

JOM 23076

## Synthese und Charakterisierung von 1,3,5-trisubstituierten Nonamethylcyclohexasilanen

M. Eibl, U. Katzenbeißer und E. Hengge

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Graz (Österreich)*

(Eingegangen den 9. Juni 1992)

### Abstract

1,3,5-Trichlorononamethylcyclohexasilane is the first trifunctional cyclohexasilane to be reported and is produced by the reaction of dodecamethylcyclohexasilane with  $\text{SbCl}_5$  beside the mono- and 1,3- and 1,4- dichlorinated methylcyclohexasilanes. Starting from this trichloro-compound, Ph-, Br-, F-, H-, and  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ - derivatives were prepared and characterized by NMR, and the structure of the phenyl derivative was determined by X-ray diffraction. Different stereoisomers were formed as can be seen from detailed NMR investigation of the fluorine derivative.

### Zusammenfassung

Bei der Reaktion von Dodecamethylcyclohexasilan mit  $\text{SbCl}_5$  entstand neben dem Monochlor- auch 1,3- und 1,4-Dichlor- und als erster Vertreter eines trifunktionell substituierten Cyclosilans 1,3,5-Trichlor-nonamethylcyclohexasilan. Daraus wurden die Ph-, Br-, F-, H- und  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ - Derivate hergestellt und NMR-spektroskopisch untersucht, vom Phenylderivat die Struktur mittels Röntgenbeugung bestimmt. Aus der detaillierten NMR-Untersuchung des Fluor-Derivates ersieht man das Auftreten mehrerer Stereoisomere der trifunktionell substituierten Cyclohexasilane.

Polyfunktionelle Cyclosilane sind ausgezeichnete Ausgangssubstanzen für den Aufbau mehrcyclischer Polysilane sowie für die Synthese neuer endo- bzw. exocyclischer Derivate wie z.B. der interessanten Übergangsmetallsubstituierten Cyclosilane. Mit der Synthese von 1,3,5-trihalogen-substituierten Cyclosilanen konnten erstmals trifunktionelle Cyclosilane synthetisiert werden.

Vorangegangene Untersuchungen [1] zeigten, daß bei der Chlorierung von Dodecamethylcyclohexasilan mit 1,2 Äquivalenten  $\text{SbCl}_5$  1,3- und 1,4-Dichlordecamethylcyclohexasilan entsteht. Die Chlorierungsreaktion läuft stufenweise ab und führt im ersten Reaktionsschritt zum Monochlorundecamethylcyclohexasilan. Der zweite Reaktionsschritt führt nur zu den 1,3- und 1,4-dichlorierten Derivaten; eine Methylgruppenabspaltung am  $\beta$ -Si tritt offensichtlich nicht ein, da kein 1,2-dichloriertes Produkt zu beobachten

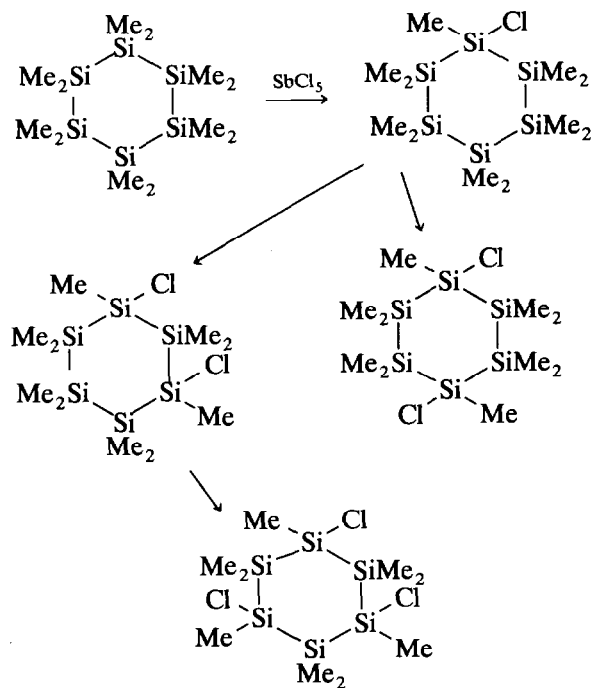
ist. Es war daher zu erwarten, daß bei einer weiteren Chlorierung der Disubstitutionsprodukte mit  $\text{SbCl}_5$  vorzugsweise das 1,3,5-trichlorierte Produkt entsteht und nicht schwer auftrennbare Isomerenmische von trisubstituierten Produkten. Ringspaltungsreaktionen waren dabei jedoch nicht auszuschließen und könnten die Reaktion unübersichtlich gestalten.

Die gaschromatographische Verfolgung der Reaktion von  $\text{Si}_6\text{Me}_{12}$  mit  $\text{SbCl}_5$  zeigt, daß die Zusammensetzung des Produktgemisches sowohl von der Reaktionstemperatur wie auch von der Zugabegeschwindigkeit des  $\text{SbCl}_5$  abhängt. Eine schnelle Zugabe bei ca. 40–50°C ergibt neben dem 1,3,5-Trichlorprodukt mehrfach chlorierte lineare Oligosilane, welche durch GC/MS nachgewiesen wurden. Ein solches Produktgemisch läßt sich auch nach Phenylie rung mit Li-phenyl durch Destillation nicht auftrennen. Eine langsame Zugabe von  $\text{SbCl}_5$  bei 10–20°C führt hingegen zu einem Produktgemisch, welches neben 1,4-Dichlor- im wesentlichen nur 1,3,5-Trichlormethyl-

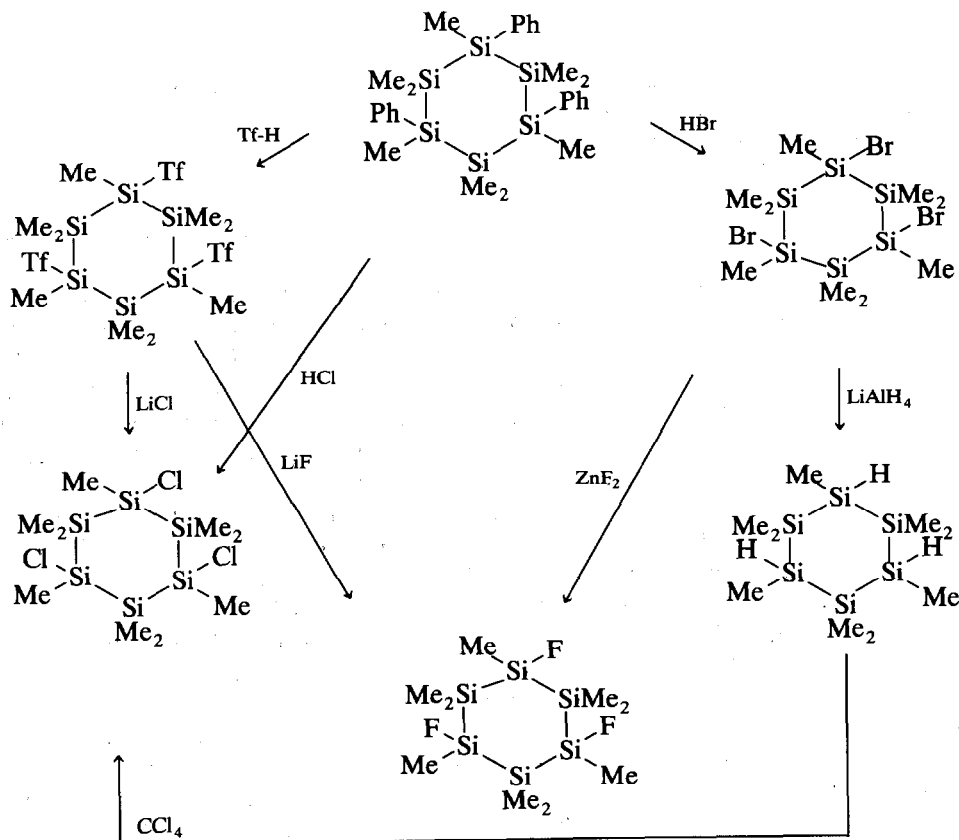
Correspondence to: Professor E. Hengge.

cyclohexasilan enthält. Eine Chlorierung am  $\beta$ -Si-Atom tritt offensichtlich auch am 1,4-Dichlorderivat nicht ein, eher spaltet der Ring auf. Der Verlauf der Reaktion kann daher durch das Schema 1 beschrieben werden.

Da eine Auftrennung der chlorierten Produkte selbst nicht möglich ist, wurde der Umweg über die phenylierten Produkte gewählt. Alle Si-Cl-Bindungen im Molekül wurden durch Reaktion mit Li-Phenyl phenyliert. Aus dem nun durch Kugelrohrdestillation isolierbaren 1,3,5-triphenylsubstituierten Methylcyclosilan können wieder die Halogenderivate hergestellt werden. Dazu erwies sich der Weg über die Triflat-Derivate mit anschließender Chlorierung mit LiCl als nicht günstig, da die Ausbeuten sehr schlecht waren, eine Reindarstellung des Chlorides war so nicht möglich. Dagegen erwies sich die bewährte Abspaltungsreaktion der Phenylgruppen mit flüssiger HCl bei  $-90^\circ\text{C}$  als zielführend. Die Reaktion führt in erster Stufe zum  $\text{Si}_6\text{Me}_9\text{Ph}_2\text{Cl}$ , in zweiter Stufe zu  $\text{Si}_6\text{Me}_9\text{PhCl}_2$  und in dritter Stufe zu  $\text{Si}_6\text{Me}_9\text{Cl}_3$ . Alle einzelnen Stufen konnten mittels GC/MS nachgewiesen werden. Der dritte Substitutionsschritt verläuft außerordentlich langsam, nach 12 Std. Rühren bei  $-90^\circ\text{C}$  sind nur *ca.* 40% Umsatz erreicht.



Schema 1.



Schema 2.

Die beste Synthesevariante ist eine Umsetzung des phenylierten Produktes mit HBr zu  $\text{Si}_6\text{Me}_9\text{Br}_3$ , die wesentlich rascher erfolgt als die Chlorierung, eine anschließende Umsetzung mit  $\text{LiAlH}_4$  zum  $\text{Si}_6\text{Me}_9\text{H}_3$  und eine Chlorierung mit  $\text{CCl}_4$ . Bei letzterer Variante laufen sämtliche Reaktionen nahezu quantitativ ab (Schema 2).

Die Richtigkeit der vorgeschlagenen Struktur als 1,3,5-substituierte Methylcyclohexasilane wurde mittels NMR Messungen des ebenfalls hergestellten Fluorderivates sowie aus der Röntgenstruktur des Phenylderivates bestätigt.

### 1. Kristallstrukturbestimmung von 1,3,5-Triphenylnonamethylcyclohexasilan

Kristalle wurden aus Heptan gezüchtet. Ein farbloser Kristall mit Dimensionen  $0.2 \times 0.3 \times 0.5$  mm wurde zur Strukturbestimmung verwendet, die bei Raumtemperatur mit Hilfe eines lokal umgebauten STOE-Vierkreisdiffraktometers (Mo- $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ) durchgeführt wurde. Raumgruppe und Einheitszellendimensionen durch "least-squares" aus den Diffraktometerwinkeln von 26 Reflexen mit  $9^\circ < 2\theta < 13^\circ$ : monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 17.40(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.90(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 25.24(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 109.51(13)^\circ$ ,  $V = 3270(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$  für  $\text{Si}_6\text{C}_{27}\text{H}_{42}$ , Formelgewicht 535.14,  $d_{\text{calc}} = 1.087 \text{ g/cm}^3$ ,  $F(000) = 604e$ .

Die 6 schwächsten der 26 zur Verfeinerung der Einheitszelle verwendeten Reflexe zeigten halbzahlige Indices, was die Existenz einer Überstruktur mit einer im Volumen verdoppelten Einheitszelle anzeigt. Da die Intensität der in Frage stehenden Reflexe um annähernd eine Größenordnung niedriger war als die der anderen Reflexe wurde kein Versuch zur Lösung der Überstruktur unternommen, sodaß es sich bei der vorliegenden Kristallstruktur um die Superposition zweier ähnlicher Strukturen handelt. Dieser Umstand erklärt auch den relativ hohen  $R$ -Faktor (siehe unten).

Die Intensitätsdatensammlung ( $\omega$ -scan,  $\Delta\omega = 1.2^\circ$ ) umfaßte alle Reflexe zweier Oktanten des reziproken Raumes mit  $-20 < h < 20$ ,  $0 < k < 9$ ,  $0 < l < 30$ ,  $5.5^\circ < 2\theta < 50^\circ$ , und lieferte 6370 beobachtete, 5762 unabhängige und 2068 signifikante ( $F_{\text{obs}} > 4\sigma(F)$ ) Strukturfaktoren. Die weitere Auswertung umfaßte sowohl eine Lp-Korrektur als auch (im Anschluß an die isotrope Verfeinerung) eine empirische Absorptionskorrektur (Programm DIFABS).

Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst (Programm SHELXS) und mittels "least-squares" (Programm SHELX76) verfeinert, wobei für alle nicht-Wasserstoffatome anisotrope Verschiebungsparameter bestimmt wurden (Tab. 1 und 2, Abb. 1). Wasser-

TABELLE 1. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ( $\times 10^4$ , in  $\text{Å}^2$ ) für die nicht-Wasserstoffatome der Kristallstruktur von 1,3,5-Triphenylnonamethylcyclohexasilan. Die äquivalent-isotropen Verschiebungsparameter wurden als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors berechnet. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Der isotrope Temperaturfaktor hat die Form:  $T = \exp[-8\pi^2 U \sin^2\theta/\lambda^2]$

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}}$
Si(1)	9347(3)	7085(7)	740(2)	516(33)
Si(2)	8239(3)	7709(6)	1031(2)	481(32)
Si(3)	8399(3)	6446(7)	1898(2)	493(34)
Si(4)	9614(3)	7343(6)	2584(2)	499(34)
Si(5)	10772(3)	6830(7)	2321(2)	565(37)
Si(6)	10547(3)	8051(7)	1438(2)	561(36)
C(7)	9359(13)	4741(24)	620(9)	703(169)
C(8)	9208(11)	8220(27)	55(8)	817(166)
C(9)	8141(14)	10055(26)	1094(10)	803(183)
C(10)	7272(9)	6955(26)	460(8)	588(135)
C(11)	6867(11)	5486(27)	498(7)	645(142)
C(12)	6171(16)	4928(34)	81(10)	964(201)
C(13)	5842(11)	5998(30)	-376(9)	747(162)
C(14)	6182(11)	7479(29)	-439(8)	694(151)
C(15)	6911(9)	7934(26)	-24(7)	597(122)
C(16)	8461(14)	4051(24)	1856(9)	791(173)
C(17)	7501(11)	6973(31)	2127(8)	863(189)
C(18)	9566(13)	9701(25)	2755(8)	768(165)
C(19)	9552(11)	6123(27)	3222(7)	585(134)
C(20)	9192(10)	6738(29)	3562(8)	632(140)
C(21)	9127(12)	5821(38)	4008(8)	855(194)
C(22)	9486(13)	4196(40)	4141(10)	910(209)
C(23)	9877(15)	3558(29)	3804(10)	901(192)
C(24)	9942(13)	4521(26)	3359(10)	765(171)
C(25)	11619(12)	7911(31)	2850(8)	861(186)
C(26)	11002(13)	4478(25)	2284(10)	838(186)
C(27)	10459(13)	10455(22)	1495(11)	828(185)
C(28)	11457(9)	7614(28)	1217(7)	607(131)
C(29)	11629(15)	6002(32)	1055(9)	911(204)
C(30)	12279(16)	5618(48)	878(12)	1139(253)
C(31)	12870(35)	6940(62)	865(17)	2052(509)
C(32)	12685(17)	8385(59)	1042(13)	1515(354)
C(33)	12021(12)	8897(31)	1229(10)	867(188)

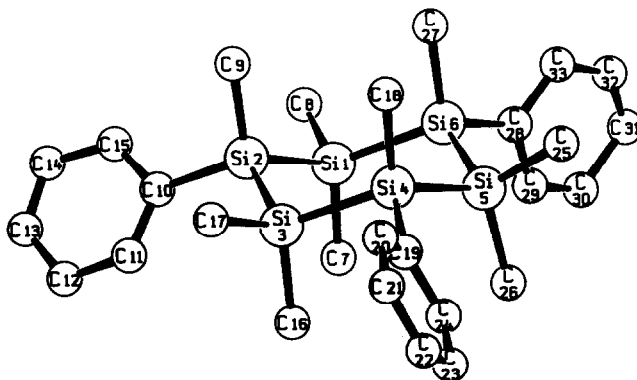


Abb. 1. Kristallstruktur von 1,3,5-Triphenylnonamethylcyclohexasilan.

TABELLE 2. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 1,3,5-Triphenylnonamethylcyclohexasilan

Si(1)–Si(2)	2.3330(84)	C(10)–C(11)	1.3782(282)
Si(2)–Si(3)	2.3346(81)	C(11)–C(12)	1.3856(305)
Si(3)–Si(4)	2.3502(83)	C(12)–C(13)	1.3910(324)
Si(4)–Si(5)	2.3565(87)	C(13)–C(14)	1.3438(319)
Si(5)–Si(6)	2.3398(87)	C(14)–C(15)	1.3957(250)
Si(6)–Si(1)	2.3656(85)	C(15)–C(10)	1.4038(261)
Si(1)–C(7)	1.8781(200)	C(19)–C(20)	1.3138(262)
Si(1)–C(8)	1.8893(193)	C(20)–C(21)	1.3733(305)
Si(2)–C(9)	1.8735(214)	C(21)–C(22)	1.4181(414)
Si(2)–C(10)	1.9096(188)	C(22)–C(23)	1.3512(357)
Si(3)–C(16)	1.9010(198)	C(23)–C(24)	1.3934(327)
Si(3)–C(17)	1.8848(209)	C(24)–C(19)	1.4237(297)
Si(4)–C(18)	1.9214(208)	C(28)–C(29)	1.4004(326)
Si(4)–C(19)	1.9105(194)	C(29)–C(30)	1.3800(397)
Si(5)–C(25)	1.8351(219)	C(30)–C(31)	1.4734(656)
Si(5)–C(26)	1.9098(208)	C(31)–C(32)	1.3041(668)
Si(6)–C(27)	1.9144(187)	C(32)–C(33)	1.4437(402)
Si(6)–C(28)	1.8766(186)	C(33)–C(28)	1.4048(311)
Si(1)–Si(2)–Si(3)	110.66(31)	Si(2)–Si(3)–C(9)	109.24(73)
Si(2)–Si(3)–Si(4)	110.96(31)	Si(2)–Si(3)–C(10)	111.95(65)
Si(3)–Si(4)–Si(5)	112.61(30)	Si(2)–C(9)–C(10)	106.85(96)
Si(4)–Si(5)–Si(6)	108.07(32)	Si(1)–Si(6)–C(7)	112.54(75)
Si(5)–Si(6)–Si(1)	113.69(32)	Si(1)–Si(6)–C(8)	109.82(69)
Si(6)–Si(1)–Si(2)	108.28(31)	Si(1)–Si(2)–C(7)	108.35(78)
Si(1)–Si(2)–C(9)	110.13(81)	Si(1)–Si(2)–C(8)	108.78(70)
Si(1)–Si(2)–C(10)	107.93(59)	Si(1)–C(7)–C(8)	108.99(96)

stoffatome wurden an berechneten Positionen in die Strukturfaktorrechnung einbezogen; für jedes H-Atom wurde (zur Kontrolle) lediglich ein isotroper Verschiebungsparameter verfeinert:  $R = 0.0917$  für 340 Parameter und 2060 Beobachtungen. Eine abschließende  $\Delta F$ -Fouriersynthese lieferte Maxima bis zu  $0.6 \text{ e}/\text{Å}^3$ . Die verwendete Computerprogramme sind in Lit. [2] angeführt. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56524 angefordert werden.

## 2. Experimenteller Teil

### 2.1. 1,3,5-Triphenylnonamethylcyclohexasilan

Zu einer Lösung von 100 g  $\text{Si}_6\text{Me}_{12}$  in 300 ml  $\text{CCl}_4$  wird innerhalb von 1,5 Stunden eine Lösung von 163 g  $\text{SbCl}_5$  in 150 ml  $\text{CCl}_4$  zugetropft. Dabei soll die Reaktionstemperatur  $25^\circ\text{C}$  nicht übersteigen. Zur Vervollständigung der Reaktion wird dann noch für weitere 12 Std. bei Raumtemperatur weitergerührt. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels wird der verbleibende graue Rückstand dreimal mit möglichst wenig Petrolether extrahiert. Die Extrakte werden vereinigt und nach Entfernung des Lösungsmittels verbleibt ein

weißer, teils kristalliner Rückstand, welcher hauptsächlich 1,4-Dichlordekamethylcyclohexasilan und 1,3,5-Trichlornonamethylcyclohexasilan enthält. Zur Trennung werden 1000 ml Diethylether aufdestilliert und in der Siedehitze 900 ml einer frisch bereiteten einmolaren Lösung von Lithiumphenyl in Diethylether langsam zugetropft. Anschließend läßt man die Reaktion noch *ca.* 3 Std. unter Rückfluß kochen. Eine gaschromatographische Kontrolle zeigt dann einen vollständigen Umsatz. Nach dem Abkühlen wird die Lösung auf 200 ml eisgekühlte gesättigte  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gegossen und solange gerührt, bis sich die Phasen trennen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige noch dreimal mit Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden am Rotavapor eingengt. Der ölige Rückstand wird in 400 ml Toluol gelöst und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Abfiltrieren und Abkondensieren des Lösungsmittels wird der Rückstand über eine Kugelrohrdestille fraktioniert destilliert. Bei einer Badtemperatur von  $140^\circ\text{C}$  enthält das Destillat das disubstituierte Produkt. Bei  $170^\circ\text{C}$  erhält man das trisubstituierte Produkt. Letztere Fraktion ergibt nach dem Umkristallisieren aus siedendem *i*-Propanol das gewünschte Produkt in Form weißer Kristalle.

Ausbeute: 40% mp.:  $155^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (300.13 MHz, in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , RT): 7.328 m(Ph, 15H); 0.586; 0.485; 0.290; 0.187 (Methyl, 27 H);  $^{29}\text{Si-NMR}$  (59.627 MHz, in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , RT):  $-40.505$ ,  $-40.571$ .

MS (EI): Der Molekülpeak spaltet entsprechend der Isotopenverteilung auf:  $m/z$  (%), ber.% für Isotopenmuster) 535 (100%,  $\text{M}^+$ ), 536 (61.35/61.04), 537 (35.72/37.86), 538 (14.75/14.54), 539 (4.39/5.12), 540 (1.28/1.41), 541 (0.27/0.35). Die Isotopenmusterberechnung passt somit gut zu den experimentellen Werten. Anal.: C, 60.4; H, 8.0.  $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{Si}_6$  ber.: C, 60.59; H, 7.91%.

### 2.2. 1,3,5-Tribromnonamethylcyclohexasilan

Auf ein Gramm  $\text{Si}_6\text{Me}_9\text{Ph}_3$  werden in einem Schlenk Kolben *ca.* 20 ml trockene HBr aufkondensiert. Anschließend läßt man die Reaktion 3 Std. unter Rückfluß kochen. Nach dem Abkondensieren der überschüssigen HBr und des entstandenen Benzols erhält man in quantitativer Ausbeute  $\text{Si}_6\text{Me}_9\text{Br}_3$ .

$^{29}\text{Si-NMR}$  (59.627 MHz, in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , RT): 7.273; 6.987; 2.368;  $-37.414$ ;  $-38.004$  br.  $^1\text{H-NMR}$  (300.13 MHz, in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , RT): 0.817; 0.631; 0.424; 0.314; 0.249; 0.238.

MS (EI)  $m/z$  (%): 540 (27.3), 544 (100)  $\text{M}^+$ , 547 (16.9), 541 (5.8), 545 (40.6), 548 (6.2), 543 (31.27), 546 (46.5).

### 2.3. 1,3,5-Trihydrononamethylcyclohexasilan

Zu einer Lösung von 1 g  $\text{Si}_6\text{Me}_9\text{Br}_3$  in 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wird binnen einer Stunde bei  $0^\circ\text{C}$  5 ml einer 2 molaren

Lösung von  $\text{LiAlH}_4$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  eingetropf und 2 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Hydrolysieren mit 50 ml 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird  $3\times$  mit Petrolether extrahiert, dann werden die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Anschließend filtriert man von den Salzen und zieht das Lösungsmittel ab. Man erhält  $\text{Si}_6\text{Me}_9\text{H}_3$  als ölige Flüssigkeit, die auf Grund der spektroskopischen Daten ausreichend rein ist zur weiteren Umsetzung.

$\text{Si}_6\text{Me}_9\text{H}_3$  (306.86):  $^1\text{H-NMR}$  (300.13 MHz, in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , RT): 4.3m; 3.9m; 3.8m; 0.6–0.3 m(27).

MS (EI)  $m/z$  (%), /% ber. für Isotopenmuster): 306 (100,  $\text{M}^+$ ), 307 (41.1/40.8), 308 (38.9/27.68), 309 (12.55/8.04), 310 (4.68/2.91), 311 (0.38/0.63).

#### 2.4. 1,3,5-Trichlorononamethylcyclohexasilan

Das als ölige Flüssigkeit erhaltene Isomerengemisch von  $\text{Si}_6\text{Me}_9\text{H}_3$  wird in 20 ml  $\text{CCl}_4$  gelöst und 12 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man quantitativ  $\text{Si}_6\text{Me}_9\text{Cl}_3$  in Form farbloser Kristalle.

$^{29}\text{Si-NMR}$  (59.627 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , RT): 14.926; 14.872; 11.9344; –37810; –37.138; –37.454.  $^1\text{H-NMR}$  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , RT): 0.617; 0.523; 0.434; 0.287; 0.241; 0.226.

MS (EI)  $m/z$  (%/%) ber. für Isotopenmuster): 408 (79.2/80.91), 409 (33.3/33.01), 410 (100.00  $\text{M}^+$ ), 412 (47.4/48.64), 413 (14.9/16.87), 414 (10.5/11.89).

TABELLE 3. Mögliche Konfigurationsisomere

Konfiguration	Stellung der Subst.	Anzahl der $^{29}\text{Si}$ -Signale	
		$\alpha$ -Si	$\beta$ -Si
A	$3\times$ äquatorial	1	1
B	$3\times$ axial	1	1
C	$2\times$ äquat./ $1\times$ axial	2	2
D	$1\times$ äquat./ $2\times$ axial	2	2
Summe		6	6

#### 2.5. 1,3,5-Trifluorononamethylcyclohexasilan

0.5 g  $\text{Si}_6\text{Me}_9\text{Br}_3$  (1 mMol) werden in 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst. Nach der Zugabe von 0.5 g trockenem  $\text{ZnF}_2$  wird für 12 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Eine GC-Analyse der Lösung zeigt dann den vollständigen Umsatz von Bromid zum Fluorid an. Nach dem Ersetzen des Ethers durch Petrolether wird von den Salzen abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Man erhält das Produkt als farbloses Öl.

$^{29}\text{Si-NMR}$  [ppm]: 39.13(td); 45.40(m).  $^1\text{J}(\text{Si-F}) = 339.13$  Hz;  $^3\text{J}(\text{Si-F}) = 11.48$  Hz.  $^1\text{H-NMR}$  [ppm]: 0.52–0.10 (m).  $^{19}\text{F-NMR}$ : –206.93  $^1\text{J}(\text{F-F})$  5.3 Hz.

#### 2.6. NMR-spektroskopische Untersuchungen

Für 1,3,5-trisubstituierte Methylcyclohexasilane sind 4 Konfigurationsisomere denkbar (Tab. 3).

Durch die, verglichen mit der Verschiebungsfrequenz, sehr schnelle Konformationsänderung des Cy-

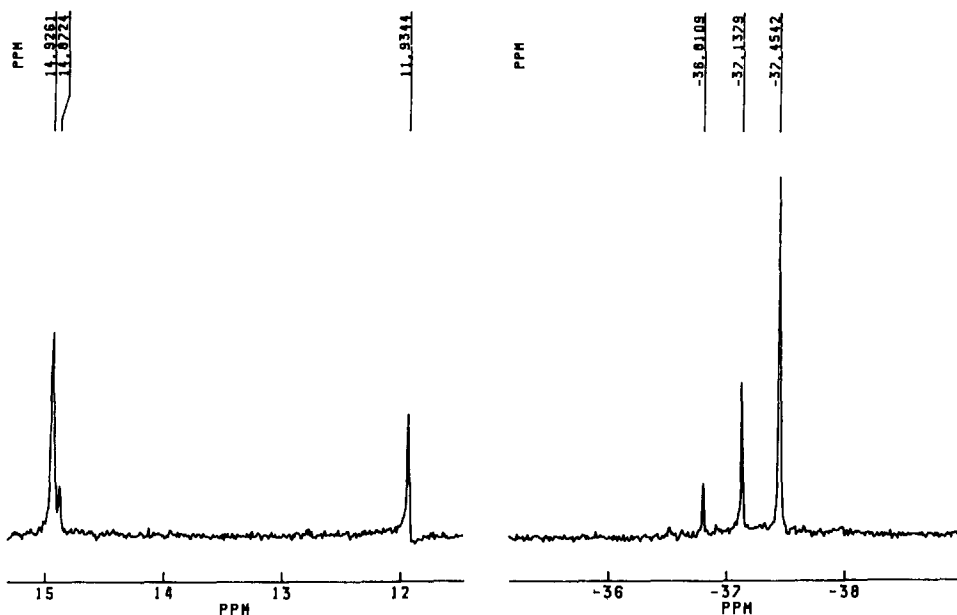
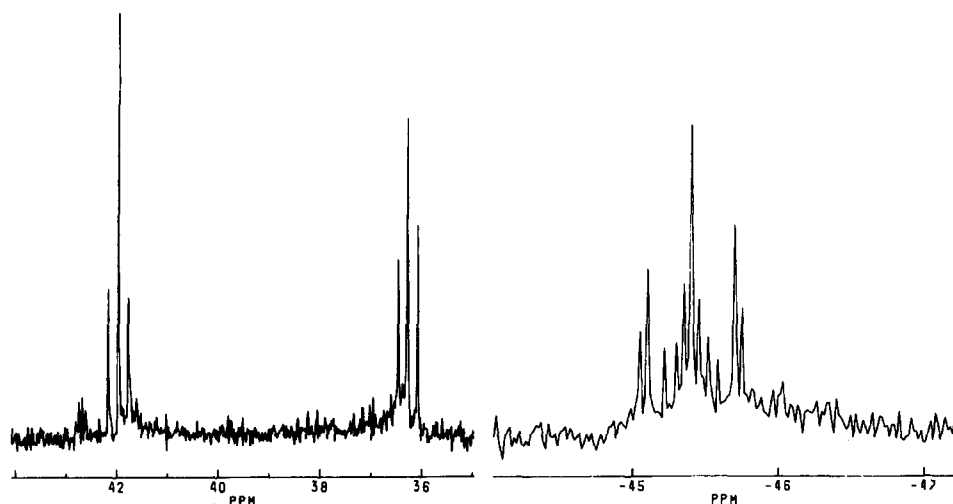


Abb. 2.  $^{29}\text{Si-INEPT}$  Spektrum von  $\text{Si}_6\text{Me}_9\text{Cl}_3$ .

Abb. 3.  $^{29}\text{Si}$ -INEPT Spektrum von  $\text{Si}_6\text{Me}_9\text{F}_3$ .

clohexanringes erhält man statt der zu erwartenden 12 Resonanzlinien nur 6, zwei Linien mit den Mischfrequenzen von A und B, sowie vier Linien mit den Mischfrequenzen von C und D (siehe Abb. 2).

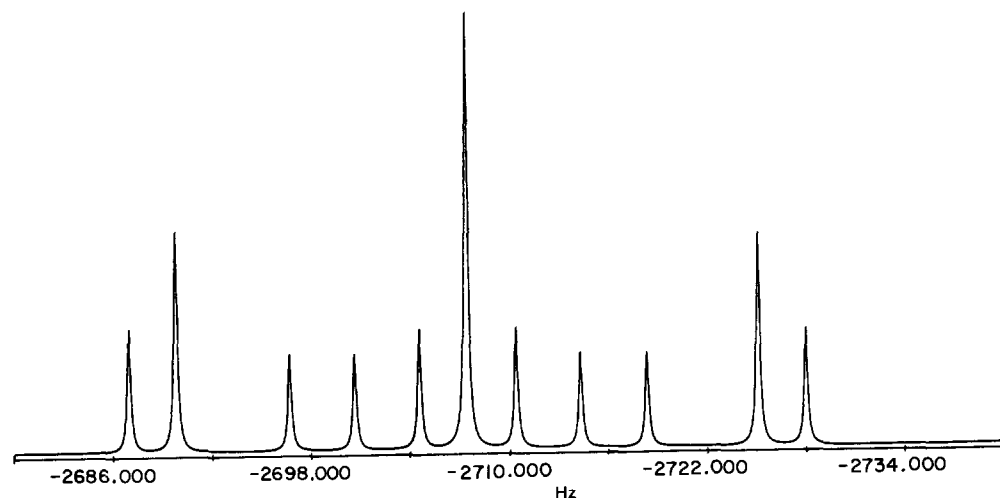
Bei  $1,3,5\text{-Si}_6\text{Me}_9\text{Ph}_3$  überlagern sich die Linien stark, und es sind nur zwei, relativ breite Signale mit einer Verschiebungsfrequenz von 0.065 ppm beobachtbar.  $1,3,5\text{-Si}_6\text{Me}_9\text{F}_3$  liegt im Gegensatz zum Chlor- und Bromderivat fast ausschließlich in den Konfigurationen A und B vor, und man erhält nur zwei Signale, welche durch die Si-F Kopplung aufgespalten sind (Abb. 3).

Für das  $\alpha$ -Si liegt ein  $\text{AA}'_2\text{X}$ -System vor und man erhält ein tripletisches Dublett, aus welchem  $^1J(\text{Si-F})$  und  $^3J(\text{Si-F})$  direkt entnommen werden können. Die

Signalgruppe für das  $\beta$ -Si entspricht einem  $\text{A}_2\text{A}'\text{X}$ -System. Für dieses System wurde das Spektrum mit Hilfe des Laacoon-Algorithmus simuliert. Aus der Iteration erhält man folgende Kopplungskonstanten:  $^2J(\text{Si-F})$ : 17.7 Hz und  $^4J(\text{Si-F})$ :  $< 0.1$  Hz.

Die für die Simulation notwendige  $^4J(\text{F-F})$  wurde aus der Analyse der Kopplungsatelliten im  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum erhalten.

Mittels  $^{29}\text{Si}$ -NMR INEPT-INADEQUATE wurde die  $^1J(\text{Si-Si})$  ermittelt. Weiters ist in diesem Spektrum die  $^2J(\text{Si-Si})$  zwischen zwei  $\alpha$ -Si-Atomen enthalten, da für diese ein  $\text{A}'\text{A}'\text{A}''\text{XX}'$ -System auftritt. Auf Grund der Vielzahl der Linien und der geringen Intensität konnte diese Kopplungskonstante nicht zweifelsfrei bestimmt werden, jedoch läßt sich eine Übereinstim-

Abb. 4. Simulation eines  $^{29}\text{Si}$ -NMR Spektrums von  $\text{Si}_6\text{Me}_9\text{Fe}_3$  (Laacoon-Algorithmus).

mung zwischen dem gemessenen und dem mit einer  $^2J(\text{Si}-\text{Si}) = 10 \text{ Hz}$  simulierten Spektrum feststellen.

Die bisher unbekannte Klasse der 1,3,5-trifunktionellen Nonamethylcyclosilane ergibt eine Reihe von neuen Möglichkeiten. Neben einer Fülle NMR-spektroskopischer Untersuchungen, insbesondere auf dem Gebiet der Selektivanregung einzelner  $^{29}\text{Si}$ -Atome, ergeben sich mit diesen Substanzen neue Möglichkeiten für den Aufbau größerer Siliciumgerüste, die wiederum als Modells-substanzen für die Untersuchung der Elektronendelokalisation in großen Siliciumverbänden besonders geeignet sind.

#### Dank

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. Chr. Kratky für die Bereitstellung des Diffraktometers und für wertvolle Diskussionen sowie Herrn Prof. Dr. Sterk

und Herrn Georg Kontaksis vom Institut für Organische Chemie der Universität Graz für die Aufnahme eines selektiven  $^{29}\text{Si}$ -INEPT Spektrums vom Trifluorid. Dem Fond der wissenschaftlichen Forschung, Wien sei für die Unterstützung der Arbeit durch eine Forschungsprojekt und der Fa. Wacker-Chemie GmbH für die Überlassung von Silanderivaten gedankt.

#### Literatur

- 1 E. Hengge und M. Eibl, *J. Organomet. Chem.*, in press.
- 2 (a) G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, a Computer Program for Crystal Structure Solution*, Univ. of Göttingen, 1986; (b) G. M. Sheldrick, *SHELX-76, a Computer Program for Crystal Structure Determination*, Univ. of Cambridge, 1976; (c) DIFABS: N. Walker and D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 39 (1983) 158; (d) A. L. Spek, *PLATON*, in D. Sayre (ed), *Computational Crystallography*, Clarendon Press, Oxford, 1982, S.528; (e) S. Motherwell, *Program PLUTO*, Univ. of Cambridge.