

Journal of Organometallic Chemistry, 436 (1992) C1–C4
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 22924PC

Preliminary communication

Zur Funktionalisierung von Decaphenylcyclopentasilan

Wolfram Uhlig und Carola Tretner

*Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, Fachbereich Chemie, Postfach 8,
O-4020 Halle / Saale (Deutschland)*

(Eingegangen den 8. Mai 1992)

Abstract

The cleavage of a silicon phenyl bond in decaphenylcyclopentasilane by $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ leads to the formation of the monotriflate derivative. This highly reactive compound is a valuable reagent for the synthesis of numerous new functional substituted cyclopentasilanes. The compounds were characterized by NMR spectroscopy (^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{31}P , ^{119}Sn).

Cyclooligosilane sind seit längerem in Form verschiedener Alkyl- und Arylderivate bekannt [1,2]. Darüber hinaus wurden auch die Grundkörper Si_5H_{10} [3] und Si_6H_{12} [4] sowie die vollhalogenierten Verbindungen Si_nX_{2n} ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $n = 5, 6$) [5] beschrieben. Im Falle des Jodderivates konnte nur das teilhalogenierte Produkt $\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{I}_5$ [6] isoliert werden.

Für den Aufbau mehrcyclischer Strukturen sowie den Einbau von Seitenketten in Cyclooligosilane ist es jedoch erforderlich, gezielt eine Monofunktionalisierung der Organoderivate zu erreichen. Verbindungen dieses Typs sind bisher selten. Die Synthese monochlorierter Cyclopentasilane [7] und Cyclohexasilane [8] gelang mit $\text{SbCl}_5/\text{CCl}_4$. Wir konnten kürzlich zeigen, daß aus Decaphenylcyclopentasilan mit Trifluormethansulfonsäure selektiv eine Phenylgruppe substituiert werden kann [9] (Gl. 1). Die Ursache dieser hohen Selektivität ist im stark elektronenziehenden Effekt der Triflatgruppe zu suchen. Die verbleibenden Phenylgruppen werden im Sinne der Protodesilylierungsreaktion deaktiviert. Matyjaszewski [10] beobachtete den gleichen Effekt an offenkettigen Oligosilanen. Danach erfolgt bei zweifacher Protodesilylierung mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ in 1,2-Stellung der erste Reaktionsschritt um den Faktor 23 schneller als der zweite. In 1,3-Stellung unterscheiden sich die Geschwindigkeitskonstanten immer noch um den Faktor 13.

Correspondence to: Dr. W. Uhlig.

Tabelle 1

NMR-Daten der Verbindungen 1–11 in C₆D₆

Nr.	$\delta(^{29}\text{Si})$ (ppm)			$\delta(^{13}\text{C})$ (ppm) ^a	$\delta(^{119}\text{Sn}/^{31}\text{P}/^1\text{H})$ ^a (ppm)
	Ph ₂ Si		PhSiX		
1	-36.7	-34.6	+19.4		
2	-37.1	-36.5	-28.5	26.7 (NMe ₂)	2.51 (NMe ₂)
3	-37.4	-36.2	-31.9 ^b		-55.8 (PPh ₂)
4	-35.7	-34.5	-17.4	26.0 (CH ₃); 65.5 (CH)	1.36 (CH ₃); 5.17 (CH)
5	-37.0	-35.8	-16.3	22.6 (CH ₃); 82.6 (CH ₂)	1.52 (CH ₃); 3.84 (CH ₂)
6	-38.4	-35.5	-55.2	150.9 (CO)	
7	-36.2	-35.0	-39.0	88.5 (SiC≡); 109.2 (PhC≡)	
8	-36.0	-35.6	-77.6	-2.4 (SiMe)	0.15 (SiMe)
9	-24.5 (SiPh ₃)	-35.2	-74.0		-151.3 (SnPh ₃)
10	-37.1	-35.4	+6.4		
11	-36.8	-35.2	-25.2	3.5 (SiMe)	0.38 (SiMe)
	-31.7 (MePhSiO)				

^a NMR-Verschiebungen der Phenylgruppen in den erwarteten Bereichen. ^b ¹J (P-Si) = 44 Hz.

Alle Derivate, die als hellgelbe Pulver isolierbar sind, wurden mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalysen charakterisiert. Tabelle 1 faßt die NMR-Daten zusammen. Verbindung 11 liegt in zwei diastereomeren Formen vor. Die NMR-Signale verdoppeln sich daher. In der Tabelle ist nur ein Satz von Verschiebungswerten angegeben.

Ein triflatsubstituiertes Cyclohexasilan, das analogen Reaktionen zugänglich sein sollte, wurde kürzlich von Hengge [12] beschrieben.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt.

Synthese der Verbindung 1: 10 g (11 mmol) (Ph₂Si)₅ werden in 100 ml Toluol gelöst. Bei -30°C tropft man unter Rühren 1.65 g (11 mmol) CF₃SO₃H zu und rührt anschließend 1 h bei Raumtemperatur. Aus ²⁹Si-NMR-Messungen kann auf quantitative Umsetzung geschlossen werden.

Synthese der Verbindungen 2–11: Zur Lösung von 1 in Toluol werden bei 0°C entweder stöchiometrische Mengen der aciden Komponente und Et₃N in Ether oder der Lithiumverbindung in Ether oder THF getropft. LiOSO₂CF₃ fällt als farbloser Feststoff aus, das Ammoniumsalz der Trifluormethansulfonsäure scheidet sich als hellgelbes Öl ab. Nach deren Abtrennung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. 2–11 bleiben in Ausbeuten von über 90% als hellgelbe Pulver zurück, die in Aromaten und Ethern gut löslich sind.

Dank. Wir danken der Dr. Otto Röhm Gedächtnisstiftung für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 H. Gilman und R.A. Tomasi, *J. Org. Chem.*, 89 (1963) 1651.
- 2 F.S. Kipping und J.E. Sands, *J. Chem. Soc.*, 119 (1921) 830.
- 3 E. Hengge und G. Bauer, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 304.
- 4 E. Hengge und D. Kovar, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 417.
- 5 E. Hengge, *Phosphorus Sulfur*, 28 (1986) 43.
- 6 E. Hengge und H. Marketz, *Mh. Chem.*, 101 (1970) 528.
- 7 E. Hengge und P. Jenkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 604 (1991) 69.
- 8 F.K. Mitter und E. Hengge, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 47.
- 9 W. Uhlig, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 47.
- 10 K.E. Ruehl und K. Matyjaszewski, *J. Organomet. Chem.*, 410 (1991) 1.
- 11 W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.*, 402 (1991) C45.
- 12 E. Hengge, M. Eibl und F. Schrank, *J. Organomet. Chem.*, 369 (1989) C23.