

Darstellung neuer polycyclischer Methylsilane

F.K. Mitter und E. Hengge*

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Graz (Austria)

(Eingegangen den 6. März 1987)

Abstract

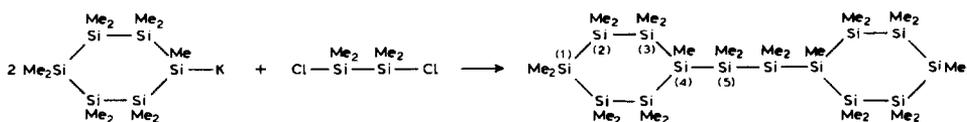
Cyclosilyl alkali compounds are universal reagents for the preparation of polycyclic silanes. Undecamethylcyclohexasilanyl potassium reacts with different chlorosilanes yielding three new methylated polycyclic silanes, which have been isolated and characterized.

Zusammenfassung

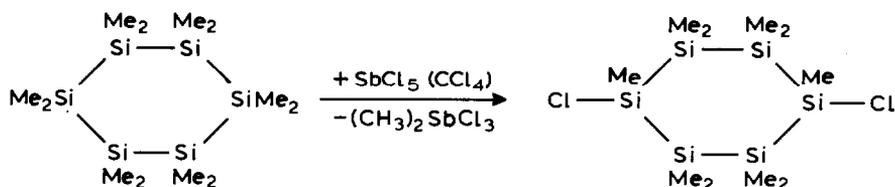
Cyclosilylalkaliverbindungen sind universelle Reagentien zur Darstellung von polycyclischen Silanen. Undecamethylcyclohexasilanylkalium reagiert mit verschiedenen Chlorsilanen unter Bildung von drei neuen methylierten polycyclischen Silanen, die isoliert und charakterisiert werden.

Die kürzlich gelungene erstmalige Darstellung einer Cyclosilylalkaliverbindung [1] erwies sich als äusserst fruchtbar für neue Synthesen, da sie sich als wesentliche Schlüsselsubstanz zum Aufbau von neuen polycyclischen Verbindungen erweist. Wie wir bereits berichteten [1], war es möglich, den Bicyclus $(\text{Si}_6\text{Me}_{11})_2$ und durch Umsatz von Undecamethylcyclohexasilanylkalium mit Dimethyldichlorsilan ein Bis(undecamethylcyclohexasilanyl) dimethylsilan herzustellen. Mit diesen gezielten Synthesen von mehrcyclischen Silanen war der Weg gewiesen, weitere neue polycyclische Silane erstmalig darzustellen. In der vorliegenden Arbeit soll über weitere Synthesen von polycyclischen Silanen berichtet werden, die sowohl im Hinblick auf ihre radikal-anionischen Eigenschaften wie auch bezüglich ihrer UV-Absorption von wissenschaftlichem und technischem Interesse sind.

Neben der schon erwähnten Umsetzung mit Dichlordimethylsilan war die Verlängerung der mittleren Siliciumkette für die erwähnten Untersuchungen von Interesse. Wir setzten daher 1,2-Dichlortetramethyldisilan mit der Cyclosilylalkaliumverbindung um und erhielten in glatter Reaktion:



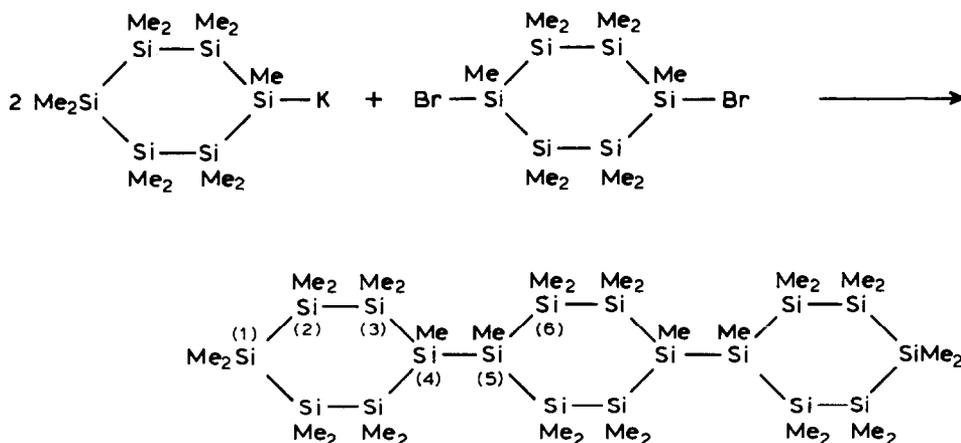
Zur Darstellung eines Tricyclus war es erforderlich, die Cyclosilanylkaliumverbindung mit 1,4-Dihalocyclohexasilanen umzusetzen. Derartige teilhalogenierte Methylcyclosilane sind nur sehr sporadisch bekannt, ein 1,4-Dichlordecamethylcyclohexasilan war vor kurzem von Wojnowski [2] hergestellt, jedoch nicht weiter charakterisiert worden. Er benutzte diese Substanz zur Herstellung eines schwefelüberbrückten Cyclosilans. Die Abspaltung der Methylgruppen erfolgte mit Antimonpentachlorid. In Anlehnung an diese Methode setzten wir Dodecamethylcyclohexasilan mit Antimonpentachlorid um und fanden, dass sich bei dieser Chlorierung interessanterweise nur das 1,4-Dichloroctamethylcyclohexasilan bildet und keine anderen Stellungsisomere. Dieser bemerkenswerte Befund zeigt, dass offensichtlich bei dieser Chlorierung ein dirigistischer Effekt nach der ersten Chlorierungsstufe zum Monochlorid auftritt. Derartige dirigistische Effekte sind in der Chemie der Cyclosilane bisher völlig unbekannt. Nach unseren Untersuchungen reagiert dabei das Antimonchlorid unter Bildung eines Methylantimonchlorides nach folgender Gleichung:



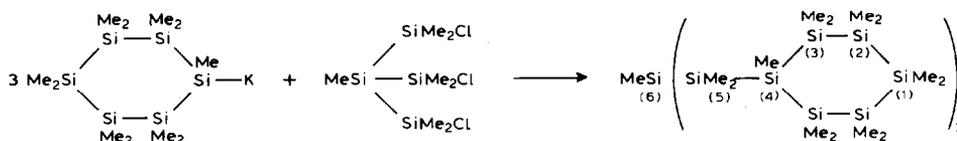
Es entsteht dabei nur das 1,4-Dichlordecamethylcyclohexasilan, jedoch treten beide Isomere, die *cis*-, und *trans*-Form bei dieser Chlorierung auf. Ein Überschuss von Antimonpentachlorid führt zu keiner höheren Chlorierung unter den gewählten Bedingungen. Eine Trennung der Isomeren war bisher nicht möglich. Im Kernresonanzspektrum zeigte sich eine Verdoppelung der Linien, wobei die Zuordnung der einzelnen Isomere ausserordentlich problematisch bleibt. Aus dem Verhältnis der Intensitäten (siehe Experimenteller Teil) kann angenommen werden, dass die beiden äusseren Linien dem einen und die beiden inneren Linien dem anderen Isomeren zuzuordnen sind. Eine Zuordnung, welche Linien der *cis*- und welche der *trans*-Verbindung zugeordnet sind, lässt sich in der Siliciumchemie z.Z. nicht treffen, Vergleiche mit entsprechenden Kohlenstoffverbindungen geben kein klares Bild.

Es ist unmöglich, das auf diesem Weg hergestellte 1,4-Dichlordecamethylcyclohexasilan mit physikalischen Methoden von den Antimonverbindungen abzutrennen. Zur Charakterisierung der Substanz wurde deshalb nach Wojnowsky der schwefelüberbrückte Ring hergestellt, dieser gereinigt und mit SbCl_3 der Schwefel wieder abgespalten. Man erhält auf diese Weise zwar ein reines 1,4-Dichlordecamethylcyclohexasilan, jedoch konnte auch auf diesem Weg nur die Mischung der *cis/trans* Isomeren isoliert werden.

Um die Antimonverbindungen abzutrennen, wählten wir zur präparativen Darstellung einer passenden Ausgangsverbindung einen anderen Weg. Wir phenylierten das Dichlorprodukt mit Phenylmagnesiumbromid, oder besser mit PhLi zu 1,4-Diphenyldecamethylcyclohexasilan, reinigten dieses Produkt und spalteten mittels HBr die Phenylgruppen wieder ab. HBr wurde anstelle von HCl gewählt, weil die Arbeitstechnik einfacher und die Reaktion effektiver ist. Das reine 1,4-Dibromdecamethylcyclohexasilan wurde dann mit Undecamethylcyclohexasilanylkalium zu einem tricyclischen Silan umgesetzt:



Als ein weiteres Beispiel der universellen Einsetzbarkeit der Cyclosilanylkaliumverbindung sei die Synthese des unseres Wissens grössten, gezielt synthetisierten Cyclopolysilans erwähnt. Tris(dimethylchlorsilyl)methylsilan reagiert mit der Cyclosilanylkaliumverbindung und es entsteht in glatter Reaktion Tris[(undecamethylcyclohexasilanyl)dimethylsilyl]methylsilan:



Tris(dimethylchlorsilyl)methylsilan wurde nach Literaturvorschriften hergestellt [3].

Mit diesen Synthesen konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, mittels einer Cyclosilanylalkalimetallverbindung gezielt neue Polycyclosilane darzustellen, womit ein neuer Syntheseweg zu diesen bisher nur wenig bekannten Verbindungsklassen gefunden werden konnte. Die Beispiele liessen sich beliebig vermehren, da (solange sterisch möglich) im Prinzip jedes Chlorsilan mit der Cyclosilanylalkalimetallverbindung unter Bildung eines neuen Cyclosilanderivates reagiert, jedoch bringen weitere Beispiele keine wesentlichen neuen Erkenntnisse.

Experimenteller Teil

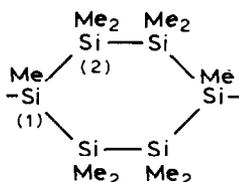
1,4-Dichlordecamethylcyclohexasilan

(a) *Durch Chlorierung des permethylierten Cyclohexasilans.* 50 g $\text{Si}_6\text{Me}_{12}$ (0.144 mol) werden in 300 ml CCl_4 gelöst. Zu dieser Lösung tropft man langsam unter Rühren und Eiskühlung 69 g SbCl_5 (0.23 mol) in 100 ml CCl_4 . Nach einiger Zeit bildet sich ein farbloser, kristalliner Niederschlag. Man rührt zur Vervollständigung der Reaktion über Nacht und entfernt anschliessend das Lösungsmittel am Rotavapor. Die breiige Masse wird dreimal mit möglichst wenig Petrolether extrahiert, wobei SbCl_3Me_2 zurückbleibt. Nach Entfernen des Petrolethers erhält man

ein honigartiges Rohprodukt, das laut ^{29}Si -NMR fast ausschliesslich aus 1,4-Dichlordecamethylcyclohexasilan besteht. Es wird direkt zur Phenylierung, die als Reinigungsschritt dient, eingesetzt.

(b) *Durch Zersetzung des S-überbrückten Decamethylcyclohexasilans.* Zu 3 g $\text{Si}_6\text{Me}_{10}\text{S}$ (8.57 mmol) in 50 ml Ether gibt man 1.3 g (5.71 mmol) SbCl_3 und rührt 8 h. Anschliessend filtriert man das gebildete Sb_2S_3 ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird bei 120°C im Vakuum sublimiert.

Ausbeute: 3 g farblose Kristalle (90% d.Th.), Isomerengemisch. ^1H -NMR (δ in ppm): (1) 0.51; (2) 0.25, 0.19, 0.14. ^{29}Si -NMR (δ in ppm): *Isomer A*: (1) + 16.2; (2) - 39.6. *Isomer B*: (1) + 15.8; (2) - 39.4.



Die Zuordnung lässt sich anhand der Intensitäten treffen. MS: $M^+ = 388$; es wurde das Isotopenverteilungsmuster für das Molekülion berechnet und mit dem gemessenen verglichen, wobei gute Übereinstimmung erzielt wurde. Die gefundenen Fragmente sind zwanglos Molekülteilen zuzuordnen.

1,4-Diphenyldecamethylcyclohexasilan

Dichlordecamethylcyclotetrasilan, das nach (a) als Rohprodukt gewonnen wurde, wird in 300 ml Ether gelöst. Unter Rühren und Eiskühlung tropft man 200 ml PhLi -Lösung (2 m) zu. Man rührt über Nacht und giesst zur Aufarbeitung auf 2 m HCl . Nach Trocknung der organischen Phase mit Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt über eine beheizte Füllkörperkolonne im Ölpumpenvakuum destilliert (Ölbad 200°C , Heizband 180°C). Das Produkt, das in der Vorlage halbfest wird, lässt sich aus Essigester oder n-Propanol umkristallisieren.

Ausbeute: 15 g farblose Kristalle (22% d.Th.); Schmp. $168\text{--}170^\circ\text{C}$; ^1H -NMR (δ in ppm): (1) 0.53; (2) 0.34, 0.18; (7.5–7.2 Multiplett). ^{29}Si -NMR (δ in ppm): (1) - 41.0; (2) - 40.0.

MS: $M^+ = 472$, gute Übereinstimmung mit dem berechneten Isotopenmuster. Die gefundenen Fragmente sind zwanglos Molekülteilen zuzuordnen.

IR (cm^{-1}): 840m, 805s, 775s, 730s, 697s, 655w, 630w, 620w, 490w, 465m, 440w, 390w, 350m, 290w.

Analyse: Gef.: C, 55.71; H, 8.55; Si, 35.50; $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{Si}_6$ ber.: C, 55.86; H, 8.52; Si, 35.62%.

1,4-Dibromdecamethylcyclohexasilan

Zu 20 g (41 mmol) 1,4-Diphenyldecamethylcyclohexasilan werden in einem Bombenrohr 7 g HBr (84.7 mmol) einkondensiert. Nach einstündiger Reaktion bei Raumtemperatur (mehrmals schütteln) wird das Bombenrohr unter Schutzgas geöffnet und das Produkt mit Benzol herausgespült. Zur Reinigung wird bei 120°C im Vakuum sublimiert.

Ausbeute: 18 g farblose Kristalle (91% d.Th.); Schmp. $260\text{--}265^\circ\text{C}$; ^1H -NMR (δ in ppm): (1) 0.41; (2) 0.26, 0.25, 0.13. ^{29}Si -NMR (δ in ppm): *Isomer A*: (1) + 9.5; (2) - 39.8. *Isomer B*: (1) + 7.9; (2) - 39.6.

MS: $M^+ = 477.8$, gute Übereinstimmung mit dem berechneten Isotopenverteilungsmuster. Die gefundenen Fragmente sind zwanglos Molekülteilen zuzuordnen.

IR (cm^{-1}): 485w, 450w, 420w, 390m, 340m, 305w, 280vw, 230vw. Analyse: Gef.: C, 25.20; H, 6.50; Si, 35.40; $\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{Si}_6$ ber.: C, 25.09; H, 6.32; Si, 35.20%.

Undecamethylcyclohexasilanylkalium

5 g (5.77 mmol) Bis(undecamethylcyclohexasilanyl)quecksilber, dargestellt nach Lit. Vorschrift werden in 50 ml THF gelöst und mit 1 ml K/Na-Legierung gerührt, wobei sich die Lösung rotbraun färbt. Der Umsatz lässt sich durch Hydrolyse und Titration bestimmen. Wenn der berechnete Alkaligehalt erreicht ist, stoppt man die Reaktion durch Amalgamieren mit ca. 0.5 ml Quecksilber und dekantiert in einen Tropftrichter. Die so hergestellte Lösung sollte möglichst schnell verbraucht werden, da die Stabilität über einen längeren Zeitraum nicht gesichert ist.

1,2-Bis(undecamethylcyclohexasilanyl)tetramethyldisilan

Zu einer wie oben dargestellten Lösung von Undecamethylcyclohexasilanylkalium gibt man vorsichtig mit einer Spritze 1.1 g 1,3-Dichlortetramethyldisilan (5.8 mmol). Man rührt über Nacht bei Raumtemperatur, gibt einige Tropfen konz. HCl zu, entfernt das Lösungsmittel und nimmt in Petrolether auf. Nach Filtration der Salze wird zweimal aus Essigester umkristallisiert. Ausbeute: 1.5 g farblose Nadeln (33% d.Th.); Schmp. 173–178 °C; $^1\text{H-NMR}$ (δ in ppm): (1) 0.27; (2) 0.25; (3) 0.41; (4) 0.37; (5) 0.49; $^{29}\text{Si-NMR}$ (δ in ppm): (1) -42.3; (2) -40.2; (3) -36.8; (4) -73.7; (5) -29.8; (Zuordnung siehe Formelbild).

IR (cm^{-1}): 845s, 800vs, 780vs, 760s, 730s, 685m, 648m, 455vw, 425w, 385s, 365vw, 320vw. UV: λ 296 nm ($\epsilon = 50500$); 260 nm ($\epsilon = 19600$). $M^+ = 784.12$.

Analyse: Gef.: C, 39.65; H, 10.00, Si, 49.89. $\text{C}_{26}\text{H}_{78}\text{Si}_{14}$ ber.: C, 39.83; H, 10.03; Si, 50.14%.

Tris[(undecamethylcyclohexasilanyl)dimethylsilylmethyl]silan

Zu einer wie oben dargestellten Lösung von Undecamethylcyclohexasilanylkalium gibt man vorsichtig mit einer Spritze eine Lösung von 1.25 g $\text{MeSi}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$ (3.85 mmol) in 10 ml THF. Man rührt 4 h, gibt einige Tropfen konz. HCl zu, entfernt das Lösungsmittel und nimmt in Petrolether auf. Nach Filtration der Salze wird zweimal aus Essigester oder Dioxan umkristallisiert. Ausbeute: 1.5 g (32% d.Th.) farblose Kristalle; Schmp. 265–275 °C. $^1\text{H-NMR}$ (δ in ppm): Bei der gerätebedingt erreichbaren Auflösung ist eine eindeutige Zuordnung der Signale nicht mehr möglich, sie werden daher nur aufgelistet: 0.69; 0.57; 0.48; 0.41; 0.27, 0.25. $^{29}\text{Si-NMR}$ (δ in ppm): (1) -42.4; (2) -39.9; (3) -36.0; (4) -72.8; (5) -24.5; (6) -64.4.

IR (cm^{-1}): 685m, 650m, 475vw, 455w, 430vw, 410w, 390w, 385vw, 360vw, 330vw. UV: λ 291 nm ($\epsilon = 95500$); 260 nm ($\epsilon = 35500$).

Analyse: Gef.: C, 39.15; H, 9.89; Si, 50.73. $\text{C}_{40}\text{H}_{120}\text{Si}_{22}$ ber.: C, 39.40; H, 9.92; Si, 50.68%. $M^+ = 1218.6$, gute Übereinstimmung mit dem berechneten Isotopenverteilungsmuster. Die gefundenen Fragmente sind zwanglos Molekülteilen zuzuordnen.

1,4-Bis(undecamethylcyclohexasilanyl)decamethylcyclohexasilan

Zu einer wie oben dargestellten Lösung von Undecamethylcyclohexasilanylkalium gibt man vorsichtig mit einer Spritze ein Lösung von 1.4 g 1,4-Di-

bromdecamethylcyclohexasilan (2.89 mmol) gelöst in 10 ml THF. Die rotbraune Lösung entfärbt sich sofort, wobei das Produkt in Form feinsten Plättchen ausfällt. Man rührt noch etwa 3 h, gibt einige Tropfen konz. HCl zu, entfernt das Lösungsmittel und nimmt in Petrolether auf. Die Suspension wird zur Entfernung der Salze mit 10 ml Wasser geschüttelt. Man destilliert den Petrolether ab und kristallisiert dreimal aus Benzol um.

Ausbeute: 0.7 g feine farblose Plättchen (24% d.Th.): Schmp.: 395–410 °C; $^1\text{H-NMR}$ (δ in ppm): bedingt durch die komplexe Struktur und die Anwesenheit zweier stereoisomerer wird das Spektrum nicht mehr vollständig aufgelöst. Es werden daher die Signale ohne Zuordnung aufgelistet: 0.45; 0.28; 0.41; 0.26. $^{29}\text{Si-NMR}$ (δ in ppm): Theoretisch sollten für jedes der beiden Stereoisomeren 6 Linien auftreten. Es sind jedoch nur 8 Linien messbar, da bei der erreichbaren Auflösung einige Linien überlagern. Die zusätzlichen Linien, die vom zweiten Isomer stammen, das zu etwa 30% vorhanden ist (Abschätzung über die Intensitäten), werden in Klammer angeführt. (1) –42.36; (2) –39.69 ppm, (–39.4); (3) –36.36, (–36.1); (4) –70.86; (5) –68.77; (6) –35.62; (Zuordnung siehe Formelbild)

IR (cm^{-1}): 800s, 780s, 730s, 680m, 645s, 630m, 480vw, 450vw, 390w, 270vw. UV: λ 270 nm ($\epsilon = 54500$); 233 nm ($\epsilon = 81000$).

Analyse: Gef.: C, 39.01; H, 9.95; Si, 51.15. $\text{C}_{32}\text{H}_{96}\text{Si}_{18}$ ber.: C, 39.95; H, 9.81; Si, 51.24%. $M^+ = 986.67$, gute Übereinstimmung mit dem berechneten Isotopenverteilungsmuster. Die gefundenen Fragmente sind zwanglos Molekülteilen zuzuordnen.

Dank

Die Autoren danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten durch ein Forschungsprojekt, der Fa. Wacker Chemie GmbH Burghausen, sei für die Überlassung von Silanderivaten gedankt.

Literatur

- 1 F.K. Mitter, G.I. Pollhammer und E. Hengge, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 1.
- 2 W. Wojnowski, B. Dreczewski, A. Herman, K. Peters, E.M. Peters und H.G. von Schnering, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 978.
- 3 K. Hassler, *Monatsh. Chem.*, 117 (1986) 613.