

Ringerweiterungsreaktionen zu Isocyclosilanen mit Silicium-Seitenketten

Von

E. Hengge und G. Kollmann

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Graz, Österreich

(Eingegangen am 7. Juli 1977)

Ringextension Reactions to Isocyclosilanes With Silicon Side Chains

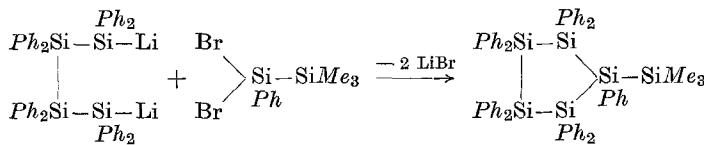
Cyclization reactions between open-chain α,ω -dilithio-polysilanes, obtained by cleavage of cyclopolsilanes with lithium, and 1,1-bifunctional halodisilanes led to two unknown isocyclosilanes containing exocyclic Si—Si bonds. The new compounds were characterized by NMR, IR, Raman and mass spectroscopy.

Unser Arbeitskreis bemüht sich seit längerer Zeit, die Grundlagenforschung an Verbindungen mit direkter Si—Si-Bindung voranzutreiben, wobei unser besonderes Interesse der Darstellung und schwingungsspektroskopischen Untersuchung von Cyclosilanen gilt. Dabei konnte eine Vielzahl neuer Verbindungen sowohl durch Substitutionsreaktionen an bereits bekannten Silicium-Ringgerüsten¹ als auch durch Ringerweiterungsreaktionen zu Iso- und Heterocyclen dargestellt werden^{2, 3, 4}. Es erschien nun interessant, auch Cyclosilane mit Siliciumseitenketten näher zu untersuchen, da über Verbindungen dieser Art nur sehr wenig bekannt ist. So existierten bisher nur einige Arbeiten aus der Arbeitsgruppe Kumada^{5, 6, 7}, die AlCl₃-katalysierte Gerüstumwandlungen an permethylierten Cyclopolsilananen zum Inhalt haben, in denen experimentelle Angaben zum Teil, spektroskopische Untersuchungen jedoch völlig fehlen. Da derartige Umlagerungsreaktionen nur bei Methylcyclosilanen, die einer weiteren Veränderung durch Substituentenaustausch kaum zugänglich sind, nicht aber bei leicht substituierbaren Phenylcyclosilanen möglich sind, sollte versucht werden, teilphenylierte Cyclopolsilane mit exocyclischen Si—Si-Bindungen gezielt über einen Ringschlußmechanismus in direkter Reaktion darzustellen und spektroskopisch zu charakterisieren.

Dafür bietet sich als ein Synthesebaustein die aus dem perphenylierten Si_4 -Ring, Oktaphenylcyclotetrasilan, durch Lithiumspaltung leicht zugängliche α,ω -difunktionelle Kette 1,4-Dilithiumoktaphenyltetrasilan an, die bereits zur Synthese einer Reihe von Siliciumiso- und -heterocyclen eingesetzt wurde^{2, 3, 4, 8}.

Als zweiter Baustein wurde nun ein Disilan benötigt, das an einem Siliciumatom zwei Halogenatome besitzen sollte, um auf analoge Weise zu einem Siliciumfünferring zu gelangen. Das nach der Cyclisierung außerhalb des Ringes befindliche Siliciumatom sollte, um die NMR- und schwingungsspektroskopische Charakterisierung der entstandenen Verbindung zu erleichtern, drei Methylgruppen tragen. Wasserstoffsubstituenten wären zu reaktiv, und Phenylgruppen würden zu starken Verkopplungseffekten in den Schwingungsspektren, sowie zu mangelnder Deutlichkeit im NMR-Spektrum führen. Ein prinzipiell diesen Anforderungen entsprechendes Disilan, nämlich 1,1-Dijod-2,2,2-trimethyl-1-phenyldisilan, das vor einiger Zeit an unserem Institut erstmals dargestellt worden war⁹, erschien wegen der bekannt starken Ummetallisierungstendenz der Jodsubstituenten mit Lithium in cyclischen Äthern und der ausgezeichneten Löslichkeit des gebildeten Lithiumjodids in diesen Lösungsmitteln nicht zielführend. Besser geeignet erschien das entsprechende Bromderivat, das bis dahin nicht bekannt war und erst synthetisiert werden mußte¹⁰.

Aus der Umsetzung von 1,4-Dilithiumoktaphenyltetrasilan mit 1,1-Dibrom-2,2,2-trimethyl-1-phenyldisilan war in Analogie zu den Ringschlußreaktionen mit difunktionellen Halogenmonosilanen nach:

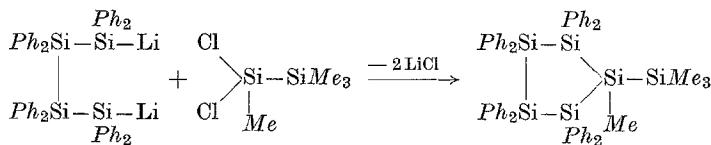


die Bildung eines Cyclosilans mit einer Silicium-Seitenkette, Trimethylsilylmonophenylcyclopentasilan, zu erwarten. Dieses neue Isocyclosilan wäre spektroskopisch sehr interessant, weil es sich von dem lang bekannten Dekaphenylcyclopentasilan nur in der Weise unterscheidet, daß von den zehn Phenylgruppen eine durch eine Trimethylsilylgruppe ersetzt ist, so daß das Schwingungsverhalten dieser exocyclischen Si—Si-Bindung studiert werden könnte.

Im Gegensatz zu diesen Überlegungen führte die Reaktion, die in Tetrahydrofuran unter Ringschlußbedingungen durchgeführt wurde, trotz vielfältiger Variation der Reaktionsparameter statt zu der erwarteten Verbindung stets zum perphenylierten Vierer- bzw. Fünferring und zu unidentifizierten, wahrscheinlich polymeren Produkten mit

IR-Banden im Si—O—C-Bereich um 1100 cm^{-1} . Für diese Tatsache dürften verschiedene Gründe verantwortlich sein. So dürften die sauerstoffhaltigen Produkte eine Aussage von *Carberry* und *West*¹¹ bestätigen, daß Bromsilane mit *THF* reagieren können. Als weitere Möglichkeit für das Scheitern des Ringschlusses muß ein sterischer Effekt der Phenylgruppe am halogensubstituierten Siliciumatom in Betracht gezogen werden.

Zur Erhöhung der Erfolgswahrscheinlichkeit war daher eine Substanz zu suchen, deren Halogensubstituenten nicht mit *THF* reagieren sollten, und bei der sterische Hinderungen weitgehend ausgeschlossen werden konnten. Durch Ersatz der Brom- durch Chloratome, die nach *Carberry* und *West*¹¹ mit *THF* keinerlei Reaktion zeigen, und der Phenyl- durch eine Methylgruppe, die ja wesentlich kleiner ist, kamen wir zu der Modellsubstanz 1,1-Dichlor-1,2,2,2-tetramethyldisilan. Diese Verbindung war erstmals von *Urry* et al.¹² durch Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)quecksilber mit Methyldichlorsilan im Bombenrohr dargestellt worden, ist inzwischen aber durch Reaktion von 1,2,2,2-Tetramethyl-1,1-diphenyldisilan mit Chlorwasserstoff bequem und leicht zugänglich¹⁰. Bei der Umsetzung dieses 1,1-Dichlordinans mit 1,4-Dilithiumokta-phenyltetrasilan war nach:

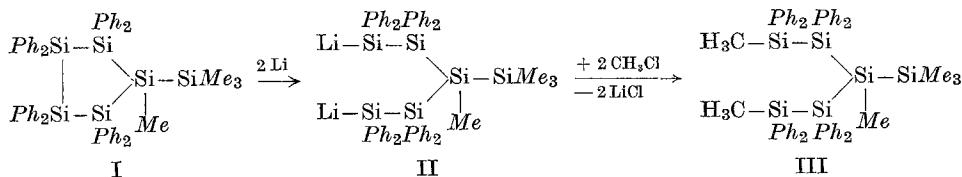


die Bildung von 1-Methyl-1-trimethyloktaphenylcyclopentasilan (I) zu erwarten. Für diese Reaktion wurde das bisher übliche Verfahren für Ringschlußreaktionen etwas modifiziert, da sich gezeigt hatte, daß bei Einsatz von äquimolaren Mengen der Reaktionspartner stets weniger Silyllithiumverbindung verbraucht wurde als erwartet, wodurch gegen Ende der Umsetzungen die Farbe der Dilithiumverbindung bestehen blieb. Nun ist bekannt, daß Organosilyllithiumverbindungen z. B. Dekaphenylcyclopentasilan zu spalten vermögen¹³. Außerdem bildet überschüssiges 1,4-Dilithiumokta-phenyltetrasilan in einer Eliminierungsreaktion teilweise bei der weiteren Aufarbeitung störendes Oktaphenylcyclotetrasilan zurück, eine Tendenz, die für diese Ringschlußreaktionen charakteristisch zu sein scheint. Obwohl die räumliche Struktur der Dilithiumverbindung noch unbekannt ist, weisen Untersuchungen von *Baudler*¹⁴ und *Parkanyi*¹⁵ auf eine gekrümmte Struktur der Dilithiumkette hin, bei der sich die Lithiumatome sehr nahe stehen dürften, wodurch diese Rückbildungstendenzen zum Vierring erklärliech werden. Um solche Nebenreaktionen von vornherein möglichst zurückzudrängen, wurde darauf geachtet, daß das Halogensilan während der Umsetzung

stets im Überschuß vorhanden war. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergab tatsächlich die gewünschte Verbindung in 20% Rohausbeute¹⁶, womit erstmals ein überwiegend phenylsubstituiertes Cyclosilan mit einer Siliciumseitenkette über eine gezielte Ringschlußreaktion dargestellt wurde.

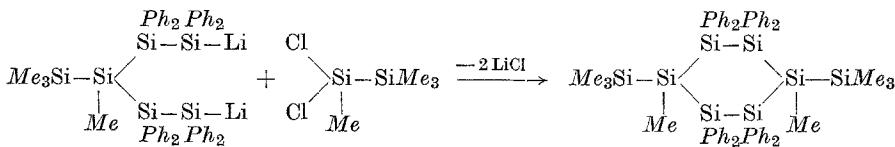
Da eine der signifikantesten Reaktionen der Phenylisocyclosilane die Spaltung des Ringes mit Alkalimetallen darstellt, wobei die entsprechenden α,ω -substituierten Ketten entstehen^{17, 18}, sollte die Reaktivität des neuen Cyclosilans mit einer exocyclischen Si—Si-Bindung sowie einer Methylgruppe an einem Ringatom gegenüber Lithium untersucht werden. Dabei schien zum einen die Frage interessant, ob der Ring selbst leichter oder schwerer als Dekaphenylecyclopentasilan gespalten werden bzw. wo diese Spaltung eintreten würde; zum anderen, ob bei den relativ milden Ringöffnungsbedingungen mit Lithium die exocyclische Si—Si-Bindung ebenfalls angegriffen werden würde, da ja generell Methylsubstitution den Angriff von Alkalimetallen am Silicium erschwert.

Zur Klärung dieser Frage wurde 1-Methyl-1-trimethylsilyloktaphenylcyclopentasilan (I) mit Lithium in THF umgesetzt, wobei es tatsächlich unter Erhalt der exocyclischen Bindung zu einer Öffnung der Bindung zwischen zwei phenylsubstituierten Ringatomen und somit zur Bildung der entsprechenden α,ω -Dilithiumketten (II) kommt, auf deren Isolierung verzichtet wurde. Die auffallend bevorzugte Spaltung der phenylsubstituierten SiSi-Bindung in 3,4-Stellung könnte sich aus der Tatsache erklären, daß phenylsubstituierte SiSi-Bindungen generell wesentlich leichter spaltbar sind als methylsubstituierte. Dies ist aus der Disilanchemie gut bekannt. Die Bindung in 3,4-Stellung ist am weitesten von den Si-Methylbindungen entfernt und offensichtlich daher auch relativ im Vergleich zu den anderen SiSi-Bindungen besonders leicht spaltbar. Zusätzlich könnten auch sterische Gründe maßgebend sein. Ihre Umsetzung mit Chlormethan führt zum 1,3,5-Trimethyl-3-trimethylsilyloktaphenylpentasilan (III), womit der erste Vertreter eines verzweigten kettenförmigen Isopolysilans, der durch definierte Spaltung eines Cyclosilans erhalten wurde, synthetisiert werden konnte¹⁶:



Derartige gezielte Spaltungen von Si-Ringen mit Si-Seitenketten zeigen eine weitere neue Möglichkeit zur Darstellung verzweigter kettenför-

miger Silane auf. Daneben bietet sich die bei der Spaltung von I mit Lithium entstehende Verbindung 1,5-Dilithium-3-methyl-3-trimethylsilyloktaphenylpentasilan (II) geradezu für eine abermalige Umsetzung mit 1,1-Dichlor-1,2,2,2-tetramethyldisilan an, wobei nach:



ein Sechsring mit zwei exocyclischen Si—Si-Bindungen, 1,4-Dimethyl-1,4-bis(trimethylsilyl)octaphenylcyclohexasilan (IV) zu erwarten war. Diese Verbindung konnte auch tatsächlich unter den wie bei der Darstellung von I angewendeten Ringschlußbedingungen, wenn auch in geringer Ausbeute, erhalten werden, womit erstmals die Synthese eines Cyclohexasilans mit zwei Si-Seitenketten gelungen ist.

Diskussion der Schwingungsspektren

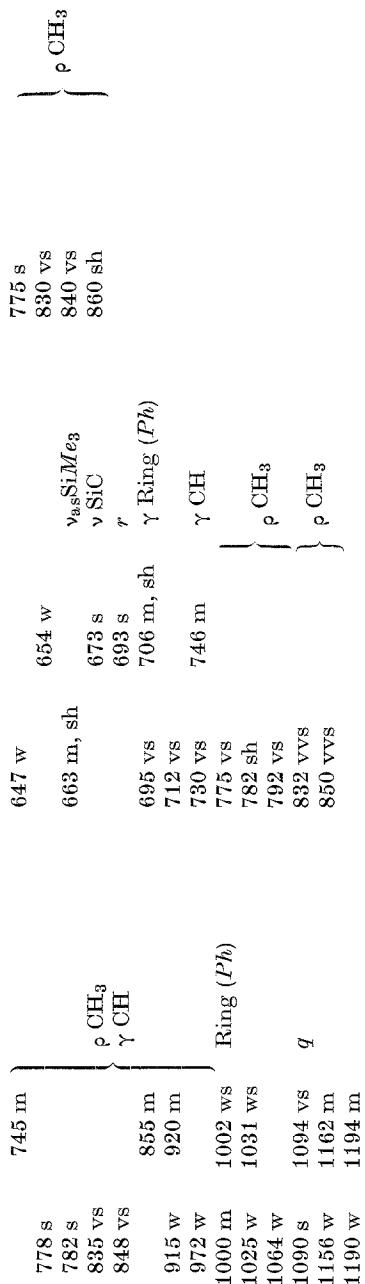
Von den neu synthetisierten Verbindungen I, III und IV wurden IR- und Ramanpektren vermessen (Tab. 1). Die Schwingungsspektren phenylsubstituierter Cyclosilane sind wie die aller Phenylsilane im Bereich oberhalb 1100 cm⁻¹ von den lagekonstanten Linien der Phenylgruppe geprägt. Da die inneren Schwingungen des Phenylkerns vom Restmolekül praktisch nicht beeinflußt werden, ist dieser Bereich zur Strukturaufklärung ohne nennenswerte Aussagekraft.

Im längerwelligen Teil des Spektrums kommt es dagegen zu ausgeprägten Kopplungseffekten, die vielfach zu Frequenzverschiebungen anderer Schwingungen im Molekül Anlaß geben. Das hat seinen Grund darin, daß gewisse Bewegungsformen der Phenylgruppe andere Molekülteile zum Mitschwingen anregen, was insbesonders bei Polysilanen zu einem kopplungsbedingten Anstieg der Si—Si-Valenzschwingungen auf über 500 cm⁻¹ führt, womit diese deutlich über jenen der entsprechenden methylierten Derivate liegen. Isoycyclische Ringe verhalten sich hierbei ähnlich wie lineare Ketten. So wird die starke Ramanlinie bei 517 cm⁻¹ im Si₅Ph₁₀ als Si-Ringpulsationschwingung angesehen¹⁹.

Bei der Diskussion der Schwingungsspektren von Si₆Ph₈Me₄ (I) wird man naturgemäß Vergleiche mit Decaphenylcyclopentasilan anstellen. Obwohl Si₅Ph₁₀ mit großer Wahrscheinlichkeit nicht planar gebaut ist und somit maximal C_{2v}-Symmetrie besitzt (bei symmetrischer Anordnung der Phenylgruppen), ist diese Störung doch relativ gering und erlaubt noch die Klassifizierung von Si-Fünferringssystemen mittels D_{5h}-Symmetrie. Näherungsweise kann man daher die intensitätsstärkste

Tabelle I

IR	Si ₆ Ph ₈ Me ₄ (I)		Si ₆ Ph ₈ Me ₆ (III)		Si ₈ Ph ₈ Me ₈ (IV)	
	IR Ra	Zuordnung Ra	IR Ra	Zuordnung Ra	IR	Zuordnung Ra
171 s	<i>t</i>		245 s	$\delta_{\text{s}} \text{Si}M_3$	300 s	
200 s	$\delta_{\text{s}} \text{SiC}_3$		270 m, sh	<i>u</i>	335 m	
239 vs	$\delta_{\text{as}} \text{SiC}_3$		308 s		340 sh	
268 m	$\left. \begin{array}{l} u \\ t' \end{array} \right\}$		328 m	$\left. \begin{array}{l} 303 \text{ m} \\ 336 \text{ w} \end{array} \right\}$	395 vw	
285 sh	<i>u</i>		345 s	$\left. \begin{array}{l} 350 \text{ w} \\ 373 \text{ s} \end{array} \right\}$	410 sh	
335 vs	$\left. \begin{array}{l} 338 \text{ m} \\ 374 \text{ w} \end{array} \right\}$	<i>t'</i>	400 m	$\left. \begin{array}{l} 404 \text{ m} \\ 415 \text{ m} \end{array} \right\}$	422 s	425 m
372 m		$\nu \text{SiSi exocycl.}$	421 m	$\left. \begin{array}{l} \nu \text{SiSi} \\ 435 \text{ w} \end{array} \right\}$	425 m	$\nu \text{SiSi exocycl.}$
389 m	392 m		435 w	$\left. \begin{array}{l} 437 \text{ w, sh} \\ 443 \text{ w, sh} \end{array} \right\}$	444 m	$\left. \begin{array}{l} t, t' \\ Y \end{array} \right\}$
415 s	$\left. \begin{array}{l} 425 \text{ w} \\ 442 \text{ s} \end{array} \right\}$	<i>t'</i>	450 s	$\left. \begin{array}{l} 450 \text{ w} \\ 466 \text{ s} \end{array} \right\}$	460 m	$\left. \begin{array}{l} t, t' \\ Y \end{array} \right\}$
425 w	439 sh		453 s	$\left. \begin{array}{l} 453 \text{ s} \\ 465 \text{ vs} \end{array} \right\}$	490 s	
442 s	455 m		465 vs	$\left. \begin{array}{l} 470 \text{ vs} \\ 475 \text{ w} \end{array} \right\}$	500 s	
452 sh	475 w		470 vs	$\left. \begin{array}{l} 497 \text{ vs} \\ 515 \text{ vs} \end{array} \right\}$	500 m	νSiSi
471 s			497 vs	$\left. \begin{array}{l} 500 \text{ m} \\ 520 \text{ m} \end{array} \right\}$	529 vs	νSiSi
480 s			515 vs	$\left. \begin{array}{l} 520 \text{ m} \\ 539 \text{ vs} \end{array} \right\}$	600 w	
504 s			539 vs	$\left. \begin{array}{l} 539 \text{ vs} \\ 600 \text{ vw} \end{array} \right\}$	625 vs	$\nu_{\text{s}} \text{SiMe}_3$
525 m	530 s	νSiSi	500 m	νSiSi	618 m	
625 m	623 vs	$\nu_{\text{s}} \text{SiC}_3(Me)$	520 m	νSiSi	650 w	
658 sh	661 s	$\nu \text{SiC}(Me)$	539 vs		679 m	
687 s	<i>r</i>		600 vw		690 vs	
697 vs	700 sh	$\nu_{\text{as}} \text{SiC}_3(Me)$	618 w, sh	$\delta \text{Ring (Ph)}$	700 w, sh	687 s
733 vs	$\gamma \text{ Ring}$		623 m	ν_{SiMe_3}	720 vw	
			628 vs		730 vs	
					736 vs	γCH



Ramanlinie im Si—Si-Bereich einer „Ringpulsationsschwingung“ zuordnen.

In I sollte die exocyclische Si—Si-Schwingung deutlich tiefer liegen als jene des Ringgerüstes, da sie durch die relativ weit entfernten Phenylgruppen kaum beeinflußt wird. Ein Vergleich mit den Daten verschiedener methylierter Si-Verbindungen²⁰ zeigt, daß die Linie bei 392 cm^{-1} (Ra) mit hoher Wahrscheinlichkeit $\text{SiSi}_{\text{exocycl}}$ entspricht. In diesem Bereich liegen auch die partiell verkoppelten y - und t' -Schwingungen der Phenylgruppen²³, die in den Ringen stets in mehreren Komponenten auftreten. Die „totalsymmetrische“ SiC-Schwingung (t) dürfte nach Höfler²¹ der starken Ramanlinie bei 171 cm^{-1} zuzuordnen sein.

Die SiSi-Schwingungen des Ringgerüstes sind auf Grund ihrer Raman-Intensitäten bei 515 und 530 cm^{-1} leicht aufzufinden; ihre Lage unterscheidet sich kaum von der in $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ und $\text{Si}_5\text{Ph}_8\text{Me}_2$ ^{19, 22} (Tab. 2).

Tabelle 2. SiSi-Valenzschwingungen

$\text{Si}_6\text{Ph}_8\text{Me}_4$ (I)		$\text{Si}_5\text{Ph}_8\text{Me}_2$ ²²		$\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ ¹⁹	
Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR
515 vs		500 w		517 s	
	525 m		525 w		532 vw
530 s		533 s		532 sh	

Darüber hinaus liegen die SiC(Me)-Valenzschwingungen der Trimethylsilylgruppe ($623, 700\text{ cm}^{-1}$) und jene der Methylgruppen am Ring (66 cm^{-1} , zum Vergleich 653 cm^{-1} im $\text{Si}_5\text{Ph}_8\text{Me}_2$). Nach oben hin folgen außer den beiden substituentenabhängigen Phenylschwingungen q und r nur noch die lagekonstanten Linien der Phenyl- und Methylgruppen.

Allgemein kann der langwellige Bereich größerer phenylierter Systeme wegen der starken Verkopplung der Gerüstdeformationsschwingungen mit den substituentenabhängigen Phenylschwingungen u , x und t nur sehr summarisch behandelt werden.

Die Schwingungsspektren von $\text{Si}_6\text{Ph}_8\text{Me}_6$ im Bereich unter 900 cm^{-1} und ihre vermutliche Zuordnung zeigt Tab. 1. Für kettenförmige Silane sollte auf Grund ihrer Symmetrie das Alternativverbot nicht mehr gelten. Tatsächlich beobachtet man alle Si—Si-Schwingungen sowohl im Raman- als auch im IR-Spektrum. Die beiden starken Ramanlinien bei 520 und 539 cm^{-1} treten schwach auch im IR bei 512 und 533 cm^{-1} auf und können den beiden symmetrischen Valenzschwingungen der Kette zugeordnet werden, während statt der erwarteten zwei asymmetrischen Valenzschwingungen nur eine bei 500 cm^{-1} (Ra) gefunden wird, die im IR offenbar von einer starken y -Absorption bei 497 cm^{-1}

überlagert ist. Die Valenzschwingungsbande der Seitenkette liegt mit 404 cm^{-1} (Ra) bzw. 400 cm^{-1} (IR) etwas höher als im Cyclosilan $\text{Si}_6\text{Ph}_8\text{Me}_4$.

Bei der Diskussion der Schwingungsspektren von $\text{Si}_8\text{Ph}_8\text{Me}_8$ kann ein Vergleich mit $\text{Si}_6\text{Ph}_{12}$ ¹⁹ die Zuordnung der einzelnen Banden wesentlich erleichtern. Die „totalsymmetrische Ringpulsationsschwingung“ liegt mit 529 cm^{-1} (Ra) praktisch gleich wie in $\text{Si}_6\text{Ph}_{12}$ (532 cm^{-1}). Auch weisen beide Verbindungen noch eine zweite Raman-Linie im Bereich der mit Phenylschwingungen gekoppelten Si—Si-Frequenzen bei 500 cm^{-1} auf. Im IR dürfte eine dritte Si—Si-Schwingung von den beiden starken y -Banden bei 500 und 490 cm^{-1} verdeckt sein. Es ergibt sich somit für das Si_6 -Ringgerüst von $\text{Si}_8\text{Ph}_8\text{Me}_8$ ein dem $\text{Si}_6\text{Ph}_{12}$ sehr ähnliches Schwingungsbild.

Im Bereich oberhalb 550 cm^{-1} liegen nur lagekonstante Schwingungen der Phenyl-, Methyl- und Trimethylsilylgruppe, deren Zuordnung aus Tab. 1 klar hervorgeht.

Im langwelligen Spektralbereich unter 500 cm^{-1} sind die erhaltenen Ramanspektren unvollständig, da trotz mehrerer Versuche, die Substanz zu reinigen, starke Fluoreszenz auftrat, wodurch die Qualität des Spektrums stark vermindert ist. Es wäre denkbar, die mittelstarke Linie bei 425 cm^{-1} (IR: 422 cm^{-1}) der exocyclischen Si—Si-Schwingung zuzuordnen, die damit etwas höher als im entsprechenden Fünfring läge. Ihre Intensität im IR würde auf eine Überlagerung durch eine t - bzw. t' -Schwingung hindeuten. Dies bleibt jedoch unbewiesen, solange keine ausführliche Normalkoordinatenanalyse der stark verkoppelten Schwingungen vorliegt.

Experimenteller Teil

Arbeitstechnik

Wegen der teilweisen extremen Sauerstoff- und Hydrolyseempfindlichkeit der meisten Substanzen war in der Regel ein Arbeiten unter Inertgasatmosphäre erforderlich. Als Schutzgas diente hauptsächlich N_2 , bei allen Arbeiten mit Li wurde jedoch wegen der sonst rasch erfolgenden Inaktivierung der Metallocberfläche durch Lithiumnitridbildung Argon verwendet. Die Gase wurden zur Befreiung vom Restsauerstoff über einen BTS-Katalysator (BASF) bei 130°C und anschließend durch einen Phosphorpentoxid-Turm geleitet.

Zur Aufbewahrung von Ausgangssubstanzen und Reaktionsprodukten, soweit sie sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlich waren, wurden Schliffkolben mit seitlich angesetztem Dreiweghahn (zur Spülung des Kükens mit Schutzgas) verwendet. Die Entnahme aus diesen erfolgte entweder direkt über angesetzte Krümmer oder, bei kleinen Flüssigkeitsmengen, mit Hilfe von Ganzglas-Injektionsspritzen oder Kolbenpipetten. Arbeitsoperationen, wie die Präparation für IR- oder Raman-Aufnahmen, wurden in stickstoffgefüllten durchsichtigen Kunststoffsäcken mit angeschweißten Handschuhen („glove bags“) vorgenommen.

Die sorgfältige Reinigung und Absolutierung der verwendeten Lösungsmittel war Voraussetzung für alle Umsetzungen und erfolgte nach den üblichen Methoden. Im allgemeinen wurden die Lösungsmittel über Trockenmittel aufbewahrt und direkt unter Inertgas in die Reaktionskolben destilliert.

Die Schwingungsspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-IR-Spektrometer bzw. mit einem Spex-Ramalog die NMR-Spektren mit einem Jeol H-60 vermessen. Die Massenspektren wurden dankenswerterweise vom Max-Plank-Institut für Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr angefertigt.

1-Methyl-1-trimethylsilyloctaphenylcyclopentasilan (I)

In einem 2 l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, 500 ml Tropftrichter und Überglucker mit Inertgaszuleitung wurden 4,3 g (0,023 Mol, 20% Überschuß), 1,1-Dichlor-1,2,2,2-tetramethyldisilan in 1000 ml THF vorgelegt und unter starkem Rühren bei Raumtemp. 14,1 g (0,019 Mol) 1,4-Dilithiumoktaphenylditrasilan in 100 ml THF so langsam zugetropft, daß die Farbe der Silylverbindung nur kurz an der Eintropfstelle zu sehen war. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Lösung sauer hydrolysiert, ausgeäthert, die org. Phase mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der zähe ölige Rückstand wurde in Essigester aufgenommen und die Lösung mit EtOH versetzt. Nach drei Wochen wurde der gebildete Niederschlag (3,2 g, 20% Rohausb.) abfiltriert und 2mal aus Cyclohexan/EtOH umkristallisiert, wobei ein Kristallisationsvorgang mehrere Wochen dauerte und es zu großem Substanzverlust kam. Schließlich konnten 0,8 g (0,95 mMol = 5% Ausb.) weißes kristallines 1-Methyl-1-trimethylsilyloctaphenylcyclopentasilan erhalten werden, Schmp. 357—360 °C.

Die Identifizierung erfolgt durch:

1H-NMR-Spektrum: Phenylmultiplett bei $\tau = 2,55\text{--}3,55$ ppm. Als Signale der Methylprotonen finden sich ein Singulett bei $\tau = 9,88$ ppm MeSi (Ring) und ein Singulett bei $\tau = 10,00$ ppm Me₃Si (Seitenkette). Das Integrationsverhältnis Ph : Me_{Ring} : Me_{exocycl.} beträgt 14 : 1 : 3,1 (ber. 13,33 : 1 : 3).

***Molekulargewicht* (osmometrisch):** 851 (ber. 845,51).

IR- und Ramanspektrum: siehe Tab. 1.

Massenspektrum: (70 eV) (Masse, vermutlich Formel, rel. Intensität): 844 (Si₆Ph₈Me₄⁺) 8, 709 (Si₅Ph₇Me₂⁺) 2, 694 (Si₅Ph₇Me⁺) 3, 647 (Si₅Ph₆Me₃⁺) 4, 632 (Si₅Ph₆Me₂⁺) 3, 617 (Si₅Ph₆Me⁺) 3, 585 (Si₅Ph₅Me₄⁺) 5, 570 (Si₅Ph₅Me₃⁺) 5, 527 (Si₄Ph₅Me₂⁺) 5, 512 (Si₄Ph₅Me⁺) 28, 497 (Si₄Ph₅⁺) 9, 465 (Si₄Ph₄Me₃⁺) 9, 450 (Si₄Ph₄Me₂⁺) 37, 435 (Si₄Ph₄Me⁺) 24, 403 (Si₄Ph₃Me₄⁺) 14, 388 (Si₄Ph₃Me₃⁺) 23, 373 (Si₄Ph₃Me₂⁺) 17, 343 (Si₄Ph₃) 15, 330 (Si₃Ph₃Me⁺) 14, 259 (SiPh₃⁺) 100, 240 (Si₂Ph₂Me₂⁺) 17, 343 (Si₄Ph₃) 15, 330 (Si₃Ph₃Me⁺) 14, 259 (SiPh₃⁺) 100, 240 (Si₂Ph₂Me₂⁺) 17, 225 (Si₂Ph₂Me⁺) 11, 197 (SiPh₂Me⁺) 66, 182 (SiPh₂⁺) 20, 135 (SiPhMe₂⁺) 53, 120 (SiPhMe⁺) 9, 105 (SiPh⁺) 24, 73 (SiMe₃⁺) 14.

Der Peak mit der Masse 844 entspricht dem Molekülion Si₆Ph₈Me₄. Die darüber hinaus auftretenden Massen 845—849 sind auf die natürliche Isotopenzusammensetzung zurückzuführen. Anschließend sind die aus den Isotopenverhältnissen (²⁸Si = 92,21%, ²⁹Si = 4,70%, ³⁰Si = 3,09%,

$^{12}\text{C} = 98,89\%$, $^{13}\text{C} = 1,11\%$ und $^1\text{H} = 99,985\%$; ^2H ist vernachlässigbar klein) berechneten $\text{Si}_6\text{C}_{52}\text{H}_{52}^+$ -Intensitäten der Massen 844—849 zusammengestellt (Masste, rel. normierte Intensität exp. rel., normierte Intensität, theor.): 844, 100,0, 100,0; 845, 86,8, 88,8; 846, 58,1, 58,4; 847, 27,8, 27,5; 848, 11,1, 10,7; 849, 3,8, 3,5.

1,4-Dilithium-3-methyl-3-trimethylsilyl-octaphenylpentasilan (II)

In einem 100 ml-Kolben wurden mittels Magnetrührer 1,7 g (2 mMol) I und 0,03 g (4,3 mMol) Li-Draht mit wenig THF angeteigt, wobei sofort eine gelbe Verfärbung des Gemisches den Beginn der Spaltung anzeigen. Nach 15 Min. wurden 50 ml THF zugesetzt und nach insgesamt einer Stde. von nicht umgesetzten Lithiumresten abfiltriert. Die Lösung von 1,4-Dilithium-3-methyl-3-trimethylsilyl-octaphenylentasilan wurde dann zu den weiteren Umsetzungen verwendet.

1,3,5-Trimethyl-3-trimethylsilyloctaphenylpentasilan (III)

In einem 100 ml-Kolben mit Gaseinleitungsrohr und Magnetrührer wurde eine dunkelrote Lösung von 1,72 g (2 mMol) II in 50 ml THF vorgelegt und unter Rühren CH_3Cl eingeleitet; als die Lösung völlig farblos war, wurde die Gaseinleitung gestoppt, die Mischung sauer hydrolysiert, ausgeäthert, die org. Phase mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Nach Aufnehmen des Rückstandes in Cyclohexan und zweimaligem Umkristallisieren aus Essigester/ EtOH wurden 0,3 g (0,34 mMol = 17% Ausb.) III erhalten; weiße, würfelförmige Kristalle, Schmp. 208—210 °C.

Die Identifizierung erfolgte durch:

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$: Phenylmultiplett bei $\tau = 2,65$ — $3,25$ ppm. Als Signale der Methylprotonen finden sich ein Singulett bei $\tau = 9,82$ ppm [MeSi (endständig)], ein Singulett bei $\tau = 9,97$ ppm [MeSi (Kette)] und ein Singulett bei $\tau = 10,47$ ppm [Me_3Si , Seitenkette]. Das Integrationsverhältnis $\text{Ph} : \text{Me}_{\text{endständig}} : \text{Me}_{\text{seitenkette}}$ beträgt 14 : 1,9 : 1 : 3 (ber. 13,33 : 2 : 1 : 3).

Molekulargewicht (osmometrisch): 865 (theor. 875,58).

IR- und Ramanspektrum: siehe Tab. 1.

1,4-Dimethyl-1,4-bis(trimethylsilyl)octaphenylcyclohexasilan (IV)

In einem 1 l-Zweihalskolben mit KPG-Rührer und 100 ml Tropftrichter wurden zu 0,45 g (2,4 mMol, 20% Überschuß) 1,1-Dichlor-1,2,2,2-tetramethyldisilan in 500 ml absol. THF unter starkem Rühren bei 5 °C 1,72 g (2 mMol) II in 50 ml THF gerade so schnell zugetropft, daß die Farbe der Silylverbindung nur kurz an der Eintropfstelle zu sehen war. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Lösung sauer hydrolysiert, ausgeäthert, die org. Phase mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der ölige Rückstand wurde in Cyclohexan aufgenommen und EtOH zugesetzt. Nach drei Wochen hatte sich wenig Niederschlag gebildet, der aus Essigester/ EtOH umkristallisiert wurde. Es wurden 76 mg (0,08 mMol = 4% Ausb.) weißes, feinkristallines 1,4-Dimethyl-1,4-bis(trimethylsilyl)-octaphenylcyclohexasilan erhalten, Schmp. 270—280 °C; das Schmelzintervall zeigt, daß die Substanz mittels

Umkristallisieren nicht völlig rein erhalten werden konnte, was sich bei der Aufnahme des Ramanspektrums durch starke Fluoreszenz bemerkbar machte.

Die Einengung der Mutterlauge ergab ein Gemisch, in dem 1-Methyl-1-trimethylsilyloctamethylcyclopentasilan die Hauptmenge ausmachte, so daß es offenbar durch Ummetallisierung zu ausgedehnter Rückbildung des Ausgangsmaterials kam.

Identifizierung erfolgt durch:

¹H-NMR-Spektrum: Phenylmultiplett bei $\tau = 2,7\text{--}3,3$ ppm. Als Signale der Methylprotonen finden sich ein Singulett bei $\tau = 9,68$ MeSi (Ring) und ein Singulett bei $\tau = 10,26$ Me₃Si (Seitenkette). Das Integrationsverhältnis Ph : Me_{Ring} : Me_{exocycl.} beträgt 6,7 : 1 : 2,9 (ber. 6,67 : 1 : 3).

Die Interpretation aller angegebenen NMR-Spektren gelingt ohne Schwierigkeiten, da fast alle auftretenden Signale im Erwartungsbereich liegen. Lediglich die Methylprotonen am Seitenketten-Si treten bei der Kette und beim Sechsring bei abnorm hohem Feld in Resonanz. Eine Klärung dieses Effektes könnte nur durch weitere Untersuchungen an analogen Substanzen erreicht werden, die aber noch nicht zugänglich sind.

IR- und Ramanspektren: siehe Tab. 1.

Massenspektrum (70 eV) (Masse, vermutliches Fragment, rel. Intensität): 960 (Si₈Ph₈Me₈⁺) 41, 887 (Si₇Ph₈Me₅⁺) 8, 814 (Si₆Ph₈Me₂⁺) 3, 767 (Si₆Ph₇Me₄⁺) 3, 694 (Si₅Ph₇Me⁺) 3, 632 (Si₅Ph₆Me₂⁺) 3, 617 (Si₅Ph₆Me⁺) 8, 570 (Si₅Ph₅Me₃⁺) 9, 555 (Si₅Ph₅Me₂⁺) 18, 508 (Si₅Ph₄Me₄⁺) 14, 450 (Si₄Ph₄Me₂⁺) 9, 431 (Si₅Ph₃Me₄⁺) 11, 343 (Si₄Ph₃⁺) 14, 330 (Si₃Ph₃Me⁺) 11, 259 (SiPh₃⁺) 100, 240 (Si₂Ph₂Me₂⁺) 42, 225 (Si₂Ph₂Me⁺) 19, 197 (SiPh₂Me⁺) 95, 135 (SiPhMe₂⁺) 91, 120 (SiPhMe⁺) 38, 105 (SiPh⁺) 58, 73 (SiMe₃⁺) 94.

Der Peak mit der Masse 960 entspricht dem Molekülion Si₈Ph₈Me₈. Die darüber hinaus auftretenden Massen 961—965 entsprechen der natürlichen Isotopenzusammensetzung. Anschließend sind die aus den Isotopenverhältnissen berechneten Si₈C₅₆H₆₄⁺-Intensitäten der Massen 960—965 zusammengestellt (Masse, rel. normierte Intensität exp., rel. normierte Intensität, theor.): 960, 100,0, 100,0; 961, 103,6, 104,6; 962, 79,1, 80,1; 963, 45,5, 44,3; 964, 20,9, 20,4; 965, 8,2, 7,9.

Aus dem experimentell gefundenen Verhältnissen der Massen 960—965 errechnet sich ein Molekulargewicht von 961,37 (ber. 961,81).

Die Autoren danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für die apparative Unterstützung und der Fa. Wacker-Chemie, Burghausen, für die Überlassung von Silanderivaten.

Literatur

- ¹ E. Hengge, Österr. Chemie-Z. **78**, 2, 20 (1977); Top. Curr. Chem. **51**, 1 (1974).
- ² E. Hengge und R. Sommer, Mh. Chem. **108**, 1413 (1977).
- ³ E. Hengge und U. Brychey, Mh. Chem. **97**, 84 (1966).
- ⁴ E. Hengge und D. Wolfer, Angew. Chem. **85**, 304 (1973); J. Organometal. Chem. **66**, 413 (1974).

- ⁵ *M. Ishikawa und M. Kumada*, Chem. Commun. **1969**, 567; Synth. Inorg. Metal-org. Chem. **1**, 229 (1971).
- ⁶ *M. Ishikawa, M. Kumada und H. Sakurai*, J. Organometal. Chem. **23**, 63 (1970).
- ⁷ *M. Kumada*, J. Organometal. Chem. **100**, 127 (1975).
- ⁸ *H. Gilman und G. L. Schwebke*, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 2693 (1964); J. Organometal. Chem. **3**, 382 (1965).
- ⁹ *E. Hengge, G. Bauer und H. Marketz*, Z. Anorg. Allg. Chem. **394**, 93 (1972).
- ¹⁰ *E. Hengge, G. Bauer, E. Brandstätter und G. Kollmann*, Mh. Chem. **106**, 887 (1975).
- ¹¹ *E. Carberry und R. West*, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5440 (1969).
- ¹² *C. R. Bettler, J. C. Sendra und G. Urry*, Inorg. Chem. **9**, 1060 (1970).
- ¹³ *A. W. P. Jarvie und H. Gilman*, J. Org. Chem. **26**, 1999 (1961).
- ¹⁴ *M. Baudler und D. Koch*, Z. Anorg. Allg. Chem. **425**, 227 (1976).
- ¹⁵ *L. Parkany*, Privatmitteilung.
- ¹⁶ *E. Hengge und G. Kollmann*, J. Organomatal. Chem. **92 C**, 43 (1975).
- ¹⁷ *H. Gilman, D. J. Peterson, A. W. P. Jarvie und H. J. S. Winkler*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2076 (1960).
- ¹⁸ *H. Gilman und G. L. Schwebke*, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 2693 (1964).
- ¹⁹ *E. Hengge und F. Lunzer*, Mh. Chem. **107**, 371 (1976).
- ²⁰ *F. Höfler und E. Hengge*, Mh. Chem. **103**, 1506 (1972).
- ²¹ *F. Höfler*, Mh. Chem. **107**, 411 (1976).
- ²² *E. Hengge und F. Lunzer*, J. Chem. Res. (S) **1977**, 109; J. Chem. Res. (M) **1977**, 1346.
- ²³ Nomenklatur der Phenylschwingungen nach U. Whiffen, J. Chem. Soc. **1956**, 1350.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. E. Hengge

Institut für Anorganische Chemie

Technische Universität Graz

Stremayrgasse 16

A-8010 Graz

Österreich