

Ein neuer Weg zu Cyclopentasilanderivaten**

E. Hengge*, P. K. Jenkner, A. Spielberger und P. Gspaltl

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Graz, A-8010 Graz, Stremayrgasse 16, Österreich

A New Way to Pentacyclosilane Derivatives

Summary. By means of the new possibility to split a trimethylsilyl group from the methylated cyclopentasilane by action of *EtONa*, a new, simple, and effective pathway to valuable molecules for other syntheses was found.

Keywords. Methylcyclopentasilanes; SiSi splitting by sodiummethoxylate.

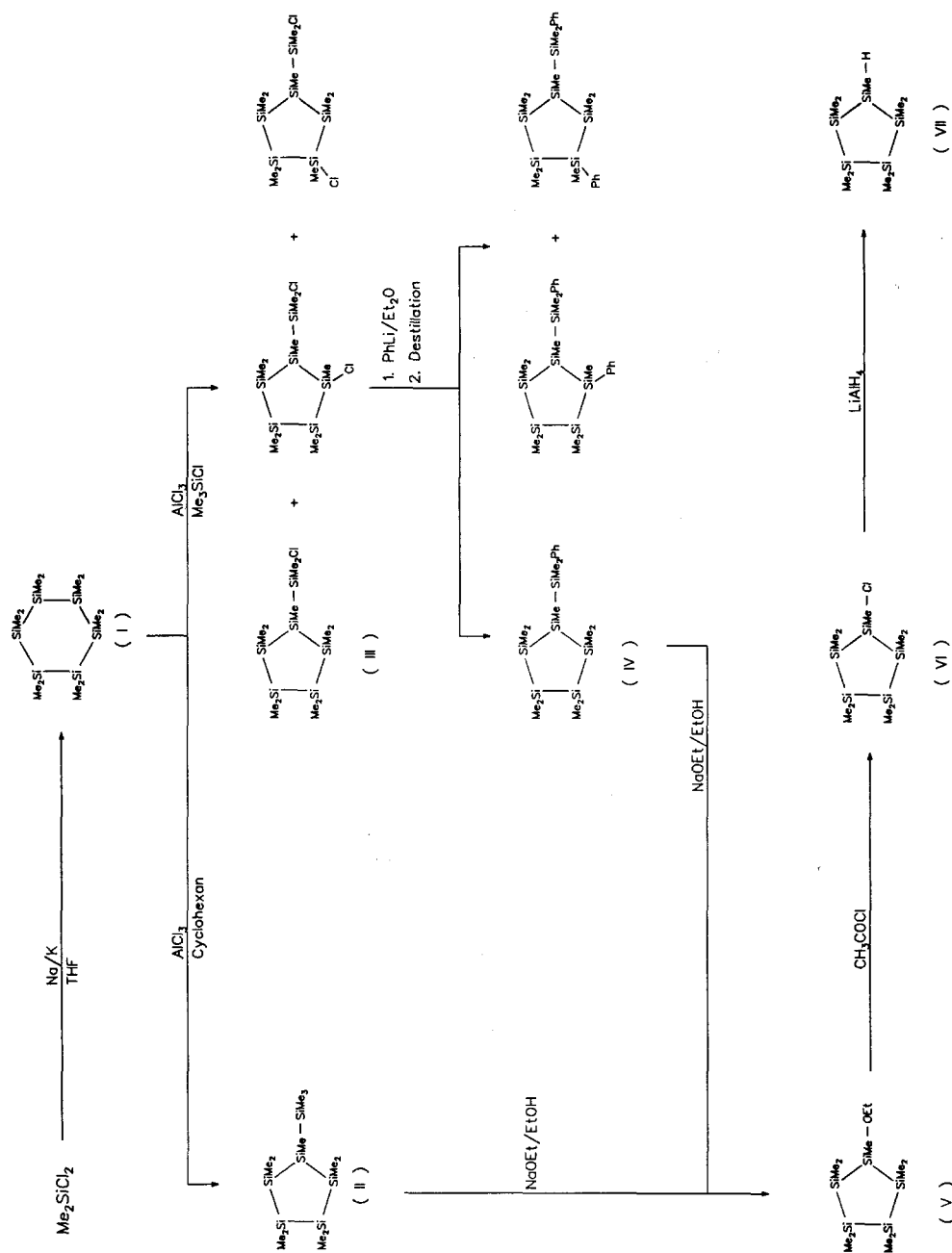
In der Cyclopentasilanchemie ist die permethylierte Verbindung durch die normale Wurtzsynthese aus Dimethyldichlorsilan im Gegensatz zum leicht herstellbaren Cyclohexasilan nur schwer zugänglich. Funktionelle Derivate, insbesondere ein monofunktionelles Nonamethylcyclopentasilan sollten daher durch sehr effektive Methoden darstellbar sein, um das wertvolle Decamethylcyclopentasilan rationell einzusetzen. Solche Derivate sind Ausgangsmaterial für mehrcyclische Silane, deren Eigenschaften von Interesse sind.

Perphenyliertes Cyclopentasilan ist leicht in guten Ausbeuten aus Diphenyldichlorsilan mit Lithium oder Kalium erhältlich. Ein kompletter Abbau zum Decachlorcyclopentasilan und eine anschließende Methylierung ist ein anderer Syntheseweg, den wir vor längerer Zeit zeigen konnten [1]; aber auch dieser Weg ist mühevoll.

Kumada fand 1969 eine Umlagerungsmöglichkeit, um aus dem Sechsringsystem zum Fünfring zu kommen [2] (Schema 1). Erhitzt man Dodecamethylcyclohexasilan (I) mit AlCl_3 in Cyclohexan, tritt eine Umlagerung zum Fünfring mit einer Trimethylsilylseitenkette (II) ein. In Gegenwart von Trimethylchlorsilan erfolgt gleichzeitig eine Chlorierung (III), jedoch entstehen auch disubstituierte Produkte. Über diese Reaktion haben wir kürzlich berichtet [3].

Will man die gewünschten monofunktionellen Cyclopentasilanderivate, muß die Seitenkette abgespalten werden. Dies war bisher nur mit der teilweise phenylierten Seitenkette (IV) möglich, die man bei der Phenylierung der teilchlorierten Seitenkette erhält [4]. Die Reaktion mit *NaOEt* ist jedoch nicht quantitativ durchführbar und führt zu einer Reihe von Nebenprodukten. Es lag daher nahe, zu überlegen, ob man

** Herrn Univ.-Prof. Dr. Edgar Nachbaur zum 60. Geburtstag gewidmet



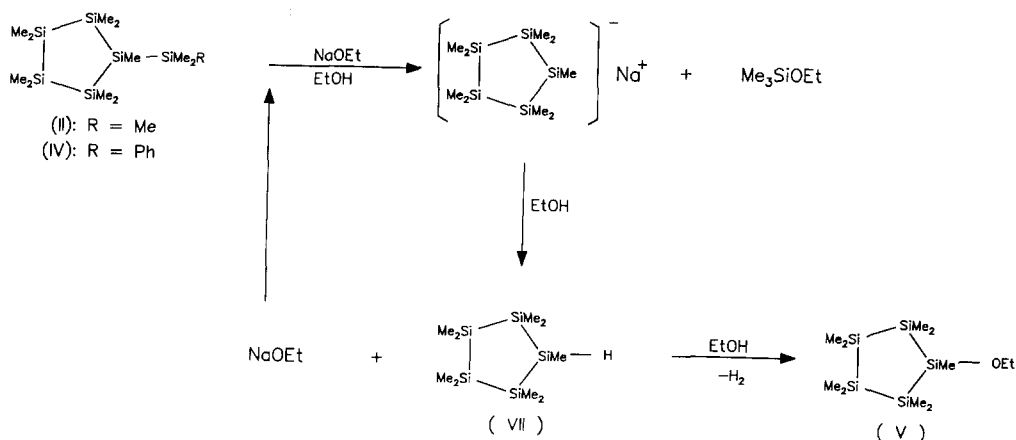
Scheme 1

die exocyclische SiSi-Bindung schwächen kann, um die Abspaltung zu erleichtern. Aus unseren früheren Arbeiten ist bekannt, daß die Bindungsstärke der SiSi-Bindung von den Substituenten abhängt. Dies wurde aus schwingungsspektro-

skopischen Messungen gefunden [5], aber auch bei nukleophilen Spaltungsreaktionen verifiziert [6]. Mit steigendem Einfluß auf die SiSi-Bindungsstärke ergibt sich demnach eine Reihe der Substituenten: $Me < H < Ph < Br < OMe < Cl$ [5]. Die eher mäßige Selektivität der Seitenkettenabspaltung im Falle der von Kumada beschriebenen Methode steht also im direkten Zusammenhang mit einer Verstärkung der SiSi-Bindung durch den Phenylsubstituenten. Daneben dürfte auch der sterische Einfluß der Phenylgruppe den Angriff der Ethoxygruppe erschweren. Es lag daher nahe, die Ethoxylierungsreaktion an $Me_9Si_5-SiMe_3$ auszuführen. Tatsächlich reagiert Trimethylsilylnonamethylcyclopentasilan mit $NaOEt/EtOH$ ohne wesentliche Ringspaltungsreaktionen nahezu quantitativ zum Ethoxyderivat [V]. Die anschließende Chlorierung mit Acetylchlorid führt, wie in der Literatur beschrieben [4], zu Chlornonamethylcyclopentasilan [VI], ein gut geeignetes Derivat, um weitere monofunktionelle Derivate wie z. B. Hydrononamethylcyclopentasilan [VII] herzustellen.

Beide aus der Spaltung hervorgehenden Fragmente werden ethoxyliert. Daraus ergibt sich die Frage nach einem möglichen Reaktionsmechanismus. Der in Schema 2 vorgeschlagene Reaktionsmechanismus enthält die intermediäre Bildung einer Na-Verbindung, die mit Ethanol zu einer Hydroverbindung führt. Das Auftreten von Monohydrononamethylcyclopentasilan konnte über GC/MS nachgewiesen werden. Die Umsetzung der, aus anderen Reaktionen erhältlichen, Na-Verbindung mit Ethanol führt, wie die GC/MS-Analyse ergab, im ersten Schritt zu [VII] und in weiterer Folge zum Ethoxyderivat [V]. Der aus Schema 2 bei der Ethoxylierung der H-Verbindung zu erwartende Wasserstoff konnte experimentell nachgewiesen werden. Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus scheint daher aus den experimentellen Ergebnissen abgesichert zu sein.

Auf diese Weise ist ein einfacher, schneller Weg zu den gewünschten Synthesebausteinen, den monofunktionellen Methylcyclopentasilanen, gefunden worden.



Schema 2

Experimenteller Teil

Die Verbindungen (I) und (II) wurden nach Literaturvorschriften hergestellt [2, 7]. Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff bzw. Argon durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden vor Verwendung nach den üblichen Methoden absolutiert, Natrium wurde für die Darstellung $NaOEt$ unter Petrolether

geschnitten. Die Aufnahme der NMR-Spektren (^1H , ^{29}Si) erfolgte auf einem 300 MHz-Gerät von Bruker. Die Proben wurden in C_6D_6 gelöst vermessen. Zur Messung der IR- und UV-Spektren standen ein Perkin-Elmer 883 (CsBr-Scheiben) und ein Philips PU-8740 zur Verfügung. Die GC-Analysen erfolgten auf einem Gaschromatographen vom Typ HP 5890-II (Detektion: FID bzw. MS). Die verwendeten Trennsäulen (Polydimethyl-siloxan-Phase) hatten eine Länge von 12 m (FID) bzw. 25 m (MS) bei einem Innendurchmesser von 0.32 mm (Schichtdicke 0.52 μm) bzw. 0.2 mm (Schichtdicke 0.33 μm). Die Massenspektren wurden auf einem Finnigan-MAT-212 bzw. einem HP 5971A/5890-II aufgenommen.

Ethoxynonamethylcyclopentasilan (V)

Unter Eiskühlung werden 0.51 g Na (22 mmol) in 200 ml absolutem Ethanol gelöst. Anschließend werden 15.5 g (44 mmol) (II) zugesetzt und die Lösung 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Erreichen des Ausbeuteoptimums (GC-Analyse) wird die Lösung durch Zusatz von Acetylchlorid neutralisiert. Das Lösungsmittel wird abkondensiert, der Rückstand in Petrolether aufgenommen und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird (V) durch Destillation über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen isoliert (b.p. 101 °C/1.5 mbar); Ausbeute: 9.15 g (65% d. Th.). ^{29}Si -NMR: (ppm/TMS): 15.74 (1 Si); -46.11 (2 Si); -44.01 (2 Si). ^1H -NMR: (ppm/TMS): 0.18 (2 Me), 0.22 (2 Me), 0.25 (2 Me), 0.35 (2 Me), 0.48 (1 Me). MS: (*m/e*): 320 (16%, M^+), 291 (100%, $\text{Si}_5\text{Me}_{10}$), 223 (19%, Si_4Me_8), 217 (30%, Si_4Me_7), 73 (47%, SiMe_3). IR: (cm^{-1}): 1244s, 1158w, 936m, 840s, 804s, 787s, 772s, 734s, 690m, 652m, 474w, 419w, 357w. UV (ϵ/nm): 13900/227, 1500/262, 1200/282.

In allen anderen Fällen wurde das Reaktionsgemisch ohne vorherige Reinigung direkt für die nachfolgende Chlorierung zu (VI) eingesetzt.

Chlornonamethylcyclohexasilan (VI)

a) 9.15 g (29 mmol) (V) werden 12 h bei Raumtemperatur in 85 g (1.083 mol) Acetylchlorid gerührt. Nach Abkondensieren des verbliebenen Acetylchlorids und des entstandenen Essigsäureethylesters erhält man (VI) durch Destillation über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen (b.p. 106 °C/1.5 mbar); Ausbeute: 8.5 g (94% d. Th.). ^{29}Si -NMR: (ppm/TMS): 18.46 (1 Si), -43.07 (2 Si), -41.70 (2 Si). ^1H -NMR: (ppm/TMS): 0.13 (4 Me), 0.23 (2 Me), 0.33 (2 Me), 0.60 (1 Me). MS: (*m/e*): 310 (85%, M^+), 215 (48%, $\text{Si}_3\text{Me}_4\text{Cl}_2$), 202 (74%, Si_4Me_6), 157 (41%, $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_2$), 73 (100%, SiMe_3). IR: (cm^{-1}): 1246vs, 842s, 830s, 800vs, 771s, 734s, 695m, 652s, 500s, 412w, 392m, 358w, 330w, 305w, 280m. UV: (ϵ/nm): 57800/237, 6500/282.

b) 1.65 g (72 mmol) Na werden in 700 ml absolutem Ethanol gelöst und 50.0 g (143 mmol) (II) zugesetzt. Nach Erreichen des Ausbeuteoptimums an (V) (GC-Analyse) wird die Lösung mit Acetylchlorid neutralisiert und anschließend bis auf 100 ml eingeeengt. Unter Eiskühlung werden langsam 300 g (3.82 mol) Acetylchlorid zugesetzt, was zu einer heftigen Reaktion mit starker HCl-Entwicklung führt. Schon nach einer Stunde ist der Umsatz quantitativ. Durch Destillation (114–116 °C/5 mbar) über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen erhält man schließlich 40.14 g eines weißen, bei Raumtemperatur halbfesten Produktes, das laut GC/MS zu 80% aus (VI) besteht und direkt zur anschließenden Umsetzung zu (VII) herangezogen wird.

Hydrononamethylcyclopentasilan (VII)

40.14 g (bei 80%iger Reinheit) 103 mmol (VI) werden in 200 ml Diethylether gelöst. Unter Eiskühlung werden 30 ml einer 1.8 M etherischen LiAlH_4 -Lösung zugetropft. Nach erfolgter Zugabe wird zur Vervollständigung der Reaktion noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt (GC-Analyse). Anschließend wird mit verd. HCl neutralisiert, die wäßrige Phase mehrmals mit Petrolether ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abkondensiert. Aus dem Rückstand wird (VII) durch Destillation über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen in reiner Form

erhalten (b.p.: 98 °C/3 mbar); Ausbeute: 23.1 g (58.2% d.Th. bezogen auf 50 g (II)). ^{29}Si -NMR: (ppm/TMS): -66.78 (1 Si), -40.87 (2 Si), -41.65 (2 Si). ^1H -NMR: (ppm/TMS): 0.19 (4 Me), 0.20 (4 Me), 0.23 (1 Me), 0.30 (Si-H). MS: (m/e): 276 (61%, M^+), 202 (63%, Si_4Me_6), 157 (37%, Si_4Me_3), 73 (100%, SiMe_3). IR: (cm^{-1}): 2067vs, 1404vs, 1246vs, 932m, 906s, 870vs, 843s, 801vs, 731s, 689s, 656s, 634s, 471w, 453w, 410m, 392m, 357w. UV: (ϵ/nm): 10100/232, 2500/256.

Dank

Die Autoren danken dem Fonds zur Förderung der Wissenschaften für die Unterstützung durch ein Forschungsprojekt, der Fa. Wacker-Chemie GmbH, Burghausen, für die Überlassung von Silanderivaten.

Literatur

- [1] Hengge E., Schuster H. (1980) *J. Organomet. Chem.* **186**: C45
- [2] Ishikawa M., Kumada M. (1969) *J. C. S. Chem. Commun.*: 567
- [3] Jenkner P. K., Spielberger A., Hengge E. (1992) *Heteroatom. Chem.* **3**: 443
- [4] Ishikawa M., Kumada M. (1971) *Synth. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1**: 229
- [5] Hengge E. (1980) *Organomet. Chem. Rev.* **9**: 261
- [6] Hengge E., Krysl F.-J. (1981) *Monatsh. Chem.* **112**: 73
- [7] West R., Brough L. F., Wojnowski W. (1976) *Inorg. Synth.* **19**: 265

Eingegangen 10. Februar 1993. Angenommen 25. Februar 1993