Strukturen bekannt sind. Dabei wird die Annahme gemacht, daß f_{rr} für kumulierte SS-Bindungen ungefähr konstant ist. Für S_2^- erhält man aus $\nu_{\text{SS}} = 600 \text{ cm}^{-1}$ ^{10,11} nach Gleichung (2) $d_{\text{SS}} = 2,00 \text{ \AA}$. Für S_3^- ergibt sich aus dem Mittel von $\nu_{\text{sym}} = 533$ und $\nu_{\text{asym}} = 580 \text{ cm}^{-1}$ nach Gleichung (3) $d_{\text{SS}} = 1,9 \text{ \AA}$. Das Ion S_4^{2+} besitzt aufgrund seines Raman-Spektrums und aus Analogie zu den quadratisch-

planaren Ionen Se_4^{2+} und Te_4^{2+} wahrscheinlich D_{4h} -Symmetrie¹². Die SS-Frequenzen sind 584 (a_{1g}), 530 (b_{1g}) und 460 (e_g), woraus sich bei Berücksichtigung des Entartungsgrades der Mittelwert 509 cm^{-1} ergibt, der einem Kernabstand von $2,00 \text{ \AA}$ entspricht. Alle drei Ionen enthalten danach Mehrfachbindungen, da der Standardabstand einer SS-Einfachbindung (z. B. in H_2S_2 und S_8) $2,06 \text{ \AA}$ beträgt.

- ¹ R. STEUDEL u. D. F. EGGERS, *Spectrochim. Acta*, im Druck.
- ² L. A. NIMON u. V. D. NEFF, *J. Mol. Spectrosc.* **26**, 175 [1968].
- ³ D. W. SCOTT, J. P. McCULLOUGH u. F. H. KRUSE, *J. Mol. Spectrosc.* **13**, 313 [1964].
- ⁴ R. STEUDEL u. D. F. EGGERS, *Spectrochim. Acta*, im Druck.
- ⁵ H. H. EYSEL, H. SIEBERT u. G. AGIORGITIS, *Z. Naturforsch.* **24b**, 932 [1969].
- ⁶ H. G. V. SCHNERING u. N.-K. GOH, *Naturwissenschaften* **61**, 272 [1974].
- ⁷ B. MEYER, D. JENSEN u. T. OOMMEN in A. Senning,

Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry, Vol. 2, p. 13, Marcel Dekker, Inc., New York 1972.

⁸ R. F. BARROW u. R. P. DU PARCQ, in B. Meyer, *Elemental Sulfur*, p. 251, Interscience Publ., New York 1965.

⁹ R. J. GILLESPIE u. E. A. ROBINSON, *Canad. J. Chem.* **41**, 2074 [1963].

¹⁰ W. HOLZER, W. F. MURPHY u. H. J. BERNSTEIN, *J. Mol. Spectrosc.* **32**, 13 [1969].

¹¹ T. CHIVERS u. I. DRUMMOND, *Inorg. Chem.* **11**, 2525 [1972].

¹² R. J. GILLESPIE, J. PASSMORE, P. K. UMMAT u. O. C. VAIDYA, *Inorg. Chem.* **10**, 1327 [1971].

Hexa(isocyanato)disilan

Hexa(isocyanato)disilane

F. HÖFLER und W. PETER

Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule in Graz

(*Z. Naturforsch.* **30b**, 282–283 [1975]; eingegangen am 2. Januar 1975)

Hexa(isocyanato)disilane, Vibrational Spectra,
Mass Spectra, UV Spectra

The new compound hexa(isothiocyanato)-disilane, $\text{Si}_2(\text{NCO})_6$, is prepared by reaction of Si_2Br_6 and AgNCO in toluene, and is characterized by mass, vibrational as well as UV spectra.

Über pseudohalogensubstituierte Siliciumkettenverbindungen liegen nur wenige Untersuchungen vor: so sind bisher nur drei Isocyanatodisilane, $(\text{CH}_3)_3\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2(\text{NCO})^1$ und $(\text{OCN})\text{R}_2\text{SiSiR}_2(\text{NCO})$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_6H_5)², hingegen noch kein Isothiocyanatoderivat dargestellt worden. Einen Grund hierfür sehen wir darin, daß bei der Knüpfung von Silicium-Pseudohalogen-Bindungen die Wahl der Reaktanten, des Lösungsmittels oder spezieller Reaktionsbedingungen besonders stark ins Ge-

wicht fällt, wenn das Molekül weitere reaktive Gruppen wie SiSi - oder auch SiH -Bindungen enthält³.

Uns gelang nun die Synthese von Hexa(isocyanato)disilan, $\text{Si}_2(\text{NCO})_6$, in guten Ausbeuten nach Gl. (1) unter Verwendung von Toluol als Lösungsmittel.

Der konkurrierende Redoxvorgang nach der Summengl. (2) spielt hier eine untergeordnete Rolle, wird aber offenbar bei Einsatz von Si_2Cl_6 zur Hauptreaktion, da ANDERSON⁴ bei Umsetzungen von Si_2Cl_6 mit AgNCO oder $\text{Pb}(\text{NCO})_2$ in Benzol stets $\text{Si}(\text{NCO})_4$, aber kein $\text{Si}_2(\text{NCO})_6$ erhielt.

Versuche mit KNCO als Metallsalzkomponente waren nicht zielführend, da das hiebei vorteilhafteste Lösungsmittel, Acetonitril, mit Hexahalogendisilanen 1:1-Addukte bildet, die beim längeren Erhitzen mit KNCO verharzen.

$\text{Si}_2(\text{NCO})_6$, eine weiße, äußerst hydrolyse- und auch sauerstoffempfindliche kristalline Substanz, wurde vor allem spektroskopisch untersucht und charakterisiert. Das Massenspektrum (70 eV) zeigt das Molekülion bei m/e 308 mit erkennbarer Intensität ($I = 2$). Durch Verlust einer CO- bzw. einer NCO-Gruppe werden Fragmente $\text{Si}_2\text{N}(\text{NCO})_5^+$ (m/e 280; $I = 32$), $\text{Si}_2(\text{NCO})_5^+$ (266; 1) und $\text{Si}_2\text{N}(\text{NCO})_4^+$ (238; 14) gebildet; es folgen $\text{Si}(\text{NCO})_4^+$ (196; 10), das besonders stabile Ion $\text{Si}(\text{NCO})_3^+$ (154; 100) sowie $\text{Si}(\text{NCO})_2^+$ (112; 90) und $\text{Si}(\text{NCO})^+$ (70; 80).

Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. F. HÖFLER, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule, Stremayrgasse 16, A-8010 Graz, Österreich.

$\text{Si}_2(\text{NCO})_6$ besitzt 54 Schwingungsfreiheitsgrade, die sich bei Annahme einer gestaffelten, höchstsymmetrischen Anordnung linearer Isocyanatgruppen auf 7 A_{1g} -, 2 A_{2g} -, 9 E_g -, 3 A_{1u} -, 6 A_{2u} - und 9 E_u -Schwingungen aufteilen. Nach den Auswahlregeln der Punktgruppe D_{3d} sind A_{2g} - und A_{1u} -Schwingungen nicht beobachtbar, so daß sich eine Zahl von 31 zu erwartenden Banden ergibt. Das gemessene Spektrum (Tab. I) ist wesentlich linienärmer; dies geht sowohl auf zufällige Entartungen der inneren Schwingungen der NCO-Gruppen (ν_{asNCO} , ν_{sNCO} , δNCO) als auch auf sehr geringe Intensitäten mehrerer SiNC- und NSiN-Deformationsschwingungen zurück (vgl. a. 3,5,6). Bei den Schwingungen des Si_2N_6 -Gerüsts ist das Alternativgebot durch die Raman-Aktivität der tieferen ν_{asSiN_3} (715 cm^{-1}) durchbrochen. Die SiSi- und die totalsymmetrische SiN-Valenzschwingung (ν_{sSiN_3} i. ph.) sind einer Modellberechnung zufolge sehr stark gekoppelt; die Energieanteile der beiden Koordinaten an den beiden Schwingungen bei 615 und 408 cm^{-1} sind etwa gleich groß, so daß in Tab. I die Zuordnungen „ ν_{s} Gerüst“ gewählt wurden. Bei 615 cm^{-1} liegen weiters auch symmetrische NCO-Deformationsschwingungen.

Tab. I. Schwingungsspektrum von $\text{Si}_2(\text{NCO})_6$ [cm^{-1}].

IR	Raman	Zuordnung
2340 vw, sh	—	—
2270 vs, b	—	„ ν_{asNCO} “
1460 s	1474 s	„ ν_{sNCO} “
—	740 m	$\nu_{\text{asSiN}_3}(\text{E}_g)$
716 vs, b	715 m	$\nu_{\text{asSiN}_3}(\text{E}_u)$
—	615 m	ν_{s} Gerüst (A_{1g}); δNCO
602 s	—	δNCO
520 m	—	$\nu_{\text{sSiN}_3}(\text{A}_{2u})$
—	408 s	ν_{s} Gerüst (A_{1g})
380 w	—	$\delta_{\text{sSiN}_3}(\text{A}_{2u})$
270 s	—	$\delta_{\text{asSiN}_3}(\text{E}_u)$
—	218 w	$\delta_{\text{sSiN}_3}(\text{A}_{1g})$

Das UV-Spektrum von $\text{Si}_2(\text{NCO})_6$ zeigt um 254 nm eine auf das Si-Si-Gerüst zurückgehende

Bandengruppe ($\epsilon = 1600$) mit einer Schwingungsfeinstruktur von 930 cm^{-1} . $\text{Si}(\text{NCO})_4$ und $\text{HSi}(\text{NCO})_3$ absorbieren oberhalb 200 nm nicht.

Die Darstellung von $\text{Si}_2(\text{NCS})_6$ aus Si_2Cl_6 oder Si_2Br_6 und AgNCS analog Gl. (1) gelingt nicht, es läuft quantitativ die Redoxreaktion entsprechend Gl. (2) ab. Äquilibrierungsversuche von Si_2Cl_6 mit $\text{HSi}(\text{NCS})_3$ ergaben als niedrigmolekulare Produkte nur Monosilane $\text{H}_m\text{SiCl}_n(\text{NCS})_{4-m-n}$ ($m = 0-3$, $n = 0-4$). In ähnlicher Weise war beim Erhitzen von Si_2Cl_6 mit KNCS ohne Lösungsmittel eine teilweise Disproportionierung in SiCl_4 und Si_3Cl_8 zu beobachten.

Experimentelles

In einem lichtgeschützten 500 ml-Dreihalskolben mit eingesetztem Tropftrichter, Rückflußkühler und Rührer werden $19,8\text{ g}$ (132 mmol) AgNCO unter N_2 -Atmosphäre in 100 ml absolutem Toluol aufgeschlämmt und hierzu im Laufe von etwa 20 Minuten eine Lösung von $11,8\text{ g}$ (22 mmol) Si_2Br_6 in 150 ml absolutem Toluol zugetropft. Es tritt sofort eine merkbare exotherme Reaktion ein, das Reaktionsgemisch färbt sich dunkelbraun bis schwarz. Nach 5-stündigem Rückflußsieden unter Rühren läßt man den schweren Niederschlag von AgBr und Ag absetzen, drückt die noch heiße überstehende Lösung über einen Heber in einen Auffangkolben und wäscht dreimal mit heißem Toluol in dieser Weise nach. Nach Einengen der Lösung läßt man $\text{Si}_2(\text{NCO})_6$ in der Kälte auskristallisieren, dekantiert Toluol und (*ca.* $0,7\text{ g}$) gelöstes $\text{Si}(\text{NCO})_4$ ab und kristallisiert $\text{Si}_2(\text{NCO})_6$ aus Toluol um. Schließlich wird das Produkt im Feinvakuum sublimiert; die Ausbeute beträgt 4 g (13 mmol , 59%) $\text{Si}_2(\text{NCO})_6$ (Schmp. 110°). Die Elementaranalyse ergab:

Ber.	C 23,38	N 27,26	Si 18,22,
Gef.	C 23,52	N 27,13	Si 18,35.

Die Autoren danken dem Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung, Wien, für seine Unterstützung, Herrn E. BRANDSTÄTTER für experimentelle Mitarbeit und Herrn Prof. E. HENGGE für die Bereitstellung von Institutsmitteln.

¹ J. V. URENOVITCH u. A. G. MACDIARMID, J. Chem. Soc. **1963**, 1091.

² R. M. PIKE u. E. B. MOYNAHAN, Inorg. Chem. **6**, 168 [1967].

³ F. HÖFLER, G. JÄGERHUBER u. W. VEIGL, Monatsh. Chem. **105**, 539 [1974].

⁴ G. S. FORBES u. H. H. ANDERSON, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1703 [1944].

⁵ J. GOUBEAU, E. HEUBACH, D. PAULIN u. I. WIDMAIER, Z. Anorg. Allg. Chem. **300**, 194 [1959].

⁶ F. A. MÜLLER u. G. L. CARLSON, Spectrochim. Acta **17**, 977 [1961].