

Ringerweiterungsreaktionen an Cyclosilanen

Von

E. Hengge und R. Sommer

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Graz,
Österreich

(Eingegangen am 14. April 1977)

Ring Extension Reactions of Cyclosilanes

Ring extension reactions, starting from Si_4Ph_8 to five- and six membered homöonuclear and heteronuclear Cyclosilanes were made and the conditions for ring closing were investigated. The new cyclosilane derivatives were characterized by means of NMR-, IR-, Raman-, and mass-spectroscopy.

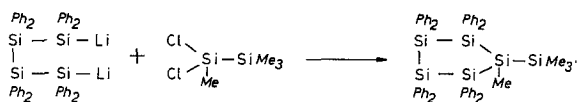
Seit einigen Jahren beschäftigten wir uns mit der Chemie der Cyclosilane, wobei vor allem Substitutionsreaktionen am unveränderten Cyclosilangerüst untersucht wurden¹. Es erschien nun zweckmäßig, Reaktionen am Siliciumgerüst selbst durchzuführen und als erstes z. B. Ringerweiterungsreaktionen näher zu untersuchen.

Ringerweiterungsreaktionen sind in der Chemie der Cyclosilane bisher nur wenig bekannt geworden. Außer einigen Untersuchungen von *Gilman*² sind vor allem Ringerweiterungsreaktionen zu Heterocyclen vorgenommen worden. Dabei konnten von uns eine Reihe neuer Heterocyclen des Ringtyps Si_4X mit $\text{X} = \text{N}, \text{S}, \text{P}, \text{Ge}, \text{Sn}$ und B hergestellt werden^{3, 4, 5}. Bekannt ist seit neuestem auch dieser Ringtyp mit Pt ⁶.

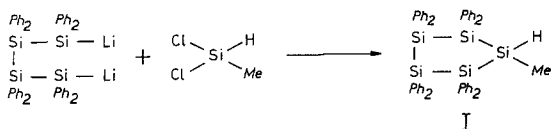
Ausgangsprodukt zur Synthese dieser Heterocyclen war der perphenylierte Si_4 -Ring Si_4Ph_8 , der sich bekanntlich mit Lithium leicht zu Dilithium-oktaphenyltetrasilan spaltet⁷. Die Verwendung eines permethylierten Ringes verbietet sich, da der permethylierte Ring sehr instabil ist und der Si_4 -Ring offensichtlich nur durch die Phenylgruppen stabilisiert wird.

Für die geplanten Ringerweiterungsreaktionen empfiehlt sich wiederum die oben genannte Dilithiumverbindung. Ringerweiterungsreaktionen mit dieser Verbindung wurden 1966 von uns zum perphenylierten Si_5 -Ring vorgenommen³, ebenfalls in der eigenen Arbeits-

gruppe wurde eine ähnliche Reaktion zu einem Si_5 -Ring mit einer Si-Seitenkette gefunden⁸:



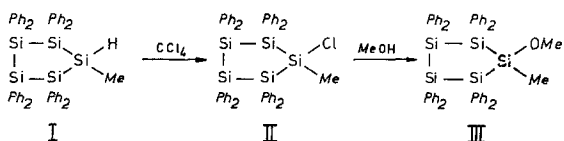
Wir versuchten zuerst, eine solche Ringerweiterungsreaktion zum Si_5 -Ring mit einem Monosilanderivat vorzunehmen, das noch eine reaktive Si—H-Bindung enthält:



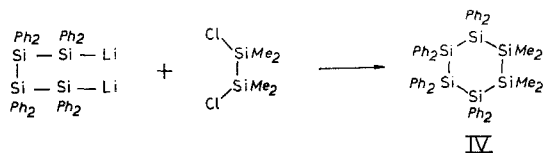
Diese Reaktion erschien uns interessant, da mit dem Vorhandensein einer solchen reaktiven Gruppe weitere chemische Reaktionen am gebildeten Si_5 -Ring ermöglicht werden. Es zeigte sich, daß die Reaktion tatsächlich unter Bildung des gewünschten Ringsystems abläuft. Allerdings ist die Ausbeute tiefer als erwartet, es bildet sich in nicht unwesentlicher Menge Oktaphenylcyclotetrasilan zurück. Solche Rückbildungsreaktionen wurden von uns bereits bei der Synthese der Heterocyclen beobachtet. Offensichtlich ist die Rückbildungstendenz sehr groß. Die räumliche Struktur der Di-Lithiumverbindung ist unbekannt, aber neueste Untersuchungen von *Baudler*⁹ über ein ähnliches Dikaliumtetraphenyltetraphosphan zeigen, daß die beiden Li-Atome eng benachbart sind und der aufgespaltene Ring gekrümmt vorliegt, so daß eine Rekombination sehr leicht denkbar ist.

Noch unpublizierte Röntgenstrukturanalysen¹⁰ von Si_4Ph_8 zeigen eine dichte Anordnung der Phenylkerne um den Si_4 -Cyclus, so daß auch hier anzunehmen ist, daß die Si_4 -Struktur in der Dilithiumverbindung stark gekrümmt und die Rückbildung zum Ring sehr leicht möglich ist.

Die Si—H-Bindung in der gebildeten Verbindung $\text{Si}_5\text{Ph}_4\text{MeH}$ zeigt eine Valenzschwingung bei 2075 cm^{-1} . Es ist bekannt, daß derartige SiH-Bindungen leicht chlorierbar sind¹¹. Mit CCl_4 läßt sich auch diese SiH-Bindung chlorieren und es entsteht das erwartete Chlorderivat, das mit Methanol zum entsprechenden Methoxyderivat weiterreagiert:



Aus diesen Gesichtspunkten heraus war anzunehmen, daß eine Cyclisierung der Dilithiumverbindung zu einem Si₆-Ring noch schwieriger sein müßte und tatsächlich zeigte die Reaktion mit 1,2-Dichlortetramethyldisilan zwar die Bildung des erwarteten Si₆-Ringes, jedoch mit geringerer Ausbeute:



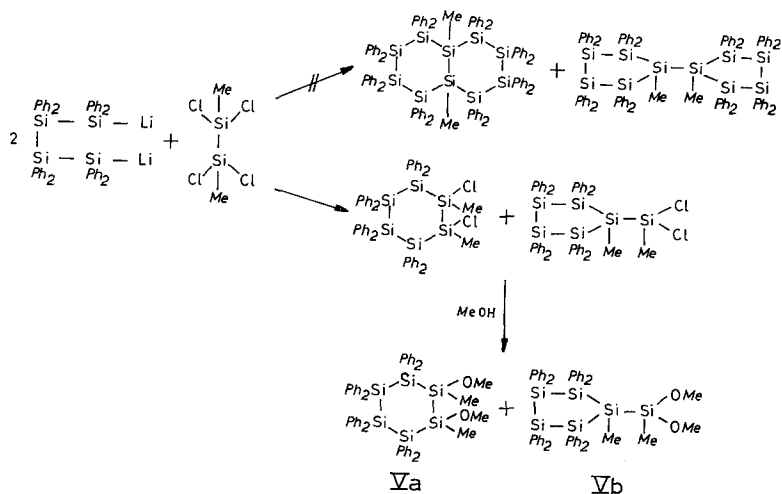
Die Rückbildungsreaktion zum Si₄-Ring war weiter begünstigt. Offensichtlich ist der Einbau von zwei Siliciumatomen in die gekrümmt vorliegende Si₄-Kette sterisch bereits schwierig. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß nach unseren älteren Beobachtungen eine Reaktion der Dilithiumverbindung mit 1,2-Dichlortetraphenyldisilan zu einem zu erwartenden Dodekaphenylcyclohexasilan nicht gelingt.

Nach der erfolgreichen Reaktion des Monosilanderivates zum Si₅-Ring und der ebenfalls erfolgreichen Bildung eines Si₆-Ringes mit einem 1,2-Dichlordisilanderivat sowie des schon beschriebenen Resultates mit 1,1-Dichlortetramethyldisilan erschien es nun interessant, durch Reaktion mit 1,1,2,2-Tetrachlordimethyldisilan die Bildung eines Bicyclus zu versuchen. Trotz der gleichzeitigen langsamen Zugabe beider Reaktionspartner zu einem großen Lösungsmittelvolumen reagierten die beiden Reaktanten lediglich im Verhältnis 1:1, was am Bestehenbleiben der Farbe der Dilithiumverbindung ersichtlich war. Es reagierten offensichtlich nur zwei Chloratome der insgesamt vier vorhandenen. Zur Erleichterung der Aufarbeitung wurden die erhaltenen, außerordentlich empfindlichen Chlorsilane mit Methanol zu den entsprechenden Methoxyderivaten umgesetzt und aus der großen Anzahl von Nebenprodukten chromatographisch isoliert. Wie aus dem Formelbild ersichtlich, können bei dieser Reaktion zwei Isomere entstehen und es ist nach den beobachteten Kernresonanzspektren anzunehmen, daß ein Gemisch der beiden Isomeren vorliegt. Eine Trennung der beiden Isomere war mit der zur Verfügung stehenden, einfachen chromatographischen Anordnung nicht möglich, erscheint aber mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie denkbar.

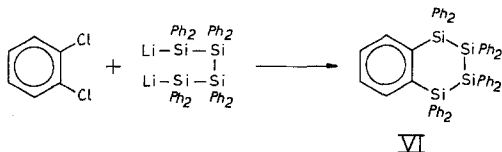
Die nicht beobachtete Bildung des erwarteten Bicyclus scheint ebenfalls auf sterische Gründe zurückzuführen sein, da es auch mit Kalottenmodellen infolge der vielen Phenylgruppen nicht gelingt, die Bicyclen zu formen.

Die geschilderten Beobachtungen zeigen, daß Ringerweiterungsreaktionen mit nicht sehr guten Ausbeuten möglich sind, wenn der

einzubauen Molekülteil relativ groß ist. Es ist daher zu fragen, wie sich kleinere Bausteine verhalten. Reaktionen mit Stickstoff, Sauerstoff und Bor ergaben bereits die entsprechenden Heterocyklen, während Versuche, ein Kohlenstoffatom in den Ring einzubauen bisher



negativ verliefen¹². Wir versuchten CCl₄ und CH₂Cl₂ mit der Dilithiumverbindung umzusetzen und konnten keine Reaktion beobachten. Offensichtlich ist das Halogen in diesen Verbindungen zu wenig polar. Mit Me₂CCl₂ und MeOCHCl₂ und SCl₂ tritt dagegen Reaktion unter Abscheidung von LiCl ein, allerdings konnten aus der Reaktionslösung keine definierten Produkte isoliert werden. Neben viel polymerem Material lassen sich im Chromatogramm eine Vielzahl von weiteren Produkten erkennen, deren Auftrennung mit der zur Verfügung stehenden Chromatographie-Einrichtung nicht möglich war. Der gewünschte Heterocyclus ist offensichtlich in nennenswerter Weise nicht gebildet worden. Wir vermuteten, daß entweder Kohlenstoff zu klein ist oder daß die Stellung der Chloratome ungünstig ist, und setzten



eine *cis*-Dichlorverbindung mit zwei dazwischen stehenden Kohlenstoffatomen in Form von 1,2-Dichlorbenzol ein; wir erhielten nun in guter Ausbeute die gewünschte Verbindung VI.

Andererseits ergibt erwartungsgemäß *m*-Dichlorbenzol keinen entsprechenden Bicyclus. Somit scheint gezeigt zu sein, daß Ringerweiterungsreaktionen, ausgehend vom perphenylierten Si₄-Ring zwar möglich sind, jedoch mit kleiner Ausbeute ablaufen und daß der einzubauende Molekülteil eine passende Größe haben muß.

Schwingungsspektren

Von sämtlichen neuen Verbindungen (mit Ausnahme des fluoreszierenden III) wurden Raman- und IR-Spektren aufgenommen, die gemessenen Frequenzen sind im Exper. Teil wiedergegeben*. Neben der großen Anzahl lagekonstanter Schwingungen der Phenylgruppen und speziell den im niederenergetischen Teil liegenden substituentenabhängigen Phenylschwingungen, die oftmals stark mit den Gerüstschwingungen gekoppelt und auch teilweise entartet sind, interessierten uns vor allem die Si—Si-Schwingungen.

Die symmetrische Ringpulsationsschwingung ν_R in I ist bei 530 cm⁻¹ zugeordnet worden. Sie liegt damit ähnlich wie in IV (535 cm⁻¹) und beträchtlich höher als in Si₅Ph₁₀ (517 cm⁻¹). In perphenylierten Cyclosilanen liegt bekanntlich ν_R des Si₆-Ringes deutlich über ν_R des Si₅-Ringes. Da die Gerüstschwingungen mit den Si—Phenylschwingungen verkoppelt sind, zeigt die Ähnlichkeit der Ringschwingungen der beiden neuen Ringverbindungen I und IV somit eine merkliche Änderung des Kopplungsverhaltens.

Bei II tritt ν_R ebenfalls bei 530 cm⁻¹ auf, eine Verschiebung durch eine eventuelle Kopplung mit der Si—Cl-Bindung ist nicht zu beobachten. Daneben findet man zwei weitere Schwingungen bei 519 und 492 cm⁻¹, die unsymmetrischen, aber natürlich verkoppelten Si—Si-Schwingungen entsprechen dürften. Auch bei IV finden sich neben der erwähnten ν_R bei 535 cm⁻¹ schwache Banden bei 510 und 583 cm⁻¹.

Schließlich findet man bei VI ein sehr linienreiches Spektrum entsprechend seiner geringen Symmetrie. Die als Si—Si-Schwingungen zuzuordnenden Banden liegen mit 548 und 567 cm⁻¹ deutlich höher als in Si₆Ph₁₂. Durch den Einbau der aromatischen C—C-Bindungen in das Si—Si-Gerüst ist mit anderen Kopplungseffekten zu rechnen. Außerdem treten diese Banden auch im IR auf, da im Gegensatz zum homöopolaren Ring kein Alternativverbot besteht.

Die Autoren danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für apparative Unterstützung und der Fa. Wacker-Chemie, Burghausen, BRD, für die Überlassung von Silanderivaten.

* Über die ausführliche Diskussion aller Frequenzen und ihre Zuordnung siehe Dissertationsarbeit R. Sommer, Techn. Univ. Graz 1977.

Experimenteller Teil

Sämtliche Operationen erfolgten wegen der luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen unter Schutzgas mit getrockneten, O₂-freien Lösungsmitteln. Die Spektren wurden mit NMR: Jeol JNMC 60H, IR: Perkin-Elmer 325, Ra: Spex Ramalog vermessen, die Massenspektren wurden dankenswerterweise am MPI-Institut für Strahlenforschung in Mülheim aufgenommen.

1,4-Dilithiumoktaphenyltetrasilan

15 g Si₄Ph₈ und 0,3 g Li in einem 250 ml-Zweihalskolben werden mit sorgfältig unter Argon-Atmosphäre absolutierten THF aus einem Tropftrichter angeteigt; dabei ist es notwendig, mittels Magnetrührer gut zu durchmischen. Die sofort eintretende Reaktion (Li-Spaltung von Oktaphenylcyclotetrasilan) ist an der Grünfärbung des Gemenges zu sehen. Nach 10 Min. werden etwa 20 ml und nach 2 Stdn. schließlich die restlichen 70 ml THF zugegeben. Die Reaktion läßt man unter heftigem Rühren etwa 8—10 Stdn. laufen, filtriert dann vom überschüss. Li und noch nicht gespaltenem „A“ die dunkelrot gefärbte Lösung mittels Umkehrfritte in einen Tropftrichter. Diese Lösung setzt man unmittelbar zur Synthese ein, da dieses Produkt nicht über längere Zeit stabil ist. Man nimmt dabei einen Verlust von 10—20% (noch nicht gespaltenes Vierring) in Kauf, um die Spaltung des kettenförmigen Tetrasilans zu vermeiden.

Durch Absolutieren des THF unter Argon kann auf ein Erwärmen der Reaktionsmischung bis zum Sieden zu Beginn verzichtet werden, was die Spaltung von 1,4-Dilithiumoktaphenyltetrasilan zu kleineren Bruchstücken hintanhält.

1-Methyl-2,2,3,3,4,4,5,5-oktaphenylcyclopentasilan (I)

2,3 g Methylchlorosilan (20 mMol) werden in 1 l THF in einem 2 l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer vorgelegt und aus einem Tropftrichter 20 mMol Dilithiumoktaphenyltetrasilan in THF zugetropft. Die Reaktion läuft rasch (insgesamt 30 Min.), Entfärbung durch Reaktion der Li-Silylverbindung tritt fast augenblicklich ein. Nach saurer Hydrolyse mit O₂-freiem Wasser wird ausgeäthert und 2mal mit Wasser gewaschen, mit ausgeheiztem und mehrmals mit N₂ gespültem Na₂SO₄ getrocknet und mittels Umkehrfritte filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in der Siedehitze (Rückflußkühler, Tropftrichter, Magnetrührer) mit Benzol aufgenommen und nach 24 Stdn. der Niederschlag abgetrennt (3 g Si₄Ph₈ mit wenig Si₅Ph₁₀).

Bei Wiederholung dieser Prozedur mit Cyclohexan können etwa 4 g Si₅Ph₁₀ neben geringen Mengen an Si₄Ph₈ gewonnen werden. Nach Abziehen des Cyclohexans wird in Benzol aufgenommen und diese Lösung mittels Flüssigkeitschromatographie getrennt.

Die so gewonnenen 620 mg feinkristalline Substanz (Schmp. 180 bis 184 °C) entsprechen einer Ausbeute von 4%. Dazu ist zu bemerken, daß der Umsatz (bestimmt mittels Integration über die Phenyl- und das Duplett der Methylprotonen im NMR-Spektrum der anfänglich vorliegenden eingengten Reaktionsmischung) bei verschiedenen Ansätzen zwischen 20 und 30% liegt.

C₄₉H₄₃Si₅ (773,22). Ber. C 76,11, H 5,74, Si 18,16.
Gef. C 75,81, H 5,78, Si 18,04.

Molekulargewicht: dampfdruckosmotrisch in Benzol: 787.

Massenspektrum: $m/e = 772$ (M) rel. Int. (16), 666 ($\text{Si}_4\text{Ph}_7\text{Me}$) (1), 649 (Si_4Ph_7) (2), 622 (Si_3Ph_7 ; $\text{Si}_4\text{Ph}_6\text{C}_4\text{H}_2$) (3), 588 ($\text{Si}_4\text{Ph}_6\text{Me}$) (8), 574 (Si_4Ph_6) (12), 512 ($\text{Si}_4\text{Ph}_5\text{Me}$) (24), 499 (Si_4Ph_5) (5), 468 (Si_3Ph_5) (8), 434 ($\text{Si}_4\text{Ph}_4\text{Me}$) (9), 405 ($\text{Si}_3\text{Ph}_4\text{Me}$) (10), 390 (Si_3Ph_4) (17), 328 ($\text{Si}_3\text{Ph}_3\text{Me}$) (12), 314 (Si_3Ph_3) (9), 285 (Si_2Ph_3) (8), 259 (SiPh_3) (100), 182 (SiPh_2) (25), 105 (SiPh) (32).

IR-Spektrum (cm^{-1}): 280 m, 325 s, 347 s, 374 s, 415 w, 430 w, 440 vw, 454 s, 468 s, 477 s, 490 s, 500 s, 523 w, 618 vw, 675 sh, 700 vs, 733 vs, 788 s, 868 s, 996 m, 1024 w, 1065 vw, 1088 s, 2075 s.

Raman-Spektrum (cm^{-1}): 170 s, 178 m, sh, 200 m, 253 m, 331 w, 350 w, 381 w, 430 w, 458 w, 512 w, 530 s, 626 m, 696 m, 750 w, 861 vw, 924 vw, 1008 vs, 1031 s, 1100 m, 2080 w.

NMR-Spektrum (in C_6D_6): Phenylprotonenmultiplett ($\tau = 2,1\text{--}3,2$), SiH-Quartett ($\tau = 5,15$), SiMe-Dublett ($\tau = 9,58$, $J = 9$ Hz, $I \sim 38 : 3$, ber. 40 : 3). Die Messung des Integrals über das SiH-Quartett war infolge der geringen Löslichkeit, der Aufspaltung und des an und für sich kleinen Wertes nicht relevant.

1-Chlor-1-methyl-oktaphenylcyclopentasilan (II)

800 mg 1-Methyl-oktaphenylcyclopentasilan (I) werden in einem Zweihalskolben mit Magnetrührfisch in etwa 70 ml CCl_4 gelöst und stehengelassen. Nach drei Tagen wird eingedampft und mit heißem Cyclohexan aufgenommen. Der feinpulvrige Niederschlag, der nach mehreren Wochen ausfällt, wird filtriert, mit kaltem Cyclohexan gewaschen und im Vak. getrocknet. Kristallisationsversuche aus Benzol/Pentan-Mischungen und Cyclohexan bringen keine kristalline Substanz. Es können etwa 450 mg (54%) dieses feinen Pulvers gewonnen werden; Schmp. 421—243 °C (unkorr.).

$\text{C}_{49}\text{H}_{42}\text{ClSi}_5$. Ber. C 72,86, H 5,37, Si 17,39, Cl 4,39.
Gef. C 73,20, H 5,90, Si 17,31, Cl 4,39.

Massenspektrum: $m/e = 806$ ($\text{Si}_5\text{Ph}_8\text{MeCl}$) rel. Int. (100), 771 ($\text{Si}_5\text{Ph}_8\text{Me}$) (10), 650 (Si_4Ph_7) (8), 624 ($\text{Si}_4\text{Ph}_6\text{MeCl}$) (31), 608 ($\text{Si}_4\text{Ph}_6\text{Cl}$) (20), 572 (Si_4Ph_6) (15), 547 ($\text{Si}_4\text{Ph}_5\text{MeCl}$) (40), 468 (Si_3Ph_5) (10), 364 (Si_2Ph_4) (12), 259 (SiPh_3) (18).

IR-Spektrum (cm^{-1}): 288 m, 333 s, 341 m, 370 w, 413 w, 445 w, 455 sh, 460 s, 466 s, 474 s, 508 vw, 525 vw, 693 vs, 733 vs, 782 m, b, 850 w, 997 m, 1023 m, 1090 s.

Raman-Spektrum (cm^{-1}): 172 s, 189 s, 241 m, 370 w, 426 w, 492 vw, 619 w, 530 w, 618 m, 661 w, 686 w, 692 w, sh, 735 w, 920 w, 1000 vs, 1028 s, 1093 m.

NMR-Spektrum (in C_6D_6): Phenylmultiplett bei $\tau = 2,27\text{--}3,25$, SiMe-Singulett $\tau = 9,24$, Integralverh.: 13 : 1 (ber. 13, 3 : 1); kein SiH-Signal.

1-Methoxy-1-methyl-oktaphenylcyclopentasilan (III)

300 mg 1-Chlor-1-methyl-oktaphenylcyclopentasilan werden in einem Zweihalskolben mit Rückflußkühler in 100 ml Benzol vorgelegt und 5 ml MeOH unter Magnetrührung zugetropt. Zur Beschleunigung der Reaktion (Verkochen der entstehenden HCl) wird die Lösung über Nacht unter

Rückfluß gehalten. Nach Abziehen des Lösungsmittels scheitern Kristallisationsversuche aus Cyclohexan. Nach mehrmaligem Aufnehmen in C_6H_{12} und anschließender scharfer Trocknung im Vak. (100 °C, 0,01 Torr, 12 Stdn.) konnte ein amorphes Pulver gewonnen werden, das keinen scharfen Schmelzpunkt zeigt. Die offensichtlich noch nicht völlig reine Substanz ließ sich weder durch Umkristallisieren noch durch Umfällen weiter reinigen. In CCl_4 konnte jedoch ein theoretisches NMR-Spektrum gemessen werden. Das IR-Spektrum zeigt sehr breite Banden und die Aufnahme eines Ra-Spektrums war wegen Fluoreszenz nicht möglich.

NMR-Spektrum: Phenylmultiplett $\tau = 2,65-3,05$, CH_3O $\tau = 6,63$, Methylprotonen $\tau = 9,55$, Integralverh. 13 : 1 : 1 (ber. 13 : 1 : 1).

1,1,2,2-Tetramethyloktaphenylcyclohexasilan (IV)

In einem 2 l-Dreihalskolben werden unter Rühren zu 4,45 g (0,02 Mol) $Si_2Me_4Cl_2$ in 1 l *THF* 0,02 Mol 1,4-Dilithiumoktaphenyltetrasilan im Verlauf einer Stde. zugetropft; dann wird mit H_2SO_4 -saurem Wasser hydrolysiert, mit 750 ml Äther ausgeäthert, 2mal mit reinem Wasser nachgewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Das zurückbleibende Öl löst sich in Aceton; die Lösung scheidet nach 15 Min. einen kristallinen Niederschlag ab. Umkristallisieren aus Aceton ergibt 2,4 g (14,2%) plättchenförmige, weiße Kristalle; Schmp. 338 °C (unkorr.).

$C_{52}H_{52}Si_6$ (845,4). Ber. C 73,87, H 6,20, Si 19,93.

Gef. C 73,35, H 6,32, Si 19,71.

Mol.-Gewicht: 871.

Massenspektrum: $m/e = 844$ ($Si_6Ph_8Me_4$) rel. Int. (40), 709 ($Si_5Ph_7Me_2$) (7), 661 ($Si_5Ph_6Me_4$) (1), 647 ($Si_5Ph_6Me_3$) (10), 632 ($Si_5Ph_6Me_2$) (13), 585 ($Si_5Ph_5Me_4$) (11), 570 ($Si_5Ph_5Me_3$) (12), 555 ($Si_5Ph_5Me_2$) (7), 526 ($Si_4Ph_5Me_2$) (7), 512 (Si_4Ph_5Me) (16), 508 ($Si_5Ph_4Me_4$) (43), 497 (Si_4Ph_5) (8), 465 ($Si_4Ph_4Me_3$) (6), 450 ($Si_4Ph_4Me_2$) (54), 435 (Si_4Ph_4Me) (29), 388 ($Si_4Ph_3Me_3$) (20), 373 ($Si_4Ph_3Me_2$) (26), 259 ($SiPh_3$) (100), 197 ($SiPh_2Me$) (79), 135 ($SiPhMe_2$) (34).

IR-Spektrum (cm^{-1}): 275 m, 318 s, 348 vs, 378 s, 394 vw, 420 m, 428 m, 430 m, 445 w, 455 s, 462 vs, 468 vs, 475 vs, 500 vs, 530 w, 618 w, 640 s, 657 s, 680 vs, 695 vs, 730 vs, 750 sh, 790 vs, 808 s, 835 s, 844 s, 915 w, 925 w, 997 m, 1022 m, 1062 m, 1088 vs.

Raman-Spektrum (cm^{-1}): 169 m, 250 m, 281 m, 324 w, 357 w, 388 w, 402 m, 437 w, 450 w, 465 vw, 483 vw, 510 w, 535 s, 583 vw, 626 m, 650 w, 663 m, 693 s, 745 m, b, 858 w, 926 w, 1015 vs, 1033 s, 1098 s.

NMR-Spektrum (in C_6D_6): 2 Phenylmultipletts bei $\tau = 2,4-2,65$ und $2,85-3,25$, Methylprotonen $\tau = 9,45$, Integralverhältnis 1 : 3,5 (ber. 1 : 3,3).

1,2-Dimethoxy-1,2-dimethyl-3,3,4,4,5,5,6,6-Oktaphenylcyclohexasilan (V a) und (1-Dimethoxy-methylsilyl)-1-methyl-2,2,3,3,4,4,5,5-oktaphenylcyclopentasilan (V b)

Zu 4,60 g $Si_2Me_2Cl_4$ (20 mMol) in 1 l *THF* werden unter kräftigen Rühren bei 20 °C 20 mMol Dilithiumoktaphenyltetrasilan zugetropft. Nach 2 Stdn. ist diese Reaktion beendet, bei weiterem Zusatz bleibt die Farbe der Dilithiumverbindung bestehen. Man tropft nun eine Lösung von

4 g Triäthylamin (40 mMol) in 20 ml Methanol innerhalb von 15 Min. zu und rührt noch 2 Stdn. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird mit etwa 500 ml Benzol bei Siedehitze (Rückflußkühler, Magnetrührer, Tropftrichter) digeriert und nach Abkühlen und Stehen über Nacht 5 g Gemisch aus Si_4Ph_8 , LiCl und $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ abfiltriert. Anschließend wird das Benzol abgezogen, mit Cyclohexan digeriert; nach 2 Tagen filtriert man 4 g Gemisch aus Si_4Ph_8 und $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ ab. Von der verbliebenen Lösung wird wiederum das Cyclohexan abgezogen, der Rückstand in 100 ml Benzol bei 20 °C gelöst und chromatographiert; Merck-Fertigsäule (Art.-Nr. 10402), Größe C, Benzol/n-Heptan/Methanol (48/48/4). So ließ sich das Gemisch aus **V a** und **V b** weitgehend von den übrigen Reaktionsprodukten abtrennen, jedoch nicht auftrennen. Das Massenspektrum zeigt als Molekülmasse die richtige Masse von 876 und sinnvolle Fragmentierungen.

Massenspektrum: $m/e = 876$ ($\text{Si}_6\text{Ph}_8\text{Me}_2\text{O}_2$) rel. Int. (30), 862 ($\text{Si}_6\text{Ph}_8\text{Me}_3\text{O}_2$) (8), 802 ($\text{Si}_5\text{Ph}_8\text{Me}_2\text{O}$) (16), 783 ($\text{Si}_6\text{Ph}_7\text{Me}_4\text{O}$) (10), 694 ($\text{Si}_5\text{Ph}_6\text{Me}_4\text{O}_2$) (8), 515 ($\text{Si}_3\text{Ph}_5\text{Me}_2\text{O}$) (10), 429 ($\text{Si}_6\text{Ph}_3\text{Me}_2$, $\text{Si}_5\text{Ph}_3\text{H}_2$) (38), 394 (Si_3Ph_4 , $\text{Si}_2\text{Ph}_4\text{MeO}$, $\text{Si}_2\text{Ph}_4\text{Me}_2$) (14), 351 ($\text{Si}_3\text{Ph}_3\text{O}_2$) (40), 259 (SiPh_3) (80), 217 (14), 213 (SiPh_2OMe) (28), 197 (SiPh_2Me , SiPh_2O) (100), 182 (SiPh_2) (42), 166 ($\text{SiPhMe}_2\text{O}_2$) (24), 154 (Ph_2) (22), 149 (Si_2PhO) (60), 105 (SiPh) (50).

NMR (in C_6D_6): Phenylprotonen (Multiplett) $\tau = 2\text{--}3,3$, Si-Methoxy-Protonen (Singulett) $\tau = 6,63$, Si-Methyl-Protonen (Singulett) $\tau = 9,40$; 9,65; 9,85, Integralverhältnis 7 : 1 : 1.

Der τ -Wert der Methoxy-Gruppen ist für beide Strukturisomeren erwartungsgemäß gleich. Die Zuordnung der Si-Methylprotonen ist nach zwei Überlegungen übereinstimmend. Die Protonen der Methylgruppe am Ringsilicium von **V a** sind am stärksten abgeschirmt und kommen daher bei relativ stärkstem Feld zur Resonanz ($\tau = 9,85$).

Die Methylprotonen in **V b** nehmen eine Mittelstellung ($\tau = 9,65$) ein und an der Methylgruppe am exocyclischen Si von **V a** ist die Abschirmung am schwächsten und der kleinste τ -Wert zu erwarten ($\tau = 9,40$). Aus dem NMR-Spektrum ergeben sich annähernd gleiche Gehalte der beiden Isomeren im Gemisch.

Versuch der Darstellung eines C-haltigen Heterocyclus mit CCl_4 und CH_2Cl_2

Zu 3,1 g CCl_4 (10 mMol) in 1 l *THF* wurden aus einem Tropftrichter langsam unter guter Rührung (KGP-Rührer) 20 mMol Dilithium-okta-phenyltetrasilan zugegeben. Dabei blieb die Farbe der Li-Silylverbindung von Anfang an bestehen. Nach zwei Tagen Erhitzen unter Rückfluß konnte beim Aufarbeiten der braunen Lösung kein LiCl gefunden werden. Der ausgefallene weiße pulverige Niederschlag bestand aus Si_4Ph_8 und nicht identifizierten Polymeren. Neben Si_4Ph_8 und $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ konnte keine einheitliche Substanz isoliert werden. Analog wurde Äthylenchlorid an Stelle von CCl_4 eingesetzt, wobei sich ebenfalls keine Reaktion zeigte. Dagegen ergab sich mit 2,2-Dichlorpropan (2,26 g = 20 mMol), Dichlormethyl-methyläther (2,3 g = 20 mMol) und Thiophosgen (2,3 g = 20 mMol) wohl eine Reaktion und Bildung von LiCl, bei der liquidchromatographischen Aufarbeitung zeigten sich jedoch viele Reaktionsprodukte, die in präp. Mengen nicht isoliert werden konnten. Die Massenspektren ergaben keine Hinweise für das Auftreten der gewünschten Reaktionsprodukte. Ledig-

lich aus der Reaktion mit Thiophosgen zeigte das Reaktionsprodukt geringe Mengen von Massen an, die der gesuchten Verbindung entsprechen können, eine Isolierung gelang jedoch auch hierbei nicht.

1,1,2,2,3,3,4,4-Oktaphenyl-1,2,3,4-tetrasilatetralin (VI)

Zu 2,94 g *o*-Dichlorbenzol in 1 l *THF* wurden langsam 20 mMol 1,4-Dilithiumoktaphenyltetrasilan zugetropft. Am Anfang ist langsame Entfärbung zu beobachten. Mit wachsender Menge der Li-Silylverbindung bleibt eine rotbraune, langsam in schmutziggelblich übergehende Farbe bestehen. Nach 24 Stdn. Rühren wird das Lösungsmittel abgezogen, der dunkelbraune Rückstand in heißem Benzol aufgenommen und nach 2 Tagen LiCl und 4,2 g Si_4Ph_8 abfiltriert. Durch Abziehen von Benzol und Aufnehmen in heißem Cyclohexan lassen sich nach zwei Tagen knapp 3 g $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ mit wenig Si_4Ph_8 isolieren. Bei weiteren Kristallisationsversuchen fallen nur mehr geringe Mengen $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ aus. Nach Abziehen des Lösungsmittels lassen sich in langwierigen Sublimationsversuchen 1,7 g hellgelber Substanz isolieren. (Langwierig deswegen, weil drei Tage lang sich immer wieder eine honigartige Masse am Kühlfinger niederschlägt und erst dann fast weißer, kristalliner Stoff.) Sowohl aus dem Sublimat als auch aus dem Sublimationssumpf werden mittels *LC* insgesamt 490 mg kristalline, weiße Substanz gewonnen. Ausb. 3% der Th., Schmp. 182–184 °C (unkorr.).

$\text{C}_{54}\text{H}_{44}\text{Si}_4$. Ber. C 80,54, H 5,50, Si 13,95.
Gef. C 80,34, H 5,74, Si 13,87.

IR-Spektrum (cm^{-1}): 298 s, 322 w, 338 s, 382 s, 393 w, 403 m, 417 m, 427 m, 432 m, 448 m, 457 s, 467 s, 477 s, 491 s, 500 s, 507 m, 541 s, 560 s, 618 w, 655 m, 680 m, 700 vs, 731 vs, 738 vs, 810 s, 850 w, 915 w, 994 m, 1020 m, 1040 w, 1055 vw, 1095 vs.

Raman-Spektrum (cm^{-1}): 183 s, 196 s, 218 s, 238 s, 247 sh, 253 m, 266 m, 304 w, 344 w, 396 w, 453 w, 548 m, 567 s, 624 s, 659 w, 694 w, 745 w, 803 vw, 922 vw, 1000 vs, 1033 vs, 1102 s.

NMR-Spektrum (in C_6D_6): Phenylmultiplett, keine weiteren Signale.

Umsetzung von m-Dichlorbenzol mit 1,4-Dilithiumoktaphenyltetrasilan

Dieser Versuch wurde völlig analog durchgeführt. Außer LiCl, Si_4Ph_8 und $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ konnte trotz sorgfältiger Trennversuche mittels *HPLC* keine Substanz rein isoliert und identifiziert werden. Es entsteht viel polymeres Material.

Literatur

- E. Hengge*, Österr. Chemie-Z. **78**, 2, 20 (1977); Top. Curr. Chem. **51**, 1 (1974).
- H. Gilman* und *G. L. Schwebke*, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 2693 (1964); J. organomet. Chem. **3**, 382 (1965).
- E. Hengge* und *U. Brychcy*, Mh. Chem. **97**, 84 (1966).
- E. Hengge* und *D. Wolfer*, Angew. Chem. **85**, 304 (1973).
- E. Hengge* und *D. Wolfer*, J. organomet. Chem. **66**, 413 (1974).
- M. F. Lemansky* und *E. P. Schramm*, Inorg. Chem. **15**, 1489 (1976).

- ⁷ *H. Gilman, D. J. Peterson, A. W. J. Jarvie und H. J. S. Winkler*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2076 (1960).
- ⁸ *E. Hengge und G. Kollmann*, J. organomet. Chem. **92**, C 43 (1975).
- ⁹ *M. Baudler und D. Koch*, Z. anorg. allg. Chem. **425**, 227 (1976).
- ¹⁰ Privatmittl. *L. Párkányi*.
- ¹¹ *E. Hengge und H. Marketz*, Mh. Chem. **101**, 528 (1970).
- ¹² Siehe jedoch *H. Gilman und S. Inoue*, Chem. and Ind. **1964**, 74.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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