

Synthese und Eigenschaften funktioneller Tetrasilane und Hexasilane

Ute Baumeister ^a, Karla Schenzel ^b, Robert Zink ^c, Karl Hassler ^{c,*}

^a Institut für Physikalische Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Mühlpforte 1, D-06108 Halle, Deutschland

^b Institut für Analytische Chemie und Umweltchemie, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, Kurt Mothes Strasse 2, D-06120 Halle, Deutschland

^c Institut für Anorganische Chemie, T.U. Graz, Stremayrgasse 16, A-8010 Graz, Österreich

Eingegangen 5 Dezember 1996; hergestellt 9 Januar 1997

Abstract

The methylphenylsilanes $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{SiMe}_3\text{SiPh}_2\text{SiPh}_2\text{SiMe}_3$, $\text{SiMe}_3\text{SiPh}_2\text{SiPh}_2\text{SiPh}_2\text{SiMe}_3$, $\text{PhSi}(\text{SiMe}_3)_3$ and $(\text{SiMe}_3)_2\text{SiPhSiPh}(\text{SiMe}_3)_2$ have been prepared by dehalogenation of mixtures of $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2/\text{ClSiMe}_3$ and $\text{PhSiCl}_3/\text{ClSiMe}_3$ with sodium–potassium alloy or by reductive coupling of appropriate triflated silanes with lithium. The reactions of the silanes with HX/AlX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) as well as triflic acid have been investigated and the crystal structure of the tetrasilane $\text{Me}_3\text{SiSiPh}_2\text{SiPh}_2\text{SiMe}_3$ has been determined.

Zusammenfassung

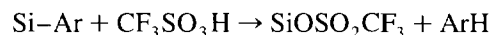
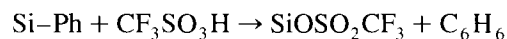
Die Methylphenylsilane $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{SiMe}_3\text{SiPh}_2\text{SiPh}_2\text{SiMe}_3$, $\text{SiMe}_3\text{SiPh}_2\text{SiPh}_2\text{SiPh}_2\text{SiMe}_3$, $\text{PhSi}(\text{SiMe}_3)_3$ und $(\text{SiMe}_3)_2\text{SiPhSiPh}(\text{SiMe}_3)_2$ wurden durch Dehalogenierung von Gemischen aus $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2/\text{ClSiMe}_3$ bzw. $\text{PhSiCl}_3/\text{ClSiMe}_3$ mit Na/K-Legierung oder durch reduktive Kopplung geeigneter triflatierter Silane mit Lithium dargestellt. Die Reaktionen der Silane mit HX/AlX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und mit Trifluormethansulfonsäure wurden untersucht und die Kristallstruktur des Tetrasilans $\text{SiMe}_3\text{SiPh}_2\text{SiPh}_2\text{SiMe}_3$ bestimmt.
© 1997 Elsevier Science S.A.

1. Einleitung

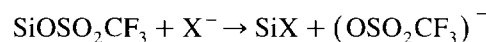
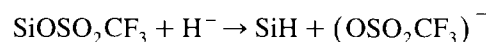
Die Abspaltung von Phenylgruppen mit den Halogenwasserstoffen HCl, HBr und HI ist eine lange bekannte Methode zur Einführung von Halogensubstituenten in Systeme mit SiSi-Bindungen [1–3]. Leider verlaufen diese Reaktionen meist nur sehr unspezifisch. Bei der durch Aluminiumhalogenide katalysierten Umsetzung mit gasförmigen Halogenwasserstoffen werden meist alle Phenylgruppen des Moleküls substituiert. Die Umsetzung mit flüssigem HX unter Druck im Bombenrohr verläuft zwar selektiver und SiPh_3 -Endgruppen lassen sich quantitativ in SiX_2Ph überführen, Versuche zur Abspaltung nur einer Phenylgruppe verlaufen aber meist wenig zufriedenstellend. Stets bilden sich Gemische teilhalogener Produkte, die nur schwer weiter aufgetrennt werden können. Insgesamt gesehen haben sich

diese Methoden aber bei der Synthese der Si-Ringe Si_4X_8 , Si_5X_{10} und Si_6X_{12} ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ [4–6]), der Chlor-, Brom- und Ioddisilane $\text{Si}_2\text{X}_n\text{H}_{6-n}$ [7–9] oder der Methylhalogen-trisilane $\text{Me}_n\text{Si}_3\text{X}_{8-n}$ [10–13] als sehr erfolgreich erwiesen.

Die gezielte Substitution einzelner Phenylgruppen (bzw. Arylgruppen) wurde durch die Verwendung von Trifluormethansulfonsäure $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ermöglicht, die nach



den Zugang zu triflatierten Silanen erlaubt, welche wiederum leicht hydriert oder halogeniert werden können



* Corresponding author.

Die Besonderheit der Trifluormethansulfonsäure (in der Folge als TfH abgekürzt) liegt in ihrer extremen Selektivität, deren Ursache bisher nicht eindeutig geklärt ist (sie ist jedenfalls nicht allein auf Effekte der Elektronegativität reduzierbar, wie eigene Versuche mit Fluorphenylsilanen wie $\text{Si}_5\text{Ph}_8\text{F}_2$ [14] ergaben). Ohne auf weitere Einzelheiten näher einzugehen sei lediglich erwähnt, daß z.B. die Umsetzung von Si_3Ph_8 und $(\text{SiPh}_3)_2\text{SiH}_2$ [15], sowie von $\text{SiPh}_3\text{SiH}_2\text{SiH}_3$ [16] mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ die Synthese einer ganzen Reihe phenylierter Trisilane $\text{Si}_3\text{Ph}_n\text{H}_{8-n}$ erlaubt. Systematische Untersuchungen die Reaktivität gegenüber Silanen betreffend wurden vor allem von Uhlig [17–19], aber auch Matyjaszewski [20,21] durchgeführt.

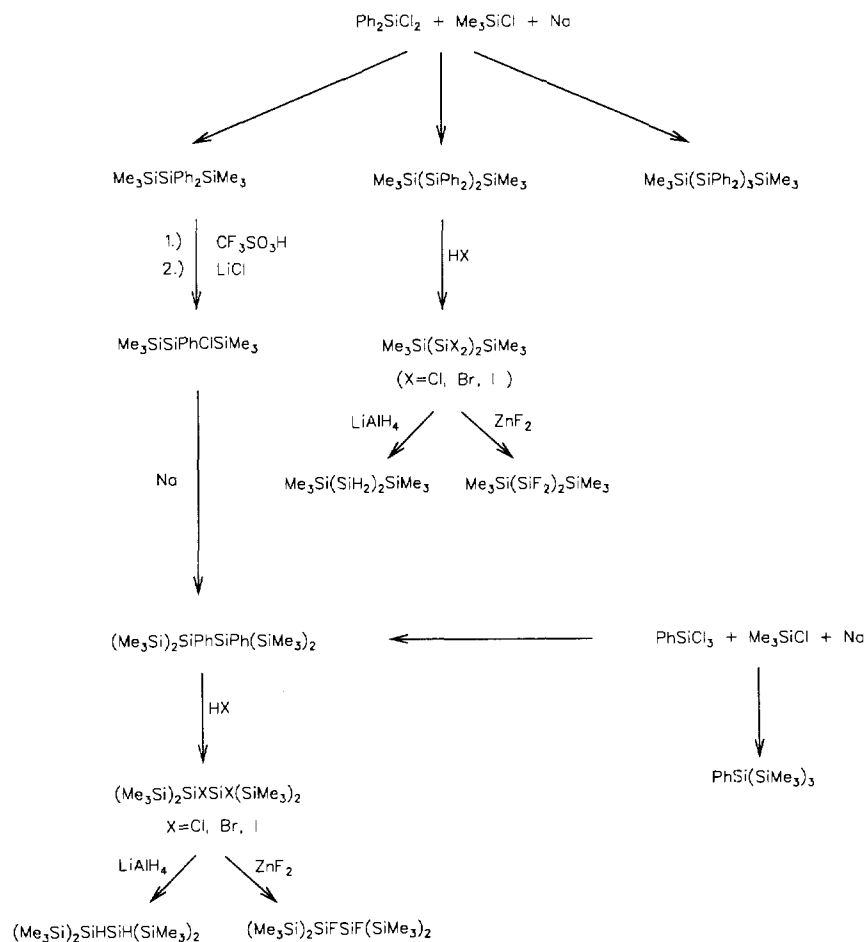
Methylgruppen werden, sofern noch Phenylsubstituenten im Molekül vorhanden sind, bei Umsetzungen mit TfH nicht beeinflusst. Methylphenylsilane $\text{Si}_n\text{Me}_m\text{Ph}_{2n+2-m}$ können daher selektiv funktionalisiert werden, aber auch der Aufbau größerer Si-Gerüste ist möglich. Der Synthese methylphenylsubstituierter Silane kommt daher außerordentliche Bedeutung zu, stellt sie doch einen ersten, entscheidenden Schritt zum Aufbau selektiv funktionalisierter methylierter Oligosi-

lane dar. Wir berichten in dieser Arbeit über die Synthesen und Eigenschaften funktioneller Tetrasilane und Hexasilane sowie über die Kristallstruktur von 1,1,1,4,4,4-Hexamethyl-2,2,3,3-tetraphenyl-n-tetrasilan.

2. Synthesen

Enthalogeniert man ein Gemisch aus Ph_2SiCl_2 und Me_3SiCl mit Na/K-Legierung in Xylol, so kann neben $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ [22] noch $\text{SiMe}_3\text{SiPh}_2\text{SiPh}_2\text{SiMe}_3$ und auch $\text{SiMe}_3\text{SiPh}_2\text{SiPh}_2\text{SiPh}_2\text{SiMe}_3$ erhalten werden. Die Ausbeuten variieren je nach dem Verhältnis Ph_2SiCl_2 zu Me_3SiCl , sie können für $\text{SiMe}_3\text{SiPh}_2\text{SiPh}_2\text{SiMe}_3$ immerhin auf bis zu 15% gesteigert werden.

$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ kann mit TfH quantitativ zu $\text{PhTfSi}(\text{SiMe}_3)_2$ und durch nachfolgende Reaktion mit Li zum Hexasilan $(\text{SiMe}_3)_2\text{SiPhSiPh}(\text{SiMe}_3)_2$, mit LiCl zu $\text{PhClSi}(\text{SiMe}_3)_2$ umgesetzt werden. Letzteres kann mit Natrium ebenfalls zum o.g. Hexasilan gekoppelt werden. Alle genannten Silane lassen sich mit TfH und nachfolgender Hydrierung oder durch Halogenierung



Schema 1. In dieser Arbeit beschriebene Tetrasilane und Hexasilane.

mit HX zu funktionellen Tetra- und Hexasilanen wie $\text{SiMe}_3\text{SiH}_2\text{SiH}_2\text{SiMe}_3$, $(\text{SiMe}_3)_2\text{SiHSiH}(\text{SiMe}_3)_2$, oder auch $\text{SiMe}_3\text{SiX}_2\text{SiX}_2\text{SiMe}_3$ und $(\text{SiMe}_3)_2\text{SiXSIX}(\text{SiMe}_3)_2$ umsetzen (X = F, Cl, Br, I).

Die Enthalogenierung eines Gemisches aus PhSiCl_3 und Me_3SiCl mit Na/K-Legierung führt nicht nur zu $\text{PhSi}(\text{SiMe}_3)_3$, das auch auf anderem Wege erhalten werden kann [23], sondern ebenfalls zum Hexasilan $(\text{SiMe}_3)_2\text{SiPhSiPh}(\text{SiMe}_3)_2$, so daß zwei Wege für die Synthese von funktionellen Silanen des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiXSIX}(\text{SiMe}_3)_2$ möglich sind. Im vorstehenden Schema 1 sind diese Reaktionsschritte nochmals zusammengefaßt.

3. Experimenteller Teil

3.1. Umsetzung eines Gemisches aus Ph_2SiCl_2 und Me_3SiCl mit Na / K-Legierung

Ein Gemisch aus 878.0 g (3.63 mol) Ph_2SiCl_2 und 583.0 g (10.4 mol) Me_3SiCl wird langsam zu 459.6 g Na/K-Legierung (bereitet aus 53.0 g (2.3 mol) Na und 406.5 g (10.4 mol) K), suspendiert in 2000 ml Xylol, zugetropft. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich dabei zum Rückfluß. Man rührt noch über Nacht, filtriert und fraktioniert den öligen Rückstand i.V., wobei vorerst drei Fraktionen gesammelt werden.

75–80 °C: enthält hauptsächlich tris(trimethylsilyl)substituierte Xylole;

120–130 °C: hauptsächlich $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$;

130–170 °C: $\text{SiMe}_3\text{SiPh}_2\text{SiPh}_2\text{SiMe}_3$, erstarrt in der Vorlage zu einer farblosen, kristallinen Masse.

Zur weiteren Reinigung wird $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ nochmals fraktioniert, man erhält schließlich 180 g (15%, bez. auf Ph_2SiCl_2) reines Trisilan. Die physikalischen Eigenschaften stimmen mit Literaturdaten [22] überein.

$\text{SiMe}_3\text{SiPh}_2\text{SiPh}_2\text{SiMe}_3$ wird aus n-Hexan umkristallisiert, die Ausbeute beträgt etwa 100 g (9.8%, bez. auf Cl_2SiPh_2).

Elementaranalyse gef.: C, 70.50; H, 7.53. $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{Si}_4$ (510.98) ber.: C, 70.52; H, 7.50%.

IR (Nujolverreibung, $< 1000\text{ cm}^{-1}$): 998 s, 840 vs, b, 733 vs, 696 vs, 680 sh, 623 s, 486 s, 469 s, 440 m, 426 s, 356 s, 268 s.

1,1,1,4,4,4-Hexamethyl-2,2,3,3-tetraphenyl-n-tetrasilan kann auch durch Triflatisierung von $\text{Ph}_3\text{SiSiMe}_3$ zu $\text{Ph}_2\text{TfSiSiMe}_3$ und nachfolgende Kopplung mit Lithium erhalten werden (siehe auch Sektion 3.3).

Der feste Destillationsrückstand wird in Heptan/Toluol (1:1) gelöst und über ein Faltenfilter filtriert. Nach längerem Stehen bei Raumtemperatur scheiden sich farblose Kristalle von $\text{Me}_3\text{SiSiPh}_2\text{SiPh}_2\text{SiPh}_2\text{SiMe}_3$ ab. Die Kristallisation wird beschleunigt, wenn für eine langsame Verdamp-

fung des Lösungsmittels gesorgt wird. Man erhält auf diese Weise etwa 35 g (4.5%, bez. auf Ph_2SiCl_2) $\text{Me}_3\text{Si}(\text{SiPh}_2)_3\text{SiMe}_3$, die Abtrennung aus dem Destillationsrückstand gelingt nicht vollständig.

Elementaranalyse gef.: C, 72.70; H, 7.37. $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{Si}_5$ (693.28) ber.: C, 72.76; H, 6.98%.

IR (Nujolverreibung, $< 1000\text{ cm}^{-1}$): 834 vs, 728 vs, 697 vs, 680 sh, 625 mw, 550 vw, 530 vw, 515 w, 491 m, 466 s, 424 ms, 377 ms, 332 ms, 267 w.

3.2. 2-Chlor-2-phenylhexamethyltrisilan

25.0 g (76.2 mmol) $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ werden in 200 ml Toluol gelöst und das Gemisch bei Raumtemperatur langsam tropfenweise mit 11.5 g (76.7 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ versetzt und mehrere h gerührt. Man entfernt anschließend das Toluol i.V. und setzt 200 ml Diethylether sowie $\approx 10\text{ g}$ (235.5 mmol) LiCl zu und rührt für weitere 48 h. Danach wird der Diethylether i.V. entfernt, 200 ml Petrolether zugegeben und von den entstandenen Salzen filtriert. Das nach dem Abziehen des Petrolethers verbleibende Öl wird im Vakuum fraktioniert. Man erhält 30 g (69%) des gewünschten Produktes in Form einer farblosen, öligen Flüssigkeit, $K_{p,0.05} = 70\text{--}74\text{ }^\circ\text{C}$.

Elementaranalyse gef.: C, 49.94; H, 8.24. $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{Si}_3\text{Cl}$ (287.02) ber.: C, 50.22; H, 8.08%.

IR (L, $< 1000\text{ cm}^{-1}$): 997 m, 905 sh, 843 vvs, b, 743 s, 732 s, 697 vs, 625 s, 574 m, 538 mw, 508 vs, 458 s, 440 sh, 308 s.

3.3. 1,1,1,4,4,4-Hexamethyl-2,3-diphenyl-2,3-bis(trimethylsilyl)-n-tetrasilan aus $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$

10.0 g (30.5 mmol) $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ werden in 40 ml Toluol gelöst, bei 0 °C tropfenweise mit 5.5 g (37.7 mmol) Trifluormethansulfonsäure $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ versetzt und während 4 h gerührt. Es bildet sich quantitativ $\text{PhTfSi}(\text{SiMe}_3)_2$ (Tf = OSO_2CF_3). Dann gibt man 15 ml THF sowie 0.4 g Li-Pulver zu und erhitzt für 12 h zum Rückfluß. Anschließend wird das Toluol/THF-Gemisch durch n-Hexan ersetzt. Man filtriert von den ungelösten Salzen, entfernt das Hexan i.V. und kristallisiert aus Ethanol. Man erhält etwa 6.3 g (80%) $[(\text{SiMe}_3)_2\text{SiPh}]_2$ in Form farbloser Kristalle.

Alternativ kann auch $\text{PhClSi}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Natrium in siedendem Toluol zum Hexasilan gekoppelt werden. Es entsteht dadurch in reinerer Form und kann leichter umkristallisiert werden, sodaß dieser Variante der Vorzug zu geben ist.

Elementaranalyse gef.: C, 57.09; H, 9.37. $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{Si}_6$ (503.15) ber.: C, 57.29; H, 9.22%.

IR (Nujolverreibung, $< 1000\text{ cm}^{-1}$): 998 m, 835 vs, b, 740 sh, 732 s, 699 s, 687 s, 624 s, 503 vw, 476 s, 457 m, 429 m, 357 m, 300 mw, 277 mw.

3.4. 1,1,1,4,4,4-Hexamethyl-2,2,3,3-tetraiod-n-tetrasilan

5.0 g (9.8 mmol) $\text{SiMe}_3\text{SiPh}_2\text{SiPh}_2\text{SiMe}_3$ werden in 20 ml Benzol gelöst und mit einer Spatelspitze AlCl_3 versetzt. Anschließend wird in mäßigem Strom trockener Iodwasserstoff eingeleitet, wobei sich das Reaktionsgemisch bis zum Rückfluß erwärmt. Nach dem Erkalten der Lösung werden überschüssiger Iodwasserstoff und das Lösungsmittel i.V. abgezogen und der kristalline Rückstand aus Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 6.2 g, 90% d. Th.

Elementaranalyse gef.: C, 9.91; H, 2.66. $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Si}_4\text{I}_4$ (710.17) ber.: C, 10.15; H, 2.55%.

IR (Nujolverreibung, $< 1000\text{ cm}^{-1}$): 842 vvs, 800 mw, 745 m, 722 m, 699 m, 670 w, 620 s, 466 mw, 451 mw, 377 vs, 330 w, 296 s.

3.5. 1,1,1,4,4,4-Hexamethyl-2,2,3,3-tetrabrom-n-tetrasilan

5.0 g (9.8 mmol) $\text{SiMe}_3\text{SiPh}_2\text{SiPh}_2\text{SiMe}_3$ werden in 20 ml C_6H_6 gelöst und in der zuvor beschriebenen Weise mit HBr umgesetzt. Der nach dem Abziehen aller flüchtigen Bestandteile zurückbleibende Kristallbrei wird aus n-Hexan umkristallisiert. Man erhält 4.34 g (85%) $[\text{SiMe}_3\text{SiBr}_2]_2$ in Form farbloser Kristalle.

Elementaranalyse gef.: C, 13.54; H, 3.42. $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Br}_4\text{Si}_4$ (522.19) ber.: C, 13.80; H, 3.45%.

IR (Nujolverreibung, $< 1000\text{ cm}^{-1}$): 842 vvs, 803 s, 781 ms, 745 s, 721 m, 700 s, 671 ms, 622 s, 546 w, 520 mw, 480 sh, 460 sh, 438 vs, 384 s, 345 sh, 336 vs, 269 m.

3.6. 1,1,1,4,4,4-Hexamethyl-2,2,3,3-tetrachlor-n-tetrasilan

5.0 g (9.8 mmol) $[\text{Ph}_2\text{SiSiMe}_3]_2$ werden wie beschrieben mit HCl/AlCl_3 umgesetzt und durch Vakuumdestillation gereinigt ($Kp_2 = 88\text{--}90^\circ\text{C}$). Man erhält etwa 2.5 g (74%) des Tetrasilans als farblose, ölige Flüssigkeit, die nach einiger Zeit in der Vorlage erstarrt.

Elementaranalyse gef.: C, 19.80; H, 4.92. $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{Si}_4$ (344.35) ber.: C, 20.93; H, 4.92%.

IR (L, $< 1000\text{ cm}^{-1}$): 835 vvs, 805 ms, 784 s, 745 s, 700 s, 675 ms, 622 s, 560 sh, 538 vs, 513 s, 479 m, 420 vw, 389 vs, 310 ms.

3.7. 1,1,1,4,4,4-Hexamethyl-2,2,3,3-tetrafluor-n-tetrasilan

3.1 g (3.0 mmol) getrocknetes ZnF_2 werden in 25 ml Diethylether suspendiert und bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung von 2.6 g (7.55 mmol) $\text{Me}_3\text{SiSiCl}_2\text{SiCl}_2\text{SiMe}_3$ in 30 ml Et_2O versetzt. Man rührt über Nacht, überprüft die Vollständigkeit der

Reaktion mittels IR und filtriert von den Salzen über eine Umkehrfritte. Anschließend wird fraktioniert. Man erhält 1.32 g (64%) $\text{Me}_3\text{SiSiF}_2\text{SiF}_2\text{SiMe}_3$ als klare, farblose Flüssigkeit, $Kp_5 = 50^\circ\text{C}$.

Elementaranalyse gef.: C, 25.72; H, 6.68. $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{F}_4\text{Si}_4$ (278.54) ber.: C, 25.87; H, 6.51%.

IR (L, $< 1000\text{ cm}^{-1}$): 959 mw, 900 s, 860 sh, 843 vvs, 819 vs, 802 vs, 744 ms, 724 m, 700 ms, 621 vs, 552 m, 506 s, 475 mw, 450 sh, 433 s, 350 sh, 333 s.

3.8. 1,1,1,4,4,4-Hexamethyl-n-tetrasilan

5.0 g (11.94 mmol) $\text{Me}_3\text{SiSiCl}_2\text{SiCl}_2\text{SiMe}_3$ werden in 100 ml Et_2O gelöst und unter Eiskühlung mit 10.9 ml (24 mmol) einer 2.2 M Lösung von LiAlH_4 in Diethylether versetzt. Man tropft das Reaktionsgemisch anschließend in 2 N Schwefelsäure, trennt die etherische Phase im Scheidetrichter und trocknet sie mit Na_2SO_4 . Danach entfernt man den Diethylether unter vermindertem Druck (300 mm Hg) bei Raumtemperatur. Man erhält 2.1 g (85%) $\text{Me}_3\text{SiSiH}_2\text{SiH}_2\text{SiMe}_3$ als klare, farblose Flüssigkeit. 1,1,1,4,4,4-Hexamethyl-n-tetrasilan beginnt sich bereits bei Temperaturen ab etwa 50°C zu zersetzen, sodaß eine destillative Reinigung bei Drucken unter 5 mm stattfinden sollte ($Kp_{24} = 74\text{--}77^\circ\text{C}$).

Elementaranalyse gef.: C, 35.20; H, 10.76. $\text{C}_6\text{H}_{22}\text{Si}_4$ (206.59) ber.: C, 34.88; H, 10.73%.

IR (L, bis auf $\nu\text{SiH} < 1000\text{ cm}^{-1}$): 2103 vs, 914 s, 838 vs,b, 751 s, 710 sh, 705 w,sh, 693 vs, 645 w,sh, 635 ms, 605 vs, 464 vw, 410 m, 331 w.

3.9. 1,1,1,4,4,4-Hexamethyl-2,3-diiod-2,3-bis(trimethylsilyl)-n-tetrasilan

Auf 3.0 g (9.15 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiPhSiPh}(\text{SiMe}_3)_2$ (Sektion 3.3) wird ein Überschuß Iodwasserstoff (etwa 15 g) aufkondensiert. Nach 8 h bei -30°C (Bombenrohr) wird überschüssiger HI sowie das gebildete Benzol i.V. entfernt. Der Rückstand besteht aus analysenreinem $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiHSi}(\text{SiMe}_3)_2$, das bei Bedarf durch Sublimation ($70^\circ\text{C}/0.05\text{ mbar}$) nochmals gereinigt werden kann. Alternativ kann die gewünschte Verbindung auch aus $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiHSi}(\text{SiMe}_3)_2$ erhalten werden. Hierzu löst man 3.0 g (9.15 mmol) des Silans in 20 ml n-Heptan, gibt etwa 5 g (12.7 mmol) Iodoform zu und erhitzt das Reaktionsgemisch für 4 h zum Rückfluß. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile i.V. abgezogen und der Rückstand gegebenenfalls sublimiert. Man erhält 3.9 g (90%) der gewünschten Verbindung in Form eines wachsartigen, farblosen Feststoffes. Die Verbindung kann auch aus n-Hexan umkristallisiert werden (-75°C).

Versuche, 1,2-Diiodtetrakis(trimethylsilyl)disilan aus der Triflatverbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiTfSiTf}(\text{SiMe}_3)_2$ mit LiI oder aus der Phenylverbindung mit HI/AlI_3 in benzolischer Lösung darzustellen erwiesen sich nicht als

erfolgreich. Stets bildeten sich Nebenprodukte in erheblichen Mengen, die sich weder durch Sublimation, Destillation oder Kristallisation entfernen ließen.

Elementaranalyse gef.: C, 24.27; H, 6.21. $C_{12}H_{36}Si_6I_2$ (602.76) ber.: C, 23.91; H, 6.02%.

IR (s, $< 1000\text{ cm}^{-1}$): 835 vvs,b, 741 ms, 692 vs, 623 vs, 401 m, 384 mw, 322 s, 287 s.

3.10. 1,1,1,4,4,4-Hexamethyl-2,3-dibrom-2,3-bis(trimethylsilyl)-n-tetrasilan

$(Me_3Si)_2SiBrSiBr(SiMe_3)_2$ kann nach denselben Methoden wie die vorstehend beschriebene Iodverbindung entweder in flüssigem Bromwasserstoff aus dem Phenylderivat oder mit CBr_4 aus $(Me_3Si)_2SiHSiH(SiMe_3)_2$ erhalten werden, die Ausbeuten sind wiederum quantitativ. Bei Bedarf kann durch Sublimation weiter gereinigt werden ($70^\circ\text{C}/0.05\text{ mbar}$). Wiederum entstehen erhebliche Mengen an nicht abtrennbaren Nebenprodukten, wenn mit $CF_3SO_3H/LiBr$ oder $HBr/AlBr_3$ gearbeitet wird.

Elementaranalyse gef.: C, 28.43; H, 7.27. $C_{12}H_{36}Si_6Br_2$ (508.76) ber.: C, 28.33; H, 7.13%.

IR (s, $< 1000\text{ cm}^{-1}$): 835 vvs,b, 740 s, 690 vs, 622 s, 506 mw, 446 m, 419 vs, 348 vs, 307 m.

3.11. 1,1,1,4,4,4-Hexamethyl-2,3-dichlor-2,3-bis(trimethylsilyl)-n-tetrasilan

Unter den in Sektion 3.9 bzw. Sektion 3.10 beschriebenen Bedingungen kann die gewünschte Verbindung in quantitativer Ausbeute mit flüssigem Chlorwasserstoff (72 h bei -30°C) als farbloser, wachartiger Feststoff erhalten und durch Sublimation ($70\text{--}80^\circ\text{C}/0.05\text{ mbar}$) oder fraktionierte Destillation ($120\text{--}130^\circ\text{C}/0.05\text{ mbar}$) gereinigt werden.

Elementaranalyse gef.: C, 34.45; H, 8.74. $C_{12}H_{36}Si_6Cl_2$ (419.84) ber.: C, 34.33; H, 8.64%.

IR (in CCl_4 , $< 1000\text{ cm}^{-1}$): 835 vvs, 755 vs, 692 vs, 624 vs, 501 m, 479 vs, 373 m, 295 m.

3.12. 1,1,1,4,4,4-Hexamethyl-2,3-difluor-2,3-bis(trimethylsilyl)-n-tetrasilan

4.0 g (7.86 mmol) $(Me_3Si)_2SiBrSiBr(SiMe_3)_2$ werden in 30 ml Diethylether gelöst und mit einem Überschuß ZnF_2 ($\approx 5\text{ g}$) versetzt. Man rührt das Reaktionsgemisch während 48 h, dekantiert sodann von den Salzen und zieht den Diethylether i.V. zur Gänze ab. Der Rückstand wird mit 20 ml n-Hexan aufgenommen und nochmals dekantiert, um alle Reste von ZnF_2 zu entfernen. Schließlich fraktioniert man i.V. und erhält etwa 2 g (66%) der gewünschten Verbindung als klare, farblose Flüssigkeit, $Kp_{0,05} = 90\text{--}95^\circ\text{C}$.

Elementaranalyse gef.: C, 37.20; H, 9.28. $C_{12}H_{36}Si_6F_2$ (386.92) ber.: C, 37.25; H, 9.38%.

IR (L, $< 1000\text{ cm}^{-1}$): 835 vvs,b, 765 vs, 755 sh, 735 s, 680 vs, 627 vs, 468 m, 385 m, 320 mw.

3.13. 1,1,1,4,4,4-Hexamethyl-2,3-bis(trimethylsilyl)-n-tetrasilan

9.4 g (22.39 mmol) $(Me_3Si)_2SiClSiCl(SiMe_3)_2$ (Sektion 3.10) werden in 50 ml Et_2O gelöst und unter Eiskühlung langsam mit 10.7 ml (22.4 mmol) einer 2.1 M Lösung von $LiAlH_4$ in Diethylether versetzt. Man rührt über Nacht, tropft das Reaktionsgemisch unter Eiskühlung in 2N Schwefelsäure ein und trennt die organische Phase im Scheidetrichter. Die etherische Lösung wird mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der ölige Rückstand wird i.V. fraktioniert. Man erhält 6.7 g (85%) $(Me_3Si)_2SiHSiH(SiMe_3)_2$ als hochviskose, farblose Flüssigkeit, $Kp_{0,05} = 92\text{--}95^\circ\text{C}$.

Elementaranalyse gef.: C, 41.30; H, 10.75. $C_{12}H_{38}Si_6$ (350.95) ber.: C, 41.07; H, 10.91%.

IR (L, bis auf $\nu_{SiH} < 1000\text{ cm}^{-1}$): 2060 sh, 2044 vs, 912 w, 835 vvs,b, 751 ms, 689 s, 675 sh, 651 w, 611 vs, 580 sh, 525 w, 514 vw, 495 w, 475 m, 440 m, 385 ms, 335 w.

3.14. Umsetzung eines Gemisches aus $PhSiCl_3$ und Me_3SiCl mit Na / K-Legierung

Ein Gemisch aus 488.2 g (2.31 mol) $PhSiCl_3$ und 626.6 g (5.78 mol) Me_3SiCl wird langsam zu 459.6 g Na/K-Legierung (aus 53.0 g Na und 406.6 g K), suspendiert in 2000 ml Xylol, zugetropft. Wie unter Sektion 3.1 beschrieben, erhitzt sich das Reaktionsgemisch dabei zum Rückfluß. Nach Aufarbeiten analog zu Sektion 3.1 und Destillation erhält man wiederum drei Fraktionen.

I $85^\circ\text{C}/0.05\text{ mm}$: $PhSi(SiMe_3)_3$

II $110^\circ\text{C}/0.05\text{ mm}$: Silylierte Xylole, Isomerengemisch

III $135\text{--}145^\circ\text{C}/0.05\text{ mm}$: enthält hauptsächlich $(Me_3Si)_2SiPhSiPh(SiMe_3)_2$

Fraktion I besteht aus reinem $PhSi(SiMe_3)_3$ (Ausbeute etwa 150 g), Fraktion II enthält das Trisilan $SiMe_3SiPhXylSiMe_3$ (Xyl = Dimethylphenyl), das durch Silylierung des Lösungsmittels entstanden ist. Naturgemäß handelt es sich um ein Isomerengemisch. Fraktion III schließlich besteht zum Großteil aus dem Hexasilan $(Me_3Si)_2SiPhSiPh(SiMe_3)_2$, das durch das Tetrasilan $Me_3SiSiPhXylSiPhXylSiMe_3$ (wiederum durch Silylierung von Xylol entstanden) verunreinigt ist. Offenbar wird Xylol schneller durch $PhSiCl_3$ als durch Me_3SiCl silyliert, da wir keine trimethylsilylsub-

Tabelle 2

Ausgewählte Parameter der Röntgenkristallstrukturanalyse von $\text{Me}_3\text{SiSiPh}_2\text{SiPh}_2\text{SiMe}_3$

Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{Si}_4$
Molmasse [g mol^{-1}]	510.96
Kristallfarbe	farblos
Kristallgröße [mm^3]	$0.21 \times 0.17 \times 0.11$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	1020.3(1)
b [Å]	1048.6(1)
c [Å]	1456.3(2)
α [$^\circ$]	89.56(1)
β [$^\circ$]	82.65(1)
γ [$^\circ$]	85.05(1)
V [$\times 10^3 \text{ pm}^3$]	1539.4(4)
Z	2
$F(000)$ [e]	548
Dichte [g cm^{-3}]	1.102
Lin. Absorptionskoeffizient ($\text{Mo K}\alpha$) [mm^{-1}]	0.209
Diffraktometer	Stoe, STADI 4
Wellenlänge [pm]	71.073
Meßtemperatur [K]	293(2)
Reflexzahl: Gesamt/Symmetrieunabh.	4367 ($1.41^\circ \leq \theta \leq 22.98^\circ$)/4282
beob. ($I > 2\sigma(I)$)	1953
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Full-Matrix-Least-Squares auf F^2
Lokalisierung der H-Atome	nach geometrischen Gesichtspunkten
Verfeinerte Parameter	325 (Nicht H: anisotrop, H: Reitermodell)
R_1 ($I > 2\sigma(I)/wR_2$) (alle Daten)	0.0662/0.1828
Restelektronendichte [e Å^{-2}]	-0.28/+0.93
Computerprogramme	SHELXS-86 [32], SHELXL-93 [33], XP/PC [34]

Tabelle 3

Wichtige Bindungslängen [pm] und Winkel [$^\circ$] für die beiden symmetrieunabhängigen Tetrasilanmoleküle $\text{Me}_3\text{SiSiPh}_2\text{SiPh}_2\text{SiMe}_3$ (1 und 2) in der Elementarzelle

Bindungslänge/Winkel	Molekül 1	Molekül 2
Si1–Si1a	236.2(3)	237.1(3)
Si1–Si2	235.9(3)	236.4(3)
Si1a–Si1–Si2	112.1(1)	112.5(1)
Si2a–Si1a–Si1–Si2	180.0	180.0
Si1–C1	190.4(6)	188.8(6)
Si1–C7	190.0(6)	189.6(6)
Si2–C13	186.5(7)	186.7(8)
Si2–C14	185.4(7)	186.8(7)
Si2–C15	187.0(7)	187.4(7)
C1–Si1–C7	107.9(3)	108.5(3)
C1–Si1–Si2	111.2(2)	109.9(2)
C7–Si1–Si2	107.0(2)	107.9(2)
C1–Si1–Si1a	109.6(2)	109.7(2)
C7–Si1–Si1a	109.0(2)	108.3(2)

Abb. 1 zeigt die ORTEP-Darstellung eines der beiden Moleküle sowie die Projektion der Kristallstruktur entlang der kristallographischen z -Achse. Die Siliciumkette weist auf Grund der Punktsymmetrie des Moleküls perfekte trans-Anordnung auf (Torsionswinkel $\text{Si2–Si1–Si1a–Si2a} = 180^\circ$), sowohl die Phenyl-als auch die SiMe_3 -Endgruppen sind gegenüber der höchstsymmetrischen Anordnung (Punktgruppe C_{2h}) verdreht. Die Si–Si-Atomabstände $\text{Ph}_2\text{Si–SiPh}_2$ (236.6(6) pm über 1 und 2 gemittelt) und $\text{Ph}_2\text{Si–SiMe}_3$ (236.2(4) pm) sind innerhalb der Standardabweichungen gleich (Tabelle 3) und liegen im Bereich der entsprechenden Abstände von Si_3Ph_8 (239.4 pm [26]), $\text{HOPh}_2\text{Si}(\text{SiPh}_2)_2\text{SiPh}_2\text{OH}$ (237.3 und 236.9 pm [27]) bzw. $\text{ClPh}_2\text{Si}(\text{SiPh}_2)_2\text{SiPh}_2\text{Cl}$ (237.4 und 238.9 pm

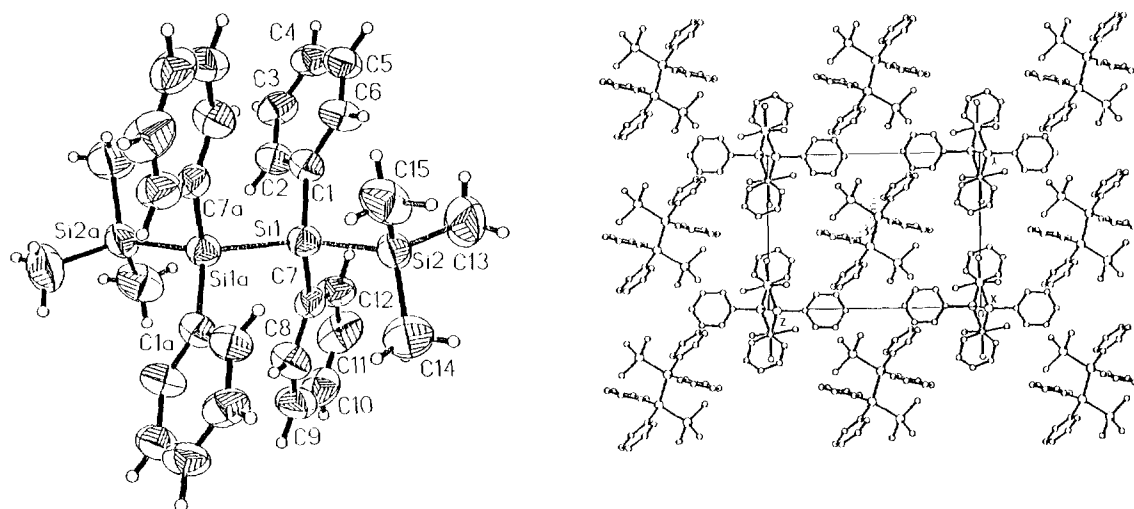


Abb. 1. ORTEP-Darstellung (links) eines der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle $\text{Me}_3\text{SiSiPh}_2\text{SiPh}_2\text{SiMe}_3$ (Thermoellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit, mit 'a' bezeichnete Atome werden über ein Inversionszentrum generiert) sowie Projektion der Kristallstruktur entlang der kristallographischen z -Achse (rechts, H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

[28]) und unter denen im 1,1,1,4,4,4-Hexamethyl-2,2,3,3-tetrakis[(2-dimethylaminomethyl)phenyl]-n-tetrasilan bei 153 K (241.3 pm für $\text{Ar}_2\text{Si}-\text{SiAr}_2$ und 241.0 bzw. 240.1 pm für $\text{Ar}_2\text{Si}-\text{SiMe}_3$ [29]).

Anders als bei $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{SiMe}_2$ [30] sind für das Tetrasilan doch Unterschiede zwischen den Si-C(Phenyl)- und den Si-C(Methyl)-Bindungslängen erkennbar (Tabelle 3), ihre Mittelwerte betragen 189.7(7) bzw. 186.7(7) pm und entsprechen damit in der Tendenz denen in der Dimethylaminomethylsubstituierten Verbindung (191.6 bzw. 188.5 pm [29]).

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen z.B. an $\text{Me}_3\text{SiSiPh}_3$ [31] dagegen zeigen, daß die SiC-Valenzkraftkonstanten von Phenylgruppen größer sind als jene von Methylgruppen. Der relativ kleine SiSiSi-Winkel von 112° (Si_3Ph_8 : 121.7° ; $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{SiMe}_2$: 120.75°) belegt deutlich, daß die sterischen Wechselwirkungen, auch im Vergleich zu $\text{Si}_4\text{Ph}_8(\text{OH})_2$ (113.4° [27]), merklich verringert sind. Dies äußert sich auch darin, daß alle SiSiC- und CSiC-Winkel nahe beim idealen Tetraederwinkel liegen. Die Anordnung der Moleküle im Kristall weist auf keine außergewöhnlichen zwischenmolekularen Wechselwirkungen hin.

Dank

Einer der Autoren (Karla Schenzel) dankt der Deutschen Akademie der Naturforscher-Leopoldina für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen ihres Förderprogrammes.

Die röntgenographischen Untersuchungen wurden vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Robert Zink und Karl Hassler danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für die Unterstützung dieser Arbeit mit Personal- und Sachmittel im Rahmen des Projektes P 10283-CHE.

Literaturverzeichnis

- [1] G. Fritz, D. Kummer, Ber. 94 (1961) 1143.
 [2] E. Hengge, G. Bauer, E. Brandstätter, G. Kollmann, Monatsh. Chem. 106 (1975) 887.

- [3] E. Hengge, G. Bauer, H. Marketz, Z. Anorg. Allg. Chem. 394 (1972) 93.
 [4] E. Hengge, D. Kovar, Z. Anorg. Allg. Chem. 458 (1979) 163.
 [5] E. Hengge, G. Bauer, Monatsh. Chem. 106 (1975) 503.
 [6] E. Hengge, D. Kovar, Angew. Chem. 93 (1981) 698.
 [7] K. Hassler, M. Pöschl, J. Organomet. Chem. 398 (1990) 225.
 [8] K. Hassler, G. Bauer, J. Organomet. Chem. 460 (1993) 149.
 [9] U. Katzenbeisser, K. Hassler, in Organosilicon Chemistry, From Molecules to Materials, VCH, Weinheim, 1994.
 [10] K. Hassler, G. Bauer, Spectrochim. Acta 43A (1987) 1325.
 [11] K. Schenzel, K. Hassler, Spectrochim. Acta 50A (1994) 127.
 [12] K. Hassler, R. Neuböck, Spectrochim. Acta 49A (1993) 95.
 [13] K. Hassler, K. Schenzel, in Vorbereitung.
 [14] U. Pöschl, H. Siegl, K. Hassler, J. Organomet. Chem. 506 (1996) 93.
 [15] K. Hassler, U. Katzenbeisser, B. Reiter, J. Organomet. Chem. 479 (1994) 193.
 [16] W. Köll, K. Hassler, J. Organomet. Chem., im Druck.
 [17] W. Uhlig, Chem. Ber. 125 (1992) 47.
 [18] W. Uhlig, A. Tzschach, J. Organomet. Chem. 378 (1989) C1.
 [19] W. Uhlig, Z. Anorg. Allg. Chem. 601 (1991) 125.
 [20] J. Chrusziel, M. Cypryk, E. Fossum, K. Matyjaszewski, Organometallics 11 (1992) 3257.
 [21] K. Matyjaszewski, Y.L. Chen, J. Organomet. Chem. 340 (1988) 7.
 [22] N. Duffaut, J. Donogues, R. Callas, C.R. Acad. Sci. Paris 987 (1969) C268.
 [23] H. Gilman, W.H. Atwell, P.K. Sen, C.L. Smith, J. Organomet. Chem. 4 (1965) 163.
 [24] K. Hassler, unpubliziert.
 [25] H. Marsmann, ^{29}Si -NMR spectroscopic results, in NMR-Basic Principles and Progress, vol. 17, Springer, Berlin, 1981.
 [26] M. Charisse, M. Mathes, D. Simon, M. Dräger, J. Organomet. Chem. 445 (1993) 39.
 [27] L. Parkanyi, H. Stüger, E. Hengge, J. Organomet. Chem. 333 (1987) 187.
 [28] V.V. Korshat, Yu.E. Ovchinnikov, V.V. Dement'ev, V.E. Shklover, Yu.T. Struchkov, T.M. Frunze, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 293 (1987) 140.
 [29] J. Belzner, N. Detomi, H. Ihmels, M. Noltemeyer, Angew. Chem. 106 (1994) 1949.
 [30] U. Baumeister, K. Schenzel, K. Hassler, J. Organomet. Chem. 503 (1995) 93.
 [31] F. Höfler, Monatsh. Chem. 107 (1976) 893.
 [32] G.M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for the Solution of Crystal Structures, University Göttingen, Germany, 1986.
 [33] G.M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for the Refinement of Crystal Structures, University Göttingen, Germany, 1993.
 [34] XP/PC, Molecular Graphics Program Package for Display and Analysis of Stereochemical Data, Vers. 4.2 for MS-DOS, Siemens Analytical X-ray4 Instruments, Inc., Madison, WI, USA, 1990.