

Preliminary communication

ZUR DARSTELLUNG VON CYCLOSILANEN MIT EINER SILICIUM-SEITENKETTE

E HENGGE* und G KOLLMANN

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Graz - A 8010 Graz, Stremayrgasse 16 (Österreich)

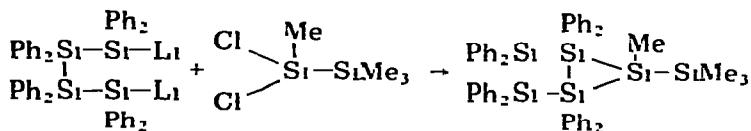
(Eingegangen den 2. Mai 1975)

In letzter Zeit konnte auf dem Gebiet der Cyclosilane eine Reihe von Fortschritten erzielt werden [1]. Diese Resultate lassen es interessant erscheinen, unsere Kenntnisse über Cyclosilane mit Silicium-Seitenketten zu erweitern, da über solche Verbindungen nur wenig bekannt ist. In bisherigen Arbeiten wurden vorzugsweise methylierte Cyclosilane mit einer Si-Seitenkette durch Umlagerungen aus Dodekamethylcyclohexasilan bzw. Chlorundekamethylcyclohexasilan zu Trimethylsilyl nonamethylcyclopentasilan bzw. dem entsprechenden Chlordivat synthetisiert [2, 3]. Es erschien daher interessant, gezielt ein Cyclosilan mit Silicium-Seitenkette über einen Ringschlussmechanismus darzustellen und zu charakterisieren. Als ein Baustein bot sich die aus Octaphenylcyclotetrasilan durch Lithiumspaltung in Tetrahydrofuran leicht zugängliche endständige Dilithiumkette an, die bereits zur Synthese einer ganzen Reihe von Siliciumiso- und Heterocyclen eingesetzt wurde [1, 4]. Um nun in ähnlicher Weise ein Cyclosilan mit Silicium-Seitenkette synthetisieren zu können, benötigte man ein 1,1-Dihalogendisilan, das am zweiten Siliciumatom drei Methylgruppen tragen sollte, damit nach erfolgter Reaktion dieses nun exocyclische Atom eine leichtere spektroskopische Charakterisierung der entstandenen Verbindung ermöglichen würde. Ein prinzipiell diesen Anforderungen entsprechendes Disilan, nämlich 1,1-Diod-1-phenyl-2,2,2-trimethyldisilan, ist bekannt [5], erschien jedoch wegen der starken Ummetallierungstendenz der Jodsubstituenten mit Lithium in cyclischen Athern und der ausgezeichneten Löslichkeit des gebildeten Lithiumjodids in diesen Solventien nicht besonders geeignet. Besser geeignet erschien das entsprechende Br-Divat.

Die Umsetzung der Dilithiumkette mit diesem 1,1-Dibrom-1-phenyl-trimethyldisilan [6] in THF führte aber trotz vielfältiger Variation der Reaktionsbedingungen statt zu dem erwarteten Trimethylnonaphenylcyclopentasilan stets nur zum perphenylierten Vierring und unidentifizierten sauerstoffhaltigen Produkten. Das bestätigt die Aussage Wests [7], dass Bromsilane mit Tetrahydrofuran reagieren können, wobei als Ursache für das Scheitern des Ringschlusses ausserdem ein sterischer Effekt der Phenylgruppe des Disilans verantwortlich sein dürfte. Als Substanz, die alle diese Nachteile nicht aufweisen sollte, ergab sich

nun 1,1-Dichlortetramethyldisilan, eine Verbindung, die erstmals von Urry [8] aus Bis(trimethylsilyl)quecksilber und Methylchlorosilan dargestellt worden war, inzwischen aber durch Reaktion von 1,1-Diphenyltetramethyldisilan mit HCl bequem und schnell zugänglich ist [6]

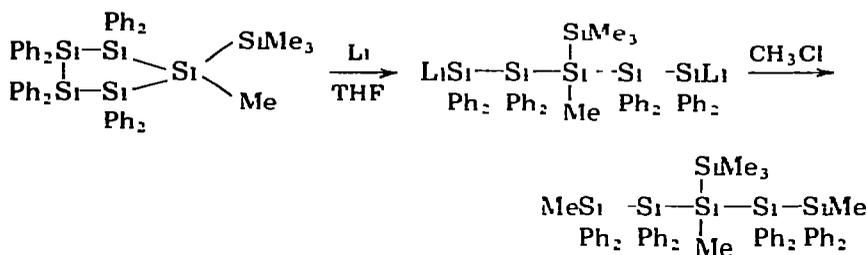
Dieses Disilan wurde im Verhältnis 1/1 mit der 1,4-Dilithiumkette unter Ringschlussbedingungen in THF umgesetzt, wobei nach erfolgter Reinigung durch Umkristallisieren in ca. 20%iger Ausbeute das erwartete 1-Methyl-1-trimethylsilyloctaphenylcyclopentasilan erhalten werden konnte



1-Methyl-1-trimethylsilyloctaphenylcyclopentasilan Farblose Kristalle, Fp 357–360 °C (unkorr.) Analyse gef. C, 74,10, H, 6,10, Si, 19,94 C₂₂H₂₂Si₆ ber. C, 73,87, H, 6,20, Si, 19,93% Molekulargewicht (osmometrisch) 851, ber. 845,5 ¹H-NMR-Spektrum 2,55–3,35 ppm, Multiplett, (Ph-Si), 9,88 ppm, Singulett, (Me-Si, Ring), 10,0 ppm, Singulett (Me₃Si exocyclisch) Integralverhältnis Ph/Me_{Ring}/Me_{exocyclisch} = 14/1/3 (theor. 13,33/1/3) Si-Si-Schwingungen $\nu(\text{SiSi})$ (symm. Ringschwingung) 515 cm⁻¹ (Ra), $\nu(\text{SiSi})$ (asymm. Ringschwingung) 525 cm⁻¹ (IR), 530 cm⁻¹ (Ra), $\nu(\text{SiSi})$ (exocyclisch) 389 cm⁻¹ (IR), 392 cm⁻¹ (Ra)

Die Schwingungsspektren zeigen in den Erwartungsbereichen die entsprechenden Methyl- und Phenylbanden. Bei phenylsubstituierten Siliciumringen tritt im Gegensatz zu den Methylcyclosilaren, deren einzelne Si-Si-Valenzfrequenzen um die 100 Wellenzahlen auseinanderliegen, bekanntlich eine starke Verkopplung der Siliciumgerustschwingungen mit den Si-C-Valenz- und Phenyldeformationsschwingungen auf. Dadurch liegen die Banden in einem sehr engen Bereich zwischen 500 und 570 cm⁻¹, so dass oft die theoretisch geforderte Bandenzahl nicht gefunden wird. Zweifellos aber entspricht die starke Ramanlinie bei 515 cm⁻¹ der vollsymmetrischen Ringpulsationsschwingung (beim Dekaphenylcyclopentasilan liegt die sym. A_{1g}-Schwingung bei 517 cm⁻¹), während die Linie bei 525 im IR bzw. 530 cm⁻¹ im Raman einer asymmetrischen Ringschwingung zuzuordnen ist. Die exocyclische Valenzschwingung wird im IR bei 389 und im Raman bei 392 cm⁻¹ gefunden, was auf eine Kopplung mit den Ringschwingungen hindeutet. Sie liegt im erwarteten Bereich. Eine der signifikantesten Reaktionen der Phenylcyclosilane ist die Spaltung des Ringes mit Alkalimetallen, wobei die entsprechenden α,ω -substituierten Ketten entstehen [9, 10]. Bei dem neuen Cyclosilan mit einer exocyclischen Silicium-Silicium-Bindung und einer Methylgruppe am Ring schien zum einen die Frage interessant, ob der Ring selbst leichter oder schwerer gespalten werden und wo diese Spaltung eintreten würde, zum anderen, ob bei den relativ milden Ringöffnungsbedingungen die exocyclische cyclische Si-Si-Bindung intakt bleiben würde, da ja allgemein Methylsubstitution den nukleophilen Angriff am Silicium erschwert. Die Reaktion führte tatsächlich unter Spaltung der Bindung zwischen zwei phenylsubstituierten Ringatomen und Erhalt der exocyclischen Bindung zu der entsprechenden Kette, die durch Umsetzung mit Methylchlorid in 1,3,5-Trimethyl-3-trimethylsilylocta

phenylpentasilan übergeführt wurde



1,3,5-Trimethyl-3-trimethylsilyloctaphenylpentasilan Farblose würfelförmige Kristalle, Fp 208-210 °C (unkorr.) Molekulargewicht (osmometrisch) 865 ber 875 85 ¹H-NMR-Spektrum 2 65-3 25 ppm, Multiplett, (Ph-Si) 9 82 ppm, Singulett, (Me-Si endständig), 9 97 ppm, Singulett, (Me-Si Kette), 10 47 ppm, Singulett (Me₃Si Seitenkette) Integralverhältnis Ph/Me_{endständig}/Me_{Kette}/Me_{Seitenkette} = 14/1 9/1/3 (theor 13 33/2/1/3) ν(SiSi) (symm Kettenschwingung) 535, 514 (IR), 539, 520 (Ra), ν(SiSi) (asymm Kettenschwingung) 500 (IR und Ra) ν(SiSi) (Seitenkette) 403 (IR und Ra)

Die Protonen der Methylgruppe und der Trimethylsilylgruppe in Position 3 sind gegenüber dem Cyclosilan etwas nach höherem Feld verschoben, ein Effekt, der weiterer Klärung bedarf Die Schwingungsspektren zeigen im Si-Si-Valenzbereich zwei starke Ramanbanden bei 539 und 520 cm⁻¹ die sehr schwach auch im IR bei 535 bzw 514 cm⁻¹ auftreten und den beiden symmetrischen Valenzschwingungen der Kette zugeordnet werden Statt der erwarteten zwei asymmetrischen Schwingungen wird wie schon beim Ring nur eine bei 500 cm⁻¹ gefunden, was auf eine Überlagerung durch Substituentenschwingungen zurückzuführen sein mag Die Valenzschwingungsbande der Seitenkette liegt bei 404 im Raman bzw 401 cm⁻¹ im IR und somit gegenüber dem Cyclosilan etwas nach höheren Wellenzahlen verschoben

Damit ist erstmalig in einer gezielten Synthese ein Cyclosilan mit einer Siliciumseitenkette erhalten worden, dessen Eigenschaften bezüglich der Reaktivitäten der exocyclischen und cyclischen Si-Si Bindungen untersucht wurden Die definierte Spaltung eines solchen Ringes zeigt eine weitere Möglichkeit zur Darstellung verzweigter kettenförmiger Silane auf, mit der wir uns noch ausführlich beschäftigen werden

Literatur

- 1 E Hengge Fortschr Chem Forsch, 51 (1974) 1
- 2 M Ishikawa und M Kumada, Synth Inorg Metalorg Chem 1 (1971) 191
- 3 M Ishikawa und M Kumada Synt Inorg Metalorg Chem 1 (1971) 229
- 4 E Hengge und D Wolfer J Organometal Chem 65 (1974) 413
- 5 E Hengge G Bauer und H Marketz Z Anorg Allg Chem 394 (1972) 93
- 6 E Hengge G Bauer E Brandstätter und G Kollmann Monatsb Chem im Druck
- 7 E Carberry und R West J Amer Chem Soc 91 (1969) 5440
- 8 Ch R Bettler J C Sendra und G Urry Inorg Chem 9 (1970) 1060
- 9 H Gilman D J Petersen A W P Jarvie und H J S Winkler J Amer Chem Soc 82 (1960) 2076
- 10 H Gilman und G L Schwebke J Amer Chem Soc 86 (1964) 2693