

## Siliciumverbindungen mit starken intramolekularen sterischen Wechselwirkungen, XXIX [1] Octacyclohexylcyclotetrasilan

Manfred Weidenbruch, Karl-Ludwig Thom, Siegfried Pohl  
und Wolfgang Saak

Fachbereich Chemie der Universität, D-2900 Oldenburg, Bundesrepublik  
Deutschland

(Eingegangen 20. Februar 1987. Angenommen 2. März 1987)

*Silicon Compounds with Strong Intramolecular Steric Interactions, XXIX [1].  
Octacyclohexylcyclotetrasilane*

Reductive halogen elimination from 1,4-dichlorooctacyclohexyltetrasilane gives octacyclohexylcyclotetrasilane (**4**) in high yield. The X-ray structure analysis of **4** reveals a folded  $\text{Si}_4$ -framework with an angle of  $27.6^\circ$  between the two halves of the puckered ring corresponding to a Si—Si bond lengthening to  $d = 239.1$  pm. All cyclohexyl rings assume a chair conformation.

(Keywords: Oligosilanes, Cyclotetrasilane, Molecular structure)

Die Ringgröße  $n$  von Cyclooligosilanen  $(R^1R^2\text{Si})_n$  [2—4] wird im thermischen Gleichgewicht vornehmlich durch die Raumerfüllung der Organylgruppen  $R^1$  und  $R^2$  bestimmt. Zur Vermeidung zu enger *van-der-Waals*-Kontakte zwischen den H-Atomen benachbarter Liganden sinkt mit deren steigendem sterischen Anspruch der Wert von  $n$ . Eine Korrelation von Ringgröße und Substitutionsmuster des Silicium [1, 5] ermöglichen die sterischen Substituentenparameter  $E_S(\text{Si})$  [6], wobei allerdings durch die Wahl gezielter Darstellungsmethoden auch andere, thermodynamisch weniger begünstigte Cyclooligosilane zugänglich sind.

So resultiert bei der reduktiven Halogeneliminierung aus *tert*-Butylcyclohexyldiiodsilan ausschließlich das entsprechende Cyclotrisilan, während ausgehend von den 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-dihalogen-1,2-dicyclohexyldisilanen je nach den Reaktionsbedingungen ein Gemisch von Drei- und Vierring oder ausschließlich das Cyclotetrasilan isolierbar ist [1]. Bei  $R^1 = R^2 = \textit{tert}$ -Butyl ist aufgrund der großen Sperrigkeit der Substituenten



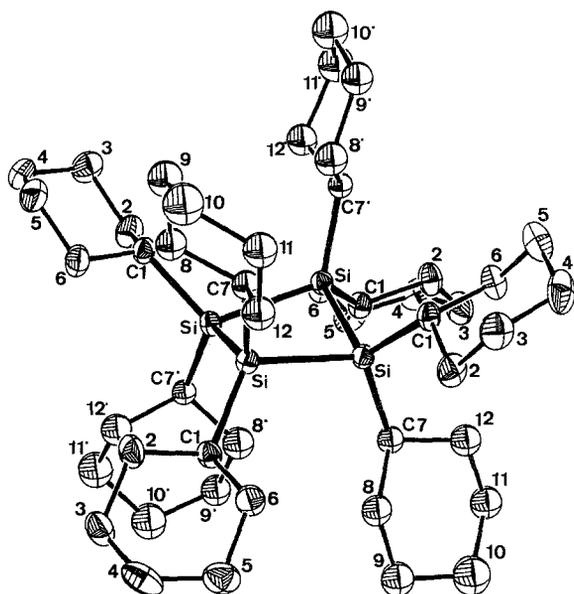
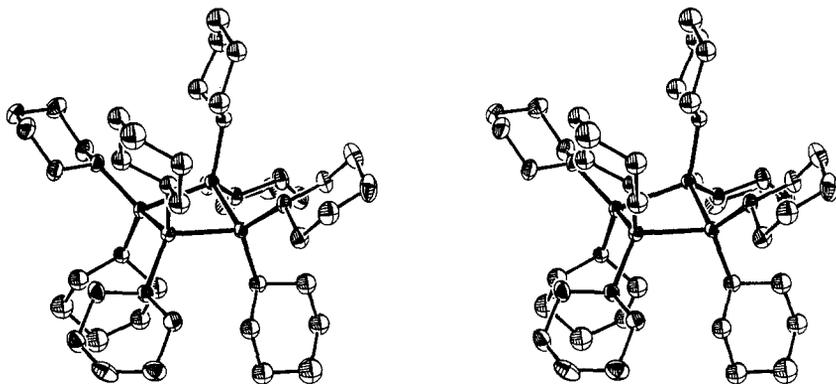


Abb. 1. Molekül von **4** im Kristall (ohne H-Atome; fehlgeordnete Atome — C(7) bis C(12) bzw. C(7\*)—C(12\*) — isotrop; Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit; zur Fehlordnung s. Text). Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ( $^{\circ}$ ) (Standardabweichungen): S—Si 239.1(2); Si—C(1) 192.2(2); Si—C(7) 193.8(13); Si—C(7\*) 190.4(12); Si—Si—Si 88.4(2); C(1)—Si—C(7) 117.2(4); C(1)—Si—C(7\*) 106.0(5)

äquatorialen und quasi-axialen Cyclohexylgruppen (Abb. 2). Während die äquatorialen Gruppen [C(1)—C(6)] exakt die Punktlage  $\bar{4}$  erfüllen, sind die axial angeordneten Ringe [C(7)—C(12)] und [C(7\*)—C(12\*)] fehlgeordnet. Diese Fehlordnung tritt auch bei der Verfeinerung in einer Raumgruppe auf, welche die vierzählige Inversionsachse nicht berücksichtigt.

In Abb. 1 und 2 sind die mit der Fehlordnung verbundenen beiden möglichen Konformationen der C-Atome 7—12 so dargestellt, daß C(7)—C(12) eine Anordnung und C(7\*)—C(12\*) die andere Anordnung des Cyclohexylringes zeigen. Das einzelne Molekül in Abb. 1 besitzt also keine  $\bar{4}$ -Symmetrie.

Die beiden unterschiedlichen Stellungen der axialen Cyclohexylgruppen sind wahrscheinlich aus sterischen oder aus Packungsgründen innerhalb eines Moleküls alternativ besetzt. Die so resultierenden verschiedenen Isomeren besetzen die Punktlage  $\bar{4}$  dann statistisch. Es sind

Abb. 2. Stereopaar von **4** (ohne H-Atome)

keinerlei Anzeichen einer Überstruktur vorhanden, die auf eine systematische Besetzung hinweisen.

Die Si—Si-Bindungsabstände sind mit 239.1 pm zwar länger als im all-*trans*-Isomeren von 1,2,3,4-Tetra-*tert*-butyl-1,2,3,4-tetramethylcyclotetrasilan ( $d = 237.7$  pm) [10], jedoch deutlich kürzer als in **5**, das mit  $\bar{d} = 244.5$  pm die längsten in einem Cyclotetrasilan bisher beobachteten Bindungsabstände aufweist [1]. Auch die Si—C-Abstände sind mit  $\bar{d} = 192.1$  pm gegenüber den Si—C(Cyclohexyl)-Abständen in **5** um 2.4 pm verkürzt, allerdings sind sie länger als die entsprechenden Abstände in 1,2,3-Tri-*tert*-butyl-1,2,3-tricyclohexylcyclotrisilan [1] oder im hochgespannten Tetracyclohexylsilan [11].

### Experimenteller Teil

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte. NMR (in  $C_6D_6$ ): Bruker WP80; Massenspektren (EI bzw. CI): Varian MAT212; IR-Spektren: Beckman 4220; UV/VIS-Spektren: Shimadzu UV260. Die Elementaranalysen führten die Analytischen Laboratorien, D-5250 Engelskirchen, durch.

#### 4-Chlor-1,1,2,2,3,3,4,4-octacyclohexyltetrasilan (**2**)

Zu einer aus 5.6 g (43.8 mmol) Naphthalin und 0.307 g (43.8 mmol) Lithium in 100 ml Tetrahydrofuran (*THF*) gebildeten Naphthalin/Lithium-Suspension wurden bei  $-78^\circ C$  10.0 g (21.8 mmol) **1** [9] in 50 ml *THF* getropft, das Gemisch langsam auf Raumtemperatur gebracht, *THF* gegen Petrolether 40—60 °C ausgetauscht und Lithiumchlorid abfiltriert. Nach dem Abtrennen des Lösungsmittels und Naphthalins ergab die chromatographische Trennung des Rückstandes an einer Kieselgelsäule 60 mit Petrolether 40—60 °C als Laufmittel zunächst ein Gemisch aus 1,1,2,2-Tetracyclohexyldisilan, 1,1,2,2,3,3,4,4-Octacyclohexyltetrasilan und **4** (GC/MS-Analyse). Als zweite Fraktion resultierten 2.8 g (32% Ausbeute) farblose Kristalle von **2**, Fp. = 158—160 °C.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.0\text{--}2.5$  (m, 88 H); 4.0 (s, 1 H) ppm.

IR:  $\nu(\text{SiH}) = 2070$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

MS (Cl, Isobutan):  $m/z = 811$  ( $M^+ - \text{H}$ , 40% rel. Int.); 777 ( $M^+ - \text{Cl}$ , 100).

$\text{C}_{48}\text{H}_{89}\text{ClSi}_4$  (814.00). Ber.: C 70.82 H 11.02 Cl 4.36.

Gef.: C 71.39 H 10.99 Cl 4.15.

#### 1,4-Dichlorooctacyclohexyltetrasilan (3)

Durch eine Lösung von 2.5 g (3.1 mmol) **2** in 100 ml Petrolether 40—60 °C wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  ein trockener Chlorgasstrom bis zum Auftreten einer anhaltenden Grünfärbung geleitet. Lösungsmittel und überschüssiges Chlor wurden im Vakuum abdestilliert. Umkristallisation des Rückstandes aus Toluol lieferte 2.45 g (94%) farblose Kristalle von **3**; Fp. = 217—221 °C.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.1\text{--}2.6$  ppm.

MS (Cl, Isobutan):  $m/z = 845$  ( $M^+ - \text{H}$ ; 3); 811 ( $M^+ - \text{Cl}$ , 100).

$\text{C}_{48}\text{H}_{88}\text{Cl}_2\text{Si}$  (848.44). Ber.: C 67.95 H 10.45 Cl 8.36.

Gef.: C 67.84 H 10.26 Cl 8.27.

Umsetzung äquimolarer Mengen an **1** und Naphthalin/Lithium ergibt unmittelbar **3** in einer Ausbeute von ca. 60%.

#### Octacyclohexylcyclotetrasilan (4)

2.0 g (2.4 mmol) **3** und 0.188 g (4.8 mmol) Kalium wurden in 70 ml Toluol 18 h unter Rückfluß erhitzt und ausgefallenes Kaliumchlorid in der Wärme abfiltriert. Nach Einengen der Lösung resultierten 1.67 g (89%) farblose Kristalle von **4**, Fp. = 360—380 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.8\text{--}2.2$  ppm.

UV:  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 277$  sh (400); 235 (2000) nm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z = 776$  ( $M^+$ , 93); 693 ( $M^+ - \text{C}_6\text{H}_{11}$ , 5); 611 ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{HSi}_4^+$ , 24); 529 ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{Si}_4^+$ , 81); 447 ( $\text{C}_7\text{H}_3\text{Si}_4^+$ , 100); 365 ( $\text{C}_7\text{H}_4\text{Si}_4^+$ , 78); 283 ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{Si}_4^+$ , 73); 201 ( $\text{C}_7\text{H}_6\text{Si}_4^+$ , 85).

$\text{C}_{48}\text{H}_{88}\text{Si}_4$  (777.54). Ber.: C 74.14 H 11.41.

Gef.: C 73.93 H 11.40.

#### Experimentelles zur Röntgenstrukturanalyse von **4**

Bei  $297 \pm 2$  K wurde ein farbloser Kristall mit den Abmessungen  $0.4 \times 0.3 \times 0.2$  mm untersucht. Die Zellparameter wurden auf der Basis von 48 Reflexen auf einem Siemens-AED-2-Diffraktometer bestimmt. Raumgruppe  $I\bar{4}$  (Nr. 82).  $a = b = 1079.8$  (1),  $c = 2110.1$  (1) pm.  $V = 2460 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>. Mo-K $_{\alpha}$ ,  $\lambda = 71.069$  pm.  $2\Theta_{\text{max}} = 48^\circ$ . Gesamtzahl der Reflexe 1083, davon beobachtet 969 ( $I \geq 2\sigma(I)$ ). Verfeinerte Parameter 108.  $R = 5.58$ ;  $R_w = 5.83\%$ . Lösung mit Direkten Methoden, SHELX-Programmsystem [12]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52391, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

#### Dank

Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch eine großzügige Sachspende der Firma Bayer AG, Leverkusen, unterstützt.

**Literatur**

- [1] Mitt XXVIII: *Weidenbruch M, Thom KL, Pohl S, Saak W* (1987) *J Organomet Chem* 329: 151
- [2] *Hengge E* (1979) *J Organomet Chem Library* 9: 261
- [3] *West R* (1981) *Pure Appl Chem* 54: 1081
- [4] *West R* (1982) In: *Wilkinson G, Stone FGA, Abel EW* (eds) *Comprehensive organometallic chemistry*, vol 2. Pergamon, Oxford, p 365
- [5] *Watanabe H, Nagai Y* (1985) In: *Sakurai H* (ed) *Organosilicon and bioorganosilicon chemistry*. Ellis Horwood, Chicester, p 107
- [6] *Cartledge FK* (1983) *Organometallics* 2: 425
- [7] *Schäfer A, Weidenbruch M, Peters K, von Schnerling HG* (1984) *Angew Chem* 96: 311; *Angew Chem Int Ed Engl* 23: 302
- [8] *Weidenbruch M, Flintjer B, Schäfer A* (1986) *Silicon Germanium Tin Lead Comp* 9: 19
- [9] *Weidenbruch M, Thom KL* (1986) *J Organomet Chem* 308: 177
- [10] *Hurt CJ, Calabrese JC, West R* (1975) *J Organomet Chem* 91: 273
- [11] *Karipides A* (1978) *Inorg Chem* 17: 2604
- [12] *Sheldrick GM* (1976) SHELX 76, program for crystal structure determination. University of Cambridge, Cambridge, England