

Darstellung und Eigenschaften von Phenyljodcyclopentasilanen

Von

E. Hengge und **H. Marketz**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Januar 1969)

Dekaphenylcyclopentasilan reagiert mit wasserfreiem HJ in Bombenrohr unter Benzolabspaltung zu Phenyljodcyclopentasilanen. Der Grad der Phenylabspaltung hängt von der Reaktionszeit ab. Reaktion mit Methanol führt zu entsprechenden Methoxyphenylcyclopentasilanen.

Die Hydrolyse ergibt gelbe, fluoreszierende, polymere Hydrolysenprodukte, in denen Si₅-Ringe über Sauerstoff verknüpft sind. Die Farbe der Hydrolysenprodukte wird im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Siloxenchemie diskutiert.

Synthesis and Properties of Phenyliodocyclopentasilanes

Decaphenylcyclopentasilane reacts with anhydrous HJ in a sealed tube to give phenyliodocyclopentasilanes and benzene, and the degree of phenyl cleavage was found to depend on the reaction time. The corresponding methoxyphenylcyclosilanes are obtained in the reaction with methanol. Hydrolysis yields a yellow, fluorescent, polymeric compound containing Si₅-rings coupled by oxygen. The colour of the hydrolysis products is discussed in connection with pertinent results in siloxene chemistry.

In früheren Mitteilungen konnte gezeigt werden, daß der Si₆-Ring im Siloxen eine Bindungsverstärkung über d-Bahnen zeigt, die dazu führt, daß Siloxen und insbesondere seine Derivate farbig sind und fluoreszieren^{1, 2}. Die für die Ausbildung der d-Bindungen notwendigen Elek-

¹ Zusammenfassende Darstellung: *E. Hengge*, Fortschr. chem. Forsch. **9**, 145 (1967).

² *E. Hengge* und *K. Pretzer*, Chem. Ber. **96**, 470 (1963).

tronen stammen aus dem die Ringe koppelnden Sauerstoff und aus Substituenten, die Elektronen über $d\pi p\pi$ -Bindungen an den Ring abgeben können.

Ein ähnlich farbgebender Mechanismus dürfte nach neueren Untersuchungen auch bei polymeren Schichtverbindungen des Typs $(SiX)_n$ vorliegen. Auch hier wird durch Substituenten mit freien Elektronenpaaren die Farbe verstärkt, wobei Elektronegativität und Güte der $d\pi p\pi$ -Überlappung anscheinend für die bathochrome Verschiebung verantwortlich sind³.

Eine Bindungsverstärkung der Si—Si-Bindung, die nur über $d\pi p\pi$ -Bindungen verstanden werden kann, läßt sich auch bei Halogendisilanen finden. Berechnungen der Kraftkonstanten von Halogendisilanen ergaben einen starken Anstieg der Kraftkonstanten beim Übergang von Substituenten ohne freies Elektronenpaar, wie Wasserstoff und die Methylgruppe, gegen Substituenten mit freien Elektronenpaaren, wie beispielsweise Halogene⁴.

Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen erscheint es interessant und reizvoll, monomere cyclische Verbindungen des Siliciums herzustellen und ihre Eigenschaften bezüglich einer möglichen Bindungsverstärkung zu untersuchen. Eine Bindungsverstärkung über p-Bahnen, wie sie etwa beim Kohlenstoff unter Ausbildung mesomerer Systeme (Benzol) existiert, ist beim Silicium nicht zu erwarten, da bekanntlich Elemente höherer Achterperioden, zu denen das Silicium zählt, keine Doppelbindungen aus p-Orbitalen bilden können. Dagegen wäre es möglich, daß in cyclischen Siliciumsystemen Bindungsverstärkungen über d-Bahnen auftreten, sofern über Substituenten Elektronen in das Ringsystem eingespeist werden. Die vorliegende Arbeit soll sich daher mit Untersuchungen an monomeren cyclischen Verbindungen des Siliciums beschäftigen und die präparativen Voraussetzungen für spätere Messungen bringen.

Ringe, die nur aus Silicium aufgebaut sind, also cyclische Silane, sind wenig bekannt. Die ersten Arbeiten stammen von *Kipping*⁵, der durch Wurtz-Reaktion aus Diphenyldichlorsilan mit Natrium unter anderem den Ring $Si_4(C_6H_5)_8$ isolieren konnte. Durch Variation der Versuchsbedingungen ist es *Gilman* (1964) gelungen, auch das entsprechende pentamere $Si_5(C_6H_5)_{10}$ und das von *Kipping* bereits vermutete hexamere $Si_6(C_6H_5)_{12}$ zu isolieren⁶. Außer diesen phenylsubstituierten cyclischen Silanen wurden noch einige methylysubstituierte Verbindungen durch *Burghart*⁷ und *West*⁸ bekannt.

³ E. Hengge und G. Scheffler, Mh. Chem. **95**, 1461 (1964).

⁴ F. Höfler, W. Sawotny und E. Hengge, Spectrochim. acta, im Druck.

⁵ F. S. Kipping, J. Chem. Soc. [London] **119**, 830, 848 (1921).

⁶ H. Gilman und G. Schuebke, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 2693 (1964).

⁷ C. A. Burkhardt, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 963 (1949).

⁸ R. West und E. Carberry, J. organomet. Chem. **6**, 582 (1966).

Um zu versuchen, die Chemie der cyclischen Silane weiter auszubauen, ist es erforderlich, den entsprechenden Kohlenwasserstoffrest abzuspalten, ohne den Ring zu zerstören, und ihn durch andere reaktionsfähige Gruppen zu ersetzen. Da die Silicium—Methyl-Bindung sehr stabil ist, scheiterten alle Versuche die Methylgruppe abzuspalten.

Günstiger liegen die Verhältnisse bei der Phenylgruppe. Die Silicium—Phenyl-Bindung ist leichter spaltbar als die Silicium—Alkyl-Bindung. Unter den verschiedenen möglichen Spaltungsreaktionen erschien uns die

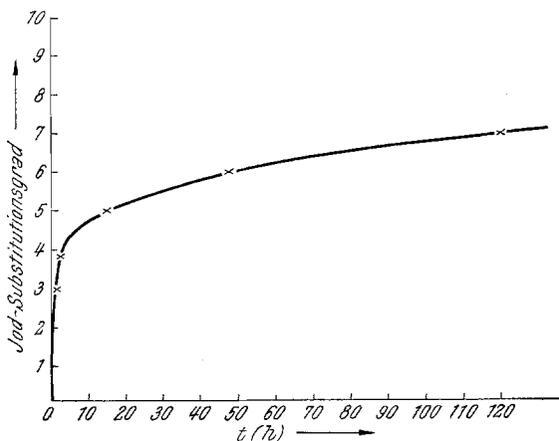
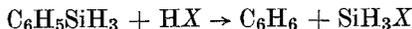


Abb. 1.

von *Fritz*⁹ gefundene Spaltungsreaktion mit Jodwasserstoff am meisten geeignet, Phenylgruppen von einem cyclischen Silan abzuspalten, ohne dabei den Siliciumring zu zerstören. Die Reaktion wurde von *Fritz* mit



durchgeführt. Vorversuche von *Reuter*¹⁰ ergaben, daß die Reaktion auch mit cyclischen Siliciumverbindungen durchführbar ist und daß vermutlich dabei der Ring nicht gesprengt wird.

Wir haben die einleitenden Versuche von *Reuter* nun fortgesetzt und haben Dekaphenylcyclopentasilan („B“) mit wasserfreiem Jodwasserstoff im Bombenrohr umgesetzt. Dabei ergibt sich eine teilweise Abspaltung der Phenylgruppen, so daß man je nach der Reaktionszeit und Reaktions-temperatur zu verschiedenen substituierten Phenyljodocyclosilanen kommt. Wie aus Abb. 1 zu ersehen ist, gelingt es allerdings auch bei längerer Verweilzeit im Bombenrohr nicht, eine quantitative Abspaltung der Phenylgruppen durchzuführen. Offensichtlich ist es relativ leicht, die

⁹ G. Fritz und H. Kummer, Z. anorg. allgem. Chem. **306**, 191 (1960).

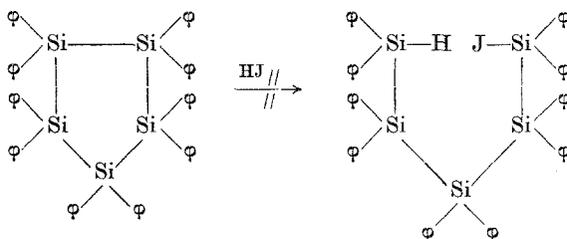
¹⁰ H. Reuter, Dissertation, Univ. Marburg/Lahn 1962.

ersten fünf Phenylgruppen, d. h. je eine Phenylgruppe von jedem Silicium, abzuspalten, während die zweite Phenylgruppe schwerer ersetzbar ist. Dies ist aus der Kurve in Abb. 1 zu ersehen, die einen deutlichen Knick bei der Substitutionsstufe 5 zeigt, und entspricht den Ergebnissen von *Fritz*, der bei bereits vorhandenem Jod am Silicium ebenfalls findet, daß eine weitere Reaktion wesentlich schwieriger wird.

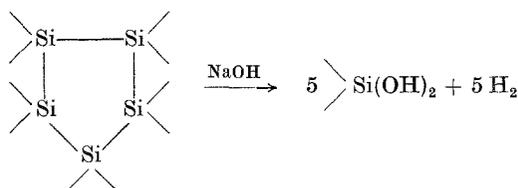
Die entstehenden Jodphenylcyclopentasilane sind weiße, feste Verbindungen, die sich in Benzol leicht lösen und gegenüber Luftfeuchtigkeit äußerst reaktiv sind. Die experimentellen Daten, Schmelzpunkt, Analyse und Ultrarotspektrum sind im Versuchsteil zusammengestellt.

Bei der Phenylabspaltung bleibt der Si_5 -Ring erhalten. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu der Reaktion von Halogenwasserstoffen mit Octaphenylcyclotetrasilan. Wie *Gilman*¹¹ kürzlich zeigen konnte, wird in diesem Fall der Ring gespalten. Vermutlich liegen im Si_5 -Ring weniger Ringspannungen vor und er ist stabiler. Beweise, daß tatsächlich der Si_5 -Ring auch nach der Jodierung noch vorliegt und nicht gespalten ist, sind:

1. Kein Auftreten der SiH-Frequenz im Ultrarot, wie sie bei der Spaltung des Si_4 -Rings beobachtet wurde:



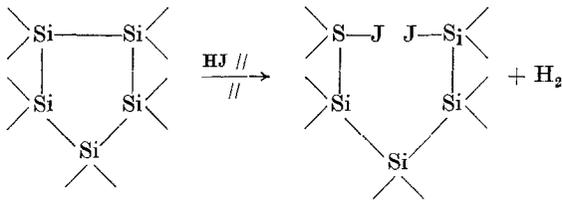
2. Der mit Lauge entwickelbare Wasserstoff entspricht fünf Silicium—Silicium-Bindungen.



3. Die Analyse entspricht der Verbindung $\text{Si}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_n\text{J}_{10-n}$.

¹¹ H. *Gilman*, D. R. *Chapman* und G. L. *Schwebke*, J. organomet. Chem. **14**, 267 (1968).

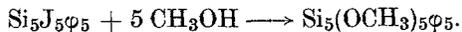
4. Bei der Reaktion mit Jodwasserstoff entsteht kein elementarer Wasserstoff, der sich bei einer Reaktion



bilden könnte.

Alle Punkte sprechen somit für eine Erhaltung der Ringstruktur.

Von diesen sehr reaktiven Jodecyclosilanen lassen sich natürlich eine Reihe von Derivaten ableiten. Im Zusammenhang mit den eingangs geschilderten Überlegungen über die Farbe und zur weiteren Charakterisierung erschien es uns sinnvoll, vor allem Alkoxyderivate herzustellen. So reagiert $\text{Si}_5\text{J}_5\varphi_5$ glatt mit Methanol unter Bildung von Pentamethoxy-pentaphenylcyclopentasilan:

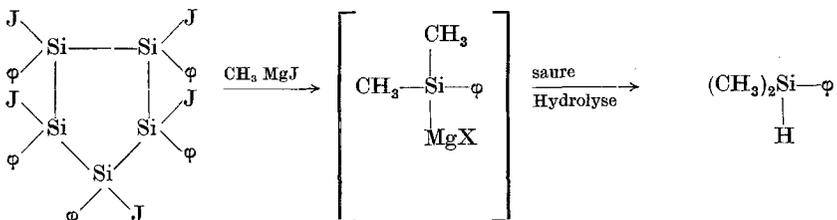


Die erhaltenen Methoxyverbindungen stellen ebenfalls weiße feste Verbindungen dar, die aus Benzol/Petroläther schwer umkristallisierbar sind. Oftmals tritt keine Kristallisation ein und es verbleibt ein zähes Öl.

Nicht nur das Produkt mit fünf Jodatomen, sondern auch natürlich andere Jodphenylcyclosilane geben die entsprechenden Methoxyderivate. So konnten hergestellt werden:



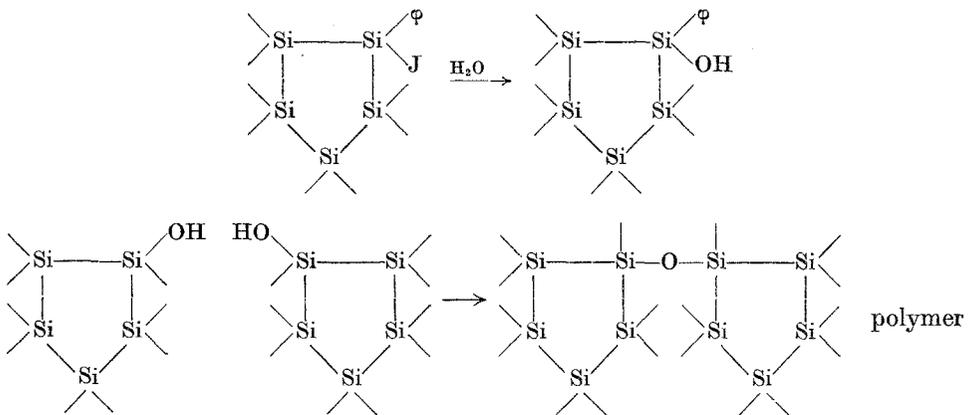
Daß im $\text{Si}_5\varphi_5\text{J}_5$ pro Siliciumatom ein Phenyl und ein Jod vorhanden ist, läßt sich aus der Spaltung des Ringes mit Grignard-Reagens ersehen:



Das auftretende Dimethylphenylsilan entsteht mit etwa 60% Ausbeute, es ist daher anzunehmen, daß in dem Pentajodsubstitutionsprodukt tat-

sächlich an jedem Silicium ein Jod vorhanden ist, wie es aus der Spaltungsreaktion nach *Fritz* auch vermutet wurde.

Besonders interessante Ergebnisse ergibt die Hydrolyse der Jodphenylcyclopentasilane. Wie bereits *Reuter* zeigen konnte, hydrolysiert die Si—J-Bindung bereits mit Spuren von Feuchtigkeit; die entstehenden SiOH-Bindungen reagieren sofort weiter unter Bildung polymerer Produkte:



Diese polymeren Produkte, aufgebaut aus Si₅-Ringen, die über Sauerstoff verknüpft sind, sind gelb und zeigen gelbe Fluoreszenz. Das Absorptionsspektrum (als Reemissionsspektrum aufgenommen) und das Fluoreszenzspektrum sind spiegelsymmetrisch und sind im Charakter den entsprechenden Reemissions- bzw. Fluoreszenzspektren der Siloxenderivate ähnlich (s. Abb. 2).

Farbe und Fluoreszenz treten in dem Augenblick auf, in dem wir ähnliche Voraussetzungen wie im Siloxen haben: polymeren Zustand und Belastung der Siliciumatome durch die freien Elektronenpaare der Substituenten über $d\pi\pi$ -Bindungen. Die Elektronegativität des Substituenten darf dabei nicht zu klein sein, damit eine Kontraktion der d-Orbitale erfolgen kann.

Die so elektronenmäßig belastete Silicium—Silicium-Bindung wird verstärkt, es ergibt sich ein zusätzliches Bindungssystem, vermutlich über

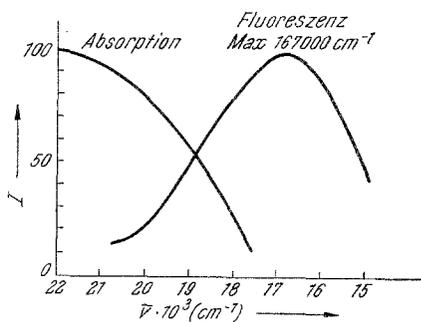


Abb. 2.

$d\pi d\pi$ -Bindungen, das für die Farbe verantwortlich sein dürfte. Die Überlegungen, die am Bindungssystem des Siloxens und schichtförmiger Verbindungen des Typs $(SiX)_n$ angestellt wurden, werden somit bestätigt.

Als neue Erkenntnis ergibt sich, daß das Absorptionsspektrum der Methoxyderivate im Vergleich zu dem des Dekaphenyl-cyclopentasilans kaum verschoben wird. Dies deutet darauf hin, daß der polymere Zustand von entscheidender Bedeutung für das Auftreten von Farbe ist.

Über weitere Reaktionen und einer weitergehenden Phenylabspaltung am Cyclopentasilan wird demnächst berichtet werden.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie sei für die Unterstützung der Arbeit gedankt. Besonderen Dank schulden wir der Wacker-Chemie, Burghausen, für die kostenlose Überlassung von Diphenyldichlorsilan.

Experimenteller Teil

Darstellung von „B“

8,4 g (1,2 g-Atom) Li werden im Argon-Strom in 1000 ml absol. Tetrahydrofuran geschnitzelt. Nach Zusatz einer katalyt. Menge Hexaphenyldisilan erhitzt man bis zum Rückfluß und tropft innerhalb von 3 Stdn. 152 g (0,6 Mol) Diphenyldichlorsilan ein. Nach Abziehen des Lösungsmittels schüttelt man den Rückstand zwei Tage bei Raumtemp. mit 1000 ml Benzol. Dann wird vom Unlöslichen abfiltriert, die benzol. Lösung eingeeengt und mit heißem Petroläther (*PÄ*) versetzt. Nach dem Abkühlen werden 78 g (72% d. Th.) Rohprodukt erhalten, das durch Umkristallisation aus Essigester gereinigt wird.

$C_{60}H_{50}Si_5$ (911). Ber. C 79,05, H 5,56, Si 15,41.
Gef. C 79,57, H 5,58, Si 15,20.
Molgew. 918.

Darstellung der jodierten Produkte

3,5 g „B“ (0,0026 Mol) werden in einem Bombenrohr mit ca. 5 g (0,026 Mol) gasförmiger HJ umgesetzt. Zur Darstellung der HJ wird eine 57proz. Lösung von HJ auf P_4O_{10} aufgetropft. Zur vollkommenen Reinigung wird die HJ mehrmals im Vak. umkondensiert. Nachdem das Bombenrohr auf Zimmertemp. gebracht wurde, entstand eine klare Lösung. Der Druck im Bombenrohr betrug bei 25° C 7,5 Atm. Um es zu öffnen, wird es auf die Temp. der flüssigen Luft gebracht. Die nicht umgesetzte HJ und das gebildete Benzol werden im Vak. vorsichtig abgezogen.

Es kommt dabei zu einem starken Aufblähen der Substanz. Die Umsetzung erfolgt ohne Auftreten von Nebenprodukten. Die entstandenen Produkte sind weiß und kristallin. Der Einfluß der Reaktionszeit wird in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Die Spaltungsreaktion von $\text{Si}_5\phi_{10}$ mit HJ

| Temp. | Druck | Zeit | %J | Formel |
|-------|-------|-----------|------|---------------------------------------|
| 25 | 7,5 | 1,5 Stdn. | 36,1 | $\text{Si}_5\phi_7\text{J}_3$ |
| 25 | 7,5 | 3 Stdn. | 43,9 | $\text{Si}_5\phi_{6,2}\text{J}_{3,8}$ |
| 25 | 7,5 | 15 Stdn. | 54,8 | $\text{Si}_5\phi_5\text{J}_5$ |
| 25 | 7,5 | 48 Stdn. | 63,1 | $\text{Si}_5\phi_4\text{J}_6$ |
| 25 | 7,5 | 120 Stdn. | 70,6 | $\text{Si}_5\phi_3\text{J}_7$ |
| 25 | 7,5 | 4 Wochen | 77,4 | $\text{Si}_5\phi_2\text{J}_8$ |
| 65 | 20 | 10 Stdn. | 61,6 | $\text{Si}_5\phi_{4,2}\text{J}_{5,8}$ |

Analysendaten:

$\text{Si}_5\phi_7\text{J}_3 = \text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{Si}_5\text{J}_3$. Ber. C 47,55, H 3,29, J 36,1.
Gef. C 47,74, H 3,18, J 35,9.

Zersp. 48—50° C.

$\text{Si}_5\phi_{6,2}\text{J}_{3,8}$. Ber. C 40,58, H 2,82, J 43,87, Si 12,73.
Gef. C 40,11, H 2,98, J 44,15, Si 12,97.

Zersp. 78—80° C.

$\text{Si}_5\phi_5\text{J}_5 = \text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{Si}_5\text{J}_5$ (1160). Ber. C 31,0, H 2,15, J 55,0, Si 12,07.
Gef. C 30,1, H 2,30, J 54,8, Si 12,50.

Zersp. 55—57° C. Molgew. Gef. 1181.

Mit Lauge entwickelbarer Wasserstoff: Ber. Si:H₂ = 1:1.
Gef. Si:H₂ = 1:0,963.

Das IR-Spektrum wurde in Nujol aufgenommen (Perkin Elmer 221) und zeigt folgende Maxima im Bereich von 4000 bis 300 cm⁻¹:

1585 (w), 1478 (m), 1423 (s), 1331 (w), 1300 (w), 1187 (w), 1155 (w),
1091 (m), 1020 (w), 910 (m), 845 (w), 734 (vs), 691 (vs), 674 (s), 458 (m),
403 (m), 333 (w), 308 (vw).

$\text{Si}_5\phi_3\text{J}_7 = \text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Si}_3\text{J}_7$. Ber. C 17,14, H 1,19, Si 11,1, J 70,6.
Gef. C 17,82, H 1,35, Si 10,05, J 69,5.

Mit Lauge entwickelbarer Wasserstoff: Ber. Si:H₂ = 1:1.
Gef. Si:H₂ = 1:0,975.

$\text{Si}_5\phi_2\text{J}_8$. Ber. C 11,0, H 0,78, J 78,2.
Gef. C 11,56, H 0,94, J 77,4.

Darstellung der methoxylierten Produkte

Zur Darstellung der methoxylierten, cyclischen Silane werden die jodierten Produkte mit Methanol umgesetzt. Die Reaktion wird für $\text{Si}_5\phi_5\text{J}_5$ angegeben. 6,3 g (0,0056 Mol) $\text{Si}_5\phi_5\text{J}_5$ werden in 100 ml Benzol gelöst. Unter Eiskühlung werden innerhalb 30 Min. 0,86 g (0,027 Mol) Methanol und 1,47 g (0,027 Mol) Triäthylamin in 29 ml Benzol unter Rühren langsam zugetropft. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird in Benzol aufgenommen, mit *PA*

versetzt und abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. verbleibt meistens ein zähes Öl. Ausb. 3,2 g, d. s. 90% d. Th.

$\text{Si}_5\phi_5(\text{OCH}_3)_5 = \text{C}_{35}\text{H}_{40}\text{O}_5\text{Si}_5$. Ber. C 61,76, H 5,88, Si 20,59, OCH_3 22,80.
Gef. C 61,98, H 5,92, Si 20,72, OCH_3 22,50.

Mit Lauge entwickelbarer Wasserstoff: Ber. Si:H₂ = 1:1.
Gef. Si:H₂ = 1:0,97.

$\text{Si}_5\phi_4(\text{OCH}_3)_6 = \text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{Si}_5$ (645). Ber. C 57,0, H 6,00, Si 21,9, OCH_3 29,3.
Gef. C 57,97, H 6,09, Si 20,7, OCH_3 28,2.
Molgew. Gef. 634.

Mit Lauge entwickelbarer Wasserstoff: Ber. Si:H₂ = 1:1.
Gef. Si:H₂ = 1:0,96.

Die UV-Spektren wurden in Cyclohexan ($c = 10^{-4}$ ml/l) mit einem Beckman DB-Spektralphotometer aufgenommen: λ_{max} : 255 m μ , 205 m μ .

$\text{Si}_5\phi_3(\text{OCH}_3)_7 = \text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_7\text{Si}_5$. Ber. C 51,8, H 6,24, Si 24,2, OCH_3 37,3.
Gef. C 49,3, H 6,12, Si 23,4, OCH_3 36,8.
 λ_{max} : 255 m μ , 209 m μ .

Grignardierung von $\text{Si}_5\phi_5\text{J}_5$

Eine benzol. Lösung von $\text{Si}_5\phi_5\text{J}_5$ wird langsam zu einer CH_3MgJ -Lösung in Äther unter Rühren und Rückfluß zugetropft. Nach Beendigung des Eintropfens werden die Lösungsmittel bei Normaldruck abgezogen und der feste Rückstand 8 Stdn. im Ölbad auf 180° C erhitzt. Nach dem Abkühlen vorsichtige Hydrolyse mit *n*-HCl unter Eiskühlung. Dabei ist sorgfältig darauf zu achten, daß das Reaktionsgemisch sauer bleibt. Ausäthern, Trocknen und Destillation liefert $\text{HSi}\phi(\text{CH}_3)_2$ in 50—60% Ausbeute, das mit einer Referenzsubstanz, dargestellt nach Benkeser und Foster¹² verglichen und identisch befunden wurde (Sdp.₂₀ 56—58° C, Sdp.₇₆₀ 157° C, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4990$).

Hydrolyse

Das Jod-cyclosilan wird in Benzol gelöst und mit verd. HCl (etwa 0,1*n*) kräftig geschüttelt. Saure Hydrolyse zerstört die vorhandenen Si—Si-Bindungen nicht. Es entsteht ein gelber Niederschlag, der sich an der Benzol/Wasser-Trennfläche ansammelt; er wird abgesaugt und im Vak. getrocknet.

Das resultierende gelbe Pulver ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich, es enthält kein Jod und entwickelt mit Lauge Wasserstoff (prakt. Si:H = 1:1,97, theor. Si:H = 1:2), wobei gleichzeitig die gelbe Farbe und Fluoreszenz vollkommen verschwindet. Die Analyse entspricht den erwarteten Werten (gef. Si 23,9%, C 62,1%; theor. für $\text{Si}_5\phi_5\text{O}_{5/2}$: Si 24,8%, C 63,7%). Das angegebene Fluoreszenz- und Reemissionsspektrum wurde mit einem speziellen Fluoreszenzspektralphotometer gemessen¹³.

¹² R. A. Benkeser und D. J. Foster, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5314 (1952).

¹³ E. Hengge, H. G. Krüger und H. Kubsa, Chemie—Ing.—Techn. **32**, 355 (1960).