

*Journal of Organometallic Chemistry*, 371 (1989) 137–144  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
 JOM 09929

## Darstellung und Eigenschaften von Cyclohexasilanylderivaten

**E. Hengge <sup>\*</sup> und M. Eibl**

*Institut für Anorganische Chemie der T.U. Graz, Stremayrgasse 16, A-8010 Graz (Österreich)*

(Eingegangen den 9. Februar 1989)

### Abstract

New derivatives, containing cyclohexasilanyl groups bonded to a variety of non-metallic elements, are described. Undecamethylcyclohexasilanol and the corresponding Li and Na salts, undecamethylcyclohexasilathiol, bis(undecamethylcyclohexasilanyl)-thiane and bis-(undecamethylcyclohexasilanyl)-phenylphosphane have been synthesized and characterized, starting from  $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{Cl}$ ,  $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{Br}$ ,  $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{F}$  and the hitherto unknown  $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{I}$ .

### Zusammenfassung

Neue Cyclohexasilanylverbindungen, in denen Cyclohexasilanreste an nichtmetallische Zentralatome gebunden sind, werden beschrieben. Neben Undecamethylcyclohexasilanol und den entsprechenden Li- und Na-silanolaten wurden Undecamethylcyclohexasilathiol, Bis(undecamethylcyclohexasilanyl)thian und Bis(undecamethylcyclohexasilanyl)-phenylphosphan synthetisiert. Als Ausgangsmaterial dienten  $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{Cl}$ ,  $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{Br}$ ,  $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{F}$  und das bisher unbekannte  $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{I}$ .

---

In den vorhergehenden Arbeiten [1,2] konnten wir mono- und difunktionelle Cyclosilanderivate in präparativen Mengen herstellen. Neben Cyclohexasilanylkalium stehen uns nun auch mono- und dihalogenierte Methylcyclohexasilane zur Verfügung. Diese Verbindungen eröffnen Wege zu neuen Cyclohexasilanylderivaten. Von Interesse war besonders die noch weitgehend unbekannte Klasse von Derivaten, in denen mehrere Cyclohexasilanylreste an nichtmetallische Zentralatome gebunden sind.

Als erste und einfachste Verbindung versuchten wir aus den monohalogenierten Cyclohexasilanylderivaten durch Hydrolyse das entsprechende Silanol herzustellen. Die Hydrolyse von Chlorundecamethylcyclohexasilan in Benzol/Wasser oder Diethylether/Wasser ging nur sehr langsam vor sich, und es wurden immer nur Öle erhalten, die neben dem Silanol auch nicht näher charakterisierte Siloxane enthielten (IR/MS). Erwartungsgemäß erhöhte sich der Siloxananteil bei Durchführung

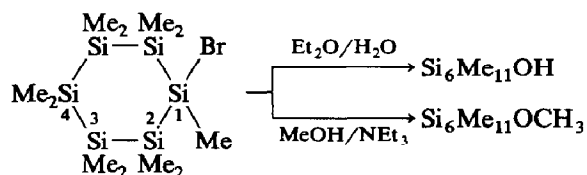
der Hydrolyse bei höherer Temperatur. Eine Trennung des Öls durch Umkristallisieren oder säulenchromatographisch scheiterte.

Dagegen hydrolysiert Bromundecamethylcyclohexasilan innerhalb 1 h vollständig in Diethylether/Wasser, in Benzol/Wasser dauert die Reaktion etwas länger. Die Hydrolyse in Ether/Wasser mit großem Wasserüberschuß bei 0°C führt zum besten Ergebnis. Die Reinheit der Verbindung wurde mit  $^{29}\text{Si}$ -NMR und Elementaranalyse bestätigt.

Unter gewissen Vorsichtsmaßnahmen war es möglich, aus diesem Silanol Silanolate herzustellen. Es ist dabei darauf zu achten, daß die zugesetzte Base nicht die Si-Si-Bindung spaltet und so den Si-Ring zerstört. Am besten setzt man die Base nur in stöchiometrischen Mengen zu und arbeitet möglichst schnell bei tiefen Temperaturen. So war es möglich, mit *n*-Butyllithium in Ether bei -60°C ein Lithiumsilanolat herzustellen, das in Ether und in unpolaren Lösungsmitteln schlecht löslich ist und ausfällt. In THF ist das Salz jedoch gut löslich, im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum (externer Lock) erkennt man aus dem breiten Signal für Si-OLi den raschen Austausch des Lithiums.

Eine Umsetzung von Undecamethylcyclohexasilanol in Petrolether mit Natriumamid führte zum Natrium-undecamethylcyclohexasilanolat. Die Verbindung zersetzt sich langsam in THF, in einem anderen Lösungsmittel ist sie nicht löslich. Die Charakterisierung erfolgte durch Titration mit HCl. Hydrolyse in verd. HCl führt wieder zum ursprünglichen Silanol.

Methoxyundecamethylcyclohexasilan läßt sich aus der Reaktion von Bromundecamethylcyclohexasilan mit Methanol in Gegenwart von Triethylamin unschwer herstellen.



Überraschenderweise war es nicht möglich, aus diesem Silanol durch Wasserabspaltung das entsprechende Siloxan herzustellen. Normalerweise reagieren Silanole bekanntlich leicht zu den entsprechenden Siloxanen, umgekehrt ist meist die Isolierung siloxanfreier Silanole schwierig. Die Kondensationsgeschwindigkeit ist stark von sterischen Faktoren, aber auch von der Basizität der Silanol-Gruppe abhängig.

Undecamethylcyclohexasilanol reagiert bei saurer Katalyse (HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) erst bei Temperaturen über 100°C, in Gegenwart von Methanol bildet sich neben Polymeren nur das oben beschriebene Methoxyderivat. Bei basischer Katalyse (Triethylamin, Anilin) in siedendem Benzol und auch beim trockenen Erhitzen im Vakuum auf 90 bis 130°C bildet sich ebenfalls ein teilweise unlösliches Produkt mit einer starken Si-H Bande bei  $2060\text{ cm}^{-1}$  und einer sehr breiten Si-O-Si Bande bei 1080 bis  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Die lösliche Komponente zeigt eine starke Resonanz bei -21.56 ppm im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum.

Die nähere Untersuchung des Silanols brachte eine Erklärung dieser unerwarteten Reaktionsweise. Die OH-Gruppe zeigt im Vergleich zu anderen Silanolen sehr stark basische Eigenschaften. Dies ergab sich aus einem Vergleich der chemischen Verschiebung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und aus der IR-Frequenz der OH-Schwin-

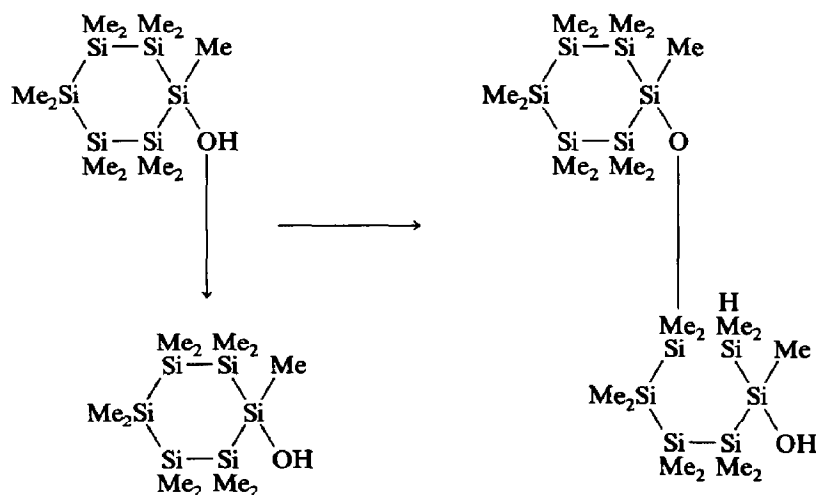
Tabelle 1

IR-Frequenzen und chemische Verschiebung der OH-Gruppe in verschiedenen Silanolen

Substanz	$\nu(\text{OH})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Lit.	$\delta$ ( $^1\text{H}$ ) (ppm)	Lit.
$\text{Me}_3\text{SiOH}$	3688	3	4.80	6
$\text{Me}_2\text{PhSiOH}$	3689	4	4.22	6
$\text{Ph}_2\text{MeSiOH}$	3680	4	3.52	6
$\text{Ph}_2\text{HSiOH}$	3675	3	3.12	6
$\text{Ph}_3\text{SiOH}$	3677	3	2.90	6
$\text{Me}_{12}\text{Si}_6(\text{OH})_2$	3670	5	2.20	5
$\text{Me}_{11}\text{Si}_6\text{OH}$	3655		0.98	

gung. Tabelle 1 zeigt einen Vergleich der Daten mit anderen Silanolen. Man sieht einen deutlichen, wenn auch relativ schwachen Trend der OH-Schwingung zu tieferen Frequenzen mit steigender Basizität. Dieser Trend wird in der chemischen Verschiebung der Protonen NMR-Signale deutlich stärker. Die Resonanz des Hydroxywasserstoffes liegt bei erstaunlich hohem Feld und ist erwartungsgemäß recht breit. Durch Schütteln mit  $\text{D}_2\text{O}$  verschwindet das Signal, der Wasserstoff der Hydroxylgruppe wird daher durch Deuterium ersetzt.

Diese hohe Basizität führt dazu, daß die OH-Gruppe in der Lage ist, die Si-Si-Bindung anzugreifen und zu spalten, wobei eine Si-H-Bindung gebildet wird, die im Reaktionsprodukt auch nachweisbar ist. Die tiefe Lage der Si-H-Frequenz macht es wahrscheinlich, daß dieses Si-Atom mit der Si-H-Bindung mit weiteren Si-Atomen verknüpft ist [7], sodaß folgender Reaktionsmechanismus angenommen werden kann:



Die genaue Position der Ringspaltung konnte nicht festgelegt werden. Die Resonanz bei  $-21.556$  ppm im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum, die bei allen diesen Reaktionsprodukten gefunden wird, stammt von einem, wahrscheinlich cyclischen, symmetrischen Siloxan. Eine Reihe von  $^{29}\text{Si}$ -NMR Shifts für derartige Verbindungen wurde von Marsmann angegeben [8].

Auch ein Versuch, Bis(undecamethylcyclohexasilanyl)quecksilber mit elementarem Sauerstoff umzusetzen, führte zu Polymeren, allerdings ohne Auftreten der Si-H-Bande.

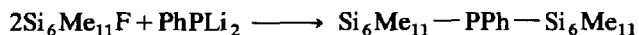
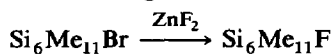
Vergleichende Untersuchungen mit der weniger basischen SH-Gruppe bestätigen die Überlegungen. Undecamethylcyclohexasilan entsteht bei der Umsetzung von Brom-undecamethylcyclohexasilan mit  $H_2S$  in Petrolether. Der verwendete Schwefelwasserstoff muß wegen der hohen Hydrolyse- und Sauerstoffempfindlichkeit des Reaktionsproduktes besonders rein sein. Trotzdem war es nicht möglich, das Produkt zur Kristallisation zu bringen, es bleibt ein farbloses Öl, das durch MS, IR und  $^{29}Si$ -NMR charakterisiert wurde und noch geringfügig durch das Kondensationsprodukt Bis(undecamethylcyclohexasilanyl)thian verunreinigt war. Es ist daher nicht verwunderlich, daß in Gegenwart von Triethylamin die Bildung des Thians leicht erfolgt. Es ist jedoch außerordentlich empfindlich, zersetzt sich an der Luft schnell zu Siloxanen und ist auch thermisch so labil, daß im Massenspektrum kein Molekülpeak, sondern nur die ersten Bruchstücke,  $Si_6Me_{11}S^+$  und  $Si_6Me_{11}^+$  erkennbar sind.

Ein weiterer möglicher Syntheseweg führte nicht zum Erfolg. Iodundecamethylcyclohexasilan reagierte mit  $Hg_2S$  erst bei  $100^\circ C$  innerhalb von 3 d, eventuell gebildetes Thian wurde bei diesen Temperaturen erwartungsgemäß zerstört. Das für diesen Syntheseversuch verwendete Iodundecamethylcyclohexasilan wurde in dieser Untersuchung erstmalig durch Reaktion von Undecamethylcyclohexasilan mit Iodoform synthetisiert.

Die Reaktion läuft glatt und nahezu quantitativ ab, die Verbindung ist sehr hydrolyseempfindlich, jedoch thermisch recht stabil.

Neben den Sauerstoff- und Schwefelderivaten erschien es uns schließlich noch interessant, entsprechende P-Derivate zu untersuchen. Da es aus sterischen Gründen unwahrscheinlich erscheint, drei Cyclosilanylreste an ein Phosphoratom binden zu können, versuchten wir lediglich, ein disubstituiertes Produkt herzustellen. Zur Synthese standen zwei prinzipiell verschiedene Wege zur Verfügung. Einerseits die Reaktion von Phosphanhalogeniden mit Silylalkaliverbindungen, andererseits die Umsetzung von Alkaliphosphiden mit Silylhalogeniden. Gemäß dem ersten Weg wurde Undecamethylcyclohexasilanylkalium mit Dichlorphenylphosphan in THF umgesetzt, als Reaktionsprodukte konnten jedoch lediglich Pentaphenylcyclophosphan und Bis(undecamethylcyclohexasilanyl) gefunden werden. Da die Substitution am Dichlorphenylphosphan stufenweise erfolgen dürfte, ist als Zwischenprodukt ein Chlorphenyl(undecamethylcyclohexasilanyl)-phosphan zu erwarten. Verbindungen mit einer Si-P-Hal-Gruppierung sind jedoch als äußerst instabil bekannt.

Die Umsetzung wurde daher entsprechend der zweiten Möglichkeit aus Undecamethylcyclohexasilanyl-halogeniden mit Dikaliumphenylphosphid (bzw. Dilithiumphenylphosphid) versucht. Bei Verwendung des Bromides konnten wieder nur, wie beim ersten Versuch,  $Ph_5P_5$  und  $(Si_6Me_{11})_2$  isoliert werden. Es ist jedoch bekannt, daß Fluoride weniger zu Ummetallierungen neigen. Daher wurde erst Undecamethylcyclohexasilanylfluorid aus dem Bromid durch Reaktion mit  $ZnF_2$  hergestellt und dieses mit Phenyldilithiumphosphid zum gewünschten Bis(undecamethylcyclohexasilanyl)phenylphosphan umgesetzt. Die erst ölig anfallende Verbindung läßt sich aus Methylcyclohexan umkristallisieren.



## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff, bzw. Argon als Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet.  $\text{PhPCl}_2$  (Riedel de Haen) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.  $\text{H}_2\text{S}$  wurde aus  $\text{Na}_2\text{S}$  (65%) mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  hergestellt und nach üblichen Verfahren gereinigt und getrocknet. Dodecamethylcyclohexasilan [9], Chlorundecamethylcyclohexasilan [10] und Undecamethylcyclohexasilan [10] wurden nach bekannten Vorschriften hergestellt. Zur Aufnahme der NMR-Spektren standen ein 60 MHz-Gerät von Hitachi ( $^1\text{H}$ ), ein 90 MHz-Gerät von Bruker (WH90,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) und ein 300 MHz-Gerät von Bruker (MSL 300,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) zur Verfügung. Die meisten Proben wurden in  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst aufgenommen. Die Messung der IR-Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer-325-Gitterspektrometer. Die Massenspektren wurden auf einem Finnigan-Mat-212-Massenspektrometer aufgenommen. Zur Überwachung der Reaktionen wurde ein Perkin-Elmer-900-Gaschromatograph mit HWD und FID, sowie einer 1/8", 6ft Stahlsäule (3% SE30 auf Chromosorb-W-HP, 80–100 Mesh) verwendet.

### *Iodundecamethylcyclohexasilan, $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{I}$*

In einem Kolben mit seitlichem Dreiweghahn werden 3 g  $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{H}$  (0.00848 mol) mit 4.2 g  $\text{CHI}_3$  (0.01041 mol) in Benzol bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird gaschromatographisch verfolgt, nach ca. 1 h ist kein Ausgangsmaterial mehr vorhanden. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und des gebildeten Methyleniodids im Vakuum wird mit möglichst wenig Ether aufgenommen und vom unlöslichen  $\text{CHI}_3$  dekantiert. Nach Abkondensieren des Ethers sublimiert man das überschüssige Iodoform bei  $50^\circ\text{C}$  im Ölpumpenvakuum ab. Ausbeute 2.7 g (70% d. Th.) Fp.:  $200\text{--}205^\circ\text{C}$ .

$M^+$ : 460 (gemessene und berechnete Isotopenverteilung stimmen gut überein).

Analyse (gef./ber. (%)): Si, 37.10 (36.79); C, 28.23 (28.72); H, 7.30 (7.23).

$^{29}\text{Si}$ -NMR (ppm/TMS):  $-13.349$  (1Si);  $-39.967$  (2Si);  $-41.690$  (2Si);  $-42.149$  (1Si).

IR:  $\nu(\text{Si-I})$   $395\text{ cm}^{-1}$ .

### *Fluorundecamethylcyclohexasilan, $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{F}$*

5.2 g trockenes  $\text{ZnF}_2$  (0.0503 mol) werden in 50 ml Diethylether suspendiert. Innerhalb von 2 h wird eine Lösung von 19.7 g  $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{Br}$  (0.0476 mol) in 100 ml Diethylether bei Raumtemperatur zugetropft. Anschließend wird ca. eine halbe Stunde am Rückfluß gekocht. Der Verlauf der Reaktion wird gaschromatographisch verfolgt. Nach dem Abfiltrieren von den Salzen wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und das Produkt im Ölpumpenvakuum bei  $90^\circ\text{C}$  sublimiert. Ausbeute: 15.7 g (93% d. Th.) Fp.:  $192\text{--}195^\circ\text{C}$ .

$^{29}\text{Si}$ -NMR (ppm/TMS): 1)  $42.25\text{ d}$  (1Si); 2)  $-43.69\text{ d}$  (2Si); 3)  $-42.56\text{ d}$  (2Si); 4)  $-42.09\text{ s}$  (1Si),  $^1J(\text{Si-F})$ :  $333.87\text{ Hz}$ ;  $^2J(\text{Si-F})$ :  $17.70\text{ Hz}$ ;  $^3J(\text{Si-F})$ :  $4.90\text{ Hz}$ .

$^{19}\text{F}$ -NMR (ppm/ $\text{Cl}_3\text{CF}$ ):  $-201.78$ .

Analyse (gef./ber. (%)): Si, 48.02 (47.752); C, 37.68 (37.434); H, 9.62 (9.423).

### *Bromundecamethylcyclohexasilan, $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{Br}$*

10 g  $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{H}$  (0.0300 mol) und 3.5 ml  $\text{CHBr}_3$  (0.0400 mol) werden in 100 ml

Toluol gelöst und am Rückfluß gekocht. Die Reaktion wird gaschromatographisch verfolgt. Nach ca. 6 h ist kein Ausgangsmaterial mehr vorhanden. Das Lösungsmittel, das  $\text{Br}_2\text{CH}_2$  und das überschüssige  $\text{Br}_3\text{CH}$  werden im Vakuum abgezogen. Das Produkt wird anschließend im Ölpumpenvakuum bei  $100^\circ\text{C}$  sublimiert.

Ausbeute: 11.67 g (94% d. Th.), Fp.:  $193\text{--}196^\circ\text{C}$ .

$^{29}\text{Si}$ -NMR (ppm/TMS): 10.354;  $-39.325$ ;  $-41.849$ ;  $-42.096$ .

#### *Undecamethylcyclohexasilanol, $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{OH}$*

10 g  $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{Br}$  (0.0242 mol) werden in Diethylether gelöst und auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach der Zugabe von ca. 20 ml Wasser wird 1 h möglichst schnell gerührt. Sobald gaschromatographisch kein Ausgangsmaterial mehr zu erkennen ist, werden die beiden Phasen getrennt. Nach dem Trocknen der organischen Phase mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird aus 15 ml Petrolether bei  $-70^\circ\text{C}$  kristallisiert. Ausbeute: 7.6 g (90% d. Th.).

$^{29}\text{Si}$ -NMR (ppm/TMS): 14.591;  $-42.073$ ;  $-42.483$ ;  $-43.751$ .

$^1\text{H}$ : 0.98 ppm breit s (1H) verschwindet mit  $\text{D}_2\text{O}$ .

IR:  $\nu(\text{OH})$  3650,  $\nu(\text{Si-O})$   $900\text{ cm}^{-1}$ .

$M^+$ : 350 (gemessenes und berechnetes Isotopenmuster stimmen gut überein).

Analyse (gef./ber. (%)): Si, 47.61 (48.02); C, 36.97 (37.65); H, 9.90 (9.80).

#### *Lithiumundecamethylcyclohexasilanolat $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{OLi}$*

5 g  $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{OH}$  (0.0142 mol) werden in Diethylether gelöst und auf  $-60^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach der Zugabe von 0.0142 mol n-BuLi (5.3 ml einer 2.7 m Lösung in n-Hexan) wird noch 2 h bei ca.  $-60^\circ\text{C}$  gerührt. Das Produkt fällt als weißer, feinkristalliner Niederschlag aus. Nach dem Entfernen der Mutterlauge wird der Niederschlag noch zweimal mit Petrolether gewaschen.

Ausbeute: 3.5 g (70% d. Th.).

$^{29}\text{Si}$ -NMR (ppm/TMS) in THF mit externem Lock:  $-15.7$  breit durch raschen Li-Austausch;  $-42.282$ ;  $-42.401$ ;  $-44.982$ .

#### *Natriumundecamethylcyclohexasilanolat, $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{ONa}$*

2 g  $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{OH}$  (0.0057 mol) werden in 50 ml Petrolether gelöst. Nach der Zugabe von 0.22 g  $\text{NaNH}_2$  (0.0057 mol) wird ca. 20 h bei  $-20^\circ\text{C}$  gerührt. Das Lösungsmittel wird vom unlöslichen Produkt abkondensiert. Zur Reinigung wird das Produkt zweimal mit Petrolether gewaschen. Ausbeute: 1.9 g (89% d. Th.).

0.504 g Produkt werden in 20 ml Wasser hydrolysiert und mit 0.1 m HCl titriert. Verbrauch: 13.41 ml (theoret. Verbrauch: 13.351 ml).

#### *Methoxyundecamethylcyclohexasilan, $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{OMe}$*

Eine Lösung von 5 g  $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{Br}$  (0.0121 mol) und 1.2 g  $\text{NEt}_3$  (0.0121 mol) in Methanol wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem gaschromatographisch kein Ausgangsmaterial mehr nachgewiesen werden kann, wird das Lösungsmittel abgezogen und das Produkt in Hexan aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren des  $\text{NHEt}_3\text{Br}$  wird das Hexan im Vakuum entfernt. Ausbeute: 4.1 g (94% d. Th.), Fp.:  $182\text{--}186^\circ\text{C}$ .

$^{29}\text{Si}$ -NMR (ppm/TMS):  $-8.807$ ;  $-41906$ ;  $-42.288$ ;  $-43.544$ .

$^1\text{H}$ -NMR: 3.3 ppm (s; 3H); 0.3–0.8 ppm (m; 33H).

IR:  $\nu(\text{Si-O})$   $925\text{ cm}^{-1}$ .

$M^+$ : 364 (gemessenes und berechnetes Isotopenmuster stimmen gut überein).

*Undecamethylcyclohexasilathiol, Si<sub>6</sub>Me<sub>11</sub>SH*

5 g Si<sub>6</sub>Me<sub>11</sub>Br (0.0121 mol) werden in 100 ml Petrolether gelöst und auf  $-20^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Durch eine Fritte wird H<sub>2</sub>S solange eingeleitet, bis kein Ausgangsmaterial mehr gaschromatographisch nachweisbar ist. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein klares Öl zurück. Das Produkt konnte nicht kristallin erhalten werden.

Ausbeute: 4.0 g (90% d. Th.).

<sup>29</sup>Si-NMR (ppm/TMS): 5.389;  $-38.799$ ;  $-41.949$ ;  $-42.890$ .

<sup>1</sup>H-NMR: 4.7 ppm (s; 1H) breit; 0.3–0.8 ppm (m; 33H).

IR:  $\nu(\text{S-H})$  2480,  $\nu(\text{Si-S})$  450  $\text{cm}^{-1}$ .

Analyse (gef./ber. (%)): Si, 45.85 (45.92); C, 35.94 (36.00); H, 9.35 (9.34).

$M^+$ : 366 Das gemessene Isotopenmuster weicht durch die Abspaltung des Wasserstoffes der -SH-Gruppe vom berechneten Muster ab.

*Bis(undecamethylcyclohexasilanyl)thian, (Si<sub>6</sub>Me<sub>11</sub>)<sub>2</sub>S*

5 g Si<sub>6</sub>Me<sub>11</sub>Br (0.0121 mol) und 1.2 g NEt<sub>3</sub> (0.0121 mol) werden in 100 ml Petrolether gelöst und auf  $0^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Durch eine Fritte wird H<sub>2</sub>S solange eingeleitet bis kein Ausgangsmaterial mehr gaschromatographisch nachweisbar ist. Nach dem Abfiltrieren des NHEt<sub>3</sub>Br wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Das zurückbleibende Öl wird in 15 ml Diethylether gelöst und bei  $-20^{\circ}\text{C}$  ausgefällt. Nach dem Entfernen der Mutterlauge erhält man ein teils kristallines Produkt. Ausbeute: 2.67 g (63% d. Th.).

<sup>29</sup>Si-NMR (ppm/TMS):  $-19.141$ ;  $-39.533$ ;  $-41.829$ ;  $-41.936$ .

IR:  $\nu(\text{Si-S-Si})$  495  $\text{cm}^{-1}$ .

Analyse (gef. ber. (%)): Si, 47.92 (48.16); C, 37.02 (37.76); H, 9.57 (9.51).

MS: ( $m/e$ ) 365 (Si<sub>6</sub>Me<sub>11</sub>S)<sup>+</sup> und 333 (Si<sub>6</sub>Me<sub>11</sub>)<sup>+</sup> sind zu erkennen.

*Bis(undecamethylcyclohexasilanyl)phenylphosphan, (Si<sub>6</sub>Me<sub>11</sub>)<sub>2</sub>PPh*

PhPH<sub>2</sub> wird durch Hydrierung von PhPCl<sub>2</sub> mit LiAlH<sub>4</sub> dargestellt [11]. 0.4 g PhPH<sub>2</sub> (0.00363 mol) werden in 50 ml Diethylether gelöst und auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Durch ein Septum werden 3.5 ml n-BuLi-Lösung (2.7 mol/l in n-Hexan) zugegeben und noch 1 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerührt. Das PhPLi<sub>2</sub> fällt sofort in Form gelber Kristalle aus. Dann wird auf Raumtemperatur erwärmt. Der Verlauf der Reaktion wird durch Titration von je 1/2 ml der Mutterlauge mit HCl gegen Phenolphthalein überprüft. Das überschüssige n-BuLi wird mit dem Ether abfiltriert. Das PhPLi<sub>2</sub> wird in ca. 50 ml Diethylether suspendiert und in einen Tropftrichter überführt. 2.7 g Si<sub>6</sub>Me<sub>11</sub>F (0.00765 mol) werden in 50 ml Petrolether vorgelegt und auf  $-40^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Innerhalb 1 h wird das PhPLi<sub>2</sub> zugetropft. Anschließend rührt man 10 h bei Raumtemperatur und kocht noch ca. 2 h unter Rückfluß. Nach der Filtration von den Salzen wird das Lösungsmittel abkondensiert. Das so erhaltene Öl läßt sich aus Methylcyclohexan umkristallisieren. Ausbeute: 2.14 g (72% d. Th.), Fp.  $170^{\circ}\text{C}$  (Zersetzung).

$M^+$ : 776 (gemessenes und berechnetes Isotopenmuster stimmen gut überein).

<sup>29</sup>Si-NMR (ppm/TMS): 1)  $-41.92$  (d; 1Si); 2)  $-36.51$  (d; 2Si); 3)  $-40.15$  (d; 2Si); 4)  $-42.54$  (s; 1Si). <sup>1</sup>J(Si-P) 84.40 Hz. <sup>2</sup>J(Si-P) 10.56 Hz <sup>3</sup>J(Si-P) 6.77 Hz.

<sup>31</sup>P-NMR:  $-132.81$  ppm (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).

## Dank

Die Autoren danken dem Fond der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für die Unterstützung dieser Arbeit durch das Forschungsprojekt Nr. 6257C. Der Firma Wacker-Chemie, Burghausen, sei ebenfalls für die Unterstützung und die Überlassung von Silanderivaten gedankt.

## Literatur

- 1 K. Mitter, G.I. Pollhammer und E. Hengge, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 1.
- 2 K. Mitter und E. Hengge, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 47.
- 3 R. West und R. Baney, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 6145.
- 4 H. Kelling und P. Voss und E. Popousk, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 476 (1981) 55.
- 5 E. Hengge und H. Stüger: unpubliziert.
- 6 J.F. Hampton, C.W. Laceyfield und J.F. Hyde, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1659.
- 7 E. Hengge, *Organomet. Chem. Rev.*, 9 (1980) 261.
- 8 H. Marsmann: *NMR Basic Principles and Progress*, Vol. 17, Springer-Verlag Berlin und Heidelberg, 1981, S. 178.
- 9 R. West, L.F. Brough und W. Wojnowsky, *Inorg. Synth.*, 19 (1978) 265.
- 10 M. Ishikawa und M. Kumada: *Synth. Inorg. Metalorg. Chem.*, 1 (1971) 191.
- 11 R.C. Taylor, R. Kolodny und D.B. Walters, *Synth. Inorg. Metalorg. Chem.*, 3 (1973) 175.