

## Ringerweiterungsreaktionen zu Isocyclosilanen mit Silicium-Seitenketten

Von

**E. Hengge und G. Kollmann**

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Graz, Österreich

(Eingegangen am 7. Juli 1977)

### *Ringextension Reactions to Isocyclosilanes With Silicon Side Chains*

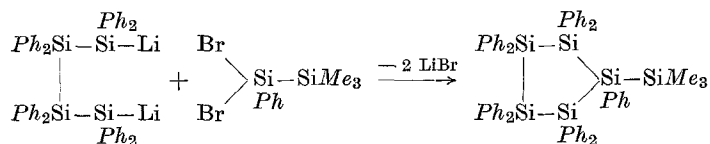
Cyclization reactions between open-chain  $\alpha,\omega$ -dilithio-polysilanes, obtained by cleavage of cyclopolysilanes with lithium, and 1,1-bifunctional halodisilanes led to two unknown isocyclosilanes containing exocyclic Si—Si bonds. The new compounds were characterized by NMR, IR, Raman and mass spectroscopy.

Unser Arbeitskreis bemüht sich seit längerer Zeit, die Grundlagenforschung an Verbindungen mit direkter Si—Si-Bindung voranzutreiben, wobei unser besonderes Interesse der Darstellung und schwingungsspektroskopischen Untersuchung von Cyclosilanen gilt. Dabei konnte eine Vielzahl neuer Verbindungen sowohl durch Substitutionsreaktionen an bereits bekannten Silicium-Ringgerüsten<sup>1</sup> als auch durch Ringerweiterungsreaktionen zu Iso- und Heterocyclen dargestellt werden<sup>2, 3, 4</sup>. Es erschien nun interessant, auch Cyclosilane mit Siliciumseitenketten näher zu untersuchen, da über Verbindungen dieser Art nur sehr wenig bekannt ist. So existierten bisher nur einige Arbeiten aus der Arbeitsgruppe *Kumada*<sup>5, 6, 7</sup>, die  $AlCl_3$ -katalysierte Gerüstumwandlungen an permethylierten Cyclopolysilanen zum Inhalt haben, in denen experimentelle Angaben zum Teil, spektroskopische Untersuchungen jedoch völlig fehlen. Da derartige Umlagerungsreaktionen nur bei Methylcyclosilanen, die einer weiteren Veränderung durch Substituentenaustausch kaum zugänglich sind, nicht aber bei leicht substituierbaren Phenylcyclosilanen möglich sind, sollte versucht werden, teilphenylierte Cyclopolysilane mit exocyclischen Si—Si-Bindungen gezielt über einen Ringschlußmechanismus in direkter Reaktion darzustellen und spektroskopisch zu charakterisieren.

Dafür bietet sich als ein Synthesebaustein die aus dem perphenylierten  $\text{Si}_4$ -Ring, Oktaphenylcyclotetrasilan, durch Lithiumspaltung leicht zugängliche  $\alpha, \omega$ -difunktionelle Kette 1,4-Dilithiumoktaphenyltetrasilan an, die bereits zur Synthese einer Reihe von Siliciumiso- und -heterocyclen eingesetzt wurde<sup>2, 3, 4, 8</sup>.

Als zweiter Baustein wurde nun ein Disilan benötigt, das an einem Siliciumatom zwei Halogenatome besitzen sollte, um auf analoge Weise zu einem Siliciumfünfering zu gelangen. Das nach der Cyclisierung außerhalb des Ringes befindliche Siliciumatom sollte, um die NMR- und schwingungsspektroskopische Charakterisierung der entstandenen Verbindung zu erleichtern, drei Methylgruppen tragen. Wasserstoffsubstituenten wären zu reaktiv, und Phenylgruppen würden zu starken Verkopplungseffekten in den Schwingungsspektren, sowie zu mangelnder Deutlichkeit im NMR-Spektrum führen. Ein prinzipiell diesen Anforderungen entsprechendes Disilan, nämlich 1,1-Dijod-2,2,2-trimethyl-1-phenyldisilan, das vor einiger Zeit an unserem Institut erstmals dargestellt worden war<sup>9</sup>, erschien wegen der bekannt starken Ummetalisierungstendenz der Jodsubstituenten mit Lithium in cyclischen Äthern und der ausgezeichneten Löslichkeit des gebildeten Lithiumjodids in diesen Lösungsmitteln nicht zielführend. Besser geeignet erschien das entsprechende Bromderivat, das bis dahin nicht bekannt war und erst synthetisiert werden mußte<sup>10</sup>.

Aus der Umsetzung von 1,4-Dilithiumoktaphenyltetrasilan mit 1,1-Dibrom-2,2,2-trimethyl-1-phenyldisilan war in Analogie zu den Ringschlußreaktionen mit difunktionellen Halogenmonosilanen nach:

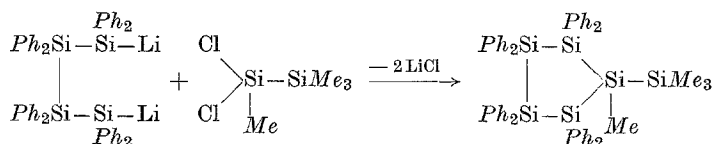


die Bildung eines Cyclosilans mit einer Silicium-Seitenkette, Trimethylsilylmonophenylcyclopentasilan, zu erwarten. Dieses neue Isocyclosilan wäre spektroskopisch sehr interessant, weil es sich von dem lang bekannten Dekaphenylcyclopentasilan nur in der Weise unterscheidet, daß von den zehn Phenylgruppen eine durch eine Trimethylsilylgruppe ersetzt ist, so daß das Schwingungsverhalten dieser exocyclischen Si—Si-Bindung studiert werden könnte.

Im Gegensatz zu diesen Überlegungen führte die Reaktion, die in Tetrahydrofuran unter Ringschlußbedingungen durchgeführt wurde, trotz vielfältiger Variation der Reaktionsparameter statt zu der erwarteten Verbindung stets zum perphenylierten Vierer- bzw. Fünfering und zu unidentifizierten, wahrscheinlich polymeren Produkten mit

IR-Banden im Si—O—C-Bereich um  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Für diese Tatsache dürften verschiedene Gründe verantwortlich sein. So dürften die sauerstoffhaltigen Produkte eine Aussage von *Carberry* und *West*<sup>11</sup> bestätigen, daß Bromsilane mit *THF* reagieren können. Als weitere Möglichkeit für das Scheitern des Ringschlusses muß ein sterischer Effekt der Phenylgruppe am halogensubstituierten Siliciumatom in Betracht gezogen werden.

Zur Erhöhung der Erfolgswahrscheinlichkeit war daher eine Substanz zu suchen, deren Halogensubstituenten nicht mit *THF* reagieren sollten, und bei der sterische Hinderungen weitgehend ausgeschlossen werden konnten. Durch Ersatz der Brom- durch Chloratome, die nach *Carberry* und *West*<sup>11</sup> mit *THF* keinerlei Reaktion zeigen, und der Phenyl- durch eine Methylgruppe, die ja wesentlich kleiner ist, kamen wir zu der Modellschubstanz 1,1-Dichlor-1,2,2,2-tetramethyldisilan. Diese Verbindung war erstmals von *Urry et al.*<sup>12</sup> durch Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)quecksilber mit Methyldichlorsilan im Bombenrohr dargestellt worden, ist inzwischen aber durch Reaktion von 1,2,2,2-Tetramethyl-1,1-diphenyldisilan mit Chlorwasserstoff bequem und leicht zugänglich<sup>10</sup>. Bei der Umsetzung dieses 1,1-Dichlordisilans mit 1,4-Dilithiumoktaphenyltetrasilan war nach:

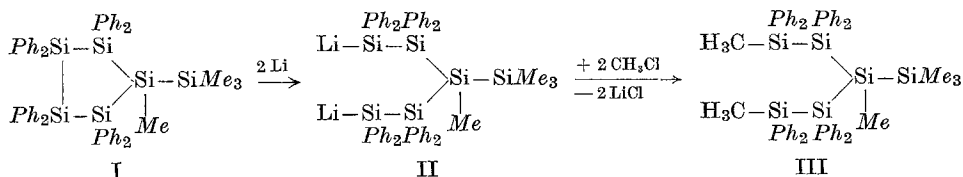


die Bildung von 1-Methyl-1-trimethyloktaphenylcyclopentasilan (I) zu erwarten. Für diese Reaktion wurde das bisher übliche Verfahren für Ringschlußreaktionen etwas modifiziert, da sich gezeigt hatte, daß bei Einsatz von äquimolaren Mengen der Reaktionspartner stets weniger Silyllithiumverbindung verbraucht wurde als erwartet, wodurch gegen Ende der Umsetzungen die Farbe der Dilithiumverbindung bestehen blieb. Nun ist bekannt, daß Organosilyllithiumverbindungen z. B. Dekaphenylcyclopentasilan zu spalten vermögen<sup>13</sup>. Außerdem bildet überschüssiges 1,4-Dilithiumoktaphenyltetrasilan in einer Eliminierungsreaktion teilweise bei der weiteren Aufarbeitung störendes Oktaphenylcyclo-tetrasilan zurück, eine Tendenz, die für diese Ringschlußreaktionen charakteristisch zu sein scheint. Obwohl die räumliche Struktur der Dilithiumverbindung noch unbekannt ist, weisen Untersuchungen von *Baudler*<sup>14</sup> und *Parkanyi*<sup>15</sup> auf eine gekrümmte Struktur der Dilithiumkette hin, bei der sich die Lithiumatome sehr nahe stehen dürften, wodurch diese Rückbildungstendenzen zum Vierring erklärlich werden. Um solche Nebenreaktionen von vornherein möglichst zurückzudrängen, wurde darauf geachtet, daß das Halogensilan während der Umsetzung

stets im Überschuß vorhanden war. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergab tatsächlich die gewünschte Verbindung in 20% Rohausbeute<sup>16</sup>, womit erstmals ein überwiegend phenylsubstituiertes Cyclosilan mit einer Siliciumseitenkette über eine gezielte Ringschlußreaktion dargestellt wurde.

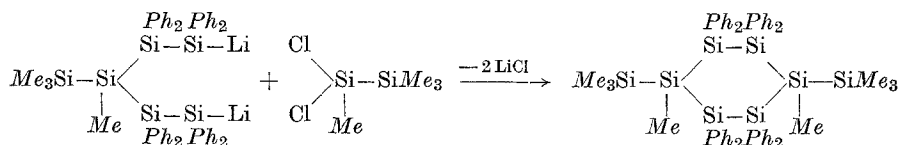
Da eine der signifikantesten Reaktionen der Phenylisocyclosilane die Spaltung des Ringes mit Alkalimetallen darstellt, wobei die entsprechenden  $\alpha,\omega$ -substituierten Ketten entstehen<sup>17, 18</sup>, sollte die Reaktivität des neuen Cyclosilans mit einer exocyclischen Si—Si-Bindung sowie einer Methylgruppe an einem Ringatom gegenüber Lithium untersucht werden. Dabei schien zum einen die Frage interessant, ob der Ring selbst leichter oder schwerer als Dekaphenylcyclopentasilan gespalten werden bzw. wo diese Spaltung eintreten würde; zum anderen, ob bei den relativ milden Ringöffnungsbedingungen mit Lithium die exocyclische Si—Si-Bindung ebenfalls angegriffen werden würde, da ja generell Methylsubstitution den Angriff von Alkalimetallen am Silicium erschwert.

Zur Klärung dieser Frage wurde 1-Methyl-1-trimethylsilyloktaphenylcyclopentasilan (I) mit Lithium in *THF* umgesetzt, wobei es tatsächlich unter Erhalt der exocyclischen Bindung zu einer Öffnung der Bindung zwischen zwei phenylsubstituierten Ringatomen und somit zur Bildung der entsprechenden  $\alpha,\omega$ -Dilithiumketten (II) kommt, auf deren Isolierung verzichtet wurde. Die auffallend bevorzugte Spaltung der phenylsubstituierten SiSi-Bindung in 3,4-Stellung könnte sich aus der Tatsache erklären, daß phenylsubstituierte SiSi-Bindungen generell wesentlich leichter spaltbar sind als methylsubstituierte. Dies ist aus der Disilanchemie gut bekannt. Die Bindung in 3,4-Stellung ist am weitesten von den Si-Methylbindungen entfernt und offensichtlich daher auch relativ im Vergleich zu den anderen SiSi-Bindungen besonders leicht spaltbar. Zusätzlich könnten auch sterische Gründe maßgebend sein. Ihre Umsetzung mit Chlormethan führt zum 1,3,5-Trimethyl-3-trimethylsilyloktaphenylpentasilan (III), womit der erste Vertreter eines verzweigten kettenförmigen Isopolysilans, der durch definierte Spaltung eines Cyclosilans erhalten wurde, synthetisiert werden konnte<sup>16</sup>:



Derartige gezielte Spaltungen von Si-Ringen mit Si-Seitenketten zeigen eine weitere neue Möglichkeit zur Darstellung verzweigter kettenfö-

miger Silane auf. Daneben bietet sich die bei der Spaltung von I mit Lithium entstehende Verbindung 1,5-Dilithium-3-methyl-3-trimethylsilyloktaphenylpentasilan (II) geradezu für eine abermalige Umsetzung mit 1,1-Dichlor-1,2,2,2-tetramethyldisilan an, wobei nach:



ein Sechsering mit zwei exocyclischen Si—Si-Bindungen, 1,4-Dimethyl-1,4-bis(trimethylsilyl)octaphenylcyclohexasilan (IV) zu erwarten war. Diese Verbindung konnte auch tatsächlich unter den wie bei der Darstellung von I angewendeten Ringschlußbedingungen, wenn auch in geringer Ausbeute, erhalten werden, womit erstmals die Synthese eines Cyclohexasilans mit zwei Si-Seitenketten gelungen ist.

### Diskussion der Schwingungsspektren

Von den neu synthetisierten Verbindungen I, III und IV wurden IR- und Ramanspektren vermessen (Tab. 1). Die Schwingungsspektren phenylsubstituierter Cyclosilane sind wie die aller Phenylsilane im Bereich oberhalb  $1100\text{ cm}^{-1}$  von den lagekonstanten Linien der Phenylgruppe geprägt. Da die inneren Schwingungen des Phenylkerns vom Restmolekül praktisch nicht beeinflusst werden, ist dieser Bereich zur Strukturklärung ohne nennenswerte Aussagekraft.

Im längerwelligen Teil des Spektrums kommt es dagegen zu ausgeprägten Kopplungseffekten, die vielfach zu Frequenzverschiebungen anderer Schwingungen im Molekül Anlaß geben. Das hat seinen Grund darin, daß gewisse Bewegungsformen der Phenylgruppe andere Molekülteile zum Mitschwingen anregen, was insbesondere bei Polysilanen zu einem kopplungsbedingten Anstieg der Si—Si-Valenzschwingungen auf über  $500\text{ cm}^{-1}$  führt, womit diese deutlich über jenen der entsprechenden methylierten Derivate liegen. Isocyclische Ringe verhalten sich hierbei ähnlich wie lineare Ketten. So wird die starke Ramanlinie bei  $517\text{ cm}^{-1}$  im  $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$  als Si-Ringpulsationsschwingung angesehen<sup>19</sup>.

Bei der Diskussion der Schwingungsspektren von  $\text{Si}_6\text{Ph}_8\text{Me}_4$  (I) wird man naturgemäß Vergleiche mit Decaphenylcyclopentasilan anstellen. Obwohl  $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$  mit großer Wahrscheinlichkeit nicht planar gebaut ist und somit maximal  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie besitzt (bei symmetrischer Anordnung der Phenylgruppen), ist diese Störung doch relativ gering und erlaubt noch die Klassifizierung von Si-Fünferingsystemen mittels  $\text{D}_{5h}$ -Symmetrie. Näherungsweise kann man daher die intensitätsstärkste

Tabelle 1

Si <sub>6</sub> Ph <sub>3</sub> Me <sub>4</sub> (I)		Si <sub>6</sub> Ph <sub>3</sub> Me <sub>5</sub> (III)		Si <sub>8</sub> Ph <sub>3</sub> Me <sub>8</sub> (IV)	
IR	Zuordnung	IR	Zuordnung	IR	Zuordnung
171 s	<i>t</i>	245 s	δ <sub>s</sub> SiMe <sub>3</sub>	300 s	} <i>t, t'</i>
200 s	δ <sub>s</sub> SiC <sub>3</sub>	270 m, sh	<i>u</i>	335 m	
239 vs	δ <sub>as</sub> SiC <sub>3</sub>	308 s	} <i>t, t'</i>	340 sh	} <i>t, t'</i>
268 m	} <i>u</i>	336 w		} <i>t, t'</i>	
285 sh		} <i>t'</i>	350 w		} <i>t, t'</i>
338 m	} <i>u</i>		404 m	} <i>t, t'</i>	
374 w		} <i>u</i>	} <i>u</i>		} <i>t, t'</i>
389 m	} <i>u</i>			} <i>u</i>	
415 s		} <i>u</i>	} <i>u</i>		} <i>t, t'</i>
425 w	} <i>u</i>			} <i>u</i>	
442 s		} <i>u</i>	} <i>u</i>		} <i>t, t'</i>
452 sh	} <i>u</i>			} <i>u</i>	
471 s		} <i>u</i>	} <i>u</i>		} <i>t, t'</i>
480 s	} <i>u</i>			} <i>u</i>	
504 s		} <i>u</i>	} <i>u</i>		} <i>t, t'</i>
515 vs	} <i>u</i>			} <i>u</i>	
530 s		} <i>u</i>	} <i>u</i>		} <i>t, t'</i>
623 vs	} <i>u</i>			} <i>u</i>	
658 sh		} <i>u</i>	} <i>u</i>		} <i>t, t'</i>
661 s	} <i>u</i>			} <i>u</i>	
687 s		} <i>u</i>	} <i>u</i>		} <i>t, t'</i>
700 sh	} <i>u</i>			} <i>u</i>	
697 vs		} <i>u</i>	} <i>u</i>		} <i>t, t'</i>
733 vs	} <i>u</i>			} <i>u</i>	



Ramanlinie im Si—Si-Bereich einer „Ringpulsationsschwingung“ zuzuordnen.

In I sollte die exocyclische Si—Si-Schwingung deutlich tiefer liegen als jene des Ringgerüsts, da sie durch die relativ weit entfernten Phenylgruppen kaum beeinflusst wird. Ein Vergleich mit den Daten verschiedener methylierter Si-Verbindungen<sup>20</sup> zeigt, daß die Linie bei  $392\text{ cm}^{-1}$  (Ra) mit hoher Wahrscheinlichkeit  $\text{SiSi}_{\text{exocycl}}$  entspricht. In diesem Bereich liegen auch die partiell verkoppelten  $y$ - und  $t'$ -Schwingungen der Phenylgruppen<sup>23</sup>, die in den Ringen stets in mehreren Komponenten auftreten. Die „totalsymmetrische“ SiC-Schwingung ( $t$ ) dürfte nach Höfler<sup>21</sup> der starken Ramanlinie bei  $171\text{ cm}^{-1}$  zuzuordnen sein.

Die SiSi-Schwingungen des Ringgerüsts sind auf Grund ihrer Raman-Intensitäten bei  $515$  und  $530\text{ cm}^{-1}$  leicht aufzufinden; ihre Lage unterscheidet sich kaum von der in  $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$  und  $\text{Si}_5\text{Ph}_8\text{Me}_2$ <sup>19, 22</sup> (Tab. 2).

Tabelle 2. SiSi-Valenzschwingungen

$\text{Si}_6\text{Ph}_8\text{Me}_4$ (I)		$\text{Si}_5\text{Ph}_8\text{Me}_2$ <sup>22</sup>		$\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ <sup>19</sup>	
Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR
515 vs		500 w		517 s	
	525 m		525 w		532 vw
530 s		533 s		532 sh	

Darüber hinaus liegen die SiC( $Me$ )-Valenzschwingungen der Trimethylsilylgruppe ( $623, 700\text{ cm}^{-1}$ ) und jene der Methylgruppen am Ring ( $66\text{ cm}^{-1}$ , zum Vergleich  $653\text{ cm}^{-1}$  im  $\text{Si}_5\text{Ph}_8\text{Me}_2$ ). Nach oben hin folgen außer den beiden substituentenabhängigen Phenylschwingungen  $q$  und  $r$  nur noch die lagekonstanten Linien der Phenyl- und Methylgruppen.

Allgemein kann der langwellige Bereich größerer phenylierter Systeme wegen der starken Verkopplung der Gerüstdeformationsschwingungen mit den substituentenabhängigen Phenylschwingungen  $u$ ,  $x$  und  $t$  nur sehr summarisch behandelt werden.

Die Schwingungsspektren von  $\text{Si}_6\text{Ph}_8\text{Me}_6$  im Bereich unter  $900\text{ cm}^{-1}$  und ihre vermutliche Zuordnung zeigt Tab. 1. Für kettenförmige Silane sollte auf Grund ihrer Symmetrie das Alternativverbot nicht mehr gelten. Tatsächlich beobachtet man alle Si—Si-Schwingungen sowohl im Raman- als auch im IR-Spektrum. Die beiden starken Ramanlinien bei  $520$  und  $539\text{ cm}^{-1}$  treten schwach auch im IR bei  $512$  und  $533\text{ cm}^{-1}$  auf und können den beiden symmetrischen Valenzschwingungen der Kette zugeordnet werden, während statt der erwarteten zwei asymmetrischen Valenzschwingungen nur eine bei  $500\text{ cm}^{-1}$  (Ra) gefunden wird, die im IR offenbar von einer starken  $y$ -Absorption bei  $497\text{ cm}^{-1}$



überlagert ist. Die Valenzschwingungsbande der Seitenkette liegt mit  $404\text{ cm}^{-1}$  (Ra) bzw.  $400\text{ cm}^{-1}$  (IR) etwas höher als im Cyclosilan  $\text{Si}_6\text{Ph}_8\text{Me}_4$ .

Bei der Diskussion der Schwingungsspektren von  $\text{Si}_8\text{Ph}_8\text{Me}_8$  kann ein Vergleich mit  $\text{Si}_6\text{Ph}_{12}$ <sup>19</sup> die Zuordnung der einzelnen Banden wesentlich erleichtern. Die „totalsymmetrische Ringpulsationsschwingung“ liegt mit  $529\text{ cm}^{-1}$  (Ra) praktisch gleich wie in  $\text{Si}_6\text{Ph}_{12}$  ( $532\text{ cm}^{-1}$ ). Auch weisen beide Verbindungen noch eine zweite Raman-Linie im Bereich der mit Phenylschwingungen gekoppelten Si—Si-Frequenzen bei  $500\text{ cm}^{-1}$  auf. Im IR dürfte eine dritte Si—Si-Schwingung von den beiden starken  $\gamma$ -Banden bei  $500$  und  $490\text{ cm}^{-1}$  verdeckt sein. Es ergibt sich somit für das  $\text{Si}_6$ -Ringgerüst von  $\text{Si}_8\text{Ph}_8\text{Me}_8$  ein dem  $\text{Si}_6\text{Ph}_{12}$  sehr ähnliches Schwingungsbild.

Im Bereich oberhalb  $550\text{ cm}^{-1}$  liegen nur lagekonstante Schwingungen der Phenyl-, Methyl- und Trimethylsilylgruppe, deren Zuordnung aus Tab. 1 klar hervorgeht.

Im langwelligen Spektralbereich unter  $500\text{ cm}^{-1}$  sind die erhaltenen Ramanspektren unvollständig, da trotz mehrerer Versuche, die Substanz zu reinigen, starke Fluoreszenz auftrat, wodurch die Qualität des Spektrums stark vermindert ist. Es wäre denkbar, die mittelstarke Linie bei  $425\text{ cm}^{-1}$  (IR:  $422\text{ cm}^{-1}$ ) der exocyclischen Si—Si-Schwingung zuzuordnen, die damit etwas höher als im entsprechenden Fünfring läge. Ihre Intensität im IR würde auf eine Überlagerung durch eine  $t$ - bzw.  $t'$ -Schwingung hindeuten. Dies bleibt jedoch unbewiesen, solange keine ausführliche Normalkoordinatenanalyse der stark verkoppelten Schwingungen vorliegt.

## Experimenteller Teil

### Arbeitstechnik

Wegen der teilweisen extremen Sauerstoff- und Hydrolyseempfindlichkeit der meisten Substanzen war in der Regel ein Arbeiten unter Inertgasatmosphäre erforderlich. Als Schutzgas diente hauptsächlich  $\text{N}_2$ , bei allen Arbeiten mit Li wurde jedoch wegen der sonst rasch erfolgenden Inaktivierung der Metalloberfläche durch Lithiumnitridbildung Argon verwendet. Die Gase wurden zur Befreiung vom Restsauerstoff über einen BTS-Katalysator (BASF) bei  $130^\circ\text{C}$  und anschließend durch einen Phosphor-pentoxid-Turm geleitet.

Zur Aufbewahrung von Ausgangssubstanzen und Reaktionsprodukten, soweit sie sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlich waren, wurden Schliffkolben mit seitlich angesetztem Dreiweghahn (zur Spülung des Kübens mit Schutzgas) verwendet. Die Entnahme aus diesen erfolgte entweder direkt über angesetzte Krümmer oder, bei kleinen Flüssigkeitsmengen, mit Hilfe von Ganzglas-Injektionsspritzen oder Kolbenpipetten. Arbeitsoperationen, wie die Präparation für IR- oder Raman-Aufnahmen, wurden in stickstoffgefüllten durchsichtigen Kunststoffsäcken mit angeschweißten Handschuhen („glove bags“) vorgenommen.

Die sorgfältige Reinigung und Absolutierung der verwendeten Lösungsmittel war Voraussetzung für alle Umsetzungen und erfolgte nach den üblichen Methoden. Im allgemeinen wurden die Lösungsmittel über Trockenmittel aufbewahrt und direkt unter Inertgas in die Reaktionskolben destilliert.

Die Schwingungsspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-IR-Spektrometer bzw. mit einem Spex-Ramalog die NMR-Spektren mit einem Jeol H-60 vermessen. Die Massenspektren wurden dankenswerterweise vom Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr angefertigt.

### 1-Methyl-1-trimethylsilyloctaphenylcyclopentasilan (I)

In einem 21-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, 500 ml Tropftrichter und Überglucker mit Inertgaszuleitung wurden 4,3 g (0,023 Mol, 20% Überschuß), 1,1-Dichlor-1,2,2,2-tetramethylidisilan in 1000 ml *THF* vorgelegt und unter starkem Rühren bei Raumtemp. 14,1 g (0,019 Mol) 1,4-Dilithiumoktaphenyltetrasilan in 100 ml *THF* so langsam zugetropft, daß die Farbe der Silylverbindung nur kurz an der Eintropfstelle zu sehen war. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Lösung sauer hydrolysiert, ausgeäthert, die org. Phase mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der zähe ölige Rückstand wurde in Essigester aufgenommen und die Lösung mit *EtOH* versetzt. Nach drei Wochen wurde der gebildete Niederschlag (3,2 g, 20% Rohausb.) abfiltriert und 2mal aus Cyclohexan/*EtOH* umkristallisiert, wobei ein Kristallisationsvorgang mehrere Wochen dauerte und es zu großem Substanzverlust kam. Schließlich konnten 0,8 g (0,95 mMol = 5% Ausb.) weißes kristallines 1-Methyl-1-trimethylsilyloctaphenylcyclopentasilan erhalten werden, Schmp. 357—360 °C.

Die Identifizierung erfolgt durch:

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ : Phenylmultipllett bei  $\tau = 2,55\text{—}3,55$  ppm. Als Signale der Methylprotonen finden sich ein Singulett bei  $\tau = 9,88$  ppm *MeSi* (Ring) und ein Singulett bei  $\tau = 10,00$  ppm *MeSi* (Seitenkette). Das Integrationsverhältnis *Ph* : *Me*<sub>Ring</sub> : *Me*<sub>exocycl.</sub> beträgt 14 : 1 : 3,1 (ber. 13,33 : 1 : 3).

*Molekulargewicht* (osmometrisch): 851 (ber. 845,51).

*IR- und Ramanspektrum*: siehe Tab. 1.

*Massenspektrum*: (70 eV) (Masse, vermutlich Formel, rel. Intensität): 844 ( $\text{Si}_6\text{Ph}_8\text{Me}_4^+$ ) 8, 709 ( $\text{Si}_5\text{Ph}_7\text{Me}_2^+$ ) 2, 694 ( $\text{Si}_5\text{Ph}_7\text{Me}^+$ ) 3, 647 ( $\text{Si}_5\text{Ph}_6\text{Me}_3^+$ ) 4, 632 ( $\text{Si}_5\text{Ph}_6\text{Me}_2^+$ ) 3, 617 ( $\text{Si}_5\text{Ph}_6\text{Me}^+$ ) 3, 585 ( $\text{Si}_5\text{Ph}_5\text{Me}_4^+$ ) 5, 570 ( $\text{Si}_5\text{Ph}_5\text{Me}_3^+$ ) 5, 527 ( $\text{Si}_4\text{Ph}_5\text{Me}_2^+$ ) 5, 512 ( $\text{Si}_4\text{Ph}_5\text{Me}^+$ ) 28, 497 ( $\text{Si}_4\text{Ph}_5^+$ ) 9, 465 ( $\text{Si}_4\text{Ph}_4\text{Me}_3^+$ ) 9, 450 ( $\text{Si}_4\text{Ph}_4\text{Me}_2^+$ ) 37, 435 ( $\text{Si}_4\text{Ph}_4\text{Me}^+$ ) 24, 403 ( $\text{Si}_4\text{Ph}_3\text{Me}_4^+$ ) 14, 388 ( $\text{Si}_4\text{Ph}_3\text{Me}_3^+$ ) 23, 373 ( $\text{Si}_4\text{Ph}_3\text{Me}_2^+$ ) 17, 343 ( $\text{Si}_4\text{Ph}_3$ ) 15, 330 ( $\text{Si}_3\text{Ph}_3\text{Me}^+$ ) 14, 259 ( $\text{SiPh}_3^+$ ) 100, 240 ( $\text{Si}_2\text{Ph}_2\text{Me}_2^+$ ) 17, 343 ( $\text{Si}_4\text{Ph}_3$ ) 15, 330 ( $\text{Si}_3\text{Ph}_3\text{Me}^+$ ) 14, 259 ( $\text{SiPh}_3^+$ ) 100, 240 ( $\text{Si}_2\text{Ph}_2\text{Me}_2^+$ ) 17, 225 ( $\text{Si}_2\text{Ph}_2\text{Me}^+$ ) 11, 197 ( $\text{SiPh}_2\text{Me}^+$ ) 66, 182 ( $\text{SiPh}_2^+$ ) 20, 135 ( $\text{SiPhMe}_2^+$ ) 53, 120 ( $\text{SiPhMe}^+$ ) 9, 105 ( $\text{SiPh}^+$ ) 24, 73 ( $\text{SiMe}_3^+$ ) 14.

Der Peak mit der Masse 844 entspricht dem Molekülion  $\text{Si}_6\text{Ph}_8\text{Me}_4$ . Die darüber hinaus auftretenden Massen 845—849 sind auf die natürliche Isotopenzusammensetzung zurückzuführen. Anschließend sind die aus den Isotopenverhältnissen ( $^{28}\text{Si} = 92,21\%$ ,  $^{29}\text{Si} = 4,70\%$ ,  $^{30}\text{Si} = 3,09\%$ ,

$^{12}\text{C} = 98,89\%$ ,  $^{13}\text{C} = 1,11\%$  und  $^1\text{H} = 99,985\%$ ;  $^2\text{H}$  ist vernachlässigbar klein) berechneten  $\text{Si}_6\text{C}_{52}\text{H}_{52}^+$ -Intensitäten der Massen 844—849 zusammengestellt (Masse, rel. normierte Intensität exp. rel., normierte Intensität, theor.): 844, 100,0, 100,0; 845, 86,8, 88,8; 846, 58,1, 58,4; 847, 27,8, 27,5; 848, 11,1, 10,7; 849, 3,8, 3,5.

#### 1,4-Dilithium-3-methyl-3-trimethylsilyl-octaphenylpentasilan (II)

In einem 100 ml-Kolben wurden mittels Magnetrührer 1,7 g (2 mMol) I und 0,03 g (4,3 mMol) Li-Draht mit wenig *THF* angefeuchtet, wobei sofort eine gelbe Verfärbung des Gemisches den Beginn der Spaltung anzeigte. Nach 15 Min. wurden 50 ml *THF* zugesetzt und nach insgesamt einer Stde. von nicht umgesetzten Lithiumresten abfiltriert. Die Lösung von 1,4-Dilithium-3-methyl-3-trimethylsilyl-octaphenylpentasilan wurde dann zu den weiteren Umsetzungen verwendet.

#### 1,3,5-Trimethyl-3-trimethylsilyloctaphenylpentasilan (III)

In einem 100 ml-Kolben mit Gaseinleitungsrohr und Magnetrührer wurde eine dunkelrote Lösung von 1,72 g (2 mMol) II in 50 ml *THF* vorgelegt und unter Rühren  $\text{CH}_3\text{Cl}$  eingeleitet; als die Lösung völlig farblos war, wurde die Gaseinleitung gestoppt, die Mischung sauer hydrolysiert, ausgeäthert, die org. Phase mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Nach Aufnehmen des Rückstandes in Cyclohexan und zweimaligem Umkristallisieren aus Essigester/*EtOH* wurden 0,3 g (0,34 mMol = 17% Ausb.) III erhalten; weiße, würfelförmige Kristalle, Schmp. 208—210 °C.

Die Identifizierung erfolgte durch:

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ : Phenylmultipllett bei  $\tau = 2,65\text{—}3,25$  ppm. Als Signale der Methylprotonen finden sich ein Singulett bei  $\tau = 9,82$  ppm [*MeSi* (endständig)], ein Singulett bei  $\tau = 9,97$  ppm [*MeSi* (Kette)] und ein Singulett bei  $\tau = 10,47$  ppm [*Me}\_3\text{Si}*, Seitenkette]. Das Integrationsverhältnis *Ph* : *Me*<sub>endständig</sub> : *Me*<sub>Seitenkette</sub> beträgt 14 : 1,9 : 1 : 3 (ber. 13,33 : 2 : 1 : 3).

*Molekulargewicht* (osmometrisch): 865 (theor. 875,58).

*IR- und Ramanspektrum*: siehe Tab. 1.

#### 1,4-Dimethyl-1,4-bis(trimethylsilyl)octaphenylcyclohexasilan (IV)

In einem 11-Zweihalskolben mit KPG-Rührer und 100 ml Tropftrichter wurden zu 0,45 g (2,4 mMol, 20% Überschuß) 1,1-Dichlor-1,2,2,2-tetramethylidisilan in 500 ml absol. *THF* unter starkem Rühren bei 5 °C 1,72 g (2 mMol) II in 50 ml *THF* gerade so schnell zugetropft, daß die Farbe der Silylverbindung nur kurz an der Eintropfstelle zu sehen war. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Lösung sauer hydrolysiert, ausgeäthert, die org. Phase mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der ölige Rückstand wurde in Cyclohexan aufgenommen und *EtOH* zugesetzt. Nach drei Wochen hatte sich wenig Niederschlag gebildet, der aus Essigester/*EtOH* umkristallisiert wurde. Es wurden 76 mg (0,08 mMol = 4% Ausb.) weißes, feinkristallines 1,4-Dimethyl-1,4-bis(trimethylsilyl)-octaphenylcyclohexasilan erhalten, Schmp. 270—280 °C; das Schmelzintervall zeigt, daß die Substanz mittels

Umkristallisieren nicht völlig rein erhalten werden konnte, was sich bei der Aufnahme des Ramanspektrums durch starke Fluoreszenz bemerkbar machte.

Die Einengung der Mutterlauge ergab ein Gemisch, in dem 1-Methyl-1-trimethylsilyloctamethylcyclopentasilan die Hauptmenge ausmachte, so daß es offenbar durch Ummetallisierung zu ausgedehnter Rückbildung des Ausgangsmaterials kam.

Identifizierung erfolgt durch:

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: Phenylmultipllett bei  $\tau = 2,7\text{--}3,3$  ppm. Als Signale der Methylprotonen finden sich ein Singulett bei  $\tau = 9,68$  MeSi (Ring) und ein Singulett bei  $\tau = 10,26$  Me<sub>3</sub>Si (Seitenkette). Das Integrationsverhältnis Ph : Me<sub>Ring</sub> : Me<sub>exocycl.</sub> beträgt 6,7 : 1 : 2,9 (ber. 6,67 : 1 : 3).

Die Interpretation aller angegebenen NMR-Spektren gelingt ohne Schwierigkeiten, da fast alle auftretenden Signale im Erwartungsbereich liegen. Lediglich die Methylprotonen am Seitenketten-Si treten bei der Kette und beim Sechsering bei abnorm hohem Feld in Resonanz. Eine Klärung dieses Effektes könnte nur durch weitere Untersuchungen an analogen Substanzen erreicht werden, die aber noch nicht zugänglich sind.

IR- und Ramanspektren: siehe Tab. 1.

Massenspektrum (70 eV) (Masse, vermutliches Fragment, rel. Intensität): 960 (Si<sub>8</sub>Ph<sub>8</sub>Me<sub>8</sub><sup>+</sup>) 41, 887 (Si<sub>7</sub>Ph<sub>8</sub>Me<sub>5</sub><sup>+</sup>) 8, 814 (Si<sub>6</sub>Ph<sub>8</sub>Me<sub>2</sub><sup>+</sup>) 3, 767 (Si<sub>6</sub>Ph<sub>7</sub>Me<sub>4</sub><sup>+</sup>) 3, 694 (Si<sub>5</sub>Ph<sub>7</sub>Me<sup>+</sup>) 3, 632 (Si<sub>5</sub>Ph<sub>6</sub>Me<sub>2</sub><sup>+</sup>) 3, 617 (Si<sub>5</sub>Ph<sub>6</sub>Me<sup>+</sup>) 8, 570 (Si<sub>5</sub>Ph<sub>5</sub>Me<sub>3</sub><sup>+</sup>) 9, 555 (Si<sub>5</sub>Ph<sub>5</sub>Me<sub>2</sub><sup>+</sup>) 18, 508 (Si<sub>5</sub>Ph<sub>4</sub>Me<sub>4</sub><sup>+</sup>) 14, 450 (Si<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>Me<sub>2</sub><sup>+</sup>) 9, 431 (Si<sub>5</sub>Ph<sub>3</sub>Me<sub>4</sub><sup>+</sup>) 11, 343 (Si<sub>4</sub>Ph<sub>3</sub><sup>+</sup>) 14, 330 (Si<sub>3</sub>Ph<sub>3</sub>Me<sup>+</sup>) 11, 259 (SiPh<sub>3</sub><sup>+</sup>) 100, 240 (Si<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>Me<sub>2</sub><sup>+</sup>) 42, 225 (Si<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>Me<sup>+</sup>) 19, 197 (SiPh<sub>2</sub>Me<sup>+</sup>) 95, 135 (SiPhMe<sub>2</sub><sup>+</sup>) 91, 120 (SiPhMe<sup>+</sup>) 38, 105 (SiPh<sup>+</sup>) 58, 73 (SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>) 94.

Der Peak mit der Masse 960 entspricht dem Molekülion Si<sub>8</sub>Ph<sub>8</sub>Me<sub>8</sub>. Die darüber hinaus auftretenden Massen 961—965 entsprechen der natürlichen Isotopenzusammensetzung. Anschließend sind die aus den Isotopenverhältnissen berechneten Si<sub>8</sub>C<sub>56</sub>H<sub>64</sub><sup>+</sup>-Intensitäten der Massen 960—965 zusammengestellt (Masse, rel. normierte Intensität exp., rel. normierte Intensität, theor.): 960, 100,0, 100,0; 961, 103,6, 104,6; 962, 79,1, 80,1; 963, 45,5, 44,3; 964, 20,9, 20,4; 965, 8,2, 7,9.

Aus dem experimentell gefundenen Verhältnissen der Massen 960—965 errechnet sich ein Molekulargewicht von 961,37 (ber. 961,81).

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

### Literatur

- <sup>1</sup> E. Hengge, Österr. Chemie-Z. **78**, 2, 20 (1977); Top. Curr. Chem. **51**, 1 (1974).
- <sup>2</sup> E. Hengge und R. Sommer, Mh. Chem. **108**, 1413 (1977).
- <sup>3</sup> E. Hengge und U. Brychey, Mh. Chem. **97**, 84 (1966).
- <sup>4</sup> E. Hengge und D. Wolfer, Angew. Chem. **85**, 304 (1973); J. Organometal. Chem. **66**, 413 (1974).

- <sup>5</sup> *M. Ishikawa* und *M. Kumada*, Chem. Commun. **1969**, 567; Synth. Inorg. Metal-org. Chem. **1**, 229 (1971).
- <sup>6</sup> *M. Ishikawa*, *M. Kumada* und *H. Sakurai*, J. Organometal. Chem. **23**, 63 (1970).
- <sup>7</sup> *M. Kumada*, J. Organometal. Chem. **100**, 127 (1975).
- <sup>8</sup> *H. Gilman* und *G. L. Schwebke*, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 2693 (1964); J. Organometal. Chem. **3**, 382 (1965).
- <sup>9</sup> *E. Hengge*, *G. Bauer* und *H. Marketz*, Z. Anorg. Allg. Chem. **394**, 93 (1972).
- <sup>10</sup> *E. Hengge*, *G. Bauer*, *E. Brandstätter* und *G. Kollmann*, Mh. Chem. **106**, 887 (1975).
- <sup>11</sup> *E. Carberry* und *R. West*, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5440 (1969).
- <sup>12</sup> *C. R. Bettler*, *J. C. Sendra* und *G. Urry*, Inorg. Chem. **9**, 1060 (1970).
- <sup>13</sup> *A. W. P. Jarvie* und *H. Gilman*, J. Org. Chem. **26**, 1999 (1961).
- <sup>14</sup> *M. Baudler* und *D. Koch*, Z. Anorg. Allg. Chem. **425**, 227 (1976).
- <sup>15</sup> *L. Parkany*, Privatmitteilung.
- <sup>16</sup> *E. Hengge* und *G. Kollmann*, J. Organometal. Chem. **92 C**, 43 (1975).
- <sup>17</sup> *H. Gilman*, *D. J. Peterson*, *A. W. P. Jarvie* und *H. J. S. Winkler*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2076 (1960).
- <sup>18</sup> *H. Gilman* und *G. L. Schwebke*, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 2693 (1964).
- <sup>19</sup> *E. Hengge* und *F. Lunzer*, Mh. Chem. **107**, 371 (1976).
- <sup>20</sup> *F. Höfler* und *E. Hengge*, Mh. Chem. **103**, 1506 (1972).
- <sup>21</sup> *F. Höfler*, Mh. Chem. **107**, 411 (1976).
- <sup>22</sup> *E. Hengge* und *F. Lunzer*, J. Chem. Res. (S) **1977**, 109; J. Chem. Res. (M) **1977**, 1346.
- <sup>23</sup> Nomenklatur der Phenylschwingungen nach *U. Whiffen*, J. Chem. Soc. **1956**, 1350.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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