

### Preliminary communication

---

## DARSTELLUNG VON 2,2,3,3,5,5,6,6-OCTAMETHYL-1,4-DITHIA-CYCLOHEXASILAN, 2,2,3,3,5,5,6,6-OCTAMETHYL-1,4-DISELENA-CYCLOHEXASILAN UND 2,2,3,3,5,5,6,6-OCTAMETHYL-1-SELENA-4-THIACYCLOHEXASILAN

EDWIN HENGGE und HANS GEORG SCHUSTER

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

(Eingegangen den 29. September 1982)

### Summary

Octamethylcyclotetrasilane reacts with elemental sulfur or selenium in toluene at 220°C to give the six-membered heterocycles  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{S}]_2$ ,  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{Se}]_2$  and  $\text{Me}_2\text{SiSe}(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{SSiMe}_2$ .

---

Die Weiterführung unserer Untersuchungen über Eigenschaften und Reaktivität des permethylierten Cyclotetrasilans [1] hat unlängst erbracht, dass  $(\text{Me}_2\text{Si})_4$  unter Beibehaltung der Ringstruktur mit elementarem Schwefel oder Selen zu einem cyclo- $(\text{Me}_2\text{Si})_4\text{X}$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) reagiert [2]. Es stellte sich nun die Frage, ob es bei erhöhten Reaktionstemperaturen und unter Einsatz der doppelten Menge an  $\text{S}_8$  bzw.  $\text{Se}_8$  (rote Modifikation) zu einer Bildung der Sechsringe  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{X}]_2$  oder anderer Produkte kommen würde. Im Verlauf mehrerer Versuche, nach denen ein Gemisch verschiedenster Reaktionsprodukte erhalten wurde, erwies sich diejenige Reaktionsführung als erfolgreich, bei der zuerst die Umsetzung des Octamethylcyclotetrasilans zum fünfgliedrigen Heterocyclus erfolgte und dann erst die Reaktion zum sechsgliedrigen Cyclus mit zwei Heteroatomen in *para*-Stellung durchgeführt wurde.

Der nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels zurückbleibende zähflüssige Rückstand musste einer Sublimation bei möglichst niedrigen Temperaturen unterzogen werden, da bei nur wenig höheren Temperaturen die anfänglich erhaltenen länglichen Kristalle zerfließlich werden und in NMR-Aufnahmen unterschiedliche Signale erbringen. Ein Vergleich mit vorhandenen Literaturdaten von  $^1\text{H}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -Spektren [3,4] lässt vermuten, dass bei höheren Temperaturen und allzulangen Reaktionszeiten nicht nur eine Isomerisierung zu *meta*- und *para*-Produkten erfolgt, sondern auch Oligomeri-

sierung zu  $(\text{Me}_2\text{SiS})_2$  bzw.  $(\text{Me}_2\text{SiS})_3$  oder anderen Verbindungen. Da Versuche zur Trennung durch Destillation bzw. Sublimation bei reduzierten Druck fehlschlugen, musste auf weitere Untersuchungen verzichtet werden. Des Weiteren sind die Kristalle an der Luft sehr unbeständig. Sie erleiden rasch Hydrolyse, wobei Schwefel- bzw. Selenwasserstoff entsteht. Gleichzeitig scheidet sich durch Oxydation rotes Selen ab. Selbst im verschlossenen Schliffkolben und unter Schutzgas tritt im Verlauf von ein bis zwei Wochen Zersetzung ein. Sämtliche Produkte haben einen sehr unangenehmen Geruch und lassen sich nur dann einige Zeit unverändert aufbewahren, wenn sie gekühlt gelagert werden.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt, die verwendeten Apparaturen mehrmals evakuiert und mit trockenem Stickstoff belüftet. Lösungsmittel wurden durch Kochen über entsprechenden Trockenmitteln unter Schutzgas von Feuchtigkeitsspuren befreit.

Zur Darstellung von  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{S}]_2$  wurden in einem Bombenrohr 1.5 g (5.6 mmol)  $(\text{Me}_2\text{Si})_4\text{S}$  in ca. 30 ml Toluol gelöst, mit 0.19 g (6 mmol) elementarem Schwefel versetzt, das Rohr abgeschmolzen und ca. 3 h lang auf  $220^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres unter Schutzgas wurde die leicht gelb gefärbte Lösung in einen Kolben überführt, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und aus dem Rückstand  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{S}]_2$  durch zweimalige Sublimation bei einer Badtemperatur von ca.  $40^\circ\text{C}$  mit einer Ausbeute von rund 31% rein erhalten. Analog dazu erfolgte die Darstellung von  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{Se}]_2$  aus  $(\text{Me}_2\text{Si})_4\text{Se}$  und rotem Selen, allerdings nur mit einer Ausbeute von ca. 22%, da dieses Produkt sich sehr leicht unter Abscheidung von rotem Selen zersetzt und als öliger Rückstand verbleibt. Zur Darstellung von  $\text{Me}_2\text{SiSe}(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{SSiMe}_2$  wurde von  $(\text{Me}_2\text{Si})_4\text{S}$  ausgegangen und nach obiger Vorschrift mit Se bei  $220^\circ\text{C}$  und einer Reaktionsdauer von ca. 5 h umgesetzt. Auch hier konnte das Produkt nur in einer Ausbeute von ca. 26% erhalten werden.

### Eigenschaften

$[(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{S}]_2$  ist farblos, kristallin, luft- und feuchtigkeits-empfindlich, sublimiert bei  $28^\circ\text{C}/6 \times 10^{-3}$  Torr. F.p.  $106\text{--}108^\circ\text{C}$ ,  $^1\text{H-NMR}$ :

$[(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{S}]_2$ , ( $\text{C}_6\text{H}_6$ , TMS) ein Singulett bei  $\delta$  0.425 ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$  (17.88 MHz):  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{S}]_2$ , ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS extern) Breitbandentkopplung, inversed gated, ein Singulett bei  $\delta$   $-5.491$  ppm. MS (70 eV):  $m/e$  296.1. Analysen: Gef.: C, 31.65; H, 7.32; Si, 37.74; S, 20.84.

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{Si}_4\text{S}_2$  ber.: C, 32.38; H, 8.15; Si, 37.86; S, 21.61%.

$[(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{Se}]_2$  ist farblos, kristallin, luft- und feuchtigkeits-empfindlich, sublimiert bei  $23^\circ\text{C}/2 \times 10^{-3}$  Torr; F.p.  $132\text{--}135^\circ\text{C}$  (ab ca.  $98^\circ\text{C}$  opaleszierend).

$^1\text{H-NMR}$ :  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{Se}]_2$ , ( $\text{C}_6\text{H}_6$ , TMS), ein Singulett bei  $\delta$  0.776 ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$  (17.88 MHz):  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{Se}]_2$ , ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS extern), Breitbandentkopplung, inversed gated, ein Singulett bei  $\delta$   $-6.457$  ppm. (70 eV):  $m/e$  389.9. Analysen: Gef.: C, 23.47; H, 5.83; Si, 28.28  $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{Si}_4\text{Se}_2$  ber.: C, 23.60; H, 6.19; Si, 28.70%.

$\Delta$   $\text{Me}_2\text{SiSe}(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{SSiMe}_2$  ist farblos, kristallin, luft- und feuchtigkeitsempfindlich, sublimiert bei  $22^\circ\text{C}/2 \times 10^{-3}$  Torr, F.p.  $96\text{--}98^\circ\text{C}$  (opaleszierend).  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{Me}_2\text{SiS}(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{SeSiMe}_2$ , ( $\text{C}_6\text{H}_6$ , TMS) zwei Singulets bei  $\delta$  0.715 und  $\delta$  0.493 ppm im Verhältnis 1/1.

$^{29}\text{Si-NMR}$  (17.88 MHz):  $\text{Me}_2\text{SiSe}(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{SSiMe}_2$ , ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS extern), Breitbandentkopplung, inversed gated, zwei Singulets bei  $\delta$   $-5.539$  und  $\delta$   $-6.382$  ppm. MS (70 eV):  $m/e$  343.9. Analysen: Gef.: Si, 31.72. ber.: Si, 32.69%.

Die in Tabelle 1 angeführten IR- und Raman-Daten sowie die NMR-Spektren bestätigen die angenommenen Strukturen. Im Falle des  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{S}]_2$ , das schon früher synthetisiert worden ist [5,6], konnten übereinstimmende Messergebnisse erzielt und zusätzlich das Ramanspektrum erstellt werden. Die Massenspektren entsprechen ebenfalls den vorgeschlagenen Strukturen. Der Molekülpeak entspricht jeweils der schwersten auftretenden Masse. Der Versuch der Fragmentzuordnung (s. Tab. 2) ergibt für die meisten auftretenden Massenpeaks Zusammensetzungen, deren Isotopenmuster mit theoretischen Berechnungen übereinstimmen. Allerdings konnte für etliche Fragmente kein Isotopenmuster erstellt werden, da durch Überlagerungen eine Abschätzung nicht mehr möglich war. Des weiteren wird die Interpretation der

TABELLE 1

SCHWINGUNGSSPEKTREN VON  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{S}]_2$ ,  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{Se}]_2$  UND  $\text{Me}_2\text{SiSe}(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{SSiMe}_2$  IN  $\text{cm}^{-1}$  (da die IR- und Raman-Spektren analoger Verbindungen im Bereich zwischen  $4000$  und  $900$   $\text{cm}^{-1}$  ähnlich sind, wird hier nur der langwellige Bereich angegeben.)

$[(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{S}]_2$		$[(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{Se}]_2$		$\text{Me}_2\text{SiS}(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{SeSiMe}_2$		Zuordnung
Raman (fest)	IR (Nujol)	Raman (fest)	IR (Nujol)	Raman (fest)	IR (Nujol)	
838w	833vs, b 820vs, b 805s	838w	835vs, b 820vs, b 805sh	826w	835vs, b 820vs, b 805vs	} $\rho\text{CH}_3$
783w	783s 726w	772vw 739w	778s 725w	771w	781s 730w	
695m	690sh 672vs 525vs, b 509s	683vw	692w 667vs	687m 680m 674m	692m 668vs 522m	
459vs	440vs		431vs	496w 458s	495s	} $\nu(\text{SiSi})$
427m				427w	431s 422m	
392w	398w	354vs 321sh	339vs	378s 347s	381w 350sh 343s 339s	} $\nu(\text{SiSeSi})$
293m				288w 257m 221s		
231m		225vs 195s 182m 154s		170vs 152vs		

TABELLE 2

MASSENSPEKTREN VON  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{S}]_2$ ,  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{Se}]_2$  UND  $\text{Me}_2\text{SiSe}(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{SSiMe}_2$  (Um eine übersichtliche Darstellung zu gewährleisten, wurden nur Massenpeaks mit einer relativen Intensität ab ca. 15% in die Tabelle aufgenommen.)

Fragmente (X = Se, S Me = CH <sub>3</sub> , Ml = CH <sub>2</sub> )	$[(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{S}]_2$		$\text{Me}_2\text{SiSe}(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{SSiMe}_2$		$[(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{Se}]_2$	
	Masse	(%)	Masse	(%)	Masse	(%)
Si <sub>4</sub> Me <sub>8</sub> X <sub>2</sub>	296.1	4.58	343.9	3.7	389.9	8.95
Si <sub>3</sub> Me <sub>6</sub> HX <sub>2</sub>	239.1	20.12	286.8	15.56	334.8	20.04
Si <sub>3</sub> Me <sub>6</sub> X <sub>2</sub>	238.0	53.69	285.9	39.98	333.9	12.32
Si <sub>3</sub> Me <sub>5</sub> HX <sub>2</sub>	224.0	17.93	271.8	16.97	320.9	4.49
Si <sub>3</sub> Me <sub>5</sub> X <sub>2</sub>	222.9	86.85	270.8	55.06	318.9	12.05
Si <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> HX <sub>2</sub>	180.9	10.98	228.8	7.26	276.9	10.02
Si <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> X <sub>2</sub>	180.0	66.56	227.8	43.62	275.8	63.39
Si <sub>3</sub> Me <sub>7</sub> H <sub>3</sub> X	224.0	17.93	{ 271.8 } { 223.9 }	{ 16.97 } { 20.08 }	271.9	35.12
Si <sub>3</sub> Me <sub>7</sub> H <sub>2</sub> X	222.9	86.85	{ 270.9 } { 222.9 }	{ 55.06 } { 55.62 }	270.9	20.30
Si <sub>2</sub> Me <sub>3</sub> H <sub>2</sub> X <sub>2</sub>	166.9	70.37	214.8	32.79	262.8	50.00
Si <sub>2</sub> Me <sub>3</sub> HX <sub>2</sub>	166.0	64.39	213.9	16.35	261.9	19.55
Si <sub>2</sub> Me <sub>3</sub> X <sub>2</sub>	164.9	100.00	212.8	100.00	260.8	100.00
Si <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> MlX <sub>2</sub>	164.0	11.03	211.8	11.27	259.9	24.45
Si <sub>3</sub> Me <sub>6</sub> H <sub>3</sub> X	209.1	12.36	{ 256.9 } { 208.9 }	{ 10.87 } { 25.45 }	256.9	72.95
Si <sub>3</sub> Me <sub>6</sub> H <sub>2</sub> X	208.0	6.43	{ 255.9 } { 208.0 }	{ 2.83 } { 6.99 }	255.9	19.93
Si <sub>3</sub> Me <sub>6</sub> HX	207.1	5.01	{ 254.8 } { 207.0 }	{ 9.42 } { 22.63 }	254.8	29.44
Si <sub>2</sub> Me <sub>5</sub> X	163.1	59.52	{ 210.9 } { 163.0 }	{ 61.86 } { 22.68 }	211.0	13.01
Si <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> H <sub>2</sub> X	149.0	13.16	148.9	7.02	197.1	24.52
Si <sub>2</sub> Me <sub>3</sub> MlX	147.1	31.22	146.9	14.21	195.1	17.89
Si <sub>2</sub> Me <sub>3</sub> X	133.0	25.48	{ 180.8 } { 133.0 }	{ 8.02 } { 10.44 }	180.9	6.63
SiMe <sub>3</sub> HX	91.0	26.47	{ 138.9 } { 91.0 }	{ 4.77 } { 12.09 }	139.0	10.92
SiMe <sub>2</sub> X	90.0	14.45	{ 137.9 } { 89.9 }	{ 3.85 } { 7.52 }	138.0	15.21
MeMl <sub>2</sub> X	75.0	100.00	{ 122.8 } { 74.9 }	{ 10.90 } { 70.06 }	122.9	38.20
Ml <sub>3</sub> X	74.0	66.67	74.0	51.13	121.9	5.01
Si <sub>2</sub> Me <sub>5</sub>	131.1	52.87	131.1	11.32	131.1	16.09
Si <sub>2</sub> Me <sub>4</sub>	116.1	51.75	116.0	10.46	116.1	9.40
Si <sub>2</sub> MeH <sub>5</sub>	75.0	100.00	74.9	70.06	75.1	21.81
SiMe <sub>3</sub> H	74.0	66.67	74.0	56.13	74.1	42.54
SiMe <sub>3</sub>	73.1	99.98	73.0	100.00	73.1	100.00
SiMe <sub>2</sub> H	59.0	36.46	58.9	55.78	59.1	32.12
SiMeH <sub>2</sub>	45.0	57.67	45.0	87.91	45.1	49.86
SiMe	43.0	45.73	42.9	63.24	43.0	48.06

auftretenden Massen durch identische Bruchstücke in den Massenpeaks der S- und Se-Derivate einerseits und des Se-S-Derivates andererseits bestätigt.

## Dank

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

## Literatur

- 1 E. Hengge und H.G. Schuster, *J. Organometal. Chem.*, 186 (1980) C45.
- 2 E. Hengge und H.G. Schuster, *J. Organometal. Chem.*, 231 (1982) C17.
- 3 D.A. Armitage, M.J. Clark, A.W. Sinden, E.W. Abel und E.J. Louis, *Inorgan. Synth.*, 15 (1974) 207.
- 4 M. Schmidt und H. Ruf, *Zeitschr. Angew. u. allgem. Chemie*, 321 (1963) 270.
- 5 U. Wannagat und O. Brandstätter, *Monatsh. Chem.*, 94 (1963) 1090.
- 6 G. Engelhardt und R. Radeglia, *J. Organometal. Chem.*, 212 (1981) 51.

## JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, Vol. 240 (1982)

### AUTHOR INDEX

- |                              |                           |                       |
|------------------------------|---------------------------|-----------------------|
| Ackermann, K., 421           | Cognion, J.M., 169, 285   | Gray, L.R., C61       |
| Ajo, D., 191                 | Colton, R., 143           | Graziani, M., 453     |
| Akkerman, O.S., 217, 229     | Dakternieks, D., 143      | Haines, R.J., C23     |
| Alam, F., 107                | Dao, N.Q., C53            | Halevi, E.A., 129     |
| Anderson, L., 289            | Daub, J., 239             | Hase, T.A., 9         |
| Baird, M.C., 95              | Davies, S.G., C48         | Heiser, B., 179       |
| Baral, S., 153               | Denise, B., 169, 285      | Helm, D. van der, 349 |
| Barrau, J., 335              | Dinjus, E., 289           | Hengge, E., C65       |
| Bell, L.K., 381              | Dölfel, R., 179           | Herberich, G.E., 121  |
| Bello, M.C., 199             | Druliner, J.D., 277       | Herrmann, W.A., 381   |
| Benn, R., 49, C27            | Durual, P., 169, 285      | Holtkamp, H.C., 1     |
| Bianchi, M., 59, 65          | Elsevier, C.J., 329       | Hossain, M.B., 349    |
| Bickelhaupt, F., 1, 217, 229 | Evans, D.G., 321          | Huber, F., C45        |
| Binder, H., 239              | Evans, J., C61            | Hunter, B.K., 95      |
| Blackstone, R.C., 277        | Faraone, F., 191          | Huttner, G., C23      |
| Blake, D.M., 447             | Fevrier, H., C53          | Innorta, G., 257      |
| Blomberg, C., 1              | Field, J.S., C23          | Isnard, P., 169, 285  |
| Broussier, R., C15           | Fischer, E.O., C53        | Jogun, K.H., 239      |
| Bruce, M.I., 299, C33        | Fraundorfer, E., 371      | Jouan, M., C53        |
| Brunner, H., 371, C41        | Frediani, P., 59, 65      | Kaiser, J., 289       |
| Bruton, Jr., W.J., 157       | Freijee, F.J.M., 217, 229 | Kappler, J., 239      |
| Bullee, R.J., 329            | Garcia, J.L., C5          | Kaspar, J., 453       |
| Carr, S., 143                | Gilson, D.F.R., 41        | Kleijn, H., 329       |
| Carter, S.T., 157            | Goddard, R., 49           | Klingert, B., 179     |
| Carvalho, F.N.N., C18        | Gomez, G., 41             | Koemm, U., 27         |
| Catellani, M., 311           | Gracey, B.P., C61         | Kolb, O., 421         |
| Chiusoli, G.P., 311          | Granozzi, G., 191         | Kostič, N.M., 71      |
| Ciriano, M.A., 199, 429      |                           |                       |