

Preliminary communication

Mehrfach cyclopentadienylsubstituierte Disilane und Trisilane

Karla Schenzel ^{a,*}, Karl Hassler ^b

^a Martin-Luther-Universität Halle, Institut für Analytik und Umweltchemie, Weinbergweg 16, D-06120 Halle, Deutschland

^b T.U. Graz, Institut für Anorganische Chemie, Stremayrgasse 16, A-8010 Graz, Österreich

Eingegangen den 22. Februar 1994

Abstract

The cyclopentadienyl substituted di- and trisilanes $(Cp_2SiMe)_2$, $(CpSiMe_2)_2$ and $Cp_2Si(SiMe_3)_2$, ($Cp = C_5H_5$) were prepared and characterized by ^{29}Si -NMR and vibrational (IR) spectroscopy as well as elemental analyses. All silanes exist as mixtures of isomers resulting from silatropic rearrangements.

Keywords: Silane; Cyclopentadienyl; ^{29}Si -NMR spectroscopy; Infrared spectroscopy

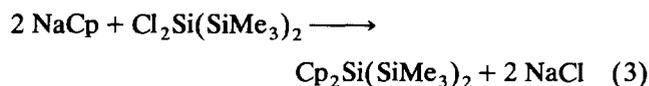
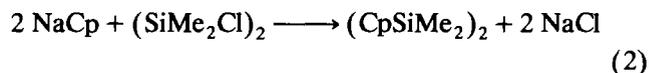
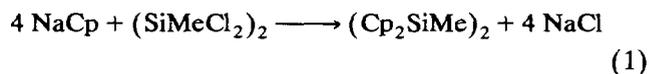
Modifizierte Cyclopentadienylsysteme finden verstärkt Eingang in die Komplexchemie von Haupt- und Nebengruppenelementen. Zum einen handelt es sich dabei um Verbindungen, die über zusätzliche Substituenten mit Donorfunktionen in ihren Seitenketten verfügen, und somit durch intramolekulare Koordination an das Zentralatom in der Lage sind, die Chemie der entsprechenden Komplexe entscheidend zu beeinflussen [1]. Des weiteren haben trimethylsilylsubstituierte Cyclopentadiene aufgrund der elektronischen Eigenschaften der $SiMe_3$ -Gruppe—sie kann sowohl als Elektronendonator als auch als Elektronenakzeptor wirken—große Bedeutung erlangt [2]. Der Einbau von $SiMe_3$ -Gruppen hat zusätzlich das Ansteigen der Löslichkeit und die Zunahme der Flüchtigkeit der resultierenden Verbindungen zur Folge, beides oftmals erwünschte Effekte. Wachsende $SiMe_3$ -Substitution führt zu einer erhöhten kinetischen Stabilisierung der Reaktionsprodukte.

Neuere Arbeiten, die sich mit dem Einbau von Pentamethyldisilanylgruppen in das Cyclopentadiensystem beschäftigen, zielen ebenfalls in Richtung einer Stabilitätssteigerung und Verbesserung der Eigenschaften der resultierenden Metallkomplexe [3].

Neben diesen, die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Metall–Cyclopentadienylkomplexen beeinflussenden Effekten, stellen silylsubstituierte Cy-

clopentadiene aufgrund der zu beobachtenden Silatropie geeignete Objekte für molekülspektroskopische Untersuchungen dar [4,5].

Die von Jutzi et al. [3] kürzlich beschriebene Synthese von pentamethyldisilanylsubstituierten Cyclopentadienen veranlaßt uns über die Eigenschaften der nach Gln. (1)–(3) dargestellten, mehrfach cyclopentadienylsubstituierten Di- und Trisilane zu berichten. Wir haben folgende Di- und Trisilanyl-cyclopentadiene dargestellt und ihre Eigenschaften untersucht:



1. ^{29}Si -Kernresonanzspektren

Cyclopentadienylverbindungen der Haupt- und Nebengruppenelemente zeigen die Fähigkeit zu metalotropen und prototropen Umlagerungen [6]. Mono-substituierte Cyclopentadiene können sowohl allylisch als auch an zwei Stellen vinylich substituiert sein (Abb. 1). Mit Hilfe NMR-spektroskopischer Methoden ist es bei nicht allzu komplexen Systemen wie es

* Corresponding author.

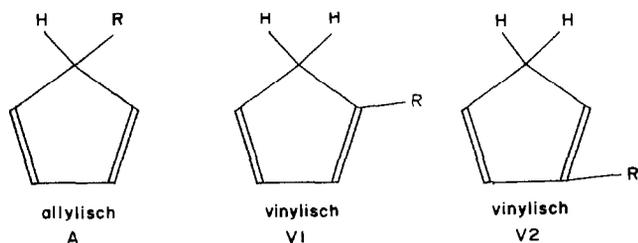
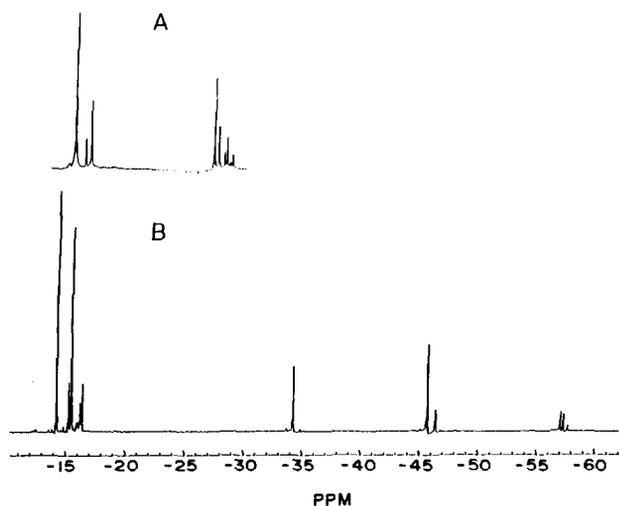


Abb. 1. Isomere eines monosubstituierten Cyclopentadienringes.

trimethylsilyl- und pentamethyldisilanylsubstituierte Cyclopentadiene darstellen möglich, die einzelnen Isomere zu charakterisieren und ihre quantitativen Anteile zu bestimmen [3–5]. Die von uns synthetisierten mehrfach cyclopentadienylsubstituierten Di- und Trisilane liegen anhand ihrer ^{29}Si -NMR-Spektren ebenfalls als Isomerengemische von allyl- und vinylsubstituierten Spezies vor, die Anwesenheit mehrerer Cyclopentadienringe im Molekül führt aber zu einem lawinenartigen Anwachsen der Zahl der beobachteten Isomeren. So ist in den Fällen der zweifach cyclopentadienylsubstituierten Di- und Trisilane (CpMe_2Si) $_2$ und (Me_3Si) $_2\text{SiCp}_2$ mit der Existenz von 6 verschiedenen Isomeren (AA, AV 1 , AV 2 , V 1 V 1 , V 1 V 2 , V 2 V 2) zu rechnen. Für das vierfach cyclopentadienylsubstituierte Disilan (Cp_2MeSi) $_2$ erhöht sich ihre Anzahl bereits auf 15. Die Zuordnung von NMR-Resonanzen zu den einzelnen Isomeren wird dadurch erschwert oder nahezu unmöglich.

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum des (CpMe_2Si) $_2$ (Abb. 2) sind für die 6 möglichen Isomeren 9 Signale zu erwarten. Wir finden im Spektrum 9 Linien, die in 2 Signalgruppen charakteristischer chemischer Verschiebung auftreten. Das von der Intensität stärkste Signal bei -14.8 ppm ordnen wir dem Isomer AA zu.

Abb. 2. ^{29}Si -Spektren von $\text{CpMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{Cp}$ (A) und (Me_3Si) $_2\text{SiCp}_2$ (B).

Vergleichbare Werte werden auch für pentamethyldisilanylsubstituierte Cyclopentadiene angegeben [3]. Dieses Signal ist in Richtung zu höherem Feld von Signalen geringerer Intensität begleitet, die jedoch bei mehrtägigem Stehen der Substanz bei Raumtemperatur entschieden an Intensität gewinnen. Es handelt sich um die Isomeren, die sowohl allylisch als auch vinylich substituierte Cyclopentadienringe aufweisen. Die zweite Signalgruppe mit einem intensitätsmäßig ausgezeichneten Signal bei -26.8 ppm ordnen wir analog [3] den Si-Kernen in vinylicher Position zu. Auch hier ist nach längerem Stehen bei Raumtemperatur eine Intensitätserhöhung der Signale zu verzeichnen. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum des (CpMe_2Si) $_2$ läßt erkennen, daß die allylisch substituierten Isomeren den Hauptanteil am Reaktionsprodukt darstellen [vgl. Abb. 2]. Wiederholte Messungen, nach längerzeitigem Stehen bei Raumtemperatur verdeutlichen die Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen allen möglichen Isomeren. Aus den ^1H -Spektren (siehe exp. Teil) läßt sich entnehmen (SiMe_2 -Region), daß etwa 75% der Cyclopentadienringe allylisch substituiert sind. Entsprechend der Zahl unterschiedlicher Si-Kerne sollten auch neun Signale für die Methylprotonen auftreten, von denen wir jedoch nur sechs auflösen konnten. Auch die ^{13}C -Spektren erlauben es nicht, einzelne Isomere zu identifizieren. Das Substitutionsmuster eines entfernten Cyclopentadienylsubstituenten wirkt sich nur wenig (CH_3 -Gruppen) oder gar nicht (C_5 -Ring) auf die ^{13}C -Verschiebungen am benachbarten Si-Atom aus, so daß es zu vielfältigen Überlagerungen von Resonanzsignalen kommt. Insgesamt gesehen sind sowohl die ^1H - als auch die ^{13}C -Spektren von geringem diagnostischen Wert im Vergleich zur ^{29}Si -Spektroskopie.

Auch für das zweifach cyclopentadienylsubstituierte Trisilan (SiMe_3) $_2\text{SiCp}_2$ ist mit der Existenz von 6 Isomeren und 12 Resonanzlinien [vgl. oben] zu rechnen. Die Resonanzen des mittleren Si-Atoms treten im ^{29}Si -NMR-Spektrum in Form von 3 Signalgruppen unterschiedlicher chemischer Verschiebung auf (Abb. 2). Das AA-cyclopentadienylsubstituierte Isomer zeigt ein Signal bei -34.3 ppm. Die beiden möglichen allylisch-vinylich (AV) substituierten Isomeren treten bei -45.7 und -46.4 ppm in Erscheinung. Am weitesten hochfeldverschoben treten die Isomeren mit vinylich-vinylicher (VV) Substitution auf. Sie erscheinen bei -57.0 , -57.3 und -57.7 ppm, was auf einen weniger entschirmenden Effekt der vinylich-substituierten Cyclopentadienringe im Vergleich zu den allylisch substituierten schließen läßt [vgl. Abb. 2].

Die Si-Resonanzen der SiMe_3 -Gruppen (siehe exp. Teil) liegen zwischen -14.2 und -16.4 ppm, insgesamt weist das Spektrum gerade die zwölf geforderten Linien auf. In den Protonenspektren finden sich 6 eng benachbarte Signale für die SiMe_3 -Gruppen, deren gegenseitiger Abstand typischerweise 0.06 ppm beträgt.

Die Integration zeigt, daß die Isomeren AA und (AV¹ + AV²) in etwa gleichem Verhältnis vorliegen, die nur vinylich substituierten Derivate zu weniger als 10% vertreten sind. Die ¹H-Verschiebungen der Ringprotonen werden durch die Art der Substitution im zweiten Cyclopentadienylrest nicht beeinflusst, so daß die Spektren lediglich auf die Existenz allylisch und vinylich substituierter C₅-Ringe hinweisen. Dies gilt nicht mehr für die ¹³C-Spektren. Der gegenseitige Einfluß der C₅-Ringe auf die ¹³C-Verschiebungen bewirkt nahezu eine Verdoppelung der Linien in diesem Bereich (146–35 ppm), so daß auf eine Auflistung der ¹³C-Resonanzen verzichtet wird.

Für das vierfach cyclopentadienylsubstituierte Disilan (Cp₂SiMe)₂ sind bereits 15 Isomere und demzufolge 27 Linien im ²⁹Si-NMR-Spektrum zu erwarten. Es treten auch hier 3 Signalgruppen unterschiedlicher chemischer Verschiebung im Bereich von –14, –26 und –36 ppm auf. Wir ordnen dem rein allylisch substituierten Si-Atom die Signale bei –14 ppm zu. Die Si-Kerne gemischt allylisch-vinylicher Substitution treten bei höherem Feld (–26 ppm) in Erscheinung, zweifach vinylich substituierte zeigen ihre charakteristische Verschiebung bei –36 ppm. Eine Auflösung aller Signale entsprechend der Isomerenvielfalt war nicht möglich. Auf eine Tabellierung, auch der ¹H- und ¹³C-Spektren, wird deshalb verzichtet.

2. Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter N₂ ausgeführt. NMR-Spektren: Bruker MSL 300; ¹H (300,1 MHz) ext. TMS; ¹³C(¹H)(75,5 MHz) ext. TMS; ²⁹Si (¹H) (59.6 MHz) ext. TMS; IR-Spektren: Perkin Elmer 883.

2.1. CpMe₂SiSiMe₂Cp

31.2 g (167 mmol) Si₂Cl₂Me₄ werden in etwa 200 ml Petrolether vorgelegt und 334 mmol NaCp in etwa 500 ml THF unter Eiskühlung (–78°C) und kräftigem Rühren zugetropft. Anschließend wird mehrere Stunden am Rückfluß erwärmt und danach heiß filtriert. Die gelbbraune Lösung wird unter Normaldruck vom Lösungsmittel befreit und das zurückbleibende gelbliche Öl i.V. fraktioniert. Man erhält etwa 29 g (74%) einer hellgelben Flüssigkeit (K_{p0,35}: 89–92°C), die nach mehrstündiger Lagerung bei Raumtemperatur gelbbraune Farbe annimmt. (CpMe₂Si)₂ kann auch mit Cyclopentadienylmagnesiumbromid dargestellt werden, die Ausbeuten betragen allerdings nur 43% [7].

Elementaranalyse Si₂C₁₄H₂₂ (ber./gef.): H (%) = 9.00/8.84; C (%) = 68.21/68.23.

IR(I) (< 1000 cm⁻¹): 995m; 970s, 950vs; 904m; 895m;

840s; 823s; 787vs; 760m; 740vs; 680vs; 636m; 570w, 520vw; 475w; 415m; 377w-m; 355w.

²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ = –14.8, –15.8, –16.0, –26.9, –27.2, –17.8, –18.0, –28.2, –28.4.

¹³C-NMR (C₆D₆): δ = –2.32, –2.76, –2.93, –3.15, –3.33, –3.82 (–SiMe₂); δ = +46.4 (C(5)), 133.8 (C(2,3)), 138.2 (C(1,4)) (A); δ = 146.9 (C(1)), 142.6 (C(2)), 138.2 (C(3)), 133.2 (C(4)), 44.3 (C(5)) (V¹); δ = 136.2, 143.0, 143.6 (C-vinyl) (V²), C2, C5 nicht gefunden.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.20, 0.188, 0.179, 0.164, –0.022, –0.033 (SiMe₂); δ = 2.85, 2.81 (H–C(5)); δ = 6.55 (b), 6.74 (H–C(1), C(2), C(3), C(4)).

2.2. Cp₂Si(SiMe₃)₂

18.19 g (74 mmol) SiCl₂(SiMe₃)₂ werden in etwa 200 ml Petrolether vorgelegt und 148 mmol NaCp in 200 ml THF unter Eiskühlung (–78°C) und Rühren zugetropft. Anschließend erwärmt man am Rückfluß und filtriert heiß. THF/Petrolether werden im Vakuum abgezogen und der Rückstand im Vollvakuum destilliert. Man erhält mit etwa 50–60%iger Ausbeute eine farblos-hellgelbe Flüssigkeit (K_{p0,07}: 107–109°C).

Elementaranalyse Si₃C₁₆H₂₈ (ber./gef.): H(%) = 9.26/9.27; C(%) = 63.08/62.94.

IR(I) (< 1000 cm⁻¹): 990m; 970m; 948s; 904m; 897m; 860vs; 835vs; 760s; 740m-s; 710w; 687vs; 670vs; 625s; 579s; 562m; 475s; 460s; 362m; 312w.

²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ = –14.2, –15.3, –15.5, –16.0, –16.2, –16.4 (SiMe₃); δ = –34.3, –45.7, –46.4, –57.1, –57.3, –57.7 (SiCp₂).

2.3. Cp₂MeSiSiMeCp₂

6.58 g (28.8 mmol) Si₂Cl₄Me₂ werden in etwa 200 ml Pentan vorgelegt und 115.2 mmol NaCp gelöst in etwa 100 ml THF unter Eiskühlung (–78°C) und Rühren zugetropft. Anschließend wird etwa 2 h am Rückfluß erwärmt, heiß filtriert und das THF/Pentan Gemisch im Vakuum abgezogen. Zurück bleibt ein rotbraunes Öl, das auch durch Vakuumdestillation (K_{p0,1} = 160–165°C) nicht vollständig analysenreines Cp₄Me₂Si₂ darstellt. Stets waren die gemessenen C-Gehalte um etwa 0.6–0.8% zu niedrig, möglicherweise durch SiC-Bildung. Nach den Ergebnissen der ²⁹Si-Spektroskopie war die Reinheit des Produktes jedoch zufriedenstellend. Die Ausbeute betrug etwa 5.0 g (= 50% d.Th.).

IR(I) (< 1000 cm⁻¹): 968s; 952vs; 917w; 902m; 875m; 847m; 798s; 772vs; 733w; 707vs; 625m; 590s; 564m; 524w; 450s; 415s; 375m; 355vw.

²⁹Si-NMR (C₆D₆, nicht alle Linien konnten aufgelöst werden): δ = –13.0, –14.1, –15.3, –15.8 (SiMeCp₂(A)); δ = –25.0, –25.8, –26.9, –27.8 (SiMeCp(A)Cp(V)); δ = –35.4, –35.6, –35.9, –36.4, –37.1, –39.5 (SiMeCp₂(V)).

Danksagung

Einer der Autoren (K.S.) dankt der Deutschen Akademie der Naturforscher-Leopoldina für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen ihres Förderprogrammes.

Literatur

- [1] P. Jutzi, J. Dahlhaus und M.O. Kirsten, *J. Organomet. Chem.*, 450 (1993) C1 und dort zitierte Literatur.
- [2] P.B. Hitchcock, M.F. Lappert und S. Prashar, *J. Organomet. Chem.*, 413 (1991) 79 und dort zitierte Literatur.
- [3] P. Jutzi, J. Kleimeier, R. Krallmann, H.-G. Stammer und B. Neumann, *J. Organomet. Chem.*, 462 (1993) 57.
- [4] N.M. Sergeev, G.I. Avramenko, A.V. Kisin, V.A. Korenevsky und Yu.A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.*, 32 (1971) 55.
- [5] Yu.A. Ustynyuk, Yu.N. Luzikov, V.I. Mstislavsky, A.A. Azizov und Lm. Pribytkova, *J. Organomet. Chem.*, 96 (1975) 335.
- [6] R.B. Larrabee, *J. Organomet. Chem.*, 74 (1974) 313.
- [7] M. Kumada, T. Kondo, K. Mimura, M. Ishikawa, K. Yamamoto, S. Ikeda und M. Kondo, *J. Organomet. Chem.*, 43 (1972) 293.