

*Journal of Organometallic Chemistry*, 431 (1992) 1–15  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
JOM 22587

# Permethylheteroatomcyclopolysilane mit Heteroatomen der VI. Hauptgruppe. Darstellung und spektroskopische Eigenschaften

Harald Stüger, Markus Eibl, Edwin Hengge

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

und Ilona Kovacs

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Budapest, H-1521 Budapest (Hungary)*

(Eingegangen den 4. November 1991)

## Abstract

Group VI permethylheterocyclopolysilanes  $(\text{SiMe}_2)_n\text{X}$  with  $n = 4, 5, 6$  and  $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$  have been synthesized from  $\alpha, \omega$ -dichloropolysilanes and  $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{Se}$  or by simple hydrolysis. From UV spectroscopic results considerable contributions of the heteroatom lone pair electrons to low-energy electron transitions can be derived. Si–Si NMR coupling constants satisfactorily correlate with heteroatom electronegativities, indicating dominant Fermi contact contributions to the magnitude of the corresponding coupling constants.

## Zusammenfassung

Die Permethylheterocyclopolysilane  $(\text{SiMe}_2)_n\text{X}$  mit  $n = 4, 5, 6$  und  $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$  wurden aus den entsprechenden  $\alpha, \omega$ -Dichloropolysilanen durch Reaktion mit  $\text{Li}_2\text{S}$  bzw.  $\text{Li}_2\text{Se}$  oder durch einfache Hydrolyse dargestellt. Aus UV-spektroskopischen Befunden folgt eine teilweise beträchtliche Beteiligung der nichtbindenden Elektronenpaare der Heteroatome an den niederenergetischen Elektronenübergängen. Si–Si-Kopplungskonstanten lassen sich zufriedenstellend mit Heteroatomelektro negativitäten korrelieren. Die Größe der entsprechenden Kopplungskonstanten sollte daher hauptsächlich vom Fermi Kontakt Term bestimmt werden.

---

## Einleitung

Die spektroskopischen Eigenschaften permethylierter Cyclopolysilane wie z.B. UV [1], NMR [2], PES [3] waren bereits Gegenstand vieler Untersuchungen. Besondere Beachtung findet in diesem Zusammenhang das Auftreten von  $\sigma$ -

---

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

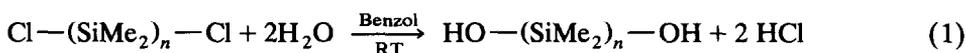
Elektronendelokalisierungen innerhalb des Si–Si-Bindungssystems [4]. Über die Bindungsverhältnisse in Permethylcyclopolysilanen mit endocyclischen Heteroelementen wurde bisher nur eine systematische Studie veröffentlicht [5]. Da wir allgemein an Substituenteneinflüssen auf Si–Si-Gerüste interessiert sind, haben wir daher in dieser Arbeit durch gezielte Synthesen eine Reihe von Permethylcyclopolysilanen  $(\text{SiMe}_2)_n\text{X}$  mit Heteroatomen der VI. Hauptgruppe dargestellt und ihre spektroskopischen Eigenschaften untersucht. Besonderes Augenmerk sollte dabei auf mögliche Wechselwirkungen zwischen den Heteroatomen und dem Si–Si-Bindungssystem gelegt werden.

## Ergebnisse und Diskussion

### Synthesen

#### *Permethyl-oxa-cyclopolysilane*

Eine gezielte Synthese von Octamethyl-oxa-cyclopentasilan (1), Decamethyl-oxa-cyclohexasilan (2) und Dodecamethyl-oxa-cycloheptasilan (3) gelingt durch Umsetzung der  $\alpha,\omega$ -Dichlorpermethylpolysilane  $\text{Cl}-(\text{SiMe}_2)_n-\text{Cl}$  ( $n = 4, 5, 6$ ) mit einem Überschuß Wasser in Benzol bei Raumtemperatur gemäß Gl. 1 zu den entsprechenden  $\alpha,\omega$ -Diolen, aus denen in einem zweiten Reaktionsschritt (Gl. 2) durch intramolekulare Kondensation die Cyclosiloxane gebildet werden:



$$(n = 4, 1;$$

$$n = 5, 2;$$

$$n = 6, 3)$$

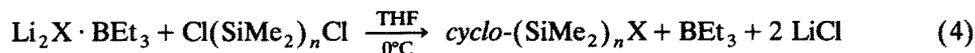
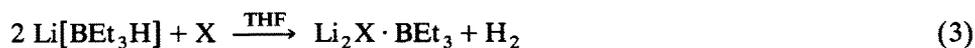
Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, erhält man reines 1, 2 und 3 in guten Ausbeuten als farblose luftunempfindliche Kristalle. Die vorgeschlagenen Strukturen sind durch die im experimentellen Teil sowie in den Tabellen 3 und 4 angeführten  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -NMR und massenspektroskopischen Befunde gesichert, die Daten für Verbindungen 1 und 3 zeigen außerdem ausgezeichnete Übereinstimmung mit Literaturangaben [6].

Wie bereits von ähnlichen Verbindungen des Typs  $\text{MeHN}(\text{SiMe}_2)_n\text{NHMe}$  [5],  $\text{HO}(\text{SiPh}_2)_n\text{OH}$  [7] und  $\text{MeHN}(\text{SiPh}_2)_n\text{NHMe}$  [8] bekannt ist, hängt die Tendenz zur Bildung der Heterocyclen aus den  $\alpha,\omega$ -disubstituierten offenkettigen Zwischenstufen stark von der Länge des Polysilangerüsts ab. Während bei  $\text{HO}(\text{SiMe}_2)_4\text{OH}$  und  $\text{HO}(\text{SiMe}_2)_5\text{OH}$  die Wasserabspaltung spontan erfolgt und die Hydroxiverbindungen unter den angewandten Bedingungen überhaupt nicht fassbar sind, zeigt  $\alpha,\omega$ -Dihydroxidodecamethylhexasilan  $\text{HO}(\text{SiMe}_2)_6\text{OH}$  bemerkenswerte Stabilität und läßt sich in Form farbloser Kristalle isolieren, die sich erst nach einigen Monaten unter Bildung polymerer Siloxane zersetzen. Das IR-Spektrum zeigt neben Schwingungen des Si–Si-Gerüsts und der Methylgruppen für Polysilanoole typische Banden bei  $3240$  ( $\nu(\text{O-H})$ ) und  $750\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{Si-O})$ ), während die im Spektrum von 3 auftretende Bande bei  $1040\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{Si-O-Si})$ )

fehlt. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheint neben den Signalen der Methylgruppen (0.37, 0.42, 0.44 ppm; Intensitätsverhältnis 1/1/1) ein Singulett bei 2.86 ppm, das nach Schütteln der Lösung mit  $\text{D}_2\text{O}$  verschwindet, wie für die Protonen der OH-Gruppen zu erwarten ist. Das Integrationsverhältnis von Methyl- zu OH-Protonen zeigt den theoretischen Wert von 18/1. Die Kondensationsreaktion zum Heterocyclus **3** tritt erst nach mehrstündigem Rühren von  $\text{HO}(\text{SiMe}_2)_6\text{OH}$  mit  $\text{MeOH}/\text{HCl}$  ein.

*Permethy-thia- und seleno-cyclopolysilane*

Die bereits von Gladysz *et al.* [9] beobachtete gesteigerte Reaktivität des Systems  $\text{S}(\text{Se})/\text{Li}[\text{BEt}_3\text{H}]/\text{THF}$  gegenüber Elementhalogenverbindungen im Vergleich zu kommerziell erhältlichem, wasserfreiem  $\text{Li}_2\text{S}$  oder  $\text{Li}_2\text{Se}$ , die unter anderem mit der erhöhten Löslichkeit der Alkalimetallchalkogenide in organischen Lösungsmitteln unter Beteiligung der Lewis-Säure  $\text{Et}_3\text{B}$  erklärt werden kann, eröffnet einen bequemen Zugang zu Si-S- und Si-Se-Verbindungen. Während Alkalimetallsulfide oder -selenide nur bei hohen Temperaturen und Drücken mit Chlorsilanen in mäßigen Ausbeuten zu den entsprechenden Si-S- oder Si-Se-Verbindungen reagieren [10], gelingt die Darstellung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$  oder  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$  glatt, wenn  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  bei Raumtemperatur unter Stickstoff zu einer Lösung von  $\text{Li}_2\text{S}$  ( $\text{Li}_2\text{Se}$ ), hergestellt *in situ* aus S (Se) und  $\text{Li}[\text{BEt}_3\text{H}]$  in THF, zugetropft wird [11]. Analog dazu entstehen aus  $\alpha,\omega$ -Dihalogenpermethylpolysilanen  $\text{Cl}-(\text{SiMe}_2)_n-\text{Cl}$  ( $n = 4, 5, 6$ ) gemäß Gln. 3 und 4 die entsprechenden Heterocyclopolysilane **4–9**:



	X	n
<b>4</b>	S	4
<b>5</b>	S	5
<b>6</b>	S	6
<b>7</b>	Se	4
<b>8</b>	Se	5
<b>9</b>	Se	6

Gaschromatographische Untersuchungen der Reaktionslösungen zeigen Rohausbeuten an den gewünschten Verbindungen um 90%. Die Tendenz zur Bildung linearer Polymerer ist sehr gering, was auf eine energetische Begünstigung der Ringstrukturen hinweist, ein Umstand, der auch bei anderen einfacheren Cyclosilathianen zu beobachten ist [12]. Tabelle 1 zeigt die ebenfalls durchaus ansprechenden Ausbeuten an Reinsubstanzen, deren Strukturen wiederum durch die im experimentellen Teil und in den Tabellen 3 und 4 angeführten  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -NMR und massenspektroskopischen Befunde oder durch Vergleich mit Literaturdaten authentischer Verbindungen gesichert sind.

Wie die meisten Silathiane und -selane sind die Heterocyclen **4–9** extrem hydrolyseempfindlich. Die Selenverbindungen zeigen zusätzlich beträchtliche thermische Instabilität und zerfallen ab etwa  $70^\circ\text{C}$  rasch unter Ausscheidung von elementarem Selen.

Tabelle 1

Synthese der Permethylheterocyclopolysilane  $\text{cyclo}(\text{SiMe}_2)_n\text{X}$  mit  $n = 4, 5, 6$  und  $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ 

Chlorsilan	Reagens	Lösungs- mittel	Produkt	Zeit (h)	Ausbeute (%)	
					roh <sup>a</sup>	rein <sup>b</sup>
$\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_4\text{Cl}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_6$	<b>1</b>	6 <sup>c</sup>	90	60
$\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_5\text{Cl}$		$\text{C}_6\text{H}_6$	<b>2</b>	6 <sup>c</sup>	90	71
$\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_6\text{Cl}$		$\text{Et}_2\text{O}$	$\text{HO}(\text{SiMe}_2)_6\text{OH}$	6 <sup>c</sup>		40
		$\text{MeOH}/\text{HCl}$	<b>3</b> <sup>d</sup>	12 <sup>e</sup>	85	75
$\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_4\text{Cl}$	$\text{S} +$	$\text{THF}$	<b>4</b>	2 <sup>f</sup>	80	50
$\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_5\text{Cl}$	$\text{LiBEt}_3\text{H}$		<b>5</b>	2 <sup>f</sup>	90	52
$\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_6\text{Cl}$			<b>6</b>	12 <sup>f</sup>	85	50
$\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_4\text{Cl}$	$\text{Se} +$	$\text{THF}$	<b>7</b>	24 <sup>f</sup>	80	50
$\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_5\text{Cl}$	$\text{LiBEt}_3\text{H}$		<b>8</b>	24 <sup>f</sup>	80	58
$\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_6\text{Cl}$			<b>9</b>	24 <sup>f</sup>	90	50

<sup>a</sup> Gaschromatographisch bestimmt. <sup>b</sup> Isolierte Ausbeuten an Reinsubstanz. <sup>c</sup> Reaktionsverlauf gaschromatographisch verfolgt, bis kein Ausgangsprodukt mehr vorhanden ist. <sup>d</sup> Ringschluß erst nach Behandeln des isolierten Diols mit  $\text{MeOH}/\text{HCl}$ . <sup>e</sup> Ende der Reaktion dünn-schichtchromatographisch detektiert. <sup>f</sup> Reaktionsgemisch bis zur vollständigen Entfärbung gerührt.

Tabelle 2

UV-Spektroskopische Daten von Permethylheterocyclopolysilanen  $\text{cyclo}(\text{SiMe}_2)_n\text{X}$  mit Heteroatomen der VI. Hauptgruppe

Verbindung	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon$
$(\text{Me}_2\text{Si})_4\text{O}$ (1)	258	1000
	238	3000
	213	9000
$(\text{Me}_2\text{Si})_5\text{O}$ (2)	230	6500
	$(\text{Me}_2\text{Si})_6\text{O}$ (3)	242
214		13000
$(\text{Me}_2\text{Si})_4\text{S}$ (4)		254
	242 sh	2000
	222 sh	8500
	214	10000
$(\text{Me}_2\text{Si})_5\text{S}$ (5)	235 sh	5000
	219	12000
	$(\text{Me}_2\text{Si})_6\text{S}$ (6)	245 sh
220 sh		12000
$(\text{Me}_2\text{Si})_4\text{Se}$ (7)		258 sh
	242 sh	2500
	220	8000
$(\text{Me}_2\text{Si})_5\text{Se}$ (8)	240 sh	5800
	227	8400
	$(\text{Me}_2\text{Si})_6\text{Se}$ (9)	275
247 sh		5500
229		11500

Tabelle 3

<sup>1</sup>H-NMR-Parameter der Permethylheterocyclopolysilane 1–9

		$\delta(\text{SiMe}_2)$ (ppm) <sup>a</sup>			Literatur
		$\alpha$ <sup>b</sup>	$\beta$ <sup>b</sup>	$\gamma$ <sup>b</sup>	
Si <sub>4</sub> Me <sub>8</sub> O	(1)	0.27(1)	0.21(1)	–	diese Arbeit
Si <sub>5</sub> Me <sub>10</sub> O	(2)	0.26(2)	0.17(2)	0.24(1)	diese Arbeit
Si <sub>6</sub> Me <sub>12</sub> O	(3)	0.27(1)	0.17(1)	0.23(1)	diese Arbeit
Si <sub>4</sub> Me <sub>8</sub> S	(4)	0.37(1)	0.23(1)	–	28
Si <sub>5</sub> Me <sub>10</sub> S	(5)	0.42(2)	0.16(2)	0.22(1)	29
Si <sub>6</sub> Me <sub>12</sub> S	(6)	0.43(1)	0.17(1)	0.23(1)	diese Arbeit
Si <sub>4</sub> Me <sub>8</sub> Se	(7)	0.54(1)	0.24(1)	–	28
Si <sub>5</sub> Me <sub>10</sub> Se	(8)	0.50(2)	0.17(2)	0.21(1)	29
Si <sub>6</sub> Me <sub>12</sub> Se	(9)	0.51(1)	0.16(1)	0.23(1)	diese Arbeit

<sup>a</sup> C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösung, Standard externes TMS. Die Werte in Klammern bedeuten die relativen Intensitäten der Signale. <sup>b</sup> Die SiMe<sub>2</sub>-Gruppen sind ausgehend vom Heteroatom alphabetisch bezeichnet.

### UV Spektroskopie

Die UV-spektroskopischen Daten der Verbindungen 1–9 sind in Tabelle 2 und in den Figuren 1–3 zusammengefasst. Wie für permethylierte Polysilanderivate zu erwarten ist, treten jeweils mehrere Absorptionsmaxima im nahen UV auf, die üblicherweise Elektronenübergängen zwischen delokalisierten  $\sigma$  und  $\sigma^*$  MOs innerhalb des Si–Si-Gerüsts zugeschrieben werden. Es sind jedoch im gegenständlichen Fall keine allgemein gültigen Trends für die Abhängigkeit der

Tabelle 4

<sup>29</sup>Si-NMR chemische Verschiebungen und Si–Si-Kopplungskonstanten der Gruppe VI Heterocyclopolysilane 1–9

	<sup>1</sup> J(Si1Si2) <sup>a</sup>	<sup>1</sup> J(Si2Si3) <sup>a</sup>	<sup>2</sup> J(Si1Si3) <sup>a</sup>	$\delta(\text{Si1})$ <sup>b</sup>	$\delta(\text{Si2})$ <sup>b</sup>	$\delta(\text{Si3})$ <sup>b</sup>
Si <sub>4</sub> Me <sub>8</sub> O	81.27	–	10.6	14.84	–	–50.4
Si <sub>5</sub> Me <sub>10</sub> O	83.96	58.29	7.2	9.74	–49.6	–45.8
Si <sub>6</sub> Me <sub>12</sub> O	88.07	60.58	7.4	8.32	–47.1	–42.4
Si <sub>4</sub> Me <sub>8</sub> S	75.85	–	13.0	9.24	–	–44.2
Si <sub>5</sub> Me <sub>10</sub> S	76.06	61.74	8.17	1.99	–44.9	–43.8
Si <sub>6</sub> Me <sub>12</sub> S	77.19	63.76	8.50	2.65	–42.4	–40.8
Si <sub>4</sub> Me <sub>8</sub> Se	73.82	–	13.1	5.28	–	–41.4
Si <sub>5</sub> Me <sub>10</sub> Se	74.06	62.63	8.6	–2.90	–44.1	–43.3
Si <sub>6</sub> Me <sub>12</sub> Se	74.84	64.47	8.7	–2.18	–42.1	–40.1
Si <sub>4</sub> Me <sub>8</sub> NMe	82.56	–	9.71	1.82	–	–53.2
Si <sub>5</sub> Me <sub>10</sub> NMe	81.50	60.28	7.63	0.21	–48.4	–47.4
Si <sub>6</sub> Me <sub>12</sub> NMe	82.90	60.06	8.07	1.56	–44.9	–42.2
Si <sub>4</sub> Me <sub>8</sub> PMe <sup>c</sup>	67.00	–	14.75	–8.27	–	–41.8
Si <sub>5</sub> Me <sub>10</sub> PMe <sup>c</sup>	67.60	58.7	9.1	–16.8	–43.5	–43.0
Si <sub>6</sub> Me <sub>12</sub> PMe <sup>c</sup>	69.27	–	8.85	–16.1	–42.9	–42.4

<sup>a</sup> Si–Si-Kopplungskonstanten in Hz. <sup>b</sup> <sup>29</sup>Si-chemische Verschiebungen in ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösung, Standard ext. TMS. Die Siliciumatome sind ausgehend vom Heteroatom nummeriert. <sup>c</sup> Die Werte für die chemischen Verschiebungen stimmen mit den Daten in Lit. 5 überein.

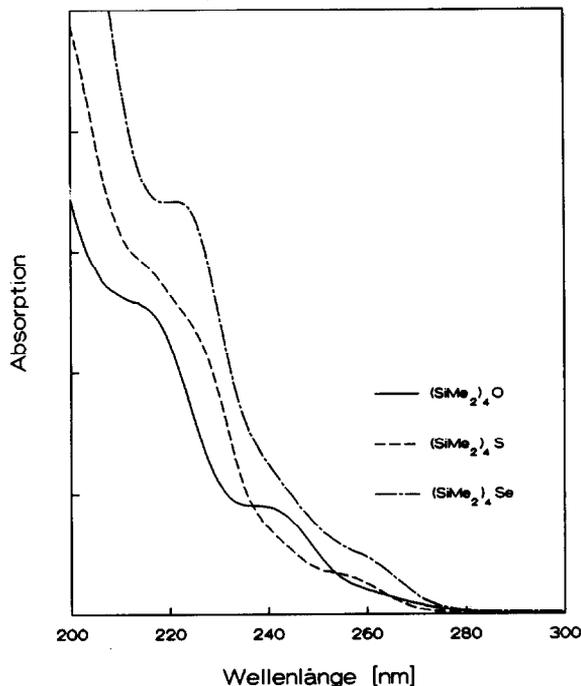


Fig. 1. UV-Absorptionsspektren der Permethylierocyclopentasilane  $\text{cyclo}-(\text{SiMe}_2)_4\text{X}$ : —,  $\text{X} = \text{O}$ ,  $6 \times 10^{-5} \text{ M}$ ; ---,  $\text{X} = \text{S}$ ,  $1,2 \times 10^{-4} \text{ M}$ ; ···,  $\text{X} = \text{Se}$ ,  $1,8 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

Lage der Absorptionsmaxima von der Ringgröße oder von der Art des Heteroatoms beobachtbar. Lediglich eine grobe bathochrome Verschiebung in der Reihe  $\text{X} = \text{O} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{Se}$  ist feststellbar.

West *et al.* entwickelten aus UV-spektroskopischen Untersuchungen von Permethylieraza- und -phosphacyclopolsilanen ein einfaches Modell zur Erklärung des Einflusses der Heteroelemente auf das Si-Si-Bindungssystem. Die niederenergetischen UV-Übergänge in den Stickstoffverbindungen werden dabei, ähnlich wie in offenkettigen Polysilanen, als reine  $\sigma(\text{Si-Si}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si-Si})$  Übergänge ohne nennenswerte Beteiligung der Heteroatome behandelt. Der Austausch einer  $\text{Me}_2\text{Si}$ -Gruppe gegen eine  $\text{PMe}$ -Einheit in Permethylierocyclopolsilanen bewirkt nach diesen Untersuchungen im Wesentlichen eine induktive Störung des endocyclischen Bindungssystems [5]. Versuche, dieses Modell auch zur Interpretation der UV-Spektren der Verbindungen 1-9 zu verwenden, erwiesen sich jedoch als wenig zielführend. Im Gegensatz dazu zeigen vorläufige Ergebnisse semiempirischer PM3 Rechnungen \* teils beträchtliche Beiträge der nichtbindenden Elektronenpaare  $n_x$  der Heteroatome an den höchsten besetzten MOs, deren Ausmaß sowohl von der Ringgröße als auch von der Art des Heteroatoms abhängt. So lassen sich z.B. die HOMOs der Cyclosiloxane 1-3 sowie die der 5-gliedrigen Schwefel- und

\* Die semiempirischen PM3 Rechnungen wurden von G. Czönka von der Technischen Universität Budapest durchgeführt. Über genaue Ergebnisse und rechnerische Details wird in einer nachfolgenden Arbeit berichtet werden.

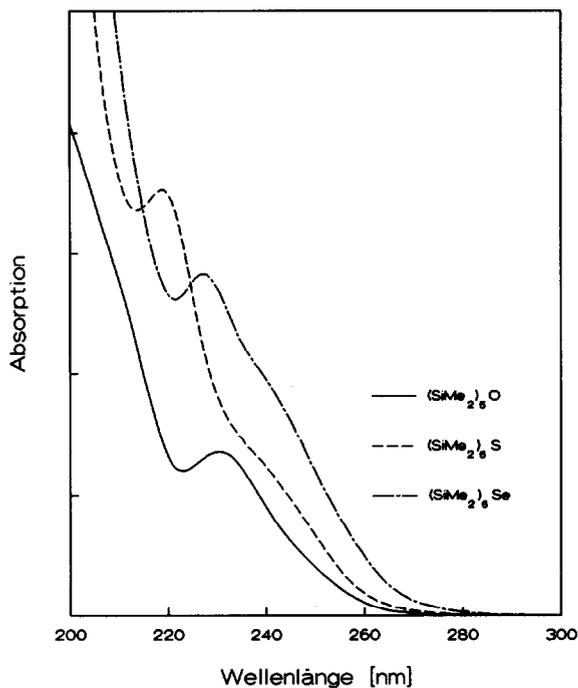


Fig. 2. UV-Absorptionsspektren der Permethylheterocyclopentasilane  $\text{cyclo}(\text{SiMe}_2)_5\text{X}$ : —, X = O,  $8 \times 10^{-5} \text{ M}$ ; ---, X = S,  $1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ ; ·-·-·, X = Se,  $1.35 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

Selenaheterocyclen **4** und **7** noch immer zufriedenstellend mit Hilfe delocalisierter  $\sigma(\text{SiSi})$ -Orbitale beschreiben, während die HOMOs der größeren Schwefel- und Selenverbindungen **5**, **6**, **8** und **9** hauptsächlich  $n_x$ -Charakter besitzen. Eine Deutung der langwelligeren UV-Banden als reine  $\sigma \rightarrow \sigma^*(\text{SiSi})$  Übergänge ist daher nicht mehr in jedem Fall sinnvoll, auch  $n_x \rightarrow \sigma^*$  oder Übergänge zwischen MOs mit Beiträgen aus den Heteroatomen und dem  $\sigma$ -SiSi-System müssen in Betracht gezogen werden, wodurch nicht mehr alle untersuchten Spektren einheitlich interpretierbar sind:

Bei Übergängen mit vorwiegendem  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Charakter wird die Lage der Absorptionsmaxima hauptsächlich von der Struktur und der Größe des Si-Si-Gerüsts beeinflusst. Tatsächlich zeigen z.B. die Heterocyclopentasilane **1**, **4** und **7**, für die nur geringe  $n_x$ -Beiträge an den HOMOs und LUMOs vorausgesagt werden, sehr ähnliche erste Absorptionsmaxima um 260 nm.

Die Anregungsenergien der Elektronenübergänge mit überwiegendem  $n_x \rightarrow \sigma^*$ -Charakter sollten eine deutliche Abhängigkeit vom Ionisierungspotential der  $n_x$ -Elektronen zeigen. Vergleicht man die Lage der ersten Absorptionsmaxima der fünf- und sechsgliedrigen Permethylsulf- und selenacycloheptasilane  $(\text{SiMe}_2)_n\text{X}$  (X = S, Se;  $n = 5, 6$ ), die nach den Ergebnissen der semiempirischen Rechnungen HOMOs mit ausgeprägtem  $n_x$ -Charakter besitzen sollten, erkennt man deutlich die zu erwartende bathochrome Verschiebung von den Schwefel- zu den Selenderivaten.

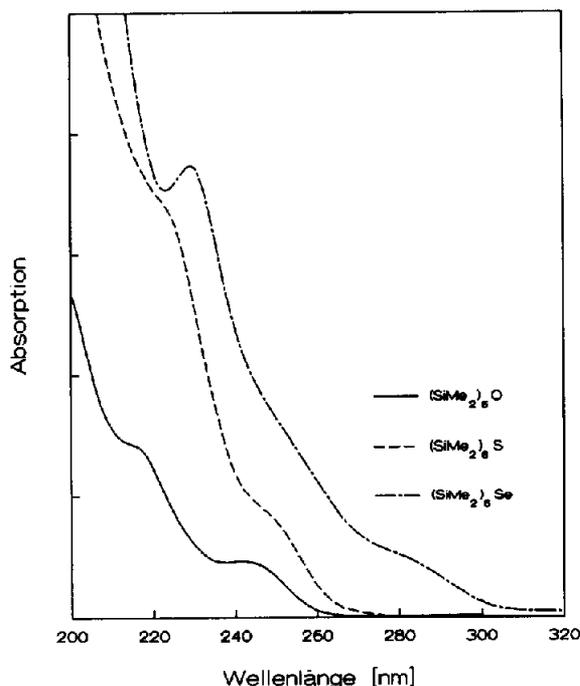


Fig. 3. UV-Absorptionsspektren der Permethylheterocycloheptasilane  $\text{cyclo}(\text{SiMe}_2)_6\text{X}$ : —,  $\text{X} = \text{O}$ ,  $4.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ; — — —,  $\text{X} = \text{S}$ ,  $1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ ; · · · · ·,  $\text{X} = \text{Se}$ ,  $1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

Da das Ausmaß von konjugativen Wechselwirkungen von Orbitalen nicht zuletzt von ihrem Energieunterschied abhängt, sollten aufgrund der effektiven Kernladungen Wechselwirkungen zwischen  $n_x$ - und  $\sigma$ -SiSi-Orbitalen für die schwereren Heteroelemente S und Se an Bedeutung gewinnen. Die Ionisierungspotentiale der  $\sigma$ -Si-Si-Elektronen in Permethylcyclopolysilanen liegen unter 8 eV, während die PE-spektroskopisch bestimmten IPs der  $n_x$ -Elektronen in Verbindungen des Typs  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{X}$  Werte von 10.04 eV ( $\text{X} = \text{O}$ ), 8.67 eV ( $\text{X} = \text{S}$ ) und 8.40 eV ( $\text{X} = \text{Se}$ ) besitzen [13]. Folge dieser gesteigerten Wechselwirkungen ist eine Destabilisierung des Grundzustandes und/oder eine Stabilisierung des angeregten Zustandes und eine bathochrome Verschiebung der entsprechenden UV-Banden, die, wie eingangs erwähnt, auch in der Reihenfolge  $\text{O} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{Se}$  beobachtet wird.

### NMR-Spektroskopie

Die Tabellen 3 und 4 zeigen die Ergebnisse der  $^1\text{H}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Heterocyclen 1–9 zusammen mit ausgewählten Daten der entsprechenden Stickstoff- und Phosphorverbindungen.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Resultate stehen im Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen (Fig. 4) und stimmen, soweit verfügbar, mit Literaturwerten überein. Die Signale der  $\alpha$ -SiMe<sub>2</sub>-Protonen erscheinen in für Si–O, Si–S und Si–Se-Verbindungen typischen Bereichen und zeigen die bereits früher beobachtete Tieffeldverschiebung in der Reihenfolge  $\text{O} < \text{S} < \text{Se}$  [14]. Ähnliche Trends erscheinen bei den Werten für die  $^{29}\text{Si}$ -chemische Verschiebung. Die

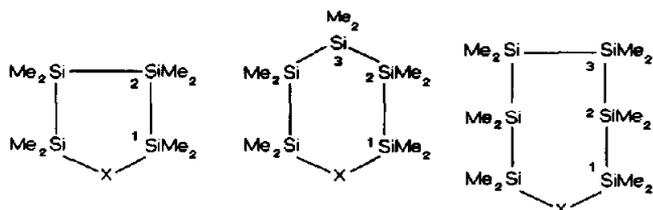


Fig. 4. Permethylheterocyclopolysilane  $\text{cyclo}(\text{SiMe}_2)_n\text{X}$  mit  $n = 4, 5, 6$  und  $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ .

Signale der direkt an die Heteroatome gebundenen Siliciumatome werden durch die elektronegativen Heteroelemente deutlich zu tieferem Feld verschoben, während die Resonanzen der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Siliciumatome im Vergleich zu homocyclischen Permethylcyclopolysilanen nur mehr unwesentlich beeinflußt werden. Eine Korrelation von Substituentenelektronegativitäten und  $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werten gelingt jedoch, analog zum Verhalten verschiedener  $\text{SiMe}_3\text{X}$ -Derivate [15,16], nicht.

Im Gegensatz dazu lassen sich die Absolutwerte der Kopplungskonstanten  $^1J(\text{Si1}-\text{Si2})$  der in dieser Studie untersuchten Heterocyklen zufriedenstellend mit den Heteroatomelektronegativitäten korrelieren (Fig. 5). Solche Abhängigkeiten für  $^1J(\text{Si}-\text{C})$ ,  $^1J(\text{C}-\text{C})$  und  $^1J(\text{C}-\text{H})$ -Werte in zahlreichen Systemen [17–21] werden dahingehend interpretiert, daß die Größen der entsprechenden Kopplungskonstanten hauptsächlich vom Fermi Kontakt Term bestimmt werden. Die Grundlage für diese Betrachtungsweise ist die allgemeine Regel von Bent [22], nach der sich der  $s$ -Charakter eines Atoms in Orbitalen konzentriert, die gegen elektropositive Gruppen gerichtet sind. So konzentriert ein elektronegativer Substituent an Si(1) Silicium " $s$ -Charakter" in Hybridorbitalen, die gegen Si(2) gerichtet sind, was zu höheren Werten für  $^1J(\text{Si1}-\text{Si2})$  führt.

Bei genauerer Betrachtung zeigt sich jedoch, daß eine tieferegreifende Diskussion von Substituenteneffekten auf dieser Basis nicht gerechtfertigt zu sein scheint

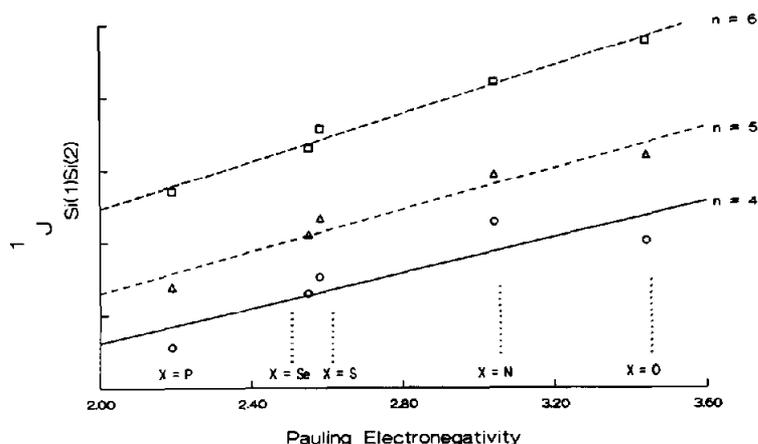


Fig. 5. Abhängigkeit von  $^1J(\text{Si1}-\text{Si2})$  von der Elektronegativität der Heteroatome in Permethylheterocyclopolysilanen  $\text{cyclo}(\text{SiMe}_2)_n\text{X}$  mit  $n = 4, 5, 6$  und  $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{NMe}, \text{PMe}$ .

[23]. Sehr eingeschränkte Bestätigung findet dieses einfache Modell daher auch im gegenständlichen Fall durch theoretische Betrachtungen. Aus einer einfachen MO-theoretischen Behandlung von Spin-Spin-Kopplungskonstanten läßt sich ein linearer Zusammenhang zwischen  $^1J(\text{Si1-Si2})$ -Werten und Si-Si-Bindungsordnungen sowie Si(3s) Orbitaldichten an Si(1) und Si(2) ableiten [24]:

$$J_{\text{SiSi}} = \frac{16\beta^2\gamma_{\text{Si}}^2}{9\Delta E} \cdot s_1(\text{O})^2 s_2(\text{O})^2 \cdot P_{s_1s_2}^2 \quad (5)$$

$\Delta E$  = mittlere Elektronenanregungsenergie  
 $P_{s_1s_2}$  = Si(1)3s-Si(2)3s Bindungsordnung  
 $s_1(\text{O}), s_2(\text{O})$  = Elektronendichte in den Si(3s) Orbitalen

Im Gegensatz zu  $\text{SiMe}_3\text{X}$ -Derivaten, für die recht zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden konnten, lassen sich die experimentell bestimmten  $^1J(\text{Si1-Si2})$ -Werte der hier untersuchten Permethylierocyclopolysilane allerdings nicht, wie in Gl. 5 gefordert, linear mit berechneten Si-Si-Bindungsordnungen oder Si(3s) Orbitaldichten an Si(1) und Si(2) \* korrelieren. Für diese mangelnde Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Ergebnissen sind verschiedene Ursachen denkbar:

*Ungenügender theoretischer Ansatz.* Die Annahmen des einfachen MO Ansatzes, der durch Gl. 5 Bindungsordnungen in Beziehung zur Größe von Kopplungskonstanten setzt, könnten durchaus für die in dieser Studie untersuchten Verbindungen nicht gültig sein [25].

*Geometrische Faktoren.* Bei den Berechnungen wurden total optimierte Geometrien verwendet. Real bestehen sicherlich Konformerengemische, die andere durchschnittliche Ladungsverteilungen und Hybridisierungen besitzen.

*Kopplungsmechanismus.* Der Fermi Kontakt Term bestimmt nicht allein die Größe der Kopplungskonstanten. Möglicherweise spielen in Permethylierocyclopolysilanen auch Beiträge aus dem dipolaren und/oder dem Spin-Orbital Term eine Rolle.

## 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.

Die linearen  $\alpha,\omega$ -Dichlorpermethylierocyclopolysilane,  $\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_4\text{Cl}$  und  $\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_6\text{Cl}$ , wurden durch Chlorierung von Dodecamethylcyclohexasilan mit  $\text{PCl}_5$  dargestellt [26]. Die Synthese von  $\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_5\text{Cl}$  erfolgte analog aus Decamethylcyclopentasilan [27]. Die Darstellung der Aza- und Phosphacyclopolysilane,  $\text{cyclo}-(\text{SiMe}_2)_n\text{NMe}$

\* Vergleiche Fußnote auf Seite 6.

und *cyclo*-(SiMe<sub>2</sub>)<sub>n</sub>PMe, erfolgte nach der bereits bekannten Methode von West *et al.* [5]. Kommerziell erhältliche Pulver von S und Se (Merck) sowie eine käufliche 1.0 M Lösung von Li[B(Et<sub>3</sub>H)] in THF (Aldrich) wurden ohne weitere Behandlung eingesetzt.

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte auf einem Bruker MSL 300 Spektrometer (300 MHz) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösungen gegen externes TMS. Die Konzentration der Probelösungen betrug dabei etwa 40%, die Meßtemperatur 20°C. Die Si-Si-Kopplungskonstanten wurden mittels der <sup>29</sup>Si-INEPT-INADEQUATE-Pulsfolge gemessen, wobei der Entkoppler nur während der Aufzeichnungsphase eingeschaltet wurde. Für ein ausreichendes S/N-Verhältnis war die Aufzeichnung von 640 scans meistens ausreichend. Das Entwicklungsdelay für die Doppelquantenkohärenz wurde auf 10 Hz optimiert. Aus den resultierenden Spektren konnten sowohl die <sup>1</sup>J(Si-Si) (*n* = 0)- und die <sup>2</sup>J(Si-Si) (*n* = 2)-Werte entnommen werden. Infrarotspektren wurden an einem Perkin-Elmer 883 Gerät als Nujolverreibungen vermessen, für die Massenspektroskopie stand ein Varian MAT 212 zur Verfügung. Für die Aufnahme der Ultraviolettpektren wurden die Substanzen in absolutem *n*-Hexan SPECTRANAL (Riedel de Haen, BRD) in Konzentrationen von 10<sup>-2</sup>-10<sup>-3</sup> 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, BRD) von 1 cm Schichtdicke. Der verfügbare Meßbereich lag zwischen 220 und 800 nm. Gaschromatographische Untersuchungen wurden an einem HP 5890 II Gaschromatographen mit einer HP1 Kapillarsäule (Länge 12 m, Durchmesser 0.53 μm) durchgeführt.

#### *Darstellung von cyclo*-(SiMe<sub>2</sub>)<sub>n</sub>O (*n* = 4, 5) (1, 2)

Eine Lösung des entsprechenden α,ω-Dichlorpermethylopolysilans Cl-(SiMe<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Cl (*n* = 4, 5) in 300 ml Benzol wird mit 8 ml Wasser versetzt und so lange bei Raumtemperatur gerührt, bis gaschromatographisch kein Ausgangsprodukt mehr nachzuweisen war (etwa 6 h). Nach Abtrennung der organischen Phase, Trocknung über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man ein gelbliches Öl, aus dem durch Sublimation im Hockvakuum die weißen kristallinen Heterocyklen 1 und 2 isoliert werden können. Zur weiteren Reinigung werden die Substanzen in wenig *n*-Pentan gelöst und durch Kühlen auf -80°C kristallisiert.

*cyclo*-(SiMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O (1). 2.9 g (9.6 mmol) Cl-(SiMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Cl ergeben nach obiger Vorschrift nach Sublimation bei 40°C/0.04 Torr und einmaligem Umkristallisieren 1.4 g reines kristallines 1, was einer Ausbeute von 60% entspricht. Fp. 45°C (Lit. 6a: 45°C). IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 964s ν<sub>as</sub>(Si-O-Si). <sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si-NMR: Tabellen 3 und 4. MS (70 eV) *m/e* (rel. Int.): 248 (57.6 M<sup>+</sup>), 233 (37.0 M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>), 205 (24.5 M<sup>+</sup> - SiMe), 189 (71.7 M<sup>+</sup> - SiMe<sub>2</sub>), 175 (32.6 M<sup>+</sup> - SiMe<sub>2</sub>O).

*cyclo*-(SiMe<sub>2</sub>)<sub>5</sub>O (2). Aus 3 g (8.31 mmol) Cl-(SiMe<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-Cl werden nach oben beschriebener Vorschrift nach Sublimation bei 60°C/0.04 Torr und einmaligem Umkristallisieren 1.8 g weiße Kristalle von 2 erhalten (Ausbeute 71%). Fp. 70°C. IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 1019s, ν<sub>as</sub>(Si-O-Si). <sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si-NMR: Tabellen 3 und 4. MS (70 eV) *m/e* (rel. Int.): 306 (54.2 M<sup>+</sup>), 291 (28.5 M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>), 247 (19.0 M<sup>+</sup> - SiMe<sub>2</sub>), 233 (45.8 M<sup>+</sup> - SiMe<sub>2</sub>O). Molekulargewicht: Gef. (massenspektroskopisch): 306; ber.: Si<sub>5</sub>C<sub>10</sub>H<sub>30</sub>O 306.77. Analyse: Gef.: C, 39.40; H, 10.02; Si, 45.55. ber.: C, 39.15; H, 9.86; Si, 45.78%.

### Darstellung von HO-(SiMe<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-OH

In einem 250 ml Rundkolben werden 2.4 g NaHCO<sub>3</sub>, 10 ml Diethylether und 20 ml Wasser suspendiert und 6 g (14.3 mmol) Cl-(SiMe<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-Cl in 25 ml Diethylether innerhalb 1 h zugetropft. Nachdem gaschromatographisch kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar ist, wird die organische Phase abgetrennt, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der feste Rückstand wird anschließend 2 mal aus Heptan umkristallisiert. Man erhält 2.2 g reines HO-(SiMe<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-OH (= 40%). Fp. 81°C. IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 3240m, ν(O-H). <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, ext. TMS, ppm): 2.86 (2OH); 0.44; 0.42; 0.37 (36 SiCH<sub>3</sub>). <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, ext. TMS, ppm): 16.34; -40.35; -45.90. MS: spontane Kondensation im Massenspektrometer zum Heterocyclus **3**. Analyse: Gef.: C, 37.63; H, 10.16; Si, 43.90. ber.: C, 37.63; H, 10.00; Si, 44.00%.

### Darstellung von cyclo-(SiMe<sub>2</sub>)<sub>6</sub>O (**3**)

2.2 g (5.7 mmol) HO-(SiMe<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-OH werden in einem Rundkolben mit 150 ml Methanol und 1 ml konzentrierter HCl versetzt. Die Lösung wird anschließend bei Raumtemperatur gerührt, bis dünnschichtchromatographisch (Kieselgel 60, Merck; Hexan/Essigester 5/1) kein Ausgangsmaterial mehr nachweisbar ist. Nun wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und reines **3** aus dem festen Rückstand durch Sublimation bei 80°C/0.04 Torr gewonnen. Ausbeute 1.5 g (= 75%). Fp. 161°C (Lit. 6b: 144–146°C). IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 1040s, ν<sub>as</sub>(Si-O-Si) (Lit. 6b). <sup>1</sup>H-, <sup>29</sup>Si-NMR: Tabellen 3 und 4. MS (70 eV) *m/e* (rel. Int.): 364 (29.8 M<sup>+</sup>), 349 (52.9 M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>), 306 (3.3 M<sup>+</sup> - SiMe<sub>2</sub>), 290 (48.4 M<sup>+</sup> - SiMe<sub>2</sub>O).

### Darstellung von cyclo-(SiMe<sub>2</sub>)<sub>n</sub>S (n = 4, 5, 6) (**4**, **5** und **6**)

Pulverförmiger Schwefel wird bei 0°C langsam mit der äquivalenten Menge an 1 M Lösung von Li[BET<sub>3</sub>H] in THF versetzt. Die resultierende gelbe Lösung wird anschließend 30 min bei Raumtemperatur gerührt, wieder auf 0°C abgekühlt und tropfenweise unter Rühren mit der entsprechenden Menge einer Lösung des α,ω-Dichlorpermethylopolysilans Cl-(SiMe<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Cl (n = 4, 5, 6) in 10 ml THF versetzt. Nach Entfärbung der Lösung wird die Vollständigkeit der Reaktion gaschromatographisch geprüft, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der feste Rückstand mit 20 ml n-Pentan aufgenommen. Nun wird vom gebildeten LiCl abfiltriert, die Lösung auf wenige ml eingeeengt und das entsprechende Produkt durch Abkühlen auf -30°C in Form weißer luftempfindlicher Kristalle erhalten.

cyclo-(SiMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>S (**4**). 1.2 g (4 mmol) Cl-(SiMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Cl, 1.28 g (4 mmol) Schwefel und 8 ml 1 M Lösung von Li[BET<sub>3</sub>H] (8 mmol) in THF ergeben nach der oben beschriebenen Syntheseproschritt 0.53 g reines **4** (50% Ausbeute). Fp. 35°C. IR-, NMR- und Massenspektren stimmen mit Literaturwerten [28] überein.

cyclo-(SiMe<sub>2</sub>)<sub>5</sub>S (**5**). Aus 1.5 g (4.15 mmol) Cl-(SiMe<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-Cl, 0.133 g (4.15 mmol) Schwefel und 8.3 ml 1 M Lösung von Li[BET<sub>3</sub>H] (8.3 mmol) in THF werden 0.7 g (52%) reines **5** erhalten, das durch Vergleich seiner NMR- und Massenspektren mit Literaturwerten [29] identifiziert wurde. Fp. = 55–57°C. IR: Tabelle 5.

cyclo-(SiMe<sub>2</sub>)<sub>6</sub>S (**6**). 3 g (7.15 mmol) Cl-(SiMe<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-Cl, 0.23 g (7.15 mmol) Schwefel und 14.3 ml 1 M Lösung von Li[BET<sub>3</sub>H] (14.3 mmol) in THF ergeben nach obiger Vorschrift 1.4 g (50%) reines **6**. Um die Kristallisation von **6** aus dem Rohprodukt zu erleichtern, kann dieses vor dem Umkristallisieren bei 120°C/0.04

Tabelle 5

Charakteristische IR-Gerüstschwingungen der Permethyl-thiacyclopolysilane 4–6

Verbindung	Schwingungs- frequenz (cm <sup>-1</sup> )	Zuordnung	Literatur
(SiMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> S (4)	487s	$\nu(\text{Si-Si}) +$	28
	436m	$\nu(\text{Si-S-Si})$	
(SiMe <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> S (5)	500m	$\nu(\text{Si-Si}) +$	diese Arbeit
	460w	$\nu(\text{Si-S-Si})$	
	400w		
(SiMe <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> S (6)	500m	$\nu(\text{Si-Si}) +$	diese Arbeit
	440w		
	385w	$\nu(\text{Si-S-Si})$	
	360w		

Torr sublimiert werden. Fp. 113–115°C. IR, <sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si-NMR: Tabellen 3, 4 und 5. MS: Übereinstimmung mit Literaturwerten [30].

#### Darstellung von cyclo-(SiMe<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Se (n = 4, 5, 6) (7, 8 und 9)

Pulverförmiges rotes Selen wird bei 0°C langsam mit der äquivalenten Menge an 1 M Lösung von Li[BEt<sub>3</sub>H] in THF versetzt. Dabei verschwindet die typische rote Selenfarbe rasch und man erhält eine weiße Suspension, die anschließend 2 h bei Raumtemperatur gerührt wird. Nach Abkühlen auf 0°C wird nun unter Rühren die entsprechende Menge einer Lösung des  $\alpha,\omega$ -Dichlorpermethylpolysilans Cl-(SiMe<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Cl (n = 4, 5, 6) in 10 ml THF zugetropft. Die resultierende klare Lösung wird bis zur Entfärbung bei Raumtemperatur gerührt, die Vollständigkeit der Reaktion gaschromatographisch geprüft, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der feste Rückstand mit 20 ml n-Pentan aufgenommen. Nun wird vom gebildeten LiCl abfiltriert, die Lösung auf wenige ml eingengt und das entsprechende Produkt durch Abkühlen auf -30°C kristallisiert. Man erhält 4, 5

Tabelle 6

Charakteristische IR-Gerüstschwingungen der Permethyl-selenacyclopolysilane 7–9

Verbindung	Schwingungs- frequenz (cm <sup>-1</sup> )	Zuordnung	Literatur
(SiMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Se (7)	440m		28
	408m	$\nu(\text{Si-Si}) +$	
	348m	$\nu(\text{Si-Se-Si})$	
	335w		
(SiMe <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> Se (8)	405m	$\nu(\text{Si-Si}) +$	diese Arbeit
	370w	$\nu(\text{Si-Se-Si})$	
	325w		
(SiMe <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> Se (9)	395m	$\nu(\text{Si-Si}) +$	diese Arbeit
	360w	$\nu(\text{Si-Se-Si})$	
	320w		

und **6** in Form weißer Kristalle, die sich bei Luftzutritt sofort unter Rosafärbung zersetzen.

cyclo-(SiMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Se (**7**). 2.5 g (8.25 mmol) Cl-(SiMe<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Cl, 0.651 g (8.25 mmol) Selen und 16.5 ml 1 M Lösung von Li[BET<sub>3</sub>H] (16.5 mmol) in THF ergeben nach obiger Vorschrift 1.3 g (50%) reines **7**. Fp. 38°C (Zersetzung). IR-, NMR- und Massenspektren stimmen mit Literaturwerten [28] überein.

cyclo-(SiMe<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Se (**8**). Aus 2.5 g (6.93 mmol) Cl-(SiMe<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-Cl, 0.547 g (6.93 mmol) Selen und 13.85 ml 1 M Lösung von Li[BET<sub>3</sub>H] (13.85 mmol) in THF werden nach obiger Vorschrift 1.5 g (58%) reines **8** erhalten, das durch Vergleich seiner NMR- und Massenspektren mit Literaturwerten [29] identifiziert wurde. Fp. 70°C (Zersetzung). IR, <sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si-NMR: Tabellen 3, 4 und 6.

cyclo-(SiMe<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Se (**9**). 3 g (7.15 mmol) Cl-(SiMe<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-Cl, 0.56 g (7.15 mmol) Schwefel und 14.3 ml 1 M Lösung von Li[BET<sub>3</sub>H] (14.3 mmol) in THF ergeben nach obiger Vorschrift 1.5 g (50%) reines **9**. Fp. 70°C (Zersetzung). IR, <sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si-NMR: Tabellen 3, 4 und 6. MS: (70 eV) *m/e* (rel. Int.): 427 (7.47 *M*<sup>+</sup>), 412 (7.49 *M*<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>), 369 (0.94, *M*<sup>+</sup> - SiMe<sub>2</sub>), 354 (2.03 *M*<sup>+</sup> - SiMe<sub>3</sub>). Molekulargewicht: gef. (massenspektroskopisch): 427. ber.: Si<sub>6</sub>C<sub>12</sub>H<sub>36</sub>Se 427.89. Analyse: Gef.: C, 33.45; H, 8.66. Si, 39.33. ber.: C, 33.68; H, 8.48; Si, 39.39%.

## Literatur

- 1 E. Carrberry, R. West und G.E. Glass, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5446.
- 2 E. Hengge, M. Eibl und F. Schrank, *Spectrochim. Acta, Part A*, 47 (1991) 751.
- 3 H. Bock und B. Solouki, in S. Patai, *Z. Rappoport (Hrsg.), The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, New York, 1989 S. 587 ff.
- 4 R. West, in S. Patai, *Z. Rappoport (Hrsg.), The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, New York, 1989, S. 1217 und dort zitierte Arbeiten.
- 5 T.H. Newman, R. West und R.T. Oakley, *J. Organomet. Chem.*, 197 (1980) 159.
- 6 (a) M. Ishikawa und M. Kumada, *J. Organomet. Chem.*, 42 (1972) 325; (b) I.S. Alnaimi und W.P. Weber, *Organometallics*, 2 (1983) 903.
- 7 E. Hengge und H. Stüger, *Monatsh. Chem.*, 111 (1980) 1043.
- 8 E. Hengge und D. Wolfer, *J. Organomet. Chem.*, 66 (1974) 413.
- 9 J.A. Gladysz, V.K. Wong und B.S. Jick, *Tetrahedron*, 35 (1979) 2329.
- 10 E.W. Abel, *J. Chem. Soc.*, (1961) 4933.
- 11 M.R. Detty und M.D. Seidler, *J. Org. Chem.*, 47 (1981) 1354.
- 12 D. Brandes, *J. Organomet. Chem. Library*, 7 (1979) 325f.
- 13 H. Bock, B. Solouki, in S. Patai, *Z. Rappoport (Hrsg.), The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, 1989 S. 636.
- 14 H. Schmidbaur *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2336.
- 15 R.K. Harris und B.J. Kimber, *J. Magn. Reson.*, 17 (1975) 174.
- 16 R.K. Harris und B. Lemarie, *J. Magn. Reson.*, 23 (1976) 371.
- 17 V.J. Bartuska und G.E. Maciel, *J. Magn. Reson.*, 5 (1971) 211.
- 18 K.D. Summerhays und G.E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 8348.
- 19 N. Muller und D.E. Pritchard, *J. Chem. Phys.*, 31 (1959) 1471.
- 20 V.J. Bartuska und G.E. Maciel, *J. Magn. Reson.*, 7 (1972) 36.
- 21 N. Muller und D.E. Pritchard, *J. Chem. Phys.*, 31 (1959) 768.
- 22 H.A. Bent, *Chem. Rev.*, 61 (1961) 275.
- 23 G.A. Gray, P.D. Ellis, D.D. Traficante und G.E. Maciel, *J. Magn. Reson.*, 1 (1969) 41.
- 24 K.D. Summerhays und D.A. Deprez, *J. Organomet. Chem.*, 118 (1976) 19.
- 25 Für eine vergleichende Diskussion der verschiedenen Ansätze zur Berechnung von Kopplungskonstanten siehe: G.E. Maciel, J.W. McIver, N.S. Ostlund und J.A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 1.
- 26 (a) H. Gilman und S. Inoue, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 3418; (b) R. West, L. Brough und W. Wojnowski, in D.F. Shriver (Hrsg.), *Inorganic Syntheses*, Vol. 19, Wiley, New York, 1979, S. 265.

- 27 (a) E. Hengge und P.K. Jenkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 604 (1991) 69; (b) E. Hengge, H.G. Schuster und W. Peter, *J. Organomet. Chem.*, 186 (1980) C45.
- 28 E. Hengge und H.G. Schuster, *J. Organomet. Chem.*, 231 (1982) C17.
- 29 M. Wojnowska, W. Wojnowski und R. West, *J. Organomet. Chem.*, 199 (1980) C1.
- 30 B. Becker und W. Wojnowski, *J. Organomet. Chem.*, 346 (1988) 287.