

Über α, ω -übergangsmetallsubstituierte Oligosilane**

E. Hengge*, M. Eibl, und B. Stadelmann

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

Summary. Methyloligosilanes with $n = 3, 4, 5$ and 6 with dicarbonyl-cyclopentadienyl-iron- and tricarbonyl-triphenylphosphane-cobalt-groups in terminal positions were synthesized for the first time and characterized by NMR, IR, and MS. The NMR spectra were discussed in detail.

Keywords. Cobalt; Iron; NMR; Oligosilanes; Silanes.

Einleitung

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Cyclosilanderivate haben wir vor einiger Zeit mono- und disubstituierte Übergangsmetall-Cyclosilanderivate hergestellt und charakterisiert [1, 2]. In diesem Zusammenhang war es interessant, die Eigenschaften dieser Verbindungen mit entsprechenden offenkettigen Verbindungen zu vergleichen, insbesondere mit α, ω -disubstituierten Oligosilanen. Derartige Verbindungen sind noch nahezu unbekannt, lediglich von Panell wurden Eisenderivate mit Di- und Trisilanen hergestellt [3].

Ergebnisse und Diskussion

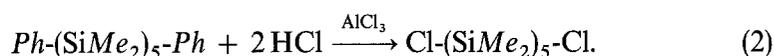
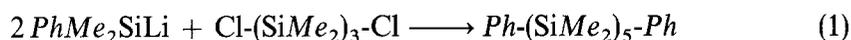
Die Synthese der gewünschten Verbindungen läßt sich am besten über die bewährte Salzeliminierung durchführen. Um einen Vergleich mit den Cyclosilanderivaten zu ermöglichen, haben wir als Übergangselemente Eisen und Cobalt gewählt, wobei beim Eisen Natrium-di-(carbonyl)-cyclopentadienyl-ferrat und beim Cobalt Natrium-tri-(carbonyl)-triphenylphosphan-cobaltat als Ausgangsverbindungen gewählt wurden. Die Verwendung von Triphenylphosphano-resten beim Cobalt ist nach unseren Erfahrungen erforderlich, um die Nukleophilität der Verbindung zu steigern. Ohne diese Gruppe tritt keine oder nur unvollständige Reaktion ein.

Als Ausgangsverbindungen für den Siliciumteil werden die entsprechenden α, ω -Dihalogenooligosilane eingesetzt. Neben den Chloriden haben sich wegen ihrer höheren Reaktivität vor allem die Bromide bewährt. Dies gilt besonders für die länger-kettigen Verbindungen, während bei Di- und Trisilanen auch die Chloride brauchbar sind.

** Herrn Prof. Dr. h.c. Ulrich Wannagat zum 70. Geburtstag gewidmet.

Dargestellt werden die α,ω -Dihalogenoligosilane $X(\text{SiMe}_2)_nX$ bis $n = 2-6$ am besten durch chlorierende Spaltung aus Dodecamethylcyclohexasilan mit PCl_5 . Unter den im experimentellen Teil angegebenen Reaktionsbedingungen erhält man eine Produktverteilung $n = 2:3:4:6 = 31.1:32.1:12.8:24.0$. Die einzelnen Verbindungen sind durch Vakuumdestillation isolierbar.

1,5-Dichlordecamethylpentasilan entsteht bei dieser Reaktion nicht. Man kann es durch Spaltung von Decamethylcyclopentasilan erzeugen, das jedoch nur schwer erhältlich ist. Wir benutzten daher einen Syntheseweg aus 1,3-Dichlorhexamethyltrisilan mit Phenyltrimethylsilyllithium und anschließender chlorierender Phenylspaltung:

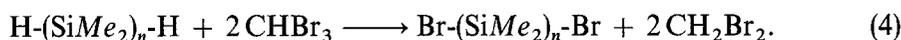


Das Trisilan $\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_3\text{-Cl}$ entsteht ebenfalls bei der oben beschriebenen Spaltung von $\text{Si}_6\text{Me}_{12}$, jedoch ist es günstiger und in hohen Ausbeuten durch Chlorierung von Si_3Me_8 herstellbar:

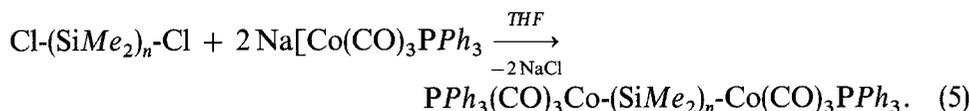


Hexamethyltrisilan kann nach bekannten Methoden hergestellt werden [4].

Die Darstellung der α,ω -Dibromoligosilane erfolgt am besten über die α,ω -Dihydroderivate, die man aus den Chlorderivaten mit LiAlH_4 leicht darstellen kann. Die Bromierung erfolgt nach einem von Bürger [5] gezeigten Weg mittels HCBBr_3 :



Die Synthese der linearen, endständig mit $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]$ -substituierten Polysilane erfolgt leicht nach dem Reaktionsschema:



Die Reaktion läßt sich gut im IR-Spektrum verfolgen. Die Reinigung der Substanzen ist auf Grund ihrer relativ guten Löslichkeit in Benzol und andererseits ihrer schlechten Löslichkeit in Alkanen unproblematisch.

Experimenteller Teil

1,3-Dichlorhexamethyltrisilan, 1,4-Dichloroctamethyltetrasilan und 1,6-Dichlordodecamethylhexasilan wurden durch Spaltung des Dodecamethylcyclohexasilans mit PCl_5 nach bekannter Vorschrift hergestellt [6].

1,3-Dichlorhexamethyltrisilan

Bessere Ausbeuten des Trisilans (über 80%) erhält man durch Chlorierung von Octamethyltrisilan mit SiMe_3Cl in Gegenwart von AlCl_3 :

264 g (1.3 mol) Si_3Me_8 werden in 1 l SiMe_3Cl fast bis zum Rückfluß erhitzt und unter Luftabschluß

3 g AlCl_3 zugegeben. Das Anspringen der Reaktion kann man durch eine anfänglich heftige Gasentwicklung (*TMS*) erkennen. Das entstehende *TMS* wird über eine mit Raschigringen gefüllte etwa 50 cm lange Kolonne kontinuierlich abdestilliert. Nach einem halben Tag oder auch länger (bis zu sechs Tagen) ist kein Ausgangsmaterial bzw. monochloriertes Trisilan mehr gaschromatographisch nachzuweisen. AlCl_3 wird dann mit Aceton komplexiert (5 ml, trocken), das überschüssige SiMe_3Cl abdestilliert und der Rückstand einer Vakuumdestillation ($70^\circ\text{C}/5$ Torr) unterworfen. Ausbeute: etwa 81% d.Th. $^{29}\text{Si-NMR}$: 24.9, -43.8 .

1,5-Dichlordecamethylpentasilan

Da diese Verbindung bei der Spaltung des Sechsrings nur in sehr kleinen Mengen gebildet wird und Decamethylcyclopentasilan nur kompliziert herstellbar ist, sind wir einen neuen Syntheseweg gegangen, wie er in Reaktionsgleichung (1) gezeigt ist. Das erforderliche PhMe_2SiLi läßt sich durch Spaltung aus 1,2-Diphenyl-tetramethyldisilan mit Li leicht herstellen [7].

100 g $(\text{PhSiMe}_2)_2$ werden in 500 ml *THF* mit Lithiumspänen bei Raumtemperatur gerührt, bis die Titration eines aliquoten, mit Wasser hydrolysierten Anteils mit HCl gegen Phenolphthalin der vollständigen Umsatz anzeigt. Dann wird die Lösung durch einen Glaswollebausch in einen Tropftrichter übergeführt.

56.4 g $\text{Cl}_2\text{Si}_3\text{Me}_6$ werden in 200 ml *THF* gelöst und auf -70°C gekühlt. Dann wird die LiPhSiMe_2 -Lösung langsam zugetropft. Nach der Zugabe wird noch 12 h bei Raumtemperatur und 2 h in der Siedehitze gerührt. Die Lösung wird auf 200 ml eisgekühlte 1 *n* HCl gegossen. Nach der Trennung der beiden Phasen wird noch drei Mal mit Petrolether extrahiert. Die organischen Phasen werden am Rotavapor eingeengt. Der ölige Rückstand wird in 500 ml Benzol aufgenommen und über Na_2SO_4 getrocknet. Auf eine weitere Isolierung des Produktes wird verzichtet, da bei der Destillation große Verluste auftreten. In die benzolische Lösung von $\text{Ph}_2\text{Si}_5\text{Me}_{10}$ wird ein Spatel AlCl_3 gegeben und so lange HCl eingeleitet, bis keine Aufnahme mehr festzustellen ist. Das AlCl_3 wird mit trockenem Aceton deaktiviert. Von dem ausgefallenen AlCl_3 -Aceton-Addukt wird abdekantiert. Die Destillation ergibt bei $85-90^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr reines $\text{Cl}_2\text{Si}_3\text{Me}_6$. Ausbeute: 30.35 g (50% gezogen auf $\text{Cl}_2\text{Si}_3\text{Me}_6$). $^{29}\text{Si-NMR}$: (ppm): 26.8, -41.0 , -41.5 .

α,ω -Dibromoligosilane ($n = 4,5,6$)

Diese wurden aus den Chlorderivaten über die durch Hydrierung mit LiAlH_4 entstandenen Dihydrooligosilane durch Bromierung mit CHBr_3 über die Zwischenstufe der Monobromsilane hergestellt. Die Reaktion kann gaschromatographisch kontrolliert werden, die Reinigung erfolgt destillativ. Der Verbindungen sind bereits bekannt [8], die Siedepunkte sind: $n = 4$: $100^\circ\text{C}/0.2$ Torr; $n = 5$: $114^\circ\text{C}/0.2$ Torr; $n = 6$: $120^\circ\text{C}/0.2$ Torr.

Bis(α,ω)-Bis[(dicarbonyl)-cyclopentadienyl-eisen]-oligosilane $\text{Fp}(\text{SiMe}_2)_n\text{-Fp}$ [Fp : $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ -, $n = 4,5,6$]

Die Darstellung dieser Verbindungen erfolgt nach der gleichen Methode für alle Kettenlängen n . $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ wird nach Piper und Wilkinson [9] durch Spaltung von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ mit Na/Hg in *THF* hergestellt.

Bei -78°C wird eine Lösung von $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ in *THF* zu einer Lösung von $\text{Br}(\text{SiMe}_2)_n\text{-Br}$ in *THF* zugetropft und 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird anschließend durch Benzol ersetzt und das gebildete NaBr abfiltriert. Das Filtrat wird bis zur Trockene eingeengt und Pentan zugesetzt. Darin fällt das $\text{Fp}(\text{SiMe}_2)_n\text{-Fp}$ in Form eines gelben amorphen Niederschlages aus. Überschüssiges $\text{Br}(\text{SiMe}_2)_n\text{-Br}$ und $\text{Br}(\text{SiMe}_2)_n\text{-Fp}$ lösen sich in Pentan und werden abfiltriert.

(1,4)-Bis[(dicarbonyl)-cyclopentadienyl-eisen]-octamethyltetrasilan Fp-(SiMe₂)₄-Fp

Einsatzmengen: 6 mmol NaFe(CO)₂Cp in 50 ml THF; 3 mmol Br-(SiMe₂)_n-Br in 30 ml THF; 20 ml Pentan zur Extraktion. Ausbeute: 0.8 g (41.3% d. Theorie); Zersetzungspunkt 160 °C. ²⁹Si-NMR (ppm/TMS): Si(1) 23.669 (2Si), Si(2) – 31.230 (2Si).

¹H-NMR (ppm/TMS): 4.193 (10 H), 0.694–0.426 (24 H).

¹³C-NMR (ppm/TMS): 216.407(CO), 83.521 (Cp). Kopplungskonstanten (Hz): ¹J(Si(1)-Si(2)) 59.5, ²J(Si(1)-Si(2')) 4.1. MS: 586 (M⁺), 381. IR (cm⁻¹): 1974, 1923 (CO).

(1,5)-Bis[(dicarbonyl)-cyclopentadienyl-eisen]-decamethylpentasilan Fp-(SiMe₂)₅-Fp

Einsatzmengen: NaFe(CO)₂Cp 0.24 mmol in 40 ml THF; Br-(SiMe₂)₅-Br 0.12 mmol in 20 ml THF; 10 ml Pentan zur Extraktion. Ausbeute: 0.45 g (58.44% d. Theorie). Zersetzungspunkt: 163 °C. ²⁹Si-NMR (ppm/TMS): 23.331 (2Si), – 30.770 (2Si), – 37.488 (1Si). ¹H-NMR (ppm/TMS): 4.188 (10 H), 0.687–0.433 (30 H). ¹³C-NMR (ppm/TMS): 216.384 (CO), 83.516 (Cp). MS: 643 (M⁺); 439. IR (cm⁻¹): 1976, 1920 (CO).

(1,6)-Bis[(dicarbonyl)-cyclopentadienyl-eisen]-dodecamethylhexasilan Fp-(SiMe₂)₆-Fp

Einsatzmengen: Na[Fe(CO)₂Cp] 0.50 mmol in 40 ml THF; Br-(SiMe₂)₆-Br 0.25 mmol in 20 ml THF; 10 ml Pentan zur Extraktion. Ausbeute: 0.91 g (59.08% d. Theorie). Zersetzungspunkt: 165 °C. ²⁹Si-NMR (ppm/TMS): 23.236 (2Si), – 30.805 (2Si), – 36.712 (2Si). ¹H-NMR (ppm/TMS): 4.188 (10 H), 0.686–0.420 (36H). ¹³C-NMR (ppm/TMS): 216.372 (CO), 83.512 (Cp). MS: 702 (M⁺), 497. IR (cm⁻¹): 1976, 1928 (CO).

*(1,4)-Bis[(tricarbonyl)-triphenylphosphan-cobalt]-octamethyltetrasilan**Ph₃P(CO)₃Co-(SiMe₂)₄-Co(CO)₃PPh₃*

Zu einer Suspension von Na[Co(CO)₃PPh₃] in THF wird bei – 70 °C das 1,4-Br₂Si₄Me₈ mit einer Spritze zugegeben. Anschließend erwärmt man die Reaktion langsam auf Raumtemperatur und rührt noch ca. 12 h. Dann zeigt die IR-Kontrolle den vollständigen Umsatz von Na[Co[CO]₃PPh₃]. Das THF wird abgezogen, und der gelbe Rückstand Toluol digeriert. Nach der Filtration von den Salzen wird erneut eingeeengt. Allenfalls unumgesetztes 1,4-Br₂Si₄Me₈ und 1-[Co(CO)₃PPh₃]-4-BrSi₄Me₈ werden mit 30 ml Pentan extrahiert. Das kristalline, gelbe 1,4-[Co(CO)₃PPh₃]₂Si₄Me₈ ist in Pentan kaum löslich und bleibt daher zurück. Einsatzmengen: 0.45 g Si₄Me₈Br₂ [392.5] 1.14 mmol 1.00 g Na[Co(CO)₃PPh₃] [427.8] 2.37 mmol in 150 ml THF; 80 ml Toluol zum Digerieren, 20 ml Pentan zur Extraktion. Ausbeute: 0.63 g (53% d. Theorie). ²⁹Si (ppm): 29.01 dd Si(1), 33.68 dd Si(2); für Si(1) kann man ²J_{Si-P} = 22.07 Hz und ⁵J_{Si-P} = 0.99 Hz erkennen. Bei dem Signal von Si(2) sieht man zwei Kopplungen mit 2.40 Hz und 3.41 Hz. Diese Si-P-Kopplungen erstrecken sich über drei und vier Bindungen. Eine Zuordnung der Werte ist jedoch nicht möglich. ¹³C (ppm): 202.1 d CO, 135.9 d, 133.8 d, 130 s, 129.2 d C₆H₅, 7.67 s, – 2.56 s CH₃. ³¹P (ppm): 57.905. ¹H (ppm): 7.6 m, 7.0 m (30 H) C₆H₅, 1.056 d (12 H) Si(1)-CH₃, 0.7017 s (12 H) Si(2)-CH₃. IR: 1947 (CO). Analyse (gef./ber.): C: 57.9%/57.57%, H: 5.38%/5.218%

*(1,6)-Bis[(tricarbonyl)-triphenylphosphan-cobalt]-dodecamethylhexasilan**Ph₃P(CO)₃Co-(SiMe₂)₆-Co(CO)₃PPh₃*

Die Reaktion von 1,6-Cl₂Si₆Me₁₂ und Na[Co(CO)₃PPh₃] zu 1,6-[Co(CO)₃PPh₃]₂Si₆Me₁₂ und die Aufarbeitung wurden in analoger Weise durchgeführt. Einsatzmengen: 1.06 g Na[Co(CO)₃PPh₃] [427.8] 0.00247 mol in 200 ml THF; 80 ml Toluol und 20 ml Pentan zur Extraktion. 0.5 g, 1,6-Cl₂Si₆Me₁₂ [419] 0.00119 mol. Ausbeute: 0.58 g (42% d. Theorie). ²⁹Si (ppm): 28.61 d Si(1), – 33.21

d, $J_{\text{Si-P}} = 3.57$ Hz, -37.26 d, $J_{\text{Si-P}} = 3.05$ Hz, ${}^2J_{\text{Si-P}} = 22.01$ Hz. ${}^1\text{H}$ (ppm): 7.60 m, 6.97 m (30 H) C_6H_5 , 1.04, 0.643, 0.453 (36 H) CH_3 . ${}^{31}\text{P}$ (ppm): 51.89. ${}^{13}\text{C}$ (ppm): 202.15 d CO, 135.8 d, 133.8 d, 130.9 s, 129.25 C_6H_5 , 7.59, -2.35 , -3.18 CH_3 . IR: 1949 cm^{-1} (CO). Analyse gef. C 56.2, H 55.93; ber. H 5.8, H 5.70%.

(1,3)-Bis[(tricarbonyl-triphenylphosphan-cobalt]-hexamethyltrisilan
 $\text{Ph}_3\text{P}(\text{CO})_3\text{Co}(\text{SiMe}_2)_3\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$

Die Durchführung der Synthese und Aufarbeitung erfolgte in analoger Weise. Einsatzmengen: 1.00 g $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]$ [428.2] 0.0023 mol; gleiche Lösungsmittelmengen wie oben. 0.29 g $1,3\text{-Cl}_2\text{Si}_3\text{Me}_6$ [245.3] 0.0012 mol. Ausbeute: 0.44 g (38% d. Theorie). ${}^{29}\text{Si}$ -NMR: (ppm): 29.51 dd, 27.56 dd Si(1), -25.018 t, -29.37 t Si(2). IR: 1949 cm^{-1} (CO).

Spektroskopische Untersuchungen

${}^{29}\text{Si}$ -Untersuchungen an der unlängst synthetisierten Cyclosilan-Cobalt-Verbindung $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{-Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ ergaben interessanterweise, daß der Betrag der Kopplungskonstanten von ${}^3J_{\text{Si-P}}$ kleiner ist als von ${}^4J_{\text{Si-P}}$ [1]. Um festzustellen, ob dies eine Besonderheit des Cyclohexangerüsts ist, oder ob dies allgemein für $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]$ -substituierte Methylpolysilane gilt, wurden die jetzt synthetisierten Co-Verbindungen mit linearen Oligosilanen eingehend NMR-spektroskopisch vermessen. Die Beträge der Kopplungskonstanten sind in Tabelle 1 wiedergegeben

Durch die schlechte Löslichkeit der Produkte (besonders für $n = 3$) in sämtlichen Lösungsmitteln waren die Messungen sehr zeitraubend und die maximale Auflösung des Gerätes konnte nur mit dem Tetrasilanderivat erreicht werden. Daher konnte ${}^5J_{\text{Si-P}}$ beim Hexasilan nicht ermittelt werden. Die Zuordnung für 3J und 4J ist beim Tetrasilanderivat auf Grund der Symmetrie des Moleküls nicht möglich.

Für das Trisilan treten statt der erwarteten zwei Signale vier Signalgruppen auf. Die Verdopplung der Linien dürfte aus einer eingeschränkten Drehbarkeit der SiSi-Bindungen resultieren. Dynamische ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-Messungen zur Ermittlung der Rotationsbarriere konnten bis jetzt noch nicht durchgeführt werden.

Aus den Spektren des Hexasilans und des Trisilans erkennt man deutlich eine Abnahme der Kopplungskonstanten in der Reihenfolge ${}^4J_{\text{Si-P}} < {}^3J_{\text{Si-P}} < {}^2J_{\text{Si-P}}$. Daher ist anzunehmen, daß in der Cyclosilanverbindung $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ besondere Bindungsverhältnisse auftreten, wodurch eine Umkehrung ${}^3J_{\text{Si-P}} < {}^4J_{\text{Si-P}}$ eintritt.

Eine Bestimmung der Vorzeichen für alle $J_{\text{Si-P}}$ wäre für die Interpretation außerordentlich hilfreich. Doppelresonanzexperimente (Spin-tickeling) waren mangels apparativer Ausrüstung jedoch noch nicht möglich. Die Ermittlung der Vorzeichen über die Messung der Relaxationszeiten ist wegen der schlechten Löslichkeit der Substanzen nicht möglich. Außerdem ergibt sich für das P-Signal, bedingt durch das große Quadrupolmoment des ${}^{59}\text{Co}$ eine relativ hohe Linienbreite.

Tabelle 1. Beträge der Si-P-Kopplungskonstanten von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3(\text{SiMe}_2)_n\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]$

n	${}^2J_{\text{Si-P}}$	${}^3J_{\text{Si-P}}$	${}^4J_{\text{Si-P}}$	${}^5J_{\text{Si-P}}$
3	22.1	3.7	3.4	–
	26.2	5.0	–	–
4	22.1	3.4	2.4	0.99
		2.4	3.4	–
6	22.0	3.6	3.1	–

Messungen der ^{59}Co -Resonanzen waren bei den untersuchten Substanzen ohne Wert, da durch die asymmetrische Umgebung die Halbwertsbreite der Linien ca. 6000 Hz beträgt.

Dank

Die Autoren danken dem Fond der wissenschaftlichen Forschung Österreichs für die Unterstützung dieser Arbeit durch das Forschungsprojekt Nr. 7982-CHE, der Firma Wacker-Chemie GmbH sei für die Überlassung von Silanen gedankt.

Literatur

- [1] Hengge E., Eibl M. (1991) *Organometallics* **10**: 3185
- [2] Hengge E., Eibl M. (1992) *J. Organomet. Chem.* **428**: 335
- [3] King R. B., Pannell K. H., Bennett C. R., Ishaq M. (1969) *J. Organomet. Chem.* **19**: 327
- [4] Gilman H., Harell R. L. (1966) *J. Organomet. Chem.* **14**: 317
- [5] Bürger H., Kilian W., Burczyk K. (1970) *J. Organomet. Chem.* **21**: 291
- [6] Gilman H., Inoue S. (1964) *J. Organ. Chem.* **29**: 3418
- [7] Hengge E., Waldhör S. (1974) *Monatsh. Chem.* **105**: 671
- [8] Middlecamp C. H., Wojnowski W., West R. (1977) *J. Organomet. Chem.* **140**: 133
- [9] Piper T. S., Lemal D., Wilkinson G. (1987) *Naturwiss.* **43**: 129

Eingegangen 7. September 1992. Angenommen 5. November 1992