

Pentaphenylcyclopentasilan und Derivate

Von

E. Hengge und H. Marketz

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
in Graz

(Eingegangen am 5. Dezember 1969)

Aus dem aus $\text{Si}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_{10}$ mit HJ herstellbaren Pentaphenylpentajodpentacyclosilan $\text{Si}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{J}_5$ lassen sich eine Reihe von Derivaten $\text{Si}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{X}_5$ mit $\text{X} = \text{H}$, *me*, *bu* und *Ome* synthetisieren. Darstellung und Eigenschaften dieser Cyclosilane werden beschrieben. Aus der Kopplungskonstante J (^{29}SiH), νSiH und den chemischen Eigenschaften von $\text{Si}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{H}_5$ ersieht man eine Schwächung der Si—H-Bindung, die durch eine erhöhte Elektronendichte im Si_5 -Ring erklärt werden kann.

Pentaphenylcyclopentasilane and Derivatives

Pentaphenylcyclopentasilane $\text{Si}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_{10}$ reacts with HJ to give pentaphenylpentaiodocyclopentasilane, $\text{Si}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{J}_5$, in which by means of suitable reagents the iodine atoms can be replaced by H, CH_3 , C_4H_9 and OCH_3 . Preparation and properties of these cyclosilanes are described. The coupling constants J (^{29}SiH), the SiH-stretching frequency νSiH and the chemical properties suggest a weakening of the SiH-bond, which can be explained by an increased electron density in the Si_5 -ring.

Frühere Untersuchungen über Farbe und Fluoreszenz von Cyclo-Si-Verbindungen zeigten für polymere Strukturen wie Siloxen und seine Derivate^{1, 2} oder Schichtverbindungen des Typs $(\text{SiX})_n$ ³ einen deutlichen Zusammenhang zwischen Farbe und Substituent. Speziell Substituenten mit freien Elektronenpaaren und einer guten $d\pi p\pi$ -Wechselwirkung zwischen Substituent und Si-Atom bewirken stark bathochrome Verschiebungen bis ins Sichtbare, so daß rote, braune und sogar schwarze Verbindungen auftreten. Offensichtlich führt dabei die erhöhte Elektronendichte am Silicium zu leichter anregbaren Elektronenniveaus.

¹ E. Hengge, Fortschr. chem. Forsch. **9**, 145 (1967).

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

³ E. Hengge und G. Scheffler, Mh. Chem. **95**, 1461 (1964).

Diese Überlegungen führten zu Untersuchungen an einfachen Disilanen, die ein starkes Ansteigen der Kraftkonstante der Si—Si-Bindung zeigten⁴, sofern „wirksame“ Substituenten wie Halogene, Alkoxy- oder Alkylaminogruppen als Substituenten vorhanden waren. Überraschenderweise trat bei diesen Disilanen durch die Substitution keine merkliche bathochrome Verschiebung im UV-Spektrum auf. Erst die Verlängerung des Si—Si-Systems zu längeren Ketten bringt, wie kürzlich gezeigt wurde⁵, die erwartete bathochrome Verschiebung.

Es war daher von besonderem Interesse, die Verhältnisse an cyclischen Silanen zu studieren, die in polymerer Anordnung zu den bekannten farbigen Si-Verbindungen führen.

Monomere cyclische Silane sind bisher wenig bekannt. Um solche mit Substituenten wie Alkoxyl, Halogene u. a. darzustellen, erschien uns der präparative Weg aus bereits gebildeten Cyclosilanen durch Austausch der Substituenten günstiger als die Synthese solcher Cyclosilane aus kleinen Bausteinen. Diese Überlegung resultiert im wesentlichen aus der Tatsache, daß zur Synthese von isocyclischen Silanen praktisch nur Wurtzsynthesen oder verwandte Reaktionen bekannt sind und daß das erforderliche Alkalimetall bzw. die Alkalimetallverbindungen auch mit Substituenten wie Halogenen oder Methoxyl reagieren würden.

Von den bekannten Cyclosilanen erschien uns das präparativ leicht zugängliche Dekaphenylcyclopentasilan⁶ am geeignetsten. Abgesehen von der guten Stabilität des spannungsarmen Si₅-Ringes ist die Si-Phenylbindung Spaltungsreaktionen leichter zugänglich als eine Si-Alkylgruppe.

So gelang es uns, durch eine Spaltungsreaktion mit HJ unter Druck^{7, 8} die Phenylgruppen sukzessive abzuspalten und gegen Jod auszutauschen, ohne dabei den Ring zu zerstören. Entsprechende Versuche mit dem spannungsreichen Si₄-Ring führen zu einer Spaltung. Da sich eine Phenylgruppe pro Si-Atom leicht abspalten läßt, während die zweite nur wesentlich langsamer abspaltbar ist, kann ein Pentaphenylpentajodcyclopentasilan relativ leicht dargestellt werden.

Ausgehend von diesem Pentajodcyclopentasilan ist es durch die hohe Reaktivität der Si—J-Bindung möglich, verschiedene Derivate zu erhalten. So konnten wir über die Darstellung eines Methoxyproduktes (CH₃O)₅(C₆H₅)₅Si₅ vor kurzem berichten⁷.

Zur Darstellung von Alkyl-Derivaten versuchten wir vorerst, Jodcyclosilan mit *Grignard*-Verbindungen umzusetzen. Dabei zeigte sich, daß

⁴ F. Höfler, E. Hengge und W. Sawodny, *Spectrochim. Acta*, im Druck.

⁵ C. G. Pitt, L. L. Jones und B. G. Ramsay, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 5471 (1967).

⁶ H. Gilman und G. Schwebke, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 2693 (1964).

⁷ E. Hengge und H. Marketz, *Mh. Chem.* **100**, 890 (1969).

⁸ H. Reuter, Dissertation, Univ. Marburg.

es kaum gelingt, eine Spaltung des Si_5 -Ringes zu vermeiden. Benutzt man sehr milde Reaktionsbedingungen, so verläuft die Substitutionsreaktion nicht mehr vollständig. Es ist in diesem Zusammenhang bemerkenswert, daß die Si_4 -Ring-Verbindung $\text{Si}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_8$ von *Grignard*-Verbindungen relativ leicht gespalten wird, während $\text{Si}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_{10}$ unter den gleichen Reaktionsbedingungen nicht reagiert; dagegen spalten *Grignard*-Verbindungen auch den jodierten Si_5 -Ring leicht.

Günstiger ist es, anstelle der *Grignard*reaktion die Umsetzung mit Li-Alkylen durchzuführen. $\text{Si}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{J}_5$ reagiert mit Li-Methyl zum entsprechenden $\text{Si}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_5(\text{CH}_3)_5$, n-Butyllithium zum Pentabutyl-derivat $\text{Si}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_5(\text{C}_4\text{H}_9)_5$. Beide Umsetzungen verlaufen quantitativ, wenn die Reaktionsmischung mindestens 24 Std. unter Rückfluß erhitzt wird. Die Alkylderivate erweisen sich als ölige und unvollständig kristallisierende Produkte, die in Wasser und schwach sauren wäßrigen Medien stabil sind.

Pentaphenylcyclopentasilan $\text{Si}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{H}_5$ entsteht durch Reduktion des Jodsilans. Die Reduktion bereitete anfangs Schwierigkeiten, da die Wahl des Lösungsmittels und des Reduktionsmittels kritisch ist. Vorversuche ergaben, daß H_2/Pd und B_2H_6 keine Reduktion bewirken.

NaBH_4 reduzierte zwar (merklich durch das Auftreten der SiH -Bande im UR), aber das als Lösungsmittel verwendete *THF* reagierte, ebenso wie Diglyme, unter Bildung von SiO -Bindungen, mit.

LiAlH_4 in Diäthyläther konnte schließlich zur Reduktion benutzt werden, sofern das verwendete LiAlH_4 unmittelbar vor der Verwendung frisch gereinigt war. Älteres LiAlH_4 enthält bereits Spuren von Hydrolysenprodukten, die zur Spaltung der gebildeten Si-Si -Bindung führen.

UV-Spektren

Die UV-Maxima sind in Tab. 1 wiedergegeben. Man sieht, daß alle Derivate und das Pentaphenylcyclosilan selbst neben einem Hauptmaximum noch ein längerwelliges Nebenmaximum bzw. eine Schulter zeigen. Das Hauptmaximum ist weitgehend lagekonstant, der Wert entspricht etwa dem, der bei den meisten Disilan-Derivaten gefunden wird. Diese Lagekonstanz im Bereich von etwa 200—210 nm tritt auch bei Substitutionsänderung bei Disilanen auf, lediglich bei einigen stark asymmetrisch substituierten Produkten wie beim 1,1,1-Trimethoxy-2,2,2-trimethyldisilan verschiebt es sich stärker bathochrom. Dagegen erweist sich das bei einigen Disilanderivaten auftretende Nebenmaximum als etwas substituentenabhängig.

Ein ähnliches Bild erhält man bei den Cyclopentasilanen. Auch hier ist das Hauptmaximum weitgehend lagekonstant, das Nebenmaximum bzw. die Schulter ändert sich mit dem Substituenten allerdings auch nur

wenig. Bemerkenswert ist jedoch, daß bei Kondensation der bereits früher beschriebenen Hydroxyderivate eine bathochrome Verschiebung bis in den sichtbaren Bereich eintritt; das Kondensationsprodukt ist gelb⁸. Dieses interessante Verhalten läßt sich mit den Ergebnissen an Si-Ketten vergleichen. Auch bei diesen verschiebt sich die Absorption bathochrom mit steigender Kettenlänge; bei polymeren Verbindungen $(SiX_2)_n$ treten ebenfalls Farben auf.

Tabelle 1. UV-Maxima der Jodphenylcyclopentasilane

	Haupt- maximum	Nebenmaximum bzw. Schulter
$Si_5(C_6H_5)_5H_5$	210	240
$Si_5(C_6H_5)_5(CH_3)_5$	207	250
$Si_5(C_6H_5)_5(C_4H_9)_5$	208	245
$Si_5(C_6H_5)_5(OCH_3)_5$	210	255
$Si_5(C_6H_5)_{10}$	205	251
$Si_5(C_6H_5)_5J_5$	205	
$Si_5(C_6H_5)_2J_8$	205	230
$Si_5(C_6H_5)_{6,2}J_{3,8}$	205	250

UR- und 1H -NMR-Spektren

Die 1H -NMR-Spektren zeigen die erwarteten Signale in den richtigen Intensitätsverhältnissen (Zahlenangaben im exper. Teil). Die chemischen Verschiebungen liegen in den erwarteten Bereichen. Die chemische Verschiebung der Wasserstoffatome am Si in der Verbindung $Si_5(C_6H_5)_5H_5$ liegt bei $\tau = 5,23$; dieser Wert paßt mit den Werten einfacher Phenyl- bzw. Phenylmethylsilane gut zusammen [z. B. $(C_6H_5)_me_2SiH$: $\tau = 5,57$, $(C_6H_5)_2meSiH$: $\tau = 5,08$]⁹.

Interessanter ist dagegen die Kopplungskonstante J ($^{29}Si-H$), die mit 169 Hz ziemlich klein ist; während alle anderen beschriebenen Werte höher liegen, hat Bürger¹⁰ vor kurzem für $(me_3Si)_3SiH$ eine noch tiefer liegende Kopplungskonstante, $J = 155$ Hz, gefunden. Diese Kopplungskonstante legt nahe, daß in dieser Verbindung das Si-Atom relativ negativ vorliegt und eine erhöhte Elektronendichte aufweist. Auch der nach Jensen¹¹ berechenbare α -Wert einer Nachbargruppe im Ring ergibt einen Wert von α : $-1,11$, der mit der Annahme einer erhöhten Elektronendichte (induktiver Effekt vom Nachbar-Si-Atom) in Übereinstimmung steht.

⁹ D. E. Webster, J. chem. Soc. **1960**, 5132.

¹⁰ H. Bürger und W. Kilian, J. Organometal. Chem. **18**, 299 (1969).

¹¹ M. A. Jensen, J. Organometal. Chem. **11**, 423 (1968).

Bemerkenswert gut paßt mit der beobachteten Kopplungskonstante die Lage der Valenzfrequenz der Si—H-Bindung zusammen. Sie wurde von uns mit $\nu \text{ SiH} = 2100 \text{ cm}^{-1}$ gefunden, entspricht also sehr gut der Korrelation zwischen J und ν , wie sie von *Bürger* aufgestellt wurde. Auch eine Abschätzung der $\nu \text{ SiH}$ nach *Smith*¹² aus den E -Werten liefert Ergebnisse, die mit der gemessenen Frequenz gut übereinstimmen.

Die übrigen UR-Schwingungen liegen im Erwartungsbereich, ihre genauen Werte sind im experimentellen Teil angegeben. Kopplungskonstante und $\nu \text{ SiH}$ zeigen somit, daß in der Verbindung $\text{Si}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{H}_5$ ein Cyclosilan vorliegt, in dem offenbar eine erhöhte Elektronendichte besteht. Diese erhöhte Elektronendichte kann auf die Phenylgruppen zurückgeführt werden, die in solchen Systemen offenbar als elektronenspendende Substituenten auftreten. Dies zeigen auch die Kopplungskonstanten einfacher Phenylsilane.

Diese Vorstellungen führen zu der Erwartung, daß die SiH-Bindung im $\text{Si}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{H}_5$ stark geschwächt ist und daher chemischen Reaktionen leicht zugänglich sein müßte. Tatsächlich fanden wir, daß diese SiH-Bindung bereits mit CCl_4 in der Kälte unter Ausbildung einer SiCl-Bindung reagiert.

Eine analoge Reaktionsfähigkeit fand auch *Bürger* beim $(\text{me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$, während im allgemeinen die SiH-Bindung wesentlich reaktionsträger ist. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß schon früher von *Kautsky* et al.¹³ eine besonders leichte Substituierbarkeit des Wasserstoffes gegen Halogen im Siloxen gefunden wurde. Dieses Ergebnis kann im Sinne der nun bekannten Tatsachen verstanden werden. Auch im Siloxen muß ein Elektronenüberschuß vorhanden sein, der die SiH-Bindung schwächt und der schon vor längerer Zeit bei Untersuchungen über die Farbe von Siloxen postuliert wurde.

Wir danken dem Fonds für wissenschaftliche Forschung für die Bereitstellung finanzieller Mittel, der Firma Wacker-Chemie für die Überlassung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten erfolgten wegen der Hydrolyse- und (in einigen Fällen) der Sauerstoffempfindlichkeit der Substanzen in Schutzgasatmosphäre. Meist wurde nachgereinigter Stickstoff benutzt; bei Arbeiten mit Lithium Argon.

Die Darstellung von Dekaphenylcyclopentasilan⁶ und Penta-jodpenta-phenylcyclopentasilan⁷ wurde bereits beschrieben.

¹² A. L. Smith und N. C. Angelotti, Spectrochim. Acta **15**, 412 (1959).

¹³ H. Kautsky und H. Thiele, Z. anorg. allgem. Chem. **144**, 197 (1925).

Pentamethoxyphenylcyclopentasilan $(C_6H_5)_5(CH_3O)_5Si_5$

In einem mit trockenem N_2 gespülten und durch Ausheizen von Feuchtigkeitsspuren befreiten Dreihalskolben mit 2 Tropftrichtern werden unter Eiskühlung in $\frac{1}{2}$ Stde. zu 6,3 g $Si_5(C_6H_5)_5J_5$ 0,86 g absol. CH_3OH und 1,47 g absol. $(CH_3)_3N$ in je 20 ml Benzol unter Rühren zugetropft. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel abgezogen, in Benzol aufgenommen und filtriert (Umkehrfritte), eingeeengt und das zurückbleibende Öl aus Benzol/Petroläther (*PÄ*) umgefällt; Ausb. 90%.

$C_{35}H_{40}O_5Si_5$ (680). Ber. C 61,76, H 5,88, Si 20,59, OCH_3 22,80.

Gef. C 61,98, H 5,92, Si 20,72, OCH_3 22,50, *MG* 671.

Mit Lauge entwickelbarer Wasserstoff: Si : H_2 = 1 : 0,97 (theor. 1 : 1).

UR-Daten: $Si_5(C_6H_5)_5(Ome)_5$: 3093 w, 3077 m, 3060 m, 3045 w, 3012 w, 2940 s, 2840 s, 1586 m, 1568 w, 1485 m, 1460 m, 1426 s, 1400 w, 1336 m, 1261 w, 1195 sh, 1185 s, 1160 w, 1098 s, 1075 vs, 1030 m, 999 m, 970 sh, 850 w, 750 s, 735 s, 692 s.

Pentamethylpentaphenylcyclopentasilan

In einem 250-ml-Dreihalskolben werden 6 g $Si_5(C_6H_5)_5J_5$, in Äther gelöst, zugegeben und unter Kühlung mit Eiswasser langsam 0,58 g $LiCH_3$ in 90 ml Äther zugetropft. Nach Ende des Zutropfens wird noch 2—3 Stdn. gerührt und 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht, bis kein Si—J mehr nachweisbar ist. Das Reaktionsprodukt wird in verd. HCl /Eiswasser geschüttelt und mit Benzol extrahiert. Die benzol. Phase wird getrocknet, eingeeengt und das verbleibende Öl aus *PÄ*/Benzol umgefällt.

$C_{35}H_{40}Si_5$ (601,1). Ber. C 69,93, H 6,71, Si 23,37.

Gef. C 69,78, H 6,86, Si 22,98, *MG* = 620.

Mit Lauge entwickelbarer Wasserstoff Si : H_2 = 1 : 0,93 (theor. 1 : 1).

¹*H-NMR-Daten:* Phenyl-multiplett τ bei 2,75 ppm; Methyl-singulett τ = 9,45 ppm; Intensitätsverh.: 5 : 3.

UR-Daten: $Si_5(C_6H_5)_5me_5$: 3095 w, 3080 m, 3055 m, 3039 w, 3012 w, 2956 s, 2894 s, 1586 m, 1568 w, 1489 m, 1426 s, 1410 m, 1338 w, 1268 w, 1247 s, 1188 m, 1156 w, 1098 s, 1063 m, 1029 m, 998 m, 970 sh, 920 w, 840 m, 836 m, 735 s, 695 s.

Pentabutylpentaphenylcyclopentasilan

Zu 12,7 g $Si_5(C_6H_5)_5J_5$ wurde im Dreihalskolben solange 20proz. Li-Butyllösung in Hexan zugetropft (mit Eiskühlung), bis eine Probe nach der Hydrolyse alkalisch reagiert (Verbrauch an Li-Butyllösung etwa 18 ml). Nach anschließendem 12stdg. Rühren und Rückflußkochen (1—2 Stdn.) wurde durch vorsichtige Hydrolyse mit HCl /Eiswasser überschüssiges LiBu zersetzt, mit Äther extrahiert und eingeeengt. Das ölige Produkt läßt sich in Benzol/*PÄ* umfällen, kristallisiert jedoch nur sehr langsam und unvollständig*.

$C_{50}H_{70}Si_5$ (810). Ber. C 74,0, H 8,63, Si 17,3.

Gef. C 72,8, H 8,48, Si 16,9, *MG* = 840.

* Die schlechte Kristallisierfähigkeit der Substanzen könnte durch einen geringen Gehalt an Isomeren begründet sein.

Mit Lauge entwickelbarer Wasserstoff $\text{Si} : \text{H}_2 = 1 : 0,98$ (theor. $1 : 1$).

$^1\text{H-NMR}$: Phenyl-Multiplett bei etwa 2,76 ppm, Butyl-Multiplett von $\tau = 7,5$ ppm bis 8,5 ppm, Intensitätsverh. $1 : 1,8$.

UR-Daten: $\text{Si}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{bu}_5$: 3093 w, 3075 m, 3056 m, 3042 w, 3015 w, 2960 vs, 2925 vs, 2896 s, 2873 s, 2858 s, 1587 m, 1568 vw, 1484 mw, 1464 s, 1427 s, 1415 vs, 1377 m, 1336 m, 1261 m, 1195 m, 1158 w, 1099 s, 1066 mw, 1027 mw, 1000 m, 968 sh, 870 m, 849 m, 735 s, 696 s.

Pentaphenylcyclopentasilan $\text{Si}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{H}_5$

12,75 g $\text{Si}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{J}_5$ wurden in trockenem Äther gelöst und bei Zimmer-temp. eine sorgfältig über Glaswolle filtrierte Lösung von 0,625 g LiAlH_4 in Äther zugetropft. Die Reaktion verläuft kaum merklich, lediglich eine schwache Trübung tritt auf. Nach Zugabe des LiAlH_4 wird noch 4 Stdn. gerührt und vorsichtig mit verd. HCl /Eiswasser hydrolysiert (Mischung muß immer sauer bleiben), mit Äther extrahiert, getrocknet, der Äther abgezogen und aus Benzol/ $P\ddot{A}$ umgefällt. Es resultiert ein farbloses Öl, das auch bei längerem Stehen bei tiefer Temperatur kaum kristallisiert.

$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{Si}_5$ (530). Ber. C 67,93, H 5,67, Si 26,40.

Gef. C 66,20, H 6,03, Si 25,80, $MG = 510$.

Mit Lauge entwickelbarer Wasserstoff $\text{Si} : \text{H}_2 = 1 : 1,93$ ($1 : 2$).

$^1\text{H-NMR}$: Phenyl-Multiplett bei $\tau = 2,74$ ppm, H in SiH $\tau = 5,23$ ppm, Intensitätsverh. $5 : 1$.

UR-Daten: $\text{Si}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{H}_5$: 3091 w, 3081 m, 3067 m, 3045 w, 3018 w, 2100 vs, 1585 m, 1567 vm, 1480 mw, 1425 s, 1334 m, 1262 vm, 1192 m, 1160 w, 1100 vs, 1068 mw, 1029 mw, 1000 s, 970 sh, 910 m, 850 w, 762 m, 735 s, 690 s.

Sämtliche UR-Messungen wurden mit einem Perkin-Elmer 221 UR-Spektrometer, die Messungen der chemischen Verschiebung und der Kopplungskonstanten mit einem JEOL-Kernresonanzgerät und die UV-Messungen mit einem Beckman DU vorgenommen. Molekulargewichte wurden osmometrisch bestimmt.