

### Preliminary communication

---

## DARSTELLUNG VON 2,3,4,5-TETRAKIS(DIMETHYL)SULFOCYCLO-PENTASILAN UND 2,3,4,5-TETRAKIS(DIMETHYL)SELENACYCLOPENTASILAN

EDWIN HENGGE\* und HANS GEORG SCHUSTER

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

(Eingegangen den 17. Februar 1982)

### Summary

Octamethylcyclotetrasilan reacts with elemental sulfur or selenium in benzene at 80°C to give the five-membered ring products, cyclo-(Me<sub>2</sub>Si)<sub>4</sub>S and cyclo-(Me<sub>2</sub>Si)<sub>4</sub>Se.

---

Während bei der Darstellung und Untersuchung der Eigenschaften fünf- und sechsgliedriger cyclischer Permethylsilane in den letzten Jahren eine Reihe von Fortschritten erzielt wurde und ihre spektroskopischen Eigenschaften (<sup>29</sup>Si-NMR-, IR- und Raman-Spektren) diskutiert worden sind [1], stehen die Untersuchungen von Eigenschaften und Reaktivität des permethylierten Cyclotetrasilans noch weitgehend am Anfang. Da unlängst von uns gezeigt werden konnte, dass unter bestimmten Reaktionsbedingungen halogenierte Cyclosilane in befriedigenden Ausbeuten mit Zinkdimethyl zu den entsprechenden Methylcyclosilanen reagieren [2,3], stehen diese Substanzen jetzt in ausreichender Menge zur Verfügung, so dass weitere Reaktionen an ihnen untersucht werden können. Nachdem in einer kürzlich erschienenen Arbeit die Darstellung von cyclo-(Me<sub>2</sub>Si)<sub>5</sub>Se und cyclo-(Me<sub>2</sub>Si)<sub>5</sub>S aus (Me<sub>2</sub>Si)<sub>5</sub> und elementarem Schwefel bzw. Selen in Decalin bei 190°C beschrieben wurde [4], schien es von Interesse, ob das relativ gespannte System des Si<sub>4</sub>Me<sub>8</sub>-Rings ähnlich, unter Bewahrung der Ringstruktur, zu einem cyclo-(Me<sub>2</sub>Si)<sub>4</sub>X (X = S, Se) reagiert, oder ob es zu einer Entstehung der Sechsringe [(Me<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>X]<sub>2</sub> oder anderer Produkte kommen würde. Für die Darstellung von (Me<sub>2</sub>Si)<sub>4</sub>X mussten allerdings mildere Reaktionsbedingungen gewählt werden, da (Me<sub>2</sub>Si)<sub>4</sub> empfindlicher ist als (Me<sub>2</sub>Si)<sub>5</sub> und durch den Einfluss von Wärme leicht zerfällt. Als zielführend erwies sich nun die Darstellung der Heterocyclen in Benzol bei 80°C und mit einem geringen Überschuss an gepulvertem, elementarem Schwefel oder Selen.

Die Abtrennung der so erhaltenen Produkte vom Reaktionsrückstand erfolgte jeweils durch fraktionierte Kondensation bzw. Sublimation. Es zeigte sich, dass sowohl mit S wie auch mit Se eine fast quantitative Ausbeute an den erwarteten Fünfringsystem  $\text{Me}_8\text{Si}_4\text{S}$  und  $\text{Me}_8\text{Si}_4\text{Se}$  eintritt. Der dazu erforderliche Abbau von  $\text{S}_8$  bzw. des Se-Moleküls  $\text{Se}_8$  muss dabei offensichtlich in sehr definierter Weise unter gleichzeitiger Ringöffnung des  $\text{Si}_4$ -Ringes erfolgen. Der nähere Reaktionsmechanismus ist noch unbekannt.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit durchgeführt, die verwendeten Apparaturen mehrmals evakuiert und mit trockenem Stickstoff belüftet. Lösungsmittel wurden durch Kochen über  $\text{LiAlH}_4$  oder anderen Trockenmitteln, unter Schutzgas, von Feuchtigkeitspuren befreit.

Zur Darstellung wurden 2.2 g (10 mmol)  $(\text{Me}_2\text{Si})_4$  in Benzol gelöst und mit 12 mmol Schwefel ( $\text{S}_2$ ) bzw. Selen (rote, glasige Modifikation) versetzt und unter Rühren ca. 7 h lang auf Rückfluss erhitzt. Nachdem sich das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt hatte, wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und aus dem Rückstand  $(\text{Me}_2\text{Si})_4\text{S}$  durch fraktionierte Kondensation und  $(\text{Me}_2\text{Si})_4\text{Se}$  durch Sublimation bei Ölpumpenvakuum in nahezu quantitativen Ausbeuten erhalten.

TABELLE 1

SCHWINGUNGSSPEKTREN VON  $(\text{Me}_2\text{Si})_4\text{S}$  UND  $(\text{Me}_2\text{Si})_4\text{Se}$  IN  $\text{cm}^{-1}$

(Da die IR- und Raman-Spektren analoger Ringverbindungen im Bereich zwischen 4000 und  $800\text{ cm}^{-1}$  ähnlich sind, wird hier nur der langwellige Bereich angegeben.)

$(\text{Me}_2\text{Si})_4\text{S}$		$(\text{Me}_2\text{Si})_4\text{Se}$		Zuordnung
Raman (fl.)	IR (Nujol)	Raman (fest)	IR (Nujol)	
	845 (sh)			} $\rho(\text{CH}_3)$
	835 s		838 vs (br)	
	804 vs (br)		804 vs (br)	
	776 s		778 m-s	
	762 s		756 m-s	
729 vw	731 s	730 m	734 s	} $\nu_s, \nu_{as}(\text{SiC}_2)$
691 (sh)	692 m		691 s	
671 s	670 (sh)	671 s		
	660 s		659 s	}
	654 (sh)		649 s	
633 w		631 w		} $\nu(\text{SiSi})$
483 w	487 s	487 w		
430 w	436 m	459 m	440 m	
		404 w	408 m	
		395 w		
381 w		368 s	348 m	} $\nu(\text{SiSe})$
358 vs		340 (sh)	335 w	
		337 s		} $\rho, \delta, \gamma, \tau(\text{SiC}_2)$
320 w		312 m		
250 w		257 w		
231 m				
225 m				
204 (sh)				
179 vs (br)		185 vs (br)		
158 s		166 sh		

**Eigenschaften.**  $(\text{Me}_2\text{Si})_4\text{S}$  ist eine farblose, klare Flüssigkeit, luft- und feuchtigkeitsempfindlich, vom Kp.  $35^\circ\text{C}/4 \times 10^{-3}$  Torr. Analyse: Gef.: C, 36.02; H, 8.98; Si, 41.90; S, 11.85.  $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{Si}_4\text{S}$  ber.: C, 36.30; H, 9.14; Si, 42.44; S, 12.14%.  $^1\text{H-NMR}$   $(\text{Me}_2\text{Si})_4\text{S}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$ : zwei Singulets bei  $\delta$  0.372 und 0.232 ppm im erwarteten Verhältnis von 1/1.  $^{29}\text{Si-NMR}$  (17.88 MHz):  $(\text{Me}_2\text{Si})_4\text{S}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$  extern, durch Breitbandentkopplung, inversed gated, zwei Singulets bei  $\delta$  8.702 und bei  $-44.425$  ppm. MS (70 eV):  $m/e = 264.1$  (14.5%).

$(\text{Me}_2\text{Si})_4\text{Se}$  ist farblos, kristallin, luft- und feuchtigkeitsempfindlich und sublimiert bei  $63^\circ\text{C}/5 \times 10^{-3}$  Torr. Analyse: Gef.: C, 30.56; H, 7.52; Si, 36.70; Se, 24.92.  $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{Si}_4\text{Se}$  ber.: C, 30,84; H, 7.76; Si, 36.06; Se, 25.34%.  $^1\text{H-NMR}$   $(\text{Me}_2\text{Si})_4\text{Se}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$ : zwei Singulets, relative Intensität 1/1,  $\delta$  0.546 und 0.245 ppm.  $^{29}\text{Si-NMR}$  (17.88 MHz):  $(\text{Me}_2\text{Si})_4\text{Se}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$  extern, Breitbandentkopplung, inversed gated, zwei Singulets bei  $\delta$  5.388 und bei  $-41.291$  ppm. MS (70 eV):  $m/e = 311.9$  (7.7%).

Die angegebenen Daten der IR-, Raman- (s. Tab. 1) und NMR-Spektren bestätigen die vorgeschlagenen Strukturen. Dies gilt auch für die Massenspektren. Der Molekülpeak entspricht jeweils der schwersten auftretenden Masse, dass Isotopenmuster stimmt mit theoretischen Abschätzungen überein. Ein erster Versuch einer Fragmentzuordnung (s. Tab. 2) ergibt für die meisten auftre-

TABELLE 2

MASSENSPEKTREN VON  $(\text{Me}_2\text{Si})_4\text{S}$  UND  $(\text{Me}_2\text{Si})_4\text{Se}$  (Um eine übersichtliche Darstellung zu gewährleisten, wurden nur Massenpeaks mit einer relativen Intensität ab ca. 5% in die Tabelle aufgenommen.)

$(\text{Me}_2\text{Si})_4\text{S}$			$(\text{Me}_2\text{Si})_4\text{Se}$		
Masse	%	Fragment	Masse	%	Fragment
264.1	14.5	$\text{Si}_4\text{Me}_8\text{S}$	311.9	7.7	$\text{Si}_4\text{Me}_8\text{Se}$
249.1	13.6	$\text{Si}_4\text{Me}_7\text{S}$	296.9	7.4	$\text{Si}_4\text{Me}_7\text{Se}$
205.2	14.1	$\text{Si}_3\text{Me}_5\text{CH}_2\text{S}$	252.9	6.7	$\text{Si}_3\text{Me}_5\text{CH}_2\text{Se}$
191.2	17.1	$\text{Si}_3\text{Me}_5\text{S}$	238.9	4.7	$\text{Si}_3\text{Me}_5\text{Se}$
232.1	10.7	$\text{Si}_4\text{Me}_8$	232.0	94.1	$\text{Si}_4\text{Me}_8$
189.1	34.8	$\text{Si}_3\text{Me}_7$	189.1	19.3	$\text{Si}_3\text{Me}_7$
187.1	4.0	$\text{Si}_3\text{Me}_5$	187.1	6.9	$\text{Si}_3\text{Me}_5$
174.0	5.9	$\text{Si}_3\text{Me}_6$	173.9	9.9	$\text{Si}_3\text{Me}_6$
173.0	7.8	$\text{Si}_3\text{Me}_5\text{CH}_2$	173.0	21.4	$\text{Si}_3\text{Me}_5\text{CH}_2$
			172.1	5.8	$\text{Si}_4\text{Me}_4$
			170.9	10.7	$\text{Si}_4\text{Me}_3\text{CH}_2$
159.1	8.5	$\text{Si}_3\text{Me}_5$	159.0	26.7	$\text{Si}_3\text{Me}_5$
			157.1	28.9	$\text{Si}_3\text{Me}_4\text{CH}$
145.2	5.3	$\text{Si}_2\text{Me}_5\text{CH}_2$	145.0	9.7	$\text{Si}_2\text{Me}_5\text{CH}_2$
			142.9	38.2	$\text{Si}_3\text{Me}_3\text{CH}_2$
131.0	25.5	$\text{Si}_2\text{Me}_5$	131.0	31.6	$\text{Si}_2\text{Me}_5$
129.0	5.5	$\text{Si}_2\text{Me}_4\text{CH}$	129.0	15.6	$\text{Si}_2\text{Me}_4\text{CH}$
116.1	16.8	$\text{Si}_2\text{Me}_4$	116.1	19.0	$\text{Si}_2\text{Me}_4$
115.0	8.1	$\text{Si}_2\text{Me}_3\text{CH}_2$	115.1	16.4	$\text{Si}_2\text{Me}_3\text{CH}_2$
101.1	5.7	$\text{Si}_2\text{Me}_3$	101.1	12.6	$\text{Si}_2\text{Me}_3$
99.1	4.0	$\text{Si}_2\text{Me}_2\text{CH}$	99.0	16.6	$\text{Si}_2\text{Me}_2\text{CH}$
85.1	3.7	$\text{Si}_2\text{MeCH}_2$	84.9	6.8	$\text{Si}_2\text{MeCH}_2$
73.1	76.2	$\text{SiMe}_3$	73.1	100.0	$\text{SiMe}_3$
59.0	13.9	$\text{SiMe}_2\text{H}$	59.1	24.9	$\text{SiMe}_2\text{H}$
45.0	16.9	$\text{SiMeH}_2$	45.1	27.8	$\text{SiMeH}_2$
43.9	5.8	$\text{SiMeH}$	44.0	8.5	$\text{SiMeH}$
43.0	8.6	$\text{SiMe}$	43.0	15.7	$\text{SiMe}$
28.0	100.0	$\text{Si}$	28.0	100.0	$\text{Si}$

tenden Massenpeaks sinnvolle Zusammensetzungen. Die vorgeschlagene Interpretation der auftretenden Massen wird einerseits durch identische Bruchstücke in den Massenpeaks des S- bzw. Se-Derivates (S- bzw. Se freie Bruchstücke) und andererseits durch Bruchstücke mit S und Se erhärtet, die sich genau um die Massendifferenz (Se—S) unterscheiden. Im Spektrum des Se-Derivates sind die Intensitäten der Se-freien Teilchen deutlich erhöht, offensichtlich zerfällt im Massenspektrometer die Si—Se-Bindung wesentlich leichter als die Si—S-Bindung.

Dem Fonds der wissenschaftlichen Forschung, Wien sei für die Bereitstellung von Geräten im Rahmen eines Forschungsprogrammes gedankt, ebenso der Fa. Wacker-Chemie, Burghausen, BRD für die Überlassung von Silan-Derivaten.

### Literatur

- 1 E. Hengge, *Properties and Preparation of Si—Si-Linkages*, *Topics in Current Chemistry*, (1974) 51.
- 2 E. Hengge und H.G. Schuster, *J. Organometal. Chem.*, 186 (1980) C45.
- 3 K. Hassler, *Spectrochimica Acta*, A, 37 (1981) 541.
- 4 M. Wojnowska, W. Wojnowski und R. West, *J. Organometal. Chem.*, 199 (1980) C1.