

Zur Chemie der Cyclohexasilane

Von

Edwin Hengge und Friedrich Lunzer*

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Graz, Österreich

(Eingegangen am 9. September 1975)

Chemistry of the Cyclohexasilanes

Starting from $\text{Si}_6\text{ph}_{12}$ (I) the cyclohexasilanes $\text{Si}_6\text{ph}_6\text{Br}_6$ (II), $\text{Si}_6\text{ph}_6\text{H}_6$ (III) and $\text{Si}_6\text{Br}_{12}$ (IV) and a cyclopentasilane, $\text{Si}_5\text{ph}_8\text{me}_2$, were prepared and characterized by analysis, NMR- and mass spectroscopy. A high stability of the five membered ring in comparison to the other ring sizes is found by chemical investigation and by mass fragmentation. I. r. and Raman spectra were measured and assigned, high coupling effects, mainly in the SiSi region, explain some anomalous frequencies.

Ausgehend von Decaphenylcyclopentasilan, $\text{Si}_5\text{ph}_{10}$, gelang es, wie kürzlich beschrieben wurde^{1, 2}, durch Reaktion mit Jodwasserstoff Phenylgruppen als Benzol abzuspalten und Produkte $\text{Si}_5\text{ph}_{10-n}\text{J}_n$ ($n = 3, 5, 7, 8$) darzustellen, die weiteren Substitutionsreaktionen leicht zugänglich sind. Besonders schnell und, wie es scheint, bevorzugt, bildet sich $\text{Si}_5\text{ph}_5\text{J}_5$, das in der Folge zu $\text{Si}_5\text{ph}_5\text{me}_5$, $\text{Si}_5\text{ph}_5(\text{Ome})_5$, $\text{Si}_5\text{ph}_5(t\text{-bu})_5$ und $\text{Si}_5\text{ph}_5\text{H}_5$ umgesetzt wurde. Es gelang jedoch nicht mit HJ, alle Phenylgruppen abzuspalten. In späteren Untersuchungen zeigte sich, daß HBr zur Phenylgruppenabspaltung besser geeignet ist^{3, 4} und mit $\text{Si}_5\text{ph}_{10}$ glatt zu $\text{Si}_5\text{Br}_{10}$ reagiert, das mit LiAlH_4 zum ersten vollhydrierten Cyclosilan Si_5H_{10} reduziert werden konnte⁵.

Es lag nun nahe, die dem $\text{Si}_5\text{ph}_{10}$ homologen Cyclosilane Si_4ph_8 und $\text{Si}_6\text{ph}_{12}$ ähnlichen Reaktionen zu unterwerfen. Während Si_4ph_8 , wie schon Gilman zeigen konnte⁶, mit Halogenwasserstoffen unter Ringöffnung reagiert, lagen über den Sechs-Ring keine Untersuchungen vor.

Dodecaphenylcyclohexasilan $\text{Si}_6\text{ph}_{12}$ (I) bildet sich nach Kipping⁷ bei der Reaktion von Diphenyldichlorsilan mit Alkalimetallen in sehr

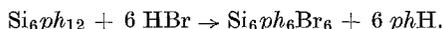
* Auszug aus der Dissertation von F. Lunzer, Techn. Hochschule in Graz, 1974.

kleiner Ausbeute neben Ringen anderer Größen und polymeren Produkten. Auffallend an seinen Eigenschaften ist seine weitgehende Unlöslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln. Damit verbunden dürfte auch die außerordentliche Reaktionsträgheit sein. I reagiert trotz der vorhandenen Si—Si-Bindungen nicht mit Alkalihydroxid, weder in wäßrigen noch in alkoholischen oder ätherischen Lösungen. Lediglich mit elementarem Chlor oder mit Li tritt Ringspaltung ein.

Die bereits von *Kipping* postulierte Si₆-Ringstruktur wurde daher öfters angezweifelt, jedoch vor allem durch massenspektroskopische Untersuchungen bestätigt^{8, 9}. Auch schwingungsspektroskopisch ergaben sich bei erster Betrachtung nicht die erwarteten Frequenzen.

In der vorliegenden Arbeit werden erstmals Umsetzungen mit I beschrieben, bei denen die Si₆-Ringstruktur erhalten bleibt, womit auch chemisch die Struktur bewiesen wurde. Im Verlauf der spektroskopischen Untersuchungen konnten auch die erwähnten Anomalien verständlich gemacht werden.

I reagiert mit HBr im Bombenrohr bei Zimmertemperatur nach einer Reaktionszeit von 3 Tagen zu einem Produkt der Zusammensetzung Si₆ph₆Br₆ (II):



II, eine weiße kristalline Substanz, ist in allen organischen Lösungsmitteln nur sehr wenig löslich.

Auch bei längerer Reaktionsdauer können nicht alle Phenylgruppen entfernt werden. Trotz der Entfernung des gebildeten Benzols aus dem Gleichgewicht konnten nach 35tägiger Reaktionszeit nur etwa 9 Phenylgruppen abgespalten werden. Eine vollständige Bromierung erscheint daher auf diesem Weg nicht möglich.

Mit II wurden nun verschiedene Umsetzungen versucht. Während mit Methyllithium eine Umsetzung zu Si₆ph₆me₆ nur unvollständig verläuft, konnte II mit LiAlH₄ glatt in ätherischer Lösung zu Si₆ph₆H₆ (III) reduziert werden. III läßt sich aus Benzol oder Benzol/Cyclohexan umkristallisieren, wobei es in sehr feinen weißen Nadeln, Schmelzpunkt 310 °C, anfällt. Das Kernresonanzspektrum von III zeigt für die Phenylprotonen ein Multiplett von 2,96 bis 3,45 ppm (τ) und für die an Silicium gebundenen Protonen ein scharfes Singulett bei $\tau = 5,79$ ppm im erwarteten Integrationsverhältnis von fünf zu eins.

Im Gegensatz zum Massenspektrum des Si₅H₁₀⁵, das unter Wasserstoffverlust bis zum Si₅⁺-Ion abgebaut wird, findet man hier unterhalb des Molekülions keine wasserstoffärmeren Ionen (Tab. 1).

Das läßt darauf schließen, daß zunächst bevorzugt unter Abspaltung

Tabelle 1. *Massenspektrum (Haupt-Peaks) von Si₆ph₆H₆ (III)*

<i>m/e</i>	rel. Intens.	zugeordnetes Kation	<i>m/e</i>	rel. Intens.	zugeordnetes Kation
636	30	(Si ₆ ph ₆ H) ₆	315	20	Si ₃ ph ₃
530	20	(Si ₆ ph ₆ H) ₅	259	60	Si ₆ ph ₃
452	50	Si ₅ ph ₄ H ₄	238	12	Si ₃ ph ₂
421	40	Si ₄ ph ₄ H	209	16	Si ₂ ph ₂
376	16	Si ₅ ph ₃ H ₅	183	80	Si ₆ ph ₂ H
344	75	Si ₄ ph ₃ H	105	100	Si ₆ ph

verschiedener Bruchstücke eine Umlagerung zu Ionen mit Fünfferringstruktur stattfindet. Diese werden sodann nach Abspaltung von Wasserstoffatomen weiter fragmentiert. Auf die Erstellung eines Abbauschemas wurde verzichtet, da man über die Struktur der relativ wenig substituierten Ionen mit Si₄- und Si₃-Einheiten auf Vermutungen angewiesen wäre.

Aus Untersuchungen über die Phenylabspaltung bei Disilanen¹⁰ ist bekannt, daß nach Ersatz der Halogenatome durch Wasserstoff eine nicht vollständige Phenylabspaltung komplettiert werden kann.

Es erschien daher aussichtsreich, III nochmals mit HBr umzusetzen. Es zeigte sich, daß dabei nicht nur die restlichen Phenylgruppen abgespalten werden, sondern auch die vorhandenen Si—H-Bindungen bromiert werden, wobei nebenbei H₂ entsteht. Das auf diese Weise in kleinen Mengen erhaltene Si₆Br₁₂ (IV) wurde vorläufig nur

Tabelle 2. *Massenspektrum von Si₆Br₁₂ (IV)*

<i>m/e</i>	rel. Intens.	zugeordnetes Kation	<i>m/e</i>	rel. Intens.	zugeordnetes Kation
1128	5	Si ₆ Br ₁₂	564	24	Si ₃ Br ₆
1048	1	Si ₆ Br ₁₁	536	9	Si ₂ Br ₆
968	0,5	Si ₆ Br ₁₀	484	27	Si ₃ Br ₅
940	20	Si ₅ Br ₁₀	456	24	Si ₂ Br ₅
860	60	Si ₅ Br ₉	404	15	Si ₃ Br ₄
780	20	Si ₅ Br ₈	376	33	Si ₂ Br ₄
742	50	Si ₄ Br ₈	348	30	SiBr ₄
672	17	Si ₄ Br ₇	268	100	SiBr ₃
644	11	Si ₃ Br ₇	188	50	SiBr ₂
592	11	Si ₄ Br ₆			

massenspektroskopisch charakterisiert (Tab. 2). Die tabellierten m/e -Werte sind die Massenschwerpunkte fast symmetrischer Multipletts, die sich aus der Isotopenstruktur ergeben.

Läßt man dagegen III mit HBr bei -50° reagieren, werden praktisch nur die Phenylgruppen abgespalten und es entsteht fast kein Wasserstoff. Das erwartete Produkt $\text{Si}_6\text{Br}_6\text{H}_6$ ist jedoch so wenig stabil, daß es bisher nicht isoliert werden konnte.

Mehrfach wurde versucht, IV und auch das Produkt der Bromierung (bei -50°) mit LiAlH_4 zu reduzieren, jedoch konnte Si_6H_{12} bisher nicht erhalten werden. Es treten polymere Si—H-Verbindungen und SiH_4 auf, die durch Disproportionierungen entstanden sein dürften. Im Gemisch dieser Siliciumwasserstoffe konnte auch $n\text{-Si}_5\text{H}_{12}$ in kleinen Mengen nachgewiesen werden.

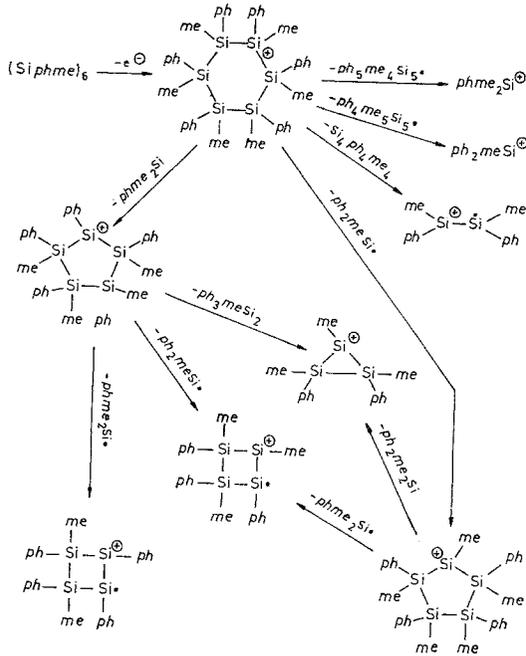
Von dem mit den Silanen $(\text{SiphBr})_6$ und $(\text{SiphH})_6$ eng verwandten $(\text{Siphme})_6$, das von uns vor einiger Zeit mit Hilfe einer *Wurtz*-Reaktion aus SiphmeCl_2 und Na/K-Legierung dargestellt wurde¹¹, liegen nun zusätzlich zu den bisher veröffentlichten Daten ein UV-Spektrum und ein Massenspektrum vor. Das Ultravioletspektrum zeigt zwei Absorptionsmaxima, bei 260 ($\epsilon = 13\,000$) und bei 222 nm ($\epsilon = 12\,000$). Das Massenspektrum (79 eV) (Tab. 3) zeigt, daß der Ring ziemlich regelmäßig abgebaut wird. Das bei den perphenylierten Verbindungen am intensivsten auftretende Ion Siph_3^+ ist hier durch Siph_2me^+ und Siphme_2^+ ersetzt, das weitaus intensivste Ion ist jedoch bemerkenswerterweise das Molekülion.

Tabelle 3. *Massenspektrum von $\text{Si}_6\text{ph}_6\text{me}_6$*

m/e	rel. Intensität	zugeordnetes Kation
720	100	$(\text{Simeph})_6$
585	7	$\text{Si}_5\text{me}_4\text{ph}_5$
523	8	$\text{Si}_5\text{ph}_4\text{me}_5$
450	15	$\text{Si}_4\text{ph}_4\text{me}_2$
388	17	$\text{Si}_4\text{ph}_3\text{me}_3$
283	10	$\text{Si}_3\text{me}_3\text{ph}_2$
240	10	$\text{Si}_2\text{me}_2\text{ph}_2$
197	17	Simeph_2
136	14	Sime_2ph

Es wurde versucht, ein Fragmentationsschema aufzustellen, das dem der Ringe $(\text{Siph}_2)_n$ ¹⁹ ähnelt. Ohne Kenntnis der metastabilen

Übergänge muß es zwar als unbewiesen gelten, es erklärt aber das Auftreten aller beobachteten Kationen:



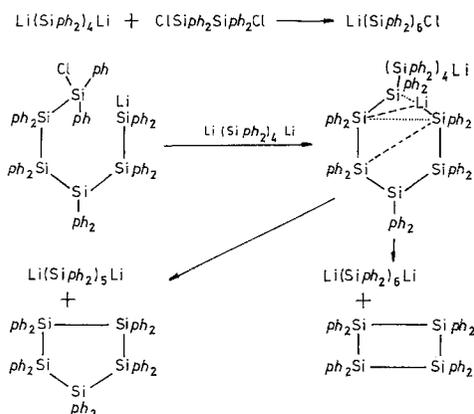
Wie schon bei den Massenspektren der Substanzen III und IV läßt sich auch hier die Tendenz zur Bildung des Fünferinges neben dem Zerfall in kleinere Bruchstücke deutlich erkennen.

Diese Bevorzugung des Fünferinges sieht man bereits bei der Synthese der perphenylierten Cyclosilane aus Diphenyldichlorsilan, sie tritt also nicht nur unter den Bedingungen der Massenspektroskopie, sondern auch bei Synthesereaktionen auf. Allerdings scheint diese Tendenz im wesentlichen nur bei Anwesenheit größerer Gruppen, wie Phenyl etc., deutlich zu werden, da für methylsubstituierte Ringe der Sechserring bevorzugt ist¹².

Die bevorzugte Bildung der Fünferinge zeigt sich auch in den folgenden Syntheserversuchen zum phenylierten Si_6 -Ring bei denen sich immer lediglich kleinere Ringe bildeten.

Äquimolare Mengen von 1,2-Dichlortetraphenyldisilan und einer *THF*-Lösung von 1,4-Dilithium-oktaphenyltetrasilan wurden gleichzeitig in ein großes Volumen *THF* getropft und 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung ergab als Produkte 25% Si_4ph_8 , 19% $\text{Si}_5\text{ph}_{10}$ und 37% $\text{Si}_4\text{ph}_8\text{O}_2$.

Dieses Resultat läßt darauf schließen, daß das Chlorsilan nur sehr unvollständig mit der Lithiumverbindung reagiert, so daß nach saurer Hydrolyse das Hydrolysenprodukt des $\text{Si}_4\text{ph}_4\text{Cl}_2$, nämlich $\text{Si}_4\text{ph}_8\text{O}_2$, gefunden wurde. Das Auftreten von Si_4ph_8 ist nicht verwunderlich, da es sich bei Umsetzungen von 1,4-Dilithium-oktaphenyltetrasilan immer in mehr oder weniger großen Mengen bildet. Die Entstehung von $\text{Si}_5\text{ph}_{10}$ kann nur so erklärt werden, daß die Bildung des Fünferlings sterisch begünstigt ist:

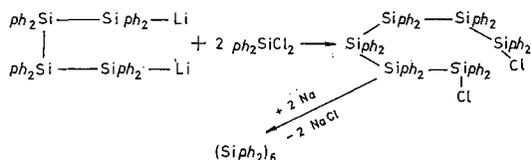


Möglicherweise kann das endständige Chloratom des Zwischenprodukts $\text{Li}(\text{SiPh}_2)_6\text{Cl}$ nur mit einem anderen Molekül $\text{Li}(\text{SiPh}_2)_4\text{Li}$ reagieren und zunächst eine „lange“ endständig lithiumsubstituierte Kette bilden, die dann durch intramolekulare Spaltung bzw. Um-metallierung zu Si_4ph_8 und $\text{Si}_5\text{ph}_{10}$ abgebaut wird.

Ähnliche Reaktionsmechanismen postuliert *Gilman*¹³ für die Um-lagerung von Si_4ph_8 zu $\text{Si}_5\text{ph}_{10}$ mittels phLi oder ph_3SiLi .

In einem zweiten Versuch wurde eine Lösung von 1,4-Dilithium-oktaphenyltetrasilan in *THF* zu einem 8fachen Überschuß Diphenyl-dichlorsilan getropft und das Produkt mit Natrium in Toluol um-gesetzt.

Geplant war folgende Reaktion:



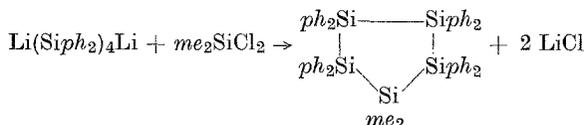
Die Reaktionsprodukte, die isoliert wurden, waren 3,3% $\text{Si}_5\text{ph}_{10}$ und 22% Si_4ph_8 . Dazu muß gesagt werden, daß nur schwerlösliche

Produkte isoliert wurden (da das erwartete I schwer löslich ist) und daß wahrscheinlich sehr viel mehr $\text{Si}_5\text{ph}_{10}$ entstand. Offenbar ist der Ringschluß $\text{Li}(\text{Si}\text{ph}_2)_4\text{Li} + \text{ph}_2\text{SiCl}_2 \rightarrow \text{Si}_5\text{ph}_{10}$ so begünstigt, daß er auch bei dem verwendeten Überschuß an Diphenyldichlorsilan überwiegend stattfand. Die Bildung von Si_4ph_8 in Anwesenheit eines großen Chlorsilanüberschusses ist allerdings schwierig zu erklären, tritt aber in ähnlichen Fällen immer auf. Am ehesten könnte man annehmen, daß an der Eintropfstelle Lithiumspaltungsprodukt im Überschuß vorhanden ist und Si_4ph_8 nach einem ähnlichen Mechanismus wie in der vorhergehenden Reaktion entsteht.

Während also in diesen beiden Versuchen unter Bedingungen, unter denen eine Reaktion zum Si_6 -Ring zu erwarten wäre, lediglich 4- und 5-Ringe entstehen, läßt sich unter ähnlichen Bedingungen, bei denen sich der Si_5 -Ring bilden müßte, dieser leicht und in relativ guter Ausbeute herstellen.

1,1-Dimethyloktaphenylcyclopentasilan (V) wird in zusammenfassenden Arbeiten^{14, 15} erwähnt und sein UV-Spektrum wird angegeben; bezüglich der Präparation wird auf eine unveröffentlichte Studie hingewiesen¹⁶.

Wir haben diese Substanz durch Umsetzung von 1,4-Dilithium-oktaphenyltetrasilan mit Dimethyldichlorsilan in *THF* dargestellt:



Die beiden Reaktionspartner wurden gleichzeitig in vorgelegtes *THF* getropft, wobei ein Überschuß an Lithiumverbindung sorgfältig vermieden wurde, um intramolekulare Ummetallierungsreaktionen zu verhindern. Das gewünschte Produkt, weiße Kristalle, wurde in 24% Ausbeute erhalten. Sein UV-Spektrum stimmt mit dem in der Literatur angegebenen überein und zeigt eine Schulter bei 249 nm. Das Kernresonanzspektrum zeigt ein Phenylmultiplett (um $\tau = 3,01$ ppm) und ein Singulett für die Methylprotonen (bei $\tau = 9,68$ ppm) im erwarteten Integrationsverhältnis von 20 zu 3.

Schwingungsspektren

Die Ramanspektren von Si_4ph_8 und $\text{Si}_5\text{ph}_{10}$ sowie die Raman- und IR-Spektren der Verbindungen $\text{Si}_6\text{ph}_{12}$, $(\text{Si}\text{me}\text{ph})_6$, $(\text{Si}\text{ph}\text{Br})_6$, $(\text{Si}\text{ph}\text{H}_6)$ und $\text{Si}_5\text{ph}_8\text{me}_2$ sind in Tab. 4 wiedergegeben.

Alle diese Verbindungen enthalten Phenylgruppen, die das Gesamtbild der Spektren prägen. Ein großer Teil dieser Schwingungen ist lagekonstant¹⁷⁻²⁰ und tritt mit immer gleichbleibender Intensität

Tabelle 4. Schwingungsspektren von Cyclosilanen

Si_4ph_8 Ra	$\text{Si}_5\text{ph}_{10}$ Ra	$\text{Si}_6\text{ph}_{12}$ Ra	$\text{Si}_6\text{ph}_{12}$ IR	$\text{Si}_6\text{ph}_{10}$ Ra	$\text{Si}_6\text{ph}_{10}$ IR	$\text{Si}_5\text{ph}_8\text{me}_2$ Ra	$\text{Si}_5\text{ph}_8\text{me}_2$ IR	$\text{Si}_6\text{ph}_6\text{Br}_6$ Ra	$\text{Si}_6\text{ph}_6\text{Br}_6$ IR	$\text{Si}_6\text{ph}_6\text{H}_6$ Ra	$\text{Si}_6\text{ph}_6\text{H}_6$ IR	Zuordnung
184 vs	162 vs	162 vs		143 m						84 m		} δ SiCC (x)
208 s	179 s	198 s		183 m		172 vs		175 s	188 s	135 m		
244 s	210 s	215 s				203 m(b)						} δ SiCC (u)
	245 m	248 m		271 m		244 m		228 m	243 vw			
			322 s		308 m		285 m					} ν_s $\text{Si}^{\text{ph}}\text{h}_2$ (t') bzw. ν $\text{Si}^{\text{ph}}\text{h}$ (t)
			335 w		340 m(b)		332 s		298 s		356 m	
			338 w	350 vs			343 s		305 sh		383 w	} ν_{as} $\text{Si}^{\text{ph}}\text{h}_2$ (t) ν SiSi ν SiSi (?)
			346 m			349 m		360 w	403 m		404 vw	
	372 w	360 w(b)				379 w	370 m		392 s			} δ SiCC (y)
			388 m									
430 w			428 w		400 vw		388 vw				415 vw	} ν_{as} $\text{Si}^{\text{ph}}\text{h}_2$ (t) ν SiSi ν SiSi (?)
453 w	442 w	443 w(b)	450 w	431 m		433 m	414 m					
				448 w			433 m					} δ SiCC (y)
486 w			470 m	465 w	441 m	456 w	451 s		441 s		438 s	
			481 s	465 w	460 s		465 s			450 vw		
							475 sh					
							479 s					
							492 s					
							501 s					

	450 m	450 sh 476 vw 498 vw							ν SiBr
	508 w	518 w	480 m	500 vw	512 w	517 vw	508 s	500 w	ν SiSi (?)
539 m	544 w	537 vw			532 s		533 s		ν SiSi
550 s	525 w							545 vw	
	619 vw	613 vw	615 vw	620 m	620 s	618 vw	620 m	626 m	δ SiH (?)
622 m	653 vw	619 w	656 m	678 s			678 s	666 w	ρh
	646 w	650 vw			685 m				ν Sime
689 w	670 m	675 w				679 m	704 m	691 s	
708 w	686 m	690 m	692 s			698 s			ρh
744 vw	695 vs	695 s				736 s	740 w	746 w	δ Ring (ν)
	727 m	738 w	723 s	751 s	737 w				ρh
			1238 m						ρ CH ₃
									δ/ν CH ₃
								2094 vs	ν SiH
								2089 s	

auf. Diese Schwingungen sind in der Tabelle mit *ph* bezeichnet. Nur sechs von den insgesamt 30 Schwingungen eines Moleküls C_6H_5X variieren ihre Lage mit verschiedenem *X*. Diese Schwingungen werden nach *Whiffen*²¹ mit *q*, *r*, *t*, *u*, *x* und *y* bezeichnet.

Da fünf dieser sechs substituentenabhängigen Schwingungen unter 750 cm^{-1} liegen, ist zu erwarten, und die Messung bestätigt diese Erwartung, daß diese Spektren der hier aufgeführten Verbindungen im Bereich von $4000\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ praktisch identisch sind, es sei denn, sie enthalten Gruppierungen, die zu charakteristischen Schwingungen in diesem Bereich Anlaß geben, wie SiH , $Si\text{--}me$ u. a. In Tab. 4 sind daher die Spektren nur im Bereich unter 750 cm^{-1} angegeben. Die untere Grenze des Meßbereichs liegt beim verwendeten Gerät bei etwa 250 cm^{-1} . Im Ramanspektrum hängt es von der Streufähigkeit der Substanz ab, wie weit man an die Erregerlinie heranmessen kann. Meist liegt die untere Grenze bei schlecht streuenden Verbindungen bei etwa 150 cm^{-1} . Die Zuordnung der Spektren erfolgte in Zusammenhang mit einer schwingungsspektroskopischen Untersuchung an phenylsubstituierten Monosilanen^{17, 19} und Oligosilanen^{22, 23}.

Besonders interessierten die $Si\text{--}Si$ -Valenzschwingungen. Bei den perphenylierten Cyclosilanen tritt ein Phänomen auf, das bisher nur noch im Fall der perphenylierten Cyclophosphine²⁴ beobachtet werden konnte:

Die Frequenz der symmetrischen Pulsationsschwingung in einer Reihe homologer Ringe soll theoretisch mit steigender Zahl der Ringglieder absinken. In der Praxis wird das auch in allen außer den genannten Fällen beobachtet.

Bei den perphenylierten Cyclosilanen liegen die Frequenzen mit dem größten $Si\text{--}Si$ -Valenzschwingungsanteil im Bereich $500\text{--}550\text{ cm}^{-1}$. Die intensivste Ramanlinie in diesem Bereich sollte der Ringpulsation entsprechen. Dabei ergibt sich aber ein Bild, das allen bisherigen Erfahrungen widerspricht. Die Pulsationsfrequenz nimmt zwar von Si_4ph_8 (550 cm^{-1}) zu Si_5ph_{10} (517 cm^{-1}) ab, bei Si_6ph_{12} liegt sie aber wieder höher (532 cm^{-1}).

Nach *Kohlbrausch*²⁵ sind für einen Sechsering 4 Valenzschwingungen zu erwarten, von denen eine sowohl Ra- als auch IR-intensiv sein soll, demnach also drei beobachtbare Schwingungen.

Im permethylierten und perphenylierten Cyclohexasilan kann man diese drei Schwingungen auch sofort zweifelsfrei zuordnen. Im $(Si_6phBr)_6$ dürfte die sehr schwache IR-Bande bei 537 cm^{-1} der Ramanlinie bei 544 cm^{-1} entsprechen, so daß man auch hier drei $Si\text{--}Si$ -Valenzschwingungen vorliegen hat. In den Spektren von $(Si_6phH)_6$ und $(Si_6phme)_6$ findet man jeweils eine sehr intensive Ramanlinie bei 500 cm^{-1} , die der symmetrischen Ringpulsationsschwingung entspricht.

Die beiden anderen Si—Si-Valenzschwingungen dürften im $(Si\phi me)_6$ der Ramanlinie bei 431 cm^{-1} und einer der beiden IR-Banden bei 441 oder 480 cm^{-1} zuzuordnen sein. Die Abstände der drei Frequenzen von einander wären damit ungefähr in der Mitte zwischen den Abständen im $(Si\phi h_2)_6$ und im $(Si me_2)_6$. Im $(Si\phi hH)_6$ bieten sich am ehesten die Frequenzen 485 (IR) und 474 cm^{-1} (Ra) als weitere Si—Si-Valenzschwingungen an. Vergleicht man nun alle auf diese Weise zugeordneten

Tabelle 5. Si—Si-Valenzschwingungen von Cyclosilanen (symmetrische Ringpulsationsschwingung halbjett)

$Si_4\phi h_8$	Ra		539 m	550 s
	IR	529 w		
$Si_5 me_{10}$	Ra (26)	375 vs		482 w
	IR (12)		400 w	
$Si_5\phi h_{10}$	Ra	510 sh	517 s	532 sh
	IR		523 w	
$Si_5\phi h_8 me_2$	Ra	500 w		533 s
	IR		525 w	
$Si_6 me_{12}$	Ra (27)	336 s	388 w	467 w
	IR (12)		383 w	
$Si_6\phi h_{12}$	Ra	512 w		532 s
	IR		517 vw	
$Si_6\phi h_6 me_6$	Ra	431 m	448 w	508 s
	IR		441 m,	500 vw
			480 m?	
$Si_6\phi h_6 H_6$	Ra	474 vw		501 m
	IR		485 m	
$Si_6\phi h_6 Br_6$	Ra	508 w		544 w
	IR		518 w	537 vw

Si—Si-Valenzschwingungen miteinander (siehe Tab. 5), so sieht man, daß die stärkste Ramanlinie (und damit die symmetrische Ringpulsationsschwingung) im permethylierten Ring die tiefste der drei ν SiSi ist, während in den phenylsubstituierten Ringen diese Linie offenbar durch Kopplung der Ringpulsationsschwingung mit ν_s Si ϕh jeweils die höchste der drei ν SiSi ist. Im $(Si\phi h_2)_5$ liegt die stärkste Ramanlinie in der Mitte, im $(Si\phi h_2)_4$ ist sie wieder die höchste der drei in Frage kommenden Frequenzen.

Diese Umkehrung der Intensitäten ist möglicherweise verantwortlich für den ungewöhnlichen Zusammenhang zwischen Ringpulsationsfrequenz und Ringgröße bei den perphenylierten Cyclosilanen.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sei für apparative Ausstattung, der Fa. Wacker-Chemie, Burghausen, für die Überlassung von Silanderivaten gedankt.

Experimenteller Teil

Die im folgenden beschriebenen Reaktionen mußten wegen der Sauerstoff- oder Hydrolyseempfindlichkeit, besonders der Zwischenprodukte, unter Inertgasatmosphäre durchgeführt werden. Im allgemeinen wurde als Inertgas über BTS-Katalysator und P_4O_{10} -gereinigter N_2 verwendet. Beim Arbeiten mit Li war wegen der schnellen Nitridbildung Argon als Schutzgas erforderlich.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Natriumdraht vorge-trocknet und dann unmittelbar vor ihrer Verwendung unter N_2 von $LiAlH_4$ oder von Natrium/Benzophenon abdestilliert.

Die 1H -Kernresonanzspektren wurden auf einem 60 MHz-Gerät JNM-C 60 H der Fa. Jeol aufgenommen. Die Aufnahme der Infrarotspektren erfolgte auf einem Spektralphotometer 221 der Fa. Perkin-Elmer, die der Ramanspektren auf dem Ramalog der Fa. Spex mit He/Ne-Laser-Anregung. Das Massenspektrum von $(phmeSi)_6$ wurde von Herrn Dr. *Nikiforov* am Institut für Organische Chemie der Universität Wien, die von $(Si^i phH)_6$ und Si_6Br_{12} am Institut für Strahlenchemie im Max Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr gemessen. Die Darstellung von Si_6ph_{12} ²⁸ und Si_6ph_6me ¹¹ wurden schon beschrieben.

Umsetzung von Si_6ph_{12} mit Bromwasserstoff. Darstellung von $Si_6ph_6Br_6$ (II)

23,4 g I werden in ein Bombenrohr gefüllt. Darauf werden 30 g HBr (Überschuß) aufkondensiert, der aus wäfr. HBr durch Auftropfen auf P_4O_{10} gewonnen und durch Ausfrieren von Wasser und Brom in einem mit Methanol/Trockeneis gekühlten U-Rohr gereinigt wird. Nun wird im zugeschmolzenen Bombenrohr bei Zimmertemp. 3 Tage reagieren gelassen, das Bombenrohr geöffnet, der überschüss. Bromwasserstoff und das gebildete Benzol (etwa 9 g) abgezogen, getrennt und der Bromwasserstoff wieder in das Bombenrohr einkondensiert. Nach abermaliger dreitäg. Reaktion bildet sich nur noch wenig Benzol (≈ 1 g). Das Produkt, $Si_6ph_6Br_6$, wird mittels eines kleinen Magnetührstabes in Benzol aufgeschlämmt, aus dem Bombenrohr in einen Kolben übergeführt und aus Benzol umkristallisiert, Schmp. 330 °C.

$C_{36}H_{30}Br_6Si_6$. Ber. C 38,9, H 2,7, Br 43,2, Si 15,2.

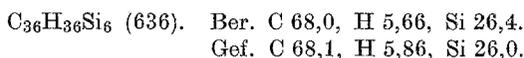
Gef. C 38,7, H 2,9, Br 43,0, Si 15,3.

Eine Molekulargewichtsbestimmung konnte wegen der zu geringen Löslichkeit nicht durchgeführt werden.

Darstellung von $Si_6ph_6H_6$ (III)

19,7 g (= 17,7 mMol) II werden in einem 1 l-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rührer und Rückflußkühler mit Stickstoffüberleitung mit 400 ml Benzol aufgeschlämmt. Unter Eiskühlung werden 240 ml einer frisch bereiteten, klaren 0,22M-Lösung von $LiAlH_4$ in Äther (insges. etwa 53 mMol), zuge tropft. Dabei verschwindet der Niederschlag; die klare oder schwach getrübe Lösung wird einige Stdn. gerührt, wobei sie sich auf Zimmertemp. erwärmt. Nun wird das Lösungsmittel im Vak. abgezogen und der feste Rückstand mehrmals mit warmen Benzol extrahiert. Nach Abziehen des Benzols verbleiben 9,2 g eines weißen Kristallbreies. Durch Umkristal-

lisieren aus Benzol oder Benzol/Cyclohexan erhält man $\text{Si}_6\text{ph}_6\text{H}_6$ in feinen weißen Nadeln von sehr geringer Dichte; Schmp. 310 °C.



Molekulargewicht: 649.

NMR: Multiplett $\tau = 2,96-3,45$ ppm, Singulett $\tau = 5,79$ ppm, Integrationsverhältnis 5 : 1.

Darstellung von $\text{Si}_6\text{Br}_{12}$ (IV)

Auf 5 g $\text{Si}_6\text{ph}_6\text{H}_6$ (III) werden in einem Bombenrohr 30 g HBr (Überschuß) aufkondensiert. Nach 5 Tagen wird das Bombenrohr geöffnet, wobei wegen des Wasserstoffs größte Vorsicht nötig ist. Das entstandene Benzol wird abkondensiert, $\text{Si}_6\text{Br}_{12}$ verbleibt im Bombenrohr. Da die Substanz äußerst empfindlich und weitgehend unlöslich ist, wurde sie bisher nur durch ein Massenspektrum charakterisiert.

Umsetzung von 1,2-Dichlortetraphenyldisilan mit 1,4-Dilithiumoktaphenyltetrasilan

7,5 g 1,2-Dichlortetraphenyldisilan²⁹ werden in 120 ml THF gelöst und gleichzeitig mit 55 ml einer 0,31M-Lösung von $\text{Li}_2(\text{Siph}_2)_4$ in THF unter Rühren zu 700 ml THF zugetropft. Die gelbe Reaktionsmischung wird 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der Niederschlag wird mit Wasser/Methanol digeriert, filtriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet; 3,13 g Si_4ph_8 (= 25% d. Th.), das mittels IR- und Ramanspektrum identifiziert wurde.

Die THF-Lösung wurde eingeeengt, sauer hydrolysiert, ausgeäthert und mit CaCl_2 getrocknet. Durch fraktionierte Kristallisation aus Cyclohexan wurden 2,97 g $\text{Si}_5\text{ph}_{10}$ (= 19% d. Th.) und 4,84 g $\text{Si}_4\text{ph}_8\text{O}_2$ (= 37% d. Th.) isoliert.

Umsetzung von 1,4-Dilithiumoktaphenyltetrasilan mit Diphenyldichlorsilan und Natrium

In einem mit Tropftrichter und Rückflußkühler mit Argonüberleitung versehenen 500 ml-Zweihalskolben wurden 81 g Diphenyldichlorsilan (= 0,32 Mol) in 150 ml Toluol vorgelegt. Dazu wurden 80 ml einer 0,5M-Lösung von $\text{Li}_2(\text{Siph}_2)_4$ in THF langsam unter Rühren zugetropft und die Reaktionsmischung anschließend 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nun wurde das Toluol abdestilliert (Kapillare, N_2), der Rückstand in Petroläther aufgenommen und filtriert. Der Niederschlag wurde mit 200 ml heißem Toluol extrahiert, wobei LiCl zurückblieb. Die Toluollösung wurde nun zu 18 g in Toluol geschmolzenem Na getropft und 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde filtriert, der Rückstand mit Methanol zersetzt und mit verdünnter HCl, Methanol und Benzol gewaschen.

Durch Digerieren mit heißem Toluol konnten 1,2 g $\text{Si}_5\text{ph}_{10}$ (= 3,3% d. Th.) und 6,4% Si_4ph_8 (= 22% d. Th.) isoliert werden. Das Filtrat, das vermutlich noch viel $\text{Si}_5\text{ph}_{10}$ enthielt, wurde ohne weitere Untersuchung verworfen.

Darstellung von (Siph₂)₄Si₅e₂

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit zwei Tropftrichtern und einem Rückflußkühler mit Argonüberleitung wurden 300 ml absol. THF vorgelegt und magnetisch gerührt. Dazu wurden unter Eiskühlung gleichzeitig 70 ml einer 0,3M-Lösung von Si₄ph₈Li₂ in THF (insgesamt 21 mMol) und eine Lösung von 3,35 g (= 26 mMol) me₂SiCl₂ in 50 ml THF so zutropft, daß in der Reaktionsmischung nie ein Überschuß an Lithiumverbindung entstand. Nach beendetem Zutropfen wurde die Reaktionsmischung 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde auf Eis/verd. HCl gegossen, ausgeäthert und die äther. Phase mit Na₂SO₄ getrocknet.

Sodann wurde der Äther abgezogen und der gallertige Rückstand mit Aceton digeriert. Es wurden etwa 4 g (24% d. Th.) rohes (Siph₂)₄Si₅e₂ als fester weißer Rückstand erhalten und durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Cyclohexan gereinigt. Schmp. 301 °C.

C₅₀H₄₆Si₅ (786). Ber. C 76,3, H 5,85, Si 17,8.
Gef. C 76,1, H 5,9, Si 18,4.

Molekulargewicht (osmometrisch): 798.

NMR: Phenylmultipllett $\tau = 3,01$ ppm, Methylsingulett $\tau = 9,68$ ppm, Integralverhältnis 20 : 3.

Literatur

- ¹ E. Hengge und H. Marketz, Mh. Chem. **100**, 890 (1969).
- ² E. Hengge und H. Marketz, *ibid.* **101**, 528 (1970).
- ³ E. Hengge und G. Bauer, Angew. Chem. **85**, 304 (1973).
- ⁴ E. Hengge, G. Bauer, E. Brandstätter und G. Kollmann, Mh. Chem. **106**, 887 (1975).
- ⁵ E. Hengge und G. Bauer, Mh. Chem. **106**, 503 (1975).
- ⁶ H. Gilman, D. R. Chapman und G. L. Schwebke, J. Organometal. Chem. **14**, 267 (1968).
- ⁷ F. S. Kipping und J. E. Sands, J. Chem. Soc. **119**, 830 (1921).
- ⁸ T. H. Kinstle, I. Haiduc und H. Gilman, Inorg. Chim. Acta **1969**, 373.
- ⁹ K. Kühlein und W. P. Neumann, J. Organometal. Chem. **14**, 317 (1968).
- ¹⁰ E. Hengge, G. Bauer und H. Marketz, Z. anorg. allg. Chem. **394**, 93 (1972).
- ¹¹ E. Hengge und F. Lunzer, Syn. Inorg. Metalorg. Chem. **2**, 93 (1972).
- ¹² E. Carberry, R. West und G. E. Glass, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5446 (1969).
- ¹³ A. W. P. Jarvie und H. Gilman, J. Org. Chem. **26**, 1999 (1961).
- ¹⁴ H. Gilman und W. H. Atwell, J. Organometal. Chem. **4**, 1976 (1965).
- ¹⁵ H. Gilman, W. H. Atwell und F. K. Cartledge, Adv. Organometal. Chem. **4**, 21 (1966).
- ¹⁶ H. Gilman und S. G. Cottis, unpubl. studies.
- ¹⁷ A. L. Smith, Spectrochim. Acta **23 A**, 1075 (1967).
- ¹⁸ H. Kriegsmann und K. H. Schoutka, Z. Phys. Chem. **209**, 261 (1958).
- ¹⁹ A. L. Smith, Spectrochim. Acta **24 A**, 695 (1968).
- ²⁰ F. Höfler, Mh. Chem. **107**, im Druck.
- ²¹ D. H. Whiffen, J. Chem. Soc. **1956**, 1350.
- ²² F. Höfler und E. Hengge, J. Organometal. Chem., in Vorbereitung.
- ²³ F. Höfler, E. Hengge, D. Wolfer und F. Lunzer, Mh. Chem., in Vorbereitung.

- ²⁴ *F. Höfler* und *H. Demel*, Mh. Chem., in Vorbereitung.
- ²⁵ *K. W. F. Kohlrausch*, Ramanspektren. Leipzig: Akad. Verlagsgesellschaft. 1943.
- ²⁶ *F. Höfler*, unveröffentlicht.
- ²⁷ *U. G. Stolberg* und *H. P. Fritz*, Z. anorg. allg. Chem. **330**, 1 (1964).
- ²⁸ *H. Gilman* und *G. L. Schwebke*, J. Organometal. Chem. **3**, 382 (1965).
- ²⁹ *H. I. S. Winkler* und *H. Gilman*, J. Org. Chem. **26**, 1265 (1961).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. E. Hengge
Institut für Anorganische Chemie
Technische Universität Graz
Stremayrgasse 16
A-8010 Graz
Österreich