

Präparative und spektroskopische Untersuchungen an einigen substituierten Trisilanen

Von

F. Höfler

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Graz, Österreich

(Eingegangen am 28. August 1972)

Preparative and Spectroscopic Investigations of Some Substituted Trisilanes

An improved preparation for Si_3Cl_8 and the preparation and properties of the new trisilane $\text{Si}_3(\text{OCH}_3)_8$ are described. The vibrational spectra of these compounds and of $\text{Si}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_8$ are reported and assigned, considering vibrational coupling. The position of the two SiSi_2 stretching vibrations is discussed in detail.

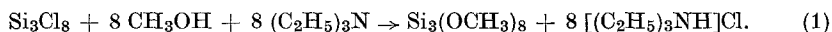
Für Si_3Cl_8 (I) wird eine verbesserte Darstellungsmethode angegeben, $\text{Si}_3(\text{OCH}_3)_8$ (II) wird erstmals dargestellt. Die Schwingungsspektren von I, II und $\text{Si}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_8$ werden aufgenommen und unter Berücksichtigung von Kopplungseffekten zugeordnet; insbesondere wird die Lage der beiden SiSi_2 -Valenzschwingungen diskutiert.

Die Chemie der Disilane hat in den letzten Jahren durch das Auf-
finden neuer Synthesemöglichkeiten und Reaktionswege wie auch durch
das Studium einiger physikalischer Eigenschaften eine beträchtliche
Ausweitung erfahren. Obwohl mehrere dieser Reaktionen auch auf
kettenförmige Verbindungen mit drei oder mehr Siliciumatomen über-
tragen worden sind¹⁻³, befindet sich bereits bei der Klasse der Trisilane
eine systematische Bearbeitung noch in den Anfängen. Von den einheit-
lich substituierten Verbindungen Si_3X_8 ist Si_3Cl_8 am längsten bekannt
(seit 1894)⁴, Si_3Br_8 wird nur in einer einzigen kurzen Notiz beschrieben⁵,
über die Reindarstellung von Si_3H_8 wird ebenfalls relativ früh berichtet⁶.
Mit einigem zeitlichen Abstand folgen die Organylderivate $\text{Si}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_8$ ⁷
und $\text{Si}_3(\text{CH}_3)_8$ ⁸ und schließlich (1965) Si_3F_8 ⁹. Schwingungsspektro-
skopische Untersuchungen sind lediglich an Si_3H_8 ¹⁰, $\text{Si}_3(\text{CH}_3)_8$ ¹¹ und
teilweise an Si_3F_8 ⁹ durchgeführt worden. Die vorliegende Arbeit berichtet
über die Darstellung von $\text{Si}_3(\text{OCH}_3)_8$ und über die Raman- und IR-
Spektren der drei Verbindungen Si_3Cl_8 , $\text{Si}_3(\text{OCH}_3)_8$ und $\text{Si}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_8$.

Darstellung

Oktachlortrisilan ist als Ausgangsprodukt für Tri- und Oligosilansynthesen¹²⁻¹⁴ von Bedeutung. Das in den Standardwerken¹⁵ beschriebene Verfahren der Chlorierung von CaSi_2 liefert ein Gemisch von etwa 65% SiCl_4 , 30% Si_2Cl_6 , 4% Si_3Cl_8 und 1% höheren Chlorsilanen. Möglichst niedrige Reaktionstemperatur, geringe Strömungsgeschwindigkeit des Chlors und Zulegieren von katalytisch wirksamen Metallen erhöhen die Ausbeute an länger-kettigen Verbindungen. Nach einer von *Hengge*¹⁶ angegebenen Methode kann die Si_2Cl_6 -Ausbeute durch Zulegieren von Mn auf 50—60% gesteigert werden. Wir fanden, daß bei Verwendung von technischem CaSi_2 , das etwa 10% Fe (als FeSi_2) enthält, besonders große Anteile von Si_3Cl_8 entstehen: das Chlorsilangemisch enthielt 45—48% SiCl_4 , 37—39% Si_2Cl_6 , 12—15% Si_3Cl_8 und 1—3% höhere Chloride.

Oktamethoxytrisilan, $\text{Si}_3(\text{OCH}_3)_8$, entstand in glatter Reaktion bei Zugabe von Si_3Cl_8 zu einer Mischung von CH_3OH und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ in Petroläther gemäß



$\text{Si}_3(\text{OCH}_3)_8$, eine farblose, hydrolysenempfindliche Flüssigkeit, wurde durch seine physikalischen und analytischen Daten charakterisiert (s. Exper. Teil). Im NMR-Spektrum (in CCl_4) treten erwartungsgemäß 2 Signale bei $\tau = 6,44$ und $6,50$ ppm (1 : 3) auf. Das UV-Spektrum (in Cyclohexan) zeigt ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum bei 223 nm.

Versuche zur Darstellung von Oktakis(dimethylamino)-trisilan,
 $\text{Si}_3[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_8$

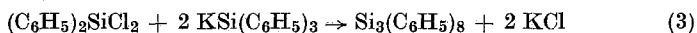
Si_3Cl_8 und überschüss. Dimethylamin wurden im Einschlußrohr zur Reaktion gebracht, da sich diese Methode bei der Darstellung von $\text{Si}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_6$ aus Si_2Cl_6 bewährt hatte¹⁷. Die erwartete Umsetzung war



Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes ergab zwar die ber. Menge an Dimethylammoniumchlorid, der Si-hältige Anteil besaß jedoch eine komplizierte Zusammensetzung. An niedrigmolekularen Substanzen konnten $\text{HSi}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, $\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ und $\text{Si}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_6$ isoliert und identifiziert werden. Als Hauptmenge verblieb ein höhermolekularer Kristallbrei, dessen NMR-Spektrum im $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Bereich eine größere Anzahl von Signalen aufwies. $\text{Si}_3[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_8$ konnte nach diesem Verfahren nicht erhalten werden. Der Reaktionsverlauf dürfte über verschiedene Amin-Additionsverbindungen führen und im Prinzip den von *Urry*¹²⁻¹⁴ beschriebenen trimethylamin-katalysierten Disproportionie-

rungen von Si_3Cl_8 , Si_2Cl_6 und ähnlichen hochchlorierten Verbindungen entsprechen.

Oktaphenyltrisilan wurde nach der von *Gilman*⁷ angegebenen Vorschrift nach



dargestellt. Molekulargewicht und Reinheit der Substanz wurden über das Massenspektrum überprüft. Es zeigte folgende Haupt-Peaks (gerundete Intensitäten, > 10%): Si_3ph_8^+ (11%), Si_2ph_5^+ (36%), Si_2ph_4^+ (35%), Siph_3^+ (100%), Siph_2^+ (36%), Siph^+ (19%).

Tabelle 1. „SiSi-Valenzschwingungen“ in einigen Di- und Trisilanen $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ [cm^{-1}]

	X=H	X=CH ₃	X=C ₆ H ₅	X=Cl	X=OCH ₃
n=2	434 ²²	403 ^{11,21,23}	567	624	525
n=3	392, 447 ¹⁰ (468)	370, 456 ^{11, *}	541, 557	605, 615	497, 551

* Mittelwerte aus Raman/IR.

Schwingungsspektren

In den Schwingungsspektren von kettenförmigen Silanen interessieren naturgemäß die Schwingungen des Siliciumgerüsts, da sie Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse ermöglichen. Unsere vorangegangenen Untersuchungen an substituierten Disilanen¹⁸⁻²¹ haben gezeigt, daß die Schwingungsformen im betrachteten Frequenzbereich von 200—650 cm^{-1} durch starke mechanische Kopplungen zweier oder mehrerer Koordinaten geprägt sind. Stets sind Schwingungen, denen aus Berechnungen von Potentialenergieverteilungen der stärkste „ ν SiSi-Charakter“ zukommt, noch mehr oder weniger große Anteile von Si-Substituenten-Bewegungen beigemischt. Eine ungekoppelte SiSi-Valenzschwingung liegt nur in Si_2H_6 ²² vor. Tab. 1 faßt einige Frequenzwerte zusammen.

Das zur Beschreibung der Schwingungen verwendete Valenzkraftfeld ist insofern bemerkenswert, als man auf Wechselwirkungskraftkonstanten zwischen Koordinaten an verschiedenen Si-Atomen nicht verzichten kann^{18, 19}. Unter Berücksichtigung all dieser Besonderheiten ergab sich eine relativ starke Beeinflussung der SiSi-Valenzkraftkonstanten $f(\text{SiSi})$ durch die elektronischen Eigenschaften der sechs Substituenten in einem Si_2X_6 -Molekül.

Es galt nun, diese bemerkenswerten Substituentenabhängigkeiten auch an einigen Trisilanen zu verfolgen. Ein Trisilangerüst Si_3X_8 besitzt 27 Schwingungen, von denen alle ramanaktiv und 22 IR-aktiv sind. Sie verteilen sich wie folgt auf die einzelnen Rassen der Punktgruppe C_{2v} : 9 A_1 (Ra p, IR), 7 B_1 (Ra, IR), 5 A_2 (Ra) und 6 B_2 (Ra, IR). Die

 Tabelle 2. Schwingungsspektrum von Si_3Cl_8 [cm^{-1}]

Raman	IR und ber.	Zuordnung
55 w, p		$\delta \text{SiSi}_2 + \rho \text{SiCl}_3$ (A_1)
69 vw		$\rho \text{SiCl}_2 + \rho \text{SiCl}_3$ (B_2)
	84 ber.	wag $\text{SiCl}_2 + \rho \text{SiCl}_3$ (B_1)
	85 ber.	twist $\text{SiCl}_2 + \rho \text{SiCl}_3$ (A_2)
116 vs, p		$\rho \text{SiCl}_3 + \delta_s \text{SiCl}_3$ (A_1)
123 m, dp		$\rho \text{SiCl}_3 + \delta_s \text{SiCl}_3$ (B_1)
135 m, p		$\rho \text{SiCl}_3 + \text{twist SiCl}_2$ (A_2)
149 w, sh		$\delta_s \text{SiCl}_2 + \delta_s \text{SiCl}_3$ (A_1)
		$\delta_{as} \text{SiCl}_3 + \rho \text{SiCl}_3$ (B_2)
	173 ber.	$\delta_{as} \text{SiCl}_3$ (A_2)
	178 ber.	$\delta_{as} \text{SiCl}_3 + \rho \text{SiCl}_3 + \rho \text{SiCl}_2$ (B_2)
182 w, sh		$\delta_{as} \text{SiCl}_3$ (B_1)
187 w, p		$\delta_{as} \text{SiCl}_3$ (A_1)
212 w, dp		$\delta_s \text{SiCl}_3 + \text{wag SiCl}_2$ (B_1)
232 vw, p		$\delta_s \text{SiCl}_3 + \delta_s \text{SiCl}_2 + \delta \text{SiSi}_2$ (A_1)
331 vvs, p	330 IR vw	$\nu_s \text{SiCl}_3$ (0,37) + $\nu_s \text{SiSi}_2$ (0,29) + $\nu_s \text{SiCl}_2$ (0,17) (A_1) *
	404 IR vs	$\nu_s \text{SiCl}_3$ (B_1)
480 vw, p	479 IR vs	$\nu_s \text{SiCl}_3$ (0,50) + $\nu_s \text{SiCl}_2$ (0,42) (A_1) *
580 w, tp		$\nu_{as} \text{SiCl}_3$ (A_1)
	594 IR vs, b	$\nu_{as} \text{SiCl}_3$ (B_1)
605 w, p		$\nu_s \text{SiSi}_2$ (0,48) + $\nu_s \text{SiCl}_2$ (0,34) (A_1) *
	610 IR, s sh	$\nu_{as} \text{SiCl}_2 + \nu_{as} \text{SiCl}_3$ (B_2)
	615 ber.	$\nu_{as} \text{SiSi}_2$ (B_1)
	617 ber.	$\nu_{as} \text{SiCl}_3$ (A_2)
	625 IR m, sh	$\nu_{as} \text{SiCl}_3 + \nu_{as} \text{SiCl}_2$ (B_2)

* PEV-Anteile.

zugehörigen Schwingungsformen sind — bis auf je eine $\text{X}_3\text{Si—SiX}_2$ -Torsionsschwingung in A_2 und B_2 — aus Tab. 2 am Beispiel des Si_3Cl_8 zu entnehmen.

Oktachlortrisilan. Aus den angeführten Abzähl- und Auswahlregeln ergibt sich bereits, daß das Ramanspektrum hier mehr Informationen bietet als das IR-Spektrum, zumal kovalente Perhalogenverbindungen sich meist durch ein hervorragendes Streuvermögen auszeichnen. Tab. 2 enthält die gemessenen Grundschwingungen. Im Bereich um 120, 180 und 600 cm^{-1} treten starke Überlappungen von Banden auf, so daß für die Zuordnung neben Polarisationsmessungen auch Modellrechnungen

erforderlich waren. Die Symmetriekoordinaten zur Aufstellung der G-Matrix wurden einer Arbeit von *Schachtschneider*²⁴ entnommen. Bei der Berechnung der Normalschwingungen wurde bereits mit Kraftkonstanten, die von unseren Berechnungen an Si_2Cl_6 ¹⁸ übernommen bzw. entsprechend gemittelt waren, eine gute Simulation der Frequenzabfolge erzielt.

Über die Deformationskraftkonstante eines SiSiSi-Winkels sowie über die Wechselwirkungskraftkonstante einer SiSi-Bindung mit einem SiSiSi-Winkel liegen bisher keine Angaben vor. Wir konnten diese Größen auch nicht durch eine NKA an Si_3H_8 erhalten, da seine spektralen Daten in dem in Frage kommenden Bereich von 150—250 cm^{-1} unvollständig sind. Eine Abschätzung in Anlehnung an die Werte der Aliphaten führte uns auf 0,2 $\text{mdyn}/\text{Å}$ für f_α und auf 0,05—0,1 $\text{mdyn}/\text{Å}$ für $f_{r\alpha}$. Die Deformationskraftkonstante des ClSiSi-Winkels am mittelständigen Si-Atom wurde mit 0,10—0,12 $\text{mdyn}/\text{Å}$ eingesetzt.

Zu einer verbesserten Frequenzanpassung im Bereich der Valenzschwingungen war eine Erniedrigung der SiSi-Valenzkraftkonstante um 0,1—0,2 $\text{mdyn}/\text{Å}$ auf etwa 2,2 $\text{mdyn}/\text{Å}$ und der SiCl-Valenzkraftkonstante um etwa 0,1 $\text{mdyn}/\text{Å}$ auf 2,8 $\text{mdyn}/\text{Å}$ vorzunehmen. Im besonderen zeigten die Berechnungen die komplizierten Kopplungsbeziehungen auf, die die Valenzkoordinaten $\nu_s\text{SiSi}_2$, $\nu_s\text{SiCl}_2$ und $\nu_s\text{SiCl}_3$ in der Rasse A_1 , $\nu_{as}\text{SiCl}_2$ und $\nu_{as}\text{SiCl}_3$ in der Rasse B_2 , sowie die Deformationskoordinaten der ClSiSi-Winkel verknüpfen.

Den stärksten Charakter einer $\nu_s\text{SiSi}_2$ besitzt die bei 605 cm^{-1} liegende Bande, die durch ihr Polarisationsverhalten eindeutig als A_1 -Schwingung zu klassifizieren ist (Tab. 2). Bei 480/479 cm^{-1} folgt eine gekoppelte SiCl-Valenzschwingung, die weitaus stärkste polarisierte Ramanlinie bei 331 cm^{-1} ist für Si_3Cl_8 besonders typisch. In dieser Schwingung sind wiederum Energieanteile von νSiCl_n - und $\nu_s\text{SiSi}_2$ -Koordinaten enthalten.

Die SiSi_2 -Deformationskoordinate überwiegt in der tiefsten A_1 -Schwingung bei 55 cm^{-1} . Aus den Schwingungsberechnungen läßt sich entnehmen, daß die zugehörige Deformationskraftkonstante f_α nicht wesentlich größer als 0,2 $\text{mdyn}/\text{Å}$ sein kann; eine engere Eingrenzung ist aber nicht möglich.

$\nu_{as}\text{SiSi}_2$ fällt in die Rasse B_1 und wird nach 610—620 cm^{-1} berechnet, wenn man für die Wechselwirkungskraftkonstante f_{rr} zweier benachbarter SiSi-Bindungen Erwartungswerte von 0—0,05 $\text{mdyn}/\text{Å}$ einsetzt. Die zugehörige Bande ist demnach im IR sicherlich durch die sehr intensiven SiCl-Valenzschwingungen verdeckt, im Ramanspektrum wird ihre Intensität geringer sein als jene von „ $\nu_s\text{SiSi}_2$ “ bei 605 cm^{-1} , so daß sie neben dieser nicht aufgefunden wird.

Die SiCl-Valenzschwingungen der Rassen B_1 , A_2 und B_2 liegen in den üblichen Frequenzbereichen. Die Zuordnung der Deformationsschwingungen ist in Tab. 2 nach abnehmenden PEV-Anteilen der einzelnen Schwingungsformen vorgenommen worden. Bei einzelnen nicht beobachteten Schwingungen sind berechnete Frequenzwerte eingetragen.

Oktamethoxytrisilan. Die Schwingungsspektren dieser Substanz sind

Tabelle 3. Raman- und Infrarotspektrum von $\text{Si}_3(\text{OCH}_3)_8$ [cm^{-1}]

Raman	IR	Zuordnung
222 s, b, p		$\delta \text{SiOC} + \nu_s \text{SiSi}_2 + \delta_s \text{SiO}_3$ (A_1)
385 w	412 s	$\delta \text{SiOC} + \delta \text{SiO}_2 + \delta \text{SiO}_3$
	420 s	
497 s, p	495 m	$\nu_s \text{SiSi}_2$ (A_1)
552 vw	551 w	$\nu_{as} \text{SiSi}_2$ (B_1)
	599 vw	
	625 vw	
686 w	678 s	$\nu_s \text{SiO}_3$ (B_1)
716 vw	717 m	$\nu_s \text{SiO}_2$
757 s, p	755 sh	$\nu_s \text{SiO}_3$ (A_1)
780 sh	780 sh	$\nu_{as} \text{SiO}_2$
802 m	798 vs	$\nu_{as} \text{SiO}_3$
	833 sh	
1073 w	1070 vvs, b	νCO
1108 w		
1186 w	1185 s	ρCH_3
1467 w	1462 w	$\delta_s \text{CH}_3, \delta_{as} \text{CH}_3$
2840 m	2838 vs	$\nu_s \text{CH}_3$
	2915 sh	
2943 w	2940 vs	$\nu_{as} \text{CH}_3$
	2965 sh	

in Tab. 3 wiedergegeben. Alle Methylschwingungen und die CO-Valenzschwingungen sind erwartungsgemäß zufällig entartet. Der Bereich von $680\text{--}810 \text{ cm}^{-1}$ weist teilweise überlappende Banden auf, die den SiO-Valenzschwingungen zuzuordnen sind. „ $\nu_s \text{SiSi}_2$ “ tritt — gekoppelt mit δSiOC — als stärkste Ramanlinie und mittelstarke IR-Bande bei $497/495 \text{ cm}^{-1}$ auf, während $\nu_{as} \text{SiSi}_2$ ($552/551 \text{ cm}^{-1}$) in beiden Spektren nur geringe Intensität besitzt. Um 400 cm^{-1} liegen gekoppelte SiOC- und SiO_n -Deformationsschwingungen, bei 222 cm^{-1} die mit $\nu_s \text{SiSi}_2$ und $\delta_s \text{SiO}_3$ gekoppelte totalsymmetrische SiOC-Deformationsschwingung. Die Kopplungsverhältnisse entsprechen insgesamt den bei $\text{Si}_2(\text{OCH}_3)_6$ ausführlich behandelten Wechselbeziehungen²⁰. Zwischen 250 und 400 cm^{-1} wurden keine IR-Banden gefunden, auch das langwellige

Ramanspektrum zeigt im Bereich von 150—380 cm^{-1} nur die verbreiterte Bande bei 222 cm^{-1} .

Oktaphenyltrisilan. Ähnlich wie bei $\text{Si}_3(\text{OCH}_3)_8$ seien auch bei $\text{Si}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_8$ wegen der großen Zahl der auftretenden Schwingungen nur summarische Zuordnungen durchgeführt. Zunächst lassen sich die lage-

Tabelle 4. Raman- und Infrarotspektrum von $\text{Si}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_8$ < 1200 cm^{-1} [cm^{-1}]

Raman	IR	Zuordnung
178 vs		$\delta_s \text{SiC}_3 + \nu_s \text{SiSi}_2 + \delta \text{SiC}_2 (A_1)$
188 sh		
209 s		$\delta \text{SiC}_2 + \delta \text{Ring} (A_1)$
241 s		$\nu_s \text{SiC}_3 + \delta_s \text{SiC}_3 + \delta \text{Ring} (A_1)$
250 sh		$\delta_{as} \text{SiC}_3$
335 vw		$\nu_s \text{SiC}_3 + \delta_s \text{SiC}_3 + \delta \text{Ring} (B_1)$
387	382 w	$\nu_s \text{SiC}_2 + \delta \text{Ring}$
	415 vw	
436 w	427 w	
	461 sh	
	478 m	$\delta \text{Ring} + \nu_{as} \text{SiC}_{2,3}$
495 vw	496 w	
541 ms	536 vw	$\nu_s \text{SiSi}_2 + \delta \text{Ring} (A_1)$
557 m	556 w	$\nu_{as} \text{SiSi}_2 (B_1)$
624 m		ph
683 m	677 w	ph
708 w	700 s	$\delta \text{Ring} + \nu \text{Ring} + \nu_s, as \text{SiC}_{2,3}$
743 w	738 m	ph
804 w		
861 vw	852 vw	ph
930 w		ph
1006 vvs	997 w	ph
1033 s	1025 w	ph
	1060 w	ph
1100 m	1093 vs	$\nu \text{Ring} + \delta \text{Ring} + \nu_s, as \text{SiC}_{2,3}$
1162 w		ph
1194 w		ph

konstanten Phenylschwingungen aussondern^{25, 26, 21}; sie sind in Tab. 4 mit *ph* bezeichnet. Generell liegen bei Phenylsiliciumverbindungen um 1100 und um 700 cm^{-1} typische Linien oder Liniengruppen. Es handelt sich hierbei um die Pulsations- bzw. Deformationsschwingungen des Phenylringes, welche untereinander und etwas schwächer mit der SiC-Valenzschwingung gekoppelt sind. Schwingungen mit überwiegendem SiC-Valenzcharakter fallen in einen Bereich von 230—500 cm^{-1} , wobei insbesondere die „ $\nu_s \text{SiC}_n$ “ durch Kopplung mit der Phenylring-

deformation und mit Gerüstschwingungen recht tief liegen können²¹. In Tab. 4 sind einige wenige Zuordnungen angeführt, die aus Schwingungsberechnungen stammen, in denen die Phenylgruppen durch vereinfachte Modelle repräsentiert waren²⁷.

Das Spektrum von $\text{Si}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_8$ ist dem von $\text{Si}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6$ sehr ähnlich, charakteristische Unterschiede bestehen nur im Bereich der SiSi-Valenzschwingungen, $\nu_s\text{SiSi}_2$ (541/536 cm^{-1}) und $\nu_{as}\text{SiSi}_2$ (557/556 cm^{-1}) sind im Raman- und auch im IR-Spektrum klar zu erkennen; ihre relativ geringe Wellenzahldifferenz ist durch die Kopplungen der symmetrischen Gerüst- und Phenylschwingungen zu erklären. In der SiSi-Valenzkraftkonstante (2,0 $\text{mdyn}/\text{Å}$) finden wir gegenüber dem Disilan²¹ wiederum eine Abnahme von 0,1—0,2 $\text{mdyn}/\text{Å}$.

Zusammenfassung

In Tab. 1 sind die von uns zugeordneten SiSi-Valenzschwingungen dreier Trisilane den schon bekannten Daten von Si_3H_8 und $\text{Si}_3(\text{CH}_3)_8$ beigelegt. Die verschiedenartigen Kopplungen mit Si-Substituentenschwingungen oder mit inneren Schwingungen dieser Substituenten bedingen wie bei den entsprechenden Disilanen einen weiten Frequenzbereich. Die an den Disilanen ermittelten Potentialkonstanten geben mit erniedrigten SiSi-Valenzkraftkonstanten und einigen Zusatzannahmen bei Winkelkraftkonstanten auch die Frequenzen der Trisilane Si_3Cl_8 und $\text{Si}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_8$ gut wieder. Meist überwiegt die Aussagekraft der Ramanspektren; sie können somit in der Chemie kettenförmiger und cyclischer Silane vorteilhaft zur Aufklärung unvorhergesehener Reaktionsabläufe, wie Isomerisierungen^{14, 28} oder Änderungen in der Kettenlänge²⁹ oder der Ringgröße³⁰ herangezogen werden.

Experimenteller Teil

Si_3Cl_8 : Die Apparatur entsprach der von Hengge¹⁶ beschriebenen Röhrenofen-Anordnung; die Reaktionstemp. betrug anfangs 200° und wurde dann auf 120—150° eingestellt. Die erhaltenen Chlorsilane wurden durch fraktionierende Destillation getrennt; zur besseren Entfernung des mitgerissenen FeCl_3 kann dabei Eisenpulver zugesetzt werden. Si_3Cl_8 siedet bei 13 Torr bei 95 °C.

$\text{Si}_3(\text{OCH}_3)_8$: In einem 500-ml-Dreihalskolben werden 38 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ und 12 g CH_3OH in 250 ml absol. Petroläther (*PÄ*) vorgelegt. Zu dieser auf —75 °C gekühlten Lösung werden unter starkem Rühren 17,3 g Si_3Cl_8 , mit 40 ml absol. *PÄ* verdünnt, langsam zugetropft. Nach Beendigung der Reaktion wird auf Raumtemp. erwärmen gelassen, unter N_2 filtriert und der Triäthylammoniumchlorid-Niederschlag mit absol. Petroläther ausgewaschen. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand im Ölpumpenvakuum fraktioniert; nach einem geringen Vorlauf (Sdp._{0,35} 42—70°) gehen bei 74°/0,35 Torr 9 g $\text{Si}_3(\text{OCH}_3)_8$ über (59,6%).

Die physikalischen Eigenschaften und Elementaranalysen wurden an einer nochmals destillierten Substanzprobe bestimmt: n_D^{20} 1,4328, D_4^{20} 1,1241; Molrefraktion nach *Lorentz—Lorenz* 78,05 ber., 76,85 gef.

$C_8H_{24}O_8Si_3$ (332,5). Ber. C 28,90, H 7,27, Si 25,34.
Gef. C 29,16, H 7,56, Si 24,85.
MG (ebull.) 329.

Umsetzung von Si_3Cl_8 mit $(CH_3)_2NH$. Zu 23 g Si_3Cl_8 wurden im Bombenrohr 150 ml Dimethylamin kondensiert, das als Reaktant, HCl-Akzeptor und Lösungsmittel dienen sollte. Nach 2täg. Stehenlassen bei Raumtemp. wird das überschüss. Amin abgezogen, der Rückstand mit absol. *PÄ* aufgenommen und filtriert. Es wurden 40 g $[(CH_3)_2NH_2]Cl$ ausgewogen (ber. für vollständigen Umsatz: 40,75 g). Die fraktionierende Destillation des Filtrates ergab 9 g $HSi[N(CH_3)_2]_3$ (Sdp. 141° , ν_{SiH} im IR-Spektrum 2113 cm^{-1} ³¹, ν_{SiN_3} im Ramanspektrum 618 cm^{-1}) und 1 g $Si[N(CH_3)_2]_4$ (Sdp.₂₀ 76° , ν_{SiN_4} im Ramanspektrum 568 cm^{-1} ³²). Aus dem zurückbleibenden Öl schied sich nach längerem Stehen 4 g $Si_2[N(CH_3)_2]_6$ ¹⁷ ab. Weitere Mengen an Disilan sind auf Grund des NMR-Spektrums noch im polymeren Rückstand enthalten.

$Si_3(C_6H_5)_8$. Eine äther. Lösung von $(C_6H_5)_3SiK$, bereitet aus 4 g $Si_2(C_6H_5)_6$ und Na/K-Legierung, wird zu einer äther. Lösung von 1,8 g $(C_6H_5)_2SiCl_2$ zugetropft und das Gemisch 10 Stdn. gerührt⁷. Der KCl-Niederschlag enthält noch Phenylsiliciumverbindungen und wird daher nach Filtration mehrmals mit Benzol extrahiert. Aus den vereinigten Lösungen werden durch Einengen 1,1 g schwerlösliches $Si_2(C_6H_5)_6$ zurückgewonnen. $Si_3(C_6H_5)_8$ wird durch Zusatz von *PÄ* ausgefällt und besitzt nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Benzol Schmp. 311°C .

Die Ramanspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-221-Gerät, die Ramanspektren mit einem Spex-Ramalog (He/Ne-Laseranregung) aufgenommen. Der Dank des Autors gilt Herrn Prof. Dr. *E. Hengge*, Graz, für die Unterstützung mit Institutsmitteln, dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für die Bereitstellung von Geräten und Herrn Dr. *K. Rinke*, Münster/W. für die Aufnahme eines Massenspektrums. Die Berechnungen wurden am Rechenzentrum Graz durchgeführt.

Literatur

- ¹ *H. Gilman, W. H. Atwell und F. K. Cartledge*, Adv. Organomet. Chem. **4**, 1 (1966).
- ² *M. Kumada und K. Tamao*, Adv. Organomet. Chem. **6**, 19 (1968).
- ³ *J. E. Drake, N. Goddard und N. P. C. Westwood*, J. Chem. Soc. **A** **1971**, 3305.
- ⁴ *L. Gattermann und K. Weinlig*, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 1943 (1894).
- ⁵ *A. Besson und L. Fournier*, C. R. hebd. Sé. Acad. Sci. [Paris] **151**, 1055 (1910).
- ⁶ *A. Stock und C. Somieski*, Ber. dtsh. chem. Ges. **49**, 111 (1916).
- ⁷ *H. Gilman, T. C. Wu, H. A. Hartzfeld, G. A. Guter, A. G. Smith, J. J. Goodman und S. H. Eidl*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 561 (1952).

- ⁸ U. G. Stolberg, *Angew. Chem.* **74**, 696 (1962); *Chem. Ber.* **96**, 2798 (1963).
- ⁹ P. L. Timms, R. A. Kent, T. C. Ehlert und J. L. Margrave, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 2824 (1965).
- ¹⁰ F. Fehér und H. Fischer, *Naturwiss.* **51**, 461 (1964).
- ¹¹ U. G. Stolberg und H. P. Fritz, *Z. anorg. allgem. Chem.* **330**, 1 (1964).
- ¹² A. Kaczmarczyk, M. Millard, J. W. Nuss und G. Urry, *J. inorg. nucl. Chem.* **26**, 421 (1964).
- ¹³ A. Kaczmarczyk, J. W. Nuss und G. Urry, *J. inorg. nucl. Chem.* **26**, 427 (1964).
- ¹⁴ G. Urry, *Acc. Chem. Res.* **3**, 306 (1970).
- ¹⁵ G. Brauer, *Handbuch der präpar. anorgan. Chemie*, 2. Aufl., S. 607. Stuttgart: Enke. 1960; H. S. Booth, *Inorganic Syntheses*, Vol. 1, S. 42. New York: McGraw-Hill. 1939.
- ¹⁶ E. Hengge und M. Abou Shaban, *Allgem. Prakt. Chem.* **18**, 393 (1967).
- ¹⁷ E. Hengge, H. D. Pletka und F. Höfler, *Mh. Chem.* **101**, 325 (1970).
- ¹⁸ F. Höfler, W. Sawodny und E. Hengge, *Spectrochim. Acta* **26 A**, 819 (1970).
- ¹⁹ F. Höfler, S. Waldhör und E. Hengge, *Spectrochim. Acta* **28 A**, 29 (1972).
- ²⁰ F. Höfler und E. Hengge, *Mh. Chem.* **103**, 1513 (1972).
- ²¹ F. Höfler, in Vorbereitung.
- ²² J. L. Duncan, *Spectrochim. Acta* **20**, 1807 (1964).
- ²³ B. Fontal und T. G. Spiro, *Inorg. Chem.* **10**, 9 (1971).
- ²⁴ J. H. Schachtschneider und R. G. Snyder, *Spectrochim. Acta* **19**, 117 (1963).
- ²⁵ H. Kriegsmann und K. H. Schowtka, *Z. physik. Chem.* **209**, 261 (1958).
- ²⁶ A. L. Smith, *Spectrochim. Acta* **23 A**, 1075 (1967).
- ²⁷ H. J. Becher und F. Höfler, *Spectrochim. Acta* **25 A**, 1703 (1969).
- ²⁸ M. Ishikawa und M. Kumada, *Chem. Comm.* **1970**, 157.
- ²⁹ D. Wittenberg, M. V. George und H. Gilman, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 4812 (1959).
- ³⁰ M. Ishikawa und M. Kumada, *Chem. Comm.* **1969**, 567.
- ³¹ C. J. Attridge, *J. organometal. Chem.* **13**, 259 (1968).
- ³² H. Bürger und W. Sawodny, *Inorg. nucl. Chem. Letters* **2**, 209 (1966).