

Preliminary communication

ZUR DARSTELLUNG VON METHYLCHLORCYCLOSILANEN

EDWIN HENGGE* und WALTER PETER

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

(Eingegangen den 16. Januar 1978)

Die Spaltung der Si—Phenylbindung bei Cyclosilanen mittels Halogenwasserstoffen ermöglichte in den letzten Jahren die erstmalige Darstellung der cyclischen Siliciumwasserstoffe Si_5H_{10} [1] und Si_6H_{12} [2], sowie eine Reihe neuer teil- und vollhalogenierter Cyclosilanderivate [3, 4]. Der Aufbau mehrcyclischer Systeme mit teilhalogenierten Phenylcyclosilanen und die Bildung heterocyclischer Silane ergab jedoch Schwierigkeiten, die zum grossen Teil durch sterische Blockierung durch die vorhandenen grossen Phenylgruppen bedingt sind [5]. Es erschien daher von grosser Bedeutung, auch die kleinere Methylgruppe von permethylierten Cyclosilanen abspalten zu können, um mit den so erhaltenen teilhalogenierten Methylcyclosilanen, nun ohne wesentliche sterische Behinderungen, Kopplungsreaktionen durchführen zu können.

Die bei der Si—Phenylspaltung benutzte Spaltungsreaktion mittels Halogenwasserstoffs ist bei der Si—Methylbindung nicht durchführbar. Es mussten daher andere Spaltungsreaktionen gefunden werden.

Beck und Benkeser konnten bereits 1969 feststellen [6], dass HSiCl_3 als chlorierendes Agens zur Si— CH_3 -Spaltung verwendet werden kann, wenn Platinchlorwasserstoffsäure als Katalysator zugegen ist. Die Reaktion wurde an Monosilanderivaten durchgeführt und es erschien fraglich, ob die Spaltung an Verbindungen mit SiSi-Bindungen ohne Zersetzung dieser SiSi-Bindungen durchführbar ist. Dies umsomehr, als z.B. von Kumada et al. [7] gezeigt wurde, dass Chlor-methylidisilanderivate Umlagerungsreaktionen mit katalytischen Mengen von Übergangsmetallverbindungen wie *trans*- $\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2$ zeigen.

Wir versuchten daher erst die Frage durch Reaktion von Hexamethyldisilan mit HSiCl_3 in Gegenwart von H_2PtCl_6 zu klären. Nach einer Reaktionszeit von 15 Std. bei 80°C ergab die Untersuchung der Reaktionsprodukte (gaschromatographisch getrennt und massenspektroskopisch nachgewiesen) als Hauptprodukt 1,2-Dichlortetramethyldisilan und nur etwa 3% Spaltprodukte, vornehmlich ClSiMe_3 . Auch wesentliche Mengen an polymerem Material wurden nicht gefunden.

Dieses Ergebnis zeigt, dass unter den angewendeten Reaktionsbedingungen die SiSi-Bindung weitgehend stabil ist und ermutigte uns, permethylierte Cyclosilane zur Spaltungsreaktion einzusetzen.

In HSiCl_3 gelöstes $\text{Si}_6\text{Me}_{12}$ reagiert ebenfalls in Gegenwart von $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, wobei nach 48 Stunden im Bombenrohr bei 90°C eine teilweise Abspaltung der Methylgruppen eintritt. Unter diesen Versuchsbedingungen ergan sich eine Abspaltung von 3–4 Methylgruppen pro Ring, wobei aus dem Auftreten verschiedener Multipletts im NMR-Spektrum auf verschiedenen hoch substituierte Chlor-methylcyclosilane geschlossen werden muss. Dies deutet darauf hin, dass die Reaktion unter den gegebenen Reaktionsbedingungen noch nicht zu Ende ist, jedoch bringt eine Erhöhung der Reaktionszeit keinen Fortschritt, vermutlich bedingt durch eine allmähliche Desaktivierung des Katalysators durch in geringen Mengen entstandene, polymere Chlorsilane.

Um das auftretende Gleichgewicht weiter zu verschieben, wurde das entstandene Substanzgemisch isoliert (leicht flüchtige Anteile wie HSiCl_3 , $\text{HSiCl}_2\text{CH}_3$, $\text{HSiCl}(\text{CH}_3)_2$ abgezogen und anschliessend sublimiert) und neuerlich der Reaktion mit $\text{HSiCl}_3/\text{H}_2\text{PtCl}_6$ unterworfen (48 Stunden, 90°C). Nach gleichartiger Isolierung ergibt sich ein Substitutionsgrad von sechs, jedoch war in manchen Fällen noch eine weitere Wiederholung des Vorganges erforderlich, um die Substitutionsstufe sechs ($\text{Si}_6\text{Me}_6\text{Cl}_6$) zu erreichen. Der Substitutionsgrad wurde durch Analyse festgestellt (Gef. Cl, 45.03; ber. Cl 45.15%). Das so erstmals dargestellte Hexachlorhexamethylcyclohexasilan $\text{Si}_6\text{Me}_6\text{Cl}_6$ ist eine farblose kristalline Verbindung (Fp. (unkorr.): 261°C), die in Benzol gut löslich ist. Sie sublimiert bei 125°C (0.01 Torr) und kann so gereinigt werden.

Das Massenspektrum der Substanz (70 eV) zeigte die Molekülmasse mit deutlicher Intensität. Höhere Massen von 7- oder höher chlorsubstituierten Cyclosilanen konnten wir nicht beobachten, d.h., dass die Reaktion bei der Substitutionsstufe sechs stehenbleibt. Die Isotopenverteilungen der Molekülmasse, als auch der wichtigsten Fragmente wurden durch ein Rechenprogramm kontrolliert und damit die Zuordnung bestätigt (siehe Tabelle 1).

Wie aus dem Massenspektrum bereits ersichtlich ist, ist der Ring nicht gespalten worden. Auch die schwingungsspektroskopischen Ergebnisse zeigen eindeutig das Vorhandensein der Ringstruktur.

TABELLE 1

MASSENSPEKTRUM VON $(\text{SiCH}_2\text{Cl})_6$

<i>m/e</i>	Rel. Intensität	Zugeordnetes Kation	<i>m/e</i>	Rel. Intensität	Zugeordnetes Kation
468	13	$\text{Si}_6\text{Cl}_6\text{Me}_6^+$	179	24	$\text{Si}_3\text{Me}_4\text{Cl}^+$
370	23	$\text{Si}_5\text{Me}_6\text{Cl}_4^+$	174	15	Si_3Me_6^+
362	11	$\text{Si}_4\text{Me}_5\text{Cl}_5^+$	159	23	Si_3Me_5^+
355	22	$\text{Si}_2\text{Me}_5\text{Cl}_4^+$	151	15	$\text{Si}_2\text{Me}_4\text{Cl}^+$
340	9	$\text{Si}_5\text{Me}_4\text{Cl}_4^+$	133	91	SiCl_3^+
318	4	$\text{Si}_6\text{Me}_3\text{Cl}_3^+$	121	21	$\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}^+$
292	8	$\text{Si}_4\text{Me}_5\text{Cl}_3^+$	113	85	SiMeCl^+
272	43	$\text{Si}_4\text{Me}_6\text{Cl}_2^+$	116	34	Si_2Me_4^+
262	12	$\text{Si}_4\text{Me}_3\text{Cl}_3^+$	101	43	Si_2Me_3^+
257	19	$\text{Si}_4\text{Me}_5\text{Cl}_2^+$	98	38	SiCl_2^+
242	17	$\text{Si}_4\text{Me}_4\text{Cl}_2^+$	93	71	SiMe_2Cl^+
229	8	$\text{Si}_3\text{Me}_5\text{Cl}_2^+$	73	79	SiMe_3^+
209	9	$\text{Si}_3\text{Me}_6\text{Cl}^+$	63	100	SiCl^+
194	21	$\text{Si}_3\text{Me}_5\text{Cl}^+$	43	71	SiMe^+

Die Ringpulsationsschwingung $\nu_s(\text{Si}-\text{Si})$ wurde im Ramanspektrum bei 314 cm^{-1} gefunden, sie lag damit erwartungsgemäss zwischen der des Dodecamethylcyclohexasilans mit 336 cm^{-1} [8] und derjenigen des Dodecachlorcyclohexasilans mit 281 cm^{-1} [3]. Ähnlich wie bei den Methylchlordisilanen [9] sind auch hier die $\nu(\text{Si}-\text{Si})$ und $\nu(\text{Si}-\text{Cl})$ Schwingungen stark gekoppelt (siehe Tabelle 2).

TABELLE 2
SCHWINGUNGSSPEKTRUM VON $(\text{SiCH}_2\text{Cl})_6$

Raman	IR (in Nujol)	
	230m	$\delta(\text{ClSiC})$
314vs		$\nu(\text{SiSi})$
	380m	$\nu(\text{SiSi})$
	448w	$\nu(\text{SiCl})$
510w		$\nu(\text{SiCl})$
530m	521s	$\nu(\text{SiCl})$
	573m	$\nu(\text{SiCl})$
650m	667m	$\nu(\text{SiC})$
700m	706s	$\nu(\text{SiC})$
	772s	
	839m	$\rho(\text{CH}_2)$
	1243s	$\delta_s(\text{CH}_2)$
	1393s	$\delta_{as}(\text{CH}_2)$

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt zwei Signale bei τ 9.33 und 9.36 ppm. Dies kann durch das Auftreten verschiedener Konformerer verursacht sein. Auch bei Hexachlorcyclohexan [10] zeigt sich, dass je nach Konformation (es sind 6 verschiedene Konformere untersucht) das NMR-Spektrum unterschiedlich ist. Dazu ist es wahrscheinlich, dass das Auftreten eines Singulets bei der, der γ -Form entsprechenden Konformation in diesem Falle nicht zu erwarten ist, da sich die Ringumwandlungsgeschwindigkeit durch die Substituenten stark verlangsamt. Zur detaillierten Analyse des NMR-Spektrums sind aber noch weitere Untersuchungen notwendig.

Dank

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien und der Fa. Wacker-Chemie, Burghausen, sei für eine Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

Literatur

- 1 E. Hengge und G. Bauer, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 304.
- 2 E. Hengge und D. Kovar, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 417.
- 3 E. Hengge und D. Kovar, *J. Organometal. Chem.*, 125 (1977) C29.
- 4 E. Hengge und H. Marketz, *Monatsh. Chem.*, 100 (1969) 890.
- 5 E. Hengge und R. Sommer, *Monatsh. Chem.*, im Druck.
- 6 K.R. Beck und R.A. Benkeser, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) P35.
- 7 K. Yamamoto, H. Okinoshima und M. Kumada, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) C7.
- 8 U.G. Stölberg und H.P. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 330 (1964) 1.
- 9 F. Höfler und E. Hengge, *Monatsh. Chem.*, 103 (1972) 1506.
- 10 S. Brownstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 1606.