

Schwingungsspektren einiger Methylmethoxydisilane und des Hexamethoxydisilans

Von

F. Höfler und E. Hengge*

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

(Eingegangen am 8. Februar 1972)

Vibrational Spectra of Some Methylmethoxydisilanes and of Hexamethoxydisilane

The infrared and Raman spectra of the methylmethoxydisilanes I—IV and of $\text{Si}_2(\text{Ome})_6$ [$\text{me} = \text{CH}_3$] were reported and assigned. CD_3O -substitution elucidated vibrational couplings and supplied additional data for a normal coordinate analysis of $\text{Si}_2(\text{Ome})_6$. The SiSi-stretching force constant increases with increasing number of *meO*-substituents and amounts to 2.25 mdyn/Å in $\text{Si}_2(\text{Ome})_6$.

Die IR- und Raman-Spektren der Methylmethoxydisilane I—IV und von $\text{Si}_2(\text{Ome})_6$ [$\text{me} = \text{CH}_3$] wurden aufgenommen und zugeordnet. Deuteriumsubstitution der Methoxygruppen dient zur Erkennung von Schwingungskopplungen und liefert Zusatzinformationen für eine Normalkoordinatenanalyse an $\text{Si}_2(\text{Ome})_6$. Die SiSi-Valenzkraftkonstante nimmt ausgehend von Si_2me_6 mit steigender Anzahl der *meO*-Gruppen zu und erreicht in $\text{Si}_2(\text{Ome})_6$ einen Wert von 2,25 mdyn/Å.

Unsere vorangegangenen Untersuchungen an halogensubstituierten Disilanen^{1, 2} haben ergeben, daß die SiSi-Valenzschwingung nicht als charakteristische Gruppenfrequenz angesehen werden kann. Sie ist vielmehr mannigfachen Kopplungseinflüssen von Valenz- oder Deformationschwingungen der jeweiligen Substituenten unterworfen. Für eine Diskussion von Bindungsverhältnissen brauchbare SiSi-Valenzkraftkonstanten erhält man daher am günstigsten durch Normalkoordinatenanalysen an den hochsymmetrischen Verbindungen Si_2X_6 . Bei gemischt substituierten Verbindungen geringerer Symmetrie $\text{Si}_2\text{X}_{6-n}\text{Y}_n$ muß die Besprechung der Spektren hauptsächlich auf die Gerüstvalenzschwingungen beschränkt bleiben^{3, 4}. Wir berichten nun über die Spektren des Hexamethoxydisilans und einiger Methylmethoxydisilane, die vor einiger Zeit in unserem Arbeitskreis erstmals hergestellt wurden⁵.

* Herrn Prof. Dr. E. Ziegler zum 60. Geburtstag gewidmet.

I		II		III		IV					
646 w	646 vs, p	4	653 m	653 vs, p	6	684 w	678 vs, p	675 vw, sh	678 vs, p	12	ν SiC (vgl. Tab. 2)
612 m	614 m, p	—	621 s	619 w	5	627 s	629 m	643 s	636 w	19	
432 vw	429 m, p	4	450 w	437 s, p	4	447 w	441 s, p	465 w	480 vs, p	4,5	ν SiSi
410 vw	408 s, p	1		418 s, p	2		425 m, sh		470 sh		
362 m, b			330 w	334 vw		375 sh	379 w	380 s, b	384 m	7	δ SiOC
293 sh	299 w		285 w	290 vw		337 m	318 m	355 s		7	
278 w	282 vw					252 vw		255 m	255 sh	2	δ SiC ₃ ,
	234 sh		240 vw	223 sh			217 m	240 sh	231 m	15	δ SiC ₂ ,
	180 vs, p			184 vs, p	9		180 vs, p		168 vs, p	—	δ SiO ₂ ,
	70 vw			165 sh			147 sh		155 sh	15	δ OSiC,
	52 m			79 w							ρ SiC ₂ ,
				59 m							ρ SiO ₂
											τ

I		II		III		IV	
ν_{as} SiC ₃	689	ν_{as} SiC ₂ (i.ph. + o.ph.)	768	ν_{as} SiC ₂	770	ν SiC i.ph.	760,
ν_s SiC ₃	614	ν_s SiC ₂ i.ph.	653	ν_s SiC ₂	678	ν_s SiO ₂ i.ph.	678
ν_{as} SiC ₂	769	ν_s SiC ₂ o.ph.	620	ν SiC	693	ν SiC o.ph.	729,
ν_s SiC ₂	646	ν SiO (i.ph. + o.ph.)	723	ν_s SiO ₂	628	ν_s SiO ₂ o.ph.	640
ν SiO	719			ν SiO	720	ν_{as} SiO ₂ (i.ph. + o.ph.)	821
ν SiSi	415	ν SiSi	428	ν_{as} SiO ₂	818	ν SiSi	478
				ν SiSi	436		

Tabelle 2. Zuordnung der SiSi-, SiC- und SiO-Valenzschwingungen in Methylmethoxydisilanen (cm⁻¹)

Methylmethoxydisilane

Pentamethylmethoxydisilan, $me_3Si-Sime_2(Ome)$ (I), 1,2-Dimethoxytetramethyldisilan, $(meO)_2me_2Si-Sime_2(Ome)$ (II), 1,1,2-Trimethoxytrimethyldisilan, $(meO)_2meSi-Sime_2(Ome)$ (III) und 1,1,2,2-Tetramethoxydimethyldisilan, $(meO)_2meSi-Sime(Ome)_2$ (IV) sind nach ihrer Darstellung⁵ auch durch die IR-Spektren im NaCl-Bereich charakterisiert worden. Um auch die SiSi-Valenzschwingungen zu erfassen und sie in einen spektralen Übergang $Si_2me_6/Si_2(Ome)_6$ einzuordnen, haben wir die IR-Spektren in den längerwelligen Bereich erweitert und auch die Raman-Spektren dieser Verbindungen aufgenommen (Tab. 1).

Die Zuordnung der über 850 cm^{-1} liegenden Schwingungen ergibt sich aus dem vorliegenden Erfahrungsmaterial. Im tieferen Bereich erschien aus mehreren Gründen eine OCd_3 -Substitution wünschenswert, die daraufhin an den Substanzen I, II und IV vorgenommen wurde. Zunächst stellt sie die Zuordnung der SiO-Valenzschwingungen (720 bis 830 cm^{-1}) sicher, die durch Kopplung mit gleichrassigen $\rho(O)CD_3$ -Schwingungen (um 920 cm^{-1}) stärker verschoben werden als die CO-Valenzschwingungen. Von I zu IV nimmt ferner die Kopplung zwischen SiO- und SiC-Valenzschwingungen zu. Sie kommt bei IV in der nahezu gleichen Isotopenverschiebung von vier Banden zum Ausdruck; eine Unterscheidung der Schwingungsformen ν_3SiO_2 und νSiC ist nicht mehr möglich. Ähnliche Kopplungsverhältnisse sind auch bei den Gerüstvalenzschwingungen der Methylmethoxymonosilane anzunehmen, über welche in der Literatur bisher nur summarische Zuordnungen vorliegen⁶.

Im Bereich der SiSi-Valenzschwingung treten stets zwei Banden auf; sie sind in II von vergleichbarer Intensität, bei I ist die kürzerwellige, bei III die längerwellige der beiden Banden schwächer, bei IV ist nur mehr eine langwellige Schulter zu erkennen. Bei OCd_3 -Substitution bleibt dieses Bild im wesentlichen erhalten. Es ist somit auszuschließen, daß eine der beiden Banden etwa auf eine SiOC-Deformationsschwingung zurückgeht, da in diesem Fall eine größere Isotopenverschiebung auftreten müßte. Wegen der geringen Größe der Methyl- und Methoxygruppen sind sterische Hinderungen, die zu verschiedenen Molekülformen führen könnten, nicht zu erwarten und auch im Kernresonanzspektrum, selbst bei mäßig erniedrigter Temperatur (-60°C), nicht nachzuweisen. Für das Auftreten der Doppelbande, die auch in benzolischer Lösung unverändert bleibt, machen wir daher eine *Fermi*-Resonanz zwischen $\nu SiSi$ und einem Ober- oder Kombinationston von SiC-Deformationsschwingungen verantwortlich und nehmen in Tab. 2, die die Gerüstvalenzschwingungen in übersichtlicher Anordnung enthält, entsprechende Mittelwerte auf. Vereinfachte Normalkoordinatenanalysen an diesen Schwingungssystemen ergeben einen stufenweisen Anstieg der

SiSi-Valenzkraftkonstante pro eintretender Methoxygruppe; dies entspricht den Ergebnissen an den Methylchlor- und Methyl(dimethylamino)disilanen.

Die zwischen 300 und 400 cm^{-1} liegenden Banden sind SiOC-Deformations-schwingungen zuzuordnen; ihre Isotopenverschiebung war lediglich bei IV meßbar. Unterhalb 300 cm^{-1} befinden sich Deformationsschwingungen von CSiC-, CSiO-, OSiO-, SiSiC- und SiSiO-Winkeln sowie Methyl- und Skelett-Torsionen. Die Raman-Spektren sind in diesem Bereich durch eine Hauptbande mit kurz- und langwelligen Schultern gekennzeichnet, die bis 200 cm^{-1} gemessenen IR-Spektren weisen nur Linien geringer Intensität auf. Auf eine detaillierte Zuordnung der Banden wird verzichtet, da auch zufällige Entartungen vorliegen dürften. Es ist anzunehmen, daß die einzelnen Deformationskoordinaten in noch stärkerem Maße verkoppelt sind, als es bei den Valenzkoordinaten der Fall war.

Hexamethoxydisilan

Die Darstellung von Hexamethoxydisilan- h_{18}^7 und -d_{18} gelang uns mit über 80% Ausbeute und in hoher Reinheit durch Umsetzung von Si_2Cl_6 mit CH_3OH bzw. CD_3OD in Gegenwart von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$. Zersetzungen zu Monosilanen und Polysiloxanen, auf die einige Autoren hinwiesen^{8, 9}, wurden von uns nicht beobachtet. Im UV-Spektrum finden wir bei 220 nm eine deutlich ausgeprägte Schulter im Endanstieg.

Die IR- und Raman-Spektren des $\text{Si}_2(\text{OCH}_3)_6$ und die Frequenzverschiebungen gegenüber $\text{Si}_2(\text{OCD}_3)_6$ sind in Tab. 3 mit einzelnen Zuordnungen zusammengestellt. Die Zuordnung der übrigen Banden

Tabelle 3. Schwingungsspektrum von $\text{Si}_2(\text{OCH}_3)_6$ und Frequenzverschiebungen in $\text{Si}_2(\text{OCD}_3)_6$ [cm^{-1}]

IR	Ra	$\Delta \nu$	Zuordnung	IR	Ra	$\Delta \nu$
2970 sh			} νCH_3	810 sh	808 s, dp	36
2945 vs	2943 w	717		793 vs	800 sh	34
2920 sh		787		765 sh	764 vs, p	22
2842 s	2842 m	770		663 s		24,5
1458 m	1460 s	348, 377	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$	438 s		12
			$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$			
1188 s	1192 w	275	ρCH_3	524 w	525 vs, p	12,5
	1111 w			335 m	329 w	13
1075 vs, b	1079 m	ca. 5	νCO	234 w	229 vs, p	11
				190 w, sh		
				129 vw	120 m	11
				98 w		
				74 vw		

erfolgt nach den Ergebnissen der Schwingungsanalyse (Tab. 4). Einer ersten Betrachtung der Spektren sei entnommen, daß die Isotopenverschiebung der CO-Valenzschwingungen um 1075 cm^{-1} ähnlich wie bei den Methylmethoxydisilanen als Folge einer Beeinflussung durch $\rho\text{ CD}_3$ -Schwingungen deutlich kleiner sind als jene der SiO-Valenz-

Tabelle 4. Berechnete Frequenzen des $\text{Si}_2(\text{OCH}_3)_6$, Isotopenverschiebungen bei d_{18} -Substitution und Potentialenergieverteilungen (PEV)

Rasse	ν	$\Delta \nu$	PEV
a_{1g} :	523	11,8	S_1 0,42, S_5 0,38, S_2 0,25
	760	25,3	S_2 0,60, S_1 0,25, S_4 0,13
	100	13,0	S_3 0,67, S_5 0,24
	1077	10,2	S_4 0,81, S_2 0,13
	229	15,7	S_5 0,48, S_1 0,35
	1190	274,8	S_6 0,91, S_2 0,07
a_{2u} :	663	24,6	S_7 0,91, S_9 0,11
	117	16,5	S_8 0,51, S_{10} 0,49
	1073	16,9	S_9 0,86, S_7 0,10
	431	11,3	S_{10} 0,64, S_8 0,49
	1186	274,9	S_{11} 0,91
e_g :	808	37,1	S_{12} 0,76, S_{15} 0,25
	335	11,6	S_{13} 0,59, S_{16} 0,26
	149	5,3	S_{14} 0,68, S_{13} 0,29, S_{16} 0,13
	1073	0,4	S_{15} 0,72, S_{12} 0,20
	233	15,2	S_{16} 0,72, S_{14} 0,27
	1182	265,2	S_{17} 0,84, S_{12} 0,11
e_u :	797	38,6	S_{18} 0,76, S_{21} 0,28
	323	12,8	S_{19} 0,61, S_{22} 0,34
	73	6,0	S_{20} 0,95
	1076	2,0	S_{21} 0,70, S_{18} 0,20
	219	12,5	S_{22} 0,73, S_{19} 0,37
	1183	267,1	S_{23} 0,83, S_{18} 0,12

schwingungen und auch der tiefer liegenden Schwingungen. Zudem ist die Verschiebung der $\nu\text{ CO}$ nicht genau feststellbar, da $\delta_s\text{CD}_3$ mit vergleichbarer Intensität in diesen Bereich fällt. Die „SiSi-Valenzschwingung“ bei 525 cm^{-1} sinkt durch die Perdeuterostitution weitaus stärker ab als dies bei den Methylmethoxydisilanen gefunden wurde. Bei einem Vergleich mit dem Spektrum des $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$ ^{10, 11}, das unterhalb 500 cm^{-1} nur sehr schwache Raman-Linien enthielt, fällt vor allem die hohe Raman-Intensität der Deformationsschwingung bei 229 cm^{-1} auf; wir führen sie auf eine Beteiligung der SiSi-Valenzkoordinate zurück.

Der Normalkoordinatenanalyse an Hexamethoxydisilan legen wir D_{3d} -Symmetrie des Moleküls zugrunde. Dies erscheint durch die Intensitätsverhältnisse IR/Raman der Si_2O_6 -Gerüstschwingungen gerechtfertigt. Die höchstsymmetrische Anordnung der Methylgruppen erzeugt Koplanarität einer Atomfolge $SiSiOCH_{(1)}$, deren geometrische Anordnung wie bei $HSi(OCH_3)_3$ gewählt wurde ($\sphericalangle SiOC$ 120° , Tetraederwinkel an Si und C; Bindungsabstände CH 1,09 Å, SiO 1,64 Å, CO 1,41 Å; SiSi 2,32 Å)¹¹. In den einzelnen Rassen wurden folgende Symmetriekoordinaten (charakterisiert durch die zugehörigen Schwingungsformen) verwendet:

$a_{1g}: S_1 \nu SiSi$	$a_{2u}: S_7 \nu_s SiO_3$	$e_g: S_{12} \nu_{as} SiO_3$	$e_u: S_{18} \nu_{as} SiO_3$
$S_2 \nu_s SiO_3$	$S_8 \delta_s SiO_3$	$S_{13} \delta_{as} SiO_3$	$S_{19} \delta_{as} SiO_3$
$S_3 \delta_s SiO_3$	$S_9 \nu CO$	$S_{14} \rho SiO_3$	$S_{20} \rho SiO_3$
$S_4 \nu CO$	$S_{10} \delta SiOC$	$S_{15} \nu CO$	$S_{21} \nu CO$
$S_5 \delta SiOC$	$S_{11} \rho CH_3/CD_3$	$S_{16} \delta SiOC$	$S_{22} \delta SiOC$
$S_6 \rho CH_3/CD_3$		$S_{17} \rho CH_3/CD_3$	$S_{23} \rho CH_3/CD_3$

Die Einführung der die Si—OCH₃-Gruppierung betreffenden Koordinaten νCO , $\delta SiOC$ und ρCH_3 , die den kinetischen Effekt der Methylgruppe erfassen soll, hatte sich bei $HSi(OCH_3)_3$ bewährt. Ein Ausgangssatz für die zugehörigen Kraftkonstanten wurde ebenfalls von Trimethoxysilan übertragen, sodann erfolgte eine Anpassung an die gemessenen Frequenzen des Hexamethoxydisilans (Tab. 5a). Bei ρCD_3 wurde in der Kraftkonstante eine Anharmonizitätskorrektur von 0,01 mdyn/Å (etwa 2,4%) angebracht. Entsprechend der bisherigen Vorgangsweise bei Schwingungsberechnungen an Disilanen^{1, 2} wurden die Kraftkonstanten dieses Blockes und auch die in den g- und u-Rassen des Si_2O_6 -Skelettes nur durch Wechselwirkungen entfernter innerer Koordinaten differierenden Gerüstkraftkonstanten gleich oder möglichst ähnlich gehalten (Tab. 5b).

Mit den angeführten Kraftkonstanten berechnen sich die in Tab. 4 enthaltenen Frequenzen und Isotopenverschiebungen, die die gemessenen Werte befriedigend wiedergeben. Lediglich $\Delta \nu$ der Bande bei 229 cm^{-1} wird stets zu hoch errechnet. Wie aus den Anteilen der Potentialenergieverteilung in Tab. 4 weiter hervorgeht, unterliegen in der Rasse a_{1g} die beiden Koordinaten S_1 ($\nu SiSi$) und S_5 ($\delta SiOC$) einer besonders starken Kopplung, die durch Einführung einer kleinen Wechselwirkungskraftkonstante F_{15} etwas gemildert wird. In der Bande bei 525 cm^{-1} überwiegt der Charakter einer SiSi-Valenzschwingung, die auch zur darüberliegenden $\nu_s SiO_3$ in einer Kopplungsbeziehung steht. In geringerem Ausmaß gemischt sind $\nu_s SiO_3$ und νCO sowie $\delta SiOC$ und $\delta_s SiO_3$. In solchen stark gekoppelten Schwingungssystemen kann eine sinnvolle Potentialenergieverteilung als Auswahlkriterium gelten. Die Wechsel-

Tabelle 5. Symmetriekraftkonstanten des Hexamethoxydisilans (mdyn/Å)

a) Kraftkonstanten des Blockes ν CO/ δ SiOC*/ ρ CH₃**

$F_{44}, F_{99}, F_{15,15}, F_{21,21}$	$5,0 \pm 0,1$	$F_{35}, F_{8,10}$	0,02
$F_{55}, F_{10,10}, F_{16,16}, F_{22,22}^*$	$0,225 \pm 0,005$	$F_{13,16}, F_{19,22}$	0,025
$F_{66}, F_{11,11}, F_{17,17}, F_{23,23}^{**}$	$0,42 \pm 0,1$	$F_{14,16}, F_{20,22}$	— 0,02
$F_{45}, F_{9,10}, F_{15,16}, F_{21,22}$	$0,22 \pm 0,02$		
$F_{56}, F_{10,11}, F_{16,17}, F_{22,23}$	$0,02 \pm 0,02$		
$F_{24}, F_{79}, F_{12,15}, F_{18,21}$	$0,23 \pm 0,02$		
$F_{25}, F_{7,10}, F_{12,16}, F_{18,22}$	0,25		

b) Kraftkonstanten des Si₂O₆-Gerüsts

F_{11}	2,25	F_{22}	5,20	F_{77}	4,65
F_{12}	0,10	F_{23}	0,07	F_{78}	0,17
F_{13}	— 0,10	F_{33}^*	0,23	F_{88}^*	0,23
F_{15}	0,05				
$F_{12,12}, F_{13,13}$	4,7			$F_{13,13}, F_{19,19}^*$	0,24
$F_{12,13}, F_{13,14}$	— 0,10			$F_{14,14}^*$	0,20
$F_{12,14}, F_{13,20}$	$0,095 \pm 0,005$			$F_{20,20}^*$	0,16
$F_{13,14}, F_{19,20}$	— 0,03				

* Bezogen auf r (CO).

** Bezogen auf r (SiO).

wirkungsenergien sollen nicht zu hohe Beträge erreichen, d. h. die Spuren der PEV -Matrizen sollen nicht über $\approx 1,3$ liegen. Der angeführte Kraftkonstantensatz erfüllt dieses Prinzip.

Die symmetrische SiO₃-Valenzschwingung (S_7) in a_{2u} tritt wie ν_s SiX₃ o.ph. in anderen Disilanen bei relativ niedrigen Wellenzahlen auf, so daß sich auch hier Wechselwirkungskraftkonstanten zwischen SiO-Bindungen an verschiedenen Si-Atomen (ρ_{rr}) von etwa 0,1 mdyn/Å ergeben. In dieser Rasse sind δ SiOC und δ_s SiO₃ stark gekoppelt.

In den e-Rassen konnten bis auf F (ρ SiO₃) übereinstimmende Kraftkonstantensätze verwendet werden, da vor allem die beiden asymmetrischen SiO₃-Valenzschwingungen (808, 798 cm⁻¹) eng benachbart sind. Die beiden δ_{as} SiO₃ liegen auf Grund der Rechnung um 330 cm⁻¹; δ SiOC könnte in e_g und e_u in die Nähe der a_{1g} -Schwingung kommen. Bis auf die IR-Banden bei 190 und 98 cm⁻¹ und die Banden um 120 cm⁻¹ (a_{2u} ?) sind somit alle Banden zugeordnet.

Die SiO-Valenzkraftkonstante ist mit 4,77 mdyn/Å gegenüber dem Wert in HSi(OCH₃)₃ (5,13 mdyn/Å)¹¹ um etwa 5% erniedrigt, das entspricht den Verhältnissen bei den Halogenverbindungen^{12, 13}. f (SiO/SiO) beträgt 0,073 mdyn/Å. Die SiSi-Valenzkraftkonstante läßt sich mit $2,25 \pm 0,15$ mdyn/Å angeben; in die Fehlerbreite ist eine Unsicherheit des SiOC-Winkels von etwa $\pm 5^\circ$ eingeschlossen. Allein

auf Grund des induktiven Effektes der Methoxygruppen, wie er sich in der SiH-Valenzschwingung bzw. der $J(^{29}\text{Si}^1\text{H})$ -Kopplungskonstante von $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$ äußert^{14, 15}, wäre ein niedrigerer Wert von $f(\text{SiSi})$ zu erwarten, er sollte etwa $f(\text{SiSi})$ in Si_2J_6 (1,9 m dyn/Å)¹ entsprechen. Der gefundene Wert stützt die Annahme, daß es bei starken (p—d) π -Wechselwirkungen mit den Substituenten, wie sie beim Atompaar Si—O (und auch bei Si—N) gegeben sind, zu (d—d) π -Wechselwirkungen über die SiSi-Bindung hinweg kommen kann. In diesem Zusammenhang sind auch die UV-Spektren zu beachten; sie zeigen neben dem auch beim Si_2me_6 vorhandenen Hauptmaximum um 200 nm¹⁶ bei den Methoxymethylidisilanen^{5, 17} und besonders deutlich bei dem bisher noch nicht vermessenen $\text{Si}_2(\text{Ome})_6$ eine langwellige Schulter.

Ein elektronischer Einfluß des Sauerstoffs auf die SiSi-Bindung ist erstmals bei polymeren Verbindungen als bathochrome Verschiebung in den Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Siloxenderivaten gefunden worden¹⁸. Auch dort wurde bereits die Möglichkeit zusätzlicher Bindungsanteile [z. B. vom (d—d) π -Typ] diskutiert; ähnliche Beobachtungen existieren bei polymeren SiOCH_3 -Verbindungen¹⁹ und bei Kernresonanzuntersuchungen des Pentamethylmethoxydisilans²⁰. Die nun vorliegenden Untersuchungen ergänzen somit das bisherige Bild über die Eigenschaften der SiSi-Bindung.

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-221- und einem Perkin-Elmer-225-Gittergerät, dessen Benützung Herr Prof. *H. J. Becher*, Univ. Münster/W. freundlicherweise gestattete, gemessen. Für die Aufnahme eines langwelligen IR-Spektrums von $\text{Si}_2(\text{Ome})_6$ mit einem Beckman IR-11 danken wir Herrn Prof. Dr. *H. Bürger*, Techn. Universität Braunschweig. Die Raman-Spektren wurden mit einem Spex-Ramalog (He-Ne-Laseranregung) registriert, die Schwingungsberechnungen am Rechenzentrum der Techn. Hochschule Graz durchgeführt. Der Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, unterstützte diese Arbeit.

Experimenteller Teil

Bei der Darstellung der Methylmethoxy- und Methyldeuteromethoxydisilane aus den entsprechenden Chlorverbindungen und CH_3OH bzw. CD_3OD erzielten wir durch die Verwendung von Triäthylamin als HCl-Acceptor nahezu quantit. Ausb. (δ : 33—45%). Pentamethylchlordisilan und Tetramethyl-1,2-dichlordisilan können mit CH_3OH allein einige Stunden erhitzt werden, ohne daß Abspaltung von HCl eintritt.

Darstellung von Hexamethoxydisilan: 20 g (0,625 Mole) CH_3OH und 57 g (0,558 Mole) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ werden in 150 ml Petroläther (*PÄ*) vorgelegt; bei —75° werden langsam 25 g (0,093 Mole) Si_2Cl_6 , gelöst in 100 ml *PÄ*, zugetropft. Danach läßt man unter starkem Rühren auf Raumtemp. kommen, erhitzt noch 3 Stdn. zum Rückfluß, filtriert und wäscht den Triäthyl-

ammoniumchlorid-Niederschlag mit mehreren Portionen $P\ddot{A}$ aus. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels geht ohne merklichen Vorlauf $Si_2(OCH_3)_6$ über (Sdp.₁₁ 89°, n_D^{20} 1,4103, D_4^{20} 1,0928; Ausb. 18,5 g = 82,2%). Analog wurde $Si_2(OCD_3)_6$ aus Si_2Cl_6 und CD_3OD hergestellt.

Die für die spektroskopischen Untersuchungen erforderlichen Substanzmengen wurden gaschromatographisch gereinigt bzw. kernresonanzspektroskopisch auf Reinheit geprüft.

Literatur

- ¹ F. Höfler, W. Sawodny und E. Hengge, Spectrochim. Acta **26 A**, 819 (1970).
- ² F. Höfler, S. Waldhör und E. Hengge, Spectrochim. Acta **28 A**, 29 (1972).
- ³ F. Höfler und E. Hengge, Mh. Chem. **103**, 1506 (1972).
- ⁴ E. Hengge, H. D. Pletka und F. Höfler, Mh. Chem. **101**, 325 (1970).
- ⁵ E. Hengge und N. Holschmidt, Mh. Chem. **99**, 340 (1968).
- ⁶ R. Fornneris und E. Funck, Z. Elektrochem. **62**, 1130 (1958).
- ⁷ Siehe auch E. Wiberg, O. Stecher und A. Neumaier, Inorg. nucl. Chem. Letters **1**, 31 (1965).
- ⁸ R. Okawara und T. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jap. **27**, 120 (1954).
- ⁹ R. Okawara, T. Tanaka und K. Maruo, Bull. Chem. Soc. Jap. **28**, 189 (1955).
- ¹⁰ W. E. Newton und E. G. Rochow, J. Chem. Soc. A **1970**, 2664.
- ¹¹ F. Höfler, Z. Naturforsch. **27 a**, 760 (1972).
- ¹² H. Bürger und A. Ruoff, Spectrochim. Acta **26 A**, 1449 (1970); H. Bürger und J. Cichon, Spectrochim. Acta **27 A**, 2191 (1971).
- ¹³ E. Hengge und F. Höfler, Z. Naturforsch. **26 a**, 768 (1971).
- ¹⁴ A. L. Smith und N. C. Angelotti, Spectrochim. Acta **15**, 412 (1959); H. W. Thompson, Spectrochim. Acta **16**, 238 (1960).
- ¹⁵ H. J. Campbell-Ferguson, E. A. V. Ebsworth, A. G. MacDiarmid und T. Yoshioka, J. physic. Chem. **71**, 723 (1967).
- ¹⁶ H. Gilman, W. Atwell und G. L. Schwebke, J. organomet. Chem. **2**, 369 (1964).
- ¹⁷ E. Hengge und N. Holschmidt, J. organomet. Chem. **12**, P5 (1968).
- ¹⁸ E. Hengge und K. Pretzer, Chem. Ber. **96**, 470 (1963); Angew. Chem. **74**, 501 (1962).
- ¹⁹ E. Hengge und G. Olbrich, Mh. Chem. **101**, 1074 (1970).
- ²⁰ H. A. Brune und D. Schulte, Chem. Ber. **100**, 3438 (1967).