

Zur Reaktion von Permethylcyclosilanen mit Halogenen*

Hans Georg Schuster und Edwin Hengge*

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

(Eingegangen 14. Juli 1983. Angenommen 3. August 1983)

Reactions of Permethylcyclosilanes with Halogen

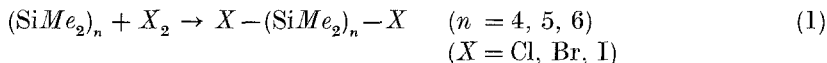
The series of α,ω -diiodopermethylpolysilanes, $I(\text{SiMe}_2)_nI$, ($n = 4-6$) and $X(\text{SiMe}_2)_4X$, ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) has been prepared by the action of halogen on the corresponding cyclic compounds $(\text{SiMe}_2)_n$. The mass spectra, NMR-, IR- and Raman-spectra of these compounds have been recorded.

(Keywords: α,ω -Diiodoligosilane; Halogenmethylpolysilane)

Einleitung

Zur Synthese von ketten- und ringförmigen Silanen sind α,ω -Dihalogenoligosilane geeignete Ausgangsverbindungen, da die Si-Halogenbindungen dieser Verbindungen sowohl für Substitutions- als auch für Kopplungsreaktionen geeignet sind.

Seit nun als Ausgangsmaterial routinemäßig und in befriedigenden Ausbeuten von über 90% für $(\text{SiMe}_2)_6$ ¹ von $(\text{SiMe}_2)_5$ mit 77% und von $(\text{SiMe}_2)_4$ mit ca. 85%² hergestellt werden können, ist der direkte Zugang zu den entsprechenden α,ω -Dihalogenpermethylsilanen durch Spaltung der Cyclosilane mit Chlor, Brom oder Iod möglich geworden:



Derartige Spaltungsreaktionen wurden bereits früher an Dodecathylcyclohexasilan mit Br_2 und Cl_2 durchgeführt, wobei sich durch zusätzliche Abbaureaktion auch kürzere Ketten bildeten, die gaschromatographisch isoliert wurden^{3, 5}. In der vorliegenden Arbeit werden derartige Ringspaltungsreaktionen am kleinen Ring $(\text{SiMe}_2)_4$ versucht

* Herrn Prof. Dr. Josef Schurz zum 60. Geburtstag gewidmet.

und wesentlich verbesserte Ausbeuten an $X(\text{SiMe}_2)_4X$, ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), erhalten. Weiters wurden erstmalig Spaltungsreaktionen mit Iod durchgeführt. Diese mildere Spaltung führt zu den Verbindungen $\text{I}(\text{SiMe}_2)_n\text{I}$, $n = 4, 5, 6$, ohne daß dabei wesentliche Mengen an Nebenprodukten auftreten, wodurch komplizierte Reinigungsoperationen entfallen können.

Allgemein zeigte sich, daß die Spaltungsreaktionen an kleinen Ringen zu besseren Ausbeuten führt. Offensichtlich spielt die Stabilität der gebildeten Kette eine wichtige Rolle, kürzere Ketten ($n = 4$) scheinen stabiler zu sein als längere ($n = 6$).

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt, die verwendeten Apparaturen mehrmals evakuiert und mit trockenem Stickstoff belüftet. Lösungsmittel wurden durch Kochen mit entsprechenden Trockenmitteln unter Schutzgas von Feuchtigkeitsspurenbefreit.

Die als Ausgangsmaterialien benützten Permethylocyclosilane wurden zum Teil nach Literaturvorschriften ($\text{Si}_6\text{Me}_{12}$)¹, zum Teil (Si_4Me_8 und $\text{Si}_5\text{Me}_{10}$) nach der in ² zitierten Arbeit aus den halogenierten Cyclosilanen mit ZnMe_2 dargestellt.

Als neues Methylierungsmittel bot sich anstelle des teuren und schwierig handzuhabenden Dimethylzinks die Umsetzung mit Trimethylaluminium an. In einem typischen Ansatz wurde eine Lösung von 1,8 g (0,005 mol) Si_4Cl_8 in ca. 120 ml C_6H_6 bei Raumtemperatur mit 4,8 ml (= 3,6 g; 0,05 mol) AlMe_3 und einer Spatelspitze ZnCl_2 versetzt und mehrere Stunden gerührt. Nach Abkondensieren von überschüssigem AlMe_3 , Benzol und sonstigen flüchtigen Produkten konnte aus dem festen Rückstand ca. 1 g Si_4Me_8 (d. s. 85% d. Th.) sublimiert werden. Es erscheint bemerkenswert, daß die Methylierung nur in Gegenwart eines Zn-Salzes gelingt. Vermutlich wird intermediär ZnMe_2 gebildet.

Die Reaktion von Octamethylcyclotetrasilan (1,8 g) mit Chlor erfolgte in 30 ml *n*-Hexan bei ca. -30°C durch langsames Einleiten von Cl_2 -Gas ca. 7 min lang. Danach wurde bei Raumtemperatur das Lösungsmittel abkondensiert und aus dem Rückstand 1,6 g $\text{Cl}-(\text{SiMe}_2)_4-\text{Cl}$ durch Destillation bei $54-56^\circ\text{C}/0,006$ Torr gewonnen (Ausbeute 68%). Analog dazu wurde durch Zutropfen von 0,55 ml Br_2 zu 2,5 g $(\text{SiMe}_2)_4$ in Petrolether bei -20°C , 1,6 g $\text{Br}-(\text{SiMe}_2)_4-\text{Br}$ (Ausbeute 38%) dargestellt. Die Reingewinnung erfolgte durch Destillation bei $48-50^\circ\text{C}/0,002$ Torr.

Zur Darstellung von $\text{I}-(\text{SiMe}_2)_n-\text{I}$ ($n = 4, 5, 6$) kamen jeweils Lösungen äquimolarer Mengen an Iod und den entsprechenden cyclischen Silanen $(\text{SiMe}_2)_n$ zum Einsatz. Im Falle der Synthese von $\text{I}-(\text{SiMe}_2)_4-\text{I}$ wurde die Reaktion in Petrolether ($60-70^\circ\text{C}$) bei Temperaturen um -40°C durch Zutropfen einer Lösung von I_2 in Cyclohexan in einem Zeitraum von ca. 4,5 h durchgeführt. Anschließend wurden die Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert und aus dem verbleibenden zähflüssigen Rückstand $\text{I}-(\text{SiMe}_2)_4-\text{I}$ bei $68^\circ\text{C}/7 \cdot 10^{-3}$ Torr sublimiert (Ausbeute 93%). Analog dazu wurde $\text{I}-(\text{SiMe}_2)_5-\text{I}$ in Hexan bei -20°C dargestellt und durch Sublimation bei $105-110^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-3}$ Torr in einer Ausbeute von ca. 24% d. Th. rein gewonnen. Die Reaktion von $(\text{SiMe}_2)_6$ mit I_2 erfolgte in Lösungen von Cyclohexan bei Temperaturen um 5°C . Durch fraktionierte Sublimation bei $125-128^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-3}$ Torr konnte $\text{I}-(\text{SiMe}_2)_6-\text{I}$

mit einer Ausbeute von rund 27% dargestellt werden. Die so erhaltenen farblosen Kristalle sind speziell im Fall von $\text{I}-(\text{SiMe}_2)_6-\text{I}$ äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Die Elementaranalysen erbrachten für:

$\text{Cl}-(\text{SiMe}_2)_4-\text{Cl}$ berechnet (303,533): 37,01% Si, 31,65% C, 7,97% H, 23,36% Cl. Gefunden: 36,96% Si, 31,10% C, 7,72% H, 23,42% Cl.

$\text{Br}-(\text{SiMe}_2)_4-\text{Br}$ berechnet (392,445): 28,63% Si, 24,49% C, 6,16% H, 40,72% Br. Gefunden: 28,48% Si, 24,18% C, 5,93% H, 40,19% Br.

$\text{I}-(\text{SiMe}_2)_4-\text{I}$ berechnet (486,435): 23,09% Si, 19,75% C, 4,97% H, 52,18% I. Gefunden: 23,17% Si, 19,82% C, 5,05% H, 52,20% I.

$\text{I}-(\text{SiMe}_2)_5-\text{I}$ berechnet (544,592): 25,79% Si, 22,06% C, 5,55% H, 46,60% I. Gefunden: 25,86% Si, 22,42% C, 5,74% H, 46,03% I.

$\text{I}-(\text{SiMe}_2)_6-\text{I}$ berechnet (602,749): 27,96% Si, 23,91% C, 6,02% H, 42,11% I. Gefunden: 27,75% Si, 23,72% C, 6,05% H, 42,40% I.

Ergebnisse und Diskussion

Die chemischen Verschiebungen der ^1H (in C_6H_6 , relativ zu *TMS*) und ^{29}Si (in C_6D_6 , *TMS* extern) — Resonanzen werden in Tab. 1 gezeigt. Bei niedrigstem Feld werden die terminalen SiMe_2I -Resonanzen gemessen, da sie durch den elektronegativen Substituenten Iod entschirmt werden. Diese Entschirmung ist für die β - und γ - SiMe_2 -Gruppen zwar geringer, es ist aber interessanterweise festzustellen, daß die Resonanz

Tabelle 1. ^1H - und ^{29}Si -Verschiebungen (ppm) der α,ω -Dihalogenpermethylsilane

Verbindung	$\delta (^1\text{H})^a$			$\delta (^{29}\text{Si})^b$		
	$(\text{SiMe}_2\text{I})_\alpha$	$(\text{SiMe}_2)_\beta$	$(\text{SiMe}_2)_\gamma$	Si_α	Si_β	Si_γ
$\text{Cl}-(\text{SiMe}_2)_4-\text{Cl}$	0,42 (4 H)	0,20 (4 H)	—	+ 26,525	— 42,734	—
$\text{Br}-(\text{SiMe}_2)_4-\text{Br}$	0,58 (4 H)	0,22 (4 H)	—	+ 21,508	— 42,117	—
$\text{I}-(\text{SiMe}_2)_4-\text{I}$	0,76 (4 H)	0,20 (4 H)	—	+ 1,849	— 41,911	—
$\text{I}-(\text{SiMe}_2)_5-\text{I}$	0,79 (4 H)	0,20 (4 H)	0,23 (2 H)	+ 2,466	— 39,896	— 41,952
$\text{I}-(\text{SiMe}_2)_6-\text{I}$	0,80 (4 H)	0,21 ^c (8 H)	—	+ 3,082	— 39,655	— 39,731

^a Aufnahme in C_6H_6 , relativ zu *TMS*.

^b Aufnahme in C_6D_6 , *TMS* extern, Breitbandentkopplung, inverted gated.

^c Durch Überlagerung der Linien ist eine Zuordnung nicht möglich.

Tabelle 2. Schwingungsspektren von $I-(SiMe_2)_n-I$ ($n = 4, 5, 6$) in cm^{-1} (IR-Aufnahmen in Nujol, Raman-Aufnahmen in Reinsubstanz)

$I-(SiMe_2)_4-I$		$I-(SiMe_2)_5-I$		$I-(SiMe_2)_6-I$		Zuordnung
Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	
	880 sh					
845 w	833 vs, b	839 w	833 vs, b	849 w	835 vs, b	} ρ CH ₃
	793 vs, b	800 w	795 vs, b		793 vs, b	
758 w	770 vs, b	762 w	766 vs, b	753 w	762 vs, b	
	730 s	725 vw	730 s		731 s	} $\nu_s, \nu_{as}(SiC_2)$
	690 m-s		690 m		690 s	
672 s	660 s	666 s	660 m-s	670 s	662 s	
	645 m		631 m		645 sh	}
	632 m				633 s	
466 m-s		475 m		473 m		} $\nu(SiSi)$
		439 w	445 m		452 w	
	420 s		405 sh	414 w	422 w	
378 m-s	378 w		396 s			} $\nu(SiI)$
		365 s	365 w	367 vs	373 s	
313 vs	314 vs	313 vs	316 s	308 vs	315 vs	} $\nu_{as}(SiI)$
	300 sh				300 sh	
250 w					275 w	} $\rho, \delta, \gamma, \tau(SiC_2)$
				254 w		
179 vs, b		181 vs, b		178 vs, b		
139 w		150 w		135 w		

für die γ - $SiMe_2$ -Protonen bei tieferem Feld auftritt als die der β - $SiMe_2$ -Protonen, was sich im Falle des $I-(SiMe_2)_5-I$ eindeutig feststellen läßt (γ - $SiMe_2$: 2 H, β - $SiMe_2$: 4 H). Bei $I-(SiMe_2)_6-I$ fallen die Signale der β - und γ - $SiMe_2$ allerdings zusammen (α - $SiMe_2I$: 2 H, $\beta + \gamma$ - $SiMe_2$: 4 H), eine Tendenz, die schon bei den entsprechenden Cl- und Br-Homologen feststellbar ist^{4, 5}. Ein exakter Vergleich mit Literaturangaben ist durch die Verwendung verschiedenster Lösungsmittel (CCl_4 , Et_2O , C_6H_{12} , C_6H_6) nicht möglich, da die Differenzen vor allem für α - $SiMe_2X$ -Gruppen oft bis zu 0,17 ppm betragen (z. B. CCl_4 zu C_6H_6).

Die aus den Messungen der IR-, Raman- (s. Tab. 2) und NMR-Spektren gewonnenen Daten bestätigen die Struktur der Verbindungen. Die Bestätigung wird auch durch die Massenspektren erhalten. Die jeweils schwersten auftretenden Massen entsprechen den Molekülpeaks, deren Isotopenmuster mit theoretischen Berechnungen gut übereinstimmen. Die Fragmentzuordnung (s. Tab. 3) wird nicht nur durch sinnvolle Zusammensetzungen, Isotopenmuster und durch analoge Zerfallsreihen der Derivate ermöglicht, sondern auch durch Vergleiche

Tabelle 3. *Massenspektren von I—(SiMe₂)_n—I (n = 4, 5, 6), aufgenommen bei 130 eV (um eine übersichtlichere Darstellung zu gewährleisten, wurden — abgesehen von den Molekülionen — nur Peaks ab einer Intensität von ca. 5% in die Tabelle aufgenommen)*

Fragment	m/e	Relative Intensität		
		I—(SiMe ₂) ₄ —I	I—(SiMe ₂) ₅ —I	I—(SiMe ₂) ₆ —I
Si ₆ Me ₁₂ I ₂	601,9	—	—	0,31
Si ₆ Me ₁₁ I ₂	586,9	—	—	4,91
Si ₄ Me ₁₀ I ₂	543,9	—	0,46	—
Si ₃ Me ₉ I ₂	528,9	—	8,19	—
Si ₆ Me ₁₂ I	475,0	—	—	1,42
Si ₄ Me ₈ I ₂	485,9	2,76	—	—
Si ₄ Me ₇ I ₂	470,6	5,89	—	—
Si ₅ Me ₁₀ I	417,0	—	3,11	8,03
Si ₄ Me ₈ I	358,9	5,59	100,00	100,00
Si ₃ Me ₆ I	300,9	100,00	100,00	100,00
Si ₂ Me ₄ I	242,9	12,26	15,57	42,18
Si ₄ Me ₇	217,0	—	4,39	9,14
Si ₃ Me ₇	189,1	—	4,07	9,60
SiMe ₂ I	185,0	8,51	5,18	20,08
Si ₃ Me ₆	174,0	1,69	4,39	20,25
Si ₃ Me ₅	159,0	3,00	5,21	14,51
Si ₂ Me ₃	131,0	35,33	14,17	26,56
Si ₂ Me ₃ Me ₂	129,1	4,91	4,62	8,30
Si ₂ Me ₄ H	117,0	7,19	8,90	19,62
Si ₂ Me ₄	115,9	28,46	10,79	23,26
Si ₂ Me ₃ Me	115,0	8,18	7,73	10,61
Si ₂ Me ₃	101,1	9,68	6,02	6,44
Si ₂ Me ₂ Me ₂	98,9	7,01	5,98	6,63
SiMe ₃	73,0	100,00	100,00	100,00
SiMe ₂ H	59,1	11,37	11,60	14,22

mit Literaturdaten⁴ über Massenspektren der homologen α,ω -Cl-Verbindungen erhärtet. Wie auch bei anderen Massenspektren von cyclischen und acyclischen Permethylpolysilanen ist auch hier wieder einer der Hauptpeaks das Ion SiMe_3^+ , dessen Entstehung eine Methylierung schon in einem vorhergehenden Stadium des Zerfalls benötigt. Des weiteren kann angenommen werden, daß hauptsächlich zwei Zerfallswegen, ebenfalls analog zu den Permethylpolysilanen, auftreten. Der eine führt über den Abbau von Methyl- und Methylidodisilylfragmenten vom Molekülion, gefolgt von sukzessiver Abspaltung von Me_2Si^- - bzw. IMeSi^+ -Ionen. Der zweite Weg dürfte über die Elimination neutraler Fragmente verlaufen, die zur Entstehung der Fragmente Si_2Me_4^+ und Si_3Me_6^+ beiträgt.

Dank

Die Autoren danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für die Unterstützung der Arbeit als Teil eines Forschungsprojektes, der Fa. Wacker-Chemie, Burghausen, für die Überlassung von Silanen.

Literatur

- ¹ *Carberry E., West R.*, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5440 (1969).
- ² *Schuster H. G., Hengge E.*, J. Organometal. Chem. **186**, C45 (1980).
- ³ *Wojnowski W., Hurt C. J., West R.*, J. Organometal. Chem. **124**, 271 (1977).
- ⁴ *Middlecamp C. H., Wojnowski W., West R.*, J. Organometal. Chem. **140**, 133 (1977).
- ⁵ *Stanislawski D., West R.*, J. Organometal. Chem. **204**, 307 (1981).