

*Journal of Organometallic Chemistry*, 436 (1992) C1–C4  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
JOM 22924PC

Preliminary communication

---

## Zur Funktionalisierung von Decaphenylcyclopentasilan

Wolfram Uhlig und Carola Tretner

*Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, Fachbereich Chemie, Postfach 8,  
O-4020 Halle / Saale (Deutschland)*

(Eingegangen den 8. Mai 1992)

### Abstract

The cleavage of a silicon phenyl bond in decaphenylcyclopentasilane by  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  leads to the formation of the monotriflate derivative. This highly reactive compound is a valuable reagent for the synthesis of numerous new functional substituted cyclopentasilanes. The compounds were characterized by NMR spectroscopy ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ).

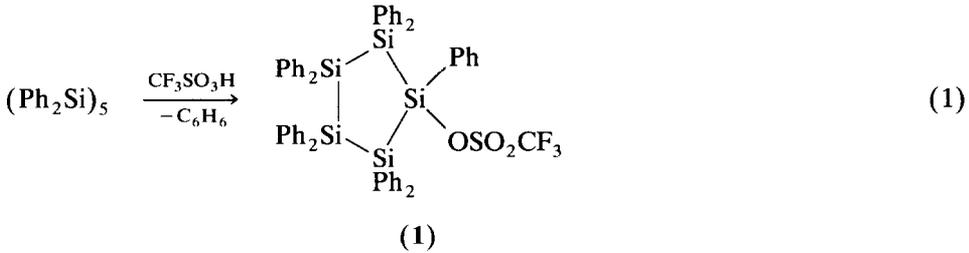
---

Cyclooligosilane sind seit längerem in Form verschiedener Alkyl- und Arylderivate bekannt [1,2]. Darüber hinaus wurden auch die Grundkörper  $\text{Si}_5\text{H}_{10}$  [3] und  $\text{Si}_6\text{H}_{12}$  [4] sowie die vollhalogenierten Verbindungen  $\text{Si}_n\text{X}_{2n}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $n = 5, 6$ ) [5] beschrieben. Im Falle des Jodderivates konnte nur das teilhalogenierte Produkt  $\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{I}_5$  [6] isoliert werden.

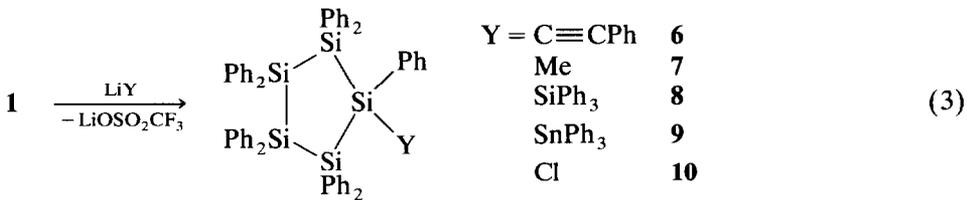
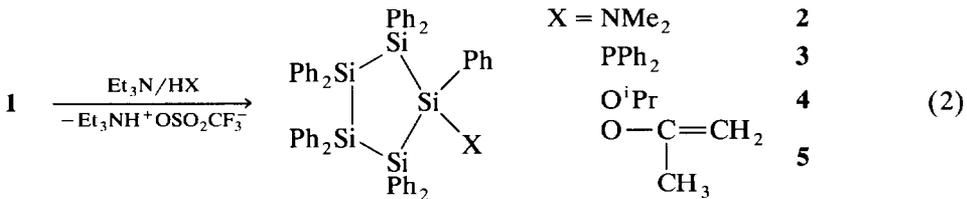
Für den Aufbau mehrcyclischer Strukturen sowie den Einbau von Seitenketten in Cyclooligosilane ist es jedoch erforderlich, gezielt eine Monofunktionalisierung der Organoderivate zu erreichen. Verbindungen dieses Typs sind bisher selten. Die Synthese monochlorierter Cyclopentasilane [7] und Cyclohexasilane [8] gelang mit  $\text{SbCl}_5/\text{CCl}_4$ . Wir konnten kürzlich zeigen, daß aus Decaphenylcyclopentasilan mit Trifluormethansulfonsäure selektiv eine Phenylgruppe substituiert werden kann [9] (Gl. 1). Die Ursache dieser hohen Selektivität ist im stark elektronenziehenden Effekt der Triflatgruppe zu suchen. Die verbleibenden Phenylgruppen werden im Sinne der Protodesilylierungsreaktion deaktiviert. Matyjaszewski [10] beobachtete den gleichen Effekt an offenkettigen Oligosilanen. Danach erfolgt bei zweifacher Protodesilylierung mit  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  in 1,2-Stellung der erste Reaktionsschritt um den Faktor 23 schneller als der zweite. In 1,3-Stellung unterscheiden sich die Geschwindigkeitskonstanten immer noch um den Faktor 13.

---

Correspondence to: Dr. W. Uhlig.



Nonaphenylcyclopentasilanyltrifluormethansulfonat **1** ist eine hochreaktive Ausgangsverbindung für eine Vielzahl neuer funktioneller Cyclopentasilane. Es reagiert ebenso wie triflatsubstituierte Polysilane [11] mit aciden Element-Wasserstoff-Verbindungen der 14.-17. Gruppe oder deren Lithiumderivaten unter milden Reaktionsbedingungen in kurzen Reaktionszeiten nahezu quantitativ. Nebenreaktionen in Analogie zum Metall-Halogen-Austausch werden nicht beobachtet. Somit können die Umsetzungen ausgehend von Decaphenylcyclopentasilan als Eintopfverfahren durchgeführt werden. Einen Überblick über die Reaktionsbreite geben die Gln. 2 und 3.



In Gl. 4 wird an einem Beispiel verdeutlicht, daß ausgehend von **1** auch der Aufbau von Siloxangerüsten unter Einbeziehung von Polysilanstrukturen möglich ist.

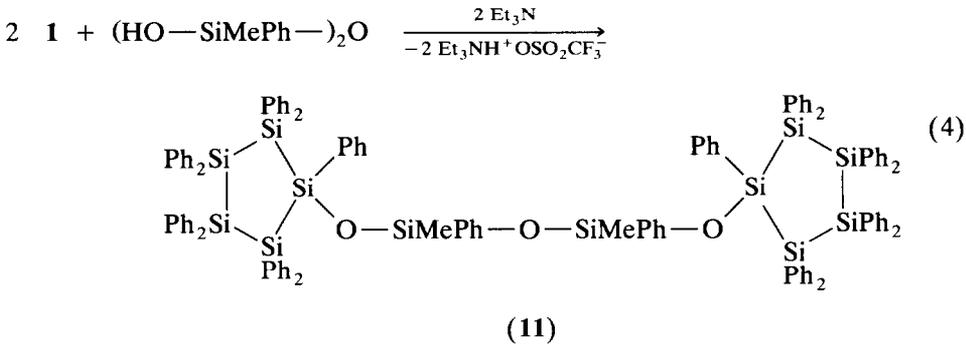


Tabelle 1

NMR-Daten der Verbindungen 1–11 in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

Nr.	$\delta(^{29}\text{Si})$ (ppm)		$\delta(^{13}\text{C})$ (ppm) <sup>a</sup>	$\delta(^{119}\text{Sn}/^{31}\text{P}/^1\text{H})$ <sup>a</sup> (ppm)
	Ph <sub>2</sub> Si	PhSiX		
1	-36.7	-34.6	+19.4	
2	-37.1	-36.5	-28.5	26.7 (NMe <sub>2</sub> )
3	-37.4	-36.2	-31.9 <sup>b</sup>	2.51 (NMe <sub>2</sub> )
4	-35.7	-34.5	-17.4	-55.8 (PPh <sub>2</sub> )
5	-37.0	-35.8	-16.3	26.0 (CH <sub>3</sub> ); 65.5 (CH)
				1.36 (CH <sub>3</sub> ); 5.17 (CH)
				22.6 (CH <sub>3</sub> ); 82.6 (CH <sub>2</sub> )
				1.52 (CH <sub>3</sub> ); 3.84 (CH <sub>2</sub> )
6	-38.4	-35.5	-55.2	150.9 (CO)
7	-36.2	-35.0	-39.0	88.5 (SiC≡); 109.2 (PhC≡)
8	-36.0	-35.6	-77.6	-2.4 (SiMe)
	-24.5	(SiPh <sub>3</sub> )		0.15 (SiMe)
9	-36.0	-35.2	-74.0	
10	-37.1	-35.4	+6.4	-151.3 (SnPh <sub>3</sub> )
11	-36.8	-35.2	-25.2	3.5 (SiMe)
	-31.7	(MePhSiO)		0.38 (SiMe)

<sup>a</sup> NMR-Verschiebungen der Phenylgruppen in den erwarteten Bereichen. <sup>b</sup> <sup>1</sup>J (PSi) = 44 Hz.

Alle Derivate, die als hellgelbe Pulver isolierbar sind, wurden mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalysen charakterisiert. Tabelle 1 faßt die NMR-Daten zusammen. Verbindung 11 liegt in zwei diastereomeren Formen vor. Die NMR-Signale verdoppeln sich daher. In der Tabelle ist nur ein Satz von Verschiebungswerten angegeben.

Ein triflatsubstituiertes Cyclohexasilan, das analogen Reaktionen zugänglich sein sollte, wurde kürzlich von Hengge [12] beschrieben.

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt.

Synthese der Verbindung 1: 10 g (11 mmol) (Ph<sub>2</sub>Si)<sub>5</sub> werden in 100 ml Toluol gelöst. Bei -30°C tropft man unter Rühren 1.65 g (11 mmol) CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H zu und rührt anschließend 1 h bei Raumtemperatur. Aus <sup>29</sup>Si-NMR-Messungen kann auf quantitative Umsetzung geschlossen werden.

Synthese der Verbindungen 2–11: Zur Lösung von 1 in Toluol werden bei 0°C entweder stöchiometrische Mengen der aciden Komponente und Et<sub>3</sub>N in Ether oder der Lithiumverbindung in Ether oder THF getropft. LiOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> fällt als farbloser Feststoff aus, das Ammoniumsalz der Trifluormethansulfonsäure scheidet sich als hellgelbes Öl ab. Nach deren Abtrennung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. 2–11 bleiben in Ausbeuten von über 90% als hellgelbe Pulver zurück, die in Aromaten und Ethern gut löslich sind.

**Dank.** Wir danken der Dr. Otto Röhm Gedächtnisstiftung für finanzielle Unterstützung.

**Literatur**

- 1 H. Gilman und R.A. Tomasi, *J. Org. Chem.*, 89 (1963) 1651.
- 2 F.S. Kipping und J.E. Sands, *J. Chem. Soc.*, 119 (1921) 830.
- 3 E. Hengge und G. Bauer, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 304.
- 4 E. Hengge und D. Kovar, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 417.
- 5 E. Hengge, *Phosphorus Sulfur*, 28 (1986) 43.
- 6 E. Hengge und H. Marketz, *Mh. Chem.*, 101 (1970) 528.
- 7 E. Hengge und P. Jenkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 604 (1991) 69.
- 8 F.K. Mitter und E. Hengge, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 47.
- 9 W. Uhlig, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 47.
- 10 K.E. Ruehl und K. Matyjaszewski, *J. Organomet. Chem.*, 410 (1991) 1.
- 11 W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.*, 402 (1991) C45.
- 12 E. Hengge, M. Eibl und F. Schrank, *J. Organomet. Chem.*, 369 (1989) C23.