

## Die Darstellung der Oligosilane $\text{Si}_8\text{X}_{18}$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{OCH}_3$ ) durch Photolyse von Silylquecksilberverbindungen

Kurze Mitteilung

Walter Raml und Edwin Hengge\*

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Graz,  
A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 25. Juni 1979. Angenommen 2. Juli 1979)

### *Preparation of Oligosilanes $\text{Si}_8\text{X}_{18}$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{OCH}_3$ ) by Photolysis of Silylmercury Compounds*

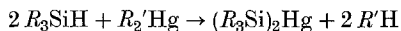
The formation of SiSi-bonds by a photochemical reaction of silylmercury compounds is described. The silylmercury compounds  $[(\text{X}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Hg}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{OCH}_3$ ) were synthesized via the Vyazankin Hydrid method with  $(\text{X}_3\text{Si})_3\text{SiH}$  and Bis(*t*-butyl)mercury. By UV-irradiation of these products in hexane as a solvent, the oligosilanes  $[(\text{X}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2$  are formed in good yields. All these compounds are characterized by spectroscopical methods.

(*Keywords: Oligosilanes; Photolysis; Silanes; Silylmercury compounds*)

Zur Darstellung von Oligosilanen stehen mehrere Verfahren zur Verfügung. Die gängigsten Methoden sind der Abbau von Siliciden mit Halogenen, Photolyse und Pyrolyse von Silanen, Alkalihalogenidmethoden und die Disproportionierungsreaktion von chloresubstituierten Di- und Trisilanen mit Aminien als Katalysator<sup>1</sup>. Mit Ausnahme der Disproportionierungsreaktion handelt es sich nicht um gezielte Synthesen, sondern es treten häufig Gemische von kettenförmigen Siliciumverbindungen auf. Trotz Einsatz moderner Trennmethode gelingt die Isolierung der einzelnen Verbindungen nur in wenigen Fällen.

In dieser Arbeit wird die photolytische Zersetzung von Silylquecksilberverbindungen in Hinblick auf eine gezielte Synthesemöglichkeit von Oligosilanen untersucht.

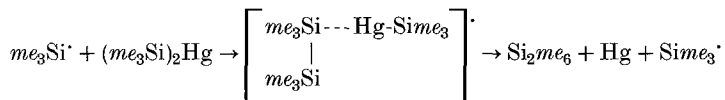
Eine der am häufigsten angewendeten Darstellungsmethoden für Silylquecksilberverbindungen ist die *Vyazankinsche* Hydridmethode<sup>2</sup>, die Reaktion einer Si—H-Gruppe mit Organoquecksilberverbindungen.



*Eaborn*<sup>3</sup> untersuchte die thermische Zersetzung von Bis-(triphenylsilyl)-quecksilber in verschiedenen Lösungsmitteln bei etwa 200 °C. Als Hauptprodukt konnte neben anderen phenylierten Silanen Hexaphenyldisilan nachgewiesen werden.

Thermisch zersetzt sich Bis-(trichlorsilyl)quecksilber, die einzige bisher bekannte Silylquecksilberverbindung mit nur Chloratomen als Substituenten bei 100 °C ohne Lösungsmittel zu einem Gemisch von Chlorsilanen des Typs  $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$  ( $n = 1$  bis 4) mit  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  als Hauptprodukt<sup>4</sup>.

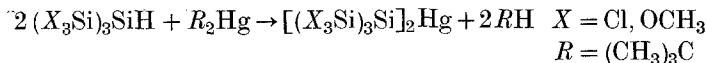
Die photolytische Zersetzung, die bisher an einigen einfachen Verbindungen durchgeführt wurde, führte unter Ausbildung einer neuen SiSi-Bindung zu hohen Ausbeuten der entsprechenden Disilane<sup>5</sup>. Aus den Messungen der Quantenausbeute beim photolytischen Zerfall, die einen Wert  $> 1$  ergaben, wurde ein Reaktionsmechanismus postuliert, daß primär gebildete Silylradikale als Kettenüberträger fungieren können:



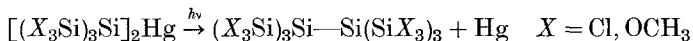
Im Rahmen unserer Untersuchungen versuchten wir die Darstellung und Photolyse von Silylquecksilberverbindungen auf Oligosilane anzuwenden, die Cl- und  $\text{OCH}_3$ -Gruppen als Substituenten aufweisen. Als Ausgangssubstanzen dienten die erst seit kurzem bekannten und in unserem Arbeitskreis dargestellten Oligosilane  $(\text{Cl}_3\text{Si})_3\text{SiH}$  und  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si})_3\text{SiH}$ .

Tris-(trichlorsilyl)silan kann aus dem aminkatalysierten Abbau von *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  mit HCl und Tris-(trimethoxysilyl)silan durch Methoxylierung von *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  mit Methanol und Trimethylamin als HCl-Acceptor gewonnen werden<sup>6</sup>.

Werden diese beiden Oligosilane im molaren Verhältnis von 2:1 mit Bis-(*t*-butyl)quecksilber umgesetzt, so bilden sich in guten Ausbeuten die Bis-(silyl)quecksilberverbindungen:



Die Reaktion beginnt bei etwa 40 °C. Nach kurzem Erwärmen auf 70 °C hat sich die errechnete Menge Isobutan entwickelt. Die so entstandenen Silylquecksilberverbindungen lassen sich im Hochvakuum ohne Zersetzung reinigen und können photolytisch zu den entsprechenden gekoppelten Produkten umgesetzt werden:



Gute Ausbeuten konnten erzielt werden, wenn die Quecksilberverbindungen gelöst in Hexan, in einem Pyrex-Glaskolben von außen mit einer Hg-Hochdruckdampfampe bestrahlt wurden. Das gebildete  $\text{Si}_8$ -Gerüst der Oligosilane war bisher nur in Form des Hydrids  $\text{Si}_8\text{H}_{18}$ <sup>7</sup> dargestellt worden, auch kurze Hinweise über ein  $\text{Si}_8\text{Me}_{18}$ <sup>8</sup> sind bekannt. Die gebildeten Verbindungen wurden durch Sublimation gereinigt und durch spektroskopische Methoden identifiziert. Über eine ausführliche Normalkoordinatenanalyse und Berechnung der Kraftkonstanten wird demnächst berichtet<sup>9</sup>.

### Experimentelles

#### *Bis-(tris-(trichlorsilyl)silyl)quecksilber* $[(\text{Cl}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Hg}$

In einem 100 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter wurden 9,2 g (29 mmol)  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{Hg}$ <sup>10</sup> in 15 ml über Natrium getrocknetem Heptan gelöst und langsam 25,7 g (59 mmol)  $(\text{Cl}_3\text{Si})_3\text{SiH}$  zugetropft. Es setzte unter Gasentwicklung eine exotherme Reaktion ein. Die Lösung färbte sich gelb und zu Beginn der Reaktion schieden sich geringe Mengen von Quecksilber ab. Nach 2 h Reaktionszeit wurde die Lösung auf 70 °C erwärmt, bis keine Gasentwicklung mehr feststellbar war. Die aus der Lösung über Nacht bei 0 °C ausgeschiedenen weißen Kristalle wurden abfiltriert und durch Sublimation im Hochvakuum bei 110 °C gereinigt. Ausbeute 15 g (48%); Fp. 184—185 °C; Analyse: (gef. Cl 60,22; Si 21,09. Ber. Cl 60,00; Si 21,12; Hg 18,86%).

Masse 1054 (M+ massenspektrometrisch):  $\text{Cl}_{18}\text{Si}_8\text{Hg}$ .

*Raman* ( $\text{cm}^{-1}$ ): 93 (s), 115 (s), 180 (m), 190 (sh), 288 (vs), 375 (w), 392 (w), 560 (w), 590 (vw), 608 (w).

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 292 (m), 396 (s), 585 (vs, b).

<sup>29</sup>Si-NMR (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS): zwei Signale im Flächenverhältnis 1:3; Singulett bei  $\delta = -22,7$  ppm (Si—Hg—Si) und Singulett bei  $\delta = +14,6$  ppm ( $\text{SiCl}_3$ -Gruppe).

#### *Bis-(tris(trimethoxysilyl)silyl)quecksilber* $\{[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}]_3\text{Si}\}_2\text{Hg}$

Zu 6,5 g (20,4 mmol)  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{Hg}$ , gelöst in 10 ml über Natrium getrocknetem Heptan, wurden langsam 16,2 g (41 mmol)  $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}]_3\text{SiH}$  getropft. Es setzte Gasentwicklung ein und die Lösung verfärbte sich leicht gelblich. Nach Erwärmen auf 80 °C war nach einer Stunde die Reaktion beendet, erkennbar daran, daß sich kein Gas mehr entwickelte. Nach Stehen über Nacht bei 0 °C schieden sich weiße Kristalle ab, die Sublimation im Hochvakuum bei 150 °C gereinigt wurden. Ausbeute 16 g (80%); Fp. 46 °C; Analyse: (gef. Si 23,00; C 20,85; H 5,61. Ber. Si 22,84; C 21,98; H 5,49; Hg 20,40%).

*Raman* (Bereich bis 1200  $\text{cm}^{-1}$ ): 339 (vs), 389 (m), 485 (m), 550 (vw), 694 (vw), 720 (m), 745 (m), 800 (w), 1033 (vs), 1069 (w), 1100 (w).

IR: 330 (m), 365 (m), 473 (m), 512 (s), 690 (vs), 795 (vs), 1070 (vs, b), 1180 (vs).

<sup>1</sup>H-NMR (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS): Singulett bei  $\delta = 3,66$  ppm,  $J(^{29}\text{Si}-\text{H})$  4,5 Hz,  $J(^{13}\text{C}-\text{H})$  141,5 Hz.

<sup>29</sup>Si-NMR (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS): zwei Signale 1:3; Singulett bei  $\delta = -116,3$  ppm (Si—Hg—Si) und Multiplett bei  $\delta = -26,3$  ppm  $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ ,  $J(^{29}\text{Si}-\text{H})$  4,5 Hz.

*2,2,3,3-Tetra-(trichlorsilyl)hexachlortetrasilan*  $[(Cl_3Si)_3Si]_2$

In einem 100 ml Zweihalskolben aus Pyrexglas wurden 2 g (1,8 mmol)  $[(Cl_3Si)_3Si]_2Hg$  in 15 ml absolutem Hexan gelöst und mit einer 210 Watt UV-Lampe (Fluotest Forte der Firma Hanau) aus einem Abstand von ca. 15 cm bestrahlt. Dabei erwärmte sich die Lösung durch die Wärmeentwicklung der Lampe auf etwa 50 °C.

Der Reaktionsverlauf wurde verfolgt, indem in gewissen Zeitabständen geringe Mengen der Hexanlösung in 20% NaOH getropft wurde. Dabei auftretende Graufärbung durch metallisches Quecksilber deutet auf noch nicht vollständigen Umsatz hin. Nach ca. 48 h Bestrahlungszeit konnte mit diesem qualitativen Nachweis kein Quecksilber mehr festgestellt werden. Die farblose Hexanlösung wurde vom Quecksilberschlamm abdekantiert und nach dem Abkondensieren von Hexan konnte der weiße Rückstand durch Sublimation im Hochvakuum bei 160 °C gereinigt werden.

Ausbeute 1,3 g (83%); Fp. 283 °C trübe-, 298 °C klare Schmelze; Analyse: (gef. Cl 73,04; Si 26,92. ber. Cl 73,97; Si 26,03%).

Masse: 854 ( $M^+$  massenspektroskopisch):  $Cl_{18}Si_6$ .

*Raman*: 108 (s), 122 (s), 181 (s), 189 (s), 197 (s), 235 (w), 251 (w), 287 (w), 296 (vs), 355 (vw), 391 (w), 455 (m), 547 (w), 571 (m), 600 (m).

IR: 78 (m), 107 (w), 155 (sh), 186 (vs), 200 (sh), 237 (vs), 243 (sh), 345 (w), 383 (vs), 396 (vs), 450 (w, b), 535 (vs), 585 (vs, b).

*2,2,3,3-Tetra-(trimethoxysilyl)hexamethoxytetrasilan*  $\{[(CH_3O)_3Si]_3Si\}_2$

Die Photolyse von 8 g (8,1 mmol)  $\{[(CH_3O)_3Si]_3Si\}_2Hg$  wurde unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Bereits nach 24 h Bestrahlungszeit war der qualitative Quecksilbernachweis negativ. Die Reinigung erfolgte ebenfalls durch Sublimation im Hochvakuum bei 140 °C. Ausbeute 5,5 g (86%) weiße wachsartige Substanz; Fp. 260 °C.

*Raman* (Bereich bis  $1200\text{ cm}^{-1}$ ): 350 (vw), 443 (w, p), 512 (m, p), 718 (s, p), 794 (m), 843 (w), 1071 (w), 1106 (vw, p).

IR (Bereich bis  $1200\text{ cm}^{-1}$ ): 290 (m), 340 (s, b), 500 (vs, b), 685 (vs, b), 1070 (vvs, b), 1180 (vs).

$^1H$ -NMR (in  $C_6D_6$ , TMS): Singulett  $\delta = 3,71$  ppm;  $J$  ( $^{29}Si-H$ ) 4,5 Hz.

Über die  $^{29}Si$ -NMR-Spektren der Verbindungen  $Si_8Cl_{18}$  und  $Si_8(OCH_3)_{18}$  wird in einer anderen Arbeit ausführlicher berichtet werden.

Die *Raman*-Spektren wurden auf einem Spex-Ramalog mit einem 50 m W He/Ne-Laser und die IR-Spektren auf dem Spektralphotometer 325 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen (Nujol-Verreibung). Die Messung der  $^1H$ - und  $^{29}Si$ -NMR-Spektren erfolgte auf einem WH-90 der Firma Bruker.

### Literatur

- <sup>1</sup> Zusammenfassung siehe: E. Hengge, Fortschr. Chem. Forsch. **51**, 1 (1974).
- <sup>2</sup> S. Vyazankin, G. Razuvaev und N. Gladyshev, Dok. Akad. Nauk SSSR **155**, 830 (1964).
- <sup>3</sup> C. Eaborn, J. A. Jackson und M. T. Rhaman, J. Chem. Soc. Perkin II **1972**, 55.
- <sup>4</sup> R. Bettler, O. Sendra und G. Urry, Inorg. Chem. **9**, 1060 (1970).

- <sup>5</sup> *M. Lehnig, F. Werner und P. Neumann, J. Organometal. Chem.* **97**, 375 (1975).
- <sup>6</sup> *W. Raml, E. Hengge, Mh. Chem.*, im Druck.
- <sup>7</sup> *W. Günther, Dissertation Köln 1976.*
- <sup>8</sup> *M. Ishikawa, A. Nakamura und M. Kumada, J. Organometal. Chem.* **59**, C11 (1973).
- <sup>9</sup> *M. Gilman und R. Harrell, J. Organometal. Chem.* **9**, 67 (1967).
- <sup>10</sup> *U. Blaukat und W. Neumann, J. Organometal. Chem.* **49**, 323 (1973).