

Darstellung und Eigenschaften einiger Hexamethylcyclohexasilanderivate*

Edwin Hengge, Wilfried Kalchauer und Franz Schrank

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

(Eingegangen 23. Mai 1986. Angenommen 5. Juni 1986)

Starting from hexamethylhexaphenylcyclohexasilane, some new hexamethylcyclohexasilane derivatives (Cl, Br, OCH₃, F) were prepared by exchange of the phenyl groups and characterized by analytical and spectroscopic methods.

(Keywords: Cyclosilanes; Silylene generation)

Einleitung

Aryl- und alkylsubstituierte Cyclosilane sind seit langem bekannt. In neuerer Zeit wurden auch Cyclosilane mit funktionellen Substituenten wie Chlor, Brom oder Iod, aber auch die unsubstituierten Cyclosilane Si₅H₁₀ und Si₆H₁₂ beschrieben [1], jedoch fehlen in dieser Reihe noch alle F-haltigen Derivate.

Oligosilane mit mehreren Fluoratomen sind in geringer Anzahl beschrieben worden, sie zeigen alle ein mehr oder weniger instabiles Verhalten und polymerisieren leicht. Ein Reaktionsmechanismus über eine Silylenbildung wird dabei öfters angenommen.

Es war daher von besonderem Interesse, die bisher noch unbekannte Klasse der F-haltigen Cyclosilane darzustellen und zu untersuchen. Erste Versuche, perfluorierte Cyclosilane herzustellen, scheiterten, offensichtlich sind derartige Verbindungen äußerst instabil und empfindlich. Um einen Einblick in die Eigenschaften solcher fluorhaltiger Cyclosilane zu erhalten, versuchten wir daher, nur teilweise fluorierte Cyclosilane zu synthetisieren.

Ergebnisse und Diskussion

Die Untersuchungen wurden am System des Si₆-Ringes durchgeführt. Bereits vor längerer Zeit erhielten wir interessante Ergebnisse am Si₅-

* Herrn Prof. Dr. mult. *Victor Gutmann* zum 65. Geburtstag gewidmet.

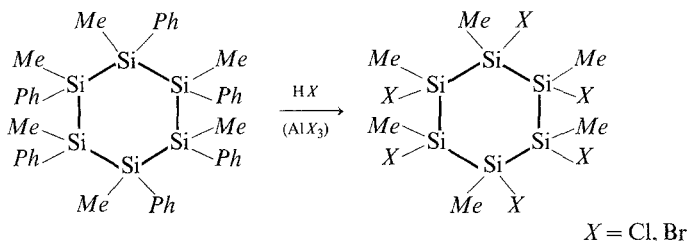
Ringsystem [2, 3], jedoch ist durch die einfache Synthese eines Hexamethylhexaphenylcyclohexasilanes der Weg zu den Sechsringen mit verschiedenen Substituenten leichter als in der Si_5 -Ringchemie.

In der Cyclohexasilan-Chemie wurden von uns einige Hexaphenylcyclohexasilanderivate ausgehend von Dodecaphenylcyclohexasilan synthetisiert [4]. Hexachlorhexamethylcyclohexasilan konnte durch chlorierende Abspaltung von sechs Methylgruppen aus Dodecamethylcyclohexasilan erstmals dargestellt werden [5]. Auf diesem Weg erhält man jedoch nur schlechte Ausbeuten. Leicht und in hohen Ausbeuten erfolgt jedoch bekanntlich die Abspaltung der Phenylgruppen von einem Cyclohexasilangerüst durch Halogenwasserstoffe, insbesondere in Gegenwart des Katalysators Aluminiumhalogenid [6]. Wir benutzten daher Hexaphenylhexamethylcyclohexasilan als Ausgangsmaterial.

Die Synthese des Hexamethylhexaphenylcyclohexasilans wurde von uns 1972 erstmalig beschrieben [7], konnte jedoch von einer anderen Gruppe nicht reproduziert werden [8]. In gemeinsamen Überlegungen über diese Unstimmigkeit konnten wir feststellen, daß eine geringe Menge Triphenyltrimethyldisilan, das offensichtlich als Katalysator wirkt und während der Reaktion durch das Alkalimetall gespalten wird, anwesend sein muß. Dieser Katalysator war in unserer ersten Arbeit unabsichtlich als Verunreinigung bei der Reaktion vorhanden, so daß die Diskrepanz erklärt ist.

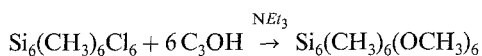
Hexamethylhexaphenylcyclohexasilan fällt bei der Synthese als Isomerengemisch an, wovon fünf der acht möglichen Isomere isoliert werden konnten und deren Konstitution durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt wurde [8]. Das Isomere, in dem alle Phenylgruppen äquatorial stehen, ist in organischen Lösungsmitteln schwer löslich und dadurch einfach gesondert zu isolieren.

Mit diesem Isomeren wurden unsere weiteren Umsetzungen vorgenommen. Es zeigt sich, daß durch die Abspaltung der Phenylgruppen mit Halogenwasserstoffen mit oder ohne Aluminiumhalogenid als Katalysator wieder ein Isomerengemisch resultiert. Der Reaktionsmechanismus dieser Reaktion ist noch weitgehend ungeklärt, jedoch erfolgt die Reaktion in nahezu quantitativer Ausbeute:

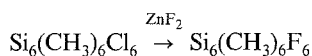


Ausgehend von Hexachlorhexamethylcyclohexasilan kann man dann weitere Hexamethylcyclohexasilanderivate darstellen.

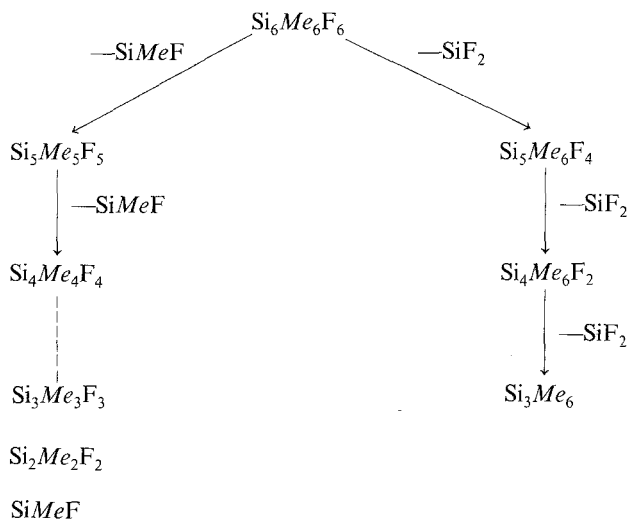
Die Methoxylierung erfolgt leicht mit Methanol in Gegenwart eines HCl-Acceptors wie Triethylamin.



Die Darstellung des Hexafluorhexamethylcyclohexasilan durch fluorierende Abspaltung der Phenylgruppen schien uns nicht aussichtsreich, da mit HF eine Spaltung des Siliciumringes zu erwarten ist. Wir benutzten daher das Chlorderivat und fluorierten dieses mit ZnF_2 . Diese Reaktion führt zu guten Ausbeuten, wobei uns unsere Erfahrung bei der Fluorierung von Disilanderivaten [9] zugute kam.



Interessant ist der massenspektroskopische Zerfall dieses Fluorderivates im Vergleich zu den anderen Halogenderivaten. Es zeigt sich, daß im Falle des Fluorderivates aus dem Fragmentierungsmuster geschlossen werden kann, daß der primäre Zerfall unter Abspaltung von SiF_2 - und SiFCH_3 -Gruppen eintritt und folgender Zerfallsmechanismus anzunehmen ist:



Beim Hexachlorhexamethylcyclohexasilan tritt ein solcher Zerfall nur mehr in geringem Maß auf, beim Hexabromhexamethylcyclohexasilan lassen sich die im obigen Zerfallsschema auftretenden Spezies überhaupt nicht mehr nachweisen. Wir nehmen daher an, daß im Fall des Fluorderi-

vates ein primärer Zerfall über einen Silylenmechanismus, über die Silylene SiF_2 und SiMeF , erfolgt. Die entsprechenden Chlor-Verbindungen sind bekannterweise wesentlich instabiler, bei Brom nicht mehr bekannt.

Auch das chemische Verhalten paßt in diese Überlegung. Während die Chlor- und Bromverbindungen thermisch stabil sind und sich sublimieren lassen, zerfällt die Fluorverbindung bereits bei 125°C unter Polymerisation. Offensichtlich tritt eine Polymerisierung unter Aufbrechen des Ringes und vermutlich unter Silylenbildung ein.

Dies würde auch erklären, daß alle unsere Versuche, ein vollfluoriertes Cyclosilan herzustellen, bisher gescheitert sind. Diese Verbindungen scheinen weitgehend instabil zu sein und sofort unter Silylenbildung zu polymerisieren.

Experimenteller Teil

1,2,3,4,5,6-Hexamethylhexaphenylcyclohexasilan

(*MePhSi*)₆ wurde nach dem von West et al. [8] beschriebenen Weg durch die Umsetzung von *PhMeSiCl*₂ mit Li dargestellt. Bei dieser Reaktion entsteht ein Isomerengemisch. Davon ist dasjenige Isomere, bei dem sich alle Phenylgruppen in äquatorialer Stellung befinden, in organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und läßt sich daher leicht und in hoher Reinheit abtrennen. Schmelzpunkt und spektroskopische Daten stimmen mit den Literaturangaben überein. Alle weiteren Umsetzungen wurden mit diesem reinen Isomeren durchgeführt.

Ausbeute: schwankt bei verschiedenen Versuchen zwischen 25 und 30% (Lit. 16%).

²⁹Si-NMR: $\delta = -39.8$ ppm (scharfes Singulett).

1,2,3,4,5,6-Hexachlorhexamethylcyclohexasilan

20 g (0.028 mol) (*MePhSi*)₆ werden in 350 ml absolutem Benzol aufgeschlämmt. Nach der Zugabe von 0.7 g AlCl_3 (Fluka Nr. 6220) wird solange trockene HCl eingeleitet, bis keine weitere Gasaufnahme erfolgt. Die klare, gelbe Lösung wird vom AlCl_3 filtriert und bis zur Trockne eingeeengt. Aus dem festen Rückstand werden zuerst bei $90^\circ\text{C}/0.1$ mbar das restliche AlCl_3 und Nebenprodukte absublimiert. Zur Reinigung wird (*MeClSi*)₆ bei $120^\circ\text{C}/0.1$ mbar sublimiert. Auch wenn man von einem reinen Isomeren ausgeht, erhält man bei der Chlorierung ein Isomerengemisch. Ausbeute: 10.8 g (82% d. Th.); Fp. = 261°C (unkorr.).

¹H-NMR: mehrere Signale im Bereich $\delta = 0.6-0.8$ ppm (Isomerengemisch).

²⁹Si-NMR: nicht aufgelöste Signalgruppe um $\delta = 3.5$ ppm.

IR (1 000—200 cm^{-1}): 839 w, 772 s, 706 s, 667 w, 573 w, 521 s, 448 w, 380 m, 230 m.

Ra (cm^{-1}): 700 m, 650 m, 530 m, 510 w, 314 vs.

MS: *m/e* (rel. Intensität in %): 468 (13.4), 370 (23.1), 362 (10.9), 355 (22.3), 340 (9.5), 318 (4.2), 292 (8.1), 272 (42.8), 262 (12.0), 257 (19.1), 242 (17.2), 229 (7.9), 209 (9.3), 194 (21.4), 179 (24.2), 174 (14.7), 159 (22.9), 151 (15.1), 133 (91.2), 121 (20.8), 113 (84.9), 101 (43.1), 98 (38.5), 93 (71.4), 73 (79.3), 63 (100.0).

1,2,3,4,5,6-Hexamethoxyhexamethylcyclohexasilan

Zu einer Lösung von 7.5 g (0.016 mol) $(MeClSi)_6$ in 100 ml Diethylether wird unter heftigem Rühren bei $-80^\circ C$ die Hälfte eines gekühlten Gemisches aus 50 ml Diethylether und 3.1 g (0.097 mol) Methanol langsam zugetropft. Dann werden 9.8 g (0.097 mol) Triethylamin in den Tropftrichter eingebracht und der Rest der Lösung zugetropft. Man läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch 12 h. Der Niederschlag wird abfiltriert und fünfmal mit Diethylether gewaschen. Von den vereinigten Filtraten wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der ölige Rückstand in 60 ml Hexan aufgenommen. Nach zwei Tagen sind die restlichen Salze ausgefallen. Man filtriert und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. Aus diesem öligen Rückstand kann bei $90^\circ C/0.1$ mbar reines $Si_6(OMe)_6Me_6$ an einem Sublimationsfinger abgeschieden werden. Ausbeute: 4.3 g (61% d. Th.); Fp. = $130^\circ C$ (Zersetzung).

1H -NMR: Methylgruppen im Bereich $\delta = 0.5\text{—}0.9$ ppm (Isomerengemisch), Methoxygruppen im Bereich $\delta = 3.4\text{—}3.6$ ppm.

^{29}Si -NMR: nicht aufgelöste Signalgruppe um $\delta = 8.5$ ppm.

IR ($3000\text{—}300\text{ cm}^{-1}$): 2950 vs, 2925 vs, 2850 s, 2820 vs, 1485 s, 1395 m, 1238 vs, 1177 s, 1085 m, 1070 s, 1050 m, 760 s, 730 s, 678 m, 664 s, 502 w, 495 w, 412 m, 358 w.

MS: *m/e* (rel. Intensität in %): 444 (12.8), 429 (61.1), 399 (4.7), 355 (12.5), 325 (15.5), 295 (19.2), 265 (22.9), 251 (10.8), 249 (25.9), 221 (11.6), 205 (11.7), 191 (15.8), 177 (10.5), 175 (16.6), 161 (10.3), 149 (10.5), 147 (17.1), 133 (19.9), 117 (22.1), 105 (21.1), 103 (13.4), 89 (39.7), 75 (25.5), 73 (57.4), 59 (100.0).

1,2,3,4,5,6-Hexabromhexamethylcyclohexasilan

15 g (0.021 mol) $(MePhSi)_6$ werden mit 32 g (0.40 mol) trockener HBr drei Tage im Bombenrohr umgesetzt. Danach wird das Bombenrohr unter Schutzgas geöffnet, die überschüssige HBr abgelassen und das Produkt mit Benzol herausgespült. Das sehr schwer lösliche $(MeBrSi)_6$ wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Das so erhaltene Produkt ist analysenrein, aber wieder ein Gemisch mehrerer Isomere. Ausbeute: 14.9 g (97% d. Th.); Fp. = $287\text{—}291^\circ C$ (unkorr.).

Elementaranalyse: Si: ber. 22.83% (gef. 23.14%); C: 9.76 (9.91); H: 2.46 (2.49); Br: 64.95 (64.27).

1H -NMR: mehrere Signale im Bereich $\delta = 0.80\text{—}1.05$ ppm (Isomerengemisch).

^{29}Si -NMR: nicht aufgelöste Signalgruppe um $\delta = -9.1$ ppm.

IR ($1000\text{—}300\text{ cm}^{-1}$): 775 sh, 763 s, 720 w, 702 s, 518 w, 458 w, 389 m, 375 sh.

MS: *m/e* (rel. Intensität in %): 738 (6.2), 534 (63.6), 362 (4.1), 347 (13.1), 223 (10.3), 195 (5.0), 165 (6.0), 159 (10.3), 144 (4.6), 137 (14.2), 129 (11.2), 43 (100.0).

1,2,3,4,5,6-Hexafluorhexamethylcyclohexasilan

10 g (0.021 mol) $(MeClSi)_6$ werden in 100 ml Hexachlor-1,3-butadien aufgeschlämmt. Dazu gibt man 13.2 g (0.128 mol) trockenes ZnF_2 und rührt 36 h bei Raumtemperatur. Danach wird von den Zinkhalogeniden filtriert, und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Zur Reinigung wird das Produkt bei einer Ölbadtemperatur von $110^\circ C$ und einem Vakuum von 0.05 mbar umkondensiert. Vakuumdestillation ist nicht möglich, da sich $(MeFSi)_6$ oberhalb von $125^\circ C$ zersetzt. Ausbeute: 5.3 g (67% d. Th.); Fp. = $25\text{—}27^\circ C$ (unkorr.).

Elementaranalyse: Si: ber. 45.21% (gef. 45.53%); C: 19.33 (19.06); H: 4.87 (4.85).

$^1\text{H-NMR}$: mehrere Signale im Bereich $\delta = -0.94$ — 0.60 ppm (Isomerengemisch).

$^{19}\text{F-NMR}$: komplexes Multiplett im Bereich $\delta = -207.2$ bis -204.2 ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$: zwei durch $^1J_{\text{SiF}}$ getrennte, nicht aufgelöste Multiplikette; $\delta = 26 \pm 1$ ppm; $^1J_{\text{SiF}} = 340 \pm 5$ Hz.

IR (1 000—300 cm^{-1}): 983 m, 943 w, 893 s, 842 vs, 770 vs, 695 s, 654 m, 513 w, 472 w, 427 m.

Ra (cm^{-1}): 828 w, 752 w, 700 s, 680 sh, 490 m, 356 s.

MS: m/e (rel. Intensität in %): 372 (67.3), 357 (5.3), 329 (12.9), 310 (15.5), 306 (86.5), 291 (15.7), 266 (14.0), 262 (73.9), 258 (65.0), 248 (10.6), 244 (41.0), 240 (87.2), 229 (64.7), 227 (83.6), 225 (94.1), 223 (82.7), 216 (21.4), 214 (20.1), 201 (15.7), 197 (18.3), 190 (74.5), 188 (67.8), 186 (11.1), 182 (37.4), 180 (37.0), 178 (85.3), 175 (71.5), 174 (100.0), 163 (57.5), 160 (43.9), 148 (60.6), 143 (65.4), 124 (5.6), 62 (13.8), 43 (77.5).

Die $^1\text{H-Kernresonanzspektren}$ wurden mit einem 60 MHz-Gerät (Hitachi) oder mit einem Bruker WH-90 aufgenommen. Die Proben wurden in CCl_4 oder C_6D_6 gelöst, *TMS* diente als interner Standard. Die $^{29}\text{Si-Kernresonanzspektren}$ wurden mit einem Bruker WH-90 bei 17.88 MHz gemessen, als Lösungsmittel wurde C_6D_6 verwendet, Standard ist *TMS*. Die IR-Spektren wurden als Nujolverreibungen mit einem Perkin-Elmer-325-Gitterspektrometer gemessen. Die Raman-Spektren wurden mit einem Spex 1401 aufgenommen. Zur Aufnahme der Massenspektren stand ein Finnigan Mat 212 zur Verfügung (Elektronenstoßionisation, 70 eV; Direkteinlaß). In allen Fällen zeigte sich eine gute Übereinstimmung des berechneten und experimentellen Isotopenmusters der Molekülonen. Aufgelistet wurden nur jene Massen, denen ein mögliches Fragment zugeordnet werden konnte.

Dank

Die Autoren danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit durch ein Forschungsprojekt. Der Firma Wacker-Chemie AG sei für die Überlassung von Silanderivaten gedankt.

Literatur

- [1] Zusammenfassung in: Hengge E (1974) Topics Curr Chem 51: 1
- [2] Hengge E, Marketz H (1969) Monatsh Chem 100: 890
- [3] Hengge E, Kovar D, Söllradl HP (1979) Monatsh Chem 110: 805
- [4] Hengge E, Lunzer F (1976) Monatsh Chem 107: 371
- [5] Hengge E, Peter W (1978) J organomet Chem 148: C 22
- [6] Hengge E, Kovar D (1977) J organomet Chem 125: C 29
- [7] Hengge E, Lunzer F (1972) Synth Inorg Metallorg Chem 2: 93
- [8] Chen SM, David LD, Haller KJ, Wadsworth CL, West R (1983) Organometallics 2: 409
- [9] Hengge E, Schrank F (1986) J organomet Chem 299: 1