

Zur Darstellung sechsgliedriger Cyclosilane mit einem Heteroatom*

Edwin Hengge* und Harald Stüger

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

(Eingegangen 14. Mai 1980. Angenommen 21. Mai 1980)

Preparation of Sixmembered Cyclosilanes with One Heteroatom

In the nearly unknown class of cyclosilanes with one heteroatom, decaphenyl-oxa-cyclohexasilane was prepared for the first time by removing of water. The diol was prepared by hydrolysis of the corresponding 1,5-dichloro-compound. Cyclisation was not successful with 1,5-Di(ethylamine)decaphenyl-pentasilane, which was prepared also for the first time. Spectroscopic data were determined of all synthesized compounds.

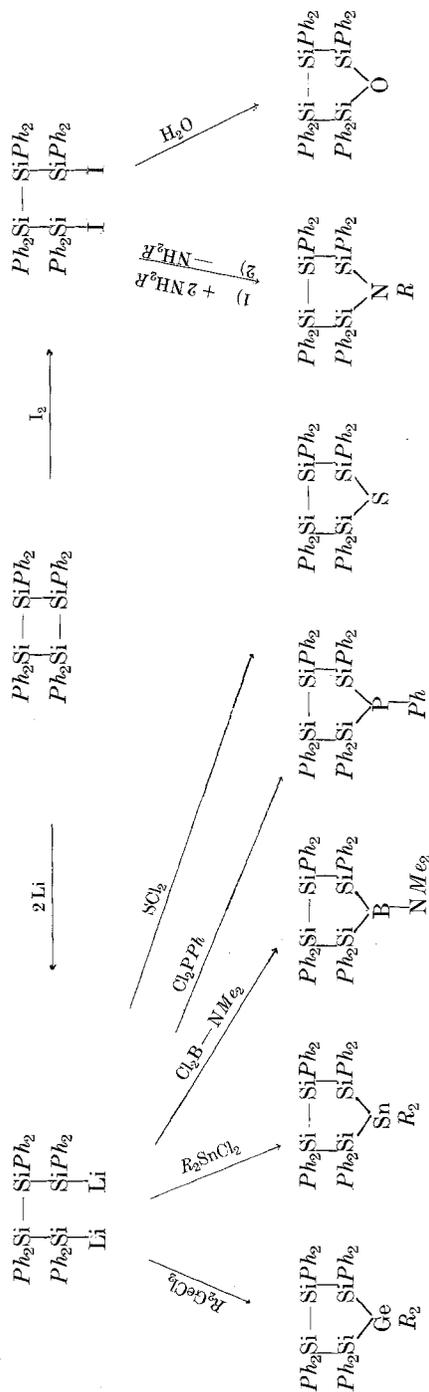
(Keywords: Heterocyclic silanes; Pentasilane derivatives)

Einleitung

Die Klasse der sechsgliedrigen Cyclosilane mit einem Heteroatom und fünf kumuliert angeordneten Si-Atomen war bisher fast völlig unbekannt. Lediglich *Carberry* und *Domback* isolierten durch eine *Wurtz*-ähnliche Synthese aus Dimethyldichlorsilan und Dimethyldichlorgerman ein permethyliertes 1-Germacyclohexasilan in geringer Ausbeute¹.

In früheren Arbeiten beschäftigten wir uns mit ähnlichen fünf-gliedrigen Heterocyclen des Typs $\text{Si}_4\text{Ph}_8\text{X}$ mit $\text{X} = \text{—O—}$, —NR— , —PR— , $\text{—GeR}_2\text{—}$, $\text{—SnR}_2\text{—}$, —S— und $\text{—B(NR}_2\text{)—}$. Sie entstehen aus dem isocyclischen Vierring Si_4Ph_8 . Dieser Ring ist, wenn phenyl-substituiert, weitgehend stabil. Durch lang bekannte Aufspaltungsreaktionen läßt sich ein α,ω -Dilithiumderivat², aber auch ein Di-iodderivat³ herstellen, das mit geeigneten Reagenzien zu den erwähnten heterocyclischen Silanen führt⁴⁻⁶ (s. Formelschema).

* Herrn Prof. Dr. G. Zigeuner zum 60. Geburtstag gewidmet.



Wir versuchten nun eine ähnliche Reaktion, ausgehend vom perphenylierten Fünfring $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$, um zur gesuchten Klasse der sechsgliedrigen Cyclosilane mit einem Heteroatom zu kommen.

Ergebnisse und Diskussion

Im Gegensatz zum Vierring ist der Fünfring infolge der fehlenden Ringspannung weit stabiler gegenüber Ringspaltungsreaktionen. Mit Lithium oder anderen Alkalimetallen, bzw. Na/K-Legierung tritt nach längerem Kochen in *THF* zwar eine Ringspaltung ein, jedoch werden dabei mehr als eine SiSi-Bindung pro Molekül gespalten und es entstehen Oligosilane unterschiedlicher Kettenlänge. Eine gezielte Spaltung zu α,ω -Dilithodekaphenylpentasilan konnte nicht erreicht werden. Offensichtlich wird beim Vierring durch die vorhandene Ringspannung die Spaltung der ersten SiSi-Bindung erleichtert und bei den möglichen milden Reaktionsbedingungen (Zimmertemperatur) weitere Abbaureaktionen hintangehalten. Beim Fünfring müssen die Bedingungen so gewählt werden, daß sterisch nicht gespannte SiSi-Bindungen gespalten werden können. Dabei werden natürlich dann weitere SiSi-Bindungen im Molekül angegriffen.

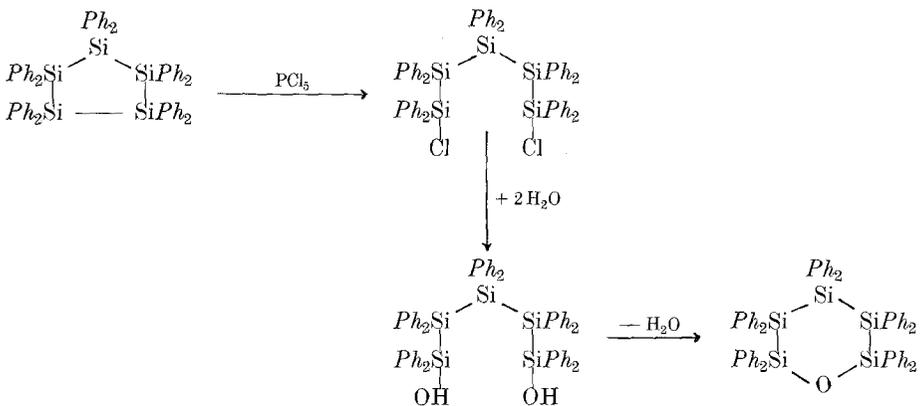
Versucht man die Spaltung mit elementarem Chlor oder Brom, treten ebenfalls bevorzugt kurze Bruchstücke auf. Nach *Gilman*⁷ ist eine Spaltung mit anderen chlorierenden Reagenzien wie PCl_5 zum gesuchten 1,5-Dichlorodekaphenylpentasilan jedoch möglich, die Verbindung wurde allerdings noch nicht eingehend charakterisiert.

Die Ausbeute ist bei der Reaktion stark von den Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur und Zeit) abhängig. Man erhält eine optimale Ausbeute von 86% bei Verwendung von siedendem 1,1,2,2-Tetrachlorethan als Lösungsmittel nach kurzer Reaktionszeit, jedoch ist ein leichter Überschuß an PCl_5 erforderlich. Über Aufarbeitung und spektrale Charakterisierung siehe experimenteller Teil.

Während beim $\text{Si}_4\text{Ph}_8\text{Cl}_2$ die Reaktion mit Wasser sofort über ein nicht stabiles Diol zum sauerstoffhaltigen Heterocyclosilan $\text{Si}_4\text{Ph}_8\text{O}$ führt, erfolgt die Reaktion von 1,5-Dichlorodekaphenylpentasilan mit Wasser zu einem Diol, das sich als überraschend stabil erweist und isolierbar ist⁸. Es entsteht in einer Ausbeute von 95% nach Umkristallisieren aus Benzol/Petroether. Das IR-Spektrum zeigt neben den Phenyl- und Gerüstschwingungen eine Bande bei 3580 cm^{-1} , die man einer OH-Schwingung zuordnen kann und eine Bande bei 800 cm^{-1} , die einer Si—O-Schwingung entspricht. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind ein Multiplett bei $\delta = 6,8\text{—}7,4\text{ ppm}$ (Phenylgruppen) und ein Singulett bei $\delta = 1,54\text{ ppm}$ zu sehen. Das Singulett verschwindet bei D_2O -Austausch, ein Umstand, der auf ein OH-Signal hinweist. Das Integrationsverhältnis beträgt 1:25 (theor. 1:25). Zusammen mit den

weiteren Daten im experimentellen Teil kann die Struktur als 1,5-Dihydroxidekaphenylpentasilan als gesichert angenommen werden.

Die erwünschte Ringschlußreaktion zum sauerstoffhaltigen Heterocyclus tritt offenbar im Falle des Pentasilangerüstes nicht spontan ein. Wir versuchten daher, die Wasserabspaltung durch Erhitzen im Vakuum zu erreichen und verfolgten das Geschehen im NMR-Spektrum an Hand des OH-Signals, das mit der Wasserabspaltung kleiner werden müßte, um schließlich ganz zu verschwinden. Bei 200 °C im Diffusionspumpenvakuum tritt nach 48 h ein Signalverhältnis zu dem Phenylmultipllett von 1:48 auf, nach 96 h 1:60. Nach 160 h kann kein Signal mehr gesehen werden. Das entstandene Produkt konnte aus Benzol/Petrolether umkristallisiert werden. Im IR-Spektrum sind die Banden bei 3580 und 800 cm^{-1} verschwunden; dafür zeigen sich zwei neue Banden bei 990 und 640 cm^{-1} , die als ν_{as} und ν_{s} SiOSi-Banden zu identifizieren sind.

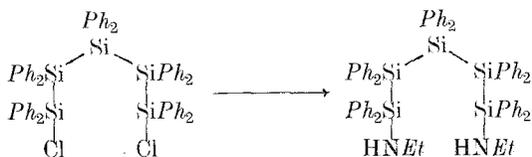


Die so hergestellte Substanz mit der Bruttoformel $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}\text{O}$ konnte der gesuchte neue Heterocyclus, aber auch ein lineares Polymeres sein. Die gute Löslichkeit der Verbindung und die Molekulargewichtsbestimmungen ergeben, daß es sich tatsächlich um den gesuchten Cyclus handelt. Die spektroskopischen Ergebnisse stehen damit im Einklang.

Aus der Chemie der ein Heteroatom enthaltenden Cyclopentasilane war uns bekannt, daß der Ringschluß aus dem Diol spontan und schnell erfolgt, die Herstellung des entsprechenden stickstoffhaltigen Ringes aus dem Diamin unter Abspaltung von Amin jedoch starkes Erhitzen im Vakuum erforderte. Da bei der jetzt untersuchten Gruppe der sechsgliedrigen Cyclosilane die Bildungstendenz deutlich geringer zu sein scheint und bereits für die Wasserabspaltung hohe Temperaturen im Vakuum erforderlich waren, erscheint die Bildung des entsprechen-

den N-haltigen sechsgliedrigen Ringes noch kleiner und damit überhaupt fraglich zu sein.

Zur Klärung dieser Frage synthetisierten wir das entsprechende Diamin durch Reaktion von 1,5-Dichlorodekaphenylpentasilan mit Ethylamin. Vorversuche zeigten, daß die Gegenwart eines Protonenakzeptors wenig Einfluß auf die Ausbeute hat, so daß darauf verzichtet wurde und lediglich mit einem Überschuß an Ethylamin gearbeitet wurde:



Es wurde daher lediglich Ethylamin in eine benzolische Lösung von 1,5-Dichlorodekaphenylpentasilan eingeleitet und, wie im experimentellen Teil beschrieben, aufgearbeitet. Die Charakterisierung des entstandenen 1,5-Di(ethylamino)-dekaphenylpentasilans erfolgte durch Analyse, Molekulargewicht, IR- und *Ramanspektrum*. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist das typische Phenylmultipllett bei $\delta = 6,8-7,5$ ppm zu sehen, sowie die Signale der Ethylaminogruppe. Dies sind ein Triplett bei $\delta = 1,2$ ppm und ein Quintett bei $\delta = 3,5$ ppm. Ein schwaches Signal der NH-Protonen ist stark lösungsmittelabhängig, $\delta = 2$ ppm in CDCl_3 und verschwindet bei D_2O -Austausch. Das Integrationsverhältnis Phenyl:Ethyl = 5:1 entspricht der gewünschten Verbindung. Kondensationsversuche bei 200°C im Vakuum ergaben, daß nach 140 h die zu erwartende Änderung des Integrationsverhältnisses auf 10:1 für eine cyclische Verbindung und ein Verschwinden des NH-Protonensignals nicht eintritt. Mit Fortdauer des Erhitzens zeigen sich im Bereich der Ethylprotonen zuerst 4 und schließlich 5 Multipletts, was auf eine langsame Zersetzung der Substanz schließen läßt. Nach Umkristallisieren des Reaktionsproduktes erhielten wir etwa 60% der ursprünglichen Substanz (charakterisiert aus Schmelzpunkt, NMR- und IR-Spektrum) wieder zurück, der Rest scheint zu kürzeren Bruchstücken gespalten zu sein.

Somit bestätigt sich die Vermutung, daß die Bildung eines N-haltigen perphenylierten sechsgliedrigen Cyclosilans auf diesem Weg nicht möglich ist. Allgemein ergibt sich aus der vorliegenden Arbeit die Tatsache, daß sich sechsgliedrige perphenylierte Cyclosilane sehr schwer bilden. Dies entspricht auch dem Ergebnis bei der Synthese der isocyclischen Silane, wo der sechsgliedrige Ring bei der *Wurtz*-analogen Synthese aus Dichlordiphenylsilan gegenüber dem fünf- und viergliedrigen Ring außerordentlich benachteiligt ist und nur in sehr

geringer Ausbeute entsteht. Die Gründe dürften sterischer Natur sein und auf die Anwesenheit der Phenylgruppen zurückzuführen sein, da z. B. der permethylisierte Si_6 -Ring wesentlich leichter gebildet wird.

Die Autoren danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für personelle und apparative Mittel im Rahmen eines Forschungsprojektes und der Fa. Wacker Chemie GmbH, Burghausen, für die Überlassung von Silanderivaten.

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden unter Feuchtigkeits- und Luftausschluß durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet.

Dekaphenylcyclopentasilan: $\text{C}_{60}\text{H}_{50}\text{Si}_5$

Die Darstellung erfolgte nach bekannten Literaturvorschriften⁷.

1,5-Dichlordekaphenylpentasilan: $\text{C}_{60}\text{H}_{50}\text{Si}_5\text{Cl}_2$

20 g (0,022 mol) Dekaphenylcyclopentasilan und 5 g (0,024 mol) Phosphor-pentachlorid werden in 100 ml 1,1,2,2-Tetrachlorethan suspendiert. Die bei 80 °C lösliche Suspension wird dann 15 min am Rückfluß gekocht und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur abgezogen. Der Rückstand, ein leicht gelbliches Öl, wird dann in möglichst wenig siedendem Benzol gelöst und solange heißer Petrolether zugegeben, bis sich die Lösung zu trüben beginnt. Dann wird zum Kristallisieren über Nacht stehengelassen. Es wurden 18,5 g (90% Ausbeute) farblose Kristalle erhalten, die einen beim nochmaligen Umkristallisieren konstanten Schmelzpunkt von 177 °C aufwiesen.

Molekulargewicht: theor. 981, gef. 981.

Analyse: Ber. Si 14,27, C 73,39, H 5,10, Cl 7,24.

Gef. Si 14,31, C 73,01, H 5,22, Cl 7,25.

¹H-NMR: Phenylmultiplett $\delta = 6,1\text{--}6,8$ ppm.

IR- und Ramanspektrum: siehe Tab. 1.

1,5-Dihydroxiddekaphenylpentasilan: $\text{C}_{60}\text{H}_{52}\text{Si}_5\text{O}_2$

Zu einer Lösung von 10 g (0,01 mol) 1,5-Dichlor-dekaphenylpentasilan in 100 ml THF werden 30 ml 1N-HCl gegeben. Das zweiphasige Reaktionsgemisch wird dann über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt. Anschließend trennt man die wäßrige und die organische Phase durch mehrmaliges Ausschütteln mit Diethylether und trocknet die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat. Dann wird das Lösungsmittel abgezogen und das zurückgebliebene Öl in wenig heißem Benzol gelöst. Die Ausfällung des Reaktionsproduktes erfolgt durch Zugabe von heißem Petrolether bis zur Trübung und Abkühlung. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol/Petrolether erhält man 8,9 g (Ausbeute 95%) einer weißen kristallinen Substanz mit einem Schmelzpunkt von 168—170 °C.

Molekulargewicht: theor. 944, gef. 932.

Analyse: Ber. Si 14,86, C 77,21, H 5,54.

Gef. Si 14,14, C 77,08, H 5,85.

$^1\text{H-NMR}$: Phenylmultiplett $\delta = 6,8\text{--}7,4$ ppm; Singulett (OH) $\delta = 1,54$ ppm; Integrationsverhältnis 25:1.

IR- und *Ramanspektrum*: siehe Tab. 1.

Dekaphenyl-oxa-cyclohexasilan: $\text{C}_{60}\text{H}_{50}\text{Si}_5\text{O}$

5 g (0,005 mol) 1,5-Dihydroxi-dekaphenylpentasilan werden im Feinvakuum einer Quecksilberdiffusionspumpe auf 200°C erhitzt, wobei eine heftige Gasentwicklung zu beobachten ist. Mit Fortdauer der Reaktion beginnt die Schmelze langsam zu erstarren und auch die Gasentwicklung hört auf. Die Reaktionszeit beträgt insgesamt 160 h, dann war im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das OH-Signal verschwunden. Das feste Produkt wurde zweimal aus Benzol/Petrolether umkristallisiert und man erhielt 3,9 g (Ausbeute 85%) farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von $372\text{--}376^\circ\text{C}$.

Tabelle 1. *Schwingungsfrequenzen und ungefähre Zuordnung der dargestellten Verbindungen*

Cl (SiPh ₂) ₅ Cl			HO (SiPh ₂) ₅ OH		
IR: $\bar{\nu}$, cm ⁻¹	Ra: $\bar{\nu}$, cm ⁻¹	ungefähre Zuordnung	IR: $\bar{\nu}$, cm ⁻¹	Ra: $\bar{\nu}$, cm ⁻¹	ungefähre Zuordnung
1189 w		} δ CH	3580 w		} ν OH
1150 w			1182 w		
1100 s	1100 s	} q, q'	1150 w		} δ CH
1095 sh			1090 s	1100 m	
1065 w	1070 w	} δ CH	1060 w		} δ CH
1025 w	1030 sh		1022 w	1030 m	
997 m-w	1000 vs	ν Ring	995 m-w	1000 vs	ν Ring
920 vw	925 w	} γ CH	975 vw		} γ CH
855 w	850 w		915 vw	915 vw	
	750 w		855 w		
730 s	730 w	γ Ring	808 s		ν Si—O
695 s	690 m	r, r'	730 s	735 vw	γ Ring
620 w	620 m	δ Ring	695 s	690 w	r, r'
554 m		} ν Si—Si, ν Si—Cl	618 w	620 w	δ Ring
544 m	550 s		549 m	545 m	} ν Si—Si
525 m			520 m	520 sh	
517 s	515 m-s		481 sh		} t, t'; y, y'
500 m			468 s		
470 s	480 w	450 m	450 w		
455 sh	445 w	430 w	430 w		
440 m	435 w	421 m			
425 m	420 sh	385 m		} u, u'; x, x'	
389 m	395 w	329 m	330 w		
362 m	370 w	305 m-s			
345 m	350 sh	289 m			
270 m	290 w		230 w-m		
	245 m		190 m		
	180 m				

Tabelle 1 (Fortsetzung)

(EtHN)(SiPh ₂) ₅ (NH ₂ Et)			(SiPh ₂) ₅ O			
IR: $\bar{\nu}$, cm ⁻¹	Ra: $\bar{\nu}$, cm ⁻¹	ungefähre Zuordnung	IR: $\bar{\nu}$, cm ⁻¹	Ra: $\bar{\nu}$, cm ⁻¹	ungefähre Zuordnung	
3400 w-m		v NH	1181 w	1190 w	} δ CH	
1185 w	1190 w	} δ CH	1150 w	1155 w		
1150 w	1160 m			1095 s	1100 m	q, q'
1100 s	1095 m	q, q'	1060 w		} δ CH	
1060 w	1060 w	} δ CH	1025 w	1030 m		
1025 w	1025 w			1000 m	995 vs	v Ring
998 w-m	995 vs	v Ring	990 s		ν_{as} Si—O—Si	
970 vw		γ CH	920 vw	915 vw	} γ CH	
935 w-m		v Si—N	850 vw	845 vw		
	920 w	} γ CH	730 s	735 vw	γ -Ring	
855 w	845 w				705 w-m	r, r'
765 w			690 vs	685 w-m		
735 s	735 w-m	γ Ring	645 m		ν_s Si—O—Si	
698 vs	698 vw	} r, r'	615 w	620 m	δ Ring	
	680 w-m			540 m	545 sh	} v Si—Si
620 w	620 w-m	δ Ring	528 vw	525 m		
554 m	550 vs	} v Si—Si	490 m		} t, t'; y, y'	
522 m	520 w			475 s		475 w
485 m-s			461 m			
465 m-s			450 m	445 w		
454 sh			440 w			
422 m	425 w	} t, t'; y, y'	422 m			
389 m				392 m		375 w
370 w				349 m		345 w
345 w	340 w			338 s		
	230 m	} x, x'; u, u'	312 m	305 w		} u, u'; x, x'
	175 m				245 m	
				195 m		

Die Zuordnungen x, x', y, y', u, u', t, t' bedeuten Phenylschwingungen.

Molekulargewicht: theor. 926, gef. 916.

Analyse: Ber. Si 15,14, C 77,70, H 5,43.

Gef. Si 15,34, C 77,51, H 5,57.

¹H-NMR: Phenylmultipllett $\delta = 6,8-7,4$ ppm.

IR- und Ramanspektrum: siehe Tab. 1.

1,5-Di-(ethylamino)-dekaphenylpentasilan: C₆₄H₆₂Si₅N₂

In einem 1 l Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler wurden 5 g (0,005 mol) 1,5-Dichlor-dekaphenylpentasilan in 250 ml Benzol gelöst und in die Lösung 2 h lang kräftig Ethylamin eingeleitet. Bereits nach kurzer Zeit entsteht ein feiner farbloser Niederschlag von

Ethylaminhydrochlorid. Das Reaktionsgemisch wird anschließend über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt und dann kurz aufgekocht, um den Niederschlag in kompakterer Form zu erhalten. Nach Filtration wird vom Filtrat das Lösungsmittel und das überschüssige Ethylamin im Vakuum abgezogen. Das zurückbleibende Öl wird in Benzol gelöst und das Produkt durch Zugabe von heißem Petrolether ausgefällt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol/Petrolether wurden 3,7 g (Ausbeute 74%) farbloser Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 194 °C erhalten.

Molekulargewicht: theor. 998, gef. 1001.

Analyse: Ber. Si 14,03, C 76,95, H 6,21.

Gef. Si 14,21, C 76,41, H 6,22.

¹H-NMR-Spektrum: Phenylmultipllett $\delta = 6,8\text{--}7,5$ ppm; Triplett $\delta = 1,2$ ppm; Quintett $\delta = 3,5$ ppm (Ethyl); Singulett $\delta = 2$ ppm (NH).

IR- und Raman-Spektrum: siehe Tab. 1.

Literatur

- ¹ E. Carberry und B. D. Dombek, J. Organomet. Chem. **22** C, 43 (1970).
- ² H. Gilman, D. J. Peterson, A. W. J. Jarvie und H. J. S. Winkler, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2076 (1960).
- ³ F. S. Kipping, J. Chem. Soc. **123**, 2598 (1923).
- ⁴ E. Hengge und U. Brychcy, Mh. Chem. **97**, 1309 (1966).
- ⁵ E. Hengge und D. Wolfer, J. Organomet. Chem. **66**, 413 (1974).
- ⁶ E. Hengge und D. Wolfer, Angew. Chem. **85**, 304 (1973).
- ⁷ H. Gilman und D. R. Chapman, J. Organomet. Chem. **8**, 451 (1967).
- ⁸ H. Gilman und G. L. Schwabke, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 2693 (1964).