

Journal of Organometallic Chemistry, 433 (1992) 11–19
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 22627

Synthese 1,4-disubstituierter Tetrasilane durch selektive Spaltung von Si–Phenyl-Bindungen

Harald Stüger

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Graz, Stremayrgasse 16,
A-8010 Graz (Österreich)*

(Eingegangen den 18. Dezember 1991)

Abstract

Just two of three Si–Ph bonds per silicon atom are cleaved by excess HBr under pressure. Thus, pentaphenyldisilane reacts with HBr at room temperature to give 1-phenyl-2,2,3,3-tetrabromodisilane. Subsequent coupling with bis-(t-butyl)-mercury yields 1,4-diphenyloctabromotetrasilane, which can also be obtained directly from 1,4-dichlorooctaphenyltetrasilane and HBr. Reduction of 1,4-diphenyloctabromotetrasilane with LiAlH_4 affords 1,4-diphenyltetrasilane, which can be converted to the corresponding 1,4-dihalo derivatives by HCl or HBr.

Zusammenfassung

Maximal zwei von drei Phenylgruppen pro Siliciumatom lassen sich mit HBr unter Druck bei Raumtemperatur abspalten. So reagiert Pentaphenyldisilan mit HBr zu 1-Phenyl-2,2,3,3-tetrabromdisilan, das sich durch Kopplung mit Bis-(t-butyl)-quecksilber in 1,4-Diphenyloctabromtetrasilan überführen läßt. 1,4-Diphenyloctabromtetrasilan ist auch direkt aus 1,4-Dichloroctaphenyltetrasilan mit HBr zugänglich und kann mit LiAlH_4 zu 1,4-Diphenyltetrasilan reduziert werden, aus dem mit HCl oder HBr die entsprechenden 1,4-Dihalogenderivate gewonnen werden können.

Einleitung

Im Gegensatz zur Chemie organisch substituierter Oligo- und Polysilane ist über die analogen Siliciumwasserstoffe nur wenig bekannt. Seit den grundlegenden Arbeiten über Derivate von Mono- und Disilan, die vor nahezu 30 Jahren publiziert worden sind [1], hat man nur wenige Versuche unternommen, mehr über die Chemie der höheren Silane zu lernen. Gerade diese Verbindungsklasse erscheint aber besonders geeignet für theoretische Untersuchungen auf möglichst

Correspondence to: H. Stüger, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Graz, Stremayrgasse 16, A-8010 Graz, Österreich.

hohem Niveau zur Erforschung chemischer und physikalisch-chemischer Eigenschaften größerer Si-Si-Bindungssysteme.

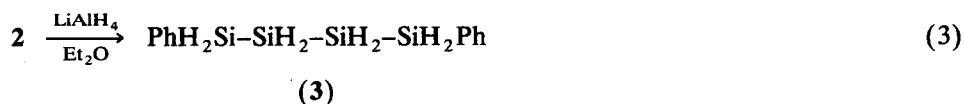
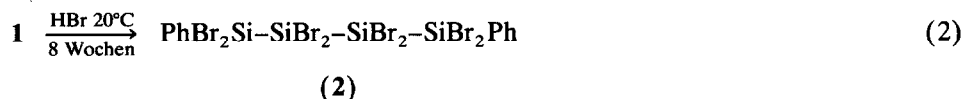
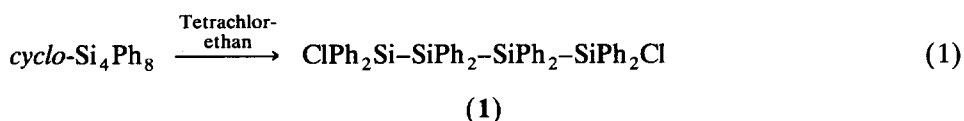
Da von uns vor kurzem durchgeführte Berechnungen der Ionisierungsenergien und der elektronischen Anregungsenergien linearer und cyclischer Polysilane auf *ab initio* Niveau [2,3] ausgezeichnete Ergebnisse brachten, sind wir zur Zeit bestrebt, größere Siliciumwasserstoffgerüste aufzubauen, die im Besonderen zur Erforschung von Substituenteneinflüssen neben Wasserstoff verschiedene andere Substituenten enthalten sollen. Im Rahmen dieser Studien ist es uns jetzt gelungen, α,ω -disubstituierte Derivate von n-Tetrasilan über eine mehrstufige Synthese gezielt aufzubauen und spektroskopisch zu charakterisieren.

Ergebnisse und Diskussion

1,4-Diphenyltetrasilan

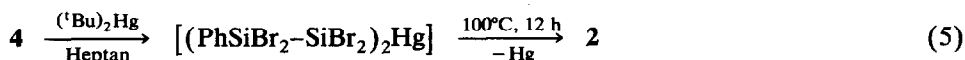
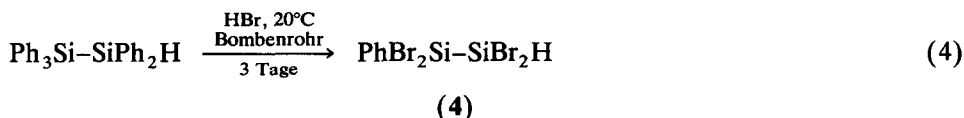
Bindungen von Silicium zu Phenyl- und anderen Arylgruppen lassen sich mit Halogenwasserstoffen unter Druck unter Ausbildung von Siliciumhalogeniden spalten, ohne daß Si-Si- oder Si-H-Bindungen angegriffen werden. Die erhöhte Elektronegativität der dabei eingeführten Halogensubstituenten reduziert dabei drastisch die Reaktivität weiterer Si-Aryl-Bindungen, besonders am selben Siliciumatom, was bei geeigneten Reaktionsbedingungen die stufenweise Abspaltung von Arylgruppen ermöglicht [4,5]. Die Anwendung dieser Prinzipien auf geeignete phenylierte Oligosilansysteme eröffnet zwei verschiedene Wege zur Darstellung von 1,4-Diphenyltetrasilan:

1. Aus 1,4-Dichloroctaphenyltetrasilan mit HBr. Bei der Reaktion von 1,4-Dichloroctaphenyltetrasilan (1), das durch Spaltung von Octaphenylcyclotetrasilan mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan sehr einfach zugänglich ist, mit HBr im Bombenrohr bei Raumtemperatur werden bei gleichzeitigem Cl $\rightarrow$ Br-Austausch sechs der acht Phenylgruppen abgespalten und man erhält 1,4-Diphenyl-octabromtetrasilan (2), das anschließend mit LiAlH₄ in Diethylether zu 1,4-Diphenyltetrasilan (3) hydriert werden kann:



Der Nutzen dieses Syntheseweges für präparative Zwecke ist allerdings trotz der leichten Verfügbarkeit von 1 durch die extrem langen Reaktionszeiten und die mäßigen Ausbeuten stark eingeschränkt. So lassen sich nach einer Reaktionszeit von 2 Monaten selbst bei Anwendung eines 10-fachen Überschußes an HBr nur etwa 40% des gewünschten Produktes aus einem Gemisch verschiedener Phenylhalogenetrasilane isolieren.

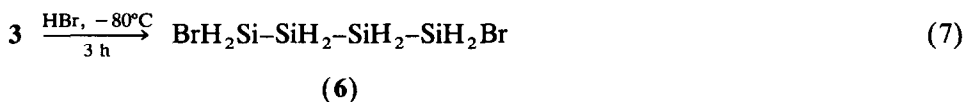
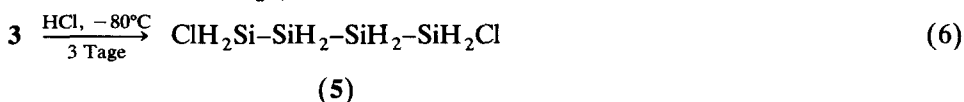
2. Aus Pentaphenyldisilan mit HBr und anschließender Kopplung zweier Disilaneinheiten zum Tetrasilangerüst. Pentaphenyldisilan reagiert mit einem 6-fachen Überschuß an HBr im Bombenrohr bei Raumtemperatur innerhalb von 3 Tagen in 85%-iger Ausbeute zu 1-Phenyl-1,1,2,2-tetrabromdisilan (4), die Abspaltung der letzten Phenylgruppe gelingt nur unter Anwendung sehr extremer Bedingungen (10-facher HBr Überschuß, Reaktionszeit > 7 Tage). 4 läßt sich in weiterer Folge mit Bis-(t-butyl)-quecksilber nach literaturbekannter Methode [6] sehr einfach durch mehrstündiges Kochen in Heptan über die intermediär gebildete Bis-(disilanyl)-quecksilberverbindung unter Hg-Ausscheidung und Si-Si-Knüpfung zu 2



umsetzen, aus dem 3 wiederum durch Hydrierung mit LiAlH_4 gewonnen werden kann. Die Gesamtausbeute dieses zweiten Syntheseweges läßt sich auf über 60% optimieren. 3 wird als farblose, sauerstoff- und feuchtigkeitsunempfindliche Flüssigkeit erhalten, die sich durch Vakuumdestillation reinigen läßt, wobei allerdings teilweise unter H_2 -Entwicklung schwerflüchtige Phenyloligosilane gebildet werden. Die im experimentellen Teil enthaltenen MS-, IR- und UV-spektroskopischen Daten sowie die gesondert diskutierten ^1H - und ^{29}Si -NMR-Spektren stehen im Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur.

1,4-Dihalogenetrasilane

Durch Umsetzung von 3 mit wasserfreier HCl oder HBr sind die 1,4-Dihalogenetrasilane $\text{X}(\text{SiH}_2)_4\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) auf einfachem Wege darstellbar:

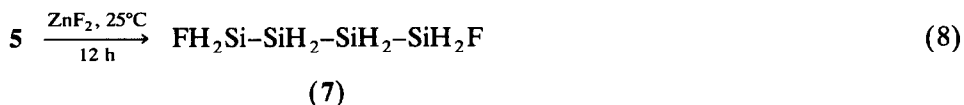


Um die gleichzeitige Halogenierung der Si-H-Bindungen zu vermeiden, ist eine sorgfältige Kontrolle der Reaktionsbedingungen notwendig. Die gezielte Synthese von 5 und 6 gelingt nur, wenn 3 sehr schonend bei -80°C mit einem Überschuß an flüssiger, wasserfreier HX umgesetzt wird. Wie bereits von Fritz *et al.* an Monosilanderivaten beobachtet wurde [7], ist HCl dabei wesentlich reaktionsträger als HBr, was in der deutlich längeren Reaktionszeit zum Ausdruck kommt. Versuche, die Phenylgruppen von 3 mit HX in benzolischer Lösung unter AlX_3 -Katalyse oder im Bombenrohr bei Raumtemperatur abzuspalten, führten durch zusätzliche Halogenierung von Si-H-Valenzen zu nicht auftrennbaren Gemischen nicht näher identifizierter Halogenwasserstoffoligosilane.

Die nach den Gln. 6 und 7 praktisch analysenrein erhaltenen Substanzen 5 und 6 sind farblose, extrem hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten. 6 ist überdies an der Luft selbstentzündlich und besitzt nur mäßige thermische Stabilität. Es zersetzt

sich bei Raumtemperatur nach 2–3 Tagen und bei -80°C innerhalb einiger Wochen unter Bildung komplexer Bromoligosilangemische. Der Strukturbeweis für **5** und **6** erfolgte wiederum durch MS, IR, UV (siehe Experimenteller Teil) sowie ^1H - und ^{29}Si -NMR Spektroskopie (siehe folgenden Abschnitt).

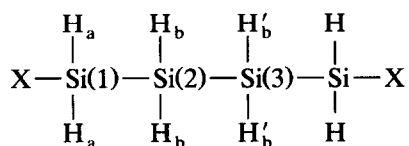
Die Einführung von Fluorsubstituenten sollte über die Reaktion der Si–Cl- oder Si–Br-Bindungen in **5** oder **6** mit Metallfluoriden, wobei in der Vergangenheit mit dem System ZnF_2 /Hexachlorbutadien an Si–Si-Verbindungen die besten Ergebnisse erzielt werden konnten [8,9], möglich sein. Rührt man **5** über Nacht mit einem 3-fachen Überschuß an ZnF_2 in Hexachlorbutadien, ist auch wirklich der zu erwartende Cl $\rightarrow$ F-Austausch zu beobachten:



Allerdings finden in nicht unbedeutendem Ausmaß Nebenreaktionen statt. Im ^{19}F -Spektrum des Reaktionsgemisches treten zusätzlich zu den Signalen von **7** (3 triplettische Triplets um -212.2 ppm, Tabelle 1) mehrere Linien zwischen -130 und -160 ppm auf. Als Nebenreaktionen sind Fluorierungsreaktionen am Lösungsmittel und an den Si–H-Bindungen oder Abbaureaktionen der Tetrasilankette mit nachfolgendem Angriff der Bruchstücke auf das Lösungsmittel denkbar. Eine genaue Zuordnung der NMR-Signale ist jedoch auf Grund der Komplexizität der Spektren nicht möglich. Verwendet man **6** an Stelle von **5** als Ausgangsmaterial, dominieren überhaupt die Nebenreaktionen und man erhält nur minimale Mengen an **7**. Durch Umkondensieren bei -10°C und 0.1 Torr läßt sich eine farblose Flüssigkeit isolieren, die **7** in 80%-iger Reinheit enthält. Die Ausbeute errechnet sich mit etwa 50%. Die Reindarstellung von **7** ist auf Grund der ähnlichen Siedepunkte der verschiedenen Reaktionsprodukte und der Instabilität von **7** bisher nicht gelungen. Durch die im folgenden Abschnitt diskutierten ^1H , ^{29}Si und ^{19}F -NMR-Spektren ist die für **7** vorgeschlagene Struktur aber eindeutig gesichert.

NMR-Spektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Befunde für die 1,4-disubstituierten Tetrasilane **3**, **5**, **6** und **7** sind in Tabelle 1 zusammengefaßt und stehen im Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen:



X = F, Cl, Br, Ph

Die ^1H -Spektren zeigen erwartungsgemäß 2 Signale im Bereich zwischen 3 und 5 ppm. Durch ^1H – ^1H -Kopplungen benachbarter SiH_2 -Gruppen $^3J(\text{H}_a-\text{H}_b)$ sind die Signale jeweils zu Triplets aufgespalten, deren Linien durch höhere ^1H – ^1H -Kopplungen $^3J(\text{H}_b-\text{H}'_b)$ bzw. $^4J(\text{H}_a-\text{H}'_b)$ deutlich verbreitert erscheinen. Im Falle von **7** bewirken $^2J(^{19}\text{F}-^1\text{H}_a)$ und $^3J(^{19}\text{F}-^1\text{H}_b)$ weiters eine dublettische Aufspaltung der ^1H -Resonanzlinien. Im Vergleich zu n-Tetrasilan ist eine deutliche

Tabelle 1

Chemische Verschiebungen δ (ppm) relativ zu TMS und Kopplungskonstante J (Hz) von 1,4-disubstituierten n-Tetrasilanderivaten $X-(SiH_2)_4-X$

	X =	Cl	Br	Ph	F	H
1H	$\delta(H_a)$	4.48	4.21	4.44	5.22	3.30
	$\delta(H_b)$	3.16	3.41	3.32	3.05	3.18
^{29}Si	$\delta(Si(1))$	-25.07	-39.07	-58.95	2.61	-99.07
	$\delta(Si(2))$	-105.26	-103.75	-110.33	-113.38	-111.87
^{19}F	$\delta(F)$	-	-	-	212.20	-
	$^1J(Si(1)-H_a)$	229.2	229.9	196.5	224.7	198.9
	$^1J(Si(2)-H_b)$	200.5	202.1	190.2	197.0	193.9
	$^2J(Si(1)-H_b)$	4.1	4.0	-	4.0	3.0
	$^2J(Si(2)-H_a)$	12.9	11.9	7.8	-	-
	$^1J(Si(1)-F)$	-	-	-	308.1	-
	$^2J(Si(2)-F)$	-	-	-	20.8	-
	$^3J(Si(3)-F)$	-	-	-	2.4	-
	$^1J(F-H_a)$	-	-	-	43.7	-
	$^2J(F-H_b)$	-	-	-	6.9	-

Tieffeldverschiebung der Signale für die endständigen SiH_2 -Protonen zu beobachten, die auf die Entschirmung von H_a durch die Halogen- und Phenylsubstituenten zurückzuführen ist. Die Substituenteneinflüsse auf die mittelständigen SiH_2 -Protonen sind, wie zu erwarten ist, weniger stark ausgeprägt.

Die $\delta(^{29}Si)$ -Werte liegen in typischen Bereichen für SiH_2 , SiH_2F , SiH_2Cl , SiH_2Br und SiH_2Ph -Einheiten [10] und zeigen im Vergleich zu n-Tetrasilan eine deutliche Tieffeldverschiebung für $Si(1)$ und eine schwach ausgeprägte Verschiebung zu höherem Feld für $Si(2)$. In den gekoppelten ^{29}Si -Spektren von 3, 5 und 6 erscheinen durch $^1J(^{29}Si-^1H)$ und $^2J(^{29}Si-^1H)$ -Kopplungen jeweils 2 triplettische Tripletts, die durch $^3J(^{29}Si(1)-^1H'_b)$ bzw. $^2J(^{29}Si(2)-^1H'_b)$ (vergleiche Fig. 1) nochmals triplettisch aufgespalten sind. Die Signale für $Si(1)$ im Spektrum von 3 zeigen außerdem zusätzliche Aufspaltungen durch $^{29}Si-^1H$ -Kopplungen zu den α -ständigen Protonen der Phenylgruppen (Fig. 1A). Im Falle von 7 sind alle ^{29}Si -Resonanzlinien durch $^{29}Si-^{19}F$ -Kopplungen zusätzlich dublettisch aufgespalten, wobei sowohl $^1J(^{29}Si-^{19}F)$ und $^2J(^{29}Si-^{19}F)$ als auch $^3J(^{29}Si-^{19}F)$ beobachtbar sind.

Experimenteller Teil

Bedingt durch die extreme Hydrolyseempfindlichkeit der meisten Ausgangs- und Endprodukte wurden Synthesen und spektroskopische Untersuchungen fast ausschließlich unter Verwendung von Standard Schlenk-Techniken in einer Atmosphäre von hochreinem Stickstoff durchgeführt. Die Trocknung der dabei benötigten Lösungsmittel erfolgte durch mehrstündiges Kochen mit Na/K Legierung mit anschließender Destillation unter Stickstoff.

Octaphenylcyclotetrasilan wurde durch Kopplung von Ph_2SiCl_2 mit Lithium in THF dargestellt und mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan zu $Cl(SiPh_2)_4Cl$ gespalten [11]. Die Synthese von Pentaphenyldisilan erfolgte aus Ph_3SiK und Ph_2SiCl_2 [12] und

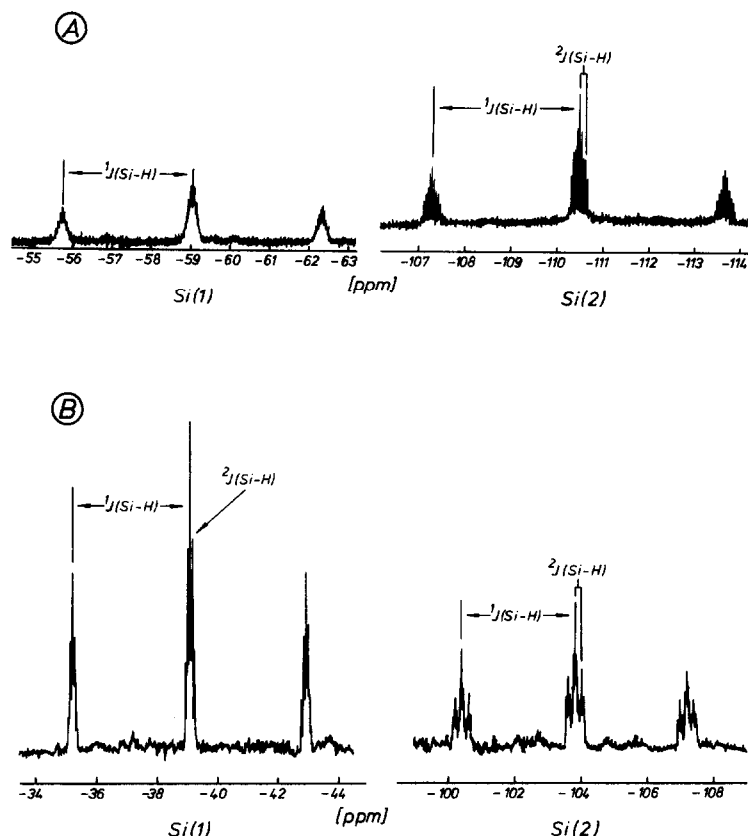


Fig. 1. ^{29}Si -NMR-Spektren von (A) 1,4-Diphenyltetrasilan (3) und (B) 1,4-Dibromtetrasilan (6).

anschließender Hydrierung mit LiAlH_4 [13]. Die Darstellung von $(^t\text{Bu})_2\text{Hg}$ erfolgte nach literaturbekannter Methode aus HgCl_2 und $(^t\text{Bu})\text{MgBr}$ [14]. Kommerziell erhältliche wasserfreie HBr und HCl (Messer-Griesheim, HCl 4.5, HBr 2.8) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die Aufnahme der NMR Spektren erfolgte auf einem Bruker MSL 300 Spektrometer (300 MHz) in C_6D_6 -Lösungen gegen externes TMS. Infrarotspektren wurden an einem Perkin-Elmer 883 Gerät als Nujolverreibungen vermessen, für die Massenspektroskopie stand ein Varian MAT 212 mit Direkteinlaß zur Verfügung. Für die Aufnahme der Ultravioletspektren wurden die Substanzen in absolutem n-Hexan SPECTRANAL (Riedel de Häen) in Konzentrationen von 10^{-2} – 10^{-3} mol/l gelöst und die Lösungen für die Messungen entsprechend verdünnt. Die Aufnahmen der Spektren erfolgte auf einem Philips PU 8740 Spektrometer in gasdicht verschließbaren Quarzküvetten (Hellma) von 1 cm Schichtdicke. Der verfügbare Meßbereich lag zwischen 220 und 800 nm.

Umsetzung von 1,4-Dichloroctaphenyltetrasilan (1) mit HBr in Bombenrohr

Auf 10 g (0.0125 mol) (1) werden in einem Bombenrohr 44 g (0.54 mol) wasserfreie HBr aufkondensiert und das Reaktionsgefäß abgeschmolzen. Nach einer Reaktionszeit von 8 Wochen wird das Bombenrohr unter Schutzgas geöffnet,

die überschüssige HBr abkondensiert und die zurückbleibende benzolische Lösung der Reaktionsprodukte in einen Schlenk Kolben überführt. Nun wird das Benzol im Vakuum abgezogen. Den öligen Rückstand versetzt man anschließend mit etwa 20 ml Hexan. Nach Abkühlen auf -80°C erhält man 4.5 g (40%) weißes, kristallines 1,4-Diphenyloctabromtetrasilan (2).

Fp. 105°C (Zers.). IR (cm^{-1} , rel. Int.): 1100m, 720m, 680m, 665m, 518sh, 480s, 440vs, 360s, 245s. ^{29}Si -NMR (ext. TMS, ppm): -20.97 (Singulett, $-\text{SiBr}_2-$), -10.62 (Triplett, $-\text{SiBr}_2\text{Ph}$). Analyse: Gef.: Si, 12.31; C, 16.00; H, 1.25; Br, 70.49. $\text{Si}_4\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Br}_8$ ber.: Si, 12.40; C, 15.91; H, 1.11; Br, 70.57%.

Darstellung von 1-Phenyl-1,1,2,2-tetrabromdisilan (4)

Ein Bombenrohr, das 30 g (0.067 mol) Pentaphenyldisilan und 100 g (1.23 mol) wasserfreie HBr enthält, wird nach dem Abschmelzen 4 Tage bei Raumtemperatur gelagert und von Zeit zu Zeit geschüttelt. Nun wird die überschüssige HBr und das bei der Reaktion entstandene Benzol abkondensiert. Man erhält eine leicht gelbliche Flüssigkeit, aus der durch Vakuumdestillation über eine 10 cm Vigreuxkolonne neben wenig $\text{Br}_5\text{Si}_2\text{H}$ und schwerer flüchtigen Reaktionsprodukten 23 g (= 75%) reines, extrem hydrolyseempfindliches farbloses 4 gewonnen werden können.

Sp. (0.02 Torr) 90°C . IR (cm^{-1} , rel. Int.): 2175m, 1100s, 995m, 745s, 700s, 685s, 530m, 480m, 450vs, 375s, 325m, 268m. ^1H -NMR (ext. TMS, ppm, rel. Int.): 5.15 (Singulett, 1H); 7.0–7.8 (Multipllett, 5H). ^{29}Si -NMR (ext. TMS, ppm): -21.90 ($-\text{SiBr}_2\text{H}$, $^1J(\text{Si}-\text{H})$ 154 Hz), -10.36 ($-\text{SiBr}_2\text{Ph}$, $^2J(\text{Si}-\text{H})$ 32 Hz). Analyse: Gef.: C, 15.58; H, 1.43; Br, 70.87. $\text{Si}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_4$ ber.: C, 15.88; H, 1.33; Br, 70.42%.

Darstellung von 2 aus 1-Phenyl-1,1,2,2-tetrabromdisilan

Zu einer Lösung von 34.4 g (0.076 mol) 4 in 100 ml Heptan werden 12 g (0.038 mol) Bis-(t-butyl)-quecksilber gegeben. Es entwickelt sich spontan Butangas und ein weißer Feststoff scheidet sich ab. Nun wird unter Rühren zum Sieden erhitzt und nach Ende der Gasentwicklung für weitere 12 h unter Rückfluß gehalten. Man erhält eine leicht gelbliche klare Lösung, am Boden des Reaktionsgefäßes sammelt sich das ausgeschiedene Quecksilber. Die Lösung wird abdekantiert und auf -80°C abgekühlt. Reines 2 scheidet sich in Form weißer Kristalle ab. Ausbeute: 26 g (= 75%). Die physikalischen und spektroskopischen Daten stimmen mit dem aus 1 und HBr gewonnenen Produkt überein.

Darstellung von 1,4-Diphenyltetrasilan (3)

26 g (0.029 mol) 2 werden in 500 ml Diethylether gelöst und tropfenweise bei 0°C mit 40 ml einer 1.8 M Lösung von LiAlH_4 in Diethylether (0.072 mol) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird das Gemisch bei Raumtemperatur für 2 h gerührt und anschließend vorsichtig unter Eiskühlung auf 250 ml 2 M H_2SO_4 gegossen. Nach Abtrennung wird die organische Phase mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Man erhält 7.1 g (= 90% Rohausbeute) leicht verunreinigtes 3 als farblose, luftunempfindliche Flüssigkeit, die durch Vakuumdestillation über eine 5 cm Füllkörperkolonne gereinigt werden kann. Ausbeute nach Destillation: 4.7 g (= 60%).

Sp. (0.05 Torr) 121°C . IR (cm^{-1} , rel. Int.): 2125vs,b, 1100vs, 1060w, 1020w, 995w, 918m, 862w, 790m, 720m, 700m, 670w, 660w, 615w, 445s, 320w. ^1H , ^{29}Si -

NMR: Tabelle 1. UV ($\lambda_{\max}$ (nm), ϵ): 226 (24 000); 265 (700). MS (70 eV) m/e (rel. Int.): 275 (7.23, M^+); 244 (23.07, $M^+ - \text{SiH}_2$); 212 (16.28, $M^+ - \text{Si}_2\text{H}_4$); 197 (13.59, $M^+ - \text{Ph}$); 184 (19.43, $M^+ - \text{Si}_3\text{H}_8$); 166 (100.00, $M^+ - \text{PhH}_2\text{Si}$). Molekulargewicht: gef. (massenspektroskopisch): 275; $\text{Si}_4\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ ber.: 274.62. Analyse: Gef.: Si, 41.10; C, 52.58; H, 6.69. ber.: Si, 40.88; C, 52.55; H, 6.57%.

Darstellung von 1,4-Dichlortetrasilan (5)

Auf 10.3 g (0.037 mol) **3** werden 22 g (0.60 mol) wasserfreie HCl (8-facher Überschuß) aufkondensiert und das Gemisch für 72 h auf -75°C gehalten. Nach Abkondensieren der überschüssigen HCl und des bei der Reaktion gebildeten Benzols bei 70 Torr und 30°C destilliert man den flüssigen Rückstand bei 10 Torr über eine 5 cm Füllkörperkolonne, um **5** als farblose, extrem hydrolyseempfindliche Flüssigkeit in 60%-iger Ausbeute (4.3 g) zu erhalten.

Sp. (10 Torr): 58°C . IR (cm^{-1} , rel. Int.): 2155vs,b, 925s, 900m, 860w, 810s, 720s, 670m, 628m, 526s. ^1H , ^{29}Si -NMR: Tabelle 1. UV ($\lambda_{\max}$ (nm), ϵ): 215 (8700). MS (70 eV) m/e (rel. Int.): 191 (15.88, M^+); 160 (12.64, $M^+ - \text{SiH}_2$); 156 (23.66, $M^+ - \text{Cl}$); 126 (100.00, $M^+ - \text{SiH}_2\text{Cl}$). Molekulargewicht: gef. (massenspektroskopisch): 191; $\text{Si}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$ ber.: 191.31. Analyse: Gef.: Cl, 36.84. ber.: Cl, 37.06%.

Darstellung von 1,4-Dibromtetrasilan (6)

Auf 5.8 g (0.021 mol) **3** werden 20 g (0.25 mol) wasserfreie HBr (6-facher Überschuß) aufkondensiert. Nach einer Reaktionszeit von 3 h bei -75°C wird die überschüssige HBr und das gebildete Benzol bei 0.1 Torr abkondensiert. Aus dem erhaltenen flüssigen Rückstand (Rohausbeute 5.0 g, 85%) läßt sich reines, farbloses, an der Luft selbstentzündliches **6** durch Vakuumdestillation über eine leere 5 cm Kolonne Ausbeute isolieren. Ausbeute: 2.4 g (= 40%).

Sp. (0.1 Torr): 48°C . IR (cm^{-1} , rel. Int.): 2145vs,b, 920s, 895s, 860s, 787s, 720w, 675m, 620w, 445w, 405w. ^1H , ^{29}Si -NMR: Tabelle 1. UV ($\lambda_{\max}$ (nm), ϵ): 220 (6000). MS (70 eV) m/e (rel. Int.): 280 (1.87, M^+); 250 (16.65, $M^+ - \text{SiH}_2$); 220 (4.86, $M^+ - \text{Si}_2\text{H}_4$); 200 (2.06, $M^+ - \text{Br}$); 170 (100.00, $M^+ - \text{SiH}_2\text{Br}$). Molekulargewicht: gef. (massenspektroskopisch): 280; $\text{Si}_4\text{H}_8\text{Br}_2$ ber.: 280.22. Analyse: Gef.: Br, 56.50. ber.: Br, 57.03%.

Umsetzung von 1,4-Dichlortetrasilan mit ZnF_2 /Hexachlorbutadien

2 g (0.01 mol) **5** und 3 g (0.03 mol) ZnF_2 werden in 15 ml Hexachlor-1,3-butadien suspendiert und bei 25°C 12 h lang gerührt. Nun wird das Gemisch auf -10°C gekühlt und die flüchtigen Bestandteile bei 0.1 Torr abkondensiert. Nach nochmaligem Umkondensieren erhält man 0.8 g einer klaren Flüssigkeit, die **7** in etwa 80%-iger Reinheit enthält. ^1H , ^{29}Si -NMR: Tabelle 1.

Dank

Der Autor dankt der Fa. Wacker Chemie GmbH, Burghausen (Deutschland) für die kostenlose Überlassung von Silanderivaten.

Literatur

- 1 (a) A.G. MacDiarmid, Q. Rev., Chem. Soc., 10 (1956) 208; (b) A.G. MacDiarmid, Adv. Inorg. Radiochem., 3 (1961) 207.

- 2 H. Stüger, E. Hengge und R. Janoschek, *Phosphorus, Sulfur Silicon*, 48 (1990) 189.
- 3 R. Janoschek, E. Hengge, H. Stüger und L. Nyulaszi, *Monatsh. Chem.*, 122 (1991) 31.
- 4 E. Hengge, G. Bauer, E. Brandstätter und G. Kollmann, *Monatsh. Chem.*, 106 (1975) 887.
- 5 K. Hassler und U. Katzenbeisser, *J. Organomet. Chem.*, 421 (1991) 151.
- 6 W. Raml und E. Hengge, *Monatsh. Chem.*, 110 (1979) 1257.
- 7 G. Fritz und D. Kummer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 308 (1961) 106.
- 8 E. Hengge und F. Schrank, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) 1.
- 9 E. Hengge, W. Kalchauer und F. Schrank, *Monatsh. Chem.*, 117 (1986) 1399.
- 10 H. Söllradl und E. Hengge, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) 257.
- 11 A.W.P. Jarvie, H.J.S. Winkler, D.J. Peterson und H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1921.
- 12 H. Gilman, T.C. Wu, H.A. Hartzfeld, G.A. Guter, A.G. Smith, J.J. Goodman und S.H. Eidt, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 561.
- 13 H. Gilman und J.J. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 1250.
- 14 U. Blaukat und W.P. Neumann, *J. Organomet. Chem.*, 49 (1973) 323.