

Zur Kenntnis cyclischer Heterosilane*

Von

E. Hengge** und U. Brycey

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 17. Juni 1966)

Durch Spaltung des isocyclischen Oktaphenylcyclotetrasilans mit Halogenen oder mit Li entstehen bifunktionelle Tetrasilane, die mit anderen bifunktionellen Molekülen unter Ringschluß zu heterocyclischen Silanen reagieren. Mit dieser Reaktionsweise konnten eine Reihe von Ringsystemen aus vier Siliciumatomen und einem Heteroatom hergestellt werden, eine Substanzklasse, die bisher weitgehend unbekannt war.

Cleavage of the isocyclic octaphenyl-cyclotetrasilane with halogens or with lithium yields bifunctional molecules under ring closure, to give heterocyclic silanes. With this type of reaction, a series of heterocyclic silanes was prepared, composed of four atoms of silicon, and one hetero atom. This comprises a class of compounds hitherto almost unknown.

In einer Serie früherer Arbeiten¹⁻³ konnte nachgewiesen werden, daß Substanzen mit cyclisch angeordneten, kumulierten Si—Si-Bindungen im Molekül eine Bindungsverstärkung der Si—Si-Bindung zeigen, wenn sie aus geeigneten Substituenten Elektronen in das Bindungssystem bekommen. Unter geeigneten Substituenten sind vorzugsweise solche mit freien Elektronenpaaren zu verstehen. Aus diesen Untersuchungen ließen sich Hinweise auf die Ursache der Farbe von Siloxenderivaten und Siliciumsubverbindungen erhalten.

* Dem Andenken an Prof. Dr. H. Kautsky †, dem die Arbeit zum 75. Geburtstag gewidmet war.

** Neue Anschrift: Institut für Anorganische Chemie der Techn. Hochschule, A-8010, Graz.

¹ E. Hengge, Chem. Ber. **95**, 648 (1962).

² E. Hengge und K. Pretzer, Chem. Ber. **96**, 470 (1963).

³ E. Hengge und G. Scheffler, Mh. Chem. **95**, 1450 (1964).

In all den bisher bekannten Fällen werden dabei immer Elektronen von „außen“ aus den Substituenten an das interessierende Bindungssystem herangebracht. Es ist daher von besonderem Interesse, das Verhalten von Substanzen zu untersuchen, in denen die zusätzlichen Elektronen durch Elemente beigesteuert werden, die sich im cyclischen System befinden. Solche heterocyclische Systeme, aufgebaut aus Si-Atomen und einem Heteroatom, waren weitgehend unbekannt und es mußten daher erst präparative Wege gesucht werden, diese Ringsysteme aufzubauen. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit diesen präparativen Ergebnissen.

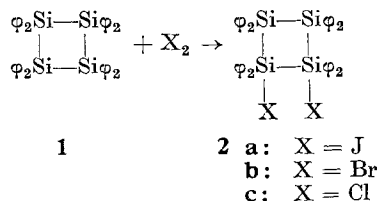
Zum Aufbau der heterocyclischen Ringsysteme geht man zweckmäßigerweise von bereits vorgebildeten Si-Ketten aus und versucht, das Heteroatom bei der Ringschlußreaktion einzuführen.

Entsprechende Ketten aus Silicium-Atomen (mindestens vier, um einen 5er-Ring zu bilden) lassen sich durch Ringspaltungsreaktionen aus isocyclischen Systemen, z. B. dem Oktaphenylcyclotetrasilan, darstellen. Als Ringsprengungsreaktion ist bereits von *Kipping*⁴ die Reaktion mit Halogenen, später von *Gilman*⁵ die Reaktion mit Lithium beschrieben worden.

Ringsprengung

a) Mit Halogenen, bzw. mit Halogensilanen

Die Ringöffnung von Oktaphenylcyclotetrasilan (1) mit Halogenen wurde schon 1924 von *Kipping* beschrieben, jedoch traten bei der Nacharbeitung Schwierigkeiten auf. Bei der Reaktion mit elementarem Jod:



treten bei der Anwendung von festem Jod (entsprechend der *Kipping*-schen Vorschrift) eine Reihe von Nebenreaktionen auf, der Jodverbrauch ist niedriger als erwartet. Gleichzeitig bleibt ein unlöslicher Niederschlag, der mit Jod nicht reagiert. Diese Substanz scheint das von *Kipping* als „C“ bezeichnete Polymere zu sein. Es entsteht bei der Darstellung von

⁴ *F. S. Kipping* und *J. E. Sands*, J. Chem. Soc. [London] **119**, 830, 848 (1924).

⁵ *H. Gilman* und *G. L. Schwebke*, Adv. in organometallic chem. **1**, 115 (1964); Academic Press, London.

1 als Nebenprodukt und dürfte nach Untersuchungen von *Kipping* und *Gilman* als perphenylierte Si_6 -Ringverbindung aufzufassen sein.

Benutzt man jedoch eine benzolische Jodlösung und trennt vom unlöslichen Rückstand, so läßt sich das gewünschte Oktaphenyl-di-jod-tetrasilan (**2a**) glatt isolieren. Die Substanz ist in Benzol gut löslich, unbeständig gegen Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit, besonders in Lösung. Die farblosen, stark lichtbrechenden Kristalle verfärben sich langsam unter Lichteinwirkung, verwittern und scheiden Jod ab. Auch beim Kochen einer benzolischen Lösung unter Luftausschluß tritt langsam Zersetzung ein (Ausflocken eines weißen Polymerisates und Jodausscheidung).

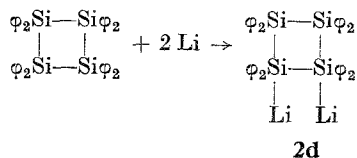
Ähnlich wie Jod reagiert auch elementares Brom, allerdings nicht so rasch. Das entstehende Dibrom-Derivat **2b** ist stabiler als die entsprechende Jodverbindung (insbesondere gegen Licht).

Versucht man dagegen die Reaktion mit elementarem Chlor durchzuführen, indem man Chlorgas durch eine benzolische Suspension von **1** leitet, so löst sich die Substanz, es bildet sich jedoch kein 1,4-Dichlor-oktaphenyl-tetrasilan, sondern undefinierte Polymere.

Dagegen läßt sich die gewünschte Chlorverbindung **2c** durch Reaktion von **1** mit einem milden Chlorierungsmittel, wie 1,1,2,2-Tetrachloräthan in der Siedehitze, leicht und in großer Ausbeute darstellen.

b) Mit Lithium

Eine zweite präparativ interessante Spaltungsmethode ist die Ringspaltung mit Lithium, die bereits von *Gilman* angewendet wurde:



Läßt man unter milden Bedingungen auf Oktaphenylcyclotetrasilan in einer Aufschlämmung in *THF* fein geschnittenen Lithiumdraht einwirken, so wird der Ring nur an *einer* Si—Si-Bindung geöffnet und es bildet sich Dilithium-octaphenyl-tetrasilan. Die Aufspaltung weiterer Si—Si-Bindungen tritt wesentlich langsamer ein und wird erst bei höherer Temperatur merklich. Die hierzu nötige Energie scheint wesentlich größer zu sein als die zur Sprengung des gespannten Ringes. Eine Spaltung der Si—C-Bindung war nicht zu beobachten, die Bildung des Dilithium-octaphenyltetrasilans ist nach den Analysen bevorzugt.

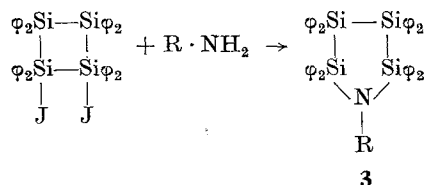
Die Bildung der Dilithium-Verbindung zeigt sich zunächst in einer Gelbfärbung des Reaktionsgemisches in *THF*, die sich beim Fortschreiten der Spaltung nach dunkelrot verschiebt. In Benzol ist keine Ringöffnung zu beobachten. Die rote Lösung ist auch unter Stickstoff unbeständig und

zerfällt langsam (Abnahme der Konzentration der Lithiumverbindung pro Tag etwa um 1,5%). Die Verbindung wurde daher nicht isoliert, sondern die Lösung möglichst direkt zur weiteren Umsetzung gebracht.

Ringschluß zu heterocyclischen Ringen

a) Aus den Dihalogenverbindungen mit Aminen

Diese zu N-Heterocyclen führende Reaktion ist bereits kurz beschrieben worden⁶. Es zeigte sich, daß unter den Halogenderivaten das Jodid am geeignetsten ist, offensichtlich durch die geringe Bindungsenergie der Si—J-Bindung im Vergleich zu den anderen Si-Halogenbindungen. Die Reaktion läßt sich sowohl mit Äthylamin wie auch mit Anilin durchführen:

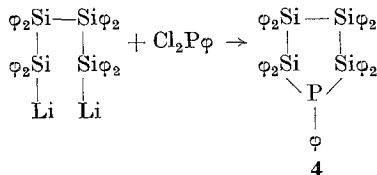


wobei die Reaktionsbereitschaft auf Grund der Basizität beim Äthylamin größer ist als beim Anilin. In beiden Fällen läßt sich die Reaktion durch Zugabe einer starken Base wie Triäthylamin günstig beeinflussen.

b) Aus der Di-Lithiumverbindung

Die Verwendung der Di-Lithiumverbindung zur Ringschlußreaktion eröffnet viele präparative Möglichkeiten, da man als Reaktionspartner ein Dihalogenoid einsetzen kann.

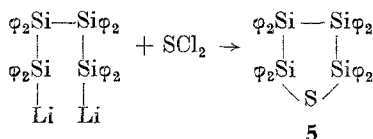
So läßt sich durch Reaktion mit Phenyldichlorphosphin das Nona-phenyl-cyclomonophosphatetrasilan herstellen:



Für alle Reaktionen der Di-Lithiumlösung empfiehlt es sich, die Reaktion in *THF* durchzuführen und anschließend das *THF* durch Benzol zu ersetzen. Das entstehende LiCl ist in Benzol unlöslich und die Reaktion wird dadurch günstig beeinflusst. Andererseits muß die Reaktion in *THF* begonnen werden, da die Li-Verbindung in *THF* anfällt.

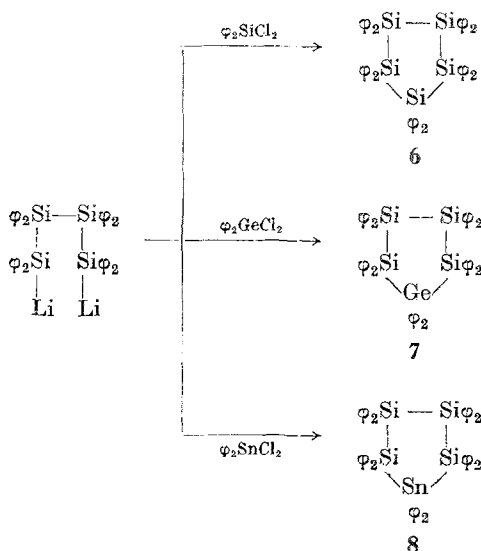
⁶ E. Hengge und U. Brychey, Z. Naturforsch. **20b**, 397 (1965).

Auch durch Reaktion mit SCL_2 konnte ein heterocyclischer Ring, ein Octaphenyl-cyclomonothiatetrasilan, hergestellt werden:



Schließlich ist es möglich, auch Elemente ohne freies Elektronenpaar einzuführen. Diese Substanzen sind für spektroskopische Vergleichszwecke interessant.

So kann die Di-Lithiumverbindung mit Diphenyldichlorsilan oder auch mit Diphenyldichlorgerman zu den entsprechenden Ringen umgesetzt werden:



Auch mit Diphenyldichlorstannan läßt sich, wenn auch in sehr schlechter Ausbeute, das äußerst empfindliche Decaphenyl-cyclomonostannatetrasilan (8) herstellen.

Dagegen gelingt es nicht mehr, die entsprechende Bleiverbindung herzustellen; das eingesetzte $\text{Cl}_2\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ wird durch die Li-Verbindung zum elementaren Blei reduziert.

Über die spektroskopischen Ergebnisse an diesen Substanzen wird in einer folgenden Arbeit berichtet werden.

Wir danken dem Fonds der deutschen Industrie und der deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

1. Octaphenylcyclotetrasilan (1)

In einem 2 l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden unter N_2 35 g feingeschnittener Li-Draht in 300 ml trockenes *THF* gegeben. Der Rührer wird so eingestellt, daß er während der Reaktion das oben schwimmende Li in schneller Bewegung hält. Zweckmäßig ist es, das Gemisch auch von unten durch einen Magnetrührer am Absetzen zu hindern. Nun werden 706 g Diphenyldichlorsilan in 500 ml *THF* so zugetropft, daß die Lösung am Sieden bleibt. Nach 10 Min. erscheint eine weiße Trübung, die sich verstärkt, während sich das Li im Verlauf von etwa 2 Stdn. auflöst. Die nun cremefarbige Lösung wird noch 6 Stdn. am Rückfluß erhitzt und über Nacht gerührt.

Man saugt ab und wäscht mit 4mal 400 ml heißem Benzol, 2mal mit 200 ml Äthanol und schließlich mit 4mal 500 ml heißem Wasser, um das LiCl zu entfernen.

Das so entstandene Rohprodukt (25% d. Th.) wird im Soxhlet mit trockenem Toluol extrahiert. Der Soxhlethülsenhafter wird dabei mit einem elektrischen Heizbad erhitzt, da das Produkt schwer löslich ist. Innerhalb 24 Stdn. werden so 66 g **1** (14,5% d. Th.) extrahiert (Schmp. 321—323° C).

2. Octaphenyltetrasilandijodid (2 a)

In einem 500 ml-Zweihalskolben mit Magnetrührer, Stickstoffüberleitung und Tropftrichter mit Druckausgleich wird eine Suspension von 6,9 g Octaphenyltetrasilan (**1**) in 250 ml Benzol heftig gerührt. Dazu werden 2,4 g Jod, gelöst in 100 ml Benzol, so langsam zugetropft, daß nie eine größere überschüssige Menge Jod in der Lösung anwesend ist. Während anfangs eine sofortige Entfärbung stattfindet, muß gegen Ende nach jeder Zugabe eine Weile gewartet werden. Die Gesamtdauer der Reaktion beträgt etwa 5 Stdn.; es ist sorgfältig darauf zu achten, daß die Stickstoffatmosphäre erhalten bleibt. Das Octaphenylcyclotetrasilan löst sich bis auf einen kleinen Rest. Nach dem Filtrieren durch eine Umkehrfritte wird das Lösungsmittel unter verminderem Druck am Rotationsverdampfer unter N_2 abgezogen, der Rückstand wieder in Benzol aufgenommen und in der Hitze mit *P* $\ddot{A}$ versetzt. Nach dem Abkühlen gibt man weiteren *P* $\ddot{A}$ zu und läßt vollständig auskristallisieren. Ausb. 93,2% d. Th. Nach dem Umkristallisieren aus einem Gemisch von 20 ml Benzol und 30 ml *P* $\ddot{A}$ bleibt eine Ausbeute von etwa 70%, Schmp. 266 bis 270° C.

$C_{48}H_{40}Si_4J_2$ (982,66). Ber. Si 11,42, J 25,8.
Gef. Si 11,30, J 25,1.
MG 978.

3. Octaphenyltetrasilandibromid (2 b)

Die Darstellung erfolgt im wesentlichen so, wie beim Dijodprodukt beschrieben. Anstelle der Jodlösung verwendet man eine Lösung von 1,1 g Brom, gelöst in 50 ml trockenem Benzol, das zu einer Aufschlammung von 5 g **1** in 100 ml Benzol bei 60° zugetropft wird. Die Entfärbung geht etwas langsamer vor sich als die des Jods.

Die Lösung wird genauso aufgearbeitet wie die des Jodides. Das Rohprodukt wird aus Benzol-*P* $\ddot{A}$ umkristallisiert. Ausb. 38,4 g = 63% d. Th., Schmp. 205—209°C.

$C_{48}H_{40}Si_4Br_2$ (888,7). Ber. Si 12,63, Br 17,98.
Gef. Si 12,5, Br 17,4.
MG 881.

4. Octaphenyltetrasilandichlorid (2c)

Die Reaktion von trockenem Chlorgas führt zu keinem definierten Produkt. Dagegen läßt sich mit 1,1,2,2-Tetrachloräthan die gewünschte Verbindung erhalten.

5 g **1** werden in 30 ml 1,1,2,2-Tetrachloräthan unter N_2 30 Min. zum Rückfluß erhitzt; die Lösung wird vollständig klar, und auch beim Abkühlen kristallisiert nichts wieder aus. Das Reaktionsprodukt wird am Rotationsverdampfer eingedickt, der Rückstand mit 50 ml warmem *P* $\ddot{A}$ aufgenommen und filtriert. Rohausbeute 5,24 g (91% d. Th.). Nach dem Umkristallisieren aus Benzol/*P* $\ddot{A}$ Schmp. 179—181°C.

$C_{48}H_{40}Si_4Cl_2$ (799,7). Ber. Si 14,03, Cl 8,88.
Gef. Si 14,11, Cl 8,74.
MG 782, 784.

5. Dilithiumoctaphenyltetrasilan (2d)

In ein 50 ml-Zweihalskölbchen mit Stickstoffzuleitung und Magnet-rührer, das mit trockenem N_2 sorgfältig gespült worden ist, wird durch den zweiten Kolbenhals 10 g Octaphenylcyclotetrasilan (**1**) gegeben und im Stickstoffgegenstrom etwa 200 mg dünn ausgehämmertes Li in sehr feinen Streifen hineingeschnitten. Nun werden etwa 8 mm völlig trockenes *THF* zugegeben, der Kolben fest verschlossen und kräftig gerührt. Nach etwa 20 Min. beginnt die Reaktion, erkennbar an einem gelben Hof, der die Lithiumstücke umgibt. Es wird weitere 2 Stdn. weitergerührt, bis die Lösung hellrot erscheint. Dann verdünnt man mit 10 ml *THF*, nach 12 Stdn. mit weiteren 25 ml. Die Lösung ist jetzt tiefdunkelrot; nach nochmals 12 Stdn. ist fast alles gelöst.

Die Lösung wird nun unter N_2 durch eine Fritte filtriert und mit *THF* nachgespült. Die resultierende Lösung wird weiter umgesetzt. Der Gehalt an aktiver Lithiumverbindung kann analytisch ermittelt werden.

6. Octaphenyl-cyclomonothiatetrasilan (5)

In einen 1 l-Zweihalskolben, der mit Stickstoffüberleitung, Tropftrichter mit Druckausgleich und mit Magnet-rührer ausgestattet ist, werden 2,07 mMol Lithiumverbindung (**2d**), gelöst in *THF*, im Verlaufe von 10 Stdn. bei Zimmertemp. zu einer schnell gerührten Lösung von 0,8 ml SCl_2 (12,6 mMol) in 350 ml absol. trockenem *THF* getropft.

Nachdem über Nacht weitergerührt wurde, wird das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand in 50 ml warmem Benzol gerührt. Nach dem Abfiltrieren vom unlöslichen LiCl wird die Lösung eingedampft und mit Äther versetzt; in der Kälte kristallisiert dann ein weißes Produkt aus (Ausb. 14,8%, Schmp. 151—153°C).

$C_{48}H_{40}SSi_4$ (760,8). Ber. C 75,71, H 5,30, S 4,21, Si 14,78.
Gef. C 75,39, H 5,14, S 4,52, Si 14,64.
MG 768, 766.

7. Nonaphenyl-cyclo-phosphatetrasilan (4)

In einen mit Stickstoff gefüllten Zweihalskolben mit Tropftrichter und Magnetrührer wird eine bekannte Menge **2 d** in *THF* vorgelegt. Dazu wird etwa das Doppelte der stöchiometrisch notwendigen Menge Dichlorphenylphosphin, in *THF* gelöst, zutropft. Die Dauer der Reaktion soll etwa 12 Stdn. betragen. Anschließend wird noch einige Stunden unter Rückfluß erhitzt, das *THF* unter vermindertem Druck abgezogen und durch Benzol ersetzt. Das unlösliche LiCl wird abgetrennt und mit Benzol nachgewaschen. Die benzol. Lösung wird eingedampft. Es scheidet sich ein kristalliner Körper ab (39% Ausb.), der aus Benzol/*P* $\ddot{A}$ umkristallisiert wird; Schmp. 203—206° C.

$C_{54}H_{45}PSi_4$ (836,9). Ber. C 77,46, H 5,42, P 3,695, Si 13,42.
Gef. C 77,21, H 5,12, P 3,59, Si 13,53.
MG 857.

8. Decaphenylcyclopentasilan (6)

Zu einer Lösung von 4 ml Dichlordiphenylsilan in 100 ml *THF* wird bei 50° langsam eine Lösung von 6,16 mMol **2 d** in 100 ml *THF* zugegeben. Diphenyldichlorsilan wird im Überschuß angewendet, um das Reaktionsmedium im sauren Bereich zu halten. Nach etwa 10 Stdn. Reaktionszeit wird das *THF* unter vermindertem Druck abgezogen, durch 80 ml Benzol ersetzt und das unlösliche LiCl abfiltriert. Nach dem Abdampfen hinterbleibt ein kristallines Produkt (33% Ausb.), das nach der Analyse als **6** angesprochen wird; Schmp. 466—470° C.

$C_{60}H_{50}Si_5$ (911). Ber. C 79,15, H 5,53, Si 15,44.
Gef. C 77,75, H 5,19, Si 13,85.
MG 906, 901.

9. Decaphenyl-cyclogermatetrasilan (7)

Die Darstellung erfolgt analog der der Siliciumverbindung (s. 8.), nur daß statt Diphenyldichlorsilan Diphenyldichlorgerman verwendet wird; Schmp. 316° C.

$C_{60}H_{50}GeSi_4$ (956). Ber. C 75,40, H 5,27, Si 11,77, Ge 7,60.
Gef. C 75,03, H 5,19, Si 11,48, Ge 7,41.
MG 976.

10. Decaphenylcyclostannatetrasilan (8)

Zur Darstellung von **8** wird eine Silyllithiumlösung (**2 d**) mit bekanntem Gehalt zu einer Lösung von überschüssigem Diphenyldichlorstannan in *THF* unter schnellem Rühren getropft. Nach 12 Stdn. soll das Zutropfen beendet sein. Das Reaktionsgemisch soll nach dieser Zeit noch sauer reagieren und leicht gelb gefärbt sein. Nach weiterem 5stdg. Rühren wird filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in Benzol aufgenommen. Aus dieser Lösung können durch Fällung mit *P* $\ddot{A}$ und Umkristallisieren aus Benzol/*P* $\ddot{A}$ etwa 10% d. Th. an der gewünschten Verbindung isoliert werden.

Zu beachten ist, daß die Aufarbeitung sorgfältig unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff erfolgt, da die Substanz äußerst empfindlich ist.

11. Octaphenyl-N-äthyl-cyclomonoazatetrasilan (**3**, R = C₂H₅)

In einem 500 ml-Zweihalskolben werden 0,5 ml Äthylamin in 350 ml Benzol und 2 ml Triäthylamin gegeben. Zu dieser Lösung tropft man langsam 3,5 g Octaphenyltetrasilandijodid, gelöst in 100 ml Benzol, innerhalb von 14 Stdn. unter ständigem Rühren und unter absoluter Stickstoffatmosphäre zu. Nach Beendigung der Reaktion wird unter N₂ abgesaugt und die benzol. Lösung soweit eingedampft, daß gerade noch kein Niederschlag ausfällt. Man fällt mit P $\ddot{A}$ das gewünschte Produkt (**3**, R = C₂H₅) in der Wärme aus und kristallisiert aus Benzol/Äther um (Ausb. 25% d. Th., Schmp. 269—272°C).

C₅₀H₄₅NSi₄ (772). Ber. C 77,8, H 5,88, N 1,82, Si 14,56.
Gef. C 77,41, H 5,21, N 1,88, Si 14,49.
MG 777, 781.

12. Nonaphenyl-cycloazatetrasilan (**3**, R = C₆H₅)

In einem stickstoffgespülten 1 l-Zweihalskolben werden zu einer Lösung von 4,94 g frisch umkrist. Octaphenyltetrasilandijodid (5,0 mMol) in 350 ml trockenem Benzol 1,4 ml Anilin (über KOH getrocknet und destilliert, 14,0 mMol) in 100 ml Benzol getropft. Eine Stunde nach Beginn der Zugabe erscheint ein farbloser Niederschlag von Anilinhydrojodid; innerhalb von 16 Stdn. soll alles zugetropft sein. Nach weiterem zweitägigen Rühren wird vom ausgeschiedenen Salz abfiltriert und die Lösung unter N₂ bei vermind. Druck eingedampft. Aus dem schwach gelblich gefärbten Rückstand können durch fraktioniertes Umkristallisieren aus Benzol/P $\ddot{A}$ 288 mg = 7% d. Th. der gewünschten Substanz isoliert werden; aus den Mutterlaugen läßt sich ein großer Teil des eingesetzten Dijodsilans rückgewinnen. Schmp. 208—214° C.

C₅₄H₄₅NSi₄ (820). Ber. C 79,2, H 5,53, N 1,71, Si 13,72.
Gef. C 77,92, H 5,38, N 1,60, Si 13,18.
MG 803, 805.