

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON HETEROCYCLISCHEN SILANEN DES TYPUS Si_4X MIT $\text{X} = \text{B}, \text{N}, \text{O}$

EDWIN HENGGE und DIETER WOLFER

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz (Österreich)

(Eingegangen den 5. Juli 1973)

Summary

Five-membered heterocycles $\text{Si}_4\text{Ph}_8\text{X}$ with $\text{X} = \text{B-NMe}_2, \text{N-Me}, \text{N-Et}$ and O were prepared and characterised with ^1H NMR, UV, far IR and Raman spectra. The problem of electron delocalisation in these ring systems containing an electron excess (N) or an electron deficit (B), respectively, is discussed. These measurements suggest that there is no delocalisation.

Zusammenfassung

Es wird über die Darstellung fünfgliedriger Heterocyclen $\text{Si}_4\text{Ph}_8\text{X}$ mit $\text{X} = \text{B-NMe}_2, \text{N-Me}, \text{N-Et}$ und O berichtet und mittels $^1\text{H-NMR}$ -, UV-, UR- und Ramanspektren die Frage diskutiert, ob in solchen heterocyclischen Ring-systemen Elektronendelokalisationen mit Hilfe des im Ring vorhandenen Elektronenüberschusses (N) oder Elektronenmangels (B) auftreten. Auf Grund der Ergebnisse muss diese Frage verneint werden.

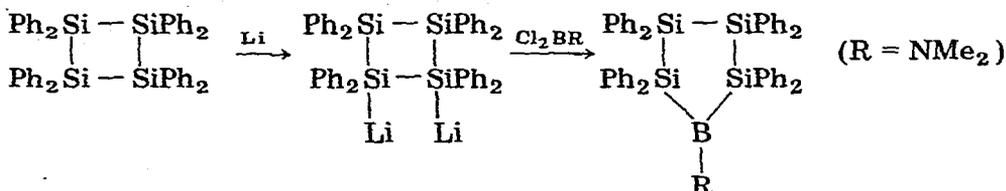
Im Rahmen von Untersuchungen über cyclische Silane [1] ergab sich die Vermutung, dass zusätzliche Bindungseffekte in diesen cyclischen Silanen vorhanden sind, wenn zusätzliche Elektronen zur Verfügung gestellt werden. Dies wird erhellt einerseits durch die Tatsache, dass die Aufnahme eines Elektrons zu paramagnetischen Radikalanionen führt [2], andererseits durch das Auftreten von Farben bei polycyclischen Verbindungen, wenn über $d_\pi-p_\pi$ -Effekte aus Substituenten Elektronen dem Si-Ring zur Verfügung gestellt werden [3].

Es liegt die Frage nahe, ob solche Delokalisationseffekte auch in cyclischen Silanen mit einem Heteroatom zu beobachten sind. Der Effekt könnte sowohl bei einem Elektronenüberschuss, wie auch bei Elektronenmangel, verursacht durch das Heteroatom, auftreten. Zur Beantwortung dieser Frage sind heterocyclische Silane mit Heteroatomen der 3. und 5. Hauptgruppen darzustellen und spektroskopisch zu untersuchen. Aus Gründen der Stabilität und der möglichst grossen Spannungsfreiheit ist dabei dem fünfgliedrigen Cyclus der Vorzug zu geben.

Heterocyclische Silane mit Elementen der 3. Hauptgruppe waren bis jetzt überhaupt nicht bekannt, während heterocyclische Silane der genannten Art mit Elementen der 5. Hauptgruppe vor längerer Zeit von uns untersucht worden sind [4].

Es sollte daher versucht werden, einen fünfgliedrigen Heterocyclus mit Bor als Heteroatom zu synthetisieren und diesen mit dem N-Heterocyclus Si_4N zu vergleichen, der bei dieser Gelegenheit neu dargestellt werden musste, was die willkommene Gelegenheit bot, die ältere Arbeit mit modernen spektroskopischen Methoden zu überprüfen.

Zur Synthese des B-Heterocyclus erschien die Öffnung des Oktaphenylcyclotetrasilans mit Lithium und Kopplung mit einem Organodihalogenoboran der geeignetste Weg:



Der erste Schritt dieser Synthese, die Spaltung des Isocyclus mit Lithium ist seit langem bekannt [5]. Er gelingt gut nur beim perphenylierten Cyclotetrasilan, während das alkylierte Derivat sehr instabil ist [6,7]. Auch beim perphenylierten Derivat war es jedoch bisher nicht möglich, die Dilithiumverbindung zu isolieren; die hergestellte Lösung wurde direkt weiterverarbeitet. Obwohl durch eine spezielle Doppeltitration [8] der Gehalt an metallorganischer Verbindung festgestellt werden kann, sind in einer solchen Lösung immer auch kürzerkettige Abbauprodukte enthalten (Dilithium-di- und-trisilane), die die weiteren Syntheseschritte erschweren.

Wir versuchten daher, Dilithium-octaphenyltetrasilan in Substanz zu isolieren. Da Versuche, die Spaltung statt in dem üblichen Lösungsmittel THF in Toluol, Benzol, Cyclohexan, n-Hexan und n-Pentan durchzuführen, fehl-schlugen, lag der Schluss nahe, dass Dilithium-octaphenyltetrasilan nur als THF-Addukt existent ist. Ähnlich wie in THF erfolgt auch die Reaktion in Äthylenglycoldimethyläther, wobei offensichtlich ebenfalls eine Adduktbildung auftritt.

Isolierungsversuche durch einfaches Abziehen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck ergaben lediglich ein polymeres Harz. Führt man dagegen die Spaltungsreaktion in extrem geringem Lösungsmittelvolumen durch, so bildet sich bei tiefer Temperatur gegen Ende der Reaktion ein gelbroter, kristalliner Niederschlag, der sich als 1,4-Dilithium-octaphenyl-tetrasilan-2 THF-Addukt (I) erweist. Die Verbindung ist intensiv gelb gefärbt, fluoresziert und entfärbt sich an Luft sehr rasch, wobei intensiver THF-Geruch auftritt. (I) ist nicht sublimierbar, sondern zersetzt sich bei etwa 150° . Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet sich das THF-Multipllett, leicht verschoben gegen freies THF. Die interne chemische Verschiebung beträgt 0.07 ppm im Vergleich zu THF, das Protonenverhältnis Phenyl zu THF (theor. 2.5) wurde mit 2.45 gefunden, womit die Adduktbildung 1/2 gezeigt ist.

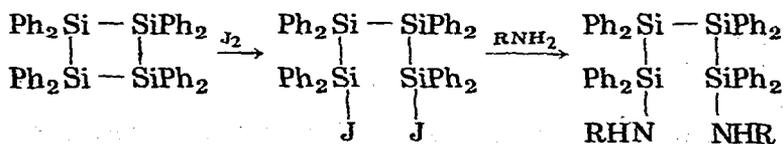
Mit (I) wurden die Ringschlussversuche mit Borhalogeniden durchgeführt.

Erste Versuche mit Phenyldichlorboran ergaben nur polymerartige Harze, bzw. Öle neben LiCl und einer kristallinen Substanz, die als Dekaphenylcyclopentasilan identifiziert werden konnte. Die Bildung des isocyclischen Fünfringes als stabilster isocyclischer Silanring aus anderen Ringgrößen ist nicht ungewöhnlich und wurde bei ähnlichen Reaktionen öfters beobachtet [6]. Aus einer Arbeit von Nöth [9] ist jedoch bekannt, dass stabile Silylborane nur dann entstehen, wenn das Bor-Atom elektronisch abgesättigt ist. Dies lässt sich durch Substitution mit Dimethylaminogruppen erreichen. So entsteht aus Bis(dimethylamino)chlorboran und Triphenylsilyllithium das erwartete Bis(dimethylamino)-triphenylsilylboran, während die entsprechende Reaktion mit Diphenylchlorboran nicht gelingt.

Ausgehend von diesen Überlegungen versuchten wir nun den Ringschluss mit Dimethylaminodichlorboran. Die Reaktion wurde bei niedrigerer Temperatur und grossem Lösungsmittelvolumen unter Vermeidung eines auch nur zeitweiligen Überschusses einer der Komponenten, also unter Ringschlussbedingungen durchgeführt und ergab neben etwas polymerem Material und dem isocyclischen Fünfring etwa 37% des gewünschten Produktes als farbloses kristallines, extrem hydrolyse- und sauerstoffempfindliches Pulver von ungewöhnlich niedriger Dichte. Bei Luftzutritt erfolgt Zersetzung unter intensivem Amingeruch. Die Löslichkeit ist in Aromaten etwa 10%, geringer als in Cyclohexan. In Pentan, Äther und CS₂ ist der Heterocyclus so gut wie unlöslich. Bor konnte nur qualitativ nachgewiesen werden, bzw. indirekt am ¹H-NMR-Spektrum über die Dimethylaminogruppen und deren Integralverhältnis, die quantitative Bestimmung scheiterte an dem zu geringen Bor-Gehalt neben hohem siliciumorganischem Anteil. Eine Bor-Kernresonanzmessung scheiterte an zu geringer Löslichkeit und zu kleiner Konzentration an Bor. Im IR-Spektrum sind alle erwarteten Banden vorhanden.

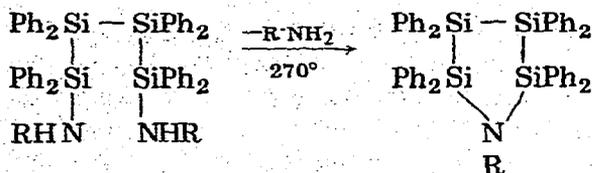
Interessant ist, dass die Synthese nur mit Dimethylamino-dichlorboran durchführbar ist. Im Phenylmethylamin-dichlorboran werden offensichtlich bereits durch die Phenylgruppe zuviel Elektronen abgezogen und die Kopplung gelingt nicht. Allerdings wäre auch eine sterische Hinderung denkbar.

Die Darstellung des N-Heterocyclus erfolgte in der schon beschriebenen Weise durch Aufspaltung von Octaphenylcyclotetrasilan mit Jod und Kopplung mit Alkylamin. Es wurde sowohl das bereits früher benützte Äthylamin wie auch Methylamin umgesetzt. Bei der Verfolgung der Reaktion mittels ¹H-NMR-Spektroskopie sieht man, dass eine bisher noch nicht beobachtete Zwischenstufe auftritt und der Ringschluss erst nach Erhitzen im Hochvakuum eintritt. Nach den jetzt vorliegenden Untersuchungen erfolgt die Reaktion in folgender Weise:



(III) R = Et

(IV) R = Me



(V) R = Et

(VI) R = Me

Das bisher unbekannte Zwischenprodukt 1,4-Bis(äthylamin)–octaphenyl–tetrasilan (III) konnte, wie das entsprechende Methylderivat (IV), dabei isoliert und identifiziert werden (spektroskopische Daten siehe experimenteller Teil).

(III) ist eine farblose feinkristalline Substanz, die bemerkenswert luft- und hydrolyse-unempfindlich ist. Auch nach 24 std. Schütteln mit Wasser zeigt sich noch keine Hydrolyse. (III) ist löslich in Aromaten, schlechter in Cyclohexan, fast unlöslich in Ather. (IV) ist (III) in den Eigenschaften weitgehend ähnlich.

Der zweite Reaktionsschritt, die Cyclisierung erfolgt bei 270° im Ölbad. 1-Äthyl-2,2,3,3,4,4,5,5-octaphenyl-1-azacyclopentasilan (V) und das entsprechende 1-Methylderivat (VI) schmelzen dabei erst und werden mit Abspaltung des Alkylamins wieder fest. Dadurch lässt sich die Ringschlussreaktion gut beobachten. Durch anschliessende Sublimation lassen sich die Substanzen reinigen*.

(V) und (VI) sind stark lichtbrechende farblose Kristalle, luft- und hydrolyseunempfindlich, die Löslichkeit in Aromaten ist geringer als die der kettenförmigen Verbindungen, in allen anderen Lösungsmitteln sind sie unlöslich.

Schliesslich wurde zur Ergänzung der Serie der Heterocyclen des Typs Si_4X noch der sauerstoffhaltige Ring (VII) dargestellt, der bereits von Kipping [10] und auch von Gilman [11] gefunden worden war. Er entsteht bei der Hydrolyse von 1,4-Dijod-octaphenyltetrasilan, wobei allerdings Luftausschluss erforderlich ist, um eine Oxidation zu elementarem Jod zu vermeiden. Um sicher zu gehen, dass es sich dabei wirklich um den in der Literatur beschriebenen Sauerstoff-Heterocyclen handelt und der Umsatz nicht etwa beim Diol stehengeblieben war, wurde ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit hoher Verstärkung über einen weiten Bereich auf beiden Seiten des Phenyl-Multipletts gefahren. Es konnte jedoch ausser dem Phenylprotonensignal kein weiteres gefunden werden. Gilman et al. [11] führen als spektroskopische Besonderheit die niedrige IR-Frequenz der Siloxan-Bande bei 955 cm^{-1} an. Wir finden diese Bande bei 988 cm^{-1} . Da derartige Schwingungen normalerweise bei $1010 - 1090\text{ cm}^{-1}$ gefunden werden, ist auch dies noch ein anomal tiefer Wert. (VII) erweist sich ähnlich wie (V) und (VI) gegenüber Luft und Hydrolyse als sehr stabil.

Diskussion der Spektren

UV-Spektren

Es ist sowohl von niedermolekularen [12] wie auch von hochmolekularen Verbindungen [3] bekannt, dass die Si–Si-Bindung als Chromophor wirken

* Die erforderliche hohe Temperatur zur Cyclisierung lässt vermuten, dass in der bereits zitierten Arbeit nicht der N-Heterocyclen, sondern die Kettenverbindung vorlag.

kann. In kettenförmigen methylsubstituierten Silanen tritt eine bathochrome Verschiebung mit steigender Kettenlänge auf, der Ersatz der Methylgruppen durch die Phenylgruppen bringt eine weitere bathochrome Verschiebung. Die UV-Maxima und die molaren Extinktionen der Heterocyclus sind in Tab. 1 aufgeführt.

TABELLE 1

| | λ_{\max} (nm) | ϵ |
|-----|-----------------------|------------|
| II | 330 | 1700 |
| | 256 | 35000 |
| V | 282 | 23000 |
| | 256 | 51000 |
| VI | 282 | 24000 |
| | 256 | 52000 |
| VII | 255 | 45000 |
| | 230 | 65000 |

Man erkennt durchwegs zwei Maxima, wovon sich das eine als weitgehend lagekonstant erweist. Lediglich der O-Heterocyclus VII zeigt möglicherweise eine Änderung, da die Zuordnung der Bande bei 255 nm als analoge Absorption zu 256 nm auf Grund der Lage der zweiten Bande fraglich ist. Interessant ist der Vergleich zu den isocyclischen Systemen, in denen beim 5-er Ring ebenfalls die lagekonstante Bande bei 251 nm auftritt (Tab. 2).

TABELLE 2

| Substanz | λ_{\max} (nm) | ϵ |
|----------------------------------|-----------------------|------------|
| Si ₄ Ph ₈ | 270 | 31000 |
| | 234 | 61000 |
| Si ₅ Ph ₁₀ | 251 | 57000 |
| | 230 | 68000 |
| Si ₆ Ph ₁₂ | 248 | 70000 |

TABELLE 3

| Substanz | λ_{\max} (nm) | ϵ |
|--|-----------------------|------------|
| I | 275 | 10000 |
| | 245 | 25000 |
| | 221 | 49000 |
| (SiPh ₂) ₄ J ₂ | 290 | 15000 |
| | 232 | 45000 |
| | 220 | 57000 |
| III | 284 | 20000 |
| | 262 | 22000 |
| | 224 | 48000 |
| IV | 284 | 19000 |
| | 262 | 21000 |
| | 215 | 55000 |

Dagegen zeigen die Kettenförmigen Tetrasilane durchwegs drei Absorptionsbanden (Tab. 3). Auch die hier auftretenden Verschiebungen lassen, ähnlich wie bei den Heterocyclus, eine stark bathochrome Verschiebung durch Elektronendelokalisation bei Heteroatomen mit freien Elektronenpaaren nicht erkennen.

¹H-NMR-Spektren

Die gefundenen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten geben ebenfalls keinen Hinweis auf irgendwelche Delokalisierungseffekte in den Heterocyclen und bewegen sich im Erwartungsbereich. Die einzelnen Daten sind im experimentellen Teil wiedergegeben.

Schwingungsspektren

Die Lage aller beobachteten Banden samt ihrer Zuordnung ist von den neu beschriebenen Substanzen in Tab. 4 zusammengefasst. Die grosse Zahl der auftretenden Phenylschwingungen, von denen allerdings die meisten lagekonstant sind, machen das Bild unübersichtlich und verdecken oftmals interessante Banden. Dies und Kopplungen mit anderen Schwingungen machen eine sinnvolle Diskussion der interessierenden Si—Si-Schwingung und der Si—X—Si-Schwingungen in Heterocyclen fast unmöglich. Einige anormal liegende Si—N—Si-Banden kommen durch Kopplung mit Si—Si-Banden zustande, so dass daraus keine besonderen Elektroneneffekte abgeleitet werden können.

Die substituenten- abhängigen Phenylschwingungen (Si—Ph) sind in allen Heterocyclen innerhalb von 15 cm^{-1} konstant, so dass auch hieraus kein besonderer Bindungsunterschied der Phenylgruppen an den Si-Atomen in den verschiedenen Heterocyclen erkennbar ist.

Es ergibt sich somit als Ergebnis der ursprünglich gestellten Frage, ob in heterocyclischen Silanen besondere Elektronen-Delokalisierungserscheinungen auftreten, dass aus UV-, NMR-, IR- und Raman-Spektren dafür keine Hinweise zu erkennen sind. Allerdings treten für die in Frage kommenden Heterocyclen mit N und O stark langwellig verschobene $\nu_{as}(\text{Si—X—Si})$ -Banden auf, die aber auch aus der verstärkten Winkelung im Ring erklärbar wären. Bemerkenswert erscheint die hohe hydrolytische Stabilität der Si—N-Bindung, die allerdings auch sterisch durch Abschirmung durch die Phenylgruppen erklärbar wäre.

Experimenteller Teil

Alle durchgeführten Operationen erfolgten unter Schutzgas (N_2) und Feuchtigkeitsausschluss, bei Verwendung von metallischem Li unter Argon. Alle Lösungsmittel waren wasserfrei und im N_2 -Strom destilliert.

1,4-Dilithium-octaphenyltetrasilan (I)

In einem in heissem Zustand mit Argon gespülten 500 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Überdruckventil wird eine Mischung von 1.25 g Lithiumspänen mit 65.6 g absolut trockenem Octaphenylcyclotetrasilan und 50 ml THF abs. (frisch von LiAlH_4 abdestilliert) unter kräftigem Rühren schnell bis zum Sieden erhitzt. Bei Erreichen der Siedetemperatur tauscht man den mit einer Heizplatte versehenen Magnetrührer sofort gegen einen mit kalter Heizplatte aus. Während des Abkühlens beginnt innerhalb von ca. 10 min. die Spaltung. Dies ist ersichtlich an der Orangefärbung, manchmal auch an einer vorherigen Grüngelbfärbung des Reaktionsgemisches. Nach Auftreten der Farbe verdünnt man mit 60 ml absolut wasserfreiem THF, nach 12 Stunden mit weiteren 150 ml. Die Lösung ist jetzt tief dunkelrot. Nach insgesamt 24 Stunden Reaktionsdauer ist fast alles gelöst. Die nun extrem sauerstoff- und

hydrolyseempfindliche Lösung wird sodann unter Stickstoff in einer mit demselben Schutzgas gespülten Frittenapparatur von etwaigen Lithiumresten und einem kleinen Rückstand, der aus höheren linearen Polymeren besteht, abgetrennt und direkt in einen graduierten Tropftrichter eingefüllt. Die Ausbeute bzw. der Gehalt der Lösung an Silyllithium wird durch eine Doppeltitration [8] bestimmt. Die Ausbeute an (I) beträgt max. 91% d. Theorie.

Der gleichzeitig kontrollierte Gehalt an freiem LiOH sollte bei sorgfältigem Arbeiten und genügend absolutiertem Lösungsmittel unter 1% liegen.

Zur Isolierung von (I) als reine Substanz wird die oben geschilderte Reaktion in sehr kleinem Lösungsmittelvolumen durchgeführt. Bei 5° bildet sich gegen Ende der Reaktion ein gelbroter, kristalliner Niederschlag, der aus Cyclohexan/Pentan mehrmals umkristallisiert und im Vakuum bei 80° getrocknet wurde.

Gelbrote Kristalle, Fp.: 119 - 123°. Anal.: Gef.: C, 76.60, H, 6.13; Li, 1.46; Si, 13.70, Mol. Gew. 863. $C_{48}H_{40}Li_2Si_4 \cdot C_8H_{16}O_2$ ber.: C, 75.80; H, 6.36; Li, 1.56; Si, 12.66%; Mol. Gew. 887.29.

¹H-NMR: Phenylmultiplett τ 2.08 - 3.25 ppm (Lösungsmittel C_6D_6 , TMS als innerer Standard, 60 MHz); Multiplett bei τ 8.78, CH_2-CH_2 (reines THF: 8.47 ppm); Multiplett bei τ 6.68, $O-CH_2$ (reines THF: 6.44 ppm); Integralverh. der beiden letzten Multipletts 1/1; Ph/THF-Protonen 1/2.45 (theor. 1/2.5); Änderung der internen chemischen Verschiebung durch die Adduktbildung: 0.07 ppm.

UR: 380 w (Ph), 3060 w (Ph), 3039 vw (Ph), 1565 w (Ph), 1480 s-m (Ph), 1418 s-m (Ph), 1295 w (Ph), 1255 w (Ph), 1182 w (Ph), 1150 vw (Ph), 1098 s (Ph), 1070 m-s ($\nu(CO)$), 1060 s ($\nu(CO)$), 1030 s-m (Ph), 1000 m (Ph), 910 m (Ph), 820 m-w (Ph), 784 m (Ph, $\nu_s(SiC_2)$), 725 s (Ph), 685 s (Ph), 549 s-m ($\nu(SiSi)$), 520 ($\nu(SiSi)$), 484 m (Ph, $\nu_{as}(SiC_2)$), 478 s (Ph, $\nu_{as}(SiC_2)$), 421 m-w (Ph, t'), 388 w (Ph, t), 381 w (Ph, t) 328 w ($\nu(SiPh_2)$), 305 m ($\nu(SiPh_2)$).

Ra.: keine Aufnahmemöglichkeit wegen starker Fluoreszenz.

Darstellung von 1-Dimethylamino-octaphenyl-1-bora-cyclopentasilan

Die Apparatur besteht aus einem 2 l Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Rückflusskühler mit Überdruckventil, sowie 2 Tropftrichtern. Bei dieser Reaktion ist ein sorgfältiges Arbeiten unter Schutzgas wegen der überaus hohen Hydrolyseanfälligkeit des Reaktionsproduktes besonders wichtig. 44 mMol Dilithium-octaphenyltetrasilan gelöst in 180 ml THF abs., sowie 44 mMol (6.5 g) Dimethylaminodichlorboran gelöst in 250 ml Benzol abs. werden gleichzeitig aus 2 Tropftrichtern im Verlauf von 3 Stunden zu 1000 ml vorgelegtem abs. Benzol bei 5.5°C unter schnellem Rühren zugegeben. Danach wird die Kühlung entfernt und bis zum Erreichen der Raumtemperatur weitergerührt. Das entstandene LiCl wird abfiltriert (93%iger Umsatz). Die benzolische Lösung wird am Rotavapor eingeeengt (bis auf ca. 100 ml) und das Rohprodukt durch Zusatz von 200 ml Cyclohexan abs. bei 5°C ausgefällt.

Ausbeute: 12.4 g (37% d. Theorie). Nach 6-maligem Umkristallisieren aus Cyclohexan abs. bis zum Erreichen eines konstanten Schmelzpunktes erhält man 8.9 g (26% d. Theorie) einer reinweissen, feinkristallinen Substanz von ungewöhnlich niedriger Dichte. 1-Dimethylamino-octaphenyl-1-boracyclopentasilan ist extrem sauerstoff- und hydrolyseempfindlich. Fp.: 261 - 263°.

Anal.: C, 75.17; H, 5.95; N, 1.70; Si, 14.63; Mol.Gew. 792. $C_{50}H_{46}BNSi_4$
ber.: C, 76.59; H, 5.91; N, 1.78; Si, 14.33%; Mol.Gew. 784.

¹H-NMR: Phenylmultipllett bei τ 2.17 - 3.16 ppm, Dimethylaminogruppe:
Singulett bei 7.08 ppm Integralverh. 1/6.9 (theor. 1/6.7)

UR: 3065 m (Ph), 3040 w (Ph), 1582 w (Ph), 1480 m (Ph, $\delta(CH_3)$), 1423 s (Ph), 1392 m ($\nu(BN)$), 1255 w (Ph), 1185 vw (Ph), 1170 w, 1150 w (Ph), 1133 vw ($\nu_{as}(NC_2)$), 1090 s (Ph), 1067 vw ($\rho(CH_3)$), 1030 w (Ph), 1000 m-w (Ph), 869 w ($\nu_s(NC_2)$), 755 w ($\nu_{as}(SiBSi)$), 730 s (Ph, $\nu_s(SiC_2)$), 692 s (Ph), 546 w ($\nu(SiSi)$), 532 sh ($\nu(SiSi)$), 480 s (Ph, $\nu_{as}(SiC_2)$), 467 s-m (Ph, $\nu_{as}(SiC_2)$), 427 s-m (Ph, t'), 372 w ($\delta_{as}(NC_2)$), 347 m, 345 s, 317 sh ($\delta_s(NC_2)$).

Ra.: 1586 s (Ph), 1567 w (Ph), 1445 vw (Ph, $\delta(CH_3)$), 1430 vw (Ph), 1394 w ($\nu(BN)$), 1192 w (Ph), 1159 w (Ph, $\nu_{as}(NC_2)$), 1094 m (Ph) 1031 s-m (Ph), 1002 s (Ph), 867 vw ($\nu_s(NC_2)$), 740 m-s ($\nu_{as}(SiBSi)$), 728 m-w (Ph, $\nu_s(SiC_2)$), 708 m-w (Ph), 622 m (Ph), 541 s ($\nu(SiSi)$), 514 w ($\nu(SiSi)$), 373 vw ($\delta_{as}(NC_2)$), 320 w ($\delta_s(NC_2)$), 233 m-w ($\delta(SiCC)$), 218 m ($\delta(SiCC)$), 192 m, 170 s-m ($\delta(SiPh_2)$).

1,4-Dijod-octaphenyltetrasilan

In einem mit Rückflusskühler mit Überdruckventil, KPG-Rührer und Tropftrichter versehenen 2 l Dreihalskolben, der vorher mit Stickstoff gespült wurde, werden 28 g Octaphenylcyclotetrasilan in 1 l, direkt in den Reaktionskolben eindestilliertem abs. Benzol, suspendiert. Unter heftigem Rühren dieser Suspension wird nun aus dem Tropftrichter eine Lösung von 9.6 g Jod (doppelt sublimiert) in 400 ml abs. Benzol so langsam zugetropft, dass nie eine grössere überschüssige Menge elementaren Jods anwesend ist.

Zu Beginn der Reaktion findet sofortige Entfärbung statt, gegen Ende erfolgt die Zugabe des Jods in immer kleiner werdenden Portionen, da sich die Reaktionsgeschwindigkeit sichtlich verlangsamt. Die Gesamtdauer der Reaktion beträgt etwa 10 Stunden. Ein kleiner Rest Bodensatz wird mit einer Umkehrfritte unter Stickstoff abgetrennt und mit Hilfe der Raman-spektroskopie als Dodekaphenyl-cyclohexasilan identifiziert.

Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck am Rotavapor bis auf einen kleinen Rest (ca. 100 ml) abgezogen. Nach Belüften mit Stickstoff wird der Kolben mit einem Rückflusskühler versehen und unter Rühren mit einem Magnetührer auf etwa 30° erwärmt. Durch den Rückflusskühler werden nun ca. 30 ml Pentan zugesetzt. Nach dem Abkühlen kommen noch weitere 300 ml Pentan dazu, dann wird über Nacht zum Auskristallisieren stehengelassen.

Nach zwei bis dreimaliger Umkristallisation aus einem Gemisch Benzol/Pentan (2/3) erhält man 29 g 1,4-Dijod-octaphenyltetrasilan, 77% d. Theorie, Fp.: 270 - 273°. Die reinweisse, stark lichtbrechende, kristalline Substanz ist sehr luft- und hydrolyseempfindlich. Anal.: C, 58.58; H, 4.1; J, 24.59; Si, 11.9; Mol.Gew. 1065. $C_{48}H_{40}J_2Si_4$ ber.: C, 58.88; H, 4.1; J, 25.80; Si, 11.42%; Mol.Gew. 982.6.

UR: 3077 sh (Ph), 3057 w (Ph), 3042 w (Ph), 1558 w (Ph), 1478 s-m (Ph), 1418 m (Ph), 1296 m (Ph), 1252 m (Ph), 1180 w (Ph), 1149 m-w (Ph), 1086 s (Ph), 1057 w, 1020 w (Ph), 990 m (Ph), 914 w (Ph), 849 w (Ph), 840 w (Ph), 775 vw (Ph, $\nu_s(SiC_2)$), 725 s (Ph), 685 s (Ph), 550 w ($\nu(SiSi)$), 525 s-m ($\nu(SiSi)$), 476 s (Ph, $\nu_{as}(SiC_2)$), 466 s (Ph, $\nu_{as}(SiC_2)$), 454 s (Ph, t'), 423 s (Ph,

t'), 403 s (Ph, t'), 394 s-m (Ph, t), 377 s-m (Ph, t), 328 w ($\nu(\text{SiPh}_2)$), 303 w ($\nu(\text{SiPh}_2)$), 290 s ($\nu(\text{SiJ})$).

Ra.: 1197 w (Ph), 1167 m-w (Ph), 1098 m (Ph), 1034 m (Ph), 1004 s (Ph), 743 w (Ph, $\nu_s(\text{SiC}_2)$), 706 wsh (Ph), 691 w (Ph), 624 m (Ph), 547 m ($\nu(\text{SiSi})$), 518 m ($\nu(\text{SiSi})$), 483 w (Ph, $\nu_{as}(\text{SiC}_2)$), 459 w (Ph, $\nu_{as}(\text{SiC}_2)$), 441 m-w (Ph, t'), 399 m-w (Ph, t), 355 w (Ph, t), 244 s-m ($\delta(\text{SiCC})$), 203 s ($\delta(\text{SiCC})$), 183 s ($\delta(\text{SiPh}_2)$).

1,4-Bis(methylamino)-octaphenyltetrasilan (IV)

Die Apparatur, die sorgfältig mit Stickstoff gespült werden muss, besteht aus einem 1 l Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr mit Hahn, einem Tropftrichter mit Druckausgleich, einem Rückflusskühler mit Überdruckventil und einem KPG-Rührer. Im Reaktionsgefäß werden 20 mMol (19.5 g) Dijod-octaphenyltetrasilan, gelöst in 1000 ml abs. Benzol, vorgelegt und auf einer Temperatur von 5.5° gehalten. Im Verlauf von 10 Stunden werden nun 40 mMol (1.24 g = 1.8 ml) Methylamin, das zur Absolutierung in eine Kühlfalle auf metall. Natrium aufkondensiert wurde, durch Entfernen der Kühlung langsam verdampft und in Gasform unter ständigem, schnellem Rühren in das Reaktionsgefäß eingeleitet. Gleichzeitig erfolgt aus dem Tropftrichter die Zugabe von 8 ml abs. Triäthylamin, gelöst in 200 ml abs. Benzol, als Halogenwasserstoff-Akzeptor. Nach beendeter Reaktion wird noch 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das als farbloser, kristalliner Niederschlag anfallende Triäthylammoniumjodid wird auf einer Umkehrfritte abgesaugt. Die benzolische Lösung wird am Rotavapor auf ca. 200 ml eingengt. Nach Zusatz von 400 ml Pentan erhält man 8.5 g (54% d. Theorie), nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol/Pentan (1/3) bleiben 7.5 g (48% d. Theorie) 1,4-Bis(methylamino)-octaphenyltetrasilan in Form stark lichtbrechender, farbloser, nadelförmiger Kristalle. Fp.: 202 - 206°C. Die Verbindung ist vollkommen luft- und hydrolyseunempfindlich. Anal.: C, 76.52; H, 6.80; N, 3.35; Si, 14.08; Mol. Gew. 800. $\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{Si}_4$ ber.: C, 76.08; H, 6.13; N, 3.54; Si, 14.23%; Mol.Gew. 789.3.

$^1\text{H-NMR}$: Phenylmultiplett bei τ 2.22 - 3.10 ppm, Methylsignal durch benachbartes H-Atom aufgespalten, Dublett bei τ 7.67 ppm, Kopplungskonst. $^2J(^1\text{H}^1\text{H})$ 6 Hz, Integralverh. 1/6.9 (theor. 1/6.7). Nach Schütteln mit D_2O lassen sich die Aufspaltung bewirkenden H-Atome austauschen, es bleibt ein Methyl-Singulett bei τ 7.7 ppm.

UR: 3410 m ($\nu(\text{NH})$), 3085 w (Ph), 3060 w (Ph), 3040 w (Ph), 1475 s-m ($\delta(\text{CH}_3)$), 1425 m (Ph), 1308 m-w, 1265 w (Ph), 1195 m-w (Ph), 1160 w (Ph), 1108 s (Ph), 1083 s ($\rho(\text{CH}_3)$), 1033 w (Ph), 1005 m (Ph), 989 m, 920 w (Ph), 773 w (Ph, $\nu_s(\text{SiC}_2)$), 745 s (Ph), 708 s (Ph), 552 s-m ($\nu(\text{SiSi})$), 488 s-m (Ph, $\nu_{as}(\text{SiC}_2)$), 474 s (Ph, $\nu_{as}(\text{SiC}_2)$), 463 s (Ph, $\nu_{as}(\text{SiC}_2)$), 452 sh (Ph, t'), 420 w (Ph, t'), 384 s-m (Ph, t), 370 (Ph, t), 317 s ($\nu(\text{SiPh}_2)$).

Ra.: 1595 m-s (Ph), 1574 w (Ph), 1485 w ($\delta(\text{CH}_3)$), 1203 vw (Ph), 1166 w (Ph), 1106 m (Ph), 1088 sh ($\rho(\text{CH}_3)$), 1038 s-m (Ph), 1008 s (Ph), 926 vw (Ph), 753 vw (Ph), 710 vw (Ph), 688 w (Ph), 626 m (Ph), 578 ($\nu(\text{SiSi})$), 553 ($\nu(\text{SiSi})$), 494 vw (Ph, $\nu_{as}(\text{SiC}_2)$), 478 vw (Ph, $\nu_{as}(\text{SiC}_2)$), 450 vw (Ph, t'), 384 vw (Ph, t), 324 vw ($\nu(\text{SiPh}_2)$), 280 vw, 244 m ($\delta(\text{SiCC})$), 208 s-m ($\delta(\text{SiCC})$), 181 s-m ($\delta(\text{SiPh}_2)$).

1,4-Bis(äthylamino)-octaphenyltetrasilan (III)

In einem mit Stickstoff gespülten 2 l Dreihalskolben mit Rückflusskühler mit Überdruckventil, KPG-Rührer, einem Tropftrichter mit Druckausgleich, sowie einem kühlbaren Doppelmantel-Tropftrichter werden 20 mMol (19.5 g) Dijod-octaphenyltetrasilan in 1000 ml abs. Benzol gelöst. Das Reaktionsgefäß wird auf einer Temperatur von 5.5°C gehalten, ebenso der kühlbare Tropftrichter, aus dem im Verlauf von 10 Stunden 40 mMol (1.8 g = 2.6 ml) abs. Äthylamin, gelöst in 200 ml abs. Benzol, zugetropft werden. Aus dem zweiten Tropftrichter erfolgt gleichzeitig die Zugabe von 8 ml abs. Triäthylamin, gelöst in 200 ml abs. Benzol. Danach wird noch 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der aus Triäthylammoniumjodid bestehende Niederschlag wird mit Hilfe einer Umkehrfritte abgetrennt und die benzolische Lösung am Rotavapor auf 200 ml eingengt. Nach Zusatz von 400 ml Pentan wird über Nacht zum Kristallisieren stehengelassen.

Man erhält 8.3 g (51% d. Theorie) Rohprodukt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol/Pentan (1/3) bleiben 7.7 g (47% d. Theorie) 1,4-Bis(äthylamino)-octaphenyltetrasilan, eine farblose, feinkristalline, luft- und hydrolyseunempfindliche Substanz, Fp.: 225 - 258°. Anal.: C, 76.37; H, 6.27; N, 3.23; Si, 13.84; Mol.Gew. 796. C₅₂H₅₂N₂Si₄ ber.: C, 76.41; H, 6.41; N, 3.42; Si, 13.74%; Mol.Gew. 817.3.

¹H-NMR: Phenylmultipl. 2.18 - 3.02 ppm, 2 Triplets τ 9.1 ppm (CH₃) und τ 7.2 - 7.5 (N-CH₂).

Bei letzterem handelt es sich um ein Pseudo-Triplett, das als solches an dem Verhältnis 2/3/2 zu erkennen ist. Das einer Spin-Spin-Aufspaltung entsprechende Intensitätsverhältnis beträgt 1/2/1. Die Ursache für dieses Pseudo-Triplett ist ein dublettisiertes Quadruplett, das durch Überlagerung infolge chemischer Verschiebung das Bild eines Triplets, allerdings mit falschem Intensitätsverhältnis ergibt. Integrationsverh.: Phenyl/Alkyl = 1/4.

UR: 3375 m-w (ν (NH)), 3082 w (Ph), 3060 w (Ph), 3040 vw (Ph), 1465 m (Ph, δ (CH₂) δ (CH₃)), 1418 m (Ph), 1390 w, 1295 vw (Ph), 1250 w (Ph), 1175 w (Ph), 1110 sh (Ph), 1090 s (ρ (CH₃)), 1053 w-m (ν (CC)), 1018 w (Ph), 988 w, 920 m-w (Ph), 790 w (Ph, ν_s (SiC₂)), 745 w (Ph), 720 s (Ph), 690 s (Ph), 552 s-m (ν (SiSi)), 486 s-m (Ph, ν_{as} (SiC₂)), 471 s (Ph, ν_{as} (SiC₂)), 462 s (Ph, ν_{as} (SiC₂)), 450 sh (Ph, t'), 422 w (Ph, t'), 382 s-m (Ph, t), 318 s (ν (SiPh₂)), 306 m-w (ν (SiPh₂)).

Ra.: 1100 m-w (ρ (CH₃)), 1030 s-m (Ph), 1000 s (Ph), 920 vw (Ph), 750 w (Ph, ν_s (SiC₂)), 741 w (Ph), 706 m (Ph), 683 s-m (ν (SiN)), 620 m (Ph), 567 m (ν (SiSi)), 524 w (ν (SiSi)), 435 vw (Ph, t'), 378 vw (Ph, t), 237 s-m (δ (SiCC)), 177 s (δ (SiPh₂)).

1-Methyl-octaphenyl-1-azacyclopentasilan (V)

9.5 mMol (7.5 g) III werden in einer kleinen Sublimations-Apparatur im Siliconölbad auf 220° erwärmt. Nachdem sich eine klare Schmelze gebildet hat, evakuiert man die Apparatur mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe. Unter lebhafter Methylamin-Entwicklung kondensiert die kettenförmige Verbindung zum Ringsystem. Nach 1 Stunde wird dann das Rohprodukt bei 220°C im Hochvakuum (0,01 mm) sublimiert. Man erhält 6.8 g (95% d. Theorie) farblose, glänzende Kristalle, die luft- und hydrolyseunempfindlich sind. Fp.:

237 - 241°. Anal.: C, 76.35; H, 5.80; N, 1.69; Si, 14.10; Mol.Gew. 748.
 $C_{49}H_{43}NSi_4$ ber.: C, 77.61; H, 5.76; N, 1.84; Si, 14.81%; Mol.Gew. 758.

1H -NMR: Phenyl-Multiplett τ 2.16 - 3.16 ppm. Methyl-Singulett bei τ 7.15 ppm, Integrationsverh.: 1/13.5 (ber. 1/13.3).

UR: 3080 sh (Ph), 3067 m-w (Ph), 3042 w (Ph), 1584 w (Ph), 1482 m (Ph, $\delta(CH_3)$), 1424 m-s (Ph), 1298 w (Ph), 1259 vw (Ph), 1185 m-w (Ph), 1158 w (Ph), 1099 s (Ph), 1067 w ($\rho(CH_3)$), 1040 s (Ph), 998 w (Ph), 905 s ($\nu_{as}(SiNSi)$), 748 s (Ph, $\nu_s(SiC_2)$), 709 s ($\nu_s(SiNSi)$), 636 m (Ph), 621 m (Ph), 548 w ($\nu(SiSi)$), 526 w ($\nu(SiSi)$), 487 s, 478 s (Ph, $\nu_{as}(SiC_2)$), 460 m (Ph, $\nu_{as}(SiC_2)$), 450 w (Ph, t'), 423 m (Ph, t'), 393 vw (Ph, t), 370 m (Ph, t), 320 m ($\nu(SiPh_2)$).

Ra.: 1428 w (Ph), 1196 w (Ph), 1159 w (Ph), 1100 m (Ph), 1030 s-m (Ph), 1002 s (Ph), 916 vw ($\nu_{as}(SiNSi)$), 741 vw (Ph, $\nu_s(SiC_2)$), 696 w ($\nu_s(SiNSi)$), 620 m (Ph), 546 m ($\nu(SiSi)$), 527 w ($\nu(SiSi)$), 478 vw (Ph, $\nu_{as}(SiC_2)$), 450 vw (Ph, t'), 443 vw (Ph, t'), 396 w (Ph, t), 368 vw (Ph, t), 266 m-w, 243 m ($\delta(SiCC)$), 208 s ($\delta(SiCC)$), 178 s ($\delta(SiPh_2)$).

1-Äthyl-octaphenyl-1-azacyclopentasilan (VI)

Analog zur Darstellung von (V) werden 9.4 mMol (7.7 g) IV bei 270° unter Wasserstrahlpumpenvakuum kondensiert und anschliessend bei derselben Temperatur im Hochvakuum sublimiert. Man erhält 7 g (96% d. Theorie) weisse, glänzende, luft- und hydrolyseunempfindliche Kristalle. Fp.: 278 - 281°. Anal.: C, 76.61; H, 5.85; N, 1.70; Si, 14.59; Mol.Gew. 776.
 $C_{50}H_{45}NSi_4$ ber.: C, 77.81; H, 5.88; N, 1.82; Si, 14.56%; Mol.Gew. 771.9.

1H -NMR: Phenyl-Multiplett τ 2.05 - 3.15 ppm, Triplett τ 9.25 (CH_3), Quadruplett τ 6.4 - 6.88 ppm ($N-CH_2-$), Integrationsverh.: 1/8.

UR: 3082 sh (Ph), 3065 w (Ph), 3042 m-w (Ph), 1580 w (Ph), 1560 vw (Ph), 1480 m (Ph(CH_2), $\delta(CH_3)$), 1423 s-m (Ph), 1292 w (Ph), 1250 w (Ph), 1180 w (Ph), 1150 m-w (Ph), 1095 s-m (Ph), 1050 m (Ph), 1020 vw (Ph), 993 w (Ph), 945 w, 908 m ($\nu_{as}(SiNSi)$), 892 s-m ($\nu_{as}(SiNSi)$), 772 m ($\rho(CH_2)$), 737 s (Ph, $\nu_s(SiC_2)$), 695 s ($\nu_s(SiNSi)$), 632 m (Ph), 617 m (Ph), 549 w ($\nu(SiSi)$), 534 m-w ($\nu(SiSi)$), 478 s (Ph, $\nu_{as}(SiC_2)$), 471 s (Ph, $\nu_{as}(SiC_2)$), 429 m (Ph, t'), 390 m (Ph, t), 365 m-s (Ph, t), 342 m, 327 w ($\nu(SiPh_2)$), 318 w ($\nu(SiPh_2)$).

Ra.: 1193 w (Ph), 1162 w (Ph), 1100 s-m (Ph), 1031 s-m (Ph), 1004 s (Ph), 920 vw, 741 w (Ph, $\nu_s(SiC_2)$), 690 w ($\nu_s(SiNSi)$), 624 m (Ph), 549 m ($\nu(SiSi)$), 535 wsh ($\nu(SiSi)$), 450 vw (Ph, t'), 394 vw (Ph, t), 632 vw (Ph, t), 326 vw ($\nu(SiPh_2)$), 240 w ($\delta(SiCC)$), 178 s ($\delta(SiPh_2)$).

Octaphenyl-oxacyclopentasilan (VII)

In einem gut mit Stickstoff gespülten 500 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler mit Überdruckventil werden 10 mMol (9.8 g) Dijod-octaphenyl-tetrasilan, sowie 4 ml abs. Triäthylamin als Jodwasserstoff-Akzeptor in 400 ml abs. Benzol gelöst. Unter starkem Rühren mit einem Magnetrührer erfolgt durch den zweiten Kolbenhals im Stickstoffgegenstrom mit einer Injektionspritze die Zugabe von 20 mMol (0.36 ml) H_2O . Nach 2 Stunden Erhitzen unter Rückfluss wird vom Niederschlag, bestehend aus Triäthylammoniumjodid, abfiltriert und die benzolische Lösung am Rotavapor eingeengt. Der Sauerstoff-Heterocyclus wird dann mit Pentan ausgefällt und zweimal aus Ben-

zol/Pentan (1/3) umkristallisiert. Man erhält 6.4 g (86% d. Theorie) feinkristalline, luft- und hydrolyseunempfindliche Kristalle, Fp.: 226 - 228°. Anal.: C, 76.19; H, 5.60; Si, 14.95; Mol.Gew. 744. $C_{48}H_{40}OSi_4$ ber.: C, 77.36; H, 5.41; Si, 15.07%; Mol.Gew. 745.

1H -NMR: Phenyl-Multiplett: 2.05 - 3.25 ppm.

UR: 3062 w (Ph), 3042 w (Ph), 1586 w (Ph), 1562 vw (Ph), 1480 m (Ph), 1425 s-m (Ph), 1300 w (Ph), 1260 w (Ph), 1190 m-w (Ph), 1156 vw (Ph), 1106 w (Ph), 1065 (Ph), 1027 m (Ph), 1003 s-m (Ph), 988 s ($\nu_{as}(SiOSi)$), 915 vw, 822 w, 799 w, 732 s-m (Ph, $\nu_s(SiC_2)$), 694 s-m (Ph), 662 m ($\nu_s(SiOSi)$), 613 vw (Ph), 549 m ($\nu(SiSi)$), 520 w ($\nu(SiSi)$), 495 m (Ph, $\nu_{as}(SiC_2)$), 485 s (Ph, $\nu_{as}(SiC_2)$), 466 w (Ph, $\nu_{as}(SiC_2)$), 450 w (Ph, t'), 427 m (Ph, t'), 362 s-m (Ph, t), 343 w, 321 m ($\nu(SiPh_2)$),

Ra.: 1004 s (Ph), 922 vw, 863 vw, 802 vw, 757 vw (Ph, $\nu_s(SiC_2)$), 690 vw (Ph), 624 m (Ph), 551 w ($\nu(SiSi)$), 524 w ($\nu(SiSi)$), 447 vw (Ph, t'), 392 vw (Ph, t), 368 vw (Ph, t), 241 m-w ($\delta(SiCC)$), 210 m ($\delta(SiCC)$), 170 s ($\delta(SiPh_2)$).

Sämtliche 1H -NMR-Aufnahmen wurden mit einem Jeol-Co. 60 MHz-Instrument, die UR-Aufnahmen mit einem Perkin-Elmer 221 Spektralphotometer und die Ramanaufnahmen mit einem Ramalog (Spex) durchgeführt.

Dank

Wir danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung Österreichs für apparative Unterstützung, der Fa. Wacker-Chemie, Burghausen für Überlassung von Silan-Derivaten.

Literatur

- 1 E. Hengge, Fortschr. Chem. Forsch., im Druck; E. Hengge und F. Bauer, Angew. Chem., 85 (1973) 304; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 12 (1973) 316; E. Hengge und D. Wolfer: Angew. Chem., 85 (1973) 304; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 12 (1973) 315.
- 2 E. Carberry-R. West und G.E. Glass, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 5446.
- 3 E. Hengge, Fortschr. Chem. Forsch., 9 (1967) 145.
- 4 E. Hengge und U. Brychey, Monatsh. Chem., 97 (1966) 1309.
- 5 H. Gilman, D.J. Petersen, A.W.J. Jarvie und H.J.S. Winkler, J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960) 2076.
- 6 E. Carberry und R. West, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 5440.
- 7 M. Ishikawa und M. Kumada, J. Organometal. Chem., 42 (1972) 325.
- 8 H. Gilman, F. Cartledge und S. See - Yuen, J. Organometal. Chem., 1 (1963) 8.
- 9 H. Nöth und G. Höllerer, Chem. Ber., 99 (1966) 2197.
- 10 F.S. Kipping, J. Chem. Soc. London, 123 (1923) 2590.
- 11 H. Gilman, P. Jarvie und S. Winkler, J. Org. Chem., 27 (1962) 614.
- 12 C.G. Pitt, L.L. Jones und B.G. Ramsey, J. Amer. Chem. Soc., 89 (1967) 5471.