

Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989) C39–C42
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20007PC

Preliminary communication

Synthese und Eigenschaften einiger Ethynylsilane

E. Hengge * und A. Baumegger

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität (Graz/Österreich)

(Eingegangen den 6. April 1989)

Abstract

Dichlorodiorganylsilanes react with ethyne and sodium/potassium alloy to give cyclic and catenated organoethynylsilanes.

Ethynyl-derivate, die beidseitig mit je einer difunktionellen Dialkylsilylgruppe Oligomere und Cyclomere bilden, wurden bisher nur in kleiner Anzahl, hauptsächlich über Ethynyldigrignardverbindungen, hergestellt [1]. Speziell cyclische Verbindungen sind nur wenig bekannt und meist ungenügend charakterisiert. So wurde durch eine Grignard-Reaktion ein Decamethyl-1,4,7,10,13-pentasilacyclopentadeca-2,5,8,11,14-pentain (II) als Nebenprodukt isoliert [2], aus Dodecamethyl-3,4,7,8,11,12-hexasilacyclododeca-1,5,9-triin wurde durch stufenweise thermische Abspaltung von Dimethylsilylen ein Hexamethyl-1,4,7-trisilacyclonona-2,5,8-triin erhalten [3]. Die Reaktion von Dimethyldichlorsilan mit CaC_2 in einer LiCl/KCl -Schmelze bei 400°C ergab Octamethyl-1,4,7,10-tetrasilacyclododeca-2,5,8,11-tetrain (I) [4]. Alle diese Synthesen ergaben nur geringe Ausbeuten, die Charakterisierung der Cyclen ist oft ungenügend. Lediglich Methyl-derivate wurden bisher hergestellt, nur in einem Vortragsreferat wurden erstmalig auch Phenyl-derivate erwähnt [5].

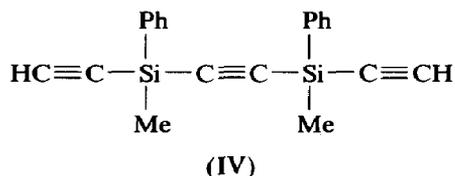
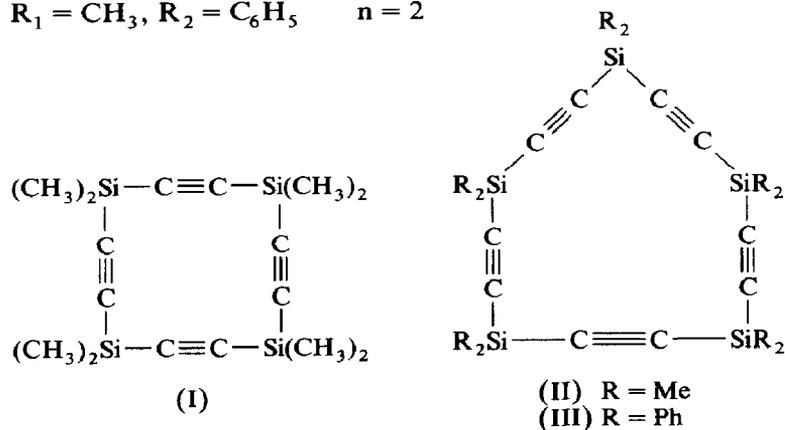
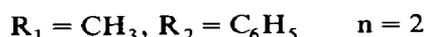
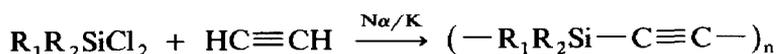
Andererseits zeigten Komarov et al. [6] eine Methode, mit der einseitig silylierte Ethynyl-derivate mit Hilfe von Na aus Chlorsilanen und Ethin entstehen.

Wir konnten feststellen, daß diese einfache Reaktion, ausgehend von Ethin und Dihalogensilanen auch für die Synthese von beidseitig silylierten Ethinen angewendet werden kann, und haben so eine einfache Methode gefunden, die u.U. technisch interessanten Oligomere und Cyclomere in guter Ausbeute darzustellen. Eine Steigerung der Ausbeute an den isolierten Produkten konnte durch Verwendung von K/Na-Legierung erzielt werden. Offensichtlich reagiert das intermediär gebildete Kaliummonoacetylid nach Anlagerung eines Chlorsilanmoleküls weiter, und beide acetylenischen Wasserstoffe werden substituiert. Durch Einleiten von Ethin in eine Suspension von K/Na-Legierung in THF und gleichzeitiges Zutropfen von Dimethyldichlorsilan (verdünnt in THF) wurden Cycloethynylsilane mit Ringgrößen von

$n = 3-12$ mit der Einheit $[(\text{SiMe}_2)\text{C}\equiv\text{C}]_n$ dargestellt. Aus dem Cyclengemisch wurden die Ringe mit $n = 4$ und 5 abgetrennt und näher charakterisiert. Die größeren Ringe sind nicht mehr flüchtig, beim Erhitzen im Vakuum bildet sich ein grauer Festkörper mit metallischem Glanz. Dieser Festkörper besteht im wesentlichen aus Siliciumcarbid, woraus sich ein technisches Interesse für diese Verbindungen ergeben könnte.

Die analoge Reaktion wurde auch mit Diphenyldichlorsilan durchgeführt, wobei neben einigen offenkettigen Ethynylsilanen als Hauptprodukt Decaphenyl-1,4,7,10,13-pentasila-cyclopentadeca-2,5,8,11,14-pentain (III) isoliert wurde. Kleinere Ringe konnten nicht gefunden werden.

Wird Methylphenyldichlorsilan eingesetzt, kommt es zu keiner Ringbildung, Hauptprodukte sind Diethynylmethylphenylsilan [7], Dimethyldiphenyl-3,6-disila-octa-1,4,7-triin (IV) und Trimethyltriphenyl-3,6,9-trisila-undeca-1,4,7,10-tetra- (nicht isoliert). Ausserdem entstehen länger-kettige Oligomere mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von etwa $n = 7$ (Einheit $[(\text{SiMePh})\text{C}\equiv\text{C}]_n$), sie wurden nicht weiter aufgetrennt.



Experimenteller Teil:

Umsetzung von Ethin mit K/Na-Legierung und Dimethyldichlorsilan. 6.7 g K/Na-Legierung (3/1) werden in 700 ml THF suspendiert, dann wird unter kräftigem Rühren Ethin eingeleitet, wobei ein farbloser Niederschlag von Kalium-

acetylenid ausfällt. Unter weiterem Einleiten von Ethin werden 9 g Dimethyldichlorsilan (69.8 mmol), gelöst in 30 ml THF, langsam zugetropft. Die Reaktion ist leicht exotherm, das Reaktionsgemisch bleibt farblos. Das Lösungsmittel wird anschließend abdestilliert und der Rückstand zur besseren Filtrierbarkeit in Toluol aufgenommen. Nach Abfiltrieren der Salze und Abkondensieren des Lösungsmittels bleibt als Rohprodukt ein schmutzigweißes Pulver. Aus diesem wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Heptan die Verbindung I isoliert, Schmp. 207–209 °C. MS: 328 (M^+); 313; 149; 97; 73. $^1\text{H-NMR}$ (ppm): 0, 20. $^{13}\text{C-NMR}$ (ppm, C_6D_6): 0.31; 111.1. $^{29}\text{Si-NMR}$ (ppm, C_6D_6): –41.3. IR (cm^{-1}): 1240; 830; 775; 755; 435; 330; 285; Raman: 2025 cm^{-1} $\text{C}\equiv\text{C}$. Analyse: Gef.: C, 58.39; H, 7.80; Si, 34.06. $\text{Si}_4\text{C}_{16}\text{H}_{24}$ calcd: C, 58.54; H, 7.32; Si, 34.15%.

Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Toluol konnte aus dem Rückstand II isoliert werden, Schmp. 255–257 °C. MS: 410 (M^+); 395; 307; 190; 73. $^1\text{H-NMR}$ (ppm): 0.26. $^{13}\text{C-NMR}$ (ppm, C_6D_6): 0.31; 110,98. $^{29}\text{Si-NMR}$ (ppm, C_6D_6): –41.4. IR (cm^{-1}): 1245; 830; 770; 670; 310; 295. Analyse: Gef.: C, 58.44; H, 7.45; Si, 34.20. $\text{Si}_5\text{C}_{20}\text{H}_{30}$ ber.: C, 58.54; H, 7.32; Si, 34.15%.

Durch GC/MS konnten im Rohprodukt weitere Ringe $[(\text{SiMe}_2)\text{C}\equiv\text{C}]_n$ mit $n = 3$ bis 12 nachgewiesen werden. Eine Trennung aufgrund der relativ kleinen Mengen und der sehr ähnlichen Eigenschaften wurde nicht durchgeführt. Polymere Cycloethinylsilane entstehen bei diesen Reaktionsbedingungen nicht. Beim Erhitzen des Rohproduktes auf 1000 °C lassen sich die leicht flüchtigen Produkte I und II abtrennen, es verbleibt ein dunkelgraues Siliciumcarbid.

Umsetzung von Ethin mit K/Na-Legierung und Dichlordiphenylsilan. 5.8 g K/Na-Legierung (3/1) werden in 600 ml THF suspendiert und etwa 20 Minuten Ethin eingeleitet, wobei ein farbloser Niederschlag von Kaliumacetylenid ausfällt. Unter weiterem Einleiten von Ethin werden 15 g Dichlordiphenylsilan (59.2 mmol), verdünnt mit 50 ml THF, unter heftigem Rühren zugetropft. Die Reaktion verläuft ebenfalls exotherm. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird in Benzol aufgenommen und von den Salzen abfiltriert. Die Lösung wird eingeeengt und mit n-Heptan III ausgefällt (Rohausbeute 3.6 g). Zur Reinigung wird noch 2 mal mit Benzol aufgenommen und mit n-Heptan ausgefällt; das Produkt kann aus Methylcyclohexan umkristallisiert werden, Schmp. 231–233 °C. Als Rückstand verbleibt ein braunes, zähflüssiges Öl, das nach NMR-Untersuchungen aus einer Vielzahl von grösseren Molekülen mit $\text{C}\equiv\text{C-SiR}_2$ Einheiten besteht. MS: 1030 (M^+); 954; 876; 799; 772; 694; 670; 591; 542; 437; 399; 359; 307; 283; 259; 207; 181; 129; 105. $^1\text{H-NMR}$ (ppm): 7.83; 7.86. $^{13}\text{C-NMR}$ (ppm, C_6D_6): 111.8; 128.8; 128.9; 131.1; 135.8. $^{29}\text{Si-NMR}$ (ppm, C_6D_6): –49.1. IR (cm^{-1}): 1110; 990; 780; 730; 705; 533; 490; 470; 330. Analyse. Gef.: C, 81,56; H, 4,97; Si, 13,47. $\text{Si}_5\text{C}_{70}\text{H}_{50}$ ber.: C, 81,55; H, 4,89; Si, 13,59%.

Umsetzung von Ethin mit K/Na-Legierung und Methylphenyl-dichlorsilan. 7.4 g K/Na-Legierung (3/1) werden in 800 ml THF suspendiert, dann wird unter heftigem Rühren Ethin eingeleitet. Unter weiterem Einleiten von Ethin werden 18 g Methylphenyldichlorsilan (94 mmol), gelöst in 40 ml THF, langsam zugetropft. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Nach Abfiltrieren und Abkondensieren des Lösungsmittels bleibt ein hellbraunes Öl zurück. Aus diesem kann bei 0.01 mbar und 48 °C Diethinylmethylphenylsilan abdestilliert werden. Aus dem Rückstand wird bei 0.01 mbar und 120 °C IV sublimiert, Schmp. 85–88 °C. MS: 314 (M^+); 299; 269; 221;

169; 145; 129; 105. $^1\text{H-NMR}$ (ppm): 0.45 (6H); 2.05 (2H); 7.10–7.12 und 7.75–7.77 (10H). $^{13}\text{C-NMR}$ (ppm, C_6D_6): –0.15; 85.2; 97.1; 111.9; 128.8; 130.9; 133.4; 134.8. $^{29}\text{Si-NMR}$ (ppm, C_6D_6): –44.1. IR (cm^{-1}): 3250; 2015; 1105; 800; 760; 718; 685; 590; 465; 415; 400. Analyse. Gef.: C, 76.35; H, 5.92; Si, 17.76. $\text{Si}_2\text{C}_{20}\text{H}_{18}$ ber.: C, 76.35; H, 5.77; Si 17.89%.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte auf einem Perkin–Elmer Gitterspektrophotometer 325 als Nujolverreibung, die des Ramanspektrums als Reinsubstanz auf einem Ramalog der Fa.SPEX mit einem He/Ne-Laser als Lichtquelle. Für die GC/MS-Untersuchungen stand ein Varian MAT 212 Massenspektrometer mit Elektronenstoßionisation und Direkteinlaß zur Verfügung, Die NMR-Spektren wurden auf einem Bruker 300 MSL-Spektrometer bestimmt. Für alle NMR Untersuchungen wurde TMS als interner Standard benutzt. Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter trockenem Reinststickstoff durchgeführt.

Dank. Die Autoren danken der Österreichischen Nationalbank für die Unterstützung der Arbeit durch ein Forschungsprojekt und der Fa. Wacker-Chemie GmbH, Burghausen, für die Überlassung von Silanen. Dem Fond der wissenschaftlichen Forschung, Wien sei für das im Rahmen des Forschungsprojektes Nr. 62570 zur Verfügung gestellte NMR-Gerät gedankt, mit dem auch in dieser Arbeit die NMR-Spektren vermessen werden konnten.

Literatur

- 1 V.V. Korshak, A.M. Sladkov, L.K. Luneva; *Izv. Akad. Nauk SSSR*, 12 (1962) 2251; M.G. Voronkov, O.G. Yarosh, G.G.Yu. Turkina, V.Yu. Vitkovskii; *Zh. Obshch. Khim.* 57 (1987) 2150; O.G. Yarosh, G.Yu. Turkina, V.Yu. Vitkovskii, A.I. Albanov, M.G. Voronkov; *ibid.*, 58 (1988) 494.
- 2 U. Krüerke, *J. Organomet. Chem.*, 21 (1970) 83.
- 3 H. Sakurai, Y. Eriyama, A. Hosomi, Y. Nakadaira, C. Kabuto, *Chem. Lett.*, (1984) 595.
- 4 M.G. Voronkov, S.F. Pavlov, *Zh. Obshch. Khim.*, 43 (1973) 1408.
- 5 R. Bortolin, B. Parbhoo, S.S.D. Brown, *Organomet. Conference Turin, (Italy)*, 4–9 September, 1988.
- 6 N.V. Komarov, L.I. Loi, *Zh. Obshch. Khim.* 45 (1974) 2101.
- 7 A.M. Sladkov, L.K. Luneva. *Zh. Obshch. Khim.* 36 (1964) 553.