

*Journal of Organometallic Chemistry*, 428 (1992) 335–343  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
JOM 22419

## Synthese und Charakterisierung von 1,3-disubstituierten Decamethylcyclohexasilanen \*

E. Hengge und M. Eibl

*Institut für Anorganische Chemie der TU-Graz, Stremayrgasse 16, A-8010, Graz (Österreich)*  
(Eingegangen den 25. September 1991)

### Abstract

The reaction of  $\text{SbCl}_5$  with  $\text{Si}_6\text{Me}_{12}$  yields 1,3- and 1,4- $\text{Cl}_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$ . In order to isolate these isomers, a mixture of 1,3- and 1,4- $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$  was synthesized and separated by fractional extraction with benzene. The structure of 1,3- $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$  has been revealed by  $^{29}\text{Si}$ -INEPT-INADEQUATE spectroscopy. Starting from 1,3- $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$ , the compounds 1,3- $\text{Cl}_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$ , 1,3- $\text{Br}_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$  and 1,3- $\text{H}_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$  were synthesized and characterized.

### Zusammenfassung

Die Reaktion von  $\text{SbCl}_5$  mit  $\text{Si}_6\text{Me}_{12}$  führt zu 1,3- und 1,4- $\text{Cl}_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$ . Zur Isolierung dieser Isomeren wurde daraus ein Gemisch von 1,3- und 1,4- $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$  hergestellt, welches mittels fraktionierter Extraktion mit Benzol auftrennbar ist. Die Struktur von 1,3- $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$  wurde mittels  $^{29}\text{Si}$ -INEPT-INADEQUATE NMR-Spektroskopie bewiesen. Ausgehend von 1,3- $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$  wurden 1,3- $\text{Br}_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$ , 1,3- $\text{Cl}_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$  und 1,3- $\text{H}_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$  rein isoliert und charakterisiert.

### Einleitung

Peralkylierte und perarylierte Cyclosilane sind seit langem gut bekannt. Dagegen existieren nur wenige Ergebnisse über partiell mit funktionellen Gruppen substituierte Cyclosilane [1,2]. Gerade diese Derivate sind jedoch zum Aufbau mehrcyclischer Systeme und für neue Derivate besonders wichtig. Völlig unbekannt waren bisher Vertreter der 1,3-disubstituierten Decamethylcyclohexasilane. Der einfachste Weg dazu ist eine partielle Methylgruppenabspaltung vom permethylierten Cyclohexasilan.

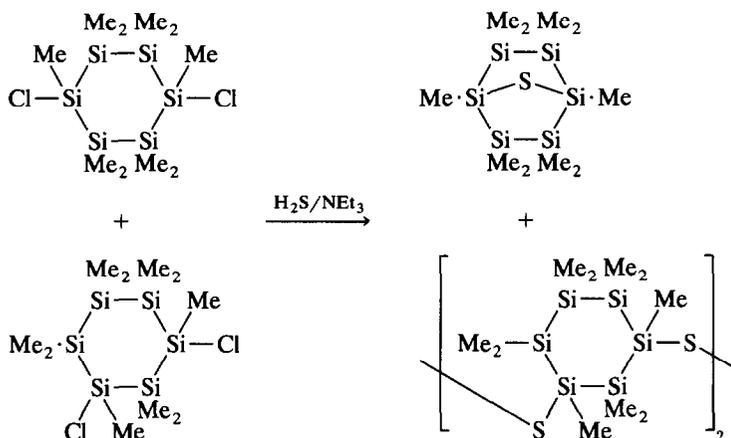
---

Correspondence to: Dr. E. Hengge, Institut für Anorganische Chemie der TU-Graz, Stremayrgasse 16, A-8010, Graz, Austria.

\* Herrn Professor Dr. K. Komarek zum 65. Geburtstag gewidmet.

Die Chlorierung von Dodecamethylcyclohexasilan mit  $\text{SbCl}_5$  zu Dichlordecamethylcyclohexasilan wurde erstmals von Wojonowski *et al.* [3] beschrieben. In erster Stufe entsteht dabei das Chlorundecamethylcyclohexasilan. Bisher wurde angenommen, daß der zweite Chlorierungsschritt ausschließlich zum 1,4-Dichlordecamethylcyclohexasilan [3,4] führt. Eine Chlorierung von  $\text{ClSi}_6\text{Me}_{11}$  zu 1,2- oder 1,3-disubstituierten Produkten wurde nicht beobachtet und daher angenommen, daß in substituierten Cyclohexasilanen, ähnlich wie in Benzol, dirigistische Effekte auftreten. Im Rahmen unserer Untersuchungen an nichtmetall- und Übergangsmetallsubstituierten Cyclohexasilanen konnten wir jetzt jedoch nachweisen, daß bei der Chlorierung von Chlorundecamethylcyclohexasilan mit  $\text{SbCl}_5$  neben 1,4- $\text{Cl}_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$  auch 1,3- $\text{Cl}_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$  entsteht.

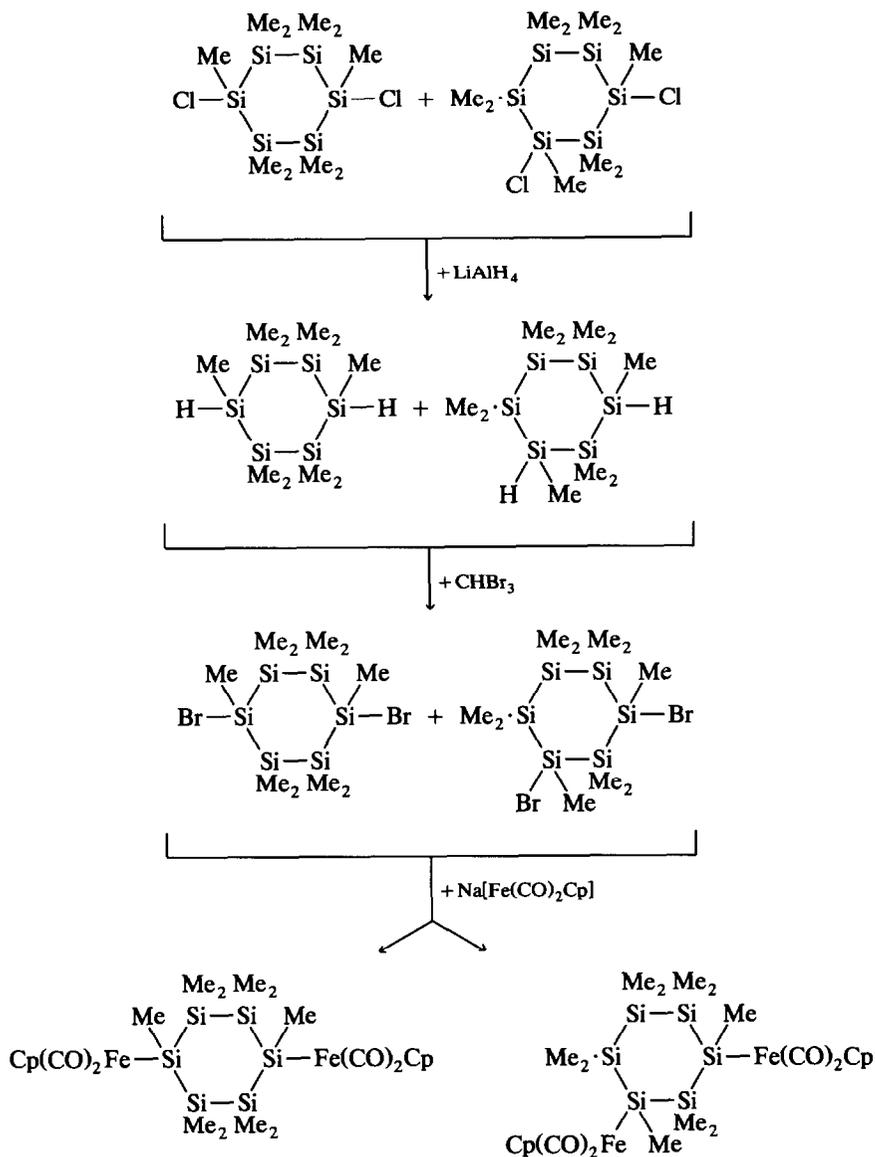
Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung des Rohproduktes aus der Umsetzung von  $\text{Si}_6\text{Me}_{12}$  mit 1,2 Äquivalenten  $\text{SbCl}_5$  zu  $\text{Cl}_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$  und  $\text{SbMe}_2\text{Cl}_3$  ergab neben den vier Resonanzlinien für 1,4- $\text{Cl}_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$  weitere acht Linien. Die gaschromatographische und massenspektroskopische Untersuchung zeigte jedoch ausschließlich ein Produkt der Zusammensetzung  $\text{Cl}_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$ . Daher lag der Schluß nahe, daß es sich hier um ein Isomerengemisch handeln könnte. Eine Trennung mittels physikalischer Methoden wie Destillation, Sublimation und Umkristallisation schlug fehl. Da die Isomeren sowohl bei der Flüssigkeitschromatographie wie auch bei der Gaschromatographie die selben RF-Werte aufweisen, war auch auf diesem Weg keine Auftrennung möglich. Zur Isolierung von 1,4- $\text{Cl}_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$ , aus dem Rohprodukt der Chlorierung von  $\text{Si}_6\text{Me}_{12}$  mit  $\text{SbCl}_5$  eignet sich jedoch die Umsetzung mit Schwefelwasserstoff und Triethylamin [3,4].



1,4- $\text{Cl}_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$  bildet 1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-Decamethyl-7-thia-1,2,3,4,5,6-hexasilanborboran, welches bei  $-30^\circ\text{C}$  rein auskristallisiert. Statt der Reaktion mit Schwefelwasserstoff und Triethylamin kann man die gleichen Produkte auch nach der Methode von Gladysz mit  $\text{Li}(\text{BEt}_3\text{H})$  und Schwefel herstellen [5]. Besonders bei kleinen Ansatzmengen erhält man mit letzterer Methode bessere Ausbeuten.

1,3- $\text{Cl}_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$  bildet dagegen hauptsächlich Polymere, die sich am Triethylammoniumchloridniederschlag anlagern, bzw. teilweise auch recht gut in Pentan lösliche Verbindungen (Thiole?) ergeben—eine Isolierung letzterer war jedoch nicht möglich. Alle Versuche, aus dem Niederschlag durch Umsetzung mit Antimontrichlorid das 1,3- $\text{Cl}_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$  zu erhalten, schlugen ebenfalls fehl.

Die Auftrennung des Rohproduktes konnte jedoch mittels folgender Reaktionen erreicht werden:

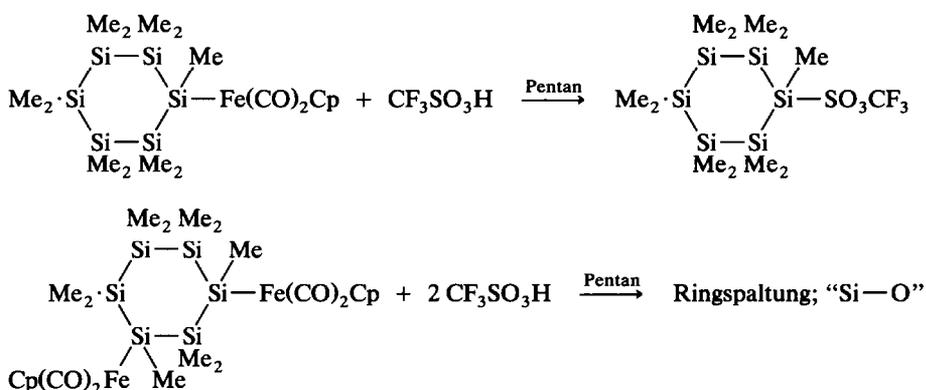


Zur Herstellung des Gemisches aus 1,3-[Fe(CO)<sub>2</sub>Cp]<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>Me<sub>10</sub> und 1,4-[Fe(CO)<sub>2</sub>Cp]<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>Me<sub>10</sub> muß man 1,x-Cl<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>Me<sub>10</sub> (x = 3 und 4) zuerst mit Lithiumaluminiumhydrid zu 1,x-H<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>Me<sub>10</sub> und anschließend mit CHBr<sub>3</sub> zu 1,x-Br<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>Me<sub>10</sub> umsetzen. Die Reaktion von 1,x-Br<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>Me<sub>10</sub> mit NaFe(CO)<sub>2</sub>Cp führt dann zu den eisensubstituierten Produkten.

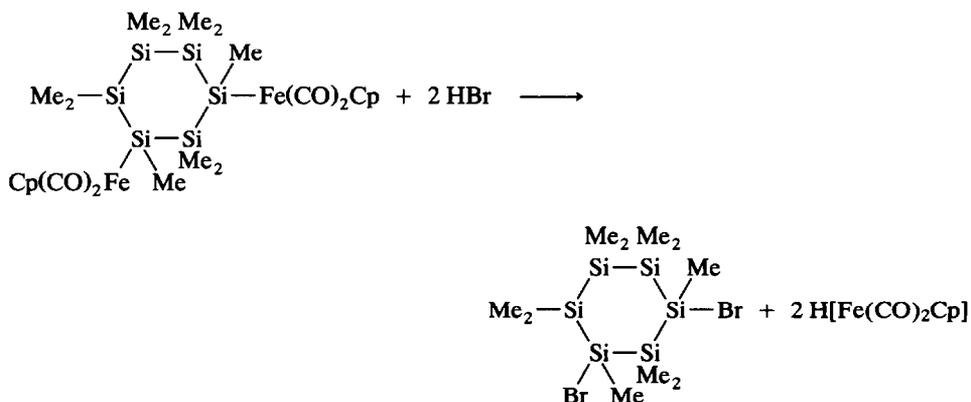
1,4-[Fe(CO)<sub>2</sub>Cp]<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>Me<sub>10</sub> und 1,3-[Fe(CO)<sub>2</sub>Cp]<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>Me<sub>10</sub> zeigen eine unterschiedliche Löslichkeit in Benzol. Daher ist eine Trennung durch fraktionierte Extraktion — mittels einer Zentrifuge — mit Benzol möglich, wobei sich das 1,3-disubstituierte Produkt im Extrakt und das 1,4-Disubstituierte im Rückstand

anreichert. Der Fortgang der Trennung kann am einfachsten mit Hilfe der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt werden.

Die Silicium-Eisen-Bindung läßt sich sauer spalten. Vorversuche zeigten, daß sich aus dem Monosubstitutionsprodukt  $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]\text{Si}_6\text{Me}_{11}$  mit  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  in Pentan in *ca.* 70% Ausbeute  $[\text{CF}_3\text{SO}_3]\text{Si}_6\text{Me}_{11}$  herstellen läßt. Ebenso reagiert auch  $1,4\text{-}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$  mit  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  zu  $1,4\text{-}[\text{CF}_3\text{SO}_3]_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$  und anschließend mit  $\text{LiBr}$  zu  $1,4\text{-}\text{Br}_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$ . Im Gegensatz dazu führt die Umsetzung von  $1,3\text{-}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$  mit  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  jedoch zur Ringspaltung, Siloxanbildung *etc.* Offensichtlich ist  $1,3\text{-}[\text{CF}_3\text{SO}_3]_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$  instabiler als  $1,4\text{-}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$ .

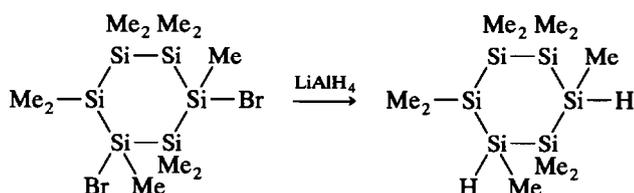


Die Abspaltung der  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ -Gruppe von  $1,3$ - und  $1,4$ - $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$  in flüssigem Bromwasserstoff führt jedoch in hoher Ausbeute zu den entsprechenden dibromsubstituierten Decamethylcyclohexasilanen.

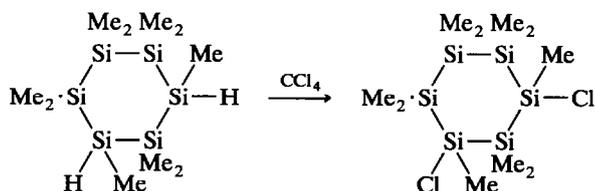


Das als Nebenprodukt anfallende  $\text{H}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$  zerfällt bei Raumtemperatur rasch zu Wasserstoff und unter anderem zu  $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$ . Daher muß  $1,3\text{-}\text{Br}_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$  durch Extraktion mit Pentan vom schlecht löslichen  $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$  getrennt und anschließend zweimal sublimiert werden. Trotzdem sind dann noch Reste von  $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$  im Produkt enthalten. Diese werden bei der anschließenden

den Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid zerstört.



Das dabei entstehende 1,3-H<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>Me<sub>10</sub> fällt wie das 1,4-H<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>Me<sub>10</sub> als Öl an. Die weitere Umsetzung mit Tetrachlorkohlenstoff führt dann zum festen, weißen 1,3-Cl<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>Me<sub>10</sub>.



## Experimentelles Teil

### Gemisch aus 1,3- und 1,4-Dibromdecamethylcyclohexasilan

In eine Lösung von 70 g (0.2 mol) Si<sub>6</sub>Me<sub>12</sub> in 400 ml CCl<sub>4</sub> wird bei 0°C langsam eine Lösung von 72 g (0.24 mol) SbCl<sub>5</sub> in 200 ml CCl<sub>4</sub> getropft. Schon nach einigen Tropfen der Zugabe bildet sich ein weißer Niederschlag von SbMe<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>. Nach beendeter Zugabe wird noch 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die GC-Kontrolle zeigt dann den vollständigen Umsatz von Si<sub>6</sub>Me<sub>12</sub> zu den disubstituierten Produkten. Falls noch etwas ClSi<sub>6</sub>Me<sub>11</sub> erkennbar ist, wird nochmals eine entsprechende Menge von SbCl<sub>5</sub> bei 0°C zugegeben. Das Lösungsmittel wird dann am Rotationsverdampfer abgezogen, der breiige Rückstand wird im Ölpumpenvakuum gut getrocknet und anschließend dreimal mit möglichst wenig Petrolether, insgesamt ca. 100 ml, extrahiert. Die Extrakte werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel wieder im Vakuum abgezogen. Das teils kristalline Produkt besteht aus etwa gleichen Anteilen 1,3- und 1,4-Cl<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>Me<sub>10</sub> und enthält außerdem einen relativ große Menge an Antimonverbindungen. Ausbeute: 70 g (89.7% d. Theorie).

Dieses Rohprodukt wird in 500 ml Diethylether gelöst und auf 0°C gekühlt. Dann werden langsam 90 ml 2 M Lithiumalanatlösung zugegeben. Dabei färbt sich die Reaktionslösung durch das reduzierte Antimon schwarz und es entsteht ein metallisch glänzender Antimonspiegel im Kolben. Nach der Zugabe der Lithiumalanatlösung wird noch über Nacht unter Rückfluß gekocht, um die Antimonverbindungen vollständig zu reduzieren. Die Reaktionsmischung wird dann auf 400 ml eisgekühlte 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegossen. Nach dem Trennen der beiden Phasen im Scheidetrichter extrahiert man die wäßrige Phase noch drei Mal mit Petrolether. Die vereinigten organischen Phasen werden am Rotationsverdampfer eingengt, das zurückbleibende Öl wird in 200 ml Petrolether aufgenommen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels destillieren 1,3- und 1,4-H<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>Me<sub>10</sub> gemeinsam bei 90–95°C/10<sup>-2</sup> Torr als farbloses Öl. Ausbeute: 53 g (92% d. Theorie).

Das Gemisch aus 1,3- und 1,4- $\text{H}_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$  wird in 30 ml Toluol und 90 g (0.36 mol)  $\text{CHBr}_3$  gelöst und unter Rückfluß gekocht. Nach ca. 12 h ergibt die GC-Kontrolle den vollständigen Umsatz. Da es im Injektor des GC jedoch zu Artefakten, bzw. zu weiteren Reaktionen kommen kann, wird die Vollständigkeit der Reaktion auch noch mittels  $^1\text{H-NMR}$  überprüft. Das Lösungsmittel, überschüssiges  $\text{CHBr}_3$  und  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  werden im Ölpumpenvakuum bei  $60^\circ\text{C}$  abgezogen. Um letzte Reste von  $\text{CHBr}_3$  zu entfernen wird das Produkt mehrmals in 30 ml Toluol aufgenommen und bei  $50^\circ\text{C}$  im Vakuum getrocknet. Der kristalline, weiße Rückstand wird bei  $110^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr sublimiert. Ausbeute: 75 g (95% d. Theorie). Aus dem  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum ergibt sich ein Verhältnis von 5.5/4.5 für 1,3- $\text{Br}_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$ /1,4- $\text{Br}_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$ .

### *1,3-Bis(dicarbonylcyclopentadienylferrat)-decamethylcyclohexasilan*

Zu einer Lösung von 8.0 g (0.016 mol) eines Gemisches von 1,3- $\text{Br}_2\text{Si}_6\text{Me}_{11}$  und 1,4- $\text{Br}_2\text{Si}_6\text{Me}_{11}$  in 100 ml THF wird bei  $-50^\circ\text{C}$  eine Lösung von 6.6 g (0.033 mol)  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$  in 200 ml THF langsam zugetropft. Nach der Zugabe wird noch 1 h bei  $-50^\circ\text{C}$  und 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird im IR-Spektrum die für  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$  charakteristischen  $\nu(\text{CO})$  bei 1882, 1865, 1809 und  $1771\text{ cm}^{-1}$  nicht mehr zu erkennen. Das THF wird durch 200 ml Benzol ersetzt. Nach der Filtration von den Salzen wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand zuerst mit 15 ml Benzol und anschließend mit 30 ml Pentan extrahiert. Die beiden Extrakte werden verworfen.

Der gelbe kristalline Rückstand besteht laut  $^{29}\text{Si}$ -,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR aus 1,3- und 1,4- $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$ . Der Rückstand wird drei Mal mit 30 ml Benzol extrahiert. In den Extrakten reichert sich das 1,3-disubstituierte Produkt an, das 1,4- $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$  bleibt zurück. Die Extrakte werden auf zwei Drittel eingengt. Der dabei ausfallende Niederschlag besteht hauptsächlich aus dem 1,4-disubstituierten Produkt. Zur Abtrennung des Niederschlags hat sich das Zentrifugieren als außerordentlich nützlich erwiesen. Der Fortgang der Trennung wird mittels  $^1\text{H-NMR}$  verfolgt.

Ausbeute: 1.57 g 1,3- $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$  (23%); 1.7 g 1,4- $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$  (38%).

*1,3- $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$ .*  $^{29}\text{Si}$  (ppm):  $-13.13$  (Si(1),  $^1J(\text{Si}(1)-\text{Si}(2))$  44.5,  $^2J(\text{Si}(1)-\text{Si}(3))$  7.4 Hz);  $-17.16$  Si(2),  $^1J(\text{Si}(2)-\text{Si}(3))$  50.1,  $^2J(\text{Si}(2)-\text{Si}(4))$  9.8 Hz);  $-30.90$  Si(3),  $^1J(\text{Si}(3)-\text{Si}(4))$  56.1 Hz);  $-39.12$  (Si(4)).  $^1\text{H}$  (ppm): 4.31 (s, 10H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 0.66; 0.52; 0.46; 0.37; 0.33 (m, 30H,  $\text{CH}_3$ ). Analyse (gef./ber.): C, 43.0/42.85%. H, 7.6/7.43%. MS:  $672\text{ M}^+$ . Schmp.:  $172-176^\circ\text{C}$ .

*1,4- $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$ .*  $^{29}\text{Si}$  (ppm):  $-15.425$  (Si(1));  $-25.933$  (Si(2)).  $^1\text{H}$  (ppm): 4.323 (s, 10H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 0.7004; 0.5331; 0.3418 (s, 30H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  (ppm): 216.17 (CO); 82.77 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ );  $-0.37$ ;  $-3.48$  ( $\text{CH}_3$ ). MS:  $672\text{ M}^+$ . IR:  $\nu(\text{CO})$  1989;  $1939\text{ cm}^{-1}$  in THF; 2923; 1981; 1941; 1243; 1062; 1016; 1001; 832; 796; 772; 744; 725; 683; 653; 638; 587; 522; 462; 422; 392; 380; 358;  $296\text{ cm}^{-1}$  als Nujolverreibung. Analyse (gef./ber.): C, 42.1/42.85%. H, 7.3/7.43%. Schmp.:  $262-266^\circ\text{C}$ .

### *1,3-Dibromdecamethylcyclohexasilan*

Auf 1 g (0.0015 mol) 1,3- $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$  werden in einem 100 ml Schlenkkolben ca. 20 ml  $\text{HBr}$  bei  $-196^\circ\text{C}$  aufkondensiert. Durch Auftauen läßt man diese binnen 1 h über einen Übergucker abdampfen. Die letzten Reste

werden im Vakuum entfernt. Der rotbraune Niederschlag wird zwei Mal mit 5 ml Pentan extrahiert. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels wird der Rückstand zwei Mal bei  $100^{\circ}\text{C}/10^{-3}$  Torr sublimiert. Das resultierende Produkt ist leicht rosa gefärbt, da noch Spuren von  $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$  enthalten sein dürften.

Ausbeute: 0.62 g (86% d. Theorie).  $^{29}\text{Si}$  (ppm): 8.65/7.41 (Si(1)); -37.64/-38.27 (Si(2)); -38.94 -39.33 (Si(3)); -43.73/-42.02 Si(4).  $^1\text{H}$  (ppm): 0.786; 0.632; 0.327; 0.281; 0.274; 0.212; 0.184; 0.162 ( $\text{CH}_3$ ). MS: 478  $M^+$ .

Die letzten Spuren von  $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$  lassen sich durch Hydrierung mit Lithiumaluminiumhydrid und der anschließenden Bromierung mit  $\text{CHBr}_3$  entfernen.

### *1,3-Dihydrodecamethylcyclohexasilan*

0.6 g (0.00125 mol)  $1,3\text{-Br}_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$  werden in 20 ml Diethylether gelöst und auf  $0^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Mit einer Spritze werden dann 0.6 ml einer 2 M Lösung von Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether durch ein Septum zugegeben. Anschließend läßt man noch 5 h bei Raumtemperatur rühren. Die GC-Kontrolle zeigt dann die Vollständigkeit der Umsetzung. Das Reaktionsgemisch wird auf 50 ml eisgekühlte 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegossen. Nach der Trennung der beiden Phasen wird die wäßrige Phase noch drei Mal mit Petrolether extrahiert, dann werden die vereinigten Extrakte am Rotationsverdampfer eingeengt. Das zurückbleibende farblose Öl wird in 50 ml Petrolether aufgenommen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels destilliert das Produkt bei  $90^{\circ}\text{C}/10^{-3}$  Torr.

Ausbeute: 0.38 g (94% d. Theorie).  $^{29}\text{Si}$  (ppm): -66.88/-67.73 (Si(1)); -40.31/-40.81; -40.95/-41.04; -41.36/-41.74.

### *1,3-Dichlordecamethylcyclohexasilan*

0.35 g (0.0011 mol)  $1,3\text{-H}_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$  werden in 50 ml  $\text{CCl}_4$  24 h unter Rückfluß gekocht. Die GC- und die  $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle zeigen dann den vollständigen Umsatz zu  $1,3\text{-Cl}_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$ . Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels wird der weiße Rückstand in 10 ml Petrolether aufgenommen und durch eine Filterspritze filtriert. Anschließend wird der Petrolether im Vakuum entfernt und das Produkt zwei Mal bei  $90^{\circ}\text{C}/10^{-3}$  Torr sublimiert.

Ausbeute: 0.40 g (94% d. Theorie) (farblose Kristalle).  $^{29}\text{Si}$  (ppm): 16.02/15.51 (Si(1)); -36.99/-37.52 (Si(2)); -38.93/-39.29; -44.53/-42.43.  $^1\text{H}$  (ppm): 0.631; 0.525; 0.310; 0.297; 0.298; 0.183; 0.172; 0.164 ( $\text{CH}_3$ ). MS: 390  $M^+$ . Analyse (gef./ber.): C, 30.2/30.77%; H, 7.5/7.69%.

## Diskussion

Die Messung der Kopplungskonstanten bei disubstituierten Decamethylcyclohexasilanen führte zu dem zweifelsfreien Beweis für das Auftreten einer 1,3-Substituierung bei der Chlorierung von  $\text{Si}_6\text{Me}_{12}$  mit  $\text{SbCl}_5$ . Das  $^{29}\text{Si-INEPT-INADEQUATE}$ -Spektrum (s. Fig. 1) von  $1,3\text{-}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$  zeigt eindeutig, daß der Kern A sowohl an Kern B als auch an Kern C direkt gebunden ist. Kern C zeigt jeweils eine Bindung zu Kern A und D, jedoch eine  $^2J$  zu Kern B. Zusammen

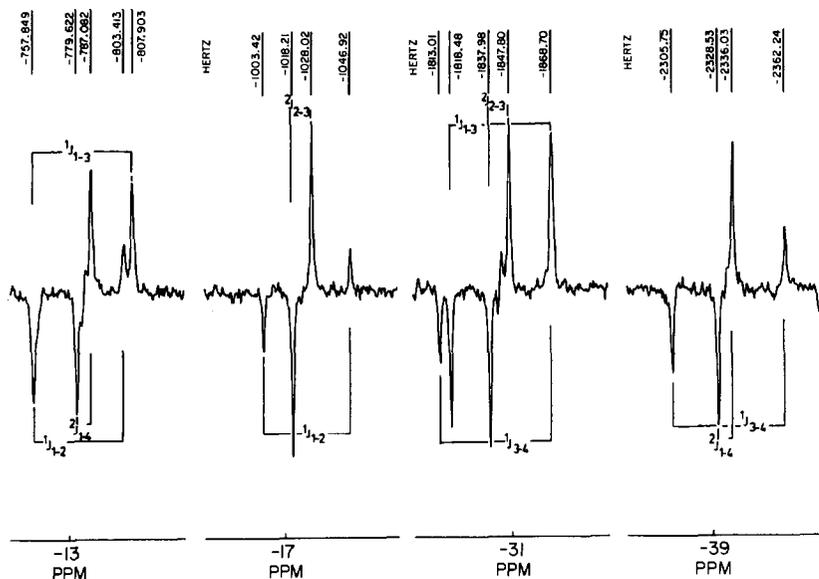
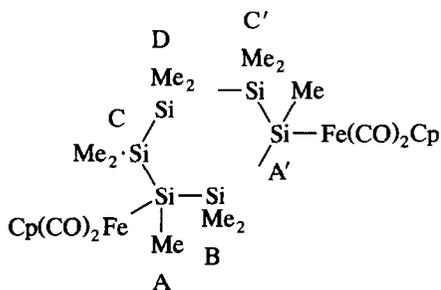


Fig. 1.  $^{29}\text{Si}$ -INEPT-INADEQUATE-Spektrum von  $1,3\text{-}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$ .

mit der Kenntnis des Massenspektrums und der C,H-Analyse ergibt sich nun folgende Struktur:



Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von  $1,3\text{-Cl}_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$  zeigt die zu erwartenden acht Linien, deren Konnektivitäten mittels  $^{29}\text{Si}$ -INEPT-INADEQUATE-NMR zweifelsfrei bestimmt werden können. Eine Analyse der Intensitätsverteilung im  $^1\text{H}$ -Spektrum des Gemisches von  $1,3\text{-Br}_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$  und  $1,4\text{-Br}_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}$  zeigt eine Verteilung von  $1,3\text{-Br}_2\text{Si}_6\text{Me}_{10}/1,4\text{-Br}_2\text{Si}_6\text{Me}_{10} = 59/41 (+/- 4)$ . Daher kann die These eines dirigistischen Effekts—ähnlich wie bei aromatischen Systemen—bei der Chlorierung von  $\text{Si}_6\text{Me}_{12}$  mit Antimonpentachlorid nicht aufrecht erhalten werden, da das Verhältnis von 1,4- zu 1,3-Disubstitution nahe dem statistischen Wert von  $1,3/1,4 = 2/1$  liegt. Der etwas zu geringe Wert für das 1,3-Produkt rührt daher, daß es hier leichter zu einer weiteren Chlorierung zu dem 1,3,5-trichlor-substituierten Produkt kommt. Die Umsetzung von  $\text{Si}_6\text{Me}_{12}$  mit 1,9 Äquivalenten  $\text{SbCl}_5$  führt zu ca. 12–20% trichlorsubstituiertem Nonamethylcyclohexasilan. Dieses konnte eindeutig mittels GC-MS und Direkt-MS nachgewiesen werden. Das Direkt-MS zeigt auch, daß keine höherchlorierten Cyclohexasilan entstehen. Eine weitere Chlorierung führt anscheinend zur Ringspaltung und dadurch zu

bisher nicht weiter untersuchten Produkten. Über die trisubstituierten Produkte wird demnächst berichtet werden. Bei 1,4-Dichlordecamethylcyclohexasilan tritt eine weitere Chlorierung nicht auf, da die Reaktion am  $\beta$ -Si anscheinend aus sterischen bzw. elektronischen Gründen benachteiligt ist. Das läßt sich mit dem — soweit aus den  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren ersichtlich — Nichtauftreten eines 1,2-Disubstitutionsproduktes erklären.

Somit konnte nachgewiesen werden, daß bei der Chlorierung von  $\text{Si}_6\text{Me}_{12}$  mit  $\text{SbCl}_5$  keine durch eine "Aromatizität" verursachten dirigistischen Effekte zu beobachten sind. Weiters stellen die 1,3-disubstituierten Decamethylcyclohexasilan eine neue, interessante Gruppe von Ausgangsverbindungen dar, die für weitere Synthesen wertvoll sein werden.

### Dank

Dem Fond der wissenschaftlichen Forschung, Wien, sei für die Förderung der Arbeit durch ein Forschungsprojekt gedankt, der Fa. Wacker-Chemie, Burghausen für die Überlassung von Silanen.

### Literatur

- 1 R. West, *Pure Appl. Chem.*, 54 (1982) 1041.
- 2 E. Hengge und M. Eibl, *Organometallics*, 10 (1991) 3185 und darin enthaltene Zitate.
- 3 W. Wojnowski, B. Dreczewski, A. Herman, K. Peters, E.-M. Peters und H.G. von Schnering, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 978.
- 4 F.K. Mitter und E. Hengge, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 47.
- 5 M.R. Detty und M.D. Seidler, *J. Org. Chem.*, 47 (1982) 1454.