

Abb. 1. Molekülstruktur von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C-Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (3).

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten sind unter N_2 -Schutz mit getrockneten (Na , P_4O_{10}) und N_2 -gesättigten Lösungsmitteln auszuführen.

(2): Zu 1.57 g (2.5 mmol) (1) in 30 ml Toluol gibt man bei -78°C unter Rühren Al_2Br_6 im Überschuß. Beim Erwärmen auf -15°C tritt CO -Entwicklung und ein langsamer Farbumschlag von dunkelrot nach gelb ein. Nach 30 min gibt man bei -100°C 5 ml Methanol zu. Das orange Reaktionsgemisch wird dann bei -30°C bis zur Trockne eingedunstet, der Rückstand mit möglichst wenig CH_2Cl_2 (-50°C) aufgenommen und bei -50°C an Kieselgel chromatographiert (Säule: $l=15$, $d=2.5$ cm). Aus der orangenen Zone läßt sich nach Einengen auf 2 ml mit 50 ml Pentan bei -78°C ein feinkristalliner Niederschlag fällen. Man dekantiert, kristallisiert fünfmal bei -78°C aus CH_2Cl_2 /Pentan (1:40) um und trocknet 2 d bei -30°C am Hochvakuum. Elfenbeinfarbene Kristalle, Zers. ab ca. 65°C ; Ausbeute 1.5 g (93 %).

(3): Zu 2.25 g (3.5 mmol) (2) in 30 ml Tetrahydrofuran gibt man bei -78°C unter Rühren überschüssiges NaC_5H_5 ^[9], wobei sich das Gemisch unter CO -Entwicklung orangebraun färbt. Abziehen des Lösungsmittels und Chromatographie des Rückstandes bei -30°C an Kieselgel (Säule: $l=25$, $d=2.5$ cm) in Pentan/ CH_2Cl_2 (1:1). Die orange Zone wird aufgefangen und bei -30°C auf 2 ml eingedunstet. Nach Zugabe von 50 ml Pentan fällt bei -78°C (3) feinkristallin aus. Man kristallisiert dreimal bei -78°C aus Ether/Pentan um und trocknet 2 d bei -20°C am Hochvakuum. Orange Kristalle, $\text{Fp}=103$ bis 104°C ; Ausbeute 1.1 g (55 %).

Eingegangen am 8. März 1977 [Z 695]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 62319-83-9 / (2): 62319-82-8 / (3): 62319-81-7 / Al_2Br_6 : 18898-34-5 / ^{13}C : 14762-74-4.

- [1] Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, 30. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der BASF AG, Ludwigshafen, unterstützt. 29. Mitteilung: [6b].
- [2] E. O. Fischer, G. Kreis, F. R. Kreißl, W. Kalbfus, E. Winkler, J. Organomet. Chem. 65, C 53 (1974).
- [3] Vgl. R. A. Andersen, A. L. Galyer, G. Wilkinson, Angew. Chem. 88, 692 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 609 (1976). Der hier beschriebene Komplex enthält keinen endständigen, sp-hybridisierten Carbinliganden.
- [4] E. O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedrich, F. R. Kreißl, G. Huttner, Chem. Ber., im Druck.
- [5] E. O. Fischer, U. Schubert, J. Organomet. Chem. 100, 59 (1976).
- [6] a) E. O. Fischer, T. L. Lindner, G. Huttner, P. Friedrich, F. R. Kreißl, Chem. Ber., im Druck; b) G. Huttner, A. Frank, E. O. Fischer, Isr. J. Chem., im Druck.

- [7] Kristalldaten: monoklin, Raumgruppe $C2/c$; $a=2709.5$, $b=1011.5$, $c=1941.9$ pm, $\beta=120.09^\circ$; $Z=8$; 1350 unabhängige Beugungsdaten: Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda=71.069$ pm), Graphit-Monochromator. Lösung: Syntex-XTL, konventionell, $R_1=0.049$.
- [8] L. Pauling: Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1968, S. 215, 221.
- [9] R. B. King, Organometallic Syntheses, Bd. 1, S. 64. Academic Press, New York 1965.

Darstellung von Cyclohexasilan, Si_6H_{12}

Von Edwin Hengge und Dieter Kovar^[*]

Nach der Entdeckung des ersten cyclischen Siliciumwasserstoffs Si_5H_{10} ^[1] ist es uns jetzt gelungen, das nächsthöhere Homologe Si_6H_{12} darzustellen und zu charakterisieren. Ausgehend von Dodecaphenylcyclohexasilan, das bereits von Kipping et al.^[2] aus Ph_2SiCl_2 durch Umsetzung mit Alkalimetall erhalten wurde, konnten wir mit AlCl_3/HCl alle Phenylgruppen abspalten und $\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$ isolieren^[3]. AlCl_3 war schon früher zu Si-Phenyl-Spaltungen bei einfachen Silanen herangezogen worden^[4]. Die nach unseren Untersuchungen elektrophile Spaltungsreaktion gelingt auch bei Phenylcyclosilanen ohne Öffnung des Ringes, während in Abwesenheit von AlCl_3 mit Halogenwasserstoffen unter Druck nur eine teilweise Abspaltung der Phenylgruppen erreicht wird^[5]. Arbeitstechnisch bringt die Verwendung von AlCl_3 den großen Vorteil, daß die Reaktion mit gasförmigem HCl abläuft und auf flüssiges HCl (Bombenrohr) verzichtet werden kann.

$\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$ läßt sich mit reinem LiAlH_4 in Benzol/Ether glatt zum unsubstituierten Cyclohexasilan hydrieren. Si_6H_{12} ist eine farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft entzündet. Wegen ihres geringeren Dampfdruckes ist die neue Verbindung leichter handhabbar als Si_5H_{10} . Zur Charakterisierung wurden ^1H -NMR-, IR-, Raman- und Massenspektren aufgenommen.

^1H -NMR (60 MHz; in Benzol, TMS int.): ein Singulett bei $\tau=6.50$, $J_{\text{SiH}}=195$ Hz
 IR [cm^{-1}]: 330 s, 384 m (br), 519 s, 625 sst, 720 sst (br), 865 m, 892 sst, 904 sst, 2120 sst
 Raman [cm^{-1}]: 114 st (p), 350 sst (p), 379 s (p), 455 m, 476 ss (Sch), 517 ss (p), 625 s, 655 m, 736 ss (?), 893 m, 2128 sst (br, p)
 MS: Molekül-Ion bei $m/e=180$, übliche Isotopenverteilung durch ^{29}Si ; das Fragmentierungsmuster ergibt sich durch sukzessive Abspaltung von H und SiH_4

Unter Zugrundelegung einer Sesselform – ähnlich wie beim Cyclohexan – sollten sich im Raman-Spektrum 14 Linien zeigen ($6A_{1g}+8E_g$), die auch tatsächlich beobachtbar sind (νSiH ist dabei vierfach zu zählen). Im IR-Spektrum erwartet man 13 Schwingungen ($5A_{2u}+8E_u$), von denen 9 beobachtbar sind, wobei jedoch ebenfalls die SiH -Valenzschwingung mehrfach entartet ist; die Ringdeformationsschwingungen liegen außerhalb des Meßbereiches. Aus diesen Befunden sowie aus den Polarisationsmessungen ergibt sich eine hohe Wahrscheinlichkeit für die angenommene Konformation des Cyclohexasilans.

Arbeitsvorschrift

Zu 4 g (3.6 mmol) $\text{Si}_6\text{Ph}_{12}$ gibt man 200 ml Benzol und 1 g (7.5 mmol) AlCl_3 . In diese Suspension wird unter Rühren solange HCl eingeleitet, bis eine klare Lösung vorliegt. Vom AlCl_3 wird abfiltriert, und es werden 100 ml einer frisch bereite-

[*] Prof. Dr. E. Hengge, Dipl.-Ing. D. Kovar
 Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
 Stremayrgasse 16, A-8010 Graz (Österreich)

ten 0.5 M etherischen LiAlH₄-Lösung unter Eiskühlung und starkem Rühren zugetropft (1 h). Man läßt bei Raumtemperatur nachrühren, zieht den Ether ab und filtriert; das restliche Benzol wird bei 1 Torr abgezogen. Bei 0.01 Torr und 80°C wird Si₆H₁₂ als farblose Flüssigkeit umkondensiert. Ausbeute 0.39 g (60.1%).

Eingegangen am 17. März 1977 [Z 698]

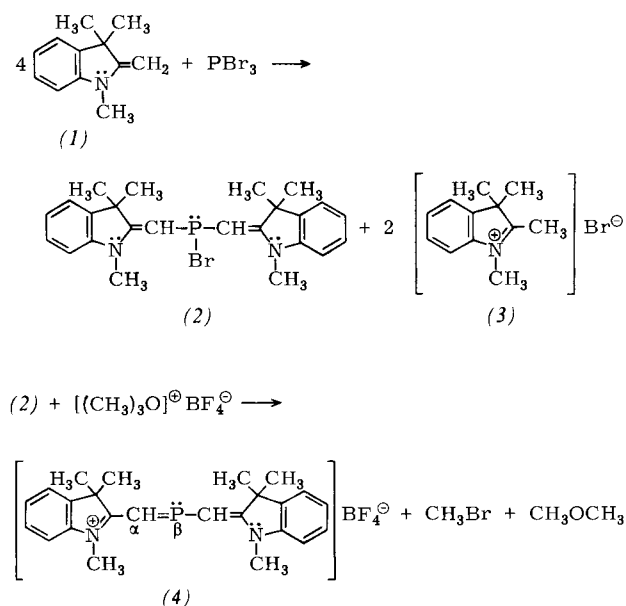
CAS-Registry-Nummern:
Si₆H₁₂: 291-59-8 / Si₆Ph₁₂: 1591-06-6.

- [1] E. Hengge, G. Bauer, Angew. Chem. 85, 304 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 316 (1973).
[2] F. S. Kipping, J. E. Sands, J. Chem. Soc. Trans. 119, 830 (1921).
[3] E. Hengge, D. Kovar, J. Organomet. Chem. 125, C29 (1977).
[4] J. D. Austin, C. Eaborn, J. D. Smith, J. Chem. Soc. 1963, 4744.
[5] E. Hengge, F. Lunzer, Monatsh. Chem. 107, 371 (1976).

Darstellung eines β -Phospha-trimethincyanin-Farbstoffes^[**]

Von Norbert Gamon und Christian Reichardt^[*]

Wir berichten hier über die erstmalige Darstellung eines β -Phospha-trimethincyanin-Farbstoffes. Bisher waren nur Phospha-monomethincyanine^[1,3], jedoch keine Phosphapoly-methincyanine mit dem Strukturelement —P= bekannt (vgl. ^[1-4]).



Setzt man das Enamin (1) mit Phosphortribromid in siedendem Dichlormethan um, so erhält man Brombis(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidenmethyl)phosphan (2) als gelbes, äußerst hydrolyseempfindliches Pulver^[5,6]. Die Darstellung von (4) aus (2), das in Chloroform nach Ausweis seines UV/Vis-Spektrums bereits geringfügig dissoziiert ist, gelingt durch Alkylieren des Bromid-Ions mit Trimethyloxonium-tetrafluorborat. Das β -Phospha-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)trimethinium-

[*] Prof. Dr. C. Reichardt, Dipl.-Chem. N. Gamon
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Ergebnisse sind der Diplomarbeit von N. Gamon, Universität Marburg 1977, entnommen. – Vorgetragen auf dem 6. Internationalen Farbensymposium in Freudenstadt am 30. Sept. 1976.

tetrafluoroborat (4) bildet dunkelblaue, metallisch glitzernde, sehr feine Kristalle, die sich in Chloroform mit tiefblauer Farbe lösen ($\lambda_{\text{max}} = 586 \text{ nm}$)^[5,6].

Das ¹H-NMR-Spektrum von (4) (CDCl₃) weist u. a. für die beiden α -Methinprotonen ein Dublett bei 8.01 ppm ($J_{\text{H-P}} = 15 \text{ Hz}$) auf, das ³¹P-NMR-Spektrum (CDCl₃) besteht aus einem Tieffeld-Signal mit angedeuteter Triplett-Struktur bei +355.8 ppm (H₃PO₄ als externer Standard)^[7]. Das ¹³C-NMR-Signal (CDCl₃) der α -Methin-C-Atome bei +122.0 ppm wird durch das benachbarte P-Atom in ein Dublett aufgespalten ($J_{\text{C-P}} = 39.7 \text{ Hz}$).

Tabelle 1. Längstwellige UV/Vis-Absorptionsmaxima von (4) und den analogen CH- und N-Verbindungen in Chloroform.

	$\bar{\nu}_{\text{max}}$ [cm ⁻¹]	$\epsilon \cdot 10^{-5}$ [l/mol · cm]	$ \Delta \bar{\nu} $ [cm ⁻¹]
β -CH-Cyanin	18080	1.39	0
β -P-Cyanin (4)	17060	≥ 0.64	1020
β -N-Cyanin	16610	1.14	1470

Tabelle 1 enthält einen Vergleich des UV/Vis-Absorptionsmaximums von (4) mit den Maxima zweier analoger Trimethincyanine. Die relativ zum β -CH-Cyanin auftretende bathochrome Verschiebung von 1020 cm⁻¹ (33 nm) läßt sich als Resultante zweier gegenläufiger Effekte verstehen: Der Ersatz der β -CH-Gruppe durch das elektropositive P-Atom sollte zu einer hypsochromen Verschiebung führen^[8], die jedoch durch die Verlängerung des Polymethinchromophors infolge des größeren Kovalenzradius des P-Atoms und die damit verbundene bathochrome Verschiebung überkompensiert wird. Das unter Berücksichtigung von Chromophorlänge und Elektronegativität zu $\bar{\nu}_{\text{max}} = 17210 \text{ cm}^{-1}$ (581 nm) berechnete Absorptionsmaximum von (4) stimmt gut mit dem gemessenen Wert (17060 cm⁻¹) überein.

Arbeitsvorschriften^[6]

(2): 13.9 g (80 mmol) (1) in 90 ml CH₂Cl₂ tropft man bei 25°C unter kräftigem Rühren zu 5.4 g (20 mmol) PBr₃ in 100 ml CH₂Cl₂ und erhitzt 2 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird ausgefallenes (3) abfiltriert, das Filtrat zur Trockne eingedampft und der Rückstand über eine Glasfritte dreimal mit je 50 ml Diethylether heißextrahiert. Das aus dem Extrakt auskristallisierende (2) wird 3 h bei 90°C/10⁻⁴ Torr getrocknet; Ausbeute 6.6 g (72%); Fp = 163–166°C (Zers.).

(4): 0.84 g (1.8 mmol) (2) und 0.27 g (1.8 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat werden in 25 ml Chloroform bei 25°C 1 h kräftig gerührt. Die filtrierte, tiefblaue Lösung wird mit 80 ml Petrolether überschichtet. Nach zwei Tagen wird ausgefallenes (4) abfiltriert und 30 min bei 70°C/10⁻⁴ Torr getrocknet; Ausbeute 98%; Fp = 220°C (Zers. unter Gasentwicklung).

Eingegangen am 15. März 1977 [Z 697]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 118-12-7 / (2): 62302-17-4 / (3): 21635-75-6 / (4): 62302-19-6 /
(4), β -CH-Cyaninanalogon: 61575-72-2 /
(4), β -N-Cyaninanalogon: 62302-20-9 / PBr₃: 1189-60-8 /
Trimethyloxoniumtetrafluorborat: 420-37-1.

- [1] K. Dimroth, P. Hoffmann, Angew. Chem. 76, 433, 512 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 384 (1964); Chem. Ber. 99, 1325 (1966).
[2] A. J. Ashe III, J. Am. Chem. Soc. 93, 3293 (1971).
[3] Übersicht: K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. 38, 1 (1973).
[4] G. Märkl, Angew. Chem. 78, 907 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 846 (1966).
[5] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und mit der Konstitution übereinstimmende spektrale Daten.
[6] Wegen der extremen Hydrolyseempfindlichkeit von (2) und (4) wurden alle Versuche in absolut wasserfreien Lösungsmitteln unter Reinststickstoff durchgeführt.