

Mehrcyclische Ringsysteme mit Cyclopentasilanen *

E. Hengge, P. Gspaltl und A. Spielberger

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

(Eingegangen den 26. November 1993)

Abstract

New permethylated polycyclic silanes, Nonamethylcyclopentasilanylundecamethylcyclohexasilane, 1,4-Bis(nonamethylcyclopentasilanyl)decamethylcyclohexasilane and Bis(nonamethylcyclopentasilanyl)dimethylsilane, two of them containing both, five- and six-membered rings, were synthesized for the first time and characterized by spectroscopic methods. Comparison of the longest UV-absorption maxima with literature data of compounds containing exclusively either five- or six-membered rings, shows that the influence of ring size on UV-absorptions, as known in monocyclic silanes, is also present in polycyclic systems.

Zusammenfassung

Neue permethylierte mehrcyclische Silane, die erstmals Fünf- und Sechsringe im Molekül enthalten, Nonamethylcyclopentasilanylundecamethylcyclohexasilan, 1,4-Bis(nonamethylcyclopentasilanyl)decamethylcyclohexasilan und Bis(nonamethylcyclopentasilanyl)dimethylsilan wurden synthetisiert und spektroskopisch charakterisiert. Der Vergleich mit Literaturdaten zeigt, daß sich der Einfluß der Ringgröße auf die langwelligste UV Absorption ähnlich auswirkt wie bei Monocyclen.

Key words: Silicon; Mercury; Silane; Silanyl; Cyclosilane

1. Einleitung

Vor einiger Zeit konnten wir mehrcyclische, linear verknüpfte Cyclohexasilane durch gezielte Synthesen darstellen [1]. Zum Vergleich der chemischen und physikalischen Eigenschaften (UV Spektren, Bildung von Radikalanionen etc.) erschien es uns interessant, vergleichbare Fünfringsysteme herzustellen. Über linear verknüpfte Cyclopentasilane haben wir eine Arbeit publiziert, in der Nonamethylcyclopentasilane über eine Dimethylsilylkette verschiedener Kettenlänge verknüpft sind [2].

Kürzlich gelang es uns, entsprechende monofunktionelle Cyclopentasilane in ausreichenden Mengen darzustellen [3]. Ausgehend von Dodecamethylcyclohexasilan läßt sich mit AlCl_3 eine Umlagerung zu Trimethylsilylnonamethylcyclopentasilan durchführen.

Die Reaktion mit Na-Ethylat in Ethanol führt unter Abspaltung der Trimethylsilylseitenkette zu Ethoxy-nonamethylcyclopentasilan (II), das wiederum mit Acetylchlorid ins gewünschte Chlornonamethylcyclopentasilan (III) überführt werden kann (Abb. 1). Damit war ein einfacher Weg zur Synthese weiterer Verbindungen offen.

Die Darstellung mehrcyclischer Ringsysteme erfolgte nach der bereits bei Sechsringsystemen erfolgreich angewandten Methode über die entsprechende Kaliumverbindung [4,5]. Dazu gingen wir von Monohydro-nonamethylcyclopentasilan (IV) (aus dem Chlor-Derivat mit LiAlH_4) aus, das mit Bis(t-butyl)quecksilber zu Bis(nonamethylcyclopentasilanyl)quecksilber (V) umgesetzt wurde. Diese isolierbare gelbe Verbindung führte nach Reaktion mit Na-K-Legierung zu Kalium-nonamethylcyclopentasilan (VI), das seinerseits mit verschiedenen Halogenylsilanen umgesetzt wurde (Abb. 1).

Die Umsetzung von (VI) mit Bromundecamethylcyclohexasilan bzw. 1,4-Dibromdecamethylcyclohexasilan

Correspondence to: Prof. Dr. E. Hengge.

* Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. E.O. Fischer in Verehrung zu seinem 75. Geburtstag gewidmet.

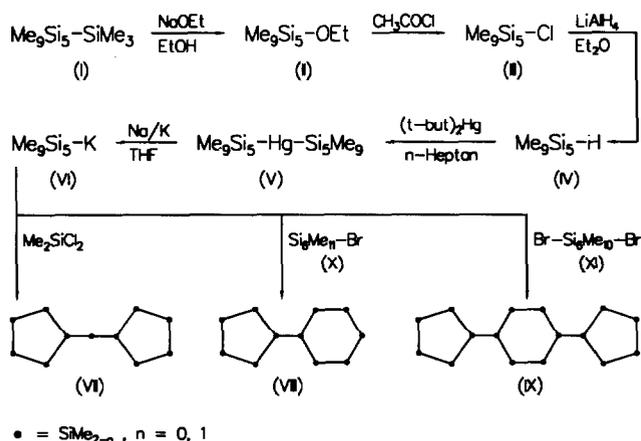


Abb. 1. Syntheseweg der neu dargestellten mehrcyclischen Silane.

lieferte die gesuchten Bi- bzw. Tricyclen Nonamethylcyclopentasilanylundecamethylcyclohexasilan (VIII) und 1,4-Bis(nonamethylcyclopentasilanyl)decamethylcyclohexasilan (IX).

Durch Kopplung von (VI) mit Dimethyldichlorsilan zu Bis(nonamethylcyclopentasilanyl)dimethylsilan (VII) konnte die oben zitierte Reihe linear verknüpfter Nonamethylcyclopentasilane vervollständigt werden.

Alle neu synthetisierten Verbindungen sind farblose, kristalline Substanzen, die auch an der Luft stabil sind.

2. Ergebnisse und Diskussion

Seit langem ist bekannt, daß Ketten aus Si-Atomen eine bathochrome Verschiebung der UV-Absorption mit steigender Kettenlänge zeigen. Die Abhängigkeit der UV-Maxima von der Ringgröße der Cyclosilane $(\text{SiMe}_2)_n$ wurde ebenfalls untersucht [6,7]. Die langwelligste Absorption findet man für $n = 4$. Mit zunehmender Ringgröße zeigt sich ein hypsochrumer Effekt, die Absorptionsbanden werden zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Hier zeigt sich also der umgekehrte Trend als bei den Ketten. Ab $n = 7$ ist bei weiterer Zunahme der Ringgröße eine bathochrome Verschiebung zu beobachten. Man kann dieses Verhalten aus MO-Untersuchungen verstehen [8]: Für $n = 4, 5$ erfolgt durch die im Vergleich zu $n = 6$ erhöhte Ringspannung zwar eine Destabilisierung der HOMO; die effektive Wechselwirkung leerer Atomorbitale ($4s, 4p$) an benachbarten Si-Atomrängen führt jedoch andererseits zu einer Stabilisierung der LUMO. Die erforderliche Energie für einen elektronischen Übergang (HOMO \rightarrow LUMO) ist damit für $n = 4, 5$ geringer als für $n = 6$. In bezug auf den Einfluß der Struktur auf die langwelligste Absorption war es daher von besonderem Interesse, die jetzt neu synthetisierten, mehrcyclischen Systeme mit bereits publizierten Ringsystemen zu vergleichen [Abb. 2].

Eine Polysilankette mit jeweils einem Cyclosilan an den Enden der Kette zeigt im Prinzip die zu er-

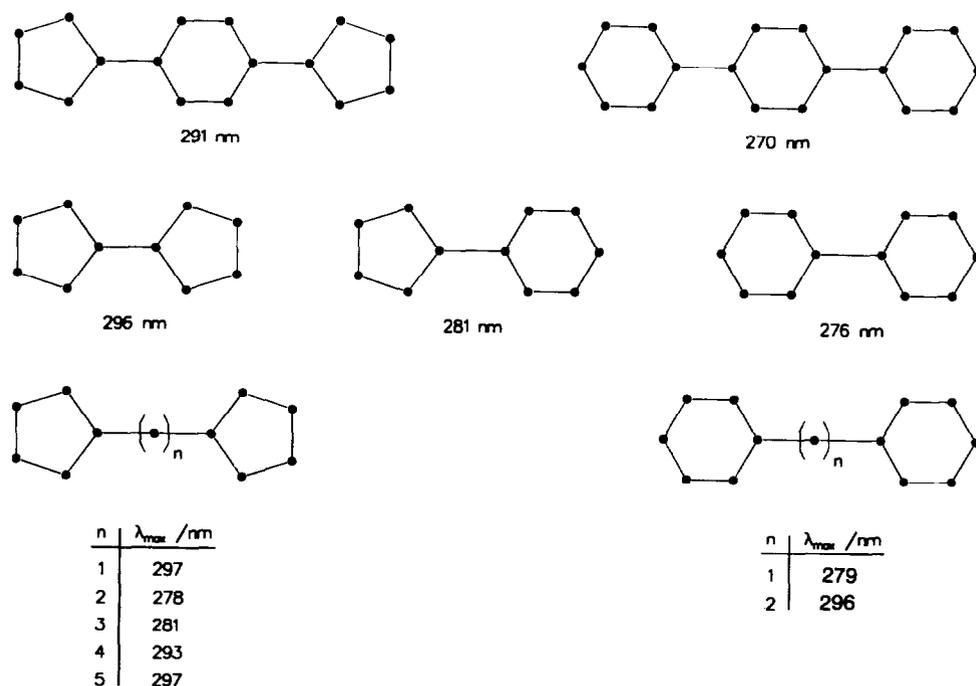


Abb. 2. Langwelligste Absorptionsmaxima mehrcyclischer Si-Ringsysteme.

wartende bathochrome Verschiebung mit steigender Kettenlänge. Bemerkenswert ist jedoch, daß im Falle der Cyclopentasilane eine starke bathochrome Verschiebung eintritt, wenn die beiden Ringe direkt miteinander gekoppelt sind. Auch wenn nur ein Si-Atom zwischen den beiden Ringen angeordnet ist, sieht man noch eine relativ langwellige Absorption. Mit zwei Si-Atomen zwischen den Ringen tritt ein hypsochromer Sprung auf und jetzt erst erfolgt der übliche bathochrome Anstieg mit steigender Kettenlänge.

Dies läßt vermuten, daß bei direkter Kopplung der Ringe eine besonders starke elektronische Wechselwirkung eintritt, die Ursache für die starke bathochrome Verschiebung ist. Auch noch über ein einziges Si-Atom scheint eine derartige starke Kopplung möglich zu sein, da hier ebenfalls eine sehr ähnliche Absorption, zumindest im Falle der Cyclopentasilane, auftritt. Bei den Cyclohexasilanen ist dagegen die Absorption der direkt gekoppelten Ringe eher kurzweilig. Hier scheint, eventuell aus sterischen Gründen, keine gute Kopplung aufzutreten. Besonders interessant ist das Verhalten der direkt gekoppelten Ringe in Hinblick auf die Ringgröße. Wie aus alten Ergebnissen zu erwarten, verschiebt der Fünfring und damit auch das bicyclische Fünfring-Sechsringsystem stärker bathochrom als das Sechsring-Sechsringsystem. Der gemischte Bicyclus Fünfring-Sechsring liegt mit seiner Absorption genau dazwischen.

Bei den synthetisierten tricyclischen Systemen ist der gleiche Trend erkennbar: Das System Fünf-Sechs-Fünf-Ring schiebt zu längeren Wellenlängen als das tricyclische Sechsringsystem.

Die gemessenen molaren Extinktionen passen im allgemeinen gut zu den bisher bekannten Werten.

Eine Reihe von Versuchen wurde unternommen, von den linear verknüpften Cyclosilanen Radikal-Anionen zu bilden. Es trat jedoch immer eine Spaltung, primär an der verknüpfenden Si-Si-Bindung auf. Diese Bindung ist offensichtlich schwächer, wie man auch aus dem leicht verlängerten Si-Si-Bindungsabstand und aus den verringerten Kraftkonstanten ersehen kann [9]. Dieses Resultat steht im Gegensatz zu den Ergebnissen an anneliert verknüpften Ringen. Wie wir kürzlich zeigen konnten, ist es möglich den dekalinanalogen Bicyclus $\text{Si}_{10}\text{Me}_{18}$ mittels K-Na-Legierung in ein Radikal-Anion zu überführen [10]. Versuche, die linear verknüpften Cyclosilane elektrochemisch zu reduzieren, stehen noch aus.

Die zentrale Si-Si-Bindung linear verknüpfter Cyclosilane ist jedoch, wie Untersuchungen an Bi(undecamethylcyclohexasilanyl) (XII) ergaben, stabil genug, um solche Systeme einer Chlorierung mittels Antimonpentachlorid zugänglich zu machen. Dabei ergab die Anwendung derselben Reaktionsbedingungen wie im

Falle der Chlorierung von Dodecamethylcyclohexasilan [11] neben 40% (GC) nicht umgesetzten Bi(undecamethylcyclohexasilanyl) ausschließlich den entsprechenden monochlorierten Bicyclus Chlordecamethylcyclohexasilanylundecamethylcyclohexasilan (XIII). Eine Spaltung der verknüpfenden Si-Si-Bindung konnte, wie auch bei der nachfolgenden Hydrierung mit LiAlH_4 zu Decamethylcyclohexasilanylundecamethylcyclohexasilan (XIV) nicht beobachtet werden. Die Ermittlung der genauen Position des Cl- bzw. H-Substituenten steht noch aus. ^{29}Si -NMR Spektren der dargestellten monosubstituierten Bicyclen, aufgenommen ohne vorherige Abtrennung nicht umgesetzten Ausgangsmaterials, lassen jedoch aufgrund der Anzahl der Signale (8) auf eine *para*-Substitution schließen.

3. Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen (I-IV, X-XII) wurden nach Literaturvorschriften dargestellt [3,5,11]. Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff bzw. Argon durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden vor Verwendung nach den üblichen Methoden absolutiert. Die Aufnahme der NMR-Spektren (^1H , ^{29}Si) erfolgte auf einem 300 MHz-Gerät von Bruker. Die Proben wurden in C_6D_6 gelöst vermessen. Zur Messung der UV- und IR-Spektren standen ein Philips PU-8740 und ein Perkin-Elmer 883 zur Verfügung. Die GC-Analysen erfolgten auf einem Gaschromatographen vom Typ HP 5890-II (Detektion: FID bzw. MS). Die verwendeten Trennsäulen (Polydimethylsiloxan-Phase) hatten eine Länge von 12 m (FID) bzw. 25 m (MS) bei einem Innendurchmesser von 0.32 mm (Schichtdicke 0.52 μm) bzw. 0.2 mm (Schichtdicke 0.33 μm). Die Massenspektren wurden auf einem Finnigan-MAT-212 bzw. einem HP 5971A aufgenommen.

3.1. Bis(nonamethylcyclopentasilanyl)quecksilber (V)

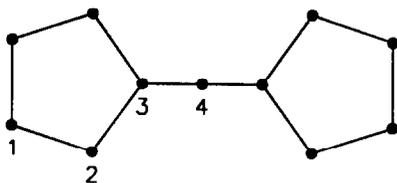
Auf 5 g (18 mmol) Hydrononamethylcyclopentasilan (IV) werden in einen 100 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler 40 ml *n*-Heptan destilliert und 2.84 g (9 mmol) Bis(*t*-butyl)quecksilber zugesetzt. Die Apparatur wird durch Verpacken in Alufolie gegen Lichteinfluß geschützt. Bei Erhitzen unter Rückfluß färbt sich die Lösung gelb und Butan entweicht. Nach 3 Std wird das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Vakuum abkondensiert. Es verbleibt ein klares gelbes Öl. Ausbeute: 4.69 g (69% d.Th.) ^{29}Si -NMR (ppm/TMS): -0.41 (Si-Hg), -26.34 (2 Si), -39.58 (2 Si). IR (cm^{-1}): 839 vs, 803 vs, 772 vs, 730 vs, 688 s, 651 s, 457 vw, 420 m, 358 w, 253 w.

3.2. Nonamethylcyclopentasilanylkalium (VI)

Auf 4.69 g (V) (6.2 mmol) werden 50 ml THF destilliert und 1.5 ml Na-K-Legierung (1:3) mit einer

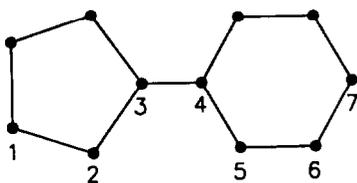
Spritze zugetropft. Die sich nach rotbraun verfärbende Lösung wird bei Raumtemperatur gerührt und der Umsatz nach Hydrolyse eines aliquoten Anteils durch Titration mit 0.1 m HCl gegen Phenolphthalein bestimmt. Nach Erreichen des optimalen Alkaligehaltes stoppt man die Reaktion durch Amalgamieren mit Quecksilber und dekantiert die rotbraune Lösung in einen Tropftrichter.

3.3. Bis(nonamethylcyclopentasilanyl)dimethylsilan (VII)



In einem 250 ml Zweihalskolben werden 0.4 g (3 mmol) Dichlordimethylsilan in 50 ml THF vorgelegt und die Lösung von (VI) bei -50°C langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch Zusatz einiger Tropfen HCl conc. neutralisiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Petroleumbenzin aufgenommen, die Lösung filtriert und am Rotavapor eingedunstet. Das verbleibende hellgelbe Öl wird durch Sublimation im Ölpumpenvakuum bei 120°C gereinigt. Der sirupöse Sublimationsrückstand kristallisiert erst nach 3 Monaten bei -30°C . Umkristallisieren aus Ethylacetat liefert (VII) in Form weißer Kristalle. Ausbeute: 0.98 g (51.5% d.Th. bez. Me_2SiCl_2) ^{29}Si -NMR (ppm/TMS): -41.15 (Si1), -34.12 (Si2), -77.96 (Si3), -25.34 (Si4). ^1H -NMR (ppm/TMS): 0.49–0.25 IR(cm^{-1}): 838 s, 803 vs, 764 vs, 730 s, 688 m, 651 m, 389 vw, 244 w. UV (ϵ/nm): 220 (37200), 264 (18000), 297 (12500). MS (m/e): $M^+ = 608.2$ (16.1); gute Übereinstimmung mit dem berechneten Isotopenmuster; Ausgewählte Fragmente: 333.1 (9.8, $\text{Si}_6\text{Me}_{11}$), 260.1 (100, Si_5Me_8), 157.1 (11.0, Si_4Me_3), 131.1 (9.3, Si_2Me_5), 73.1 (63.0, SiMe_3). C, H-Analyse Gef.: C, 39.58; H, 10.15. $\text{Si}_{11}\text{Me}_{20}$ ber.: C, 39.40; H, 9.92%.

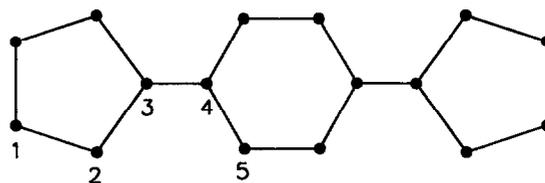
3.4. Nonamethylcyclopentasilanylundecamethylcyclohexasilan (VIII)



2.58 g (6 mmol) Bromundecamethylcyclohexasilan (X) werden in 50 ml *n*-Pentan gelöst. Die weiteren

Arbeitsschritte erfolgen analog (VII). Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende weiße, kristalline Rückstand wird durch Sublimation im Ölpumpenvakuum bei 120°C gereinigt. Aus dem festen Sublimationsrückstand erhält man (VIII) durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Ethylacetat. Ausbeute: 0.82 g (22.4% d.Th. bez. (X)) ^{29}Si -NMR (ppm/TMS): -41.74 (Si1) -33.21 (Si2), -74.18 (Si3), -71.15 (Si4), -36.38 (Si5), -40.22 (Si6), -42.54 (Si7). ^1H -NMR (ppm/TMS): 0.44–0.25 IR (cm^{-1}): 839 s, 798 vs, 768 m, 688 w, 651 m, 389 vw, 282 w. UV (ϵ/nm): 245 (34100), 281 (14000) sh. MS (m/e): $M^+ = 608.4$ (11.5); gute Übereinstimmung mit dem berechneten Isotopenmuster; Ausgewählte Fragmente: 333.2 (6.4, $\text{Si}_6\text{Me}_{11}$), 260.1 (100, Si_5Me_8), 157.1 (11.7, Si_4Me_3), 131.1 (14.5, Si_2Me_5), 73.1 (98.4, SiMe_3). C, H-Analyse Gef.: C, 39.16; H, 10.07. $\text{Si}_{11}\text{Me}_{20}$ ber.: C, 39.40; H, 9.92%.

3.5. 1,4-Bis(nonamethylcyclopentasilanyl)decamethylcyclohexasilan (IX)



Zur oben dargestellten Lösung von (VI) werden unter Eiskühlung 1.8 g (3 mmol) 1,4-Dibromdecamethylcyclohexasilan (XI) in 10 ml THF getropft. Die weiteren Arbeitsschritte erfolgen analog (VII). Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein weißer kristalliner Rückstand. Zweimaliges Umkristallisieren aus Ethylacetat liefert (IX) in Form weißer plättchenförmiger Kristalle. Ausbeute: 1.35 g (41.9% d.Th. bez. (XI)) ^{29}Si -NMR (ppm/TMS): -42.09 (Si1), -34.17 (Si2), -75.42 (Si3), -73.86 (Si4), -37.84 (Si5). ^1H -NMR (ppm/TMS): 0.22, 0.24, 0.26, 0.33, 0.37. ^{13}C -NMR (ppm/TMS): -7.94 , -6.32 , -4.05 , -3.63 , -1.86 . IR (cm^{-1}): 840 s, 801 vs, 774 vs, 730 s, 687 m, 648 m, 492 vw, 440 vw, 256 vw. UV (ϵ/nm): 211 (102000), 253 (35500), 291 (11100) sh. MS (m/e): $M^+ = 870$ (53.4); gute Übereinstimmung mit dem berechneten Isotopenmuster; Ausgewählte Fragmente: 318 (26.1, $\text{Si}_6\text{Me}_{10}$), 260 (49.8, Si_5Me_8), 131 (22.0, Si_2Me_5), 73 (100, SiMe_3). C, H-Analyse Gef.: C, 38.67; H, 9.71. $\text{Si}_{16}\text{Me}_{28}$ ber.: C, 38.64; H, 9.73%.

3.6. Chlordecamethylcyclohexasilanylundecamethylcyclohexasilan (XIII)

1.7 g (2.55 mmol) Bi(undecamethylcyclohexasilanyl) werden in 30 ml CCl_4 gelöst und unter Eiskühlung 0.46 g (1.53 mmol) SbCl_5 in 10 ml CCl_4 zugetropft. Schon bald nach erfolgter Zugabe fällt weißes SbCl_3Me_2 aus

der gelben Lösung aus. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wird der Niederschlag abfiltriert, das Filtrat eingeeignet und der feste weiße Rückstand in Petroleumbenzin aufgenommen. Nach erneuter Filtration und Abziehen des Lösungsmittels verbleiben 1.57 g eines weißen festen Produktes, das laut GC-Analyse neben 40% nicht umgesetzten Bi(undecamethylcyclohexasilanyl) 60% (XIII) enthält ^{29}Si -NMR (ppm/TMS): 19.50 (Si-Cl), -33.91, -36.15, -36.37, -38.85, -39.63, -68.22, -70.92. MS: 688 (M^+), 353 ($\text{Si}_6\text{Me}_{10}\text{Cl}$).

3.7. Decamethylcyclohexasilanylundecamethylcyclohexasilan (XIV)

1.00 g des oben dargestellten Rohproduktes (XIII) werden in 50 ml Diethylether gelöst und 0.25 ml einer 2 M Lösung von LiAlH_4 in Diethylether unter Eiskühlung zugetropft. Man läßt zur Vervollständigung der Reaktion 4 h bei Raumtemperatur rühren. Die Lösung wird mit 1 M HCl neutralisiert, die wäßrige Phase mehrmals mit Petroleumbenzin ausgeschüttelt, dann die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels verbleibt ein weißer fester Rückstand, der laut GC-Analyse neben 40% Bi(undecamethylcyclohexasilanyl) 60% (XIV) enthält. ^{29}Si -NMR (ppm/TMS): -34.24, -36.12, -36.50, -39.04, -40.91,

-68.92, -69.30, (Si-H, $J = 164.75$ Hz), -69.40. MS: 653 (M^+), 319 ($\text{Si}_6\text{Me}_{10}\text{H}$).

Dank

Die Autoren danken dem Fonds der wissenschaftlichen Forschung für die Genehmigung dieses Forschungsprojektes. Der Fa. Wacker Chemie GmbH sei für die Überlassung von Silanderivaten gedankt.

Literatur

- 1 F.K. Mitter, G.I. Pollhammer and E. Hengge: *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 1.
- 2 E. Hengge und P.K. Jenkner, *Z. Allg. Anorg. Chem.*, 560 (1988) 27.
- 3 E. Hengge, P.K. Jenkner, A. Spielberger und P. Gspallt, *Monatsh. Chem.*, 124 (1993) 1005.
- 4 E. Hengge, und F.K. Mitter, *Monatsh. Chem.*, 117 (1986) 721.
- 5 F.K. Mitter und E. Hengge, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 47.
- 6 E. Carberry, R. West und G.E. Glass, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5446.
- 7 R. West, *Pure Appl. Chem.*, 54 (1982) 1041.
- 8 H. Stüger, E. Hengge und R. Janoschek, *J. Phosphorus, Sulphur and Silicon*, 48 (1990) 189.
- 9 K. Hassler, F.K. Mitter, E. Hengge, C. Kratky und U.G. Wagner, *J. Organomet. Chem.*, 333 (1987) 291.
- 10 P.K. Jenkner, E. Hengge, R. Czaputa und C. Kratky, *J. Organomet. Chem.*, 446 (1993) 83.
- 11 E. Hengge und M. Eibl, *J. Organomet. Chem.*, 428 (1992) 335.