

JOM 23275

Darstellung und spektroskopische Charakterisierung verzweigter funktioneller Hexasilangerüste

Harald Stüger und Paul Lassacher

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, Stremayrgasse 16, A-8010 Graz (Austria)

(Eingegangen den 28. September 1992)

Abstract

When 2-chloro-1,1,1,3,3,3-hexaphenyltrisilane is treated with an excess of HCl in a stainless steel autoclave, two phenyl groups per silicon atom are substituted by Cl yielding 1,1,2,3,3-pentachloro-1,3-diphenyltrisilane. All phenyl groups are replaced upon treatment with HCl/AlCl₃ in benzene solution. Coupling of the resulting trisilanes with (tBu)₂Hg leads to branched hexasilanes (XCl₂Si)₂SiClSiCl(SiCl₂X)₂ (X = Ph, H), which are converted to the corresponding silicon hydrides by LiAlH₄. From the reaction of 1,4-diphenyl-2,3-bis(phenylsilyl)tetrasilane with HCl or HBr the tetrahalohexasilanes (ClH₂Si)₂SiHSiH(SiH₂Cl)₂ and (BrH₂Si)₂SiHSiH(SiH₂Br)₂ can be obtained.

Zusammenfassung

Die halogenierende Abspaltung zweier Phenylgruppen pro Siliciumatom von 2-Chlor-1,1,1,3,3,3-hexaphenyltrisilan mit HCl in einem Edelstahlautoklaven erwies sich als ausgezeichnete Methode zur Darstellung von 1,1,2,3,3-Pentachlor-1,3-diphenyltrisilan. Die Substitution aller Phenylgruppen gelingt nach bekannter Methode mit HCl/AlCl₃ in benzolischer Lösung. Durch Kopplung der erhaltenen Trisilane mit (tBu)₂Hg sind die entsprechenden verzweigten Hexasilane (XCl₂Si)₂SiClSiCl(SiCl₂X)₂ (X = Ph, H) zugänglich, die sich mit LiAlH₄ in die Wasserstoffverbindungen überführen lassen. Durch Umsetzung von 1,4-Diphenyl-2,3-bis(phenylsilyl)tetrasilan mit HCl oder HBr können die Tetrahalogenhexasilane (ClH₂Si)₂SiHSiH(SiH₂Cl)₂ und (BrH₂Si)₂SiHSiH(SiH₂Br)₂ gewonnen werden.

1. Einleitung

Synthesewege zur gezielten Darstellung höherer Siliciumwasserstoffe sind in der Literatur nur spärlich zu finden. Besonders Systeme, die neben H noch andere Substituenten enthalten, wurden bisher kaum untersucht. Seit einigen grundlegenden Arbeiten über Derivate von Mono- und Disilan [1,2] wurden nur wenige Versuche unternommen, mehr über die Chemie dieser Verbindungsklasse zu lernen [3,4]. Von Interesse sind solche Verbindungen vor allem für theoretische Untersuchungen und als Modellsubstanzen für hochpolymere Si–Si-Systeme, denen wegen möglicher technologischer Anwendungen in jüngster Zeit große Aufmerksamkeit entgegengebracht wurde.

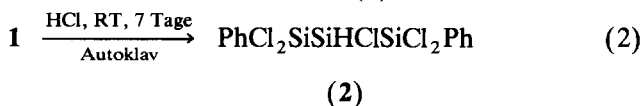
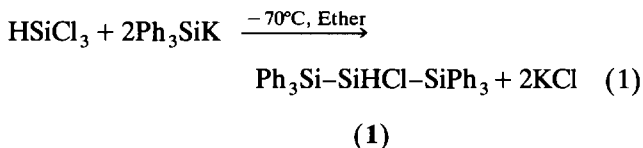
Im Rahmen von Untersuchungen von Substituenteneinflüssen auf größere Si–Si-Gerüste haben wir begonnen, größere, hauptsächlich wasserstoffsubstituierte Si–Si-Bindungssysteme durch Kombination verschiedener organometallischer Synthesemethoden und Variation der Ausgangsprodukte gezielt zu synthetisieren. So ist es gelungen, α,ω -disubstituierte lineare Tetrasilane des Typs X(SiH₂)₄X (X = F, Cl, Br, Ph) darzustellen [5]. Um die universelle Anwendbarkeit dieses Synthesepinzips zu demonstrieren, haben wir nun in der vorliegenden Arbeit verzweigte Hexasilangerüste vom Typ (XH₂Si)₂SiHSiH(SiH₂X)₂ (X = H, Cl, Br, Ph) aus kleinen, leicht zugänglichen Synthesebausteinen aufgebaut und spektroskopisch charakterisiert.

2. Ergebnisse und Diskussion

Nur 4 der 6 Phenylgruppen von 2-Chlor-1,1,1,3,3,3-hexaphenyltrisilan (1), das durch Umsetzung von

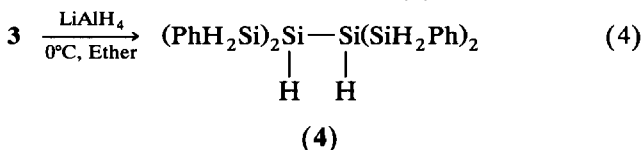
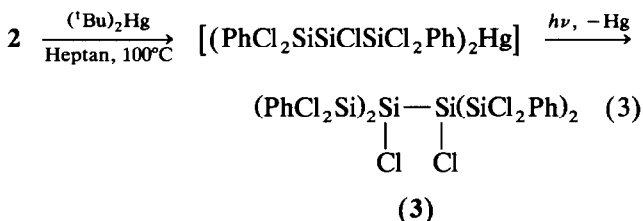
Correspondence to: Dr. H. Stüger.

HSiCl₃ mit 2 Äquivalenten Ph₃SiK in Diethylether bei -70°C leicht zugänglich ist, werden nach einer Reaktionszeit von 7 Tagen bei Raumtemperatur mit einem Überschuß HCl unter Druck durch Cl substituiert:



Die für Umsetzungen von Si-Phenyl-Bindungen mit HCl sehr kurze Reaktionszeit (vgl. z.B. die Reaktion von PhSiH₃ mit HCl im Bombenrohr, bei der nach 48 h bei Raumtemperatur nur 8% Umsatz zu beobachten sind [6]) wird erst durch die Durchführung der Reaktion in einem Edelstahlautoklaven an Stelle der sonst üblichen Bombenrohre aus Glas ermöglicht. Man beobachtet dabei auf Grund katalytischer Effekte an der Metalloberfläche oder durch gelöste Metallhalogenidspuren deutliche Reaktivitätssteigerungen. Die Selektivität der Reaktion bleibt jedoch erhalten, d.h. bei Wahl der richtigen Reaktionsbedingungen ist es immer noch möglich, nur 2 von 3 Phenylgruppen pro Si-Atom abzuspalten und Si-H- sowie Si-Si-Bindungen zu erhalten. Nebenprodukte von Reaktion (2) sind lediglich 1,2-Diphenyltetrachlordisilan, entstanden aus Hexaphenyldisilan, das in Reaktion (1) durch Ummetallierungsreaktionen gebildet wird und nur schwer abzutrennen ist, und etwas 1-Phenyl-1,1,2,3,3,3-hexachlortrisilan. Beide sind destillativ leicht zu entfernen.

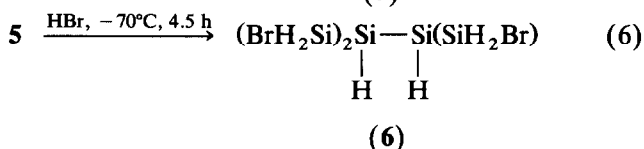
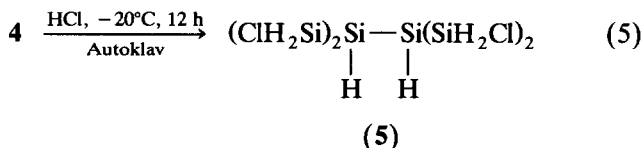
2 läßt sich in weiterer Folge nach bekannter Methode mit (tBu)₂Hg und anschließender Photolyse der intermediär gebildeten Bis(trisilanyl)quecksilberverbindung zum Hexasilangerüst (3) umsetzen, aus dem 4 mit LiAlH₄ gewonnen werden kann:



Wie das bereits beschriebene α,ω-Diphenyltetrasilan [5] ist 4 eine sauerstoff- und feuchtigkeitsstabile klare Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen allerdings unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Ph-H-Oligo-

silanen zersetzt, was eine destillative Reinigung unmöglich macht.

Glatt gelingt in einem weiteren Reaktionsschritt die Umsetzung von 4 mit wasserfreier HCl oder HBr zu den entsprechenden Tetrahalogenderivaten 5 und 6. Um eine Halogenierung der Si-H-Valenzen zu vermeiden, ist allerdings auf genaues Einhalten der im experimentellen Teil angegebenen Reaktionsbedingungen zu achten.



5 und 6 sind pyrophore, äußerst hydrolyseempfindliche Substanzen, die thermisch im Vergleich zu den α,ω-Dihalogenotetrasilanen deutlich stabiler und bei -80°C zumindest mehrere Wochen unzersetzt lagerfähig sind.

Das beschriebene Syntheseverfahren läßt sich auch zur gezielten Darstellung höherer Silane, die sonst nur schwer zugänglich sind, verwenden. So kann z.B. 2,3-Bis(silyl)tetrasilan (8), das bisher nur in mäßigen Ausbeuten aus komplexen Silangemischen, die bei der Säurezersetzung von Mg₂Si [7], bei der photochemischen Dimerisierung von Si₃H₈ mit (tBu)₂Hg [8] oder bei der Isomerisierung von n-Si₆H₁₄ mit AlCl₃ [9] anfallen, durch chromatographische Auftrennung isoliert werden konnte, in 30%-iger Ausbeute gezielt dargestellt werden.

1 reagiert mit HCl in benzolischer Lösung bei Zugabe katalytischer Mengen AlCl₃ zu 2-H-Heptachlortrisilan, das nach Kopplung mit (tBu)₂Hg und anschließender Hydrierung des perchlorierten Hexasilans 7 mit LiAlH₄ zu 8 umgesetzt werden kann:

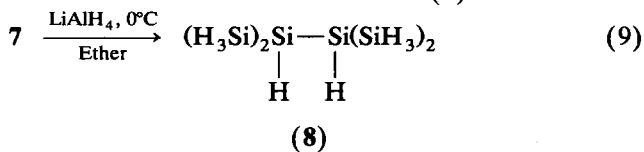
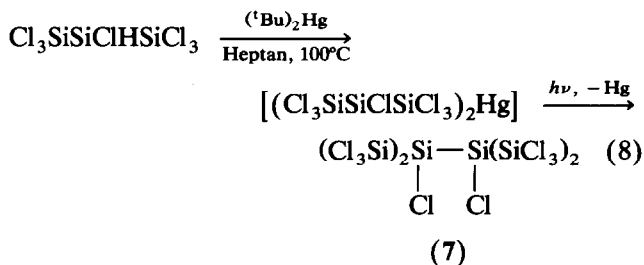
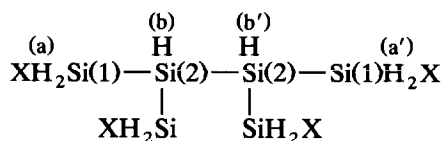


TABELLE 1. NMR-chemische Verschiebungen δ (ppm) relativ zu TMS und Si-H-Kopplungskonstante J (Hz) verzweigter Hexasilane $(\text{XH}_2\text{Si})_2\text{SiHSiH}(\text{SiH}_2\text{X})_2$

X =	H	Ph	Br	Cl	
^1H	$\delta(\text{H(a)})$	3.43	4.55	4.30	4.80
	$\delta(\text{H(b)})$	2.98	3.29	3.52	3.31
^{29}Si	$\delta(\text{Si(1)})$	-95.3	-56.3	-38.1	-24.3
	$\delta(\text{Si(2)})$	-127.0	-122.4	-109.5	-111.3
	$^1J(\text{Si(1)H(a)})$	196.9	196.9	235.9	235.2
	$^1J(\text{Si(2)H(b)})$	191.5	180.4	199.8	198.2
	$^2J(\text{Si(2)H(a)})$	-	7.9	12.1	13.2

Das Auftreten niederer Silane aus Si-Si-Bindungs-spaltungen wird dabei nicht beobachtet, vielmehr kann das erhaltene Reaktionsgemisch ohne Zerstörung des gewünschten Produktes einer wäßrigen Aufarbeitung unterworfen werden, was auf bemerkenswerte hydrolytische Stabilität von **8**, zumindest in etherischer Lösung, hinweist.

Die in Tabelle 1 und im experimentellen Teil wiedergegebenen NMR-spektroskopischen Untersuchungsergebnisse untermauern die für die verzweigten Hexasilane **3-8** vorgeschlagenen Strukturen:



X = H, Ph, Cl, Br

Erwartungsgemäß zeigen die ^1H -NMR-Spektren jeweils zwei kompliziert aufgespaltene Signale im Be-

reich zwischen 3 und 5 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 3/1, deren genaue Analyse jedoch aufgrund der komplexen Signalstruktur in Folge von H,H-Kopplungen und der damit verbundenen ungenügenden Auflösung in den experimentellen Spektren bisher nicht möglich war. Die Werte der ^{29}Si -chemischen Verschiebungen liegen in den zu erwartenden Bereichen. Die Spektren der Verbindungen **4**, **5** und **6** (Abb. 1) sind jeweils durch ein Triplett für die endständigen $-\text{SiH}_2\text{X}$ und ein Dublett für die mittelständigen $\equiv\text{SiH}$ -Gruppen charakterisiert. Die Signale der tertiären Si(2)-Atome erscheinen dabei durch die 3 direkt gebundenen Si-Atome bei deutlich höherem Feld. Beide Signale zeigen durch die elektronenziehende Wirkung der Substituenten Cl, Br und Ph im Vergleich zur Wasserstoffverbindung **8** deutliche Tieffeldverschiebung, die natürlich bei Si(1) wesentlich stärker ausgeprägt ist. Die große Zahl unterschiedlicher long-range Kopplungen bedingt wieder eine nur ungenügende Auflösung der weiteren Feinaufspaltung der Signale der primären Si-Atome in den experimentellen Spektren (vgl. Abb. 1). Die beiden Linien der Dubletts der tertiären Si-Atome werden durch $^2J(\text{Si(2)H(a)})$ -Kopplungen mit den Protonen an den beiden benachbarten $-\text{SiH}_2\text{X}$ Endgruppen zu Pentetts aufgespalten, deren weitere Feinaufspaltung zu mindestens 4 äquidistanten Linien (Abb. 1) folgende Interpretation nahelegt: Unter der Voraussetzung ($^2J(\text{Si(2)H(b')}) \approx ^3J(\text{Si(2)H(a')})$) Aufspaltung zum Sextett durch long-range Kopplungen von annähernd gleicher Größe mit 5 Protonen, wobei die äußeren Linien in den experimentellen Spektren nicht beobachtbar sind. Da diese Spektreninterpreta-

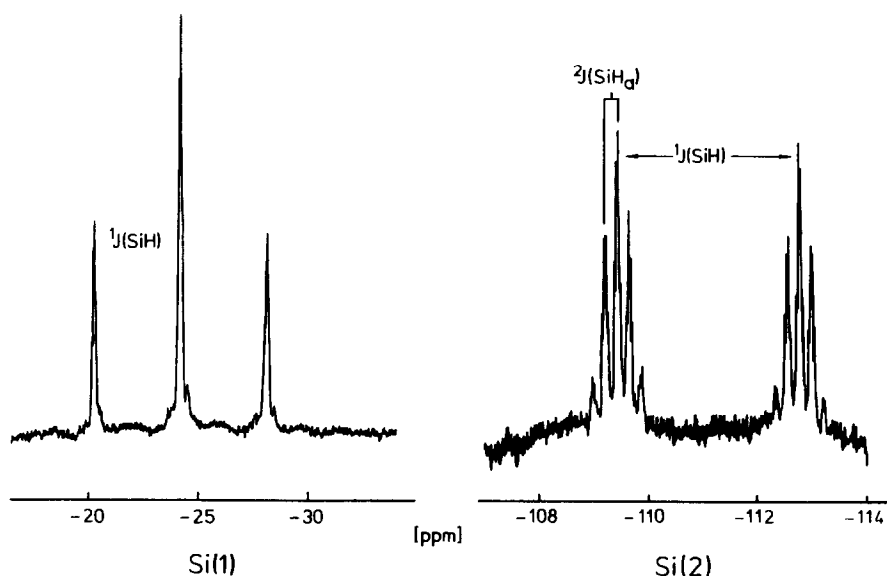


Abb. 1. ^{29}Si -NMR-Spektrum von 1,4-Dichlor-2,3-bis(chlorsilyl)tetrasilan (**5**) in C_6D_6 .

tion auf den bei Silanen [10] nur sehr bedingt anwendbaren Regeln erster Ordnung basiert, sind die in Tabelle 1 angegebenen long-range Kopplungen mit großer Unsicherheit behaftet.

3. Experimenteller Teil

Wegen der extremen Hydrolyseempfindlichkeit der meisten Ausgangs- und Endprodukte wurden Synthesen und spektroskopische Untersuchungen fast ausschließlich unter Verwendung von Standard-Schlenk-Techniken in einer Atmosphäre von hochreinem Stickstoff durchgeführt. Die dabei benötigten Lösungsmittel wurden durch mehrstündiges Kochen mit Na/K-Legierung mit anschließender Destillation unter Stickstoff getrocknet. Die Synthese von Ph_3SiK erfolgte durch Spaltung von Hexaphenyldisilan mit Na/K-Legierung in Diethylether [11]. $(^t\text{Bu})_2\text{Hg}$ wurde nach literaturbekannter Methode aus HgCl_2 und $(^t\text{Bu})\text{MgBr}$ dargestellt [12]. Kommerziell erhältliche wasserfreie HBr und HCl (Messer-Griesheim, HCl 4.5, HBr 2.8) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die Aufnahme der NMR Spektren erfolgte auf einem Bruker MSL 300 Spektrometer (300 MHz) in C_6D_6 -Lösungen gegen externes TMS. Infrarotspektren wurden an einem Perkin-Elmer 883-Gerät als Nujolverreibungen vermessen, für die Massenspektroskopie stand ein Varian MAT 212 mit Direkteinlaß zur Verfügung. Für die Aufnahme der Ultraviolettpektren wurden die Substanzen in absolutem n-Hexan Spectral (Riedel de Haen, Deutschland) in Konzentrationen von 10^{-2} – 10^{-3} mol l^{-1} gelöst und die Lösungen für die Messungen entsprechend verdünnt. Die Aufnahmen der Spektren erfolgte auf einem Philips PU 8740 Spektrometer in gasdicht verschließbaren Quarzküvetten (Hellma, Deutschland) von 1 cm Schichtdicke. Der verfügbare Meßbereich lag zwischen 220 und 800 nm. Für die Photolyseexperimente wurde eine Hochdruck-Hg-Dampfampe TQ 718 Z 2 der Fa. Heraeus mit einer Leistung von 500 W verwendet. GC-Untersuchungen wurden an einem HP 5890 II Gaschromatographen mit einer HP 1 Kapillarsäule (Länge 12 m, Durchmesser 0.53 μm) durchgeführt.

3.1. 2-Chlor-1,1,1,3,3,3-hexaphenyltrisilan (1)

52 g (0.385 mol) frisch destilliertes Trichlorsilan in etwa 300 ml Diethylether werden unter heftigem Rühren bei -70°C tropfenweise mit einer Suspension von 0.771 mol Triphenylsilylkalium in 800 ml Diethylether gerade so schnell versetzt, daß sich die Reaktionslösung stets sofort entfärbt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nun wird der Ether über eine 30 cm lange Füllkörperkolonne weitgehend abdestilliert und durch Toluol ersetzt. Es wird dann solange weiter

destilliert, bis am Kopf der Kolonne der Siedepunkt von Toluol erreicht ist. Die heiße Lösung wird durch eine beheizte Umkehrfritte filtriert und der Niederschlag dreimal mit je 300 ml siedendem Toluol nachgewaschen. Aus dem Filtrat kristallisiert das gewünschte Produkt in Form weißer Kristalle aus. Ausbeute: 102 g (= 31% der Theorie).

Fp.: 228 – 230°C . IR (cm^{-1} , rel. Int.): 2079m, 1104vs, 1027m, 997s, 743s, 697vs, 530s, 485vs, 300m. $^1\text{H-NMR}$ (ext. TMS, ppm, rel. Int.): 5.82 (Singulett, 1H); 7.0–7.8 (Multiplett, 30H). $^{29}\text{Si-NMR}$ (ext. TMS, ppm): -18.9 ($-\text{SiPh}_3$); -23.8 ($=\text{SiClH}$); $^1J(\text{SiH}) = 186.7$ Hz. MS (70 eV) m/e (rel. Int.): 583 (0.61 M^+), 518 (3.77 Si_2Ph_6), 441 (0.73 Si_2Ph_5), 364 (10.45 Si_2Ph_4), 322 (2.42 $\text{Si}_2\text{Ph}_3\text{ClH}$), 288 (32.44 $\text{Si}_2\text{Ph}_3\text{H}$), 259 (100.00 SiPh_3), 210 (8.05 $\text{Si}_2\text{Ph}_2\text{ClH}$). Molekulargewicht: gef. (massenspektroskopisch): 583; $\text{Si}_3\text{C}_{36}\text{H}_{31}\text{Cl}$ ber.: 583.36. Analyse: gef.: C, 74.12; H, 5.33; Si, 14.40; ber.: C, 75.02; H, 5.36; Si, 14.44%.

3.2. 1,1,2,3,3-Pentachlor-1,3-diphenyltrisilan (2)

In einem Autoklaven aus Edelstahl, dessen Dichtheit vorher sorgfältig geprüft wurde, werden genau 50 g (85.71 mmol) **1** vorgelegt und 77 g (2.11 mol) trockene HCl aufkondensiert. Nach einer Reaktionszeit von 7 Tagen bei Raumtemperatur, während der das Reaktionsgefäß mehrmals geschüttelt wird, kondensiert man die überschüssige HCl ab und überführt die entstandene bräunliche Flüssigkeit in einen Schlenkkolben. Das bei der Reaktion gebildete Benzol wird im Vakuum abkondensiert und der ölige Rückstand über eine 10 cm lange Vigreux-Kolonne im Hochvakuum destilliert. Man erhält 26.7 g **2** (75% der Theorie) als farbloses, hydrolyseempfindliches Öl, dessen Reinheit gaschromatographisch überprüft werden kann.

Sp. (0.005 mbar): 145°C . IR (cm^{-1} , rel. Int.): 2144w, 1111s, 997w, 738m, 692m, 576s, 540m, 515m, 337w. $^1\text{H-NMR}$ (ext. TMS, ppm, rel. Int.): 5.04 (Singulett, 1H); 7.0–7.8 (Multiplett, 10H). $^{29}\text{Si-NMR}$ (ext. TMS, ppm): 7.8 ($-\text{SiCl}_2\text{Ph}$); -30.5 ($=\text{SiHCl}$); $^1J(\text{SiH}) = 223.0$ Hz. MS (70 eV) m/e (rel. Int.): 417 (1.91 M^+), 318 (2.55 $\text{Si}_2\text{Ph}_2\text{Cl}_3\text{H}$), 240 (29.47 $\text{Si}_2\text{PhCl}_3\text{H}$), 217 (100.00 SiPh_2Cl), 204 (20.07 $\text{Si}_2\text{PhCl}_2\text{H}$), 175 (54.32 SiPhCl_2). Molekulargewicht: gef. (massenspektroskopisch): 417; $\text{Si}_3\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{Cl}_5$ ber.: 416.73. Analyse: gef.: C, 34.38; H, 2.76; Cl, 42.34; ber.: C, 34.57; H, 2.67; Cl, 42.62%.

3.3. Hexachlor-1,4-diphenyl-2,3-bis(dichlorphenylsilyl)tertrasilan (3)

28.96 g (69.5 mmol) **2** werden in 250 ml n-Heptan gelöst und unter Rühren mit 10.9 g (34.7 mmol) $(^t\text{Bu})_2\text{Hg}$ versetzt. Die sofort einsetzende Reaktion ist exotherm, die Lösung färbt sich gelb und es beginnt sich Quecksilber auszuscheiden. Nach Ende der

kräftigen Butangasentwicklung (ca. 20 min) wird zur Vervollständigung des Umsatzes über Nacht gekocht, vom ausgefallenen Hg abdekantiert und die so erhaltene hellgelbe Lösung unter Rühren von außen durch die Kolbenwand mit einer 500 W Hochdruck-Hg-Dampflampe 1.5 h lang bestrahlt. Nach Abtrennung des ausgefallenen Hg wird das Heptan abkondensiert und das Produkt als weißer Feststoff erhalten, welcher zur weiteren Reinigung aus n-Heptan umkristallisiert werden kann. Ausbeute: 27.4 g (= 95% der Theorie).

Fp.: 74–76°C. IR (cm⁻¹, rel. Int.): 1110s, 997w, 737m, 707w, 692m, 619w, 578s, 511m, 476w, 338vw. ¹H-NMR (ppm, ext. TMS): 7.0–7.8 (Multipllett). ²⁹Si-NMR (ppm, ext. TMS): 8.1 (-SiCl₂Ph); -20.1 (=SiCl). MS (70 eV) *m/e* (rel. Int.): 831 (8.61 M⁺), 794 (12.62 Si₆Ph₄Cl₉), 655 (29.83 Si₅Ph₃Cl₈), 618 (6.92 Si₅Ph₃Cl₇), 582 (6.29 Si₅Ph₃Cl₆), 555 (28.84 Si₄Ph₃Cl₆). Molekulargewicht: gef. (massenspektroskopisch): 831; Si₆C₂₄H₂₀Cl₁₀ ber.: 831.44. Analyse: gef.: Si, 19.91; Cl, 42.30; ber.: Si, 20.27; Cl, 42.64%.

3.4. 1,4-Diphenyl-2,3-bis(phenylsilyl)tetrasilan (4)

23 g (27.6 mmol) 3 werden in 250 ml Diethylether gelöst und bei 0°C langsam unter Rühren 92 ml einer 1.5 M etherischen LiAlH₄-Lösung zugetropft. Anschließend wird noch 45 min bei Raumtemperatur zur Vervollständigung des Umsatzes gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung vorsichtig in 0.1 mol H₂SO₄ enthaltendes Eiswasser getropft. Nach Abtrennung der etherischen Phase wird die wäßrige Phase noch dreimal mit Ether nachgewaschen, die vereinigten organischen Phasen werden über wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert. Die immer noch in Ether gelösten Salze, welche hierbei ausfallen, können durch Zentrifugation abgetrennt werden. Das so erhaltene flüssige, farblose Reaktionsprodukt kann als analysenreines 4 identifiziert werden, das sich beim Destillieren unter Polymerisation zersetzt. Ausbeute: 12.0 g (91% der Theorie).

Sp. (0.005 mbar): 110°C (Zersetzung). IR (cm⁻¹, rel. Int.): 2132s, 1110w, 918 m, 796m, 722s, 637w, 474vw. ¹H-, ²⁹Si-NMR: Tabelle 1. UV (λ_{max} [nm], ε): 225 (68000), 235sh (58000), 270 (2000). MS (70 eV) *m/e* (rel. Int.): 486 (1.35 M⁺), 411 (8.98 Si₆H₁₀Ph₃), 379 (100.00 Si₅H₈Ph₃), 349 (11.14 Si₄H₆Ph₃), 318 (10.75 Si₃H₃Ph₃), 302 (10.31 Si₅H₈Ph₂). Molekulargewicht: gef. (massenspektroskopisch): 486; Si₆C₂₄H₃₀ ber.: 487.02. Analyse: gef.: C, 59.27; H, 6.34; ber.: C, 59.19; H, 6.21%.

3.5. 1,4-Dichlor-2,3-bis(chlorsilyl)tetrasilan (5)

4 g (8.21 mmol) 4 werden in einem vorher auf Dichtheit geprüften Edelstahllautoklaven vorgelegt und

12 g (328 mmol) trockene HCl (10-facher Überschuß) aufkondensiert. Nach einer Reaktionszeit von 12 h bei -20°C wird die überschüssige HCl abkondensiert und das Produkt in einen Schlenkkolben überführt. Nach Abkondensieren des bei der Reaktion gebildeten Benzols und Vakuum-Destillation des flüssigen Rückstandes werden 1.5 g (57% der Theorie) reines farbloses, äußerst hydrolyseempfindliches 5 erhalten.

Sp. (0.005 mbar): 65°C. IR (cm⁻¹, rel. Int.): 2164vs, 923s, 865s, 809vs, 751w, 722m, 650w, 558w, 532s, 357vw. ¹H-, ²⁹Si-NMR: Tabelle 1. UV (λ_{max} [nm], ε): 220sh, (37000), 260 (1800). MS (70 eV) *m/e* (rel. Int.): 320 (3.24 M⁺), 285 (28.45 Si₆H₁₀Cl₃), 255 (96.16 Si₅H₈Cl₃), 219 (50.90 Si₅H₈Cl₂), 190 (85.95 Si₄H₆Cl₂), 155 (100.00 Si₄H₆Cl). Molekulargewicht: gef. (massenspektroskopisch): 320; Si₆H₁₀Cl₄ ber.: 320.4. Analyse: gef.: Cl, 44.35; ber.: Cl, 44.26%.

3.6. 1,4-Dibrom-2,3-bis(bromsilyl)tetrasilan (6)

Auf 2 g (4.1 mmol) 4 werden 8 g (99 mmol) wasserfreie HBr (6-facher Überschuß) kondensiert. Nach einer Reaktionszeit von 4.5 h bei -70°C wird die überschüssige HBr abkondensiert und der Rückstand mit 15 ml Benzol versetzt. Nun dekantiert man von unlöslichen Nebenprodukten ab, entfernt das Benzol im Vakuum und löst das erhaltene farblose Öl in wenig Pentan. Nach Kühlen auf -70°C fällt 6 in Form weißer, pyrophorer Kristalle aus, die zur weiteren Reinigung nochmals aus Pentan umkristallisiert werden. Ausbeute: 1.6 g (80% der Theorie).

Fp.: 43–45°C. IR (cm⁻¹, rel. Int.): 2163vs, 917vs, 863w, 839w, 783vs, 722m, 692m, 630m, 584w, 470w, 428m, 398s. ¹H-, ²⁹Si-NMR: Tabelle 1. UV (λ_{max} [nm], ε): 215 (16200). MS (70 eV) *m/e* (rel. Int.): 500 (0.15 M⁺), 388 (26.07 Si₅H₈Br₃), 358 (13.13 Si₄H₆Br₃), 328 (10.40 Si₃H₄Br₃), 308 (28.93 Si₅H₈Br₂), 278 (85.50 Si₄H₆Br₂). Molekulargewicht: gef. (massenspektroskopisch): 500; Si₆H₁₀Br₄ ber.: 498.6. Analyse: gef.: Br, 64.11; ber.: Br, 64.15%.

3.7. 1,1,1,2,3,3,3-Heptachlortrisilan

38 g (65.1 mmol) 1 werden in 300 ml Benzol suspendiert und die Lösung mit wasserfreier HCl gesättigt. Nach Erwärmen auf etwa 50°C wird eine Spatelspitze wasserfreies AlCl₃ zugegeben und HCl eingeleitet. Das Anspringen der Reaktion erkennt man an einer leichten Braunfärbung der Lösung, an einer weiteren Erwärmung und an kräftiger HCl-Absorption. Nach dem Ende der HCl-Absorption wird zur Vervollständigung des Umsatzes bis zum Erkalten der nunmehr klaren Reaktionslösung weiter HCl eingeleitet. Anschließend wird vom AlCl₃ abdekantiert, das Benzol bei 100 mbar abkondensiert und das Produkt im

Ölpumpenvakuum destilliert. Ausbeute: 14.12 g (= 65% der Theorie).

Sp. (0.005 mbar): 40°C. Spektroskopische Daten stimmen mit Literaturwerten [13] überein.

3.8. Octachlor-2,3-bis(trichlorsilyl)tetrasilan (7)

7 g (20 mmol) 1,1,1,2,3,3,3-Heptachlortrisilan werden in 100 ml Heptan gelöst und unter Rühren 3.3 g (10.51 mmol) $(^1\text{Bu})_2\text{Hg}$ zugegeben, wobei sich die Reaktionslösung erwärmt, gelblich wird und Quecksilber auszufallen beginnt. Nachdem das Gemisch zur Vervollständigung der Reaktion über Nacht unter Rückfluß gehalten wurde, dekantiert man vom ausgeschiedenen Quecksilber ab und bestrahlt die Reaktionslösung 2 h lang von außen durch die Kolbenwand mit einer 500 W Hochdruck-Hg-Dampfampe. Nach Abtrennung des wiederum ausgefallenen Quecksilbers wird das Heptan abkondensiert und das Produkt als leicht gelbliches Öl erhalten, das bei -30°C aus Pentan in Form weißer Kristalle ausfällt. Ausbeute: 6.4 g (= 92% der Theorie).

Fp.: $138-140^\circ\text{C}$. IR (cm^{-1} , rel. Int.): 722m, 597vs, 509m, 399m, 354vw. ^{29}Si -NMR (ppm, ext. TMS): 0.4 ($-\text{SiCl}_3$); -24.7 ($\equiv\text{SiCl}$). MS (70 eV) m/e (rel. Int.): 665 (0.21 M^+), 629 (4.85 $\text{Si}_6\text{Cl}_{13}$), 530 (34.46 $\text{Si}_5\text{Cl}_{11}$), 430 (38.52 Si_4Cl_9), 396 (15.39 Si_4Cl_8), 332 (36.48 Si_3Cl_7), 296 (43.45 Si_3Cl_6). Molekulargewicht: gef. (massenspektroskopisch): 665; $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$ ber.: 664.8. Analyse: gef.: Si, 25.25; Cl, 74.65; ber.: Si, 25.35; Cl, 74.32%.

3.9. 2,3-Bis(silyl)tetrasilan (8)

5.6 g (8.42 mmol) 7 werden in 100 ml Benzol gelöst und unter Rühren bei 0°C tropfenweise mit 50 ml einer 1.6 M etherischen LiAlH_4 -Lösung versetzt. Danach wird noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nun werden tropfenweise bei 0°C 200 ml sorgsam entgaste 2 M H_2SO_4 zugegeben, die organische Phase wird abgetrennt, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel

im Vakuum abgezogen. Die zurückbleibende klare, pyrophore Flüssigkeit läßt sich zur weiteren Reinigung im Hochvakuum einer Hg-Diffusionspumpe ($4 \cdot 10^{-5}$ mbar) bei 45°C umkondensieren. Das erhaltene Produkt kann durch Vergleich seiner ^1H - und ^{29}Si -NMR-Daten mit Literaturwerten [8,10] als reines 8 identifiziert werden. Ausbeute: 0.46 g (30% der Theorie).

IR (cm^{-1} , rel. Int.): 2146s, 1154w, 927m, 855s, 722w, 691m, 515vw, 357vw. MS (70 eV) m/e (rel. Int.): 182 (2.14 M^+), 150 (78.79 Si_5H_{10}), 118 (100.00 Si_4H_6), 90 (2.09 Si_3H_6).

Dank

Die Autoren danken dem Fond zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für Personal- und Sachmittel im Rahmen des Projektes P 8426-MQB und der Fa. Wacker Chemie GmbH, Burghausen, BRD, für die kostenlose Überlassung von Silanderivaten.

Literatur

- 1 A. G. MacDiarmid, *Q. Rev.*, 10 (1956) 208.
- 2 A. G. MacDiarmid, *Adv. Inorg. Radiochem.*, 3 (1961) 207.
- 3 K. Hassler und M. Pöschl, *J. Organomet. Chem.*, 385 (1990) 201.
- 4 K. Hassler und U. Katzenbeisser, *J. Organomet. Chem.*, 421 (1991) 151.
- 5 H. Stüger, *J. Organomet. Chem.*, 443 (1992) 11.
- 6 G. Fritz und D. Kummer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 308 (1961) 106.
- 7 F. Fehér, D. Schinkitz und J. Schaaf, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 383 (1971) 303.
- 8 F. Fehér, Forschungsber. Landes Nordrhein Westfalen Nr. 2545 (1976) 28f.
- 9 F. Fehér, F. Ocklenburg und D. Skrodzki, *Z. Naturforsch., Teil B*, 35 (1980) 869.
- 10 J. Hahn, *Z. Naturforsch., Teil B*, 35 (1980) 282.
- 11 H. Gilman und T. C. Wu, *J. Org. Chem.*, 18 (1953) 753.
- 12 U. Blaukat und W. P. Neumann, *J. Organomet. Chem.*, 49 (1973) 323.
- 13 E. Hengge und F. K. Mitter, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 529 (1985) 22.