

NMR-Untersuchungen und Konfigurationsanalyse an Cyclopentasilanderivaten*

Edwin Hengge*, Dieter Kovar und Herbert P. Söllradl

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Graz,
A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 21. Dezember 1978. Angenommen 3. Januar 1979)

NMR Investigation and Configurational Analysis on Cyclopentasilane Derivates

NMR-data of pentaphenylcyclopentasilane show the configuration of this compound. Nonaphenylcyclopentasilane was prepared as a new compound and shown, that the chemical shift is dependent on the degree of substitution.

(*Keywords: Cleavage of Si—C; Configuration; Cyclosilane derivatives; NMR, cyclosilanes*)

In der Serie der Untersuchungen über Cyclosilane und ihrer Derivate beansprucht der Si-Fünfring unser besonderes Interesse. Gründe dafür sind die besonders günstigen Löslichkeitseigenschaften des Ausgangsmaterials unserer Untersuchungen, des perphenylierten $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$, aber auch der nicht ebene Bau des Ringes ergibt interessante Aspekte. Aus NMR-Resultaten kann das Auftreten einer bestimmten Konfiguration gezeigt werden. Darüber berichtet diese Arbeit.

Dekaphenylcyclopentasilan $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ ist eines der am längsten bekannten Derivate eines Cyclosilans. Es entsteht bei der Reaktion von Diphenyldichlorsilan mit Alkalimetallen neben dem gleichzeitig auftretenden Si_4Ph_8 und $\text{Si}_6\text{Ph}_{12}$. Die Trennung der einzelnen Ringverbindungen gelingt über verschiedene Löslichkeitseigenschaften. $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ erweist sich als besonders leicht löslich in Benzol im Vergleich zum Vier- und Sechsring¹.

Bereits vor einiger Zeit konnten wir zeigen, daß die Siliciumphenylbindung mit Halogenwasserstoffen gespalten werden kann. Die dabei entstehenden halogenierten Cyclosilane sind für weitere Unter-

* Herrn Prof. Dr. O. E. Polansky zum Geburtstag gewidmet.

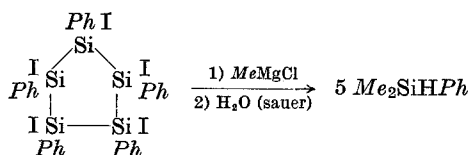
suchungen gut geeignet. So entsteht aus $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ mit Bromwasserstoff das vollbromierte Cyclopentasilan $\text{Si}_5\text{Br}_{10}$. Mit Hilfe von LiAlH_4 war es möglich, daraus den ersten cyclischen Siliciumwasserstoff Si_5H_{10} herzustellen². Mit Jodwasserstoff dagegen reagiert $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ nur unvollständig. Wie in einer ausführlichen präparativen Arbeit gezeigt werden konnte³, reagieren lediglich die Hälfte der Phenylgruppen mit Jodwasserstoff unter Ausbildung von Silicium—Jod-Bindungen. Längere Reaktionszeiten oder drastischere Reaktionsbedingungen führen lediglich zu einer Ringspaltung. Es ist jedoch möglich, durch milde Reaktionsbedingungen bzw. kurze Reaktionszeiten auch Substitutionsprodukte zu erhalten, in denen weniger als fünf Phenylgruppen ausgetauscht werden. Es entsteht dabei ein Reaktionsgemisch verschieden stark jodierter Produkte, dessen Auftrennung außerordentlich mühsam ist und in präparativen Mengen nicht gelingt.

Aus $\text{Si}_5\text{Ph}_5\text{I}_5$ läßt sich (mit LiAlH_4) $\text{Si}_5\text{Ph}_5\text{H}_5$ herstellen. Auch aus den bei kurzer Umsetzung erhaltenen schwach jodierten Produkten lassen sich die entsprechenden Wasserstoffverbindungen mit LiAlH_4 darstellen, jedoch gelingt auch hier die Auftrennung der einzelnen, verschieden stark hydrierten Produkte nur sehr unvollständig.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt für das vollhydrierte Produkt Si_5H_{10} ein scharfes Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3,49$ ppm. Sowohl aus spektralphotometrischen Untersuchungen⁴, wie auch aus Elektronenbeugungsmessungen⁵ konnte gezeigt werden, daß Si_5H_{10} nicht eben gebaut ist, es scheint eine starke Pseudorotation vorzuliegen, so daß es zu einer Singulett-Bildung kommt. Die Verhältnisse sind ähnlich denen beim Cyclopentan. Da auch der vollphenylierte Ring nach Röntgenstrukturuntersuchungen in ähnlich gewinkelter Anordnung vorliegt, ist sicher anzunehmen, daß ein teilsubstituiertes Produkt $\text{Si}_5\text{Ph}_5\text{H}_5$ gewinkelt ist. Das Protonensignal dieses Produktes zeigt neben einer starken Verschiebung auf $\delta = 4,85$ ppm eine Aufspaltung in zwei Singuletts im Verhältnis 2:3. Das intensivere Signal ist dabei zu höherem Feld verschoben⁶.

Theoretische Überlegungen ergeben, daß bei teilweiser Abspaltung der Phenylgruppen und Ersatz durch Wasserstoffatome verschiedene Konfigurationen auftreten können. Rein theoretisch sind für ein Substitutionsprodukt $\text{Si}_5\text{Ph}_5\text{H}_5$ sieben verschiedene Stellungsisomere möglich, ohne die räumliche Anordnung zu berücksichtigen. Da jedoch auf Grund von sterischen und elektronischen Einflüssen bei der Substitution immer jene Konfigurationen vorliegen werden, die am wenigsten geminale Wasserstoffatome tragen, ist für dieses Produkt zu erwarten, daß an jedem Siliciumatom ein Wasserstoff und ein Phenyl gebunden ist. Dies läßt sich auch unmittelbar chemisch zeigen. *Grignard*-Verbindungen sind in der Lage, SiSi-Bindungen zu spalten.

Speziell an Cyclosilanen erfolgt diese Spaltung leicht und es entstehen Monosilanderivate. Die Spaltung des Produktes $\text{Si}_5\text{Ph}_5\text{I}_5$ ergibt in großer Ausbeute Dimethylphenylsilan:



Dies bedeutet, daß nach Substitution des Jods durch die Methylgruppe eine Spaltung der SiSi-Bindung eintritt und über einer eventuell zwischenzeitlich auftretenden Silicium—Magnesium-Verbindung nach saurer Hydrolyse pro Silicium ein Wasserstoff und eine weitere Methylgruppe gebunden wird. Die hohe Ausbeute von Dimethylphenylsilan zeigt, daß ursprünglich an jedem Siliciumatom eine Phenylgruppe und ein Halogen vorhanden war, d. h. ein 1,2,3,4,5-Pentaphenylcyclopentasilan vorliegt.

Die Aufspaltung des ^1H -NMR-Signals im Verhältnis 2:3 zeigt, daß zwei verschiedene Stellungen der Wasserstoffatome vorliegen müssen. Für ein 1,2,3,4,5-Substitutionsprodukt sind vier verschiedene räumliche Anordnungen in einem Fünfring denkbar.

Ähnliche Aufspaltungen sind auch bei cyclischen Kohlenstoffverbindungen bekannt. In einem 3,4,5-Trihydroxycyclopenten zeigt sich, daß vicinale OH-Gruppen, die in *trans*-Stellung stehen, das beobachtete Signal weniger abschirmen und dieses daher bei tieferem Feld aufscheint. Vicinale OH-Gruppen in *cis*-Stellung schirmen dagegen sehr

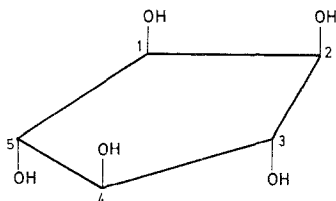


Abb. 1. 1,2,4/3,5-Cyclopentanpentol

stark ab, das Signal liegt bei höherem Feld. Die Signale der Wasserstoffatome zeigen ein umgekehrtes Verhalten, da der Abschirmungseffekt der Hydroxylgruppe größer ist als der des Protons⁷. Übertragbar sind diese Verhältnisse auch auf das 1,2,4/3,5-Cyclopentanpentol (Abb. 1). Die OH-Gruppe von C¹ und C² hat ein vicinales OH in *cis*- und

eines in *trans*-Stellung. Die OH-Gruppe von C³, C⁴, C⁵ hat beide vicinale OH-Gruppen in *trans*-Stellung. Man wird sich also ein gemeinsames Signal für C¹ und C² und ein gemeinsames Signal für C³, C⁴ und C⁵ erwarten. Experimentell ist dieses Verhalten auch tatsächlich gefunden worden⁸, während Derivate mit anderen Substitutionsmustern andere Signale ergeben.

Vergleicht man diese Resultate mit dem hier vorliegenden Pentaphenylcyclopentasilan, so läßt sich leicht erkennen, daß auch hier zwei Wasserstoffatome anders gebunden sein müssen als drei Wasserstoffatome, d. h. also eine Form analog zum 1,2,4/3,5-Cyclopentanpentol vorliegen muß. Wie in Abb. 2 gezeigt ist, muß der Wasserstoff am Si³,

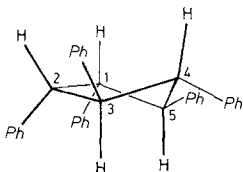


Abb. 2. Pentaphenylcyclopentasilan

Si⁴ und Si⁵ in Nachbarschaft zwei Phenylgruppen in *cis*-Stellung haben, während der Wasserstoff an Si¹ und Si² in Nachbarschaft eine Phenylgruppe in *cis*- und eine in *trans*-Stellung aufweist. Eine solche Anordnung würde das Integralverhältnis 2:3 erklären. Daß der Unterschied der chemischen Verschiebung geringer als bei den Kohlenstoffverbindungen ist, kann seine Ursache in längeren SiSi- und SiC-Bindungsabständen haben.

Es ist in diesem Zusammenhang erwähnenswert, daß der halbhydrierte, halbphenylierte Si₆-Ring Si₆Ph₆H₆ erwartungsgemäß nur ein Singulett im ¹H-NMR-Spektrum zeigt⁹. Dies kann einer Konfiguration mit nur axialen Protonen und sechs äquatorialen Phenylgruppen entsprechen, da eine schnelle Konformationsänderung durch die Größe der Phenylgruppen sehr unwahrscheinlich ist. Eine solche wäre aber notwendig, wenn eine γ -Konfiguration mit drei axialen und drei äquatoralem H-Atom vorläge, deren erwartungsgemäßes Dublett durch schnelle Konformationsänderung zu einem Singulett kollabieren könnte.

Da sich, wie gezeigt, die chemische Verschiebung eines penta-substituierten Produktes deutlich vom vollhydrierten Produkt Si₅H₁₀ unterscheidet, erschien es interessant, diese auch bei geringer Wasserstoffsubstitution weiter zu verfolgen. Für ein Nona-phenylcyclopenta-

silan, ein Produkt mit nur einem Wasserstoffatom müßte die chemische Verschiebung bei besonders niedriger Feldstärke liegen und außerdem wieder ein klares Singulett zeigen. Wir versuchten daher die Substanz, die noch unbekannt war, präparativ darzustellen. Erste Versuche, mittels einer kurzen Reaktionszeit aus $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ mit Jodwasserstoff ein Monosubstitutionsprodukt zu isolieren, schlugen fehl, da sich eine Mischung verschieden hoch substituierter Produkte bildet, deren Auf-

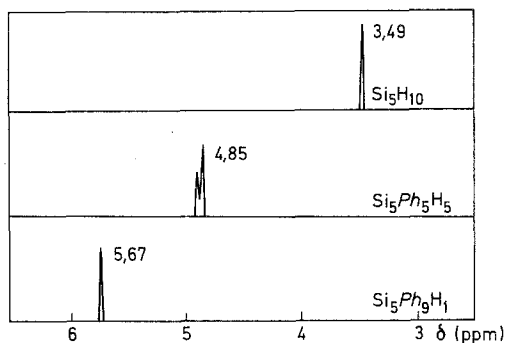
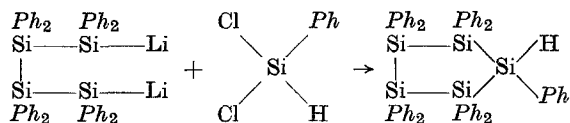


Abb. 3. ^1H -NMR-Spektren von Cyclopentasilan und Derivaten

trennung nicht gelang. Wir versuchten daher, eine gezielte Synthese durchzuführen und benutzten eine bekannte Ringerweiterungsreaktion. Der Vierring Si_4Ph_8 läßt sich bekanntlich mit Lithium zu einem Dilithium-Produkt aufspalten, das mit einem Dichlorsilan zum Fünfring weiter reagiert:



Beim Einsatz eines Monophenyldichlorsilans müßte sich die gesuchte Verbindung bilden. Dies gelang auch, jedoch treten auch hier eine Reihe von weiteren Reaktionsprodukten auf, u. a. wird das Ausgangsmaterial Si_4Ph_8 in großer Menge zurückgebildet, auch $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ läßt sich im Reaktionsprodukt finden. Trotzdem gelang die Auftrennung mit Hilfe der Liquidchromatographie unter Verwendung eines *n*-Heptan/Toluolgemisches. Die detaillierten Angaben für diese Trennung sind im experimentellen Teil wiedergegeben.

Die gereinigte Verbindung zeigte schließlich eine chemische Verschiebung von $\delta = 5,67$ bezüglich des Protons am Silicium. Wie in Abb. 3 gezeigt ist, verschiebt sich somit erwartungsgemäß das Signal weiter zu niederem Feld. Die Methode scheint daher geeignet zu sein, auf Grund der chemischen Verschiebung den Substitutionsgrad an cyclischen Si_5 -Derivaten festzustellen. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, daß bei der Abspaltungsreaktion von $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ mit HI nur eine Konfiguration von $\text{Si}_5\text{Ph}_5\text{I}_5$, die sterisch wahrscheinlichste, entsteht.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, sei für Unterstützung dieser Arbeit, der Fa. Wacker-Chemie, Burghausen, für die Überlassung von Silanderivaten gedankt.

Experimenteller Teil

Pentajodopentaphenylcyclopentasilan, $\text{Si}_5\text{Ph}_5\text{I}_5$

Ein Bombenrohr mit angeblasener Schliffhülse wird mehrmals evakuiert und mit Stickstoff gespült. Dann werden 5 g $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ ($= 5,4 \cdot 10^{-2}$ mol) eingefüllt, das Bombenrohr wird evakuiert und reines trockenes HI, das aus 20 g 57%iger Lösung entstanden ist ($= 8,9 \cdot 10^{-2}$ mol HI) aufkondensiert. Das Bombenrohr wird abgeschmolzen und gewogen und somit die einkondensierte Menge HI bestimmt.

Als Reaktionsbeginn wird der Zeitpunkt der Entfernung der flüssigen Luft herangezogen. Man läßt den Inhalt 3 Tage bei $18 \pm 1^\circ\text{C}$ reagieren. Beim Anwärmen des Bombenrohres auf diese Temperatur (ungefähr 10—15 min) löst sich $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ zu einer klaren Lösung.

Der Endpunkt wird mit dem Eintauchen des Bombenrohres in flüssige Luft festgesetzt. Das Bombenrohr wird so geöffnet, daß ein kleiner Überdruck von HI vorhanden ist und wird im N_2 -Gegenstrom an die Vakuuapparatur angeschmolzen. Das überschüssige HI wird umkondensiert und gewogen. Aus der Differenz von einkondensiertem und überschüssigem HI kann man auf den Jodierungsgrad schließen, was bei geringen Ansatzmengen auf Grund des Wägefahlers nicht sehr genaue Resultate liefert. Das abgespaltene Benzol als Maß für die Bestimmung des Jodierungsgrades zu verwenden ist ebenfalls nicht geeignet, da sich die Substanz stark aufbläht und Benzol nicht vollständig abkondensiert werden kann. Um das jodierte Produkt aus dem Bombenrohr zu lösen, werden ungefähr 20 ml Benzol in das Bombenrohr einkondensiert und die Lösung in einem mit N_2 gespülten Kolben geleert. Nachdem das Benzol abkondensiert ist, bleibt ein festes weißes Produkt zurück.

Schmelzpunkt: beginnt bei 76°C zu sintern, schmilzt bei 85°C .

Analyse: Ber. C 31,05, H 2,17, J 54,6.
Gef. C 30,79, H 2,38, J 53,2.

Bei kürzeren Reaktionszeiten und einem 100%igem Überschuß von HI ergeben sich bei 18°C tiefere Substitutionsgrade. Die analytischen Ergebnisse sind in Abb. 4 graphisch dargestellt. Man erkennt, daß der Substitutionsgrad 4 (bez. Jod) sehr schnell erreicht wird, eine 5. Phenylgruppe wird bereits langsamer ausgetauscht. Die Reaktion ist dann praktisch zu Ende, ein weiterer Austausch ist nur sehr langsam, innerhalb von Wochen möglich, jedoch treten dann bereits Sekundärreaktionen wie Ringspaltung ein.

Nonaphenylcyclopentasilan

20,0 g (27,5 mmol) Si_4Ph_8 werden mit 0,38 g (55,0 mmol) Lithiumdraht unter Argon in 170 ml absol. *THF* unter Rühren gespalten. Die dunkelrote Lösung wird filtriert und unter Rühren zu einer Lösung von 4,9 g (27,5 mmol) HSiCl_2Ph in 1000 ml *THF* absol. getropft. Sobald sich die Lösung nicht mehr entfärbt, wird mit schwefelsaurem, O_2 -freien Wasser hydrolysiert, der Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Es bleiben 20,1 g eines schaumartigen Feststoffes zurück. Kristallisationsversuche waren ebensowenig zielführend wie eine Sublimation. Zur Reindarstellung wurde mit Erfolg die Liquidchromatographie eingesetzt.

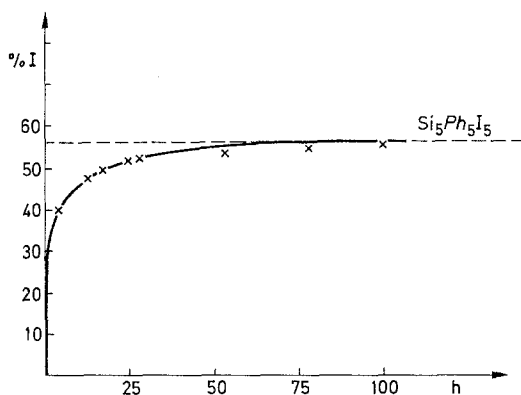


Abb. 4. Reaktionsverlauf der Phenylabspaltung mit HI

In einem Waters HPLC-System mit UV-Detektor (Model 440 Absorbance Dedector) bei 313 nm wurde in *n*-Heptan/Toluol (15–30%) als Laufmittel mit Modell 660 Solvent Programmer Kurve 10 während 10 min auf einer Knauer Si 100-Trennsäule bei einem Fluß von 2 ml/min 10 ml einer etwa 5%igen Lösung in Toluol aufgegeben. Es zeigt sich, daß ein Gemisch aus 12 Produkten, die im UV bei 313 nm absorbieren, vorliegt. Davon konnte Si_4Ph_8 , $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ und das gewünschte Produkt isoliert werden.

Zur präparativen Trennung wurden selbstgebaute Si 100-Säulen mit einem Gemisch aus *n*-Heptan/Toluol (25%) verwendet. So konnte die gesuchte Substanz, die ein relativ kleines Retentionsvolumen hat, von den übrigen Substanzen abgetrennt werden. Die Substanzen mit größerem Retentionsvolumen wurden durch Erhöhen des Toluolanteils auf 50% gemeinsam eluiert. Bevor die Säule wieder benutzt wurde, war eine neuerliche Äquilibrierung nötig. Bei dieser halbautomatischen Trennung konnte durch 25 Einspritzungen (je 200 μl 10% Lösung in Toluol, 6,0 ml Fluß) soviel Substanz gewonnen werden, daß die physikalischen Eigenschaften bestimmt werden konnten. Fp: 215–220 °C (unkorr.). Subl.: 220°/0,001 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 5,67$ ppm, Si—H; $\delta = 7,1$ –7,8, Ph.

IR (Nujol): 2080 cm^{-1} , $\nu = \text{Si—H}$; 790 cm^{-1} , $\delta = \text{Si—H}$.

Literatur

- ¹ *F. S. Kipping* und *J. E. Sands*, *J. Chem. Soc.* **119**, 830 (1921).
- ² *E. Hengge* und *G. Bauer*, *Angew. Chem.* **85**, 304 (1973); *Mh. Chem.* **106**, 503 (1975).
- ³ *E. Hengge* und *H. Marketz*, *Mh. Chem.* **100**, 890 (1969); **101**, 528 (1970).
- ⁴ *F. Höfler*, *G. Bauer* und *E. Hengge*, *Spektrochim. Acta* **32 A**, 1435 (1976).
- ⁵ *Z. Smith*, *H. M. Seip*, *E. Hengge* und *G. Bauer*, *Scand. Chim. Acta* **30 A**, 697 (1976).
- ⁶ Diplomarbeit *D. Kovar*, Technische Universität Graz 1975; Dissertation *W. Günther*, Universität Köln 1976.
- ⁷ *F. G. Cocu*, *G. Walczunowicz*, *L. Bors* und *Th. Pasternak*, *Helv. Chim. Acta* **53**, 1511 (1970).
- ⁸ *F. Walczunowicz*, *L. Bors* und *F. Cocu*, *Helv. Chim. Acta* **53**, 2289 (1970).
- ⁹ *E. Hengge* und *F. Lunzer*, *Mh. Chem.* **107**, 371 (1976).