

JOM 23632

# Lineare Tetrasilane mit mittelständigen Substituenten—Oligosilane mit optischer Aktivität

Harald Stüger

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

(Eingegangen den 9. Februar 1993)

## Abstract

The chiral tetrasilane 2,3-diphenyltetrasilane (**2**) is formed by the stepwise cleavage of Si–aryl bonds in appropriate aryltetrasilanes with HCl under pressure and subsequent reduction with  $\text{LiAlH}_4$ .  $\text{HPh}_2\text{SiSiPh}_2\text{SiPh}_2\text{SiPh}_2\text{H}$  affords a mixture of conformers, whereas  $\text{Mes}_2\text{HSiSiPh}_2\text{SiPh}_2\text{SiHMes}_2$ , which is accessible from  $\text{Mes}_2\text{HSiLi}$  and  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$ , only yields **2** because mesityl groups proved to be much more reactive towards HCl than towards phenyl groups. Further reaction of **2** with HCl or HBr affords 2,3-dichlorotetrasilane (**7**) and 2,3-dibromotetrasilane (**8**). The diastereomers that appear because of the presence of 2 asymmetric Si atoms in **2**, **7** and **8**, can be easily distinguished in NMR and GC/MS experiments.

## Zusammenfassung

Das chirale Tetrasilan 2,3-Diphenyltetrasilan (**2**) ist durch stufenweise Abspaltung von Arylgruppen von geeigneten Aryltetrasilanen mit HCl unter Druck und anschließender Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  zugänglich. Ausgehend von  $\text{HPh}_2\text{SiSiPh}_2\text{SiPh}_2\text{SiPh}_2\text{H}$  erhält man dabei ein Gemisch verschiedener Konformerer,  $\text{Mes}_2\text{HSiSiPh}_2\text{SiPh}_2\text{SiHMes}_2$ , das aus  $\text{MesHLi}$  und  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  dargestellt werden kann, hingegen liefert reines **2**, da Mesitylgruppen wesentlich rascher mit HCl reagieren als Phenylgruppen. Eine nochmalige Umsetzung von **2** mit HCl oder HBr ergibt 2,3-Dichlortetrasilan (**7**) und 2,3-Dibromtetrasilan (**8**). Die durch die 2 Asymmetriezentren in **2**, **7** und **8** auftretenden Diastereomere lassen sich in NMR- und GC/MS-Experimenten eindeutig unterscheiden.

## 1. Einleitung

Höhere geradkettige und verzweigte Silane werden üblicherweise aus Rohsilangemischen, die bei der Säurezersetzung von  $\text{Mg}_2\text{Si}$  anfallen, isoliert [1]. Verzweigte Silane können weiters aus n-Polysilanen durch Isomerisierung mit  $\text{AlCl}_3$  oder durch photochemische Disproportionierung synthetisiert werden [2,3]. Alle diese Methoden führen allerdings zu relativ komplexen Produktgemischen, deren Auftrennung beträchtliche Schwierigkeiten bereiten kann. Siliciumwasserstoffe, die neben Wasserstoff noch andere, für weitere chemischen Umsetzungen geeignete Substituenten, enthal-

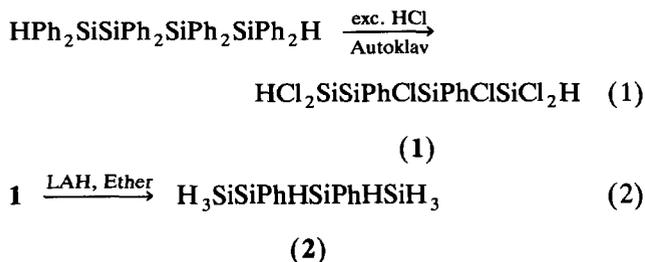
ten, lassen sich auf diese Weise überhaupt nicht darstellen. Durch Kombination metallorganischer Synthesemethoden und Variation der Ausgangsmaterialien konnten wir in jüngster Zeit eine allgemein anwendbare Methode zur Darstellung linearer und verzweigter Oligosilanderivate entwickeln und einige Verbindungen dieser Substanzklasse wie  $\alpha,\omega$ -disubstituierte Tetrasilane  $\text{X}(\text{SiH}_2)_4\text{X}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{Ph}$ ) [4] oder verzweigte funktionelle Hexasilangerüste  $(\text{XSiH}_2)_2\text{SiHSiH}(\text{SiH}_2\text{X})_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{Ph}$ ) [5] gezielt aus kleinen, leicht zugänglichen Synthesebausteinen darstellen und charakterisieren. Ein bisher unbewältigtes Problem bildeten lineare Siliciumwasserstoffsysteme mit mittelständigen Substituenten, das nun mit der Synthese von Tetrasilanen des Typs  $\text{H}_3\text{SiSiHXSiHXSiH}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{Ph}$ ) gelöst werden konnte.

Correspondence to: Dipl.-Ing. Dr. H. Stüger.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

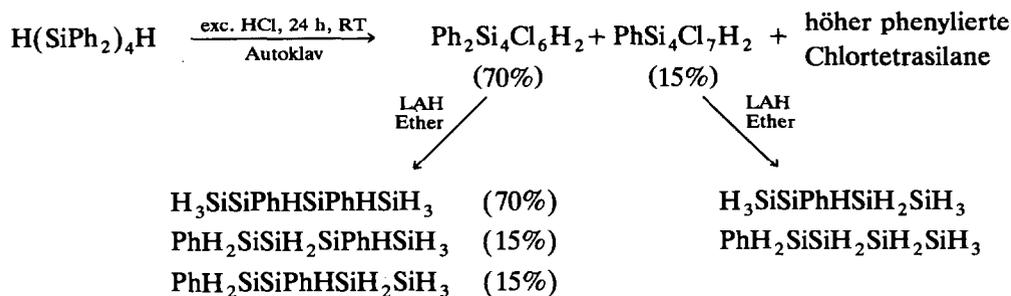
### 2.1. Umsetzung von 1,4-Dihydrooctaphenyltetrasilan mit HCl

Bekanntlich wird die Reaktivität von Si-Phenyl-Bindungen gegen Halogenwasserstoffe stark von der Elektronegativität der restlichen Substituenten am Silicium beeinflusst [6]. So lassen sich normalerweise mit HCl oder HBr unter Druck maximal 2 Halogensubstituenten pro Siliciumatom einführen, wobei Untersuchungen an Tri- und Tetrasilanen gezeigt haben, daß mittelständige Phenyle reaktionsträger als endständige sind [7], und die Verwendung von Edelstahlautoklaven an Stelle der sonst üblichen Bombenrohre durch katalytische Effekte deutlich größere Reaktionsgeschwindigkeiten ergibt [5]. Aufgrund dieser Erkenntnisse sollte ausgehend von 1,4-Dihydrooctaphenyltetrasilan bei Wahl der richtigen Reaktionsbedingungen mit einem Überschuß an wasserfreier HCl die Darstellung von 1,1,2,3,4,4-Hexachlor-2,3-diphenyltetrasilan (1) möglich sein, aus dem mit LiAlH<sub>4</sub> 2,3-Diphenyltetrasilan (2) leicht gewonnen werden kann (Gln. (1), (2)).



Tatsächlich erhält man nach einer Reaktionszeit von 24 h bei Raumtemperatur in einem Edelstahlautoklaven ein Produktgemisch, das neben Spuren von 1,4-Dihydrooctachlortetrasilan ungefähr 15% Heptachlormonophenyltetrasilan, 70% Hexachlordiphenyltetrasilan und höher phenylierte Chlortetrasilane enthält. Durch anschließende Hydrierung mit LiAlH<sub>4</sub> und Vakuumdestillation lassen sich aus diesem Gemisch Monophenyltetrasilan und Diphenyltetrasilan in ansprechenden Ausbeuten isolieren.

Allerdings zeigen GC/MS-Untersuchungen, daß beide Produkte Isomerengemische darstellen: Die Monophenylfraktion enthält neben 90% 2-Phenyltetra-

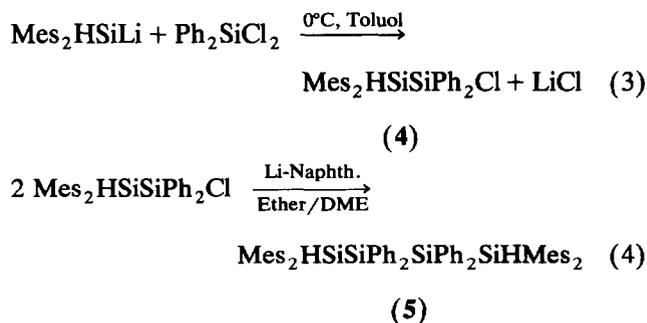


silan (3) noch 10% 1-Phenyltetrasilan, die Diphenylfraktion besteht aus 70% 2,3-Diphenyltetrasilan (2) und jeweils 15% 1,3-Diphenyl- bzw. 1,2-Diphenyltetrasilan. Demnach ist der Reaktivitätsunterschied zwischen mittel- und endständigen Phenylgruppen in 1,4-Dihydrooctaphenyltetrasilan gegenüber HCl zur gezielten Darstellung von 2 oder 3 nicht ausreichend. Die <sup>1</sup>H- und <sup>29</sup>Si-NMR Spektren untermauern diesen Befund. Zusätzlich zu den Signalen von 2 und 3 (siehe Experimenteller Teil) treten noch zusätzliche schwache Signale auf, die bei genauer Analyse mit den vorgeschlagenen Strukturen für die verschiedenen Isomeren im Einklang stehen.

### 2.2. Darstellung isomerenreiner 2,3-disubstituierter Tetrasilane

Zur Darstellung der isomerenreinen Tetrasilane 2 und 3 kann man sich die Tatsache zunutze machen, daß in der nach einem S<sub>E</sub>-Mechanismus ablaufenden Reaktion von Si-Arylbindingen mit Halogenwasserstoffen methylsubstituierte Arylreste wie Toly- oder Mesitylgruppen deutlich größere Reaktionsgeschwindigkeiten zeigen als Phenylgruppen [8]. Dazu ist allerdings der stufenweise Aufbau eines geeignet substituierten Tetrasilangerüsts notwendig.

Mes<sub>2</sub>HSiLi, das aus Mes<sub>2</sub>SiHCl mit Li leicht zugänglich ist [9,10], reagiert mit Ph<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> in Toluol glatt zu 1,1-Dimesityl-2,2-diphenyldisilan (4), aus dem durch Kopplung mit Li-Naphthalenid das Tetrasilan 5 dargestellt werden kann (Gln. (3), (4)).



Versuche, die Kopplungsreaktion (4) mit Na-Suspension, Na/K-Legierung oder C<sub>8</sub>K [11] durchzuführen, waren nicht erfolgreich.





- Die chemischen Verschiebungen aller Signale liegen in den Erwartungsbereichen. Die Substituenten bewirken eine deutliche Entschirmung von Si(2) und Si(3) in der Reihenfolge Ph → Br → Cl.
- Die Linien der aus  $^1J(\text{Si}(1)\text{H}(\text{a}))$  resultierenden Quartetts für die endständigen Si-Atome sind durch  $^2J(\text{Si}(1)\text{H}(\text{b}))$  und  $^3J(\text{Si}(1)\text{H}(\text{b}'))$  jeweils zu dublettischen Dubletts aufgespalten, wobei die Kopplungskonstanten in den halogensubstituierten Derivaten **7** und **8** erwartungsgemäß größere Werte als in **2** besitzen.
- Die Signale der mittelständigen Si-Atome erscheinen durch  $^1J(\text{Si}(2)\text{H}(\text{b}))$  als Dubletts, die durch long-range-Kopplungen nicht mehr trivial analysierbare komplexe Feinstrukturen besitzen.

### 3. Experimenteller Teil

Bedingt durch die extreme 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 Trocknung der dabei benötigten Lösungsmittel erfolgte durch mehrstündiges Kochen mit Na/K-Legierung mit anschließender Destillation unter Stickstoff.

Octaphenylcyclotetrasilan wurde durch Kopplung von  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  mit Lithium in THF dargestellt und mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan zu  $\text{Cl}(\text{SiPh}_2)_4\text{Cl}$  gespalten [12], aus dem 1,4-Dihydrooctaphenyltetrasilan durch Hydrierung mit  $\text{LiAlH}_4$  zugänglich ist [13]. Die Darstellung von Brommesitylen erfolgte nach literaturbekannter Methode aus  $\text{Br}_2$  und Mesitylen [14]. Kommerziell erhältliche wasserfreie HBr und HCl (Messergriesheim, HCl 4.5, HBr 2.8) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt, das verwendete Li-Pulver stammte von der Chemmetall Ges., Deutschland.

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte auf einem Bruker MSL 300 Spektrometer (300 MHz) in  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösungen gegen externes TMS. Infrarotspektren wurden an einem Perkin-Elmer 883 als Nujolverreibungen vermessen, für die Massenspektroskopie stand ein Varian MAT 212 mit Direktinlaß zur Verfügung. Für die Aufnahme der Ultraviolettpektren wurden die Substanzen in absolutem n-Hexan Spectranal (Riedel de Haen) in Konzentrationen von  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  mol/l 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) von 1 cm Schichtdicke. Der verfügbare Meßbereich lag zwischen 220 und 800 nm. GC/MS-Untersuchungen wurden an einem HP 5890 II Gaschromatographen ausgerüstet mit einer HPI Kapillarsäule (Länge 12 m, Durchmesser

0.53  $\mu\text{m}$ ) und einem HP 5971 MS-Detektor durchgeführt.

#### 3.1. Chlorierung von 1,4-Dihydrooctaphenyltetrasilan

Auf 72.9 g (0.1 mol) 1,4-Dihydrooctaphenyltetrasilan kondensiert man in einem Edelstahlautoklaven, dessen Dichtigkeit vorher sorgfältig überprüft wurde, 215 g (5.9 mol) wasserfreie HCl. Nach einer Reaktionszeit von 24 h bei Raumtemperatur, während der das Reaktionsgefäß mehrmals geschüttelt wurde, kondensiert man die überschüssige HCl ab, überführt den Autoklavinhalt in einen Schlenkkolben und zieht das bei der Reaktion entstandene Benzol im Vakuum ab. Anschließend wird der zähflüssige, gelbliche Rückstand einer Vakuumdestillation über eine leere, 10 cm lange Kolonne unterworfen, die 32 g Hexachlordiphenyltetrasilan und 6.8 g Heptachlorphenyltetrasilan ergibt.

##### 3.1.1. 1,1,2,3,3,4,4-Heptachlor-2-phenyltetrasilan

S.P. (0.05 mbar): 100°C.  $^1\text{H-NMR}$  (ext. TMS, ppm): 5.35; 5.60 (2s, Si-H, 2H); 7.0–7.9 (2m, Phenyl-H, 5H).  $^{29}\text{Si-NMR}$  (ext. TMS, ppm): +4.11 (=SiCl<sub>2</sub>,  $^2J(\text{SiH})$  33.9 Hz); –0.82 (–SiCl<sub>2</sub>H,  $^1J(\text{SiH})$  279 Hz); –4.24 (–SiCl<sub>2</sub>H,  $^1J(\text{SiH})$  286 Hz); –15.50 (=SiPhCl,  $^2J(\text{SiH})$  30.2 Hz).

##### 3.1.2. 1,1,2,3,4,4-Hexachlor-2,3-diphenyltetrasilan

S.P. (0.05 mbar): 160–161°C.  $^1\text{H-NMR}$  (ext. TMS, ppm): 5.58; 5.71 (2s, Si-H, +, –/meso-Form, 2H); 7.0–7.9 (2m, Phenyl-H, 10H).  $^{29}\text{Si-NMR}$  (ext. TMS, ppm): –0.04, –0.21 (–SiHCl<sub>2</sub>,  $^1J(\text{SiH})$  271 Hz); –13.8, –14.2 (=SiPhCl,  $^2J(\text{SiH})$  33 Hz).

#### 3.2. Chlordimesitylsilan [15]

Aus 158 g (0.79 mol) Mesitylbromid in 100 ml Diethylether und 19 g (0.79 mol) Mg in 250 ml Ether stellt man eine Grignardlösung her, wobei nach beendeter Zugabe zur Vervollständigung der Reaktion noch 3 h gekocht wird. Die erhaltene Lösung, deren Gehalt titrimetrisch mit 0.62 mol Grignardreagenz bestimmt wurde (Ausbeute 80%), tropft man anschließend bei –30°C zu 42 g (0.31 mol)  $\text{HSiCl}_3$  in 300 ml Ether. Anschließend wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, der Ether über eine Füllkörperkolonne abdestilliert und durch Toluol ersetzt. Die Destillation wird solange fortgesetzt, bis am Kolonnenkopf der Siedepunkt von Toluol erreicht ist. Nach dem Abfiltrieren der Salze und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der zähflüssige Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen, die 94 g in der Vorlage erstarrendes Chlordimesitylsilan liefert, das ungefähr 10% Bromdimesitylsilan enthält. Die Reinheit des Produktes kann mittels GC/MS überprüft werden.

S.P. (0.1 mbar): 130–160°C (großes Intervall da Cl/Br-Gemisch).  $^{29}\text{Si}$ -NMR (ext. TMS, ppm): –18.76 ( $^1J(\text{SiH})$  233 Hz).

### 3.3. 1-Chlor-1,1-diphenyl-2,2-dimesityldisilan (4)

Zu einer Suspension von 9 g (1.28 mol) Lithiumpulver in 100 ml THF werden bei 0°C 44.5 g (0.147 mol)  $\text{Mes}_2\text{SiHCl}$  in 250 ml THF getropft und die erhaltene braune Suspension 1 h bei 0°C gerührt. Gaschromatographisch kann nun kein Ausgangsmaterial mehr nachgewiesen werden. Nachdem das THF im Vakuum abgezogen und durch 300 ml Toluol ersetzt wurde, filtriert man die unlöslichen Bestandteile ab und tropft die braune Lösung bei Raumtemperatur zu 75 g (0.3 mol)  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  in 200 ml Toluol. Anschließend wird 4 h unter Rückfluß gekocht, die Salze von der nun nur mehr leicht gelblichen Lösung abfiltriert, und das Lösungsmittel sowie das überschüssige  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  im Vakuum abdestilliert. Den zähflüssigen gelblichen Rückstand löst man nun in der Siedehitze in n-Heptan. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fallen aus der Lösung 38 g (= 53% d. Theorie) weißes, kristallines 4 aus.

F.P.: 162–164°C. IR ( $\text{cm}^{-1}$ , rel. Int.): 2111m, 1601m, 1106s, 1063w, 1027m, 997w, 928w, 854m, 831s, 781vs, 745m, 737m, 699vs, 622w, 606w, 542m, 506m, 476m, 451w, 434w, 399m, 375m, 356m.  $^1\text{H}$ -NMR (ext. TMS, ppm): 2.06; 2.33 (2s, Mesityl- $\text{CH}_3$ , 18H); 5.86 (s, Si-H, 1H); 6.69 (s, Mesityl-H, 4H); 7.0–7.7 (2m, Phenyl-H, 10H).  $^{29}\text{Si}$ -NMR (ext. TMS, ppm): +5.44 (– $\text{SiPh}_2\text{Cl}$ ); –57.49 (– $\text{SiMes}_2\text{H}$ ,  $^1J(\text{SiH})$  181 Hz). MS (70 eV)  $m/e$  (rel. Int.): 484 (1.95  $M^+$ ), 449 (1.13  $\text{HSiMes}_2\text{SiPh}_2$ ), 364 (2.46  $\text{ClSiPh}_2\text{SiMes}$ ), 343 (10.58  $\text{Mes}_2\text{SiPh}$ ), 301 (21.28  $\text{Mes}_2\text{SiCl}$ ), 266 (100.00  $\text{Mes}_2\text{Si}$ ). Molekulargewicht: Gef. (massenspektroskopisch): 484;  $\text{Si}_2\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{Cl}$  ber.: 484.8 Analyse: Gef.: C, 73.98; H, 7.21; Si, 11.12; ber.: C, 74.09; H, 7.05; Si, 11.56%.

### 3.4. 1,1,4,4-Tetramesityl-2,2,3,3-tetraphenyltetrasilan (5)

Aus 0.9 g (0.128 mol) Li-Pulver und 8.23 g (0.064 mol) Naphthalin in 300 ml DME wird durch einstündiges Beschallen im Ultraschallbad Li-Naphthalenid hergestellt, dessen Li-Gehalt titrimetrisch mit HCl gegen Phenolphthalein nach Hydrolyse eines Aliquots der Lösung bestimmt wird. Die erhaltene dunkelgrüne Lösung tropft man bei –70°C zu einer Lösung der stöchiometrischen Menge 4 (62 g, 0.128 mol) in 500 ml Ether. Nach beendeter Zugabe wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde gerührt. Das nun farblose Gemisch gießt man zur Abtrennung der Salze auf verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , trennt die organische Phase ab (Achtung: Produkt in Ether schwer löslich) und entfernt nach Trocknung über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  das Lösungsmittel im Vakuum. Der weiße,

kristalline Rückstand wird zur Reinigung 2 mal aus n-Heptan umkristallisiert, wonach 37 g (= 65% d. Theorie) reines 5 isoliert werden können.

F.P. 240–242°C. IR ( $\text{cm}^{-1}$ , rel. Int.): 2124m, 1602m, 1092m, 1061w, 1025m, 999w, 926w, 880vw, 846m, 825s, 780vs, 735vs, 702vs, 614m, 601m, 569w, 551w, 485m, 475m, 450m, 428w, 377m, 321s.  $^1\text{H}$ -NMR (ext. TMS, ppm): 2.06; 2.16 (2s, Mesityl- $\text{CH}_3$ , 18H); 5.77 (s, Si-H, 1H); 6.67 (s, Mesityl-H, 4H); 7.0–7.7 (2s m, Phenyl-H, 10H);  $^{29}\text{Si}$ -NMR (ext. TMS, ppm): –31.75 (=Si $\text{Ph}_2$ ); –54.72 (– $\text{SiMes}_2\text{H}$ ,  $^1J(\text{SiH})$  183 Hz). Analyse: Gef.: C, 79.96; H, 7.26; Si, 12.66;  $\text{Si}_4\text{C}_{60}\text{H}_{64}$  ber.: C, 80.11; H, 7.40; Si, 12.5%.

### 3.5. 2,2,3,3-Tetraphenyltetrasilan (6)

Auf 54 g (0.06 mol) 5 werden 100 g (1.23 mol) wasserfreie HBr kondensiert. Nachdem das Gemisch 30 min bei –80°C gerührt wurde, kondensiert man die überschüssige HBr ab, destilliert 500 ml Ether auf und tropft bei 0°C 60 ml einer 1.8 M etherischen  $\text{LiAlH}_4$ -Lösung zu. Zur Vervollständigung der Reaktion wird das Gemisch 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegossen. Nach Abtrennung wird die organische Phase mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Man erhält nach Umkristallisieren des festen weißen Rückstandes 22.5 g (= 90% d. Theorie) reines farbloses kristallines 6.

F.P.: 175°C. IR ( $\text{cm}^{-1}$ , rel. Int.): 2130s, 1093m, 1064w, 1024w, 997m, 968vw, 924m, 859vs, 736vs, 695vs, 521w, 491s, 462w, 446vw, 410w, 339m.  $^1\text{H}$ -NMR (ext. TMS, ppm): 3.68 (s, – $\text{SiH}_3$ , 6H); 7.0–7.6 (2m, Phenyl-H, 20H).  $^{29}\text{Si}$ -NMR (ext. TMS, ppm): –38.92 (=Si $\text{Ph}_2$ ); –96.54 (– $\text{SiH}_3$ ,  $^1J(\text{SiH})$  192 Hz). UV ( $\lambda_{\text{max}}$ (nm),  $\epsilon$ ): 226 (30000), 244 (19300), 269 (5200), 275 (2800). MS (70 eV)  $m/e$  (rel. Int.): 426 (11.37  $M^+$ ); 395 (58.30  $\text{Si}_3\text{Ph}_4\text{H}_3$ ); 365 (2.03  $\text{Si}_2\text{Ph}_4\text{H}$ ); 318 (38.80  $\text{Si}_3\text{Ph}_3\text{H}_3$ ); 287 (29.02  $\text{Si}_2\text{Ph}_3$ ); 259 (43.96  $\text{SiPh}_3$ ); 240 (16.84  $\text{Si}_3\text{Ph}_2\text{H}_2$ ); 210 (39.98  $\text{Si}_2\text{Ph}_2$ ). Molekulargewicht: Gef. (massenspektroskopisch): 426;  $\text{Si}_4\text{C}_{24}\text{H}_{28}$  ber.: 426.8. Analyse: Gef.: C, 67.67; H, 6.33; Si, 26.10; ber.: C, 67.54; H, 6.14; Si, 26.32%.

### 3.6. Diphenyltetrasilan (2), 2-Phenyltetrasilan (3)

Auf 20.5 g (0.048 mol) 6 werden 80 g (0.98 mol) wasserfreie HBr aufkondensiert. Nachdem das Gemisch 1 h bei –80°C gerührt wurde, kondensiert man die überschüssige HBr ab, destilliert 300 ml Ether auf und tropft bei 0°C 30 ml 1.8 M etherische  $\text{LiAlH}_4$ -Lösung zu. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man anschließend 2 h bei Raumtemperatur und arbeitet das Gemisch, wie bei der Synthese von 6 beschrieben, wäßrig auf. Man erhält eine klare, farblose, luft- und feuchtigkeitsunempfindliche Flüssigkeit, aus der nach Vakuumdestillation über eine 10 cm lange

Füllkörperkolonne 6.9 g (52% d. Theorie) **2** und 1.2 g **3** (12% d. Theorie) gewonnen werden können.

### 3.6.1. 2,3-Diphenyltetrasilan

S.P. (0.05 mbar): 94–96°C. IR ( $\text{cm}^{-1}$ , rel. Int.): 2144vs, 1101w, 1064vw, 1026vw, 997w, 927m, 874s, 862s, 757m, 722m, 696m, 676w, 638w, 523w, 496w, 439w, 360w.  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -NMR: siehe Tabelle 1. UV ( $\lambda_{\text{max}}$  (nm),  $\epsilon$ ): 230 (23600), 268 (1250), 274 (690). MS (70 eV)  $m/e$  (rel. Int.): 274 (9.77  $M^+$ ); 243 (34.58  $\text{Si}_3\text{Ph}_2\text{H}_5$ ); 211 (100.00  $\text{Si}_2\text{Ph}_2\text{H}$ ); 195 (4.18  $\text{Si}_4\text{PhH}_6$ ); 183 (24.25  $\text{SiPh}_2\text{H}$ ); 164 (31.80  $\text{Si}_3\text{PhH}_3$ ). Molekulargewicht: Gef. (massenspektroskopisch): 274;  $\text{Si}_4\text{C}_{12}\text{H}_{18}$  ber.: 274.6. Analyse: Gef.: C, 52.32; H, 6.62; Si 41.07; ber.: C, 52.48; H, 6.61; Si, 40.91%.

### 3.6.2. 2-Phenyltetrasilan

S.P. (0.05 mbar): 45°C. IR ( $\text{cm}^{-1}$ , rel. Int.): 2144vs, 1102m, 1064w, 1027w, 998w, 926s, 864vs, 765m, 721s, 695s, 647s, 532m, 475w, 403w, 357w, 325w.  $^1\text{H}$ -NMR (ext. TMS, ppm): 3.30 ( $-\text{SiH}_3 + =\text{SiH}_2$ , 5H); 3.42 (d,  $-\text{SiH}_3$ , 3H); 4.41 (m,  $=\text{SiPhH}$ , 1H); 7.0–7.5 (2m, Phenyl-H, 5H).  $^{29}\text{Si}$ -NMR (ext. TMS, ppm):  $-68.18$  ( $=\text{SiPhH}$ ,  $^1J(\text{SiH})$  190 Hz);  $-96.85$  ( $-\text{SiH}_3$ ,  $^1J(\text{SiH})$  198 Hz);  $-100.18$  ( $-\text{SiH}_3$ ,  $^1J(\text{SiH})$  198 Hz);  $-108.91$  ( $=\text{SiH}_2$ ,  $^1J(\text{SiH})$  191 Hz). UV ( $\lambda_{\text{max}}$  (nm),  $\epsilon$ ): 227 (17300), 262 (5000), 267 (5000), 274 (3000). MS (70 eV)  $m/e$  (rel. Int.): 198 (23.52  $M^+$ ); 166 (100.00  $\text{Si}_3\text{PhH}_5$ ); 134 (91.69  $\text{Si}_2\text{PhH}$ ); 105 (73.24  $\text{SiPh}$ ). Molekulargewicht: Gef. (massenspektroskopisch): 198;  $\text{Si}_4\text{C}_6\text{H}_{14}$  ber.: 198.5. Analyse: Gef.: C, 36.50; H, 7.07; Si, 56.70; ber.: C, 36.30; H, 7.11; Si, 56.59%.

### 3.7. 2,3-Dichlortetrasilan (7)

Auf 5.7 g (0.021 mol) **2** werden in einem vorher sorgfältig auf Dichtheit geprüften Edelstahllautoklaven 27 g (0.74 mol) wasserfreie HCl kondensiert. Nach einer Reaktionszeit von 17 h bei  $-30^\circ\text{C}$ , während der das Reaktionsgefäß mehrmals geschüttelt wird, kondensiert man die überschüssige HCl ab und überführt den flüssigen Rückstand in einem Schlenkkolben. Nun wird das bei der Reaktion entstandene Benzol bei 50 mbar abgezogen, und die zurückbleibende bräunliche, pyrophore Flüssigkeit über eine leere, 10 cm lange Kolonne im Vakuum destilliert. Ausbeute: 2.6 g (= 65% d. Theorie).

S.P. (20 mbar): 66–68°C. IR ( $\text{cm}^{-1}$ , rel. Int.): 2165vs, 921s, 854vs, 809m, 745s, 690s, 644m, 514s, 410w.  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -NMR; siehe Tabelle 1. UV ( $\lambda_{\text{max}}$  (nm),  $\epsilon$ ): 240sh (2000). Molekulargewicht: Gef.: 191;  $\text{Si}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$  ber.: 191.3. Analyse: Gef.: Cl, 37.01; ber.: Cl, 37.06%.

### 3.8. 2,3-Dibromtetrasilan (8)

Auf 4.9 g (0.018 mol) **2** werden 25 g (0.31 mol) wasserfreie HBr kondensiert. Nachdem das Gemisch 2 h bei  $-80^\circ\text{C}$  gerührt wurde, kondensiert man die überschüssige HBr und das bei der Reaktion entstandene Benzol ab und destilliert den flüssigen Rückstand im Vakuum über eine leere, 10 cm lange Kolonne. Man erhält 3.2 g (= 65% d. Theorie) reines, farbloses, pyrophores **8**.

S.P. (0.05 mbar): 36–38°C. IR ( $\text{cm}^{-1}$ , rel. Int.): 2162vs, 921s, 864vs, 787w, 722s, 682m, 635w, 516w, 449w, 405w.  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -NMR: siehe Tabelle 1. UV ( $\lambda_{\text{max}}$  (nm),  $\epsilon$ ): 215sh (14500), 250sh (7600). MS (70 eV)  $m/e$  (rel. Int.): 280 (2.76  $M^+$ ); 248 (31.43  $\text{Si}_3\text{H}_4\text{Br}_2$ ); 216 (13.70  $\text{Si}_2\text{Br}_2$ ); 200 (5.04  $\text{Si}_4\text{H}_8\text{Br}$ ); 168 (100.00  $\text{Si}_3\text{H}_4\text{Br}$ ). Molekulargewicht: Gef. (massenspektroskopisch): 280;  $\text{Si}_4\text{H}_8\text{Br}_2$  ber.: 280.22. Analyse: Gef.: Br, 56.75; ber.: Br, 57.03%.

### Dank

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

### Literatur

- 1 F. Fehér, D. Schinkitz und J. Schaaf, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **383** (1971) 303.
- 2 F. Fehér, F. Ocklenburg und D. Skrodzki, *Z. Naturforsch., Teil B*, **35** (1980) 869.
- 3 F. Fehér und I. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **466** (1980) 23.
- 4 H. Stüger, *J. Organomet. Chem.*, **443** (1992) 11.
- 5 H. Stüger und P. Lassacher, *J. Organomet. Chem.*, (1993) im Druck.
- 6 G. Fritz und D. Kummer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **308** (1961) 106.
- 7 K. Hassler und U. Katzenbeisser, *J. Organomet. Chem.*, **421** (1991) 151.
- 8 E. Hengge und H. Eberhardt, *Monatsh. Chem.*, **110** (1979) 39.
- 9 M. Weidenbruch, K. Kramer, K. Peters und H.G. von Schnering, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 601.
- 10 D.M. Roddick, R.H. Heyn und T.D. Tilley, *Organometallics*, **8** (1989) 324.
- 11 A. Fürstner und H. Weidmann, *J. Organomet. Chem.*, **354** (1988) 15.
- 12 A.W.P. Jarvie, H.J.S. Winkler, D.J. Peterson und H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.*, **83** (1961) 1921.
- 13 J. Towarnicky und E.P. Schram, *Inorg. Chim. Acta*, **44** (1980) L305.
- 14 E. Müller (Hrsg.), *Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie*, Band V/4, 4. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, 1960, S. 252.
- 15 M. Weidenbruch, A. Schäfer und R. Rankers, *J. Organomet. Chem.*, **195** (1980) 171.