

SILICIUMVERBINDUNGEN MIT STARKEN INTRAMOLEKULAREN STERISCHEN WECHSELWIRKUNGEN

XVIII *. OXA-, THIA- UND SELENA-TRISILETANE DURCH RINGERWEITERUNGSREAKTIONEN

MANFRED WEIDENBRUCH* und ANNEMARIE SCHÄFER

*Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg, Ammerländer Heerstrasse 67–99, D-2900 Oldenburg
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 12. März 1984)

Summary

The reaction of hexa-*t*-butylcyclotrisilane with sulfur or selenium gives the corresponding thia- and seleno-trisiletanes. Oxidation of the same cyclotrisilane by oxygen, dimethylsulfoxide, or *m*-chloroperbenzoic acid leads to three oxidation products which possess one, two, or three oxygen atoms, respectively in the ring system.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von Hexa-*t*-butylcyclotrisilan mit Schwefel oder Selen liefert die entsprechenden Thia- und Seleno-trisiletane. Die Oxidation des gleichen Cyclotrisilans mit Sauerstoff, Dimethylsulfoxid oder *m*-Chlorperbenzoesäure ergibt drei Oxidationsprodukte mit einen, zwei bzw. drei Sauerstoffatomen im Ringsystem.

Einführung

Eine wirkungsvolle Methode zur Synthese heterocyclischer Systeme aus Silicium- und Chalkogenatomen besteht in der Insertion von Chalkogenen in gespannte cyclische Oligosilane. So reagiert etwa 1,2,3,4-Tetra-*t*-butyltetramethylcyclotetrasilan mit *m*-Chlorperbenzoesäure schrittweise zu den Insertionsprodukten $(t\text{-BuMeSi})_4\text{O}_n$, $n = 1,2,4$ [2]. Die Umsetzung von Octamethyl- bzw. Octaethylcyclotetrasilan liefert mit Schwefel oder Selen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen fünf- und sechsgliedrige Ringssysteme bzw. deren Umlagerungsprodukte [3,4].

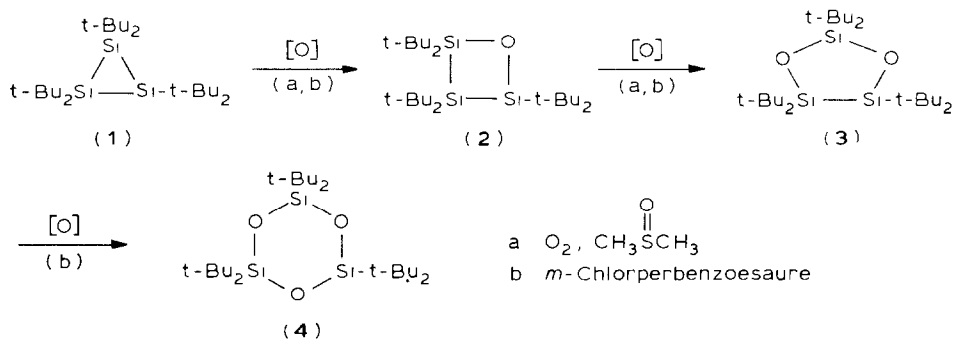
* Mitteilung XVII. siehe Ref. 1.

Aus der erst kürzlich zugänglich gewordenen Verbindungsklasse der Cyclotrisilane (Trisilirane) [5–8] hebt sich das Hexa-*t*-butylcyclotrisilan (**1**) [8] wegen seiner ungewöhnlichen Si–Si Bindungsabstände deutlich ab, die mit jeweils 251.1 pm die längsten in Molekülen bisher nachgewiesenen Werte aufweisen. Wir haben nun untersucht, wie sich die optimale Abschirmung des Moleküls durch die sperrigen *t*-Butylgruppen einerseits und die grossen Si–Si Abstände andererseits auf die Insertion von Chalkogenatomen auswirken und berichten hier über erste Ergebnisse.

Ergebnisse und Diskussion

Während festes **1** unempfindlich gegen atmosphärischen Sauerstoff ist, führt ein mehrwöchiges Stehenlassen der intensiv gelben Lösungen von **1** in Toluol an der Luft oder ein mehrtägiges Durchleiten von Sauerstoff durch diese Lösungen zu einer langsamen Entfärbung und Bildung schwerlöslicher farbloser Kristalle von **2** und **3** (Schema 1), die nur durch Flüssigchromatographie voneinander trennbar sind.

SCHEMA 1

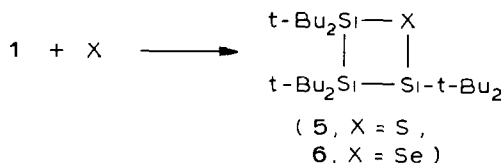


Analog reagiert **1** mit überschüssigem Dimethylsulfoxid in siedendem Toluol, aus dem nach drei bis vier Tagen wiederum Gemische aus **2** und **3** isolierbar und mit der oben erwähnten Methode auftrennbar sind. Offenbar liegen die Geschwindigkeitskonstanten für die schrittweise Bildung von **2** und **3** in der gleichen Grössenordnung, da nach der ersten Sauerstoffinsertion in **1** schon langsam die Einschlebung eines zweiten Sauerstoffatoms in **2** eintritt. Eine erschöpfende Oxidation unter Beibehaltung des Ringgerüsts zu **4** wird hierbei nicht beobachtet.

Im Gegensatz zu O_2 bzw. Dimethylsulfoxid reagiert *m*-Chlorperbenzoesäure schon bei Raumtemperatur spontan mit Lösungen von **1** in Toluol oder Dichlormethan je nach dem Verhältnis der Ausgangsprodukte zu den Ringen **2**, **3** oder schliesslich **4**. Das Siloxan **4** war bereits früher durch Erhitzen von Lithiumdi-*t*-butylfluorsilanolat auf 210°C dargestellt [9] und der ebene Bau des Si_3O_3 -Sechsrings durch die Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen worden [10].

Die cyclischen Siloxane **2** und **3** zeigen im 1H -NMR-Spektren jeweils zwei Singulets der relativen Intensität von 1/2, wobei sich die Reihenfolge der Banden bei **2** und **3** umkehrt. **4** weist erwartungsgemäss nur ein Singulett auf, dessen Verschiebung bei δ 1.25 ppm (C_6H_6) allerdings vom Literaturwert [9] mit δ 1.98 ppm deutlich abweicht. Die Massenspektren liefern unter Einschluss von **5** und **6** das Molekülion entweder nicht oder nur in geringer Intensität, wohl aber das um eine Butylgruppe ärmere Bruchstück neben den für diese Verbindungen zu erwartenden Fragmentierungsmustern.

Mit Schwefel oder Selen reagiert **1** in siedendem Toluol innerhalb von zwei Stunden zum Hexa-*t*-butylthiatriisiletan **5** bzw. zum Hexa-*t*-butylselenatriisiletan **6**, die in guten Ausbeuten durch fraktionierende Kristallisation aus den Reaktionsgemischen isolierbar sind.



In seinem Verhalten gegenüber Schwefel hebt sich **1** damit von den Siliranen (Silacyclopropanen) ab, da etwa Hexamethylsiliran zwei Schwefelatome zum 1,1,4,4,5,5-Hexamethyl-2,3-dithia-1-silacyclopentan [11] insertiert.

Trotz der hohen Ringspannung erweisen sich die neuen Ringsysteme [12] als thermisch sehr stabil und schmelzen mit Ausnahme von **2** unzersetzt. Die gute Abschirmung der Moleküle durch die sperrigen *t*-Butylliganden äussert sich in einer geringen Hydrolyseempfindlichkeit, die im klaren Kontrast zum Verhalten der bisher dargestellten Thia- und Selenacyclooligosilane steht.

Experimentelles

Hexa-*t*-butylcyclotrisilan (**1**) wurde aus Di-*t*-butyldiiodsilan und Lithium-naphthalin erhalten [8]. Interessanterweise liefern die Enthalogenerungsversuche von Di-*t*-butyldichlorsilan nur offenkettige Verbindungen, jedoch keine Cyclooligosilane [13,14].

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte. ¹H-NMR (in C₆D₆ bzw. in CDCl₃): Bruker WP 80; Massenspektren (70 eV): Varian-MAT 212; IR-Spektren: Beckman 4220. Die Elementaranalysen führten die Analytischen Laboratorien, Engelskirchen, durch.

2,2,3,3,4,4-Hexa-*t*-butyl-1-oxa-2,3,4-trisiletan (**2**) und 1,1,2,2,4,4-Hexa-*t*-butyl-3,5-dioxa-1,2,4-trisilolan (**3**): Es wurden 0.50 g (1.17 mmol) **1** mit 0.18 g (1.34 mmol) Dimethylsulfoxid in 50 ml Toluol 72 Stunden unter Rückfluss erhitzt, das Toluol abdestilliert und der Rückstand über eine Kieselgel 60-Säule mit Petrolether 40–60 °C als Laufmittel chromatographiert. Neben unumgesetztem **1** resultierten zunächst 60 mg **2** (12% Ausbeute), Fp. 218 °C (Zers.). ¹H-NMR: δ 1.06 (s, 2H); 1.39 ppm (s, 1H). MS: *m/e* = 442 (*M*⁺, 6% rel. Int.), 385 (*M*⁺ – 57, 12), 329 (10), 73 (100). IR (cm⁻¹): ν(SiO) 850. Gef. C, 63.55; H, 12.02; Si 18.75. C₂₄H₅₄OSi₃ (442.95) ber. C, 65.08; H, 12.29; Si, 19.02%. Als zweite Fraktion wurden 100 mg (18%) **3**, Fp. 262 °C, erhalten. ¹H-NMR: δ 1.11 (s, 1H); 1.20 (s, 2H). MS: *m/e* = 401 (*M*⁺ – 57, 27% rel. Int.), 345 (3), 317 (5), 303 (11), 73 (100). IR (cm⁻¹): ν(SiO) 940. Gef. C, 61.38; H, 11.52; Si 19.50. C₂₄H₅₄O₂Si₃ (458.95) ber. C, 62.81; H, 11.86; Si, 18.36%.

Die geringen Ausbeuten an **2** und **3** erklären sich aus der schwierigen Trennung dieser chemisch ähnlichen Verbindungen. Analoge Trennprobleme und damit vergleichbar kleine Ausbeuten ergeben sich auch aus der Luftoxidation von **1** in Toluol.

Hexa-*t*-butylcyclotrisiloxan (**4**): Zu einer Lösung von 0.5 g (1.17 mmol) **1** in 30 ml Dichlormethan wurden bei Raumtemperatur 0.68 g (3.90 mmol) *m*-Chlorper-

benzoesäure in 20 ml des gleichen Solvens getropft und das Reaktionsgemisch eine Stunde gerührt. Das Dichlormethan wurde abdestilliert, durch Chloroform ersetzt und die resultierende Lösung über eine Kieselgelsäule 60 gegeben. Nach Abtrennen des Chloroforms ergab die Umkristallisation aus Petrolether 40–60 °C 0.50 g (90%) farblose Kristalle von **4**, Fp. 296 °C; Fp. [9] 298 °C. ¹H-NMR: δ 1.25 (s). MS: $m/e = 417$ ($M^+ - 57$, 100% rel. Int.). Gef. C, 60.60; H, 11.37; Si, 17.85. $C_{24}H_{54}O_3Si_3$ (474.95) ber. C, 60.69; H, 11.46; Si, 17.70%. IR (cm^{-1}): $\nu(SiO)$ 975 cm^{-1} .

Hexa-*t*-butylthiatriisiletan (**5**): 1.00 g (2.35 mmol) **1** wurde mit 0.075 g (2.35 mmol) Schwefel in 50 ml siedendem Toluol ca. 2 Stunden erhitzt, das Toluol abdestilliert und der Rückstand aus Petrolether 40–60 °C umkristallisiert. Es resultierten 0.75 g (70% Ausbeute) farblose Kristalle von **5**. Fp. 162 °C. ¹H-NMR: δ 1.35 (s, 2H); 1.40 ppm (s, 1H). MS: $m/e = 401$ ($M^+ - 57$, 36% rel. Int.), 345 (63), 303 (4), 289 (9), 73 (100). Gef. C, 62.57; H, 11.63; S, 7.12. $C_{24}H_{54}SSi_3$ (459.02) ber. C, 62.80; H, 11.87; S, 6.98%

Hexa-*t*-butylselenatriisiletan (**6**): Analog ergaben 0.50 g (1.17 mmol) **1** und 0.15 g (1.9 mmol) Selen (graue Modifikation) nach zweistündigem Erhitzen in 50 ml Toluol, Abtrennen des überschüssigen Selens und des Toluols und fraktionierende Kristallisation aus Petrolether 40–60 °C 0.38 g (64%) farblose Kristalle von **6**, Fp. 156 °C. ¹H-NMR: δ 1.35 (s, 2H); 1.375 ppm (s, 1H). MS: $m/e = 506$ (M^+ , 1% rel. Int.), 449 ($M^+ - 57$, 11), 393 (31), 337 (4), 73 (100). Gef. C, 55.27; H, 10.06; Se, 15.00. $C_{24}H_{54}SeSi_3$ (505.92) ber. C, 56.98; H, 10.76; Se, 15.61%.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

Literatur

- 1 M. Weidenbruch, K. Kramer, A. Schafer und J.K. Blum, Chem. Ber., im Druck
- 2 B.J. Helmer und R. West, Organometallics, 1 (1982) 1463.
- 3 E. Henge und H.G. Schuster, J. Organomet. Chem., 231 (1982) C17; 240 (1982) C65.
- 4 C.W. Carlson und R. West, Organometallics, 2 (1983) 1798.
- 5 S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally und J.F. Blount, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 1150.
- 6 H. Watanabe, T. Okawa, M. Kato und Y. Nagai, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1983) 781.
- 7 S. Masamune, H. Tobita und S. Murakami, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 6524.
- 8 A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters und H.G. von Schnering, Angew. Chem., 96 (1984) 311; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 23 (1984) im Druck.
- 9 U. Klingebiel, Angew. Chem., 93 (1981) 696; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 20 (1981) 678.
- 10 W. Clegg, Acta Crystal., 338 (1982) 1648.
- 11 D. Seyferth, D.P. Duncan und C.K. Haas, J. Organomet. Chem., 164 (1979) 305.
- 12 In der Literatur [7] wurde die Bildung von Hexakis(1-ethylpropyl)oxatriisiletan ohne Angabe von Daten erwähnt.
- 13 S. Masamune, S. Murakami und H. Tobita, Organometallics, 2 (1983) 1464.
- 14 H. Watanabe, T. Muraoka, M. Kageyama, K. Yoshizumi und Y. Nagai, Organometallics, 3 (1984) 141.