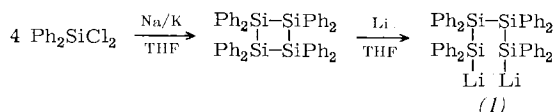


Boracyclopentasilan, ein neuer Typ heterocyclischer Silane

Von Edwin Hengge und Dieter Wolfer^[*]

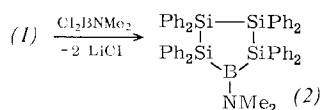
Heterocyclische Silane mit kumulierten Si—Si-Bindungen sind erst in geringer Zahl bekannt^[1] und enthalten als Heteroatome vorzugsweise Elemente der IV., V. und VI. Hauptgruppe. Entsprechende Cyclosilan-Derivate mit Elementen der III. Hauptgruppe waren bisher unbekannt. Wir berichten über die erste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

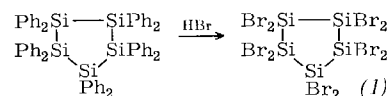
[4] H. Nöth u. G. Höllerer, Chem. Ber. 99, 2197 (1966).

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)