NOTIZEN

Bildung und Reaktion Si-fluorierter 1.3.5-Trisila-cyclohexane

Formation and Reactions
of Si-fluorinated 1,3,5-Trisilacyclohexanes

G. FRITZ und M. PORTNER

Institut für Anorganische Chemie
der Universität Karlsruhe

(Z. Naturforsch. **30b**, 965-968 [1975]; eingegangen am 11. Juni 1975)

Si-fluorinated 1,3,5-Trisilacyclohexane

The reaction of 1,3,5-Trisilacyclohexanes containing Si-F and C-Cl groups and CH_3MgCl starts with methylation of the Si-F group (in contrast to the reactions of the corresponding Si-Cl containing derivatives). At a certain degree of methylation a ring contraction starts at the C-Cl group.

Aus vorausgehenden Untersuchungen ist bekannt, daß $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$ mit meMgCl ($\text{me} = \text{CH}_3$) unter Ringverengung zu 1.1-Dichlor-3.3-dimethyl-4-trimethylsilyl-5-monochlor-1.3-disila-cyclopenten reagiert¹, das sich mit weiterem meMgCl unter Ringspaltung zum $\text{me}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{Si}(\text{me})_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{me})_3$ umsetzt². Die Reaktion beginnt an der CCl_2 -Gruppe des $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$. Enthält das Si-chlorierte 1.3.5-Trisila-cyclohexan eine CCl_2 -Gruppe, so wird diese mit meMgCl in eine Vinylgruppe überführt¹. Die Bildung von C-chlorierten, Si-methylierten Derivaten des 1.3.5-Trisila-cyclohexans, wie zum Beispiel

das $(\text{me}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$, ist auf diesem Wege nicht möglich. Derartige Verbindungen sind für die Synthese multicyclischer Carbosilane von Interesse. Da von der Polarität der Si-Halogenbindung ein Einfluß auf die CCl_2 -Gruppe zu erwarten ist, wurde die Synthese der entsprechenden SiF-haltigen Derivate angestrebt. Ihre Bildung wurde nach (1) und (2) ermöglicht.

Verbindung **1** läßt sich mit meMgCl methylieren. So führt die Umsetzung mit 3 Mol meMgCl in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (Reaktionsbeginn bei -70°C , langsam erwärmen auf 20°C) bevorzugt zum $(\text{meFSi}-\text{CH}_2)_3$, das sich mit LiAlH_4 in $(\text{meHSi}-\text{CH}_2)_3$ überführen läßt.

Verbindung **2** reagiert mit meMgCl unter Substitution der SiF-Gruppen. Mit einem Überschuß an meMgCl entsteht als Hauptprodukt nach (3) Verbindung **5**.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. FRITZ, D-7500 Karlsruhe 1, Englerstraße 11, Institut für Anorganische Chemie der Universität, BRD.

Mit 3 Mol meMgCl bildet sich aus **2** Verbindung **6**, die mit LiAlH_4 in Verbindung **7** überführt werden kann.

Auch Verbindung **3** läßt sich Si-methylieren. So bildet sich nach (4) in 70-proz. Ausbeute Verbindung **8** mit zwei CCl_2 -Gruppen neben geringen Anteilen von Verbindungen, die durch Spaltung des Sechsrings entstehen.

Die Spaltung des Sechsrings wird durch polare Lösungsmittel bzw. durch Umsetzung mit LiCH_3 begünstigt. So wird Verbindung **3** mit 6 Mol meMgCl in THF bei -78°C (Reaktionsbeginn, anschließend erwärmen auf 20°C) vollständig gespalten und die Reaktion mit 6 Mol LiCH_3 bei -78°C in $(C_2H_5)_2O$

führt ebenfalls zur vollständigen Spaltung des Ringes.

Einen Einblick in die Spaltungsreaktion vermittelt die Umsetzung von Verbindung **8** mit einem Überschuß an meMgCl nach (5).

Mit LiCH_3 (Überschuß) erfolgt nahezu quantitativ die Spaltung zu $\text{me}_3\text{Si-CH}_2\text{-Si-me}_2\text{-C}\equiv\text{C-Si-me}_3$. Auch Verbindung **4** läßt sich nach (6) methylieren,

wobei Verbindung **11** mit 85-proz. Ausbeute isoliert wurde.

Die weitere Umsetzung von **11** mit meMgCl oder LiCH_3 führt zur Aufspaltung des Ringgerüsts von **11**.

Aus den Ergebnissen ist zu erkennen, daß bei den SiF/CCl_2 -haltigen 1.3.5-Trisilacyclohexanen die Reaktion mit einer normalen SiF -Methylierung beginnt. Wenn ein bestimmter Methylierungsgrad erreicht ist, setzt die Reaktion an der CCl_2 -Gruppe ein und führt nach dem bei den SiCl -haltigen Derivaten bekannten Mechanismus¹ zur Ringverengung. Für Verbindung **3** ergibt sich somit Reaktionsweg (7):

Mit Verbindung **12** ist die Methylierungsstufe erreicht, bei der die Reaktion an der CCl-Gruppe nach (8) einsetzt:

Offenbar wird durch die Teilmethylierung an den Si-Atomen die Reaktionsfähigkeit der CCl-Gruppe so begünstigt, daß nun von ihr ausgehend die Ringverengungsreaktion einsetzen kann. Die

angegebenen Verbindungen wurden durch chemische Analyse, NMR-Untersuchung und massenspektrometrische Untersuchung gesichert.

Tab. I. Analysendaten der Verbindungen.

Verbindung	MG	berechnet			MG	gefunden			Schmp. [°C]
		Si [%]	Cl [%]	F [%]		Si [%]	Cl [%]	F [%]	
1	240,33	35,06	—	47,43	243,5	36,9	—	48,1	141–143
2	309,22	27,25	22,93	36,86	306,1	28,2	23,7	35,6	56–58
3	378,11	22,28	37,52	30,15	381,3	23,4	38,8	33,7	45–47
4	447,00	18,85	47,59	25,50	449,8	17,0	46,5	26,9	40–42
6	297,33	28,34	23,85	19,17	280,6	25,1	25,3	21,8	ab 93
8	358,29	23,52	39,58	5,30	364,1	22,2	41,4	5,0	118–120
11	435,11	19,36	48,89	13,10	433,3	19,1	48,6	12,2	ab 189,5
12	362,26	23,26	39,15	10,49	352,0	21,7	40,1	7,0	123–126

Die Verbindungen **6**, **7**, **8**, **11** liegen als nicht getrennte Konformationsisomere vor. Die Verbindungen **5** u. **7** sind flüssig und wurden durch fraktio-

nierte Kondensation zwischen 25–35 °C/10⁻³ Torr abgetrennt.

Die Verbindungen **5**, **7**, **9** und **10** wurden durch massenspektrometrische Untersuchung gesichert.

5	exakte Masse	$^{28}\text{SiC}_8\text{H}_{13}^{35}\text{Cl}_2$ ber. 269, 017170 gef. 269, 017853
7	„	$^{28}\text{Si}_3\text{C}_5\text{H}_{13}^{35}\text{Cl}_2(\text{M}-\text{CH}_3)$ ber. 226, 970220 gef. 226, 970692 $^{28}\text{Si}_3\text{C}_5\text{H}_{13}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}(\text{M}-\text{CH}_3)$ ber. 228, 967269 gef. 228, 967547
9	„	$^{28}\text{Si}_3\text{C}_{11}\text{H}_{26}(\text{M}-\text{CH}_3)$ ber. 242, 134237 gef. 242, 133866
10	„	$^{28}\text{Si}_3\text{C}_{10}\text{H}_{23}$ ber. 227, 110762 gef. 227, 110548

Die Umsetzungen der CCl_2 -haltigen 1.3.5-Trisilacyclohexane mit einem Überschuß an meMgCl werden zweckmäßig bei niedriger Temp. durchgeführt, z.B. (**3**), um Ringspaltungen zu vermeiden.

Zur Umsetzung von Verbindung **2** wurden 4,6 g von **2** in 200 ml Diäthyläther (Et_2O) vorgelegt, auf -78°C gekühlt und die meMgCl -Lösung (herge-

stellt aus 3,9 g Mg in 390 ml Et_2O ; Molverhältnis 1:9) innerhalb von 2 Stdn. zugetropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter Rühren innerhalb 24–28 Stdn. auf 20°C erwärmt. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel abkondensiert, der Rückstand in Pentan aufgenommen, die Mg-Salze abfiltriert, das Pentan abdestilliert und 3,3 g flüssige Reaktionsprodukte erhalten. Bei der anschließenden fraktionierten Kondensation ($25^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr) wurden 2,3 g Substanz erhalten, die zu 70% aus Verbindung **5** bestehen; Rückstand 0,9 g.

Zur Bildung der Verbindung **8** nach (**4**) wurden 5 g von Verbindung **3** (gelöst in 140 ml Et_2O) vorgelegt, 6 Mol meMgCl [dargestellt aus 2, 11 g Mg (10% Überschuß); pro g Mg 100 ml Et_2O] innerhalb 1,5 Stdn. bei 20°C zugetropft und das Reaktionsgemisch dann noch 24 Stdn. bei 20°C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei Unterdruck abkondensiert (Vorlage gekühlt mit fl. N_2) und aus dem dann anfallenden Rohprodukt die Verbindung **8** bei $45\text{--}50^\circ\text{C}/2,5\cdot 10^{-3}$ Torr absublimiert. Isoliert wurden 2,8 g von **8** (60% bezogen auf die eingesetzte Verbindung **3**), wobei der Rückstand von etwa 0,9 g noch Verbindung **8** enthielt.

Herrn Dr. SCHEER danken wir für die Durchführung der massenspektrometrischen Untersuchung.

¹ G. FRITZ u. M. SZCZEPANSKI, Z. Anorg. Allg. Chem. **367**, 44 [1969]; G. FRITZ u. N. BRAUNAGEL, Z. Anorg. Allg. Chem. **399**, 280 [1973].

² G. FRITZ u. P. BÖTTINGER, Z. Anorg. Allg. Chem. **395**, 159 [1973].