

Synthese, Kristallstruktur und Reaktionswege von 2,2-Dimethyl-1,1,1,3,3,3-hexaphenyltrisilan

Ute Baumeister ^a, Karla Schenzel ^b, Karl Hassler ^{c,*}

^a Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Physikalische Chemie, Mühlpforte 1, D-06120 Halle, Germany

^b Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Analytik und Umweltchemie, Weinbergweg 16, D-06120 Halle, Germany

^c Institut für Anorganische Chemie, T.U. Graz, Stremayrgasse 16, A-8010 Graz, Austria

Eingegangen den 12. Januar 1995; in revidierter Form den 30. Januar 1995

Abstract

The syntheses of the trisilanes $(X_3Si)_2SiMe_2$, $X = H, F, Cl, Br, I, OMe$, starting from $(Ph_3Si)_2SiMe_2$ are described. The reaction of 1,1,1,3,3,3-hexaphenyl-2,2-dimethyltrisilane with triflic acid, followed by a treatment with LiF or reduction with $LiAlH_4$, leads to the trisilanes $(HPh_2Si)_2SiMe_2$, $(H_2PhSi)_2SiMe_2$, $HPh_2SiSiMe_2SiH_2Ph$, $(FPh_2Si)_2SiMe_2$, $(F_2PhSi)_2SiMe_2$ and $FPh_2SiSiMe_2SiF_2Ph$. All compounds were characterized with ^{29}Si -NMR and Infrared spectroscopy as well as elemental analyses. $(Ph_3Si)_2SiMe_2$ was studied by crystal structure analysis.

Zusammenfassung

Die Synthesen der Verbindungen $(X_3Si)_2SiMe_2$, $X = H, F, Cl, Br, I, OMe$, ausgehend von $(Ph_3Si)_2SiMe_2$, werden beschrieben. Desweiteren wird die Darstellung von $(HPh_2Si)_2SiMe_2$, $(H_2PhSi)_2SiMe_2$, $HPh_2SiSiMe_2SiH_2Ph$, $(FPh_2Si)_2SiMe_2$, $(F_2PhSi)_2SiMe_2$ und $FPh_2SiSiMe_2SiF_2Ph$ auf dem Weg über Trifluormethansulfonsäurederivate und deren Reaktion mit LiF bzw. $LiAlH_4$ erläutert. Alle Substanzen wurden durch ^{29}Si -NMR- und IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse charakterisiert. Die Kristallstruktur von $(Ph_3Si)_2SiMe_2$ wurde außerdem durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt.

Keywords: Silicon; Trisilanes; ^{29}Si -NMR spectroscopy; Crystal structure

1. Einleitung

Unser Interesse an der präparativen und spektroskopischen Untersuchung methylierter Trisilane $Si_3Me_yX_{8-y}$ ($X = H, F, Cl, Br, I, OMe, Ph$) hat mehrere Gründe. Unter anderem dienen uns Trisilane als Modellverbindungen, an denen die Änderungen vieler Eigenschaften beim Übergang von Disilanen zu Polysilanen studiert werden können.

Wir haben deshalb in den letzten Jahren eine ganze Reihe von Verbindungen dieses Typs hergestellt und untersucht [1–7]. Zu den von uns bearbeiteten Fragestellungen gehört neben der Ausarbeitung von Synthesevorschriften die Interpretation von Infrarot- und Ramanesspektren unter besonderer Berücksichtigung der Rotationsisomerie um die SiSi-Bindungen, die Erstel-

lung parametrisierter übertragbarer Kraftfelder für Struktur, Energie und Schwingungsberechnungen oder die Messung von SiSi-Kopplungskonstanten und ihre Abhängigkeit von den Substituenten an der SiSi-Bindung oder der SiSi-Bindungslänge.

Erstaunlicherweise sind bisher nur die Strukturen einer geringen Zahl von Trisilanen bekannt. Si_3Cl_8 [8], Si_3Me_8 [9] und Si_3H_8 [10] wurden mittels Elektronenbeugung untersucht, die SiSi-Bindungslängen liegen zwischen 232.5 (12) und 233.2(2) pm. Sperrige Substituenten wie etwa ¹Butylgruppen führen dagegen zu deutlich verlängerten SiSi-Bindungen [11,12], (258,3 bis 269,7 pm). In jüngerer Zeit wurden auch einige arylsubstituierte Trisilane röntgenographisch untersucht, (Ar = 8-(Dimethylamino)-1-naphthyl [13], Ar = Mesityl, 2,4,6-Triisopropylphenyl [14], Ar = 1-pyrenyl [15], Ar = Ph [16]). Wir beschreiben in dieser Arbeit die Kristallstruktur von 1,1,1,3,3,3-Hexaphenyl-2,2-dimethyltrisilan.

* Corresponding author.

Substituierte Trisilane (z.B. Halogen-trisilane $X_nSi_3H_{8-n}$ [17]) liegen aufgrund ihrer IR- und Ramanspektren als Rotamerengemische vor, sind aber wegen ihrer extremen Reaktivität sehr schwierig zu handhaben. Im Gegensatz dazu weisen Trisilane, die am mittelständigen Si-Atom Methylgruppen tragen (z.B. $(Cl_2HSi)_2SiMe_2$ [18]), zwar geringere Flüchtigkeit, aber weitaus höhere thermische Stabilität auf. Sie stellen daher geeignete Objekte zum Studium von Rotamerengleichgewichten dar. $(Cl_2HSi)_2SiMe_2$ etwa sollte vier konformative Minima aufweisen. Unser Ziel ist es, die energetische Abfolge und die Eigenschaften der Konformeren durch Kombination verschiedenster Verfahren wie Elektronenbeugung, IR- und Ramanspektroskopie oder ab initio-Berechnungen möglichst erschöpfend zu beschreiben,

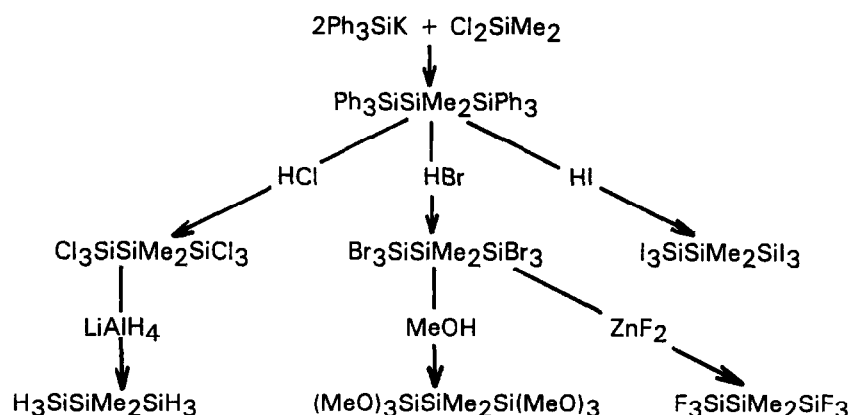
gleichzeitig aber auch die erforderlichen Synthesevorschriften auszuarbeiten.

Neben der ^{29}Si -Kernresonanzspektroskopie der im Titel genannten Trisilane und der Kristallstrukturanalyse von $(Ph_3Si)_2SiMe_2$ ist die Ausarbeitung von Synthesevorschriften das Hauptanliegen dieser Arbeit. Über die Infrarot- und Ramanspektren und weitere Kristallstrukturuntersuchungen z.B. an $(I_3Si)_2SiMe_2$ werden wir an anderer Stelle noch berichten.

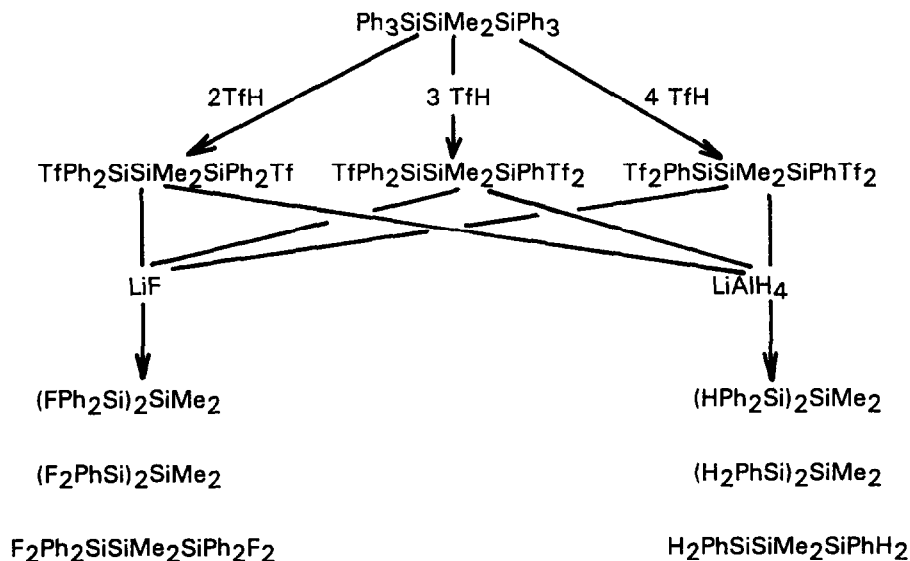
2. Synthesen

Ausgehend von 1,1,1,3,3,3-Hexaphenyldimethyltrisilan wurden zwei Synthesestrategien entwickelt

A:



B:



Schema 1. Aus $(Ph_3Si)_2SiMe_2$ synthetisierte Trisilane.

(Schema 1), die einerseits zu Systemen des Typs $(X_3Si)_2SiMe_2$ ($X = H, F, Cl, Br, I, Ph, OMe$) führen (Weg A), zum zweiten aber die Trisilane $(Ph_2YSi)_2SiMe_3$, $(PhY_2Si)_2SiMe_2$ und $PhY_2SiSiMe_2SiYPh_2$ ($Y = H, F$) als Ziel hatten (Weg B). Letztere sollten mit HX zu Trisilanen wie $(XH_2Si)_2SiMe_2$, $(X_2HSi)_2SiMe_2$ oder $(X_2FSi)_2SiMe_2$ reagieren. $(Cl_2HSi)_2SiMe_2$ wurden von uns auf diesem Weg bereits dargestellt [18].

Die Reaktion von $(Ph_3Si)_2SiMe_2$ mit den wasserfreien Halogenwasserstoffen HCl , HBr und HI führt in Anwesenheit von katalytischen Mengen AlX_3 in guten Ausbeuten zu den Hexahalogeniden $(X_3Si)_2SiMe_2$ (Teil A), die mit $LiAlH_4$ reduziert und mit ZnF_2 fluoriert werden können. Die Ausbeuten an $(F_3Si)_2SiMe_2$ sind allerdings ziemlich gering (10–20%).

Teil B in Schema 1 beschreibt den Ersatz der Phenylgruppen von $Ph_3SiSiMe_2SiPh_3$ durch Trifluormethansulfonyloxyreste, wobei wir auf unsere Erfahrungen mit Si_3Ph_8 zurückgreifen konnten [19]. Dabei wurde deutlich, daß der Zusatz der vierfachen molaren Menge an CF_3SO_3H nicht quantitativ zum erwünschten Zwischenprodukt $(PhTf_2Si)_2SiMe_2$ führt, sondern zu einem Gemisch mit $PhTf_2SiSiMe_2SiPh_2Tf$. Erst der Zusatz eines etwa 10 %igen Überschusses an TfH bewirkt quantitativen Umsatz. Der Einsatz der zwei bzw. dreifachen molaren Menge führt dagegen quantitativ zu $(Ph_2TfSi)_2SiMe_2$ und $PhTf_2SiSiMe_2SiPh_2Tf$. Die Umsetzungen der Triflate (deren Reinheit stets ^{29}Si -NMR-spektroskopisch überprüft wurde) mit LiF , führen zu $(PhF_2Si)_2SiMe_2$, $(Ph_2FSi)_2SiMe_2$ und $PhF_2SiSiMe_2SiPh_2F$, mit $LiAlH_4$ zu $(PhH_2Si)_2SiMe_2$, $(Ph_2HSi)_2SiMe_2$ und $PhH_2SiSiMe_2SiPh_2H$.

3. Experimenteller Teil

3.1. Substanzen

3.1.1. 2,2-Dimethyl-1,1,1,3,3,3-hexaphenyltrisilan

161,5 g (311,7 mmol) Si_2Ph_6 , hergestellt nach [20], werden mit der äquivalenten Menge Na/K -Legierung in etwa 500 ml Diethylether zu Ph_3SiK gespalten [21]. Die Suspension von Ph_3SiK wird zu 40,2 g (311,7 mmol) Me_2SiCl_2 , gelöst in 500 ml Et_2O , unter Rühren innerhalb von ca. 2,5 h zugetropft. Man ersetzt den Ether durch Toluol und filtriert heiß. Beim Abkühlen ($-30^\circ C$) fällt $(Ph_3Si)_2SiMe_2$ in Form farbloser Kristalle aus. Ausbeute etwa 125 g = 70% d.Th. Elementaranalyse: $Si_3C_{38}H_{36}$ (576,96) (gef./ber.): C: 79,26/79,11; H: 6,46/6,29%. IR (Nujolverreibung, $< 1000\text{ cm}^{-1}$): 996 w, 974 vw, 840 wm, 804 wm, 738 s, 699 vs, 675 m, 649 vw, 620 vvw, 531 ms, 529 ms, 489 s, 451 m, 439 m, 357 vw, 305 m.

3.1.2. 1,1,1,3,3,3-Hexachlor-2,2-dimethyltrisilan

22,0 g (40 mmol) $(Ph_3Si)_2SiMe_2$ werden in etwa 100 ml C_6H_6 suspendiert. Nach Zugabe einer Spatel-

spitze $AlCl_3$ wird wasserfreier Chlorwasserstoff eingeleitet. Auftretende Wärmetönung kennzeichnet den Beginn der Reaktion. Nach deren Abklingen wird nochmals kurz erwärmt und weiter HCl eingeleitet. Sobald keine HCl mehr aufgenommen wird, dekantiert man und engt die Lösung ein. Anschließend wird im Vakuum destilliert, $Kp_{2mm} = 63^\circ C$. Ausbeute: 10,8 g (92% d.Th.) Elementaranalyse: $Si_3C_2H_6Cl_6$ (327,03) (gef./ber.): C: 7,34/7,40; H: 1,94/1,85%. IR (l, $< 1000\text{ cm}^{-1}$): 851 s, 812 s, 766 ms, 709 w, 566 vs (br.), 461 vw, 382 vs, 343 w, 237 vs.

3.1.3. 1,1,1,3,3,3-Hexabrom-2,2-dimethyltrisilan

5,0 g (9,1 mmol) $(Ph_3Si)_2SiMe_2$ werden in 30 ml C_6H_6 suspendiert. In Gegenwart katalytischer Mengen $AlBr_3$ wird HBr eingeleitet. Wiederum ist das Einsetzen der Reaktion an einer deutlichen Erwärmung erkennbar. Nach dem Abklingen wird nochmals erwärmt und kurzzeitig weiter HBr eingeleitet. Die Lösung wird vom Reaktionsrückstand dekantiert und das Lösungsmittel unter Normaldruck abdestilliert, restliches C_6H_6 im Vakuum abgezogen. Die Substanz wird im Vollvakuum destilliert, $Kp_{0,05mm} = 99\text{--}100^\circ C$. Ausbeute: etwa 4,3 g (80% d.Th.) Elementaranalyse: $Si_3C_2H_6Br_6$ (503,78) (gef./ber.): C: 4,06/4,04; H: 1,06/1,01%. IR (l, $< 1000\text{ cm}^{-1}$): 846 s, 765 m, 738 w, 707 w, 691 w, 661 w, 522 ms, 485 vs, 458 vs, 386 w, 357 vw, 327 w, 282 vs, 262 s.

3.1.4. 1,1,1,3,3,3-Hexaiod-2,2-dimethyltrisilan

10 g (18,2 mmol) $(Ph_3Si)_2SiMe_2$ werden in 40 ml C_6H_6 suspendiert. In Gegenwart katalytischer Mengen AlI_3 wird HI eingeleitet. Der Beginn der Reaktion ist an einer leichten Wärmetönung erkennbar. Nach deren Abklingen wird nochmals kurz erwärmt, weiter HI eingeleitet und das Lösungsmittel anschließend destillativ entfernt. Beim Abkühlen fällt $(I_3Si)_2SiMe_2$ in Form farbloser Kristalle aus. Ausbeute etwa 12 g (75% d.Th.) Elementaranalyse: $Si_3C_2H_2I_6$ (875,72) (gef./ber.): C: 2,90/2,74; H: 0,75/0,68%. IR (Nujolverreibung, $< 1000\text{ cm}^{-1}$): 974 w (br.), 843 m, 799 m, 761 vw, 722 m, 653 w, 454 w, 447 m, 402 s, 378 s.

3.1.5. 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2,2-dimethyltrisilan

11,3 g (109 mmol) ZnF_2 werden in 40 ml Hexachlorbutadien suspendiert. Anschließend werden 7,2 g (12,1 mmol) $(Br_3Si)_2SiMe_2$, gelöst in 5 ml C_4Cl_6 , langsam bei Raumtemperatur zugetropft und ungefähr 12 h gerührt. Das gebildete Fluorsilan wird schließlich unter Normaldruck abdestilliert, $Kp_{760mm} = 65\text{--}75^\circ C$. Ausbeute etwa 0,5 g (18% d.Th.) Elementaranalyse: $Si_3C_2H_6F_6$ (228,31) (gef./ber.): H: 2,88/2,63%. Die gefundenen C-Gehalte waren stets etwas zu niedrig, da die Substanz im Verbrennungsrohr explosionsartig verbrannte. IR (l, $< 1000\text{ cm}^{-1}$): 905 vs (br.), 861 vs, 836 vs, 758 s, 767 ms, 696 w (br.), 658 w, 519 vs, 482 vs, 342 vs (br.), 284 s.

3.1.6. 2,2-Dimethyltrisilan

1,023 g (27 mmol) LiAlH_4 werden in ungefähr 10 ml Di-n-butylether suspendiert und 3 g (2 ml) (9,26 mmol) $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{SiMe}_2$ unter Eiskühlung zugetropft. Man rührt noch über Nacht und kondensiert schließlich $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{SiMe}_2$ aus der Reaktionslösung. Zur weiteren Reinigung wird fraktioniert. $Kp_{760\text{mm}} = 82\text{--}84^\circ\text{C}$. Ausbeute: 1 g (90%); Elementaranalyse: $\text{Si}_3\text{C}_2\text{H}_{12}$ (120,36) (gef./ber.): C: 20,06/19,96; H: 10,1/10,05%. IR (l, bis auf $\nu\text{SiH} < 1000\text{ cm}^{-1}$): 2280 vw, 2189 ms, 2150 s, 2080 ms, 2005 vw, 986 w, 930 s, 873 s (br.), 837 s, (br.), 797 s, 763 w, 698 m, 656 m, 517 ms (br.), 430 w, 370 w.

3.1.7. 1,1,1,3,3,3-Hexamethoxy-2,2-dimethyltrisilan

5,8 g (9,77 mmol) $(\text{Br}_3\text{Si})_2\text{SiMe}_2$ werden in ca. 150 ml Diethylether suspendiert. 1,88 g (58,62 mmol) MeOH und 5,91 g (58,62 mmol) Triethylamin werden in ca. 100 ml Diethylether gelöst und unter Rühren bei -80°C zum Trisilan zugetropft. Man rührt noch einige Stunden bei Raumtemperatur, filtriert von den entstandenen Salzen und fraktioniert i.V., $Kp_{5\text{mm}} = 90\text{--}92^\circ\text{C}$. Ausbeute etwa 2,1 g (70%); Elementaranalyse: $\text{Si}_3\text{C}_8\text{H}_{24}\text{O}_6$ (299,94) (gef./ber.): C: 31,40/31,97; H: 7,94/8,05%. IR (l, $< 1000\text{ cm}^{-1}$): 849 s, 803 vs, 744 m, 723 w, 696 vs, 667 m, 642 m, 517 m, 492 m, 463 w, 438 m, 353 m, 293 w.

3.1.8. 1,3-Difluor-1,1,3,3-tetraphenyl-2,2-dimethyltrisilan, 1,1,3-Trifluor-1,3,3-triphenyl-2,2-dimethyltrisilan und 1,1,3,3-Tetrafluor-1,3-diphenyl-2,2-dimethyltrisilan

Zu 20,2 g (35,07 mmol) $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{SiMe}_2$, suspendiert in 400 ml Toluol, werden im Verlauf von 2 Stunden 10,52 g (70,14 mmol), 15,78 g (98,2 mmol) bzw. 21,89 g (145,94 mmol) Trifluormethansulfonsäure (TfH) bei Raumtemperatur zugetropft. Dabei bilden sich gelbliche Lösungen der Triflatverbindungen $(\text{Ph}_2\text{TfSi})_2\text{SiMe}_2$, $\text{Ph}_2\text{TfSiSiMe}_2\text{SiPhTf}_2$ und $(\text{PhTf}_2\text{Si})_2\text{SiMe}_2$, deren Reinheit mittels ^{29}Si -NMR-Spektroskopie überprüft wurde. (siehe Abschnitt ^{29}Si -NMR-Spektren).

Aus den Reaktionsgemischen wird das Toluol abgezogen. Danach setzt man 200 ml Diethylether und 5,8 g (224,8 mmol), 6,6 g (255,8 mmol) bzw. 8 g (310,06 mmol) LiF zu und rührt über Nacht. Die Lösungen werden anschließend filtriert. $(\text{FPh}_2\text{Si})_3\text{SiMe}_2$ fällt nach Zusatz von Benzin bei -30°C als analysenreines Öl an. $(\text{F}_2\text{PhSi})_2\text{SiMe}_2$ ($Kp_{0,1\text{mm}} = 103\text{--}110^\circ\text{C}$) und $\text{F}_2\text{PhSiSiMe}_2\text{SiFPh}_2$ ($Kp_{0,1\text{mm}} = 133\text{--}140^\circ\text{C}$) werden im Vakuum fraktioniert. Die erzielbaren Ausbeuten liegen zwischen 90 und 95%.

Elementaranalysen: $(\text{FPh}_2\text{Si})_2\text{SiMe}_2$, $\text{Si}_3\text{F}_2\text{C}_{26}\text{H}_{26}$ (544,80) (gef./ber.): C: 71,91/72,18; H: 6,21/6,06%. $\text{F}_3\text{Ph}_3\text{Si}_2\text{SiMe}_2$, $\text{Si}_3\text{F}_3\text{C}_{20}\text{H}_{21}$ (402,42) (gef./ber.): C: 57,94/59,66; H: 5,11/5,26%. $(\text{F}_2\text{PhSi})_2\text{SiMe}_2$, $\text{Si}_3\text{F}_4\text{C}_{14}\text{H}_{16}$ (344,34) (gef./ber.): C: 49,03/48,81; H: 4,68/4,68%.

IR-Spektren (l, $< 1000\text{ cm}^{-1}$): $(\text{FPh}_2\text{Si})_2\text{SiMe}_2$: 997 m, 917 vw, 848 s, 827 vs, 802 s, 731 s, 711 s, 697 vs, 652 vw, 619 w, 538 vs, 526 s, 482 vs, 465 m, 384 w (br), 352 w, 306 ms, 270 m. $(\text{F}_2\text{PhSi})_2\text{SiMe}_2$: 998 ms, 885 vs, 837 vs, 802 vs, 740 vs, 704 vs, 656 m, 678 vs, 536 vs, 497 vw, 466 m, 401 ms, 326 s, 302 m, 277 w, 248 m. $\text{F}_3\text{Ph}_3\text{Si}_2\text{SiMe}_2$: 997 ms, 881 vs, 836 vs, 803 vs, 739 vs, 697 vs, 655 vw, 618 vw, 538 vs, 481 s, 393 m, 336 w, 305 m, 272 vw, 247 m.

3.1.9. 1,1,3,3-Tetraphenyl-2,2-dimethyltrisilan, 1,3,3-Triphenyl-2,2-dimethyltrisilan und 1,3-Diphenyl-2,2,-dimethyltrisilan

Die Triflatverbindungen $(\text{Ph}_2\text{TfSi})_2\text{SiMe}_2$, $\text{Ph}_2\text{TfSiSiMe}_2\text{SiPhTf}_2$ und $(\text{PhTf}_2\text{Si})_2\text{SiMe}_2$ werden wie zuvor beschrieben hergestellt. Aus den Reaktionsgemischen wird das Toluol abgezogen und durch 100 ml Et_2O ersetzt. Unter Eiskühlung werden 35,07, 52,6 bzw. 70,14 mmol LiAlH_4 in Form etherischer Lösungen zugetropft. Danach erwärmt man 2 Stunden am Rückfluss. Die Reaktionsgemische werden unter Eiskühlung in 20 ml 2n H_2SO_4 eingetropft. Nach dem Abtrennen wird die etherische Phase über Na_2SO_4 getrocknet.

Nach dem Abziehen des Ethers bleibt $(\text{HPh}_2\text{Si})_3\text{SiMe}_2$ als analysenreines Öl zurück, $(\text{H}_2\text{PHSi})_2\text{SiMe}_2$, ($Kp_{1\text{mm}} = 105\text{--}108^\circ\text{C}$) sowie $\text{H}_3\text{Ph}_3\text{Si}_2\text{SiMe}_2$, ($Kp_{0,05\text{mm}} = 145\text{--}148^\circ\text{C}$) werden im Vakuum fraktioniert. Die Ausbeuten bewegen sich im für Hydrierungen mit LiAlH_4 typischen Bereich von 80–95%.

Elementaranalysen: $(\text{HPh}_2\text{Si})_2\text{SiMe}_2$, $\text{Si}_3\text{C}_{26}\text{H}_{28}$ (424,57) (gef./ber.): C: 73,60/73,52; H: 6,72/6,64%. $\text{H}_3\text{Ph}_3\text{Si}_2\text{SiMe}_2$, $\text{Si}_3\text{C}_{20}\text{H}_{24}$ (348,50) (gef./ber.): C: 68,63/68,90; H: 6,90/6,94%. $(\text{H}_2\text{PhSi})_2\text{SiMe}_2$, $\text{Si}_3\text{C}_{14}\text{H}_{20}$ (272,40) (gef./ber.): C: 61,41/61,69; H: 7,40/7,40%.

IR-Spektren (l, bis auf $\nu\text{SiH} < 1000\text{ cm}^{-1}$): $(\text{HPh}_2\text{Si})_2\text{SiMe}_2$: 2101 s (br), 997 m, 913 m, 842 m, 789 vs, 758 m, 731 s, 700 vs, 645 m. $(\text{H}_2\text{PhSi})_2\text{SiMe}_2$: 2113 vs (br.), 998 wm, 916 vs, 879 ms, 845 ms, 799 s, 764 s, 724 s, 699 s, 648 m, 495 m, 460 m, 381 m. $\text{H}_3\text{Ph}_3\text{Si}_2\text{SiMe}_2$: 2108 vs (br.), 997 ms, 917 vs, 879 m, 845 s, 792 vs, 761 s, 698 vs (br.), 647 s, 503 s, 479 s, 462 s, 429 m, 378 ms (br.).

3.2. Spektren

Die IR-Spektren wurden im Bereich von 4000–200 cm^{-1} auf einem PERKIN-ELMER 883 Spektrometer aufgenommen. Dabei wurden die Substanzen in Abhängigkeit von ihrem Aggregatzustand entweder kapillar oder als Nujol-Verreibung zwischen CsI-Scheiben vermessen.

Kernresonanzspektren wurden mit einem BRUKER MSL 300 Kernresonanzspektrometer (Resonanzfrequenz für ^{29}Si 59,627 MHz) gemessen. Die Substanzen

Tabelle 1

Ausgewählte Parameter der Röntgenkristallstrukturanalyse von $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{SiMe}_2$

Summenformel	$\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{Si}_3$
Molmasse (g mol^{-1})	576,94
Kristallgröße (mm)	$0,46 \times 0,34 \times 0,04$
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem/Raumgruppe (Nr.)	monoklin/ $C2/c$ (15)
Gitterparameter: a (pm)	1817,5(3)
b (pm)	825,2(2)
c (pm)	2473,3(4)
β (°)	117,869(12)
V ($\text{pm}^3 \times 10^6$)	3279,2(11)
Z	4
$F(000)$ [e]	1224
Berechnete Dichte (g cm^{-3})	1,169
Wellenlänge (MoK_α) (pm)	71,073
Lin. Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}_\alpha)$ (mm^{-1})	0,169
Meßtemperatur [K]	293
Diffraktometer	Stoe STADI4
Reflexzahl: Gesamt/symmetrieunabh.	2873 ($1,86 \leq \theta \leq 24,98^\circ$)/2873
beob. ($I > 2\sigma(I)$)	1488
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Full-Matrix-Least-Squares auf F^2
Lokalisierung der H-Atome	nach geometrischen Gesichtspunkten
Verfeinerte Parameter	189 (Nicht-H: anisotrop, H: Reitermodell)
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)/ wR_2 (alle Daten)	0,0511/0,1202
Restelektronendichte ($\text{e pm}^{-3} \times 10^{-6}$)	−0,20/+0,19
Verwendete Computerprogramme	SHELXS-86 [33], SHELXL-93 [34], XP/PC [35]

wurden in C_6D_6 gelöst, Verschiebungen sind extern gegen TMS angegeben.

4. Kristallstrukturanalyse von $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{SiMe}_2$

Die Stereochemie und Struktursystematik substituierter Disilane und Oligosilane hat in neuerer Zeit zunehmendes Interesse auf sich gezogen [22]. Es schien uns daher sinnvoll, vom in dieser Arbeit erstmals beschriebenen 1,1,1,3,3,3-Hexaphenyl-2,2-dimethyltrisilan die Molekülstruktur im Kristall zu bestimmen. Experimentelle Angaben hiezu sind in Tabelle 1, die Koordinaten der Nichtwasserstoffatome in Tabelle 2 und die wichtigsten Abstände und Winkel in Tabelle 3 zusammengefaßt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer 401388, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Die Bezeichnungen für die einzelnen Atome können Abb. 1 entnommen werden.

$(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{SiMe}_2$ kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Moleküle besetzen eine Lage auf der zweizähligen Drehachse der Raumgruppe und besitzen folglich C_2 -Symmetrie. Die SiSi-Bindung ist mit 236,8 (11) pm um 3,2 pm länger als jene in $\text{Ph}_3\text{SiSiH}_3$ [23], aber um 2,6 pm kürzer als in Oktaphenyltrisilan (Mittelwert 239,4

(1) pm [16]). Der Vergleich mit Si_2Ph_6 (251,9 (4) pm [24]) ist nicht sinnvoll, da sich die in dieser Arbeit angegebenen Strukturparameter auf die Mischstruktur $\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$ beziehen, in der die hohe Elektronendichte der Pb-Atome und eine 10%ige statistische Be-

Tabelle 2

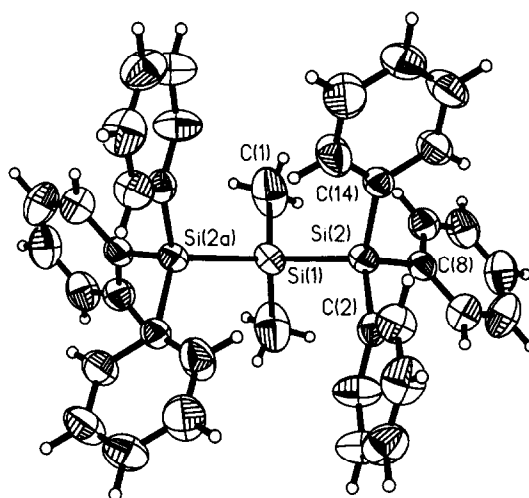
Koordinaten der Nicht-H-Atome ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{SiMe}_2$ mit $U_{\text{eq}} = (1/3) \sum U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Si(1)	5000	−801(1)	7500	45(1)
Si(2)	4501(1)	618(1)	6562(1)	42(1)
C(1)	4135(3)	−2142(5)	7457(2)	95(2)
C(2)	5298(2)	2048(4)	6549(1)	45(1)
C(3)	6113(2)	1571(4)	6741(2)	70(1)
C(4)	6699(2)	2616(5)	6739(2)	85(1)
C(5)	6494(3)	4174(5)	6547(2)	76(1)
C(6)	5693(3)	4676(5)	6344(2)	76(1)
C(7)	5109(2)	3633(4)	6349(2)	63(1)
C(8)	4248(2)	−981(4)	5954(1)	45(1)
C(9)	4611(2)	−1014(4)	5570(2)	61(1)
C(10)	4412(3)	−2191(5)	5124(2)	79(1)
C(11)	3844(3)	−3366(5)	5060(2)	76(1)
C(12)	3476(2)	−3376(4)	5429(2)	69(1)
C(13)	3677(2)	−2191(4)	5868(1)	58(1)
C(14)	3525(2)	1791(4)	6371(1)	44(1)
C(15)	2825(2)	1698(4)	5806(2)	60(1)
C(16)	2126(2)	2620(5)	5665(2)	76(1)
C(17)	2107(2)	3665(5)	6080(2)	79(1)
C(18)	2791(3)	3797(5)	6646(2)	90(1)
C(19)	3481(2)	2869(4)	6787(2)	70(1)

Tabelle 3

Wichtige Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] von $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{SiMe}_2$

Si(1)–Si(2)	236,80 (11)
Si(1)–C(1)	188,5 (4)
Si(2)–C(2)	188,0 (3)
Si(2)–C(8)	188,9 (3)
Si(2)–C(14)	187,7 (3)
Si(2a)–Si(1)–Si(2)	120,75 (7)
C(1)–Si(1)–C(1a)	108,1 (3)
C(1)–Si(1)–Si(2)	107,90 (13)
C(1a)–Si(1)–Si(2)	105,85 (13)
C(1)–Si(1)–Si(2)	107,90 (13)
C(1a)–Si(1)–Si(2a)	107,90 (13)
C(1)–Si(1)–Si(2a)	105,85 (13)
C(14)–Si(2)–C(2)	108,49 (13)
C(14)–Si(2)–C(8)	108,10 (13)
C(8)–Si(2)–C(2)	109,09 (1)
C(14)–Si(2)–Si(1)	112,67 (10)
C(2)–Si(2)–Si(1)	112,42 (10)
C(8)–Si(2)–Si(1)	105,91 (10)

Abb. 1. ORTEP – Darstellung von $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{SiMe}_2$ (Thermoellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Mit "a" bezeichnete Atome werden über eine zweizählige Drehachse generiert.

setzung der Si-Lagen durch Pb eine Verlängerung der SiSi-Bindung vortäuscht. Zulässig ist aber der Vergleich mit $\text{HPh}_2\text{SiSiPh}_3$ (235.7 (1) pm, [25]). $\text{Me}_3\text{SiSiPh}_3$ (235.4 (1) pm [26]) oder Si_3Ph_8 (232.5 (12) pm [27]). Die Abfolge der SiSi-Abstände ($\text{Si}_3\text{Ph}_8 > (\text{SiPh}_3)_2\text{SiMe}_2 > \text{HSi}_2\text{Ph}_5 > \text{Me}_3\text{SiSiPh}_3$) kann wohl auf die abnehmenden sterischen Einflüsse der Substituenten in dieser Reihenfolge zurückgeführt werden. Zunehmende sterische Wechselwirkung führt sowohl bei $(\text{t}^i\text{Bu}_2\text{Si})_2\text{Si}^i\text{Bu}_2$ [11] als auch noch bei Si_3Ph_8 zu unterschiedlich langen SiSi-Bindungen, um eine optimale Anordnung der Substituenten zu erreichen. Dies ist hier nicht der Fall.

Wie in allen Molekülen mit SiPh_3 -Gruppen sind auch die Phenylreste im Hexaphenyldimethyltrisilan propellerartig angeordnet, wobei die CSiC-Winkel (Tabelle 2) um 108° liegen. Der Mittelwert des

SiC(Phenyl)Bindungsabstandes beträgt 188.2 (3) pm, er unterscheidet sich kaum von SiC(Methyl)-Abstand (188.5 (4) pm).

5. ^{29}Si -Kernresonanzspektren

Tabelle 3 faßt die gemessenen Verschiebungen sowie SiF und SiH-Kopplungskonstanten aller Trisilane zusammen. Für die Verbindungen des Typs $(\text{X}_3\text{Si})_2\text{SiMe}_2$ wurden mit INADEQUATE Pulsfolgen auch SiSi-Kopplungskonstanten gemessen. Lediglich für $(\text{F}_3\text{Si})_2\text{SiMe}_2$ ist uns dies bisher noch nicht gelungen.

Erstaunlich ist der weite Bereich ($-19,4$ bis $-60,2$ ppm), den die ^{29}Si -Verschiebung der zentralen SiMe_2 -Gruppe umfassen kann und der wohl kaum auf Effekte

Tabelle 4

Chem. Verschiebungen $\delta(^{29}\text{Si})$ (gegen TMS [ppm]) und Kopplungskonstanten [Hz] der in dieser Arbeit beschriebenen Trisilane

Molekül	$\delta(\text{SiMe}_2)$	$\delta(\text{SiX}_3)$	$\delta(\text{SiPhX}_2)$	$\delta(\text{SiPh}_2\text{X})$	$^1J(\text{SiX})$	$^2J(\text{SiF})$	$^3J(\text{SiF})$	$^1J(\text{SiSi})$
$(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{SiMe}_2$	-45,7	-16,6						74,4
$(\text{I}_3\text{Si})_2\text{SiMe}_2$	-33,9	-135,2						82,2
$(\text{Br}_3\text{Si})_2\text{SiMe}_2$	-19,4	-16,5						105,7
$(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{SiMe}_2$	-25,7	13,0						121,1
$(\text{F}_3\text{Si})_2\text{SiMe}_2$	-60,2	-59,7			358,7	34,2	7,6	
$(\text{H}_3\text{Si})_2\text{SiMe}_2^c$	-48,3	-94,0			199,0			71,2
$(\text{OMe}_3\text{Si})_2\text{SiMe}_2$	-40,2	-61,5						143,7
$(\text{FPh}_2\text{Si})_2\text{SiMe}_2$	-51,9			12,8	316,0	27,0	3,5	
$(\text{F}_2\text{PhSi})_2\text{SiMe}_2$	-56,5		-6,3		349,3	31,0	4,5	
$\text{F}_2\text{PhSiSiMe}_2\text{SiPh}_2\text{F}$	-53,8		-4,1	12,3	^a			
$(\text{HPh}_2\text{Si})_2\text{SiMe}_2^c$	-47,0			-28,5	182,5			71,4
$(\text{H}_2\text{PhSi})_2\text{SiMe}_2^c$	-47,2		-55,6		186,7			
$\text{H}_2\text{PhSiSiMe}_2\text{SiPh}_2\text{H}^c$	-47,1		-55,3	-28,8	^b			
$(\text{Tf}_2\text{PhSi})_2\text{SiMe}_2$	-38,8		-3,4					
$(\text{TfPh}_2\text{Si})_2\text{SiMe}_2$	-44,0			17,6				
$\text{PhTf}_2\text{SiSiMe}_2\text{SiPh}_2\text{Tf}$	-41,2		0,9	13,7				

^a $\text{F}_2(4)\text{--Si}(1)\text{--Si}(2)\text{--Si}(3)\text{--F}(5)$ $J_{14} = 355,1$; $J_{35} = 314,5$; $J_{24} = J_{25} = 21,7$; $J_{34} = 3,5$; $J_{15} = 3,6$.

^b $\text{H}_2(4)\text{--Si}(1)\text{--Si}(2)\text{--Si}(3)\text{--H}(5)$ $J_{14} = 188,7$; $J_{25} = 185,9$.

^c $^2J(\text{SiH})$ und $^3J(\text{SiH})$ konnten wegen der Kopplungen mit Methyl- und Phenylprotonen nicht aufgelöst werden.

der Elektronegativität der SiX_3 -Gruppen reduziert werden kann. Der nichtlineare Verlauf mit einem Maximum der $\delta(\text{Si})$ -Werte für das Bromderivat läßt sich nicht mit dem von Ernst [27] gefundenen parabelförmigen Verlauf von $\delta(\text{Si})$ in Abhängigkeit von der Summe der Elektronegativitäten (ΣEN) am betrachteten Si-Atom erklären, denn der Scheitelpunkt der Ausgleichparabel liegt bei $\Sigma EN \approx 10$ –11. Am ehesten dürften wohl Anisotropieeffekte dafür verantwortlich sein, obschon Anisotropieparameter für Si im Vergleich zum Kohlenstoff eher klein sind [28]. Es sei auch darauf verwiesen, daß $\delta(\text{SiMe}_2)$ der Trisilane $(\text{XMe}_2\text{Si})_2\text{SiMe}_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) regelmäßig mit zunehmender Elektronegativität des Halogens zu höherem Feld verschoben wird [5].

Unser besonderes Interesse gilt allerdings den SiSi-Kopplungskonstanten und deren Abhängigkeit von der Natur der Substituenten an der SiSi-Bindung. Nach allen bisherigen Erfahrungen nehmen die SiSi-Kopplungskonstanten mit zunehmender Elektronegativität der Substituenten zu. Dies gilt auch für die hier betrachteten Trisilane mit der Reihenfolge $\text{H} < \text{Ph} < \text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{OMe}$. Es existiert aber keine Korrelation mit dem SiSi-Bindungsabstand. Beispielsweise weisen Si_3Cl_8 und Si_3Me_8 nach Elektronenbeugungsexperimenten [8,9] sehr ähnliche SiSi-Abstände (232.9 (7) und 232.5 (12) pm), aber extrem unterschiedliche SiSi-Kopplungskonstanten auf (180.0 Hz für Si_3Cl_8 [29], 73,2 Hz für Si_3Me_8 [29]). Dies scheint auch für extrem gespannte Disilane zuzutreffen. Zwar liegt für Si_2^1Bu_6 ($r(\text{SiSi}) = 269,7$ pm [30]) noch keine SiSi-Kopplungskonstante vor, unsere Messungen an $^1\text{Bu}_2\text{HSiSiH}^1\text{Bu}_2$ (62.6 Hz [31]) lassen aber vermuten, daß auch $^1\text{Bu}_6\text{Si}_2$ eine durchaus "normale" SiSi-Kopplungskonstante aufweist.

Über den Zusammenhang zwischen $^1J(\text{SiSi})$ und SiSi-Valenzkraftkonstanten werden wir im Zusammenhang mit Normalkoordinatenanalysen an den Hexahalogenverbindungen noch berichten [32].

Dank

Einer der Autoren (Karla Schenzel) dankt der Deutschen Akademie der Naturforscher-Leopoldina für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen ihres Förderprogrammes.

Die röntgenographischen Untersuchungen wurden vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Literatur

- [1] K. Hassler, *Spectrochim. Acta*, 40 A (1984) 775.
- [2] K. Hassler, *Spectrochim. Acta*, 10 A (1985) 729.
- [3] K. Hassler und G. Bauer, *Spectrochim. Acta*, 43 A (1987) 1325.
- [4] K. Hassler und R. Neuböck, *Spectrochim. Acta*, 49 A (1993) 95.
- [5] K. Schenzel und K. Hassler, *Spectrochim. Acta*, 50 A (1994) 127.
- [6] K. Hassler und U. Katzenbeisser, *J. Organomet. Chem.*, 421 (1991) 151.
- [7] T. Veszpremi, L. Nyulaszi, Z. Zsombok, J. Reffy und K. Hassler, *Acta Chimica Hungarica*, 128 (1991) 293.
- [8] A. Almenningen und F. Fjeldberg, *J. Molec. Struct.*, 77 (1981) 315.
- [9] A. Almenningen, F. Fjeldberg und E. Hengge, *J. Molec. Struct.*, 112 (1984) 239.
- [10] A. Haaland, K. Rypdal, H. Stüger und H.V. Volden, *Acta Chem. Scand.*, 48 (1994) 46.
- [11] M. Weidenbruch, B. Flintjer, K. Peters und H.G. von Schnering, *Angew. Chemie*, 98 (1986) 1090.
- [12] M. Weidenbruch, B. Flintjer, K. Peters und H.G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) 13.
- [13] K. Tamao, Y. Tarao, Y. Nakagawa, K. Nagata und Y. Ito, *Organometallics*, 12 (1993) 1113.
- [14] R.S. Archibald, Y. v.d. Winkel, D.R. Powell und R. West, *J. Organomet. Chem.*, 446 (1993) 67.
- [15] L. van Meervelt, *Acta Crystallogr.*, C 49 (1993) 831.
- [16] M. Charisse, M. Mathes, D. Simon und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, 445 (1993) 39.
- [17] K. Hassler und W. Köll, in Vorbereitung.
- [18] K. Hassler und K. Schenzel, *J. Mol. Struct.*, im Druck.
- [19] K. Hassler, U. Katzenbeisser und B. Reiter, *J. Organomet. Chem.*, 479 (1994) 193.
- [20] H. Gilman und G.E. Dunn, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 5077.
- [21] H. Gilman und T.C. Wu, *J. Organomet. Chem.*, 18 (1953) 753.
- [22] L. Parkanyi, Structure Systematics of Di- and Oligosilanes, in (A.R. Bassindale und P.P. Gaspar, Hrsg.), *Frontiers of Organosilicon Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1991).
- [23] A. Haas, R. Süllentrop und C. Krüger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 619 (1993) 819.
- [24] N. Kleiner und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) 151.
- [25] W. Wojnowski, K. Peters, E.-M. Peters, H.G. von Schnering und B. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 553 (1987) 287.
- [26] L. Parkanyi und E. Hengge, *J. Organomet. Chem.*, 235 (1982) 273.
- [27] C.R. Ernst, L. Spialter, G.R. Buell und O.L. Wilhite, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5375.
- [28] vgl.z.B. H. Marsmann, ^{29}Si -NMR Spectroscopic Results, in *NMR-Basic Principles and Progress*, Vol. 17, Springer, Berlin (1981).
- [29] K.G. Sharp, A.A. Sutor, E.A. Cargioli, F.C. Farrow und K. Ishibitsu, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1977.
- [30] N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon und K. Peters, *Angew. Chemie*, 98 (1986) 100.
- [31] K. Hassler, E. Hengge, F. Schrank und M. Weidenbruch, *Spectrochim. Acta*, 47 A (1991) 57.
- [32] K. Hassler und K. Schenzel, in Vorbereitung.
- [33] G.M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for the Solution of Crystal Structures*, Univ.-Göttingen, Germany (1986).
- [34] G.M. Sheldrick, *SHELXL-93, Program for the refinement of Crystal Structures*, Univ.-Göttingen, Germany (1993).
- [35] XP/PC, Molecular graphics program package for display and analysis of stereochemical data, V. 4.2 for MS-DOS, Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, WI (1990).