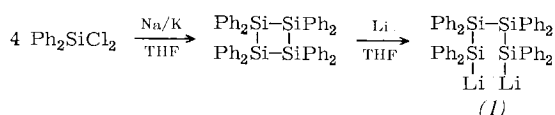


Boracyclopentasilan, ein neuer Typ heterocyclischer Silane

Von Edwin Hengge und Dieter Wolfer^[*]

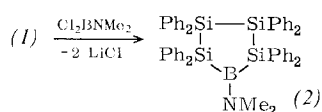
Heterocyclische Silane mit kumulierten Si—Si-Bindungen sind erst in geringer Zahl bekannt^[1] und enthalten als Heteroatome vorzugsweise Elemente der IV., V. und VI. Hauptgruppe. Entsprechende Cyclosilan-Derivate mit Elementen der III. Hauptgruppe waren bisher unbekannt. Wir berichten über die erste Synthese eines Boracyclopentasilans.

Octaphenylcyclotetrasilan^[2] reagiert bekanntlich mit Lithium unter Ringspaltung zu 1,4-Dilithium-octaphenyltetrasilan (1)^[3].



Es ist uns nun gelungen, die vorher nur in Lösung erhältliche und so für vielfältige Umsetzungen benutzte Li-Verbindung (1) als Tetrahydrofuran-Addukt zu isolieren: Bei der metallierenden Ringöffnung in wenig Tetrahydrofuran fällt $\text{Ph}_8\text{Si}_4\text{Li}_2 \cdot 2 \text{ THF}$ als gelbrotes, feinkristallines Pulver aus, das sich aus Cyclohexan umkristallisieren läßt: $F_p = 121-123^\circ\text{C}$ (unkorr. im geschlossenen Röhrchen). $^1\text{H-NMR}$ (in C_6D_6): Ph-Multiplett bei 3.25–2.08 ppm, zwei THF-Multipletts bei 8.78 (THF in C_6D_6 8.47) und 6.68 (6.44) ppm. Die Verbindung ist sehr sauerstoff- und hydrolyseempfindlich.

Erste Versuche, (1) mit Phenyldichlorboran zum Nona-phenyl-boracyclopentasilan umzusetzen, blieben erfolglos; wir erhielten lediglich polymere Produkte. Entsprechend einer Arbeit von Nöth et al.^[4], die eine Si—B-Bindung durch Dimethylamino-Substitution, welche die Elektrophilie am Bor erhöht, stabilisierten, gelang jedoch auch hier der Ringschluß zum 1-Dimethylamino-2,2,3,3,4,4,5,5-octaphenyl-1-boracyclopentasilan (2) mit Dimethylaminodichlorboran:



Das weiße, feinkristalline Boracyclopentasilan (2) hat eine ungewöhnlich geringe Dichte, ist sehr sauerstoff- und hydrolyseempfindlich, wenig löslich in Benzol, Toluol oder Xylol, noch weniger in Cyclohexan und unlöslich in Pentan sowie Äther. $F_p = 261-263^\circ\text{C}$ (unkorr. im geschlossenen Röhrchen).

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in C_6D_6 , Standard TMS) zeigt ein Singulett für die Methyl-Protonen bei 7.08 ppm und ein Phenyl-Multiplett bei 3.16–2.17 ppm im Verhältnis 1:6.9 (ber. 1:6.7). Im IR-Spektrum kommen den Phenyl- und Dimethylamino-Schwingungen die üblichen Frequenzen zu, $\nu_{\text{B-N}}$ liegt mit 1392 cm^{-1} bemerkenswert tief. Im Raman-Spektrum erscheint $\nu_{\text{B-N}}$ bei 1394 cm^{-1} und eine weitere Bande bei 541 cm^{-1} , die vermutlich als symmetrische Ringschwingung aufzufassen ist. Das UV-Spektrum zeigt im Vergleich zu den anderen Heterocyclen des Typs Si_4X (mit $\text{X} = \text{Si, Ge, N, P, O, S}$) eine besonders langwellige schwache Bande bei 330 nm ($\epsilon = 1700$).

[*] Prof. Dr. E. Hengge und Dipl.-Ing. D. Wolfer
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule
A-8010 Graz, Stremayrgasse 16 (Österreich)

Arbeitsvorschrift:

Lösungen von 0.44 mol $(\text{Ph}_2\text{Si})_4\text{Li}_2 \cdot 2 \text{ THF}$ in 180 ml THF und 0.044 mol Me_2NBCl_2 in 250 ml Benzol werden durch zwei Tropftrichter während 3 Std. in 1000 ml trockenem Benzol bei 5°C unter starkem Rühren vereinigt. Bei Raumtemperatur wird aus dem Reaktionsgemisch LiCl durch Filtration entfernt. Aus der eingeeengten benzolischen Lösung läßt sich (2) mit Cyclohexan bei 5°C ausfällen. Alle Operationen unter N_2 . Rohausbeute 37 %, nach 6maligem Umkristallisieren aus trockenem Cyclohexan 26 %.

Eingegangen am 27. November 1972 [Z 774a]

[1] Siehe u. a.: E. Hengge u. U. Brychey, Monatsh. Chem. 97, 1309 (1966); U. Wannagat u. O. Brandstätter, ibid. 94, 1090 (1963); 97, 1352 (1966); Angew. Chem. 75, 345 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 263 (1963); M. Kumada et al., Kogyo Kagaku Zasshi 66, 637 (1963); Chem. Abstr. 1963, 15303.

[2] F. S. Kipping u. I. E. Sands, J. Chem. Soc. 1921, 830, 848.

[3] A. W. P. Jarvie, H. J. S. Winkler, D. J. Peterson u. H. Gilman, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1921 (1961).

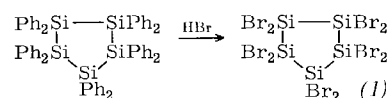
[4] H. Nöth u. G. Höllerer, Chem. Ber. 99, 2197 (1966).

Cyclopentasilan, das erste unsubstituierte cyclische Siliciumhydrid

Von Edwin Hengge und Günther Bauer^[*]

Von Cyclosilanen kennt man bisher nur wenige Derivate mit Alkyl- oder Arylsubstituenten^[1], abgesehen von einigen Chlor-Derivaten nicht gesicherter Struktur^[2]. Cyclische Silane mit funktionellen Gruppen wurden erstmals bei der Phenylabspaltung von perphenylierten Cyclosilanen mit HJ erhalten^[3], die jedoch nicht vollständig gelingt und z. B. nur zu Derivaten des Pentaphenylcyclopentasilans $\text{Si}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{X}_5$ mit $\text{X} = \text{H, J, CH}_3$ und OCH_3 führte^[4].

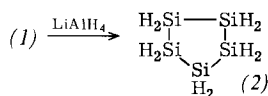
Wir haben jetzt gefunden, daß sich Decaphenylcyclopentasilan mit wasserfreiem HBr bei Raumtemperatur im Bombenrohr quantitativ zu Decabromcyclopentasilan (1) umsetzt:



Die auf diese Weise leicht herstellbare Verbindung (1), das erste Bromcyclopentasilan überhaupt, bildet farblose, extrem feuchtigkeitsempfindliche Kristalle, $F_p = 195^\circ\text{C}$, relative Molekülmasse (ebullioskopisch in Benzol, Mittel aus mehreren Messungen): 939 (ber. 939.5). Das Raman- und das IR-Spektrum sind erwartungsgemäß sehr linienarm; neben den Si—Br-Banden beobachtet man eine raman-aktive Pulsationsschwingung des Rings bei 510 cm^{-1} .

Am Reaktionsverhalten von (1) interessierte uns natürlich besonders die Möglichkeit der Hydrierung zum unsubstituierten Cyclosilan. Sie gelingt unter Verwendung sehr reiner ätherischer LiAlH_4 -Lösung, die langsam zur benzolischen Lösung des Bromcyclopentasilans gegeben wird. Nach Abziehen der Lösungsmittel konnte bei vermindertem Druck aus dem Rückstand ein Produkt isoliert werden (Ausbeute $\approx 80\%$), das sich als das schon lange gesuchte Cyclopentasilan (2) erwiesen hat.

[*] Prof. Dr. E. Hengge und Dipl.-Ing. G. Bauer
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule
A-8010 Graz, Stremayrgasse 16 (Österreich)



Si_5H_{10} ist eine farblose Flüssigkeit mit einem extrapolierten Siedepunkt von $\approx 130^\circ\text{C}$. Die Elementaranalyse ergibt nur Silicium und Wasserstoff im korrekten Verhältnis. Das ^1H -NMR-Spektrum (in C_6D_6 , Standard TMS) weist ein einziges scharfes Singulett bei 6.57 ppm auf mit einer Kopplungskonstante $J(^{29}\text{SiH}) = 195 \text{ Hz}$. Die Schwingungsspektren sind linienarm: IR: νSiH 2130, δSiH_2 865, 890 cm^{-1} ; Raman: νSiH 2135, δSiH_2 891, 924, Ringpulsation ($\nu_s\text{SiSi}$) 382, $\nu_{as}\text{SiSi}$ 463, δRing 175 cm^{-1} . Eine theoretische Abschätzung der Pulsationsfrequenz ergab unter der Annahme eines ebenen Rings bei Verwendung der Kernabstände und Kraftkonstanten des Disilans einen Wert von 372 cm^{-1} [5].

Das Massenspektrum von (2) zeigt Liniengruppen im Bereich von m/e 150 (Molekül-Ion), 118 (Si_4 -Einheiten mit variierenden Anteilen Wasserstoff), 88 (Si_3 -Einheiten mit variierenden Anteilen Wasserstoff) und 60 (Si_2 -Einheiten mit variierenden Anteilen Wasserstoff). Die einzelnen Gruppen sind erwartungsgemäß durch Isotopieeffekte und sukzessiven H-Verlust aufgespalten.

Aufgrund der vorliegenden Befunde kann die Existenz des cyclischen Silans Si_5H_{10} als gesichert angenommen werden.

Eingegangen am 8. Dezember 1972 [Z 774 b]

[1] Ältere Zusammenfassung in H. Gilman u. G. L. Schwebke, *Advan. Organometal. Chem.* 1, 89 (1964); s. auch R. West u. A. Indriksons, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 6110 (1972); E. Hengge u. F. Lunzer, *Syn. Inorg. Metallorg. Chem.* 2, 93 (1972).

[2] R. Schwarz u. A. Köster, *Z. Naturforsch.* 7b, 57 (1952); E. Bonitz, *Angew. Chem.* 78, 475 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 462 (1966).

[3] E. Hengge u. H. Marketz, *Monatsh. Chem.* 100, 890 (1969).

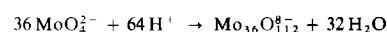
[4] E. Hengge u. H. Marketz, *Monatsh. Chem.* 101, 528 (1970).

[5] Die Berechnung der Pulsationsfrequenz und die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen wurden von Herrn Doz. Dr. F. Höfler durchgeführt. Wir danken ihm dafür.

Ein Makroisopolyanion des Molybdäns: $\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}^{8-}$

Von Karl-Heinz Tytko, Bernd Schönfeld, Bruno Buss und Oskar Glemser[*]

In Fortsetzung des Studiums der beim Ansäuern von Molybdat- und Wolframatlösungen^[1] ablaufenden Reaktionen haben wir eine Serie wäßriger Molybdatlösungen ($c = 0.1 - 1 \text{ M}^{[2]}$) mit steigendem Säuregrad $Z^{[3]}$ untersucht. Wir fanden bei $Z \approx 1.8$, wie die im folgenden beschriebenen raman-spektroskopischen Messungen, die Bestimmung der relativen Molekülmasse mit der Ultrazentrifuge, die röntgenographische Untersuchung sowie die mathematische Analyse potentiometrischer Gleichgewichtskurven für das System $\text{H}^+/\text{MoO}_4^{2-}$ zeigen, gemäß der Bildungsgleichung



eine neue, einheitliche, ungewöhnlich große Spezies, das Makroisopolyanion $\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}^{8-}$, das sowohl in Lösung als

auch im festen Zustand existiert. Dies ist unseres Wissens das größte einheitliche diskrete Ion, das bisher in Lösung nachgewiesen oder im festen Zustand in Form eines Salzes isoliert wurde.

Raman-Spektrum^[4]: Aufgrund von Intensitätsdifferenzen-Diagrammen^[5] (Abb. 1) gibt es im Bereich von $Z > 1.6$ zwei Reaktionen, deren eine der Bildung und deren andere der Weiterreaktion einer neuen einheitlichen Polymolybdat-Spezies, Bildungsmaximum bei $Z \approx 1.8$, zuzuschreiben

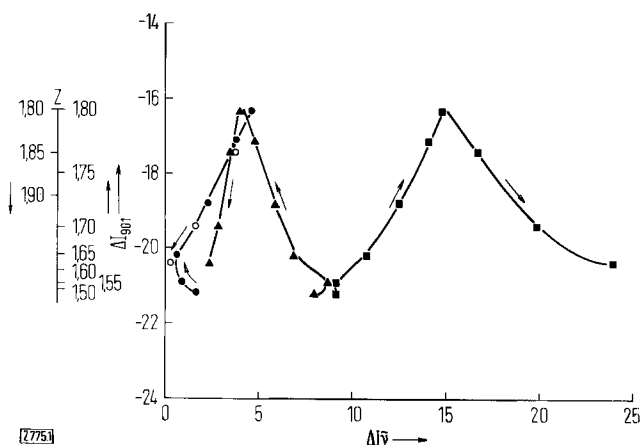


Abb. 1. Intensitätsdifferenzen-Diagramm für das System $\text{H}^+/\text{MoO}_4^{2-}$ ($c = 0.2 \text{ M}$), bezogen auf das MoO_4^{2-} -Spektrum, im Bereich $Z > 1.5$ für drei Wellenzahlenpaare: ■ 955/901, ▲ 971/901, ● 983/901 cm^{-1} .

ist. Diese beiden Reaktionen sind auch am Auftreten von isosbestischen Punkten zu erkennen. Aus dem scharfen Übergang zwischen den beiden Geradenstücken im Intensitätsdifferenzen-Diagramm, entlang denen die beiden Reaktionen ablaufen, können wir für die Lösung im Schnittpunkt, dem Bildungsmaximum, abschätzen, daß die neue Polymolybdat-Spezies einen Molybdänbruch^[7] von > 0.95 erreicht und Vor- bzw. Folgeprodukt keine Rolle mehr bzw. noch keine Rolle spielen. Das Raman-Spektrum dieser Lösung (Abb. 2) kann somit als identisch mit dem der neuen Spezies in Lösung angesehen werden. Die Gleichgewichtseinstellung bei der Bildung dieser Spezies ist spätestens nach etwa 30 min abgeschlossen, und es folgt danach auch keine weitere, langsamer verlaufende Reaktion.

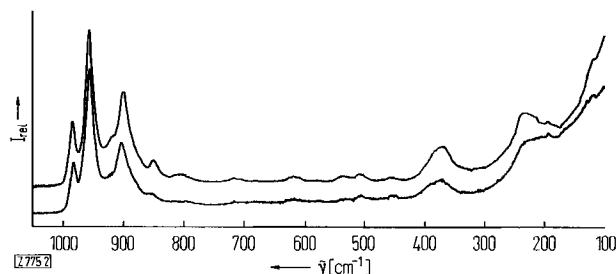


Abb. 2. Raman-Spektrum des $\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}^{8-}$ -Ions; unten: Lösung, oben: Festschubstanz.

Aus den Lösungen mit $Z \approx 1.8$ kristallisieren bei höheren Konzentrationen (die Grenzkonzentration ist vom Kation abhängig) bereits kurz nach dem Ansäuern Salze, die trotz variierender Säure/Base-Verhältnisse ($\text{MoO}_3/\text{M}_2\text{O}$; $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{Ba}/2$) alle das gleiche Raman-Spektrum zeigen, das zudem mit dem Spektrum der Lösung übereinstimmt (Abb. 2). Damit ist erwiesen, daß in der Lösung

[*] Dr. K. H. Tytko, Dipl.-Chem. B. Schönfeld, Dr. B. Buss und Prof. Dr. O. Glemser
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8-9