

Journal of Organometallic Chemistry, 430 (1992) 259–267
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 22557

Darstellung und Eigenschaften neuer Monosilylcyclopentasilanderivate

P.K. Jenkner und E. Hengge

Institut für Anorganische Chemie, TU-Graz, Stremayrgasse 16, A-8010 Graz (Österreich)

(Eingegangen den 18. November 1991)

Abstract

New SiMe_2R -substituted derivatives of decamethylcyclopentasilane were prepared by different pathways. The halogen compounds where $\text{R} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ or I exhibit a strong influence of the substituent on the physical properties of the silicon ring. Hydrolysis of the halides gives a hydroxy compound ($\text{R} = \text{OH}$) and takes place extremely slowly, whereas the formation of polysiloxanes is favoured.

Zusammenfassung

Neue SiMe_2R -substituierte Derivate von Decamethylcyclopentasilan ($\text{Si}_5\text{C}_{10}\text{H}_{30}$) werden auf verschiedenen Wegen dargestellt. Die Reihe der Halogenverbindungen mit $\text{R} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ oder I zeigt den entsprechend ihrer Polarität erwarteten Einfluß des Substituenten auf die physikalischen Eigenschaften des Si-Rings. Die Hydrolyse der Halogenide zur eine Hydroxyverbindung ($\text{R} = \text{OH}$) verläuft nur zögernd, bevorzugt tritt die Bildung von Polysiloxanen ein.

Vor einiger Zeit wurde von uns ein Weg zu bicyclischen Oligosilanen durch Reaktion funktioneller Cyclosilane über eine Wurtz-analoge Kopplung bzw. durch die Kondensation von Silylalkaliverbindungen und verschiedenen mono- und di-substituierten linearen und cyclischen Oligosilanen beschrieben [1,2]. Neben dem Sechsringsystem wurde auch der Fünfring in Form des Silylcyclopentasilanes für die Darstellung bicyclischer Fünfringsysteme benützt [3].

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Ausarbeitung weiterer möglicher Synthesewege, um Silylcyclopentasilane einfach und in guten Ausbeuten zu erhalten.

Ausgangspunkt für die Synthesen funktioneller Silylcyclopentasilane wie auch der kürzlich von uns dargestellten ringsubstituierten Cyclopentasilane [4] ist Dodecamethylcyclohexasilan (Ia). Die Verbindung ist seit langem bekannt und reagiert in einer kombinierten Ringkontraktion/Chlorierung mit Aluminiumchlorid in

Correspondence to: Dr. E. Hengge, Institut für Anorganische Chemie, TU-Graz, Stremayrgasse 16, A-8010 Graz, Österreich.

Tabelle 1

Reaktionsprodukte der Kontraktion/Chlorierung von $\text{Si}_6\text{Me}_{12}$

$\alpha\{t_R / \text{Si}_6\text{Me}_{12}\}$		%(FID)	%(MS)
0.994	Trimethylsilylnonamethylcyclopentasilan (Ib) } Dodecamethylcyclohexasilan (Ia) }	15	6
1.000			9
1.043	Chlordimethylsilylnonamethylcyclopentasilan (IIc)	70	70
1.071/1.074	Chlordimethylsilyl-2-chloroctamethylcyclopentasilan (IIa) } Chlordimethylsilyl-3-chloroctamethylcyclopentasilan (IIb) }	15	4
			11

Trimethylchlorsilan zu Chlordimethylsilylnonamethylcyclopentasilan (IIc) [5]. Bei fortlaufender Reaktionsdauer entstehen neben IIc weitere Produkte, die in der GC-Analyse als ein breiter Peak bei größerer Retention (12 m/unpolare Phase) detektiert wurden [6]. Dabei wurde bisher die Bildung mehrfach substituierter cyclischer bzw. linearer Oligosilane vermutet. Zur näheren Untersuchung dieser weiteren Reaktionsprodukte wurde beim Ausbeuteoptimum von IIc die Reaktion durch Zugabe von Aceton gestoppt, wobei sich ein AlCl_3 -Aceton-Anlagerungskomplex bildet. Dies ist bei etwa 70% (IIc) und 15% mehrfach chlorierter Komponente der Fall. Daneben verbleiben noch etwa 15% an Ausgangsmaterial.

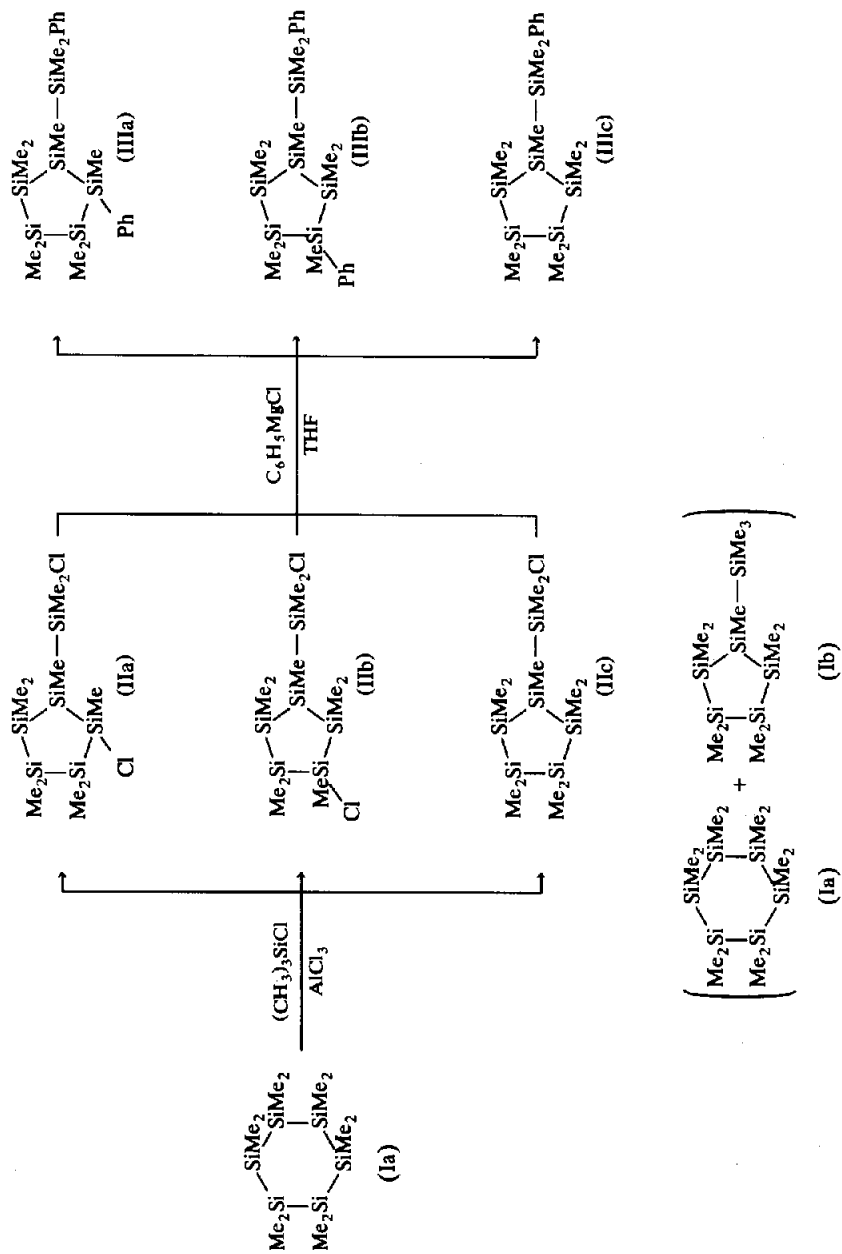
Bei der Detektion mittels GC/MS-Kopplung (25-m-Kapillarsäule) bzw. FID (12-m-Kapillarsäule) konnten folgende Verbindungen identifiziert werden (Tabelle 1).

Bei entsprechend hoher chromatographischer Trennleistung kann neben Ia auch das Strukturisomer Ib detektiert werden. Es entsteht in dieser Reaktion daher auch das Ringkontraktionsprodukt, Trimethylsilylnonamethylcyclopentasilan (Ib), das man durch Skelettlagerung von Ia bei Reaktion mit starken Lewis-Säuren erhält [7,8]. Der Nachweis erfolgte durch destillative Abtrennung aus der Reaktionsmischung und anschließenden Vergleich mit den Referenzdaten [7]. Die MS-Analyse zeigt, daß in der Reaktion auch dichlorierte Cyclosilanderivate entstehen. Die Untersuchung im MS (erwartete Massen/Isotopenverteilung im Molekülion) ergab, daß es sich dabei um Strukturisomere und/oder Stereoisomere handelt. Das Vorliegen der Produkte IIa und IIb wurde durch eine darauf folgende Umsetzung zu IIIa/IIIb gesichert.

Diese Derivatisierung erfolgt durch eine Phenyl-Grignard-Reaktion des Rohgemisches [Ia, Ib, IIa-c], und man erhält die entsprechenden Phenylderivate, wobei sich nicht reagierendes Ia/Ib, IIc sowie IIIa/IIIb leicht in großem Maßstab durch Kugelrohrdestillation am Ölpumpenvakuum trennen lassen (Schema 1). Die physikalische Daten von IIIc stimmen mit den Literaturwerten überein [5,6]; in einer GC-Analyse (FID) sind keine Nebenprodukte erkennbar.

Die Fraktion IIIa/IIIb wurde durch Vakuumdestillation mit einer 30-cm-Füllkörperkolonne getrennt. ^{29}Si -NMR-Untersuchungen zeigen, daß die beiden Verbindungen jeweils als *cis*/*trans*-Isomerenpaar vorliegen, wobei besonders bei IIIa die *cis*-Form aufgrund der sterischen Hinderung in sehr geringer Konzentration vorhanden ist. Die genannten disubstituierten Cyclopentasilanderivate waren bisher nicht bekannt und sind Gegenstand laufender Untersuchungen [9].

Die Darstellung neuer Halogendimethylsilylnonamethylcyclopentasilane ist auf verschiedenen Wegen, ausgehend von IIc bzw. IIc, möglich (Schema 2). Ausge-



Schema 1

hend von IIIc benutzen wir als Zwischenschritt ein äußerst reaktives Triflat-Derivat (IV), welches durch ^{29}Si -NMR charakterisiert und sofort weiter umgesetzt wurde. Da IV durch die GC-Analyse nicht detektierbar ist, kann die Vollständigkeit der Reaktion nur durch Abnahme an IIIc verfolgt werden. Die Umsetzung mit Lithiumhalogeniden erfolgt glatt und quantitativ. IIC, VI und VII können auch aus VIII, das man mit Lithiumaluminiumhydrid aus IIC erhält, allerdings in geringeren Ausbeuten und durch anschließende destillative Reinigung dargestellt werden. IIC erhält man aus VIII mit CCl_4 . Aufgrund des Elektronegativitätsunterschiedes ist V auch aus VI mit Zinkfluorid einfach darstellbar. Von großer Wichtigkeit ist die vorhergehende Trocknung aller eingesetzten Metallsalze.

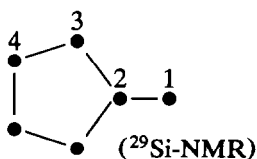
Interessanterweise erfolgt die Hydrolyse zu IX nur langsam und in geringem Ausmaß. Nach dreitägigem Rühren mit 10-fachem Überschuß an Wasser ergab sich nur ein Umsatz von 10%, daneben verblieben 30% Ausgangsmaterial und ein nach Einengen und Extraktion mit Petrolether in gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslicher Rückstand. Das IR-Spektrum zeigt eine starke SiO-Absorption, daher wird das Vorliegen polymerer Siloxane angenommen. Verschiedene Lösungsmittel (Diethylether, n-Heptan, Benzol) ergaben keinen signifikanten Unterschied in der Ausbeute und Zusammensetzung dieser Produkte. Erst eine mehrstündige Behandlung mit Benzol/Wasser im Ultraschallbad ermöglicht die quantitative Umsetzung zu IX.

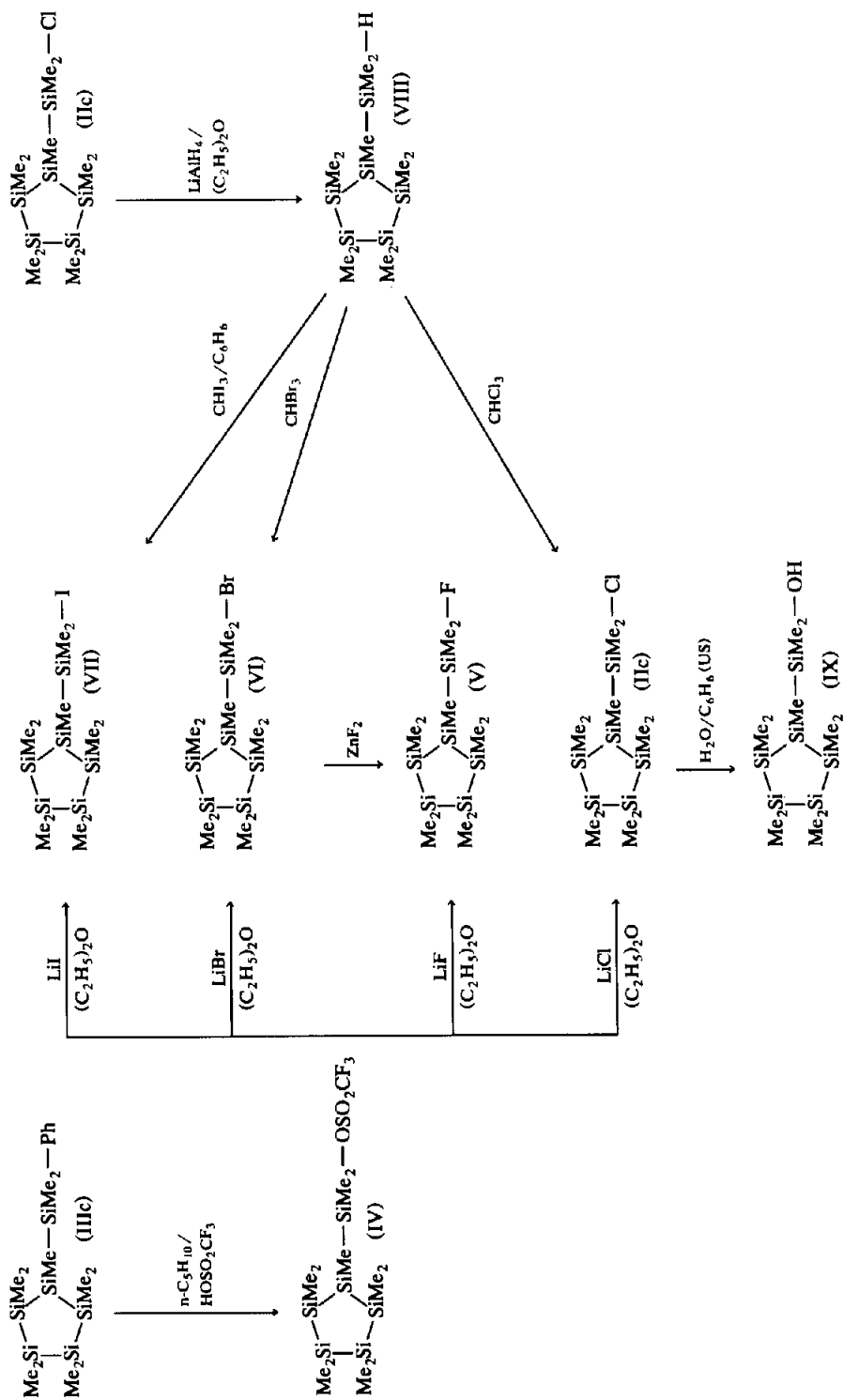
Der Einfluß der unterschiedlichen Halogensubstituenten in V, IIC, VI und VII zeigt sich deutlich in den verschiedenen physikalischen Eigenschaften der Verbindung, wie relativer Retention, Siedepunkte und chem. Verschiebung (Fig. 1).

Die UV-Spektren zeigen eine deutliche bathochrome Verschiebung bei elektronegativerem Substituenten (Fig. 2), sie ist allerdings weniger deutlich als bei den direkt am Si-Ring substituierten Nonamethylcyclopentasilanylhalogeniden (Fig. 3).

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff bzw. Argon durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden vor Verwendung nach den üblichen Methoden absolutiert. Die Lithiumhalogenide sowie Zinkfluorid wurden durch Ausheizen im Vakuum getrocknet. Ia, IIC und IIIc wurden nach der Literaturvorschrift hergestellt [5]. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte auf einem 60 MHz-Gerät (Hitachi, ^1H) und einem 300 MHz-Gerät (Bruker, ^1H , ^{29}Si). Die Proben wurden in C_6D_6 gelöst aufgenommen. Zur Messung der IR- und UV-Spektren standen ein Perkin-Elmer 883 (CsBr-Scheiben) und ein Philips PU-8740 zur Verfügung. Die GC-Analysen erfolgten auf einem HP 5890-II (Säulen: HP1 (Polydimethylsiloxan-Phase), ϕ 0.53 mm) mit HP 3090 Chemstation; die Massenspektren wurden auf einem Finnigan-MAT-212 bzw. einem HP 5971/5890-II aufgenommen.





Schema 2

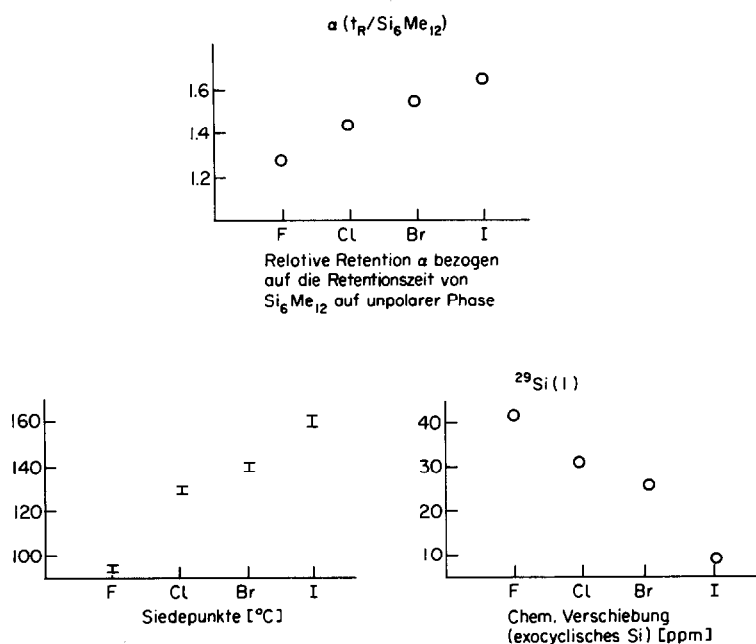


Fig. 1. Vergleich der physikalischen Eigenschaften.

Synthesen

Dimethylsilylnonamethylcyclopentasilan-trifluormethansulfonsäureester (IV)

3 g (7.3 mmol) IIIc werden in 25 ml n-Pentan gelöst und auf -40°C gekühlt. Unter Rühren wird mit einer Glasspritze 0.7 ml Trifluormethansulfonsäure (1.19

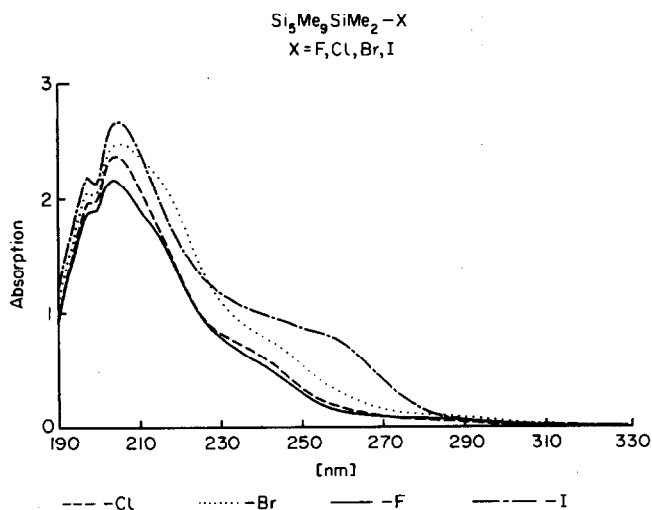


Fig. 2. UV-Spektren der Halogendimethylsilylnonamethylcyclopentasilane (1×10^{-4} M in Hexan).

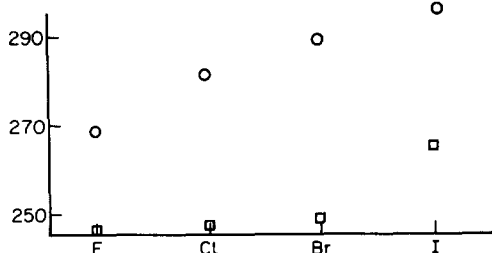


Fig. 3. Vergleich der langwelligen Absorptionen von $\text{Si}_5\text{Me}_9\text{SiMe}_2\text{X}$ (□) und $\text{Si}_5\text{Me}_9\text{X}$ (○).

g/8.0 mmol) rasch zugetropft und die Reaktion laufend durch GC-Analyse überwacht. Nach etwa 1 h hat sich IIIc vollständig umgesetzt. Man kondensiert das Lösungsmittel und das entstandene Benzol ab; es verbleibt ein farbloses, viskoses, äußerst hydrolyseempfindliches Öl. Die Verbindung ist bei -70°C (Tiefkühlschrank) über längere Zeit stabil, jedoch empfiehlt sich eine rasche weitere Umsetzung.

Ausbeute: 3.3 g (94% d.Th.). MF: $\text{Si}_6\text{C}_{12}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{F}_3\text{S}$. ^{29}Si -NMR: 53.00 (1); -81.17 (2); -36.50 (3); -40.57 (4). (Ext. Standard: $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$).

Fluordimethylsilylnonamethylcyclopentasilan (V)

Methode 1. Auf 1.0 g (2.0 mmol) (IV) destilliert man 25 ml Diethylether, gibt unter Rühren 0.16 g (6 mmol) trockenes Lithiumfluorid zu und rührt 12 h bei Raumtemperatur. Anschließend kondensiert man das Lösungsmittel ab und löst den Rückstand in 25 ml Petroleumbenzin; das entstandene Lithiumfluorid setzt sich als weißer Niederschlag ab. Man filtriert durch eine Fritte und kondensiert das Petroleumbenzin ab. IV verbleibt als farbloses Öl.

Ausbeute: 0.65 g (82% d.Th.).

Methode 2. 0.5 g (1.2 mmol) VI werden in 20 ml Diethylether gelöst und 0.16 g (1.6 mmol) trockenes Zinkfluorid zugegeben. Man rührt 2 h bis zu quantitativem Umsatz und kondensiert das Lösungsmittel danach ab. Der Rückstand wird bei 0.06 mbar in einer 10-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert; man erhält V bei einem Intervall von $92\text{--}94^\circ\text{C}$.

Ausbeute: 0.29 g (68% d.Th.). MF: $\text{Si}_6\text{C}_{11}\text{H}_{33}\text{F}$. MS: (m/e): 352 (74%, M^+); 337 (34%, $\text{Si}_6\text{Me}_{10}\text{F}$); 275 (5%, Si_5Me_9); 260 (16%, Si_5Me_8); 201 (73%, Si_4Me_6); 186 (25%, Si_4Me_5); 157 (35%, Si_4Me_3); 73 (100% SiMe_3); gemessenes und berechnetes Isotopenmuster stimmen gut überein. ^{29}Si -NMR: (ppm/TMS): 41.77 (1); -85.07 (2); -36.84 (3); -40.77 (4). ^1H -NMR: (ppm/TMS): 0.158–0.392 (11 Me, Multiplett). IR: (cm^{-1}): 1402vs, 1248vs, 838vs, 780vs, 732s, 689s, 651s, 481w, 458w, 443m, 408m, 391m, 357w, 338m. UV: (ϵ/nm): 15500/213.0; 4600/245.5. CH: Gef.: C, 37.51; H, 9.58 [mit $\text{Pb}(\text{BO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]. Ber.: C, 37.44; H, 9.42%.

Bromdimethylsilylnonamethylcyclopentasilan (VI)

Method 1. Man geht analog der Darstellung von V (Methode I) vor. Zur etherischen Lösung von 0.78 g (1.6 mmol) IV gibt man 0.41 g (4.8 mmol) trockenes Lithiumbromid. VI verbleibt als farbloses hydrolyseempfindliches Öl.

Ausbeute: 0.51 g (77% d.Th.).

Methode 2. 1.3 g (3.9 mmol) VIII werden in 20 ml (58 g/232 mmol) Bromoform gelöst und 30 h bei Raumtemperatur gerührt. Verbliebenes Ausgangsmaterial und entstandenes Dibrommethan werden abkondensiert und der Rückstand in einer 10-cm-Vigreux-Kolonne destilliert; VI erhält man bei einem Intervall von 138–141°C (0.06 mbar).

Ausbeute: 0.91 g (56% d.Th.). MF: $\text{Si}_6\text{C}_{11}\text{H}_{33}\text{Br}$. MS: (m/e): 414 (10%, M^+); 341 (8%, $\text{Si}_5\text{Me}_8\text{Br}$); 260 (41%, Si_5Me_8); 201 (45%, Si_4Me_6); 186 (30%, Si_4Me_5); 157 (31%, Si_4Me_3); 73 (100%, SiMe_3); gemessenes und berechnetes Isotopenmuster stimmen gut überein. ^{29}Si -NMR: (ppm/TMS): 25.79 (1); -77.49 (2); -36.54 (3); -40.77 (4). ^1H -NMR: (ppm/TMS): 0.141–0.650 (11 Me, Multiplett). IR: (cm^{-1}): 1400vs, 1248vs, 1154m, 908m, 837vs, 801vs, 770vs, 732s, 689s, 651s, 520w, 515w, 481w, 445m, 425w, 396m, 356s. UV: (ϵ/nm): 12900/220.4; 4000/248.7. CH: Gef.: C, 32.18; H, 8.21. Ber.: C, 31.93; H, 8.04%.

Ioddimethylsilylnonamethylcyclopentasilan (VII)

Methode 1. Man geht analog der Darstellung von V (Methode 1) vor. Zur etherischen Lösung von 0.93 g (1.9 mmol) IV gibt man 0.8 g (6 mmol) trockenes Lithiumiodid. VII verbleibt als farbloses, äußerst hydrolyseempfindliches Öl.

Ausbeute: 0.72 g (82% d.Th.).

Methode 2. In eine Lösung von 2.13 g (5.4 mmol) Iodoform in 40 ml Benzol gibt man 1.5 g (4.5 mmol) (VIII) und rührt 3 h bei Raumtemperatur. Das Lösungsmittel und entstandenes Dibrommethan werden abkondensiert und der Rückstand in einer 10-cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Das Reinprodukt VII wird bei einem Intervall von 158–163°C erhalten (0.06 mbar).

Ausbeute: 1.37 g (66% d.Th.). MF: $\text{Si}_6\text{C}_{11}\text{H}_{33}\text{I}$. MS: (m/e): 460 (9%, M^+); 387 (6%, $\text{Si}_5\text{Me}_8\text{I}$); 260 (17%, Si_5Me_8); 201 (25%, Si_4Me_6); 185 (17%, Si_4Me_5); 157 (21%, Si_4Me_3); 73 (100%, SiMe_3); gemessenes und berechnetes Isotopenmuster stimmen gut überein. ^{29}Si -NMR: (ppm/TMS): 4.11 (1); -76.10 (2); -36.09 (3); -40.87 (4). ^1H -NMR: (ppm/TMS): 0.101–0.912 (11 Me; Multiplett). IR: (cm^{-1}): 1401vs, 1246vs, 1208w, 905m, 877vs, 839vs, 800vs, 769vs, 733vs, 688s, 660s, 650s, 562m, 475w, 443m, 388m, 357m, 317s, 305sh. UV: (ϵ/nm): 3900/265.1. CH: Gef.: C, 28.43; H, 7.35 [mit $\text{Pb}(\text{BO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]. Ber.: C, 28.67; H, 7.22%.

Chlordimethylsilylnonamethylcyclopentasilan (IIC) Method 1. Man geht analog der Darstellung von V (Methode 1) vor. Zur etherischen Lösung von 0.76 g (1.6 mmol) (IV) gibt man 0.2 g (4.8 mmol) trockenes Lithiumchlorid; IIC verbleibt als weißes Kristallisat.

Ausbeute: 0.50 g (85% d.Th.).

Methode 2. In 20 ml Chloroform werden 2.8 g (8.4 mmol) VIII gelöst und bei Raumtemperatur 20 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und des entstandenen Dichlormethans destilliert man den Rückstand in einer 10-cm-Vigreux-Kolonne. IIC erhält man bei einem Intervall von 128–130°C (0.06 mbar).

Ausbeute: 1.49 g (48% d.Th.). Die physikalischen Daten entsprechen der Literatur [3].

Hydroxydimethylsilylnonamethylcyclopentasilan (IX)

1.0 g (2.7 mmol) IIC wird in 30 ml Benzol gelöst und mit einer Spritze 3 ml H_2O zugegeben. Man dispergiert die Reaktion im Ultraschallbad und kontrolliert den

Reaktionsverlauf durch GC-Analyse. Nach 2 h ist die Umsetzung quantitativ; man dekantiert die organische Phase, trocknet mit Na_2SO_4 und engt am Rotationsverdampfer ein. Der Rückstand wird auf einer 30-cm-Füllkörperkolonne destilliert. IX erhält man als farblose Flüssigkeit bei einem Intervall von 110–113°C (2 mbar).

Ausbeute: 0.5 g (53% d.Th.). MF: $\text{Si}_6\text{C}_{11}\text{H}_{34}\text{O}$. MS: (*m/e*): 350 (5%, M^+); 334 (4%, $\text{Si}_6\text{Me}_{11}$); 319 (3%, $\text{Si}_6\text{Me}_{10}$); 291 (60%, $\text{Si}_5\text{Me}_{10}$); 276 (47%, Si_5Me_9); 217 (39%, Si_4Me_7); 202 (41%, Si_4Me_6); 157 (44%, Si_4Me_3); 73 (100%; SiMe_3). ^{29}Si -NMR: (ppm/TMS): 20.83 (1); –84.80 (2); –36.72 (3); –41.96 (4). IR: (cm^{-1}): 1401vs, 1247vs, 1032vs, b (Si-OH), 839s, 802s, 775s, 731s, 688s, 650s, 442m, 405w, 390m, 357w, 341w. UV: (ϵ/nm): 5700/219.0; 1800/245.2. CH: Gef.: C, 37.87; H, 9.75. Ber.: C; 37.65; H, 9.77%.

Dank

Die Autoren danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für die Unterstützung dieser Arbeit durch das Forschungsprojekt Nr. 8351. Unser Dank gilt auch der Firma Wacker-Chemie, Burghausen, für die Überlassung von Silanderivaten.

Literatur

- 1 F.K. Mitter, G.I. Pollhammer und E. Hengge, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 1.
- 2 F.K. Mitter und E. Hengge, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 47.
- 3 E. Hengge und P.K. Jenkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 560 (1988) 27.
- 4 P.K. Jenkner, A. Spielberger und E. Hengge, *Heteroatom. Chem.*, im Druck.
- 5 M. Ishikawa und M. Kumada, *Chem. Commun.*, (1969) 567.
- 6 P.K. Jenkner, Diplomarbeit, TU-Graz, 1986.
- 7 M. Ishikawa, M. Watanabe, J. Iyoda, H. Ikeda und M. Kumada, *Organometallics*, 1 (1982) 317.
- 8 T.A. Blinka und R. West, *Organometallics*, 5 (1986) 128.
- 9 P.K. Jenkner, A. Spielberger und E. Hengge, in Vorbereitung.