

Preliminary communication

EINE NEUE DARSTELLUNGSMETHODE FÜR PERMETHYLIERTE CYCLOSILANE

E. HENGGE*, H.G. SCHUSTER und W. PETER

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Graz, Stremayrgasse 16,
A-8010 Graz (Österreich)*

(Eingegangen den 7. Dezember 1979)

Permethylierte Cyclosilane sind seit längerer Zeit bekannt. Der Sechsring (SiMe_2)₆ ist durch eine Wurtz-analoge Reaktion aus Dimethylchlorsilan leicht darstellbar. Die Ausbeuten bei dieser Reaktion wurden öfters verbessert und erreichen jetzt Werte von über 90% [1].

Der Fünfring (SiMe_2)₅ entsteht als Nebenprodukt ebenfalls bei der Wurtz-analogen Synthese aus Dimethyldichlorsilan, jedoch nur in sehr geringen Ausbeuten. Seine Abtrennung und Reinigung von den übrigen Reaktionsprodukten, insbesondere vom Sechsring ist schwierig und nur chromatographisch möglich [2]. Neben der bekannten gaschromatographischen Trennung konnten wir auch erfolgreich die Hochdruckflüssigkeitschromatographie einsetzen.

Der Vierring (SiMe_2)₄ entsteht bei der photochemischen Umlagerung von $\text{Si}_6\text{Me}_{12}$ mit Hg-Licht von 254 nm in sehr geringen Mengen, er kann gaschromatographisch isoliert werden [3]. Auch in diesem Fall gelang es uns, mit Hilfe der Flüssigkeitschromatographie eine analytische Trennung durchzuführen, wobei eine 1%-ige Lösung in Acetonitril/THF, als mobile Phase Acetonitril und als Säule Lichrosorb RPS die optimalste Trennung ergab.

Die Ausbeuten bei den bisher bekannten Synthesen sind jedoch sehr klein und die Reinigung ausserordentlich mühsam, so dass (SiMe_2)_n mit $n = 4,5$ bisher nur in so kleinen Mengen zur Verfügung stand, dass eine spektroskopische Charakterisierung nur unvollkommen möglich war. Auch als Ausgangsprodukt chemischer Umsetzungen konnten diese Verbindungen daher nicht eingesetzt werden. Im Rahmen unserer Arbeiten über Cyclosilane erschien deshalb eine präparativ leicht durchführbare Synthese mit hohen Ausbeuten von Interesse.

Die Möglichkeit hierzu ergab sich durch die von uns kürzlich gefundene Darstellungsmethode für cyclische Halogensilane. Wir konnten zeigen, dass die perphenylierten Cyclosilane (SiPh_2)_n mit $n = 4,5,6$ mit HCl in Gegenwart von AlCl_3 in die entsprechenden perchlorierten Cyclosilane umgewandelt werden, wobei Benzol als Nebenprodukt entsteht [4]. Die Reaktion läuft nach unseren Untersuchungen elektrophil ab, sie ist auch mit HBr/AlBr_3 zu den entsprechenden perbromierten Cyclosilanen möglich.

Ausgehend von diesen Halogenycyclosilanen versuchten wir, durch Methylierungsreaktionen zu den entsprechenden permethylierten Cyclosilanen zu gelangen. Versuche, die Methylierung mit Grignard-Verbindungen oder mit Li-Methyl durchzuführen, scheiterten an der gleichzeitig eintretenden SiSi-Spaltung. Es ist jedoch seit langem bekannt, dass Zinkdimethyl in der Lage ist, Si-Halogen-Bindungen zu methylieren. Bereits Friedel und Ladenburg [5] konnten erstmals eine Verbindung mit einer SiSi-Bindung, Hexaethylidisilan durch Ethylierung mit Diethylzink herstellen, Hexamethylidisilan wurde 1941 von Brockway und Davidson [6] mittels Dimethylzink hergestellt. Die Wiederholung bestätigte diese Synthese und zeigte, dass Dimethylzink das als Ausgangsmaterial verwendete Hexachlordisilan nicht spaltet.

Es zeigte sich, dass unter bestimmten Reaktionsbedingungen die halogenierten Cyclosilane mit Zinkdimethyl in guter Ausbeute zu den entsprechenden Methylcyclosilanen reagieren. Besondere Vorsicht ist beim Vierring am Platze, da dieser infolge der hohen Ringspannung besonders leicht zerbricht. Es musste daher in diesem Fall bei tieferer Temperatur gearbeitet werden. Aus einer Reihe verschiedener Ansätze haben sich die folgenden Darstellungsmethoden bewährt:

Decamethylcyclopentasilan (gilt analog für Dodecamethylcyclohexasilan). In ein sorgfältig getrocknetes und mehrmals mit Stickstoff gespültes Bombenrohr werden zu 2.2 g (0.004 mol) $\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$ rund 20 ml über LiAlH_4 getrockneter Diäthyläther aufdestilliert. Auf diese Lösung werden 2.0 ml (2.8 g bzw. 0.029 mol) Dimethylzink umkondensiert, und das Bombenrohr verschlossen. Nach dem Abschmelzen des Rohres wird im Ofen ungefähr sieben Stunden lang auf 80°C gehalten. Es entsteht ein grau-schwarzes Pulver, eine farblose kristalline Substanz und ein wenig einer öligen Flüssigkeit, die sich am kühleren Teil des Reaktionsrohres niederschlägt. Nach dem Öffnen des Rohres unter Schutzgas wird die gesamte Reaktionsmischung in einen Zweihalskolben überführt und der Diäthyläther abgezogen. Aus dem festen Rückstand kann $\text{Si}_5\text{Me}_{10}$ sublimiert werden.

Eigenschaften: farblos, kristallin, luft- und feuchtigkeits-empfindlich, sublimiert bei 0.1 Torr und 85°C , Fp.: $187\text{--}189^\circ\text{C}$. Ausbeute: 0.72 g, d.s. 77.4% d.Th. Analyse: Gef.: C, 41.97; H, 10.95; Si, 48.76. $\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{Si}_5$ ber.: C, 41.31; H, 10.40; Si, 48.29%. IR (unterhalb 850 cm^{-1} , Nujolverreibung, in cm^{-1}): 160w, 230vs, 265w, 403vs, 630(sh), 646vs, 685vs, 728vs, 800vs, 835vs. Raman (unterhalb 850 cm^{-1} , Reinsubstanz, in cm^{-1}): 108w, 130(sh), 159vs, 183vs, 247w, 340vs, 455w, 633m, 666s, 687m, 729w, 754w, 810vww, 830vww. $^1\text{H-NMR}$: $\text{Si}_5\text{Me}_{10}$, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$: scharfes Singulett bei δ 0.224 ppm. $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$: $\text{Si}_5\text{Me}_{10}$, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$: δ -6.26 ppm. $J(\text{CH})$ 121 Hz, $J(\text{SiC})$ 37.5 Hz. $^{29}\text{Si-NMR}$: $\text{Si}_5\text{Me}_{10}$, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$, durch Breitbandentkopplung. Singulett bei δ -41.81 ppm.

Der $^1\text{H-NMR}$ -Wert stimmt mit dem in der Literatur [7] gut überein. Die geringe Abweichung ist auf die Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebung bei Methylpolysilanen zurückzuführen, wie auch schon von West, Kumada und Mitarbeitern [8] festgestellt worden ist. Die Differenz zwischen einer 2%-igen Lösung in CCl_4 und der reinen Substanz beträgt durchschnittlich 0.03 ppm.

Oktamethylcyclotetrasilan. In ein Bombenrohr, das sorgfältig getrocknet und mehrmals mit Stickstoff gespült worden ist, werden auf 2.0 g Si_4Cl_8 (0.005 mol) rund 20 ml über LiAlH_4 getrocknetes Benzol aufdestilliert. Zu dieser Lösung

wird nun 1.8 ml ZnMe_2 (2.5 g bzw. 0.026 mol) aufkondensiert und das Bombenrohr abgeschmolzen. Das Rohr mit dieser Reaktionsmischung wird darauf in einem Methanol-Kältebad von -30°C langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich ab -5°C das Gemisch verfärbt und nach dem Auftauen ein schwarzbrauner Niederschlag entsteht. Nach dem Öffnen des Rohres unter Schutzgas wird das gesamte Reaktionsgemisch in einen Siloxenkolben überführt und unverbrauchtes Dimethylzink samt Benzol abkondensiert. Octamethylcyclotetrasilan kann nun sublimiert werden. Im Prinzip lässt sich die Reaktion auch im Reaktionskolben durchführen.

Eigenschaften: farblos, kristallin, luft- und feuchtigkeits-empfindlich, sublimiert bei 0.001 Torr und 40°C , zersetzt sich beim Schmelzen. Ausbeute: 0.48 g, d.s. 40% d.Th. IR (unterhalb 850 cm^{-1} , Nujolverreibung, in cm^{-1}): 321vw, 347vw, 405s, 455vw*, 496vw*, 646vs, 689s, 722(sh), 732vs, 776(sh), 800vs, 838vs, 876(sh). Raman (unterhalb 850 cm^{-1} , Reinsubstanz, in cm^{-1}): 118s, 178vs, 191(sh), 262w, 371vs, 410w, 453w, 623w, 668s, 685(sh), 716vw, 730vw, 814vw. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: Singulett bei: δ 0.32 ppm (in C_6D_6 , TMS als interner Standard). Die Kopplungskonstanten $J(^{29}\text{Si}-^1\text{H})$ konnten erstmals mit 2J 6.41 Hz und mit 3J 3.36 Hz bestimmt werden. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum: Die $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ (Breitbandentkoppelt)-NMR-Aufnahme in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$ erbrachte ein scharfes Singulett, das aufgrund der Aufspaltung durch ^{29}Si -Kerne zusätzlich zwei Seitenbanden zeigt. Es konnte somit erstmals $J(\text{SiC})$ bestimmt werden. Folgende Werte wurden erhalten: δ -5.31 ppm; $^1J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si})$ 37.1 Hz. $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum: Durch die $^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ (inversed gated, entkoppelt, Breitband), Aufnahme in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$ gegen TMS als externer Standard erhält man ein Singulett bei δ -27.72 ppm. Im nicht entkoppelten ^{29}Si -Spektrum ist ein komplexes Aufspaltungsbild zu sehen.

Durch die neue Darstellungsmethode, die es ermöglicht, $\text{Si}_5\text{Me}_{10}$ und Si_4Me_8 in grosser Reinheit leicht zu erhalten, konnte erstmalig eine komplette schwingungs- und NMR-spektroskopische Charakterisierung durchgeführt werden. Bekannt waren bisher nur das IR-Spektrum von $\text{Si}_5\text{Me}_{10}$ und einige chemische Verschiebungen. Eine erste schwingungsspektroskopische Analyse von Hassler zeigt eine Abnahme der SiSi-Kraftkonstante und eine Zunahme der SiC-Kraftkonstante bei Übergang vom Fünfring zum Vierring. Dieser Effekt dürfte sich durch die zunehmende Ringspannung erklären. Über eine komplette Normalkoordinatenanalyse unter Einbeziehung der deuterierten Derivate wird demnächst berichtet werden [9]. Eine Diskussion der NMR-Daten, insbesondere der interessanten Si-C-Kopplungskonstanten erscheint noch nicht zielführend, da bisher nur sehr wenig Messungen bei anderen Substanzen vorliegen.

Die Arbeit wurde im Rahmen eines Forschungsprojektes vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich gefördert. Dafür und für die Überlassung von Silanen durch die Fa. Wacker-Chemie, Burghausen sei herzlich gedankt.

*Diese beiden Peaks dürften auf eine leichte Verunreinigung zurückzuführen sein!

Literatur

- 1 Zusammenfassung siehe z.B. E. Hengge: *Curr. Chem. Res.*, 51 (1974).
- 2 E. Carberry und R. West, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 582; E. Carberry und R. West, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5440.
- 3 M. Ishikawa und M. Kumada, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1970) 612; *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) 325.
- 4 E. Hengge und D. Kovar, *J. Organometal. Chem.*, 125 (1977) C29.
- 5 C. Friedel und A. Ladenburg, *Liebigs Ann. Chem.*, 203 (1880) 251.
- 6 L.O. Brockway und N.R. Davidson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 3287.
- 7 E. Hengge und W. Peter, *Dissertation Tech. Univ. Graz*, 1978, unveröffentlicht.
- 8 R. West, M. Kumada, F.A. Kramer, E. Carberry und M. Ishikawa, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 79.
- 9 K. Hassler, noch unpubliziert.