

Oktamethyl-cyclotetrasiladithian-(1,4)

Von

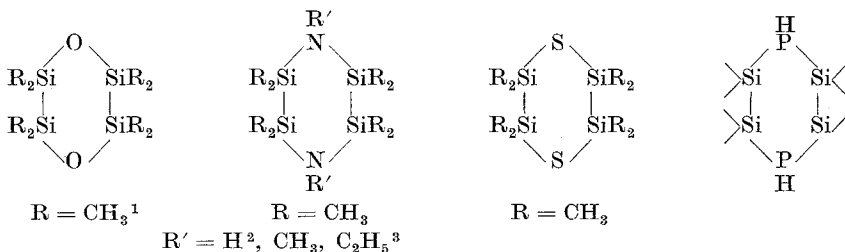
U. Wannagat und O. Brandstätter

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

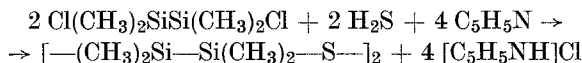
(Eingegangen am 26. September 1963)

Die Umsetzung von Tetramethyldichlordisilan mit H_2S in verd. petroläther. Lösung führt zu Oktamethylcyclotetrasiladithian-(1,4) mit dem bisher unbekanntem Ringsystem des Tetrasiladithia-(1,4)-cyclohexans. Eigenschaften, Spektren und Analysen der neuen Verbindung werden mitgeteilt.

Ringsysteme mit rein anorganischen Ringgliedern sind nur in begrenzter Zahl bekannt, doch konnte in letzter Zeit speziell in der Siliciumchemie eine Reihe neuartiger cyclischer Verbindungen aufgebaut werden. Von Sechsringen mit vier Siliciumatomen war das Tetrasiladioxan-(1,4) bereits von *Kumada*¹ isoliert worden, uns gelang die Darstellung des Tetrasiladiazans-(1,4)^{2, 3} und nunmehr auch des Tetrasiladithians-(1,4), worüber ausführlicher berichtet werden soll. Versuche zur Synthese eines Tetrasiladiphosphans-(1,4) schlugen vorerst fehl.



Die Darstellung des Oktamethylcyclotetrasiladithians-(1,4) verlief nach



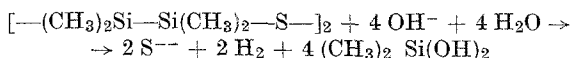
¹ M. Kumada, M. Yamaguchi, Y. Yamamoto, J. Nakajima und K. Shiina, J. org. Chem. **21**, 1264 (1956).

² U. Wannagat und O. Brandstätter, Angew. Chem. **75**, 345 (1963).

³ U. Wannagat und O. Brandstätter, unveröffentlicht.

Es wurden 26 g (0,286 Mol) wasserfr. Pyridin und 400 ml Petroläther (Sdp. 60°) in einem Dreihalskolben vorgelegt, unter schwachem Rühren 16 g (0,086 Mol) Tetramethyldichlordisilan rasch zugegeben, dann H₂S in langsamem Strom in, später über das Reaktionsgemisch geleitet, wobei sich Pyridiniumchlorid in immer stärkerem Maße abschied, und nach 1½ Stdn. bei — 20° unter N₂ filtriert (G 3-Fritte). Das Filtrat hinterließ nach Abdestillieren des Petroläthers und von unumgesetztem Pyridin (Wasserstrahl-, dann Ölpumpenvakuum) 9,5 g einer kristallinen Substanz (Rohausb. 75%). Sie wurde durch mehrmalige Sublimation sowie Umkristallisation aus Petroläther gereinigt und erwies sich der Analyse nach als das gesuchte Oktamethyl-cyclotetrasiladithian-(1,4).

Zur Analyse wurden C und H wie üblich durch Verbrennung, Si nach Aufschluß in einer Parr-Bombe als SiO₂ bestimmt, S nach Aufschluß in einer kalorimetrischen Bombe mit O₂ bei 30 at in H₂SO₄ übergeführt und titriert. Der Aufschluß des S erfolgte nur zögernd und war erst nach Zusatz von überschüssiger Salicylsäure zum Dithian quantitativ. Zur Erfassung der Gruppen mit Si—Si-Bindung durch alkalische Hydrolyse, die im Prinzip gemäß



verläuft, wurde die Substanz mit 15 ml 35proz. NaOH unter Zusatz von 2 ml Äthanol und 2 ml Piperidin 1 Stde. auf 50° erwärmt und das entstehende H₂ mit CO₂ in ein Azotometer gedrückt. Die Analysenergebnisse sind in Tab. 1 niedergelegt.

Tabelle 1. Analyse des Oktamethyl-cyclotetrasiladithians-(1,4)

	Molgew.	% C	% H	% Si	% S	ml H ₂ bei alkal. Hydrolyse		
Ber.	296,6	32,39	8,15	37,86	21,61	1. 14,13	2. 9,60	3. 9,05
Gef.	284	32,24	8,10	37,77	21,19	13,92	9,42	8,68
				37,93				

Die nadeligen Kristalle des Oktamethylcyclotetrasiladithians-(1,4) schmelzen bei 111—112° und sublimieren bei 100° und 3 Torr. Sie sind nicht hygroskopisch, aber auch nicht unempfindlich gegen Feuchtigkeit; an der Luft riechen sie nach H₂S. In Ampullen scheinen sie unbegrenzt haltbar. Sie lösen sich sehr gut in CS₂, gut in Benzol, Toluol, Tetrahydrofuran, Äther, mäßig in Petroläther, CCl₄, schlecht in Dioxan, Aceton und Cyclohexan.

Das Debyeogramm ist aus Tab. 2 zu ersehen. Im ¹H—NMR-Spektrum tritt nur ein einziges ausgeprägtes Signal auf, die chemische Verschiebung der Methylprotonen beträgt δ = 0,417 ppm.

Das IR-Spektrum (Tab. 3) ist relativ linienarm. Die Banden lassen sich eindeutig CH₃-, SiC-, SiS- und SiSi-Schwingungen zuordnen⁴ und bestätigen ebenfalls die vorgeschlagene Ringstruktur.

⁴ H. Kriegsmann, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 1088 (1957).

Tabelle 2. Debyeogramm des Oktamethyl-cyclotetrasiladithians (1,4)

d (Å)	8,04	6,23	5,71	5,34	4,62	4,24	3,99	3,46	3,18	2,95
ϑ°	5,5	7,1	7,7	8,3	9,6	10,5	11,1	12,8	14,0	15,1
Intens.	st	sst	sst	s	ss	s	st	st	st	st
d (Å)	2,75	2,66	2,41	2,27	2,10	2,03	1,97	1,87	1,65	1,58
ϑ°	16,2	16,8	18,6	19,7	21,5	22,3	23,0	24,2	27,8	29,2
Intens.	ss	ss	s	st	m	s	s	ss	ss	ss

Tabelle 3. Zuordnung der Wellenzahlen (cm^{-1}) im IR-Spektrum des Oktamethylcyclotetrasiladithians-(1,4)

Wellenzahl							
(cm^{-1})	1250	805	695	667	529	445	398
Intensität	m	st	s	st	st	st	m
Zuordnung	δCH_3	ρCH_3	$\nu'_s \text{SiC}_2$	$\nu_s \text{SiC}_2$	$\nu_s \text{SiSSi}$	$\nu_s \text{SiSSi}$	$\nu_{as} \text{SiSi}$

Unser Dank gilt Herrn Dr. *C. Krüger*, Cambridge (Mass.), für die Aufnahme des NMR-Spektrums, Herrn Dr. *H. Krischner*, Graz, für das Debyeogramm.