



ELSEVIER

Journal of Organometallic Chemistry 493 (1995) 33–40

Journal  
of Organometallic  
Chemistry

# Zur Darstellung von permethylierten Cyclosilanylalkalimetall-Derivaten

Frank Uhlig, Peter Gspaltl, Manuela Trabi, Edwin Hengge \*

*Institut für Anorganische Chemie, T.U. Graz, Stremayrgasse 16, A-8010 Graz, Austria*

Eingegangen den 2. August 1994; in revidierte Form den 14. November 1994

## Abstract

A simple way for the preparation of undecamethylcyclohexasilanylalkalimetal compounds is described by the reaction of dodecamethylcyclohexasilane with alkalimetal alcoholates in glyme solvents. Reactions of other cyclosilanes are also discussed. Some reactions of undecamethylcyclohexasilanylpotassium with element-halogen derivatives and inorganic acids are described.

**Keywords:** Permethylated cyclosilanes; Undecamethylcyclohexasilanylpotassium; Potassium tert-butylate;  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$  NMR, gas chromatography-mass spectroscopy

## 1. Einleitung

Aus der Literatur sind eine Vielzahl von Methoden zur Darstellung von Alkalimetall-Silicium-Derivaten unter Spaltung einer Si–Si-Bindung bekannt [1–7]. Während die Art der Metallierungsmittel von den reinen Metallen [1,6,7] bis zu entsprechenden Alkoholaten [4,5] reicht, wurden als Siliciumkomponente meist nur Disilane eingesetzt oder im Falle von Cyclosilanen Si–Si-Bindungen irreversibel gespalten [6,7]. Permethylierte Cyclosilanyl-Alkalimetall-Verbindungen waren bisher nur, auf präparativ relativ aufwendigem Wege, über die entsprechenden Wasserstoff- und Quecksilber-Derivate in quantitativ zufriedenstellender Weise zugänglich [8,9]. Lediglich Allred et al. [10] beschrieben bisher die Darstellung von Undecamethylcyclohexasilanyl-Alkalimetall-Derivaten aus permethyliertem Cyclohexasilan in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT). Erfahrungen mit der Metallierung von Silylphosphanen [11], sowie Untersuchungen zur selektiven Spaltung der exocyclischen Si–Si-Bindung von Trimethylsilylnonamethylcyclopentasilan mittels NaOEt/EtOH-Gemisch zu Ethoxynonamethylcyclopentasilan [12] waren Anlaß zu untersuchen, ob Reaktionen von Trimethylsilylnonamethylcyclopentasilan und anderen Cyclosila-

nen mit Alkalimetallalkoholaten in einem inerten organischen Lösungsmittel auf direktem Weg zu entsprechenden Nonamethylcyclopentasilanylalkalimetalverbindungen führt (Gl. (1)), oder ob stattdessen über einen Ringöffnungs-Ringschlußmechanismus ein komplexes Produktgemisch erhalten wird.

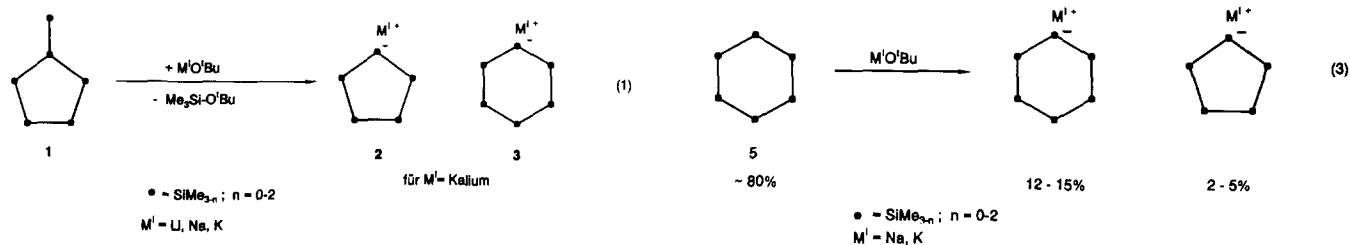
## 2. Ergebnisse und Diskussion

### 2.1. Reaktionen mit Trimethylsilylnonamethylcyclopentasilan

Trimethylsilylnonamethylcyclopentasilan **1** reagiert mit Alkalimetallalkoholaten oder Lithiumalkylen in verschiedensten Lösungsmitteln nicht oder nur in geringem Ausmaß in die entsprechenden Nonamethylcyclopentasilanylalkalimetalverbindungen gemäß Gl. (1).

Lediglich in Diethylenglycoldimethylether (Diglyme) als Lösungsmittel und mit Kalium<sup>t</sup>butylat als Metallierungsmittel tritt schon nach 24 h ein quantitativer Umsatz ein. Man erhält jedoch statt des reinen Nonamethylcyclopentasilanylkaliums **2** ein Gemisch von diesem mit Undecamethylcyclohexasilankalium **3**. Der anfänglich durch Abspaltung der exocyclischen Trimethylsilylgruppe entstandene Kalium-fünf-Ring lagert sich größtenteils in den thermodynamisch begünstigten Kalium-sechs-Ring um. Versuche, diese Umlagerung durch Änderung der Reaktionsbedingungen zu unterbinden, schlugen fehl.

\* Corresponding author.



## 2.2. Reaktionen mit Decamethylcyclopentasilan

Es war unklar, ob die Umlagerung des fünf-Ringes zum sechs-Ring durch die vorhandene Silyl-Seiten-gruppe am Cyclopentasilan **1** mit verursacht wird. Daher wurde im folgenden das Decamethylcyclopentasilan **4** als Reaktionspartner des Kaliumalkoholates benutzt.

Decamethylcyclopentasilan reagiert überraschenderweise nach der Zugabe des jeweiligen Alkalimetallalkoholates nicht unter Metallierung, sondern es tritt in kürzester Zeit (1 min) eine nahezu quantitative Umlagerung des Decamethylcyclopentasilans zum Dodecamethylcyclohexasilan **5** ein (Gl. (2)).

Derartige basisch katalysierte Umlagerungsreaktionen sind zwar aus der Literatur bekannt [10,13,14], wurden bislang jedoch nicht in diesem Ausmaß und mit dieser Geschwindigkeit beobachtet.

Erst nach dieser quantitativen Umlagerung erfolgt eine Metallierung des entstandenen Dodecamethylcyclohexasilans, wobei dann erst die gesuchten Nonamethylcyclopentasilanyl Alkalimetall-Verbindungen entstehen.

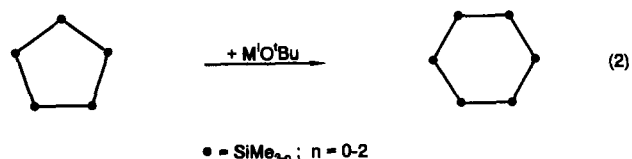
## 2.3. Reaktionen mit Dodecamethylcyclohexasilan

Es lag daher nahe, als Ausgangssubstanz den thermodynamisch stabileren Ring, Dodecamethylcyclohexasilan **5** einzusetzen.

Auch hier wird, wie bei den Versuchen mit **1**, eine starke Lösungsmittelabhängigkeit gefunden. Außerdem wird der Umsatzgrad des eingesetzten Si-Sechsrings von der Natur des verwendeten Alkalimetalles und des Alkoholatrestes maßgeblich beeinflusst.

### 2.3.1. Lösungsmittelabhängigkeit und Einfluß des Alkalimetallalkoholates

In Kohlenwasserstoffen und Dialkylethern tritt erwartungsgemäß keine Umsetzung gemäß dem oben angeführten Schema ein. Bei längeren Reaktionszeiten



beobachtet man wiederum lediglich eine Umlagerung des  $\text{Si}_6\text{Me}_{12}$  zu  $(\text{SiMe}_2)_5$  und  $\text{Si}_7\text{Me}_{14}$ -Einheiten. Dabei werden, auch nach mehreren Wochen maximal 10–15% des eingesetzten Silanes umgelagert.

In Tetrahydrofuran läßt sich dagegen bei der Reaktion von **5** mit Natrium- oder Kaliumbutanolat im Molverhältnis von 1:1 nach 20–40 min eine intensive Rotfärbung der Reaktionslösung beobachten. Dies sollte auf die Bildung der schon weiter oben beschriebenen Cyclohexasilanylalkalimetallverbindungen zurückzuführen sein. NMR-spektroskopische und GC-MS-Untersuchungen zeigten jedoch, daß auch nach mehreren Wochen maximal 12–15% des Hexasilans **5** in das entsprechende Natrium- bzw. Kaliumsalt überführt werden können. Wie schon bei den Umsetzungen mit Decamethylcyclopentasilan kann auch hier das Entstehen entsprechender fünf-Ring Derivate (2–5%) beobachtet werden, wobei deren Anteil mit steigender Reaktionszeit abnimmt (siehe Gl. (3)).

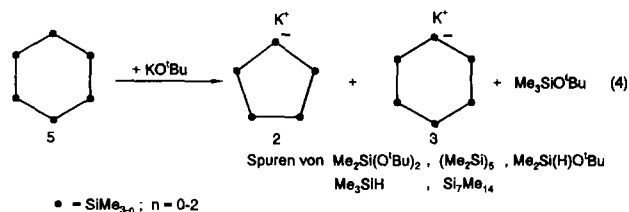
Als weiteres Produkt erhält man überraschenderweise <sup>1</sup>Butoxytrimethylsilan. Der Anteil an letzterem entspricht etwa molmäßig der Summe aus entsprechenden metallierten fünf- und sechs-Ring-Produkten.

Der Rest des Ausgangsstoffes liegt unverändert vor. An diesem Ergebnis läßt sich auch durch Zusatz von Kronenethern keine Änderung erzielen.

Werden weniger starke Basen, z.B. Natriummethanolat oder die Alkalimetall-*tert*-butylate des Natriums bzw. Lithiums in Kombination mit Glyme-Ethern verwendet, tritt lediglich ein Umsatzgrad analog den Reaktionen in Tetrahydrofuran ein. Mit Dialkylethern, Kohlenwasserstoffen und Tetrahydrofuran wird dagegen keine Metallierung des sechs-Ringes beobachtet.

Über ähnliche Reaktionen wurde auch schon von Allred et al. [10] berichtet, wobei von ihnen, im Gegensatz zu unseren Ergebnissen, eine Umsetzung ohne Anwesenheit eines Kronenethers oder eines anderen Elektronen-Transfer-Reagenzes wie Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) ausgeschlossen wird. Die von ihnen angegebenen Ausbeuten für Reaktionen von HMPT im Gemisch mit anderen Lösungsmitteln lagen außerdem nicht wesentlich über 50%.

Wir haben jetzt jedoch gefunden, daß auch ohne Zusatz solcher Elektronenüberträger quantitative Ausbeuten an Undecamethylcyclohexasilanylkalium erhal-



ten werden, wenn man Glyme-ether wie Dimethoxyethan (DME) oder Diethylenglycoldimethylether (Diglyme) als Lösungsmittel und als Metallierungsmittel Kalium<sup>1</sup>butylat verwendet (Gl. (4)).

Die Zeitdauer bis zum vollständigen Umsatz des Ausgangsstoffes ist dabei nicht mit der Reaktionszeit bis zur vollständigen Bildung des Undecamethylcyclohexasilanylkaliums **3** identisch, da wiederum die Bildung des Kalium-fünf-Ringes **2** als Nebenprodukt beobachtet wird. Dieser lagert sich erst nach mehreren Tagen langsam zum gewünschten **3** um.

Die Variation der Menge der eingesetzten Alkoholate in einem Verhältnis von 1:0,9 bis 1:15 (5:Alkoholat) bringt keine Änderung der Ergebnisse. Die Reaktionszeit wird bei größeren Alkoholatüberschüssen nur unwesentlich verringert. Wird ein Unterschub an Alkoholat eingesetzt, reagiert erwartungsgemäß auch nur der äquivalente Anteil an sechs-Ring.

Damit ist eine einfache und weniger aufwendige Synthese für das Undecamethylcyclohexasilanylkalium **3** gefunden, die diese präparativ interessante Verbindung leicht zugänglich macht.

### 2.3.2. Zeitabhängigkeit und Reaktionsprodukte

In Dimethoxyethan beobachtet man deutlich längere Reaktionszeiten als in Diglyme. Dies sollte auf die, im Vergleich zum Dimethoxyethan, stärkere Wechselwirkung des Diglymes mit dem Kalium und damit auf eine Erhöhung der Basizität des Kalium<sup>1</sup>butylates zurückzuführen sein. Die Zeitdauer bis zum vollständigen Umsatz des Ausgangsstoffes beträgt im Falle des Diglymes etwa 4–6 Std und im Falle des Dimethoxyethans 8–12 h.

Als Hauptprodukte erhält man, bei Verwendung von Glymeethern als Lösungsmittel, Undecamethylcyclohexasilanylkalium **3**, Nonamethylcyclopentasilanylkalium **2** und <sup>1</sup>Butoxytrimethylsilan (Gl. (4)). Daneben finden sich Spuren von Trimethylsilan ( $\text{Me}_3\text{SiH}/1\text{--}2\%$ ), Di-<sup>1</sup>butoxydimethylsilan (ca. 0,5%) und den oben schon erwähnten Ringumlagerungsprodukten  $(\text{SiMe}_2)_5$  und  $(\text{SiMe}_2)_7$  (gesamt 0,5–1%).

Ähnlich wie bei den Reaktionen mit permethylierten Cyclopentasilanen ist auch hierbei das Verhältnis von Undecamethylcyclohexasilanylkalium zum Nonamethylcyclopentasilanylkalium stark zeitabhängig.

Die folgende Graphik gibt den Anteil an Kalium-fünf-Ring **2** und Kalium-sechs-Ring **3** im Vergleich mit

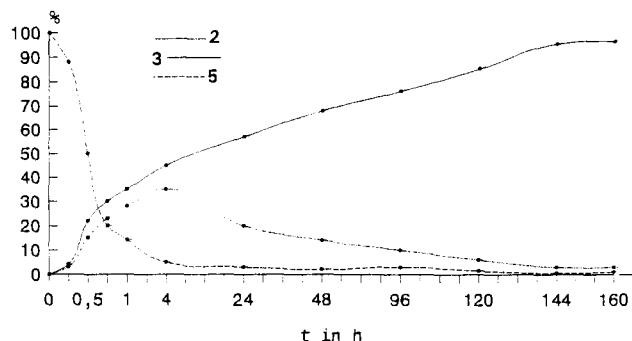


Abb. 1. Zeitabhängigkeit der Bildung der Reaktionsprodukte bei Umsetzung von **5** mit Kalium<sup>1</sup>butylat (die Zeitskala ist nicht linear dargestellt). Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Reaktionslösung wird jeweils eine Probe derselben mit n-Propylchlorid alkyliert (siehe experimenteller Teil) und die Produkte über GC-MS und NMR bestimmt. Bei einer gaschromatographischen Reaktionsverfolgung kann durch Reaktionen im Gerät ein größerer Anteil eines Nonamethylcyclopentasilan-Derivates vorgespiegelt werden, als tatsächlich noch vorhanden ist. Hinweis dafür sind unterschiedliche Werte (meist zwischen 3% und 10%) bei zur gleichen Zeit genommenen Proben.

dem Ausgangsstoff in Abhängigkeit von der Zeit für eine Umsetzung in Diglyme an.

Es erweist sich, daß der Anteil an Nonamethylcyclopentasilanylkalium anfangs stark zunimmt, ein Maximum durchläuft und nach etwa 4–5 Tagen auf einen Wert unter 2–5% abfällt (Abb. 1). Der Anteil an Undecamethylcyclohexasilanylkalium erfährt dagegen über die gesamte Reaktionszeit eine stetige Zunahme.

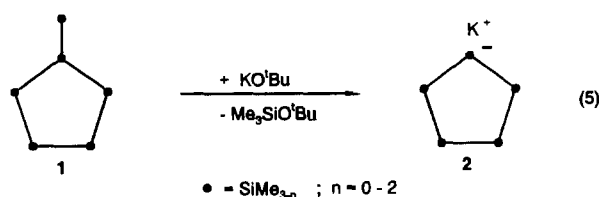
Völlig gleich verhält sich der Kurvenverlauf für Umsetzungen in Dimethoxyethan oder Glyme-Tetrahydrofuran-Gemischen. Hierbei ist lediglich die Zeitskala etwas verschoben.

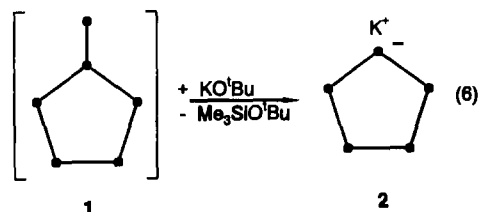
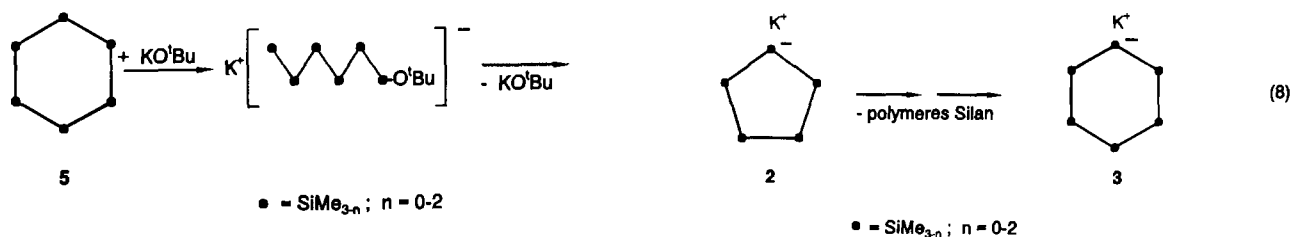
### 2.4. Diskussion des Reaktionsmechanismus

In allen drei betrachteten Umsetzungen (Trimethylnonamethylcyclopentasilan, Decamethylcyclopentasilan und Dodecamethylcyclohexasilan) ist die Bildung des Nonamethylcyclopentasilanylkaliums nachweisbar. Sie muß aber offensichtlich auf unterschiedlichen Wegen erfolgen.

#### 2.4.1. Trimethylsilylnonamethylcyclopentasilan **1**

Im Falle des Trimethylnonamethylcyclopentasilanes wird durch Kalium<sup>1</sup>butylat die exocyclische Trimethylsilylgruppe abgespalten (Gl. (5)).





#### 2.4.2. Dodecamethylcyclohexasilan 5

Primärschritt scheint hierbei eine Si–Si-Bindungsspaltung zu sein. Daran anschließend sind zwei Reaktionswege möglich.

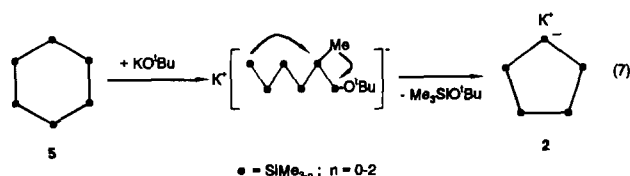
Zum einen ist unter Wiederabspaltung des Alkalimetall<sup>t</sup>butanolates eine Umlagerung zum Trimethylsilylnonamethylcyclopentasilan unter anschließender Trimethylsilylabspaltung (siehe 2.4.1.) denkbar (Gl. (6)) und zum anderen könnte das offenkettige Alkalimetallsilan unter Methylgruppenwanderung einer Recyclisierung unterliegen, wobei <sup>t</sup>Butoxytrimethylsilan als Abgangsgruppe fungiert (Gl. (7)).

Die relativ rasche Bildung des Nonamethylcyclopentasilanylkaliums 2 ist offenbar darauf zurückzuführen, daß diese Verbindung das kinetisch stabilste Derivat im System darstellt. Dies ist auch aus ESR-Messungen der entsprechenden Radikalanionen bekannt [13,14].

#### 2.4.3. Decamethylcyclopentasilan 4

Im Falle des Decamethylcyclopentasilanes kommt es zu der schon beschriebenen raschen Umlagerung zum Dodecamethylcyclohexasilan, welches anschließend sofort einer analogen Reaktion unterliegt, wie sie unter 2.4.2. beschrieben wird.

Das Decamethylcyclopentasilan stellt also insofern einen Sonderfall dar, da das aus einer Ringspaltung entstehende offenkettige K–(SiMe<sub>2</sub>)<sub>5</sub>–O<sup>t</sup>Bu sich nicht unter Bildung einer Trimethylsilylgruppe (siehe 2.4.1. und 2.4.2.) stabilisieren kann, sondern einer Um-



lagerung zum permethylierten sechs-Ring unterliegt. Dieses reagiert dann entsprechend 2.4.2. weiter.

Erst in einem nachgeschalteten langsameren Prozeß entsteht in allen drei betrachteten Fällen aus dem Nonamethylcyclopentasilanylkalium durch einen erneuten Ringöffnungs-Ringschlußmechanismus das thermodynamisch stabilere Undecamethylcyclohexasilanylkalium.

Nebenprodukt dieser Umlagerung ist offenbar ein nicht näher untersuchtes polymeres Silan mit der elementaren Zusammensetzung Wasserstoff, Kohlenstoff, Silicium und Kalium.

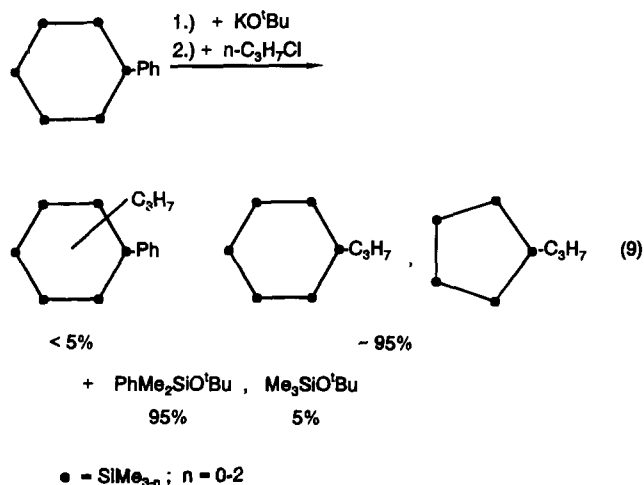
Aus den oben schon erwähnten ESR-Untersuchungen ist bekannt, daß die methylierten Silicium-sechs-Ringe die thermodynamisch stabilsten sind [13,14].

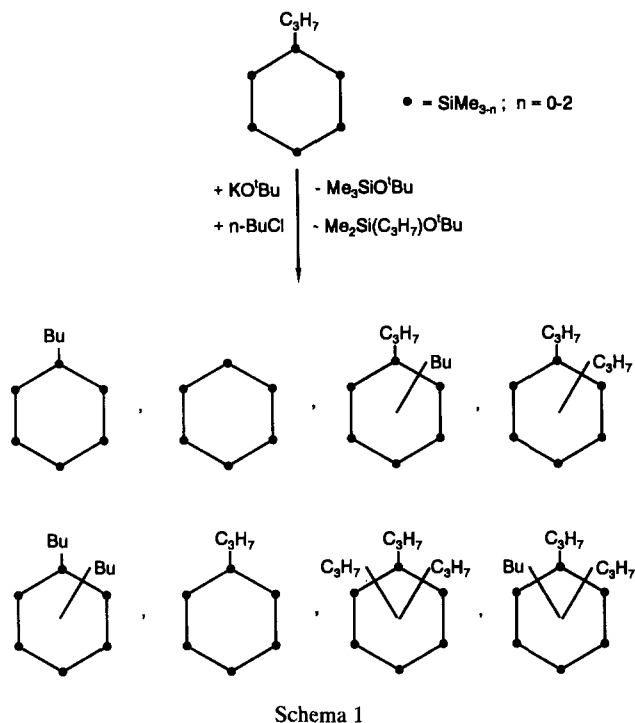
Anders sieht es bspw. im Falle perpropylierter (siehe 2.5.) oder perethylierter Ringe aus, hier stellen fünf-Ring-Derivate die thermodynamisch stabileren Produkte dar [15].

#### 2.5. Reaktionen anderer Si-Ringsysteme mit Kaliumalkoholaten

##### 2.5.1. Umsetzungen mit Phenylundecamethylcyclohexasilan

Die Reaktionen von Phenylundecamethylcyclohexasilan mit Kalium<sup>t</sup>butanolat führen, auch bei längeren





Reaktionszeiten (größer als 120 h), lediglich zu Produktgemischen. Man erhält nach Umsatz mit *n*-Propylchlorid neben *n*-Propylundecamethylcyclohexasilan und -nonamethylcyclopentasilan nur einen relativ geringen Anteil an entsprechenden Phenylsilylalkalium-Verbindungen (kleiner 5%). Als weitere Produkte entstehen in einem analogen Verhältnis Me<sub>3</sub>SiO<sup>t</sup>Bu und Me<sub>2</sub>PhSiO<sup>t</sup>Bu. Die Si–Si-Spaltung erfolgt also bevorzugt an der dafür durch die Phenylgruppe aktivierten Si–Si(Ph)-Bindung.

Dabei greift das Butanolatanion am durch das Phenyl positivierten Siliciumatom an. Bei der Recyclisierung zur fünf-Ring-Zwischenstufe ist somit die Dimethylphenylsilyl-Abgangsgruppe schon vorgebildet.

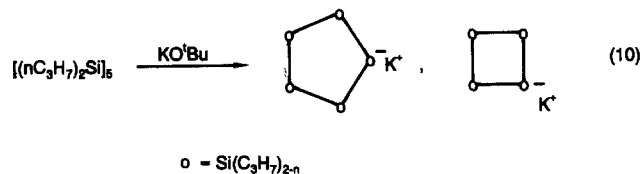
### 2.5.2. Reaktionen mit *n*-Propylundecamethylcyclohexasilan

Umsetzungen mit *n*-Propylundecamethylcyclohexasilan und Kalium<sup>t</sup>butylat bestätigen den weiter oben diskutierten Ring-Ketten-Ring-Mechanismus in solchen Systemen.

Man erhält, nach Alkylierung mit *n*-Butylchlorid ein sehr komplexes Produktgemisch indem die nachfolgend angeführten Verbindungen mit teilweise bis zu fünf Stellungsisomeren vorhanden sind (Reaktionszeit 7–10 Tage):

Neben den entsprechenden sechs-Ring-Produkten finden sich dabei geringere Anteile an den jeweils analog substituierten fünf-Ring-Derivaten.

Aufgrund der hohen Produktzahl sind Aussagen über eine mögliche selektive Si–Si-Bindungsspaltung im Ausgangsstoff nicht möglich.



### 2.5.3. Umsetzungen mit Deca-*n*-propylcyclopentasilan

Die Reaktion von Deca-*n*-propylcyclopentasilan mit Kalium<sup>t</sup>butylat in Glymeethern ergibt in maximal 5% Nona-*n*-propylcyclopentasilanylkalium im Gemisch mit der entsprechenden vier-Ring-Verbindung. Der Rest des Ausgangsstoffes liegt unverändert vor.

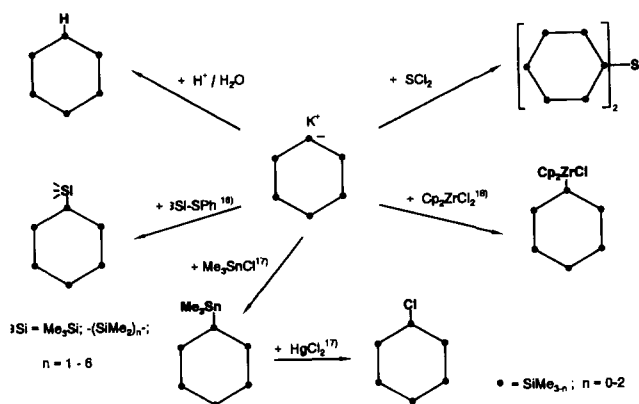
Ursache hierfür sollte einerseits die nicht ausreichende Basizität des Alkoholates sein. Diese ist zwar ausreichend um an permethylierten Siliciumringen eine Si–Si-Spaltung zu erzwingen, für andere, stabilere peralkylierte Ringsysteme lässt sich das Kalium<sup>t</sup>butylat unter den betrachteten Bedingungen jedoch nicht mehr zu einer quantitativen Metallierung einsetzen.

Andererseits ist im Falle der *n*-propylierten Verbindungen der fünf-Ring das thermodynamisch stabilste Produkt [16]. Zur Bildung eines metallierten fünf-Ringes müßte daher eine energetisch ungünstige Cyclotetrasilanylalkalimetallverbindung als Zwischenstufe gebildet werden.

### 2.6. Zusammenfassung und Reaktivität von 3

Für präparative Zwecke bleibt anzumerken, daß nur die Umsetzung des permethylierten sechs-Ringes **5** zum Undecamethylcyclohexasilanylkalium **3** für weitere Reaktionen nutzbar ist. In allen anderen Fällen machen die anfallenden Produktgemische bzw. die relativ aufwendige Herstellung der jeweiligen Ausgangsstoffe eine praktische Nutzung sinnlos.

Die Reaktivität von **3** ist im folgenden Schema dargestellt.



Man ersieht daraus, daß mittels des nun einfach darstellbaren Undecamethylcyclohexasilanylkalium eine ganze Reihe bekannter und auch neuer Cyclohexasilan-Derivate darstellbar sind. Die Reaktionswege, beispielsweise zum Monohydrundecamethylcyclohexasilan, vereinfachen sich dabei teilweise beträchtlich.

Über die Darstellung und Reaktivität der bisher unbekannteren Zinn- und Zirkonocyclohexasilanderivate, die mittels **3** erhalten wurden, wird von uns an späterer Stelle berichtet.

### 3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet. Als Aufnahmegerät für die NMR-Spektren diente ein Bruker-Kernresonanzspektrometer des Typs MSL 300 ( $^1\text{H-NMR}$  300, 13 MHz,  $^{29}\text{Si-NMR}$  59,627 MHz). Die Massenspektren wurden mit einem Finigan-MAT-212 aufgenommen. Die GC-MS-Untersuchungen wurden mit einem Gaschromatographen vom Typ HP 5870-II (Detektion MS (HP 5971A); HP1 Säule (2 m  $\times$  0,2 mm  $\times$  0,1 m)) durchgeführt.

Alle dargestellten Reinsubstanzen wurden mittels Elementaranalyse, Massen- und Kernresonanzspektrometrie charakterisiert. Substanzgemische sind durch GC-MS- und NMR-Untersuchungen hinlänglich beschrieben.

#### 3.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu 2 mmol des jeweiligen Si-Ringes in 50 ml des entsprechenden Lösungsmittels wird bei Raumtemperatur 2 mmol des jeweiligen Alkoholates oder Lithiumalkyles gegeben und anschließend über mehrere Stunden oder Tage gerührt. Das Arbeiten mit reinen Glyme-ethern, die besonders beim Diglyme schwer wieder entfernbar sind, kann vermieden werden, wenn Tetrahydrofuran zugesetzt wird. Aufgrund der dabei wieder sinkenden Reaktionsgeschwindigkeit sollte das Verhältnis Glyme zu Tetrahydrofuran einen Wert von etwa 1:3 bis 1:4 nicht unterschreiten, um im Rahmen der oben angegebenen Zeiten zu bleiben.

Nach Abschluß der Reaktion wurden die Lösungen mit Element-Halogen-Verbindungen zur Reaktion gebracht und entsprechend aufgearbeitet.

Zur gaschromatographischen Reaktionsverfolgung wurden die nach bestimmten Zeitabschnitten genommenen Proben der Lösungen bei  $-20^\circ\text{C}$  entweder mit *n*-Propylchlorid oder einem anderen Halogenid wie *n*-Propylbromid, *n*-Butylchlorid, Trimethylchlorsilan bzw. Phenylthiosilanen [16] versetzt und mittels GC-MS untersucht.

#### 3.2. Darstellung von **3**

Zu 2,2 g (6,3 mmol) **5** gelöst in 80 ml Diethylenglycoldimethylether wird bei Raumtemperatur 0,77 g (6,3 mmol) KO<sup>t</sup>Bu gegeben und die Reaktionslösung anschließend über 7–8 Tage ebenfalls bei Raumtemperatur gerührt.

Die vollständige Umlagerung des Kalium-fünf-Ringes zum Kalium-sechs-Ring **3** wird wie oben beschrieben mittels GC-MS überprüft. Beträgt der Anteil von **2** mehr als 8–10% ist gegebenenfalls 2–3 Tage nachzurühren.

$^{29}\text{Si}$  – NMR-Daten von **3** (Diglyme/ $\text{D}_2\text{O}$ -Kap.):  $\delta$  [ppm]:  $-109,1$  (K–SiMe);  $-34,2$  ( $2 \times \text{SiMe}_2$ );  $-40,9$  ( $2 \times \text{SiMe}_2$ );  $-41,1$  (SiMe<sub>2</sub>);  $J_{\text{Si-Si}}$  [Hz]:  $^1J_{\text{Si}_a-\text{Si}_b} = \text{n.best.}$ ;  $^1J_{\text{Si}_b-\text{Si}_c} = 45,3$ ;  $^1J_{\text{Si}_c-\text{Si}_d} = 56,9$ ;  $^2J_{\text{Si}_a-\text{Si}_c} = 3,2$ ;  $^2J_{\text{Si}_b-\text{Si}_d} = 10,1$ .

Der Anteil des so erhaltenen Undecamethylcyclohexasilanylkalium **3** beträgt aufgrund der ablaufenden Umlagerungen theoretisch nur 80% des eingesetzten **5**. Praktisch wurde beispielsweise in der Reaktion von **3** mit *n*-Propylchlorid 70% Propyl-undecamethylcyclohexasilan isoliert.

#### 3.3. Reaktionen substituierter Cyclohexasilane mit Kalium<sup>t</sup>butylat

##### 3.3.1. Phenylundecamethylcyclohexasilan

2,1 g (5,12 mmol) Phenylundecamethylcyclohexasilan in 30 ml Diglyme werden mit 0,63 g KO<sup>t</sup>Bu versetzt und über 96 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 0,56 ml (20% Überschuß) *n*-Propylbromid in 10 ml Diglyme unter Eiskühlung langsam zugegeben. Das entstehende KBr wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Der verbleibende ölige Rückstand wird mittels GC-MS und NMR-Spektroskopie untersucht.

##### 3.3.2. *n*-Propylundecamethylcyclohexasilan

3,0 g (8,0 mmol) *n*-Propylundecamethylcyclohexasilan in 50 ml Diglyme werden mit 0,98 g KO<sup>t</sup>Bu versetzt und über 96 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 0,9 ml (20% Überschuß) *n*-Propylbromid in 10 ml Diglyme unter Eiskühlung langsam zugegeben. Das entstehende KBr wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Der verbleibende ölige Rückstand wird mittels GC-MS untersucht.

#### 3.4. Ausgewählte Beispiele für Umsetzungen von **5**

##### 3.4.1. *n*-Propylundecamethylcyclohexasilan

Die kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen erfolgten in  $\text{CDCl}_3$ .  $^1\text{H-NMR}$  (ppm/TMS): 0,22 (m/11  $\times$  Me); 1,02 (t/CH<sub>3</sub>); 1,5 (tq/CH<sub>2</sub>); 0,84

(m/CH<sub>2</sub>-Si); <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,5 Hz; <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8,7 Hz. <sup>29</sup>Si-NMR (ppm): -42,7 (2 × SiMe); -42,5 (2 × SiMe<sub>2</sub>); -42,4 (SiMe<sub>2</sub>); -39,8 (SiMe(*n*Pr)). MS (*m/e*): 376 (10%/M); 361 (3/M-Me); 333 (12%/Si<sub>6</sub>Me<sub>11</sub>); 318 (20%/Si<sub>6</sub>Me<sub>10</sub>); 73 (100/SiMe<sub>3</sub>).

### 3.4.2. Trimethylsilylundecamethylcyclohexasilan

(a) Ref. [16]. Aus 0,6 g (3,3 mmol) PhSSiMe<sub>3</sub>; 3,2 mmol Undecamethylcyclohexasilanylkalium; LM: THF/Diglyme; Umkristallisation aus Essigsäureethylester/EtOH. Ausbeute: 1,15 g (80% d.Th.).

(b) Aus 5 mmol Undecamethylcyclohexasilanylkalium und Trimethylchlorsilan; LM: Diglyme; Ausbeute: 1,8 g (85% d.Th.).

Die kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen erfolgten in CDCl<sub>3</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (ppm/TMS): 0,16 (m). <sup>29</sup>Si-NMR (ppm): -42,2 (SiMe<sub>2</sub>); -40,9 (2xSiMe<sub>2</sub>); -38,9 (2xSiMe<sub>2</sub>); -9,6 (SiMe<sub>3</sub>); -82,3 (SiMe). MS (*m/e*): 406 (25%/M); 333 (18%/Si<sub>6</sub>Me<sub>11</sub>); 318 (10%/Si<sub>6</sub>Me<sub>10</sub>); 73 (100/SiMe<sub>3</sub>). Fp: 116–119°C.

### 3.4.3. 1,3-Bis(undecamethylcyclohexasilanyl)hexamethyltrisilan [16]

Ansatz: 1,1 g (2,8 mmol) 1,3-Di(phenylthio)hexamethyltrisilan; LM: DME; 5,6 mmol Undecamethylcyclohexasilanylkalium; Umkristallisation aus Essigsäureethylester/EtOH (Fp = 159–162°C). Ausbeute: 1,75 g (75% d.Th.).

Die kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen erfolgten in CDCl<sub>3</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (ppm/TMS): 0,16 (m). <sup>13</sup>C-NMR (ppm): -1,1; -2,9; -3,5; -4,1; -4,8; -6,6; -9,1. <sup>29</sup>Si-NMR (ppm): -73,3 (2 × SiMe); -40,8 (4 × SiMe<sub>2</sub>); -42,7 (2 × SiMe<sub>2</sub>-Ring); -37,33 (4 × SiMe<sub>2</sub>); -37,35 (2 × SiMe<sub>2</sub>); -30,5 (2 × SiMe<sub>2</sub>). MS (*m/e*): 840 (5%/M); 508 (3/M-Si<sub>6</sub>Me<sub>11</sub>); 376 (10/Si<sub>6</sub>Me<sub>11</sub>SiMe<sub>2</sub>); 333 (12%/Si<sub>6</sub>Me<sub>11</sub>); 318 (20%/Si<sub>6</sub>Me<sub>10</sub>); 73 (100/SiMe<sub>3</sub>).

### 3.4.4. Undecamethylcyclohexasilan

12,8 mmol Undecamethylcyclohexasilanylkalium in Diglyme werden langsam, unter Eiskühlung, in 50 ml einer 1 M, sauerstofffreien HCl-Wasser-Lösung gegeben. Nach vollständiger Zugabe von 8 wird das Reaktionsgemisch 10 min. nachgerührt und anschließend 2–3 mal mit Diethylether gewaschen. Die organischen Phasen werden über CaCl<sub>2</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Für die weitere Aufarbeitung und die spektroskopischen Daten siehe Lit. [19]. Ausbeute: 3,1 g (90% d.Th.).

### 3.4.5. Bis(undecamethylcyclohexasilanyl)thiol

8 mmol **5** in 50 ml Diglyme werden bei -20°C zu 0,36 g (3,6 mmol) SCl<sub>2</sub> in 10 ml THF gegeben. Es wird 1 h nachgerührt und die Reaktionslösung dann auf

Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Ausbeute: 1,9 g (75% d.Th.).

Für die weitere Aufarbeitung und die spektroskopischen Daten siehe Lit. [20].

## Dank

Die Autoren danken dem "Fond zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Österreich" für die Förderung dieser Arbeit. Der Fa. WACKER Chemie GmbH sei für die Überlassung von Silanderivaten gedankt.

## Literatur

- [1] (a) H. Gilman, G.D. Lichtenwalter und D. Wittenberg; *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 5320; (b) H. Gilman und G.L. Schelweke, *Adv. Organomet. Chem.*, 1 (1964) 89; (c) D.D. Davis und C.E. Gray, *Organomet. Chem. Rev.*, (A) 6 (1970) 283; (d) A.G. Evans, M.A. Hamid und N.H. Rees; *J. Chem. Soc.*, (B) (1971) 1110; (e) T.F. Schaaf und J.P. Oliver; *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4327.
- [2] R.J.P. Corriu und C. Guerin; *J. Chem. Soc.*, (1968) 168; *J. Organomet. Chem.*, 197 (1980) C19.
- [3] (a) W.C. Stilman, *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 3063; (b) H. Gilman und C.L. Smith, *J. Organomet. Chem.*, 14 (1968) 91; (c) K. Krohn und K. Khanbabae, *Angew. Chem.*, 106 (1994) 100. Ähnlich unseren Ergebnissen wird auch bei der Metallierung von Me<sub>6</sub>Si<sub>2</sub> mit MeLi und der Darstellung von LiMe<sub>2</sub>SiSiMe<sub>3</sub> vor der Si-C- eine Si-Si-Bindungsspaltung als Primärschritt beobachtet.
- [4] (a) H. Sakurai, A. Okada, M. Kira und K. Yohezawa, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 1511; (b) R.J.P. Corriu, C. Guerin und B. Kolani, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1985) 973; (c) H. Sakurai, M. Kira und H. Umino, *Chem. Lett.*, (1977) 1265.
- [5] (a) G.A. Olah und R.J. Hunadi, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1980) 6989; (b) E. Bunzel, T.K. Venkatachalam und U. Edlund, *J. Organomet. Chem.*, 437 (1992) 85.
- [6] (a) A.W. Jarvie, H.J.S. Winkler, D.J. Peterson und H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1821; (b) H. Gilman, F.W.G. Fearon und R.L. Harrell, *J. Organomet. Chem.*, 5 (1966) 592.
- [7] U.G. Stollberg, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 206; *Z. Naturforsch.*, 18b (1963) 765.
- [8] F. Mitter, G. Polhammer und E. Hengge, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 1.
- [9] E. Hengge und P.K. Jenkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 560 (1988) 17.
- [10] A.L. Allred, R.T. Smart und D.A. Van Beek Jr., *Organometallics*, 11 (1992) 4225.
- [11] F. Uhlig und R. Hummeltenberg, *J. Organomet. Chem.*, 452 (1993) C9.
- [12] E. Hengge, P.K. Jenkner, A. Spielberger und P. Gspaltl, *Monatsh. Chem.*, 124 (1993) 1005.
- [13] (a) R. West und E. Carberry, *Science*, 189 (1975) 179; (b) R. West, E. Carberry und G.E. Glass, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5440 und 5446.
- [14] (a) E.S. Kean und R. West, *J. Organomet. Chem.*, 96 (1975) 323; (b) A.C. Buchanan und R. West, *J. Organomet. Chem.*, 172 (1979) 273.

- [15] (a) B.J. Helmer und R. West, *Organometallics*, 1 (1982) 1458; (b) A. Katti, C.W. Carlson und R. West, *J. Organomet. Chem.*, 271 (1984) 353; (c) C.L. Wedsmorth und R. West, *Organometallics*, 4 (1985) 1659.
- [16] F. Uhlig, B. Stadelmann, A. Zechmann, P. Lassacher, H. Stüger und E. Hengge; *Phosphorus and Sulfur*, (1994) im Druck.
- [17] F. Uhlig und E. Hengge, Publikation In Vorbereitung/im Druck.
- [18] E. Hengge, F. Uhlig und E. Pinter, Publikation in Vorbereitung/im Druck.
- [19] M. Ishikawa und M. Kumada, *Inorg. Metalorg. Chem.*, 1 (1971) 191.
- [20] E. Hengge und M. Eibl, *J. Organomet. Chem.*, 371 (1989) 137.