

**Darstellung funktioneller Polysilane:  
Tris(chlordimethylsilyl)methylsilan  $MeSi(SiMe_2Cl)_3$**

**Kurze Mitteilung**

**Karl Hassler**

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

(Eingegangen 5. November 1985. Angenommen 11. Dezember 1985)

*Preparation of Functional Polysilanes:*

*Tris(chlorodimethylsilyl)silane,  $MeSi(SiMe_2Cl)_3$  (Short Communication)*

Tris(chlorodimethylsilyl)silane is prepared by halogen/methyl exchange using  $Me_3SiCl$  and  $AlCl_3$ . Its vibrational (Ir, Raman) and  $^{29}Si$ -NMR-spectra are discussed and compared with the spectra of Tetrakis(chlorodimethylsilyl)silane.

(Keywords: Halogen/methyl exchange; IR; Raman; Si 29-NMR)

Verzweigte Polysilane, die an spezifischen Stellen reaktive Substituenten (z. B. Halogen) besitzen, während die übrigen Valenzen mit weitgehend inerten Gruppen (z. B. Methylgruppen) abgesättigt sind, stellen potentielle Vorstufen zur Synthese von Si-reichen Cyclen, Polycyclen, Spirocyclen und Käfigen dar. In dieser Arbeit werden die Synthese und Eigenschaften der Verbindung  $MeSi(SiMe_2Cl)_3$  beschrieben, die mit geeigneten Elementalkaliverbindungen zu polycyclischen Verbindungen umgesetzt werden kann (darüber wird in einer weiteren Arbeit berichtet werden [1]).

Während Tetrakis(chlorodimethylsilyl)silan von Kumada [2] bereits beschrieben wurde, war Tris(chlorodimethylsilyl)methylsilan bisher nicht bekannt.

Zur Darstellung von  $MeSi(SiMe_2Cl)_3$  löst man 100 g  $MeSi(SiMe_3)_3$  in 1 000 ml Trimethylchlorsilan, gibt etwa 1 g  $AlCl_3$  zu und rührt das Gemisch 48 h bei 50 °C, wobei gleichzeitig das entstehende Tetramethylsilan über eine längere Kolonne abdestilliert wird. Nach Beendigung der Reaktion wird das restliche

Trimethylchlorsilan abgezogen und der Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen (84–86 °C/1 mm).

$MeSi(SiMe_2Cl)_3$  erstarrt in der Vorlage zu einer farblosen, weichen Masse, die zur weiteren Reinigung sublimiert werden kann (50 °C/0.05 mm). Man erhält etwa 100 g (81% Ausbeute)  $MeSi(SiMe_2Cl)_3$  in Form farbloser Kristalle, die bei 55 °C schmelzen. Im Massenspektrum wurde das Molekülion bei  $m/e = 323-329$  aufgefunden und auf Grund der Isotopenverteilung identifiziert.

$C_7H_{21}Cl_3Si_4$ . Ber.: C 25.95, H 6.53. Gef.: C 26.05, H 6.67.

Da sowohl die  $^{29}Si$ -NMR- als auch die Schwingungsspektren von  $Si(SiMe_2Cl)_4$  bisher nicht bekannt sind, wurde die Substanz nach Kumada [2] dargestellt und vermessen.

Die  $^{29}Si$ -Spektren von  $MeSi(SiMe_2Cl)_3$  und von  $Si(SiMe_2Cl)_4$  bestehen aus zwei Resonanzlinien, deren Verschiebungswerte in Tab. 1 angegeben sind. Zusätzlich war wegen der günstigen Geometrie der Moleküle auch die Messung der SiSi-Kopplungskonstanten leicht möglich. Sie gleichen weitgehend jenen der permethylierten Verbindungen  $MeSi(SiMe_3)_3$  und  $Si(SiMe_3)_4$  [3].

Tabelle 1.  $^{29}Si$ -Verschiebungen (ppm gegen TMS) und  $^{29}Si$ - $^{29}Si$ -Kopplungskonstanten (Hz) von  $MeSi(SiMe_2Cl)_3$  und  $Si(SiMe_2Cl)_4$

	$\delta(SiMe_2Cl)$	$\delta(^*Si)$	$J(SiSi)$
$Me^*Si(SiMe_2Cl)_3$	27.0	—76.2	54.9
$^*Si(SiMe_2Cl)_4$	27.8	—113.9	59.8

Die Infrarot- und Raman-Spektren (Tab. 2) ähneln einander stark. Von besonderem Interesse sind naturgemäß die Gerüstvalenzschwingungen, deren Anzahl und Verteilung Rückschlüsse auf die Symmetrie der Moleküle erlauben sollte. Für  $MeSi(SiMe_2Cl)_3$  (Punktgruppe  $C_{3v}$  bei höchstsymmetrischer Anordnung der  $SiMe_2Cl$ -Gruppe) folgt aus der Symmetrieanalyse, daß sich die Valenzschwingungen nach  $2A_1 + 2E$  transformieren, wobei nach bisherigen Erfahrungen an Halogensilanen [4–6]  $\nu_s SiSi_3$  kinetisch stark mit  $\nu SiCl$  verkoppelt ist.  $\nu_{as} SiSi$  sollte dagegen weitgehend unverkoppelt sein. Die Spektren stehen mit dieser Interpretation zwanglos im Einklang (siehe Tab. 1).

Bei  $Si(SiMe_2Cl)_4$  führt die Einführung einer weiteren  $SiMe_2Cl$ -Gruppe zu einer deutlichen Symmetrierniedrigung [im Vergleich zu  $Si(SiMe_3)_4$ ], so daß etwa  $\nu_s SiSi_4$  ( $329\text{ cm}^{-1}$ , *Ra*) sowohl Raman als auch IR aktiv

Tabelle 2. IR- und Raman-Spektren ( $\text{cm}^{-1}$ ) von  $\text{MeSi}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$  und  $\text{Si}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$  im Bereich  $< 900 \text{ cm}^{-1}$ 

$\text{MeSi}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$		$\text{Si}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$		
IR(s)	Ra(s)	IR(s)	Ra(s)	
840 vvs, b		835 vs	831 vvw	} $\rho\text{CH}_3$
810 vvs, b	807 vw, b			
780 vvs, b	770 vw, b	790 vvs, b		
735 m	730 vw, b	770 vs	773 w, b 740 w, b	
690 s	685 s, b	690 m	693 w	} $\nu_{\text{ss}}, \nu_{\text{as}}\text{SiC}_n$
665 vs	669 s, b	665 vs	669 vs	
620 ms	625 w			
580 w				} $\nu\text{SiCl}$
520 vs	520 vw			
492 vvs	491 m	490 vs	489 s	} $\nu_{\text{as}}\text{SiSi}_n$
430 vs	433 vw	435 m	436 w	
352 ms	347 vs	330 w	329 vs	} $\nu_{\text{s}}\text{SiSi}_n$
	254 w		240 w, sh	
	205 mw		206 m	} $\delta\text{SiSiC}$
	155 vs, b		147 s	
	103 w		110 w, b	} $\delta\text{CSiC}$

( $330 \text{ cm}^{-1}$ ) wird [in der Punktgruppe  $T_d$  von  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$  ist  $\nu_{\text{s}}\text{SiSi}_4$  Ir-verboden].  $\nu_{\text{as}}\text{SiSi}_4$  weist die gleiche Frequenz wie  $\nu_{\text{as}}\text{SiSi}_3$  des  $\text{MeSi}(\text{SiMe}_2\text{Cl})$  auf, ein Hinweis auf weitgehend identische SiSi-Kraftkonstanten.

### Literatur

- [1] Hassler K, in Vorbereitung
- [2] Ishikawa M, Kumada M, Sakurai H (1970) J Organomet Chem 23: 63
- [3] Marsmann H (1981)  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spectroscopic results. In: NMR-basic principles and progress, vol 17, Springer, New York Berlin Heidelberg
- [4] Höfler F, Sawodny W, Hengge E (1970) Spectrochim Acta 26 A: 819
- [5] Hassler K, Hengge E, Raml W (1980) Monatsh Chem 111: 581
- [6] Hassler K (1985) Spectrochim Acta 41 A: 729