

Darstellung und Eigenschaften von Cyclopentasilan

Von

Edwin Hengge und Günther Bauer*

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

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 20. Dezember 1974)

Preparation and Properties of Cyclopentasilane

The first known cyclosilane Si_5H_{10} is yielded by the reaction of $\text{Si}_5\text{Br}_{10}$ with LiAlH_4 . The cyclic $\text{Si}_5\text{Br}_{10}$ results at the reaction of the known $\text{Si}_5\text{ph}_{10}$ with HBr and is the first known representative of the class of cyclic silicon bromides too. Si_5H_{10} and $\text{Si}_5\text{Br}_{10}$ are characterized and their properties are described. A detailed mass spectroscopic investigation shows an interesting fragmentation into Si_5^+ -particle.

Siliciumwasserstoffe sind im Vergleich zu Kohlenwasserstoffen thermisch und chemisch sehr unbeständige Verbindungen. Die geringe Bindungsenergie der Si—Si- und Si—H-Bindungen im Vergleich zu C—C- bzw. C—H-Bindungen erklärt die relativ geringe thermische Beständigkeit größerer Siliciumwasserstoffmoleküle. Da Silicium infolge seiner verfügbaren d-Orbitale die maximale Koordinationszahl sechs hat, sind vierbindige Siliciumwasserstoffe koordinativ ungesättigt und im Gegensatz zu Kohlenwasserstoffen nucleophil leicht angreifbar. Auch die Änderung der Polarisationsrichtung der Si—H-Bindung gegenüber der C—H-Bindung ergibt ein völlig anderes Reaktionsverhalten. Die extrem hohe Bindungsenergie einer Si—O-Bindung führt zu heftiger Reaktion mit elementarem Sauerstoff, die bekanntlich zur teilweisen Selbstentzündlichkeit der Silane führt.

Diese Eigenschaften der Siliciumwasserstoffe machen es verständlich, daß ihre Erforschung erst relativ spät, mit dem Einführen neuer Arbeitstechniken, einsetzte. So konnte *Stock*¹ in den Jahren um 1920 die ersten Glieder der linearen Silane $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ finden und erst 1958 gelang die Entdeckung des ersten verzweigten Silans, *i*- Si_4H_{10} , durch

* Teilauszug aus der Dissertation *G. Bauer*, Technische Hochschule in Graz 1975.

*Fehér*². Ein Silan mit Neopentanstruktur konnte kürzlich gefunden werden³.

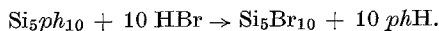
Cyclische Siliciumwasserstoffe waren bisher völlig unbekannt⁴. Im folgenden wird die Darstellung eines ersten cyclischen Vertreters, Si_5H_{10} , und seine Eigenschaften beschrieben. Die Suche nach einem solchen cyclischen Siliciumwasserstoff als Grundkörper der Cyclosilane war durch Untersuchungen an cyclischen, substituierten Silanen verursacht. Si-Ringe bilden, mit Sauerstoff hochpolymer verknüpft, farbige, z. T. fluoreszierende Verbindungen⁵. Methylierte Cyclosilane können ein Elektron unter Bildung eines bei tiefen Temperaturen beständigen Radikal-Anions aufnehmen⁶. Alle diese Eigenschaften machen den Wunsch verständlich, den Grundkörper, ein nichtsubstituiertes Cyclosilan kennenzulernen.

Versuche, aus Dihalogensilanen H_2SiX_2 ($X = \text{Br}, \text{Cl}, \text{J}$) mittels Alkalimetall oder Quecksilber zu cyclischen Silanen zu gelangen, wurden bereits von *Stock*⁷ unternommen, ergaben aber lediglich gelbe polymere Verbindungen der ungefähren Zusammensetzung $(\text{SiH})_n$ und Monosilan.

Aus unseren früheren Arbeiten⁸ war bekannt, daß die erstmals von *Fritz*⁹ gezeigte Möglichkeit, eine Si—Phenyl-Bindung mit Halogenwasserstoffen zu spalten, auch bei Oligosilanen und Cyclosilanen möglich ist, ohne daß dabei die Si—Si-Bindung gespalten wird. Ausgangspunkt für die Darstellung eines cyclischen Siliciumwasserstoffes war Decaphenylcyclopentasilan $\text{Si}_5\text{ph}_{10}$. Diese Substanz wurde gewählt, da einerseits die Ringspannung im Fünfring nur sehr gering ist, andererseits der ebenso spannungsarme Ring $\text{Si}_6\text{ph}_{12}$ sehr schlechte Löslichkeitseigenschaften und damit sehr geringe Reaktionsbereitschaft zeigt. Das ebenfalls bekannte Si_4ph_8 wird bei Reaktionen mit Halogenwasserstoffen infolge hoher Ringspannung gespalten.

$\text{Si}_5\text{ph}_{10}$ reagiert mit HJ nur unter teilweiser Abspaltung der Phenylgruppen^{10, 11}. Neben der Substanzgruppe $\text{Si}_5\text{ph}_5\text{X}_5$ (mit $X = \text{J}$, und nach weiteren Umsetzungen *Me*, H, *OMe* usw.) konnten zwar höher jodierte Produkte erhalten werden, jedoch nur als Gemisch verschieden stark jodierter $\text{Si}_5\text{ph}_{10-x}\text{J}_x$ ($x = 5-8$). Eine vollständige Abspaltung der Phenylgruppen gelang nicht. Auch *Fritz*¹² fand bei seinen Untersuchungen, daß nach Abspaltung einer Phenylgruppe eine zweite, am gleichen Silicium Atom vorhandene Phenylgruppe nur schwer abspaltbar ist. Dabei spaltet HBr stärker als HJ.

Wir versuchten daher die Abspaltung der Phenylgruppen mit HBr und es gelang uns, im Bombenrohr eine quantitative Abspaltung der Phenylgruppen zu erreichen:



Die Reaktion verläuft nur dann erfolgreich, wenn das Ausgangsmaterial völlig rein ist und keinerlei Spuren von Essigester enthält, aus dem es umkristallisiert wurde, da sonst durch Nebenreaktionen des Essigesters mit HBr eine Zersetzung des Si-Ringes zu niedermolekularen Verbindungen eintritt.

Si₅Br₁₀ ist ein weißes Pulver, das bereits mit Spuren von Luftfeuchtigkeit unter Hydrolyse reagiert. Dabei entsteht neben HBr ein weißer polymerer Festkörper, der bei tiefer Temperatur (flüssige Luft) intensiv gelbgrün fluoresziert. Offenbar liegen hier ähnliche Verhältnisse wie bei der Hydrolyse von Phenyljodcyclopentasilan vor¹⁰. Auch dort kondensiert sich das primär entstehende Hydroxycyclopentasilan zu einem System, in dem Si₅-Ringe über Sauerstoff hochpolymer verknüpft sind. Ein solches System ist dem Siloxen (Si₆O₃H₆)_n sehr ähnlich, in dem Si₆-Ringe über Sauerstoff polymer verknüpft sind, das ebenfalls Fluoreszenz zeigt und bei Substitution der SiH-Bindung farbig ist⁵.

Si₅Br₁₀ wurde durch Analyse und Molekulargewicht identifiziert, das ¹H-NMR-Spektrum zeigt keine Protonen, die IR- und Raman-spektren sind mit der vorgeschlagenen Struktur im Einklang. Das UV-Spektrum zeigt eine breite, unstrukturierte Bande mit einem Maximum von 212 nm und einer Extinktion von 31 420. Die Verbindung zersetzt sich im UV-Licht. Auch beim Schmelzpunkt (227°) zersetzt sich Si₅Br₁₀ langsam, in Benzol und anderen Aromaten ist es leicht, in Cyclohexan und Äther mäßig, in Pentan und anderen gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen schwer löslich.

Die Reduktion zu Si₅H₁₀ wurde mit LiAlH₄ in ätherischer Lösung durchgeführt, sie erfolgt leicht und in guter Ausbeute, wenn das verwendete LiAlH₄ völlig frei von Hydroxidspuren ist, die die Si—Si- und Si—H-Bindung angreifen.

Si₅H₁₀ ist eine wasserklare Flüssigkeit, die sich an der Luft spontan unter starker Licht- und Rauchentwicklung entzündet. Beim Versprühen erscheint die Verbrennung ähnlich brennendem Mg-Pulver.

Si₅H₁₀ ist in sehr reinem Zustand bei Normaldruck bei etwa 195° destillierbar. Es zersetzt sich jedoch im verunreinigten Zustand bei Zimmertemperatur langsam, ab etwa 100° schnell, so daß eine Destillation bei Normaldruck als Reinigungsoperation ungeeignet ist. Auch im UV-Licht zersetzt es sich. Bei der Zersetzung entstehen neben SiH₄ polymere Produkte.

Dampfdruckwerte wurden bei verschiedenen Temperaturen nach einer modifizierten Methode nach *Emich*¹⁸ bestimmt (s. exper. Teil). Es ergibt sich in der 1/T gegen log p-Darstellung eine Gerade, die bei höheren Temperaturen eine leichte Krümmung zeigt, so daß statt

der *Augustschen* Gleichung die schon von *Wintgen*¹³ für Silane benutzte *Nernstgleichung* verwendet wurde: p in Torr, ΔH in $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, T in K:

$$\log p = -\frac{\Delta H_{\text{vo}}}{19,15} \cdot \frac{1}{T} + 1,75 \log T - \frac{E}{19,15} \cdot T + j_p'$$

Aus den gemessenen Werten (Tab. 1) ergeben sich: $E = 0,06774$, $j_p' = 5,309$, die Verdampfungswärme (bei 0 K) $48\,749 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, die

Tabelle 1. *Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen*

p , Torr	°C
5	51
10	65
20	80
50	102
100	121
200	143
300	157

Verdampfungswärme beim Siedepunkt: $40\,804 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, die *Trouton*-konstante: $87,5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (= 20,9 Cl) und der extrapolierte Siedepunkt: $194,3 \text{ }^\circ\text{C}$. Die experimentell bestimmte Dampfdruckkurve wird durch die obige Gleichung sehr gut wiedergegeben.

Tabelle 2. *Vergleich der Schmelz- und Siedepunkte von Siliciumwasserstoffen mit entsprechenden Kohlenwasserstoffen*

	Siedepunkte, °C		Schmelzpunkte, °C	
	$M = \text{Si}$	$M = \text{C}$	$M = \text{Si}$	$M = \text{C}$
<i>neo</i> - $M_5\text{H}_{12}$	130 ¹⁴	9,5	— 57,8 ¹⁴	— 16,6
<i>i</i> - $M_5\text{H}_{12}$	146,2 ¹⁴	27,9	— 109,8 ³	— 149,9
<i>n</i> - $M_5\text{H}_{12}$	153,2 ³	36,1	— 72,8 ³	— 129,7
<i>cyclo</i> - $M_5\text{H}_{10}$	195	49	— 10,5	— 93,9

Der Schmelz- und Siedepunkt von Cyclopentasilanen zeigt in der Serie *neo*- Si_5H_{12} , *i*- Si_5H_{12} , *n*- Si_5H_{12} und *cyclo*- Si_5H_{10} ähnliche Tendenzen wie die entsprechenden Kohlenwasserstoffe (Tab. 2), jedoch ist der Siedepunkt des Cyclopentasilans höher als erwartet. Dies zeigt, daß im Vergleich zum Cyclopentan stärkere zwischenmolekulare Kräfte beim Cyclosilan wirksam werden.

Das Massenspektrum zeigt einige sehr interessante Ergebnisse. Wie aus Abb. 1 zu ersehen ist, ist die Molekülmasse mit 150 der intensivste Massenpeak im Spektrum. Messungen mit einem hochauflösenden Massenspektrometer ergaben die Masse 149,96225, die mit der Masse $^{28}\text{Si}_5\text{H}_{10} = 149,96289$ (unter Verwendung der relativen Isotopenmassen $^{28}\text{Si} = 27,976929$ und $^1\text{H} = 1,007825$) in ausgezeichneter Übereinstimmung steht. Die auftretenden Massen 151, 152,

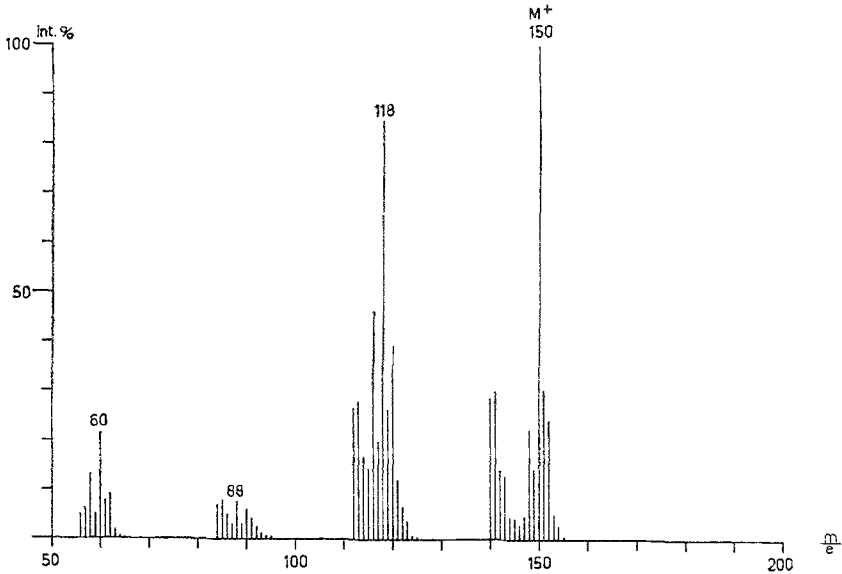


Abb. 1

sind auf die natürliche Isotopenzusammensetzung des Siliciums zurückzuführen, z. B. ergibt $^{28}\text{Si}_4^{29}\text{SiH}_{10} = 150,960866$ (exper. bestimmt 150,9578), $^{28}\text{Si}_4^{30}\text{SiH}_{10} = 151,959726$.

Eine weitere Kombination $^{28}\text{Si}_4^{29}\text{Si}^{30}\text{SiH}_{10}$ hat ebenfalls etwa die Masse 152, so daß das in der Intensität der Peaks 151 und 152 sich widerspiegelnde Isotopenverhältnis ($^{29}\text{Si} = 4,70\%$ und $^{30}\text{Si} = 3,09\%$) etwas zugunsten der Masse 152 verschoben ist. Die schwach auftretenden Massen 153, 154 und 155 stammen aus seltenen Kombinationen mit mehreren schweren Isotopen im Si_5 -Ring und mit dem natürlichen Deuteriumanteil von 0,015%.

Die Fragmentierung des Moleküls im Massenspektrum ist relativ einfach zu überblicken. Es treten deutliche Massengruppen auf: 56—62, 84—92, 112—122 und 140—150. Diese Massengruppen lassen sich zwanglos erklären: Die jeweilige Obergrenze liegt bei den Molekülen

Si_5H_{10} , Si_4H_{10} , Si_3H_8 und Si_2H_6 ; sie ist durch die oben erläuterten Isotopensatelliten verschwommen. Die Massenpeaks der gesättigten Moleküle sind aber keineswegs die intensivsten. Durch Wasserstoffabspaltung erfolgt die Bildung von Species, die jeweils um eine Masseneinheit kleiner sind, bis zum wasserstofffreien Si-Gerüst, das in überraschend hoher Intensität auftritt. Dies gilt vor allem für Si_5 , das mit der Masse 140 sehr deutlich in Erscheinung tritt. Für diese Masse ist eine andere sinnvolle Zusammensetzung nicht denkbar; bestätigt wird die Zusammensetzung durch das hochaufgelöste Massenspektrum, das für diese Masse 139,88413 ergibt (theor. für $^{28}\text{Si}_5 = 139,88464$). Die zwischen 150 und 140 auftretenden Massen sind demnach nur so zu verstehen, daß systematisch ein Wasserstoff nach dem anderen vom Si_5 -Gerüst abgespalten wird. Ob die auftretende Intensitätsverteilung auf die Stabilität der einzelnen Species Hinweise gibt, muß dahingestellt bleiben.

Ein ähnliches Verhalten zeigen die leichteren Massengruppen. Auch hier scheint systematisch Wasserstoff abgespalten zu werden, allerdings ist das Bild durch die Stabilität der Species $\text{Si}_5\text{H}_{10}-\text{SiH}_4 = \text{Si}_4\text{H}_6^+$ (118), $\text{Si}_4\text{H}_6-\text{SiH}_4 = \text{Si}_3\text{H}_2^+$ (58) und der vollhydrierten Moleküle undeutlicher als beim Si_5 -Gerüst. Bei Hochauflösung zeigt sich z. B. für den Massenpeak 118 eine Masse 117,95468, die mit der theoretischen Masse 117,95467 für Si_4H_6^+ ausgezeichnet übereinstimmt, so daß der angegebene Zerfallsmechanismus als erwiesen gelten kann.

Ein weiterer Beweis für die Zuordnung der einzelnen Massen zu dem angegebenen Fragmentierungsschema ist das Massenspektrum der deuterierten Verbindung Si_5D_{10} , die durch Hydrierung von $\text{Si}_5\text{Br}_{10}$ mit LiAlD_4 in analoger Weise erhalten wurde. Die Molekülmasse ergibt sich nun zu 160, nach Abspaltung der H-Atome resultiert der Massenpeak 140, die dazwischen auftretenden Massen unterscheiden sich jetzt jeweils um zwei Masseneinheiten.

Die Dichte von Si_5H_{10} wurde mit $\rho_4^{20} = 0,963$, der Brechungsindex mit $n_D^{20} = 1,6910$ bestimmt (Methodisches s. exper. Teil). Die Molrefraktion wurde nach *Lorenz—Lorentz* errechnet; sie stimmt gut mit der Summe der Inkremente überein. Bei der Methode nach *Lorenz—Lorentz* ergeben sich unter Mitverwendung der von *Fehér*¹⁴ bestimmten Brechungsindices für kettenförmige Silane dann die besten Werte für Molrefraktion, wenn man für die Si—H-Bindung den Wert 3,17 nach *Vogel*¹⁵ und den Wert 5,65 für die Si—Si-Bindung einsetzt. Der letzte Wert wurde als bestes Inkrement aus allen verfügbaren Daten errechnet; er ergibt bessere Werte als der zuletzt von *Vogel* benutzte Wert von 5,89. Der von uns benutzte Wert ist schon früher von *Warrick*¹⁶ verwendet worden, wurde aber später von *Vogel* korrigiert.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt ein einziges scharfes Singulett bei $\tau = 6,51$ ppm, womit die Gleichartigkeit aller Protonen und damit die Ringstruktur gezeigt ist. Die Kopplungskonstante $J_{29\text{Si-H}}$ ergibt sich mit 198 ± 1 cps, die ^{29}Si -Seitenbanden sind durch Kopplungseffekte mit benachbarten SiH_2 -Gruppen etwas verbreitert. Signifikante Unterschiede zu den entsprechenden Werten bei kettenförmigen Silanen treten nicht auf.

Tabelle 3. Werte für Molrefraktionen

Verbindung	gefundene Werte	berechnet nach (1)	Fehler, %	berechnet nach (2)	Fehler, %
Si_3H_8	36,61 ¹⁴	37,14	1,45	36,66	0,14
<i>i</i> - Si_4H_{10}	48,88 ¹⁴	49,37	1,00	48,65	— 0,47
Si_4H_{10}	48,89 ¹⁴	49,37	0,98	48,65	— 0,49
<i>i</i> - Si_5H_{12}	61,13 ¹⁴	61,60	0,77	60,64	— 0,80
Si_5H_{12}	60,80 ¹⁴	61,60	1,32	60,64	— 0,26
<i>i</i> - Si_6H_{14}	73,17 ¹⁴	73,83	0,90	72,63	— 0,74
Si_6H_{14}	72,78 ¹⁴	73,83	1,44	72,63	— 0,21
Si_7H_{16}	84,77 ¹⁴	86,06	1,52	84,62	— 0,18
<i>cyclo</i> - Si_5H_{10}	59,81	61,15	2,24	59,95	0,23

(1) unter Verwendung der Inkremente $\text{SiH} = 3,17$, $\text{SiSi} = 5,89$.

(2) unter Verwendung der Inkremente $\text{SiH} = 3,17$, $\text{SiSi} = 5,65$.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen wurden von $\text{Si}_5\text{Br}_{10}$ und Si_5H_{10} vorgenommen. Bei $\text{Si}_5\text{Br}_{10}$ sind außer der ziemlich charakteristischen starken Bande bei 287 cm für die symmetrische SiBr_2 -Schwingung die übrigen Si-Br -Schwingungen stark mit Gerüstschwingungen gekoppelt. Über die Ergebnisse der schwingungsspektroskopischen Untersuchung an Si_5H_{10} wird zusammen mit einer Normalkoordinatenanalyse und einer Berechnung der Kraftkonstante gesondert berichtet¹⁹.

Wir danken den Herren Prof. Dr. R. West und Prof. Dr. D. F. Gaines, beide Univ. of Wisconsin, Madison, für die Aufnahme der hochauflösenden Massenspektren und Herrn Dr. P. Potzinger, Max-Planck-Institut f. Strahlenforschung, Mülheim/Ruhr, für die übrigen Massenspektren. Weiters haben wir der Fa. Wacker-Chemie, Burghausen, für die Überlassung von Diphenyldichlorsilan zu danken.

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden unter reinstem trockenem N_2 durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit $LiAlH_4$ getrocknet und im N_2 -Strom destilliert.

Decaphenylcyclopentasilan (I), Si_5Ph_{10}

Die Darstellung erfolgt in bekannter Weise aus Diphenyldichlorsilan mit Lithium. Zur Reinigung wurde aus Essigester umkristallisiert. Lösungsmittelreste wurden im Vak. (0,01 Torr) durch mehrstdg. Erhitzen auf 180° entfernt.

Decabromcyclopentasilan (II), Si_5Br_{10}

25 g (0,0274 mol) I werden im Bombenrohr mit etwa 46 g (0,57 mol) flüss. HBr umgesetzt. Die Darstellung von HBr erfolgt durch Auftropfen einer 48proz. wäßr. Lösung von HBr auf P_4O_{10} ; zur Reinigung wurde HBr im Vak. umkondensiert, wobei die Verunreinigungen ausgefroren wurden. Nach Erwärmen des Bombenrohrs auf Zimmertemp. entsteht eine klare farblose Lösung (Druck im Bombenrohr etwa 27 bar bei 25°). Nach etwa drei Tagen Reaktionsdauer wird mit flüss. N_2 gekühlt, geöffnet und überschüss. HBr und gebildetes Benzol vorsichtig im Vak. abgezogen. Nach Abtrennen des Benzols durch fraktionierte Kondensation erhält man 21,2 g (0,271 mol) Benzol (d. h. praktisch quantitativer Umsatz). Si_5Br_{10} wird mit Benzol aus dem Bombenrohr herausgelöst. Es ist eine weiße kristalline, stark hydrolyseempfindliche Substanz, die bei 227° unter Zersetzung schmilzt.

Si_5Br_{10} . Ber. Br 85,05, Si 14,95; *MG* 939,53.
Gef. Br 84,86, Si 15,19; *MG* 939.

Das Molekulargewicht ist aus mehreren ebullioskop. Messungen gemittelt.

UV-Spektrum: λ_{max} : 212 nm, molare Extinktion: 31 420.

IR-Spektrum (im Bereich von 800 — 200 cm^{-1}): 538 (m), 525 (s), 505 (s), 470 (vs, breit), 358 (m), 287 (vs).

Raman-Spektrum: 558 (m), 538 (m), 524 (m), 509 (s), 503 (vs), 476 (vs), 463 (s), 186 (vs), 145 (vs), 139 (vs), 118 (vs).

Cyclopentasilan (III), Si_5H_{10}

Zu 25 g (0,0266 mol) II in 400 ml Benzol werden 260 ml einer frisch bereiteten 0,5*m*-äther. $LiAlH_4$ -Lösung (0,13 mol) unter Eiskühlung und starkem Rühren langsam zugetropft. Nach etwa 2 Std. ist das Zutropfen beendet und man läßt das Reaktionsgemisch auf Zimmertemp. erwärmen. Nun destilliert man das Gemisch unter vermindertem Druck (250 Torr), bis der Siedepunkt des Benzols erreicht ist (47° bei 250 Torr) und der Rückstand noch etwa 100 ml beträgt. Der ausgefallene Niederschlag wird durch eine feine Glasfritte (G 4) abfiltriert und 5mal mit Benzol gründlich gewaschen. Das Filtrat wird bei 0,01 Torr umkondensiert, wobei noch etwas Niederschlag zurückbleibt. Benzol wird nun weiter bei 250 Torr abdestilliert, bis noch etwa 30 ml Lösung zurückbleiben. Zur weiteren Reinigung wird nochmals bei 0,01 Torr umkondensiert. Das restliche Benzol wird bei 50, dann bei 10 und schließlich bei 1 Torr vorsichtig abkondensiert. Bei 0,01 Torr wird schließlich unter NMR-Kontrolle

fraktioniert unkondensiert. Die Mittelfraktion ergibt etwa 3 g III, das entspricht einer Ausbeute von 75%. III ist eine niederviskose, farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft selbst entzündet.

IR-Spektrum: 2140 (vs), 935 (vw), 901 (vs), 867 (m), 715 (vs), 406 (m).

Raman-Spektrum: 2135 (s), 926 (w), 893 (m), 700 (vw), 635 (vw), 464 (m), 408 (sh), 382 (vs), 175 (m).

Dichtebestimmung: Zur Bestimmung der Dichte wurden 0,2 ml-Pipetten verwendet, die an beiden Enden Kapillaren (0,05 mm Durchmesser) hatten. III wurde unter N₂ blasenfrei in die trockenen Pipetten gesaugt und nach vollständiger Füllung der Luft ausgesetzt, wobei sich die Kapillaren mit SiO₂-Häutchen verschlossen, und gewogen. Parallelbestimmungen unterscheiden sich erst in der 4. Dezimale; d_4^{20} : 0,963.

Brechungsindex und Molrefraktion: Der Brechungsindex wurde mit einem Abbe-Zeiss Refraktometer im Stickstoffsack (glove bag) bestimmt: n_D^{20} : 1,6910. Aus den Werten für Dichte, Brechungsindex und Molekulargewicht wurde nach Lorenz—Lorentz die Molrefraktion bestimmt (Tab 3).

Dampfdruckmessungen: Zur Bestimmung des Dampfdruckes wurde eine modifizierte Methode nach Emich¹⁸ verwendet. Eine etwa 9 mm lange Kapillare (Durchmesser 1 mm) wurde mit einer Schlifffverbindung an eine Vakuumapparatur angeschlossen und nach dem Einkondensieren von etwa 10 mg III bei 0,01 Torr der Druck in der Apparatur mit N₂ auf den gewünschten Dampfdruck eingestellt. Durch vorsichtiges Klopfen an der Kapillare läßt sich ein Stickstoffbläschen in der Flüssigkeitssäule erzeugen. Beim langsamen Erwärmen der Kapillare in einem Ölbad steigt der obere Teil der Flüssigkeitssäule durch Ausdehnung des Bläschens dann nach oben, wenn der Siedepunkt beim eingestellten Druck erreicht ist. Aus den bei verschiedenen Drucken erhaltenen Werten (Tab. 1) wurde die Dampfdruckkurve berechnet und der Siedepunkt extrapoliert. Die Überprüfung dieser Methode mit Flüssigkeiten ähnlicher Siedepunkte (Brombenzol, Anilin) brachte eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den bekannten Werten.

Deuterocyclopentasilan Si₅D₁₀: Die Darstellung erfolgt analog wie die von III, jedoch mit LiAlD₄ und mit einem Drittel der angegebenen Mengen.

Die IR-Messungen wurden mit einem Perkin-Elmer Gitterspektrometer 325, die Ramanmessungen mit einem Spex Ramolog vorgenommen. Das UV-Spektrum wurde mit einem Aminco DS 2 aufgenommen.

Literatur

- ¹ A. Stock und K. Somieski, Ber. dtsh. chem. Ges. **49**, 111 (1916).
- ² F. Fehér, G. Kuhlbörsch, M. Luhleisch und H. Keller, Angew. Chem. **70**, 402 (1958).
- ³ F. Höfler und R. Jannach, Inorg. Nucl. Chem. Letters **9**, 723 (1973).
- ⁴ Siehe auch E. Hengge und G. Bauer, Angew. Chem. **85**, 304 (1973).
- ⁵ E. Hengge, Fortschr. chem. Forsch. **9**, 147 (1967).
- ⁶ G. R. Husk und R. West, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 3993 (1965).
- ⁷ A. Stock und K. Somieski, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 524 (1921).
- ⁸ E. Hengge, G. Bauer und H. Marketz, Z. anorg. allg. Chem. **394**, 93 (1972).
- ⁹ G. Fritz und H. Kummer, Z. anorg. allg. Chem. **306**, 191 (1960).
- ¹⁰ E. Hengge und H. Marketz, Mh. Chem. **100**, 890 (1969).
- ¹¹ E. Hengge und H. Marketz, Mh. Chem. **101**, 528 (1970).

- ¹² G. Fritz und H. Kummer, Z. anorg. allg. Chem. **308**, 105 (1961).
¹³ R. Wintgen, Ber. dtsh. chem. Ges. **52 B**, 724 (1919).
¹⁴ F. Fehér, P. Hädicke und H. Frings, Inorg. Nucl. Chem. Letters **9**, 931 (1973); F. Fehér und R. Freund, Inorg. Nucl. Chem. Letters **9**, 937 (1973).
¹⁵ A. I. Vogel, W. T. Cresswell und J. Leicester, J. Phys. Chem. **58**, 174 (1954).
¹⁶ E. L. Warrick, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 2455 (1946).
¹⁷ H. Gilman und G. L. Schwebke, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 2693 (1964).
¹⁸ F. Emich, Mh. Chem. **39**, 219 (1917).
¹⁹ F. Höfler, G. Bauer und E. Hengge, Spectrochem. acta, in Vorbereitung.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. E. Hengge
Institut für Anorganische Chemie
Technische Hochschule Graz
Rechbauerstraße 12
A-8010 Graz
Österreich