

## Darstellung und Eigenschaften einiger methoxylierter Oligosilane

Von F. HÖFLER und R. JANNACH

Graz (Österreich), Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule

**Inhaltsübersicht.** Durch Umsetzung von Tetrakis(trichlorsilyl)silan mit Methanol und Triäthylamin als HCl-Akzeptor werden in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen Tetrakis(trimethoxysilyl)silan (**I**) bzw. ein Gemisch von **I**, Tris(trimethoxysilyl)silan (**II**), Bis(trimethoxysilyl)silan (**III**) und Tetramethoxysilan erhalten. **II** wird mit  $\text{CCl}_4$  zu Tris(trimethoxysilyl)chlorosilan (**IV**) chloriert und dieses anschließend zu Tris(trimethoxysilyl)methoxysilan (**V**) methoxyliert. Die Verbindungen **I–V** werden über Schwingungs-,  $^1\text{H-NMR}$ -, UV- und Massenspektren charakterisiert.

### Preparation and Properties of Some Methoxylated Oligosilanes

**Abstract.** Tetrakis(trichlorsilyl)silane reacts with methanol and triethylamine to tetrakis(trimethoxysilyl)silane (**I**) or a mixture of **I**, tris(trimethoxysilyl)silane (**II**), Bis(trimethoxysilyl)silane (**III**) and tetramethoxysilane, depending on the reaction conditions. **II** is chlorinated to tris(trimethoxysilyl)chlorosilane (**IV**) by  $\text{CCl}_4$ , **IV** can be further methoxylated to tris(trimethoxysilyl)methoxysilane (**V**). The compounds **I–V** are characterized by vibrational,  $^1\text{H-nmr}$ -, u.v.- as well as mass spectra.

### Einleitung

In der Reihe der längerkettigen Silane sind Verbindungen mit dem tetraedrischen Neopentasilangerüst vom spektroskopischen wie auch präparativen Standpunkt von großem Interesse. Die hochsymmetrische Struktur bedingt relativ einfache Molekülspektren, deren Auswertung Rückschlüsse auf wichtige Bindungseigenschaften ermöglicht. Das chemische Verhalten ist durch einige bemerkenswerte Reaktionen gekennzeichnet, die bisher vor allem an dem 1964 erstmals hergestellten Tetrakis(trimethylsilyl)silan  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_4\text{Si}^{1)}$  sowie an den verwandten Verbindungen  $[\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_4\text{Si}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5$ ) $^{2)3)}$  studiert worden sind.  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_4\text{Si}$  ist mit Acetylchlorid peripher zu  $[(\text{ClCH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_4\text{Si}$  chlorierbar $^{4)}$ , mit Lithiumverbindungen  $\text{LiR}'$  [ $\text{R}' = \text{CH}_3, (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}$ ] wird eine Trimethylsilylgruppe als  $(\text{CH}_3)_3\text{SiR}'$  abgelöst $^{5)}$ , es verbleibt ein substituiertes Isotetrasilan

<sup>1)</sup> H. GILMAN u. C. L. SMITH, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1454 (1964).

<sup>2)</sup> H. GILMAN, J. M. HOLMES u. C. L. SMITH, Chem. and Ind. **1965**, 848.

<sup>3)</sup> H. GILMAN u. C. L. SMITH, J. organometallic Chem. [Amsterdam] **6**, 665 (1966).

<sup>4)</sup> H. SAKURAI, T. WATANABE u. M. KUMADA, J. organometallic Chem. [Amsterdam] **9**, P 11 (1967).

<sup>5)</sup> H. GILMAN u. R. L. HARRELL, J. organometallic Chem. [Amsterdam] **5**, 199 (1966).

$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{SiLi}$ , das zu vielerlei weiteren Reaktionen verwendet werden kann<sup>6)</sup>. Eine zweite, über die aminkatalysierte Disproportionierung von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  (7)<sup>8)</sup>,  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  (8)<sup>10)</sup> oder  $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$  (11) gut zugängliche Ausgangssubstanz ist Tetrakis(trichlorsilyl)silan  $(\text{Cl}_3\text{Si})_4\text{Si}$ , dessen Struktur ebenfalls im Jahre 1964 aus der Abbaureaktion



formuliert<sup>10)</sup> und später durch Aufnahme von Massen- und vollständigen Schwingungsspektren<sup>11)</sup> bestätigt wurde. Eine Strukturbestimmung an dem im Verlaufe der Disproportionierung entstehenden Addukt  $\text{Si}_5\text{Cl}_{12} \cdot \text{SiCl}_4$  ergab, daß im Kristallverband getrennte tetraedrische Moleküle  $(\text{Cl}_3\text{Si})_4\text{Si}$  und  $\text{SiCl}_4$  vorliegen<sup>12)</sup>.

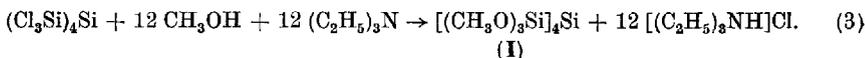
1973 gelang uns durch vorsichtige Hydrierung von  $(\text{Cl}_3\text{Si})_4\text{Si}$  mit  $\text{LiAlH}_4$  die erstmalige Darstellung des Grundkörpers Tetrasilylsilan  $(\text{H}_3\text{Si})_4\text{Si}$  [„Neopentasilan“, 2, 2-Bis(silyl)trisilan]<sup>13)</sup>. Die Verbindung ist wenig später auch auf anderem Wege durch Umsetzung von  $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{SiK}$  mit  $\text{ClSiH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , nachfolgende Hydrobromierung zu  $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{Si}(\text{SiH}_2\text{Br})$  und weitere Hydrierung der SiBr-Gruppe mit  $\text{LiAlH}_4$  erhalten worden<sup>14)</sup>. Unsere schwingungsspektroskopische Untersuchung an Neopentasilan ergab für die SiSi-Valenzkraftkonstante  $f(\text{SiSi})$  den niedrigen Wert von 1,50 N/cm [vgl.  $\text{Si}_2\text{H}_6$ :  $f(\text{SiSi}) = 1,73$  N/cm].

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit einer weiteren Reaktion von Tetrakis(trichlorsilyl)silan, nämlich der vollständigen Methoxysubstitution mit Hilfe von Methanol, den dabei auftretenden Nebenprodukten und den spektroskopischen Eigenschaften aller dargestellten Verbindungen. Methoxylierte Siliciumketten sind wichtige Ausgangsverbindungen für die Darstellung der entsprechenden Fluorderivate<sup>15)</sup><sup>16)</sup> nach dem Schema



#### Methoxylierung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ und Darstellung von $i\text{-Si}_4(\text{COH}_3)_{10}$

Über die Methoxysubstitution von Siliciumketten lagen bereits brauchbare Erfahrungen vor<sup>17)</sup><sup>18)</sup>. Als Reagenz diente nach



<sup>6)</sup> E. HENGGE, Fortschr. chem. Forsch. **51**, 1 (1974).

<sup>7)</sup> C. J. WILKINS, J. chem. Soc. [London] **1953**, 3409.

<sup>8)</sup> E. WIBERG u. A. NEUMAIER, Angew. Chem. **74**, 514 (1962).

<sup>9)</sup> A. KACZMARZYK u. G. URRY, J. inorg. nuclear Chem. **26**, 415 (1964).

<sup>10)</sup> A. KACZMARZYK, M. MILLARD, J. W. NUSS u. G. URRY, J. inorg. nuclear Chem. **26**, 421 (1964).

<sup>11)</sup> F. HÖFLER u. R. JANNACH, in Vorbereitung.

<sup>12)</sup> D. K. FLEMING, Acta crystallogr. [Copenhagen] **B 28**, 1233 (1972).

<sup>13)</sup> F. HÖFLER u. R. JANNACH, Inorg. nuclear Chem. Lett. **9**, 723 (1973).

<sup>14)</sup> F. FEHER u. R. FREUND, Inorg. nuclear Chem. Lett. **9**, 937 (1973).

<sup>15)</sup> E. HENGGE u. S. WALDHÖR, Z. Naturforsch. **29 b**, 437 (1974).

<sup>16)</sup> F. HÖFLER u. R. JANNACH, Inorg. nuclear Chem. Lett. **10**, 711 (1974).

<sup>17)</sup> F. HÖFLER u. E. HENGGE, Mh. Chem. **103**, 1513 (1972).

<sup>18)</sup> F. HÖFLER, Mh. Chem. **104**, 694 (1973).

Methanol in stöchiometrischer Menge oder in etwa 10proz. Überschuß; die Verwendung der Hilfsbase Triäthylamin erschien unbedenklich, da Tetrakis(trichlorosilyl)silan mit Aminen keine weiterführenden Disproportionierungsreaktionen eingeht<sup>19</sup>). Bei der Durchführung der Umsetzung zeigte es sich, daß die Ausbeute an Tetrakis(trimethoxysilyl)silan (**I**) sehr stark von den gewählten Reaktionsbedingungen abhängt. Die Reaktion verläuft praktisch quantitativ nach Gl. (3), wenn  $(\text{Cl}_3\text{Si})_4\text{Si}$  bei  $-90^\circ\text{C}$  in Äther vorgelegt, sodann die Hauptmenge an Methanol langsam und unter starkem Rühren zugegeben, und erst dann das gesamte Triäthylamin mit dem verbleibenden Methanol eingetropft wird. Setzt man von vornherein ein Methanol/Amin-Gemisch zu oder tropft man umgekehrt eine Lösung des Chlorneopentasilans in eine gekühlte ätherische Methanol/Amin-Lösung ein, so erhält man nur sehr wenig **I**, es dominieren Kettenabbaureaktionen. Das protonische Agens  $\text{CH}_3\text{OH}$  spaltet offensichtlich unter Mitwirkung des tertiärenamins oder des Ammoniumsalzes ein bis zwei Tetraederecken als  $(\text{CH}_3\text{O})_4\text{Si}$  ab:



Als Hauptprodukt der Reaktion entsteht demgemäß Tris(trimethoxysilyl)-silan  $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}]_3\text{SiH}$  (**II**), aber auch die Menge an Bis(trimethoxysilyl)-silan  $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}]_2\text{SiH}_2$  (**III**) ist noch größer als jene von **I**. Bei örtlichem Alkohol/Amin-Überschuß werden unter Braunfärbung Polymerprodukte gebildet. Es ist bemerkenswert, daß die Spaltung der SiSi-Tetraederbindungen durch HCl einerseits und bei der Methoxylierung andererseits in verschiedener Weise erfolgt; die analog zu Gl. (1) zu erwartenden Spaltprodukte  $i\text{-Si}_4(\text{OCH}_3)_{10}$  und  $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$  konnten hier nicht beobachtet werden.

Das Neopentasilan **I** entsteht einer kurzen Literaturnotiz<sup>20</sup>) zufolge auch in kleinen Mengen bei der Thermolyse von Hexamethoxydisilan, läßt sich nach eigenen Versuchen jedoch nur schwer von anderen Pyrolyseprodukten abtrennen.

Von den später zu diskutierenden spektroskopischen Eigenschaften seien einige Daten der Hydridverbindungen **II** und **III** vorgezogen, die häufig mit induktiven Substituenteneffekten in Beziehung gesetzt werden<sup>21)22</sup>). Die beiden Verbindungen weisen sehr niedrig liegende SiH-Valenzschwingungen und in Korrelation hierzu niedrige <sup>29</sup>SiH-Kopplungskonstanten auf (Tab. 1, 2). **III** liegt mit beiden Werten tiefer als  $\text{Si}_3\text{H}_8$  und  $(\text{F}_3\text{Si})_2\text{SiH}_2$ , den beiden einzigen vermessenen Vergleichssubstanzen mit einer mittelständigen  $\text{SiH}_2$ -Gruppe. Die am Isotetrasilan **II** gemessenen Werte werden nur noch bei  $[\text{R}_3\text{Si}]_3\text{SiH}$ -Verbindungen ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) unterschritten. Die stark elektropositiven Eigenschaften von Organo-

<sup>19</sup>) G. URRY, Acc. Chem. Res. **3**, 306 (1970).

<sup>20</sup>) W. H. ATWELL u. D. R. WEYENBERG, J. Amer. chem. Soc. **90**, 3438 (1968).

<sup>21</sup>) H. BÜRGER u. W. KILLIAN, J. organometallic Chem. [Lausanne] **18**, 299 (1969).

<sup>22</sup>) E. HENGGE, Mh. Chem. **102**, 734 (1971).



stärker abgeschirmt. Zu den UV-Daten liegt bisher nur wenig Vergleichsmaterial vor; die Literaturangaben beziehen sich fast ausschließlich auf Phenyl- und Methyloligosilane mit unverzweigter Kette<sup>25</sup>). Ähnlich wie bei diesen fanden wir beim Übergang von  $\text{Si}_2(\text{OCH}_3)_6$ <sup>17</sup>) zu  $\text{Si}_3(\text{OCH}_3)_8$ <sup>18</sup>) bzw. **III** eine bathochrome Verschiebung der Absorption. Die verzweigten Isotetrasilane **II** und **V** besitzen ein Absorptionsmaximum und eine längerwellige Schulter, die Chlorverbindung **IV** und das Neopentasilan **I** weisen bei gleichen Konzentrationen ab 260 nm einen gleichförmigen, unstrukturierten Anstieg der Absorption bis zur Vakuum-UV-Grenze auf. Wegen der niedrigen molaren Extinktionskoeffizienten der Banden und Schultern (300–500) erscheint eine Zuordnung zu CT-Übergängen am wahrscheinlichsten<sup>26</sup>).

### Schwingungsspektren

Die dargestellten Verbindungen besitzen eine sehr große Anzahl von Molekülschwingungen, die aber gut überschaubar sind. Die inneren Schwingungen der  $\text{CH}_3\text{O}$ -Gruppen lassen sich als weitgehend lagekonstante, oberhalb  $1000\text{ cm}^{-1}$  auftretende Banden aussondern (Tab. 3). Ebenso einfach gestaltet sich die Zuordnung der mit SiH-Gruppen verknüpften Schwingungsformen (Tab. 4). Die SiO-Valenzschwingungen liegen zwischen  $640$  und  $840\text{ cm}^{-1}$ , und zwar in charakteristischen, relativ engen Bereichen:  $\nu_{\text{as}}\text{SiO}_3$  der verschiedenen Rassen zwischen  $790$  und  $840\text{ cm}^{-1}$ , gleichphasige  $\nu_s\text{SiO}_3$ - zwischen  $720$  und  $755\text{ cm}^{-1}$ , gegenphasige  $\nu_s\text{SiO}_3$ -Schwingungen zwischen  $645$  und  $700\text{ cm}^{-1}$  und schließlich  $\nu\text{SiO}$  in **V** bei  $640\text{ cm}^{-1}$ . Auf Grund von Normalkoordinatenanalysen an Hexamethoxydisilan<sup>17</sup>) und Oktamethoxytrisilan liegen zwischen den totalsymmetrischen SiO- und SiSi-Valenzschwingungen mäßige, zwischen den SiSi-Valenz- und SiOC-Deformationsschwingungen sehr starke kinetische Kopplungen vor. Letztere werden sich wegen der gleichen Lokalsymmetrie bei allen Verbindungen etwa gleichartig auswirken, so daß die Abnahme des arithmetischen Mittels aus  $\nu_{\text{as}}\text{SiSi}_n$  und  $\nu_s\text{SiSi}_n$  von **III** über **V** und **II** nach **I** hin in brauchbarer Näherung ein Absinken der SiSi-Valenzkraftkonstanten erkennen läßt. Sehr augenfällig ist in diesem Zusammenhang die starke Kopplung von  $\nu\text{SiCl}$  mit  $\nu_s\text{SiSi}_3$  in **IV**, wodurch die gekoppelte SiSi-Valenzschwingung auf  $452/458\text{ cm}^{-1}$  abgesenkt wird.

Tabelle 3 Lagekonstante kurzwellige Banden der Verbindungen **I–V**

$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]		Zuordnung
2970	IR sh, Ra sh	} $\nu\text{CH}_3$
2940–2950	IR s, Ra w	
2910	IR sh, Ra w	
2837–2846	IR s, Ra m	
1458–1464	IR w, Ra m	$\delta_{\text{as}}, \delta_{\text{s}}\text{CH}_3$
1175–1176	IR m, Ra w	$\rho\text{CH}_3$
1068–1075	IR vs, b, Ra m	$\nu\text{CO}$

<sup>25</sup>) K. M. MACKAY u. R. WATT, *Organometallic Chem. Rev.* **A**, **4**, 137 (1969).

C. G. PITT, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 6613 (1969).

Tabelle 4 Gerüstschwingungen der Verbindungen I–V ( $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$ )

	I		II		III		IV		V	
	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra
$\nu \text{SiH}_n$			2094 m	w, p	2125 s	w, p				
$\delta \text{SiH}_n$			917 m	w	919 s	m, p				
$\nu_{\text{as}} \text{SiO}_2$	808 s	m	835 w sh	—	810 s	m	825 w sh	—	835 w sh	—
			809 vs	m			812 —	s	800 s	m
							790 s	—		
$\nu_{\text{s}} \text{SiO}_2$ i. ph.	728 —	vs, p	721 s	s, p	722 m	s, p	728 w	vs, p	751 w	s, p
$\nu_{\text{s}} \text{SiO}_2$ o. ph.	695 s	—	649 m	s	650 s	m	692 s	vw	699 s	m
$\nu \text{SiO}$									640 m	vw
$\nu \text{SiCl}$							568 m	—		
$\nu_{\text{as}} \text{SiSi}_n$	510 m	w	507 m	—	527 w	vw	524 m	m	517 m	sh
$\nu_{\text{s}} \text{SiSi}_n$	489 —	s, p	500 —	vs, p	504 m	vs, p	455 m	s, p	491 —	vs, p
							380 m b	—	390 m b	—
$\delta_{\text{as}} \text{SiO}_2$	360 wb	—	325 —	vw	344 vw	w	317 —	w	330 —	vw
	335 —	w								
$\delta \text{SiOC} + \}$			293 —	w	310 —	s, p			289 —	w
$\delta_{\text{s}} \text{SiO}_2$	167 —	m, p	216 —	w, sh	216 —	w	230 —	sh	212 —	s
$\delta \text{SiSi}_n$							178 —	w		
$\rho \text{SiO}_2$									133 —	w

Ein weiteres Charakteristikum in Schwingungsspektren derartiger Methoxyverbindungen ist die Linienarmut unterhalb  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Die im längerwelligen Bereich liegenden  $\text{SiOC}$ -,  $\text{SiO}_2$ -,  $\text{SiSi}_n$ - bzw.  $\text{ClSi}_2$ -Deformations- und Rockingschwingungen sowie Torsionsschwingungen geben infolge zufälliger Entartungen oder sehr geringer Übergangsmomente nur zu sehr wenigen, meist schwachen Banden Anlaß, deren Zuordnung summarisch erfolgt.

### Massenspektren

Über massenspektrometrische Untersuchungen an Methoxysiliciumverbindungen liegen bisher nur vereinzelte Angaben vor<sup>27)</sup>. Die Analyse der Massenspektren von I–V liefert hier weiteres experimentelles Material und erbringt erste empirische Regeln über das Fragmentierungsverhalten methoxysubstituierter Siliciumketten.

Das Molekülion tritt in den untersuchten Verbindungen nicht oder mit nur sehr geringer relativer Intensität auf ( $<1,0$ ); bei den  $\text{SiH}$ -haltigen Verbindungen II und III findet sich ebenso schwach das Ion  $(M-1)^+$ . Durch Abspaltung einer Methylgruppe entsteht  $(M-15)^+$ , wobei das verbleibende O-Atom eine  $\text{SiOSi}$ -Anordnung ausbilden wird. Die Intensität dieses Signals ist ebenfalls gering, sie erhöht sich bei herabgesetzter Elektronenenergie. Ein nächster, stets deutlich erkennbarer Peak ergibt sich durch Eliminierung einer Methoxygruppe als  $(M-31)^+$ . Durch weitergehende Zerfallsvorgänge dieser Art bilden sich Ionen  $\text{XSi}_n\text{O}(\text{OCH}_3)_{n+k}^+$ ,  $\text{XSi}_n\text{O}_2(\text{OCH}_3)_{n+k}^+$  und  $\text{XSi}_n(\text{OCH}_3)_{n+k}^+$  ( $\text{X} = \text{OCH}_3, \text{H}, \text{Cl}$ ) mit  $m/e > 200$ . Zum letzten Typ gehören die Spezies  $\text{Si}_4(\text{OCH}_3)_8^+$  (aus I),  $\text{HSi}_3(\text{OCH}_3)_6^+$  (aus II),  $\text{ClSi}_3(\text{OCH}_3)_5^+$  (aus IV) bzw.  $\text{Si}_3(\text{OCH}_3)_6^+$  (aus V), deren Bildung aus den Ionen  $(M-31)^+$  durch Verlust einer  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ -Gruppe denkbar erscheint; sie sind aufgrund ihrer hohen oder höchsten Intensität als Schlüsselbruchstücke geeignet.

<sup>27)</sup> M. R. LITZOW u. T. R. SPALDING, "Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds" (Herausg. M. F. LAPPERT), S. 207ff., Elsevier, Amsterdam 1973.

Von den höchstwahrscheinlich durch SiOSi-Gruppen stabilisierten Ionen treten insbesondere  $\text{Si}_3\text{O}(\text{OCH}_3)_5^+$ ,  $\text{ClSi}_3\text{O}(\text{OCH}_3)_4^+$ ,  $\text{Si}_2\text{O}(\text{OCH}_3)_5^+$  und  $\text{Si}_2\text{O}(\text{OCH}_3)_3^+$  stärker in Erscheinung. Das Trisilan **III** fragmentiert bei niedriger Elektronenenergie überwiegend zu  $\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}(\text{OCH}_3)_5^+$ ,  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}(\text{OCH}_3)_3^+$  und weiter zu  $\text{HSi}_2\text{O}(\text{OCH}_3)_2^+$ . Einige wenig typische Peaks mit  $m/e < 200$  können noch nicht mit letzter Sicherheit zugeordnet werden<sup>28)</sup>. In allen Verbindungen werden schließlich  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3^+$  als mittelstarkes und  $\text{Si}(\text{OCH}_3)^+$  als sehr starkes Signal aufgefunden.

Bei den tabellierten Massenspektren wird die Zuordnung nur beim erstmaligen Aufführen eines Teilchens angegeben (Tab. 5).

Tabelle 5 Massenspektren (70 eV) der Verbindungen I–V ( $m/e$ , rel. Intens.) (R = OCH<sub>3</sub>)

<b>I:</b> $M^+$ 512 fehlt, $\text{Si}_3\text{OR}_{11}^+$ 497 (0,01), $\text{Si}_3\text{R}_{11}^+$ 481 (0,3), $\text{Si}_2\text{OR}_9^+$ 407 (1), $\text{Si}_2\text{R}_9^+$ 391 (1), $\text{Si}_2\text{R}_7^+$ 360 (100), $\text{Si}_2\text{OR}_7^+$ 317 (8), $\text{Si}_2\text{R}_7^+$ 301 (5), $\text{Si}_2\text{O}_2\text{R}_6^+$ 271 (3), $\text{Si}_2\text{R}_6^+$ 270 (3), $\text{Si}_2\text{OR}_6^+$ 255 (15), $\text{Si}_2\text{O}_2\text{R}_4^+$ 240 (15), $\text{Si}_2\text{OR}_4^+$ 227 (10), 225 (12), $\text{Si}_2\text{R}_4^+$ 211 (12), $\text{Si}_2\text{R}_3^+$ 208 (32), 197 (8), 195 (8), $\text{Si}_2\text{O}_2\text{R}_3^+$ 181 (7), 179 (7), $\text{Si}_2\text{OR}_3^+$ 165 (15), $\text{HSi}_2\text{OR}_3^+$ 135 (11), $\text{SiR}_2^+$ 121 (13), 91 (12), $\text{SiR}^+$ 59 (90).
<b>II:</b> $M^+$ 392 (0,1), 391 (1), $\text{HSi}_2\text{OR}_8^+$ 377 (0,5), $\text{HSi}_2\text{R}_8^+$ 361 (4), 317 (2), 301 (2), $\text{HSi}_2\text{OR}_6^+$ 287 (14), 271 (4), 270 (3), 257 (6), 255 (8), 241 (14), $\text{HSi}_2\text{R}_6^+$ 240 (55), 227 (11), 225 (7), 211 (14), $\text{HSi}_2\text{OR}_4^+$ 197 (44), 195 (10), 181 (16), 167 (29), 165 (60), $\text{SiR}_4^+$ 152 (4), 137 (12), 135 (46), 121 (21), $\text{SiR}_2\text{CH}_3^+$ 105 (11), 91 (19), 59 (100).
<b>III:</b> $M^+$ 272 (0,6), $\text{HSi}_2\text{R}_6^+$ 271 (0,6), $\text{H}_2\text{Si}_2\text{OR}_5^+$ 257 (21), $\text{H}_2\text{Si}_2\text{R}_5^+$ 241 (6), 227 (7), 226 (3), 213 (3), 211 (6), 197 (10), 181 (7), $\text{H}_2\text{Si}_2\text{OR}_4^+$ 167 (61), 165 (25), 137 (23), 135 (58), 121 (22), 105 (28), 91 (23), 59 (100); 17 eV-Aufnahme (nur stärkste Peaks angegeben): 257 (63), 167 (100), 135 (69).
<b>IV:</b> $M^+$ 426 fehlt, $\text{ClSi}_3\text{OR}_7^+$ 411 (2), $\text{ClSi}_3\text{R}_7^+$ 395 (4), $\text{ClSi}_2\text{OR}_5^+$ 380 (2), 360 (5), $\text{Si}_2\text{O}_2\text{R}_4^+$ 333 (4), $\text{ClSi}_2\text{OR}_4^+$ 321 (12), 317 (8), 301 (4), 287 (7), $\text{ClSi}_2\text{R}_4^+$ 274 (39) 271 (4), 270 (2), 261 (11), $\text{ClSi}_2\text{OR}_3^+$ 259 (25), 525 (8), 240 (19), 227 (30), 225 (5), 211 (30), 208 (2), 197 (15), 195 (5), 181 (7), 165 (100), 152 (5), 135 (22), 121 (30), 105 (8), 91 (18), 59 (100); 17 eV: 274 (100), 165 (87).
<b>V:</b> $M^+$ 422 (0,15), 407 (1), 391 (3), 360 (2), $\text{Si}_2\text{OR}_7^+$ 345 (2), 333 (6), 317 (27), 301 (10), 270 (24), 257 (16), 255 (29), 240 (19), 227 (63), 211 (44), 197 (40), 181 (13), 165 (81), 152 (5), 135 (18), 121 (45), 105 (13), 91 (42), 59 (100).

## Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden in trockener, O<sub>2</sub>-freier N<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt.

Tetrakis(trimethoxysilyl)silan (**I**; Dodekamethoxyneopentasilan): In einem 1 l-Kolben wurde eine Lösung von 18,1 g (32 mmol) frisch sublimiertem Si<sub>5</sub>Cl<sub>12</sub> in 800 ml abs. Äther auf –90°C gekühlt. Nun wurden 7,4 g (230 mmol) CH<sub>3</sub>OH, gelöst in 30 ml Äther, vorgekühlt und über einen Zeitraum von 1½ Stunden unter sehr starkem Rühren in den Reaktionskolben getropft. Die eintretende Methoxylierung machte sich in einem Verschwinden der bei dieser Temperatur ausgefallenen Si<sub>5</sub>Cl<sub>12</sub>-Kristalle bemerkbar. Sodann wurden die auf die stöchiometrische Menge fehlenden 4,9 g (154 mmol) CH<sub>3</sub>OH, gemischt mit 38,8 g (384 mmol) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N in gleicher Weise innerhalb 1 Stunde zugegeben. Man erhitzte langsam mit einem Heizpilz und kochte insgesamt 1 Stunde unter Rückfluß. Nach einer mehrstündigen Abstezeit wurde der sehr voluminöse Trimethylammoniumchlorid-Niederschlag über eine Umkehrfritte abgetrennt und 6mal mit Äther ausgewaschen. Nach Einengen auf etwa 60 ml wurde nochmals filtriert und das Filtrat mit der gleichen Menge Cyclohexan aufgenommen. Nun wurde der restliche Äther abdestilliert, die heiße Cyclohexanlösung zur Entfernung der letzten Ammonchloridflocken abermals filtriert. Nach weiterem Einengen wurde die Lösung schließlich auf 8–10°C gekühlt, worauf sich 15,9 g (97%) **I** in Form farbloser Kristalle abschieden. Die Substanz wurde mehrmals aus Cyclohexan umkristallisiert und besaß schließlich einen Schmelzpunkt von 213°C.

Si<sub>5</sub>Cl<sub>12</sub>H<sub>36</sub>O<sub>12</sub> (**I**): Si: ber. 27,38 (gef. Si 27,21%); C: 28,10 (28,03); H: 7,08 (7,12); O: 37,44; MG: 512,8 (504 ebull., Äther).

<sup>28)</sup> F. HÖFLER, Mh. Chem., im Druck.

Tris(trimethoxysilyl)silan (**II**) und Bis(trimethoxysilyl)silan (**III**): In einem 1 l-Dreihalskolben wurde eine Lösung von 28,3 g (50 mMol) frisch sublimiertem  $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  in 600 ml abs. Äther auf  $-70^\circ\text{C}$  bis  $-90^\circ\text{C}$  gekühlt. Hierzu wurde langsam und unter sehr starkem Rühren eine Lösung von 21,1 g (660 mMol)  $\text{CH}_3\text{OH}$  und 66,7 g (660 mMol)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  getropft. Rückflußkochen und Filtration entsprachen der obenstehenden Vorschrift; die erhaltene ätherische Lösung wurde eingeeengt und einer fraktionierten Destillation unterworfen. Es wurden 11,5 g (76 mMol)  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  (Siedepunkt  $32^\circ\text{C}/13$  Torr), 1,1 g (4 mMol) **III** (Siedepunkt  $33-38^\circ\text{C}/0,08$  Torr) und 11,4 g (29 mMol) **II** (Siedepunkt  $74^\circ\text{C}/0,08$  Torr) erhalten. Beim Abdestillieren von **II** sublimierte 1 g (2 mMol) **I** in die Kolonne, es hinterblieben einige g eines gelben polymeren Rückstandes.

$\text{Si}_4\text{C}_9\text{H}_{28}\text{O}_9$  (**II**): Si: ber. 28,61% (gef. Si 28,60%); C: 27,53 (27,63); H: 7,19 (7,25); O: 36,67; MG 392,6 (396 ebull., Äther; 392 MS); Molrefraktionen:  $\text{MR}_L$  95,40 (95,66);  $\text{MR}_D$  561,70 (575,74).

$\text{Si}_3\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_8$  (**III**): Si: ber. 30,92% (gef. Si 30,71%); C: 26,45 (26,60); H: 7,40 (7,31); O: 35,23; MG 272,48 (268 ebull., Äther; 272 MS); Molrefraktion:  $\text{MR}_D$  388,32 (383,91).

Tris(trimethoxysilyl)chlorsilan (**IV**) und Tris(trimethoxysilyl)methoxysilan (**V**; Dekamethoxyisotetrasilan): Eine Lösung von 15,7 g (40 mMol) **II** im 60 ml abs.  $\text{CCl}_4$  wurde einige Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen; während dieser Zeit trat ein quantitativer H/Cl-Austausch ein. Das gebildete  $\text{HCCl}_3$  wurde zusammen mit dem überschüssigen  $\text{CCl}_4$  abgezogen, die verbleibende Substanz **IV** bei  $106^\circ\text{C}/0,1$  Torr überdestilliert. Die erhaltenen 16,2 g (38 mMol) an reinem **IV** wurden analog den oben beschriebenen Versuchen mit 1,2 g (38 mMol)  $\text{CH}_3\text{OH}$  und 3,8 g (38 mMol)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  methoxyliert, wobei keinerlei Spaltungsreaktionen des Si-Gerüsts auftraten. Durch fraktionierte Destillation wurden bei Siedepunkt  $103^\circ\text{C}/0,1$  Torr 14,8 g (35 mMol) **V** erhalten.

$\text{Si}_4\text{C}_9\text{H}_{27}\text{ClO}_9$  (**IV**): Si: ber. 26,30% (gef. Si 26,40%); C: 25,31 (25,12); H: 6,37 (6,47); Cl: 8,30 (8,10); O: 37,72; MG 427,11; Molrefraktion:  $\text{MR}_D$  613,52 (621,96).

$\text{Si}_4\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$  (**V**): Si: ber. 26,58% (gef. Si 26,47%); C: 28,42 (28,32); H: 7,15 (7,14); O: 37,85; MG 422,69 (422 MS); Molrefraktionen:  $\text{MR}_L$  99,96 (100,45),  $\text{MR}_D$  602,56 (614,17).

Die Autoren danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln im Rahmen des Projektes Nr. 2148, Herrn Doz. Dr. H. STERK, Graz, Herrn Dr. D. HENNEBERG und Mitarbeitern, Mülheim/R., für die Aufnahme von Massenspektren, den Süddeutschen Kalkstickstoffwerken, Trostberg, für die Überlassung von Chemikalien und nicht zuletzt Herrn Prof. Dr. E. HENGGE, Graz, für die Unterstützung mit Institutsmitteln.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. September 1974.

Anshr. d. Verf.: Doz. Dr. F. HÖFLER und Dipl.-Ing. R. JANNACH, Inst. f. Anorg. Chemie d. TH Graz, A-8010 Graz (Österreich), Stremayrgasse 16