

Auf dem Wege zu einem

Disilin $\text{RSi}\equiv\text{SiR}$

Supersilylierte Silane, Silanide, Silylene, Disilene

Wolfgang Niedermayer

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Auf dem Wege zu einem

Disilin $\text{RSi}\equiv\text{SiR}$

Supersilylierte Silane, Silanide, Silylene, Disilene

Wolfgang Niedermayer

aus

München

2000

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. Nils Wiberg betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 17. Oktober 2000

A handwritten signature in black ink, reading "Wolfgang Niedermayer", written over a horizontal line.

(Wolfgang Niedermayer)

Dissertation eingereicht am: 18. Oktober 2000

1. Gutachter: Prof. Dr. N. Wiberg

2. Gutachter: Prof. Dr. Dr. h.c. mult. H. Nöth

Mündliche Prüfung am: 13. November 2000

Meinen Eltern

und

我們愛呼濠國際旅行社

Nicht weil die Dinge schwierig sind
wagen wir sie nicht,
sondern weil wir sie nicht wagen,
sind sie schwierig

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden von Januar 1995 bis September 2000 am Departement Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. N. Wiberg

durchgeführt. Bei meinem Lehrer möchte ich mich für seine wertvollen wissenschaftlichen Anregungen, sein Interesse an meiner Arbeit, seine stets freundliche Förderung und sein Lehrbuch herzlich bedanken.

Zu besonderem Dank bin ich auch den Mitgliedern meines Arbeitskreises, bzw. denen des Nachbararbeitskreises Westerhausen – meiner „zweiten Heimat“ – (T. Bollwein, Ch. Gückel, R. König, M. Krofta, N. Makropoulos, S. Schneiderbauer und S. Weinrich) verpflichtet, ohne deren Unterstützung, sei sie fachlich oder auch moralisch, sich diese Arbeit weit schwieriger gestaltet hätte. Besonders zu nennen sind auch Dr. G. Fischer, für so manche Rettung aus persönlichen oder fachlichen Tälern, Dr. H.-W.- Lerner für die vielen Anregungen, nicht nur wenn es einmal nicht mehr weiter zu gehen schien, Dr. A. Wörner nicht nur für die „Zurverfügungstellung“ zusätzlichen Laborplatzes, W. Hochmuth und Dr. T. Blank, die an so manchem langen Laborabend für Kurzweile sorgten, aber auch Dr. K. Amelunxen, Dr. H. Auer, Dr. C. M. M. Finger, Dr. H.-S. Hwang-Park, M. Kidik, Dr. S. Wagner, sowie meinen F-Praktikanten B. Kempf, H. Löbel und A. Nal für die Mitarbeit.

Gesondert danken möchte ich auch denen, ohne die diese Arbeit nicht zustandegekommen wäre: P. Mayer, der Großmeister der NMR-Geräte, Frau Staudt, Herrn Linscheid für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren, Prof. Dr. K. Karaghiosoff für deren Interpretationen bzw. für die Einrichtung spezieller Menüs, Frau Ewald für die zahlreichen und manchmal nicht so leicht zu messenden Massenspektren, Frau Käser und Frau Ullmann für die C, H, N-Analysen sowie Frau Hanatschek und Frau Kiesewetter für zahlreiche Infrarotspektren. Für die Aufnahme von Raman-Spektren danke ich auch Dr. D. Spielbauer.

Sehr herzlicher Dank gebührt auch Dr. K. Polborn, Prof. Dr. H. Nöth, Dr. H. Schwenk-Kircher, Dr. W. Ponikwar, M. Warchhold, Dr. J. Knizek, Dr. P. Mayer, M. Vogt, Prof. Dr. D. Fenske, G. Baum und M. Bolte für die Durchführung von Kristallstrukturanalysen.

Für die bleibende Freundschaft und die Gespräche außerhalb der Chemie möchte ich auch meiner Schwester Gabi sowie meinem Freundeskreis bzw. meinen Kommilitonen besonders danken. Besonders zu nennen sind (u.a. Dr. C. Birg, Dr. M. Digeser, A. Donner, Dr. B. Eichhorn, A. Enzmann, M. Falk, Dr. A. Geisbauer, Dr. J. Giefing, A. Hampel, M. Huber, Dr. J. Knizek, T. Kraft, C. Pirker, Dr. W. Ponikwar, Dr. M. Preininger, Dr. G. Schmaus, Dr. M. Schmid-Amelunxen, Dr. H. Schwenk-Kircher, H. Seefeld, Dr. Ch. Seliger, Dr. A. Semioshkin, Ch. Sommer, S. Sonntag, P. Stieda, Ch. Stock, M. u. N. Stoll, Dr. A. Troll, B. Ücker, T. Uhl, Dr. R. Waldhör, C. Weber, B. u. Dr. M. Wienecke und Ch. Zrenner).

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Å	Angstrøm (10^{-10} m)	Et	Ethyl
a.	auch	Et ₂ O	Diethylether
Abb.	Abbildung(en)	eV	Elektronenvolt
Ad	1-Adamantyl	exp.	experimentell(er)
Aggr. Zust.	Aggregatzustand	ext.	extern
allg.	allgemein(e)	Fa.	Firma
Anm.	Anmerkung(en)	FAB	Fast-Atom-Bombardement
Ar	Aryl	FD ⁺	Felddesorption
Ausb.	Ausbeute	Fl. Verh.	Flächenverhältnis
beob.	beobachtet	FT	Fourier-Transformation
ber.	berechnet	g	Gramm, gauche
Bu	Butyl	gef.	gefunden
br.	breit	gek.	gekoppelt
bzgl.	bezüglich	Ggw.	Gleichgewicht
bzw.	beziehungsweise	Gl.	Gleichung(en)
°C	Grad Celsius	h	Stunde(n), Planck'sches Wirkungsquantum
ca.	circa	Hal	Halogen
Charakt.	Charakterisierung	HPLC	Hochdruck Flüssig- keitschromatographie
CI	Chemische Ionisation	HV	Hochvakuum
CIP	Cahn-Ingold-Prelog	hyd.	hydrolyse-
COT	Cyclooctatetraen	Hypersilyl	Tris-(trimethylsilyl)-silyl
cm	Zentimeter	Hz	Hertz
cm ⁻¹	Schwingungen pro cm	I	Intensität
COSY	Correlation Spectroscopy	i-	ipso, intern
CP/MAS	Cross Polarisation / Magic Angel Spinning	INADEQUATE	Incredible Natural Abundance
2D-	zweidimensional(e)		Double Quantum
δ	chemische Versch.		Transfer Experiment
Δ	Wärmezufuhr	incl.	inclusive
d	Dublett (NMR), Tag(e, en)	INEPT	Insensitive Nuclei Enhanced by Polarisation Transfer
d.	der, des	int.	intern
Darst.	Darstellung(s)	Int.	Intensität
DCI	Desorption-chemische Ionisation	<i>i</i> Pr	Isopropyl
DEI	Desorption Electron Impact	IR	Infrarot
Dep	2,6-Diethylphenyl	Is	Isityl (= Tip)
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer	<i>J</i>	Kopplungskonst.
DFT	Density Functional Theorie	K	Kelvin
ΔG [#]	freie Aktivierungsenthalpie	Kap.	Kapitel
Dip	2,6-di- <i>iso</i> -propylphenyl	kcal	Kilocalorien
Dis	Bis(trimethylsilyl)-methyl	kHz	Kilohertz
DMB	2,3-Dimethyl-1,3-butadien	Koeff.	Koeffizient
Dmt	4- <i>tert</i> -Butyl-2,6- dimethylphenyl	Konst.	Konstante
EA	Elementaranalyse	Kopplungskonst.	Kopplungskonstante
EI	Elektronenstoßionisation	Kryptofix 222	4,7,13,16,21,24-Hexa-oxa- 1,10-diazabicyclo- [8.8.8]hexacosan
Einh.	Einheit(en)	KZ	Koordinationszahl
el.	elementar(em, en)	Lit.	Literatur
elim.	eliminiert(e, es)	Lsm.	Lösungsmittel
entspr.	entsprechend(e, es)	lt.	laut
ESR	Elektronenspin-Resonanz		

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

λ	Wellenlänge	s.	siehe
m	Multipllett (NMR), mittel (IR)	Sdp.	Siedepunkt
m-	meta	SFORD	Single Frequency Off
M	Metall, Molar		Resonance Decoupling
M ⁺	Molekülion	s.o.	s. oben
m*	metastabiler Peak (MS)	Schmp.	Schmelzpunkt
max.	maximal	st	stark (IR)
Me	Methyl	s.u.	s. unten, s. unter
MeOH	Methanol	Sublp.	Sublimationspunkt
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl	Supermesityl	2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl
mg	Milligramm	Supersilyl	Tris-(1,1-dimethylethyl)silyl
MHz	Megahertz	t	Tripllett (NMR), trans
min.	Minute(n), minimal	T	Temperatur
mL	Milliliter	T_c	Temperatur (absolut)
mmol	Millimol	Tab.	Tabelle
mögl.	möglich(e, en)	TBME	<i>tert</i> -Butyl-methylether
MS	Massenspektrum	Tbt	2,4,6-Tris-[bis-(trimethylsilyl)methyl]-phenyl
M _r	rel. Molekülmasse(n)	<i>t</i> Bu	1,1-Dimethylethyl
m/z	rel. Masseneinheit(en)	TCNE	Tetracyanoethylen
μ	Absorptionskoeff.	Tep	2,4,6-Triethylphenyl
N _A	Avogadro'sche Konst.	Tf	Triflat (CF ₃ SO ₂ ⁻)
Nachw.	Nachweis	Th.	Theorie
n. b.	nicht bestimmt / -bar	THF	Tetrahydrofuran
NBS	N-Brom-succinimid	Tip	2,4,6-Tri- <i>iso</i> -propylphenyl
NCS	N-Chlor-succinimid	TMS	Tetramethylsilan
nm	Nanometer	Trisyl	Tris-(trimethylsilyl)methyl
NMR	Nuclear Magnetic Resonance	u	Atomare Masseneinh.
Np	Naphthalin	u.	und, unter
o-	ortho	u.a.	unter anderem
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot	unabh.	unabhängig(e, en)
orthorhomb.	orthorhombisch	UV	Ultraviolett
ÖV	Ölpumpenvakuum	V	Versuch(e)
Org	Organyl	V	Zellvolumen
ox.	oxidations-	v.	von
Ø	Durchschnitt	λ	Valenzschwingung(en), Wellenzahl [cm ⁻¹], Frequenz [Hz]
p-	para	Verf.	Verfahren
Pa	Pascal	vermutl.	vermutlich
pers.	persönlich	Versch.	Verschiebung(en)
Ph	Phenyl	Vers.	Versuch(s)
Pkt.	Punkt	vgl.	vergleiche
pm	Pikometer	vst	sehr stark (IR)
ppm	Parts per Million	w	schwach (IR)
Pr	Propyl	X, Y, Z	funktioneller Rest
q	Quartett (NMR)	Xyl	2,6-Dimethylphenyl
R, R'	Organylrest(e), allg. Gaskonst.	Z	Anzahl d. Moleküle in d. Elementarzelle
R*	<i>t</i> Bu ₃ Si		zum Teil
R**	Mes ₃ Si, R* ₂ RSi (R = H, Me)	z.T.	Zersetzung
Raumgr.	Raumgruppe	Zers.	zitiert(e)
Ref.	Referenz	zit.	Chiralitätszentrum
rel.	relativ(e, en)	*	
Restel.	Restelektronen		
RT	Raumtemperatur		
ρ	Dichte		
s	Singulett (NMR)		

Inhaltsverzeichnis

A	Einleitung und Aufgabenstellung	1
B	Allgemeiner Teil	5
1	Monosupersilylsilane R^*SiX_3:	
	Darstellung, Charakterisierung und Strukturen	5
1.1	Einleitung	5
1.2	Synthesen der Silane R^*SiX_3	6
1.3	Charakterisierung der Silane R^*SiX_3	9
1.4	Strukturen einiger Silane R^*SiX_3	12
2	Monosupersilylsilane: Umwandlung in Disilane, Silylene, Cyclosilane, Disilene und <i>tetrahedro</i>-Tetrasilan	19
2.1	Einleitung	19
2.2	Dehalogenierungen von Monohalogenasilanen $R^*RSiHHal$ ($R = H, Me, Ph; Hal = Cl$)	21
2.2.1	Dehalogenierungen mit Natrium	21
2.2.2	Dehalogenierungen mit Supersilylnatrium	22
2.2.3	Dehalogenierungen mit Natriumnaphthalenid	23
2.3	Dehalogenierungen von Dihalogenasilanen $R^*RSiHal_2$ ($R = H, Ph; Hal = Cl, Br$)	25
2.4	Dehalogenierungen von Trihalogenasilanen R^*SiHal_3 ($Hal = Cl, Br, I$)	27
2.5	Abschließende Bemerkungen	29
3	Disupersilyldisilane $R^*X_2Si-SiX_2R^*$:	
	Darstellung, Charakterisierung und Strukturen	31
3.1	Einleitung	31
3.2	Synthesen der Disilane $R^*X_2Si-SiX_2R^*$	32
3.3	Charakterisierung der Disilane $R^*X_2Si-SiX_2R^*$	35
3.4	Strukturen einiger Disilane $R^*X_2Si-SiX_2R^*$	38
4	Disupersilyldisilane $R^*RXSi-SiXRR^*$ und ihre Umwandlung in Disilene $R^*RSi=SiRR^*$ ($R = Me, Ph; X = Hal$)	49
4.1	Einleitung	50
4.2	Dehalogenierungen von $R^*MeHalSi-SiHalMeR^*$	50
4.2.1	Darstellung von <i>trans</i> - $R^*MeSi=SiMeR^*$	50

4.2.2	Struktur von 1,2-Dimethyl-3,4-diphenyl-1,2-disupersilyl-disilacyclobuten-(2)	51
4.3	Dehalogenierungen von $R^*PhHalSi-SiHalPhR^*$	53
4.4	Abschließende Bemerkungen	55
5	Charakterisierung, Struktur und Reaktivität von $trans-R^*PhSi=SiPhR^*$	57
5.1	Einleitung	57
5.2	Charakterisierung von $trans-R^*PhSi=SiPhR^*$	58
5.2.1	Spektroskopische Charakterisierung	58
5.2.2	Strukturelle Charakterisierung	59
5.3	Reaktivität von $trans-R^*PhSi=SiPhR^*$	62
5.3.1	Thermolyse	62
5.3.2	1,2-Additionen	64
5.3.3	En-Reaktionen	65
5.3.4	Insertionen	65
5.3.5	[2+1]-Cycloadditionen	70
5.3.6	[2+2]-Cycloadditionen	74
5.3.7	[2+3]-Cycloadditionen	77
5.3.8	[2+4]-Cycloadditionen	80
5.3.9	Umsetzung mit P_4	83
5.3.10	Umsetzung mit $Co_2(CO)_8$	84
5.3.11	Reduktionen	88
6	Disupersilylsilane $R^*_2SiX_2$, Disupersilyldisilane $R^*_2XSi-SiX_3$ und Tetrasupersilyltetrasilane $R^*_2XSi-SiX_2-SiX_2-SiXR^*_2$	89
6.1	Einleitung	89
6.2	Synthesen	92
6.3	Charakterisierung	95
6.4	Strukturen	98
7	Donorfreie und donorhaltige Alkalimetalldisupersilylsilanide $MSiXR^*_2$ (X = H, Me, Ph, Hal): Synthesen, Charakterisierung und Strukturen	105
7.1	Einleitung	105
7.2	Bildung der Alkalimetalldisupersilylsilanide $MSiXR^*_2$ (X = H, Me, Ph, F, Cl, Br)	107
7.3	Charakterisierung der Alkalimetalldisupersilylsilanide $MSiXR^*_2$ (X = H, Me, Ph, F, Cl, Br)	109
7.4	Reaktionen der Alkalimetalldisupersilylsilanide $MSiXR^*_2$ (X = H, Me, Ph, F, Cl, Br)	111
7.5	Strukturen	113
7.5.1	Strukturverhältnisse	116

7.5.2	Bindungsverhältnisse.....	116
7.5.3	Sterische Verhältnisse	117
7.6	Bis-disupersilylsilanide $[(R^*_2HSi)_2Si]_2M$ ($M = Mg, Zn, Cd, Hg$).....	118
7.6.1	Einleitung.....	118
7.6.2	Synthesen.....	119
7.6.3	Charakterisierung.....	119
7.6.4	Strukturen.....	120
8	Silylene R^*XSi ($X = H, Me, Ph, Hal, R^*$).....	125
8.1	Einleitung.....	125
8.2	Bildung und Reaktionen der Silylene R^*XSi ($X = H, Me, Ph, Hal$).....	126
8.2.1	Monosupersilylsilylene R^*XSi durch Thermolyse von Disupersilylsilanen $R^*_2SiX_2$ ($X_2 = H_2, HMe, HPh, HBr, Br_2$).....	126
8.2.2	Monosupersilylsilylene R^*XSi durch Thermolyse von Supersilylhalogensilaniden $R^*XSiHalM$ ($X = H, Ph, Hal; M = Na, MgHal$).....	128
8.2.3	Disupersilylsilylen R^*_2Si durch Thermolyse von Disupersilylhalogensilaniden $R^*_2SiHalM$ ($M = Li, Na; Hal = F, Cl, Br$).....	131
8.3	Abschließende Bemerkungen.....	132
8.3.1	Bildung und Reaktionen von Silylenen	132
8.3.2	Strukturen.....	133
9	Auf dem Weg zu einem Disilin $RSi\equiv SiR$.....	135
9.1	Mes_3Si als Schutzgruppe R in Disilinen $RSi\equiv SiR$.....	135
9.1.1	Einleitung.....	135
9.1.2	Darstellung und Reaktionen des Silanids $LiSiMes_3$	136
9.1.3	Darstellung und Halogenierung von $Mes_3Si-SiH_2-SiH_2-SiMes_3$	139
9.1.4	Enthalogenierung von $Mes_3Si-SiBr_2-SiBr_2-SiMes_3$	140
9.2	R^*_2HSi als Schutzgruppe R in Disilenen $RHSi=SiHR$ und Disilinen $RSi\equiv SiR$.....	141
9.2.1	Einleitung.....	141
9.2.2	Enthalogenierung von $R^*_2HSi-SiHBr-SiHBr-SiHR^*_2$	142
9.2.2.1	Bildung und Reaktionen des Disilens $(R^*_2HSi)HSi=SiH(SiHR^*_2)$	142
9.2.2.2	Bildung und Reaktionen des Disilins $(R^*_2HSi)Si\equiv Si(SiHR^*_2)$?	143
9.2.3	Struktur der Produkte A und B.....	145
C	Experimenteller Teil.....	149
1	Arbeits-, Meß- und Analysemethoden.....	149
1.1	Arbeitsmethoden.....	149
1.2	Analytische Methoden.....	150
1.2.1	NMR-Spektroskopie.....	150
1.2.2	Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC).....	152
1.2.3	Massenspektrometrie.....	152

1.2.4	IR-Spektrometrie.....	153
1.2.5	Ramanspektrometrie.....	153
1.2.6	UV / VIS Spektroskopie.....	153
1.2.7	Röntgenstrukturanalysen.....	153
1.2.8	Elementaranalysen.....	154
1.2.9	Schmelzpunkte.....	154
2	Ausgangssubstanzen.....	155
2.1	Handelspräparate.....	155
2.2	Literaturpräparate.....	155
3	Beschreibung der Versuche.....	157
3.1	Darstellung von Monosupersilylsilanen.....	157
3.1.1	Darstellung halogenfreier Supersilylsilane R*SiX₃.....	157
Versuch 1:	Supersilylsilan R*SiH ₃	157
	a) Supersilanidierung von SiH ₃ Cl.....	157
	b) Hydrierung von R*SiH ₂ Cl.....	157
Versuch 2:	Methylsupersilylsilan R*MeSiH ₂	158
Versuch 3:	Phenylsupersilylsilan R*PhSiH ₂	158
Versuch 4:	<i>tert</i> -Butylsupersilylsilan R* <i>t</i> BuSiH ₂	159
Versuch 5:	Supersilyl-tri- <i>tert</i> -butylsilan R*Si <i>t</i> Bu ₃ (Superdisilan <i>t</i> Bu ₃ Si-Si <i>t</i> Bu ₃).....	159
3.1.2	Darstellung fluorhaltiger Supersilylsilane R*SiX₃.....	160
Versuch 6:	Trifluorsupersilylsilan R*SiF ₃	160
Versuch 7:	Difluormethylsupersilylsilan R*SiMeF ₂	160
3.1.3	Darstellung chlorhaltiger Supersilylsilane R*SiX₃.....	161
Versuch 8:	Chlorsupersilylsilan R*SiH ₂ Cl.....	161
Versuch 9:	Dichlorsupersilylsilan R*SiHCl ₂	161
	a) Supersilylierung von SiH ₃ Cl.....	161
	b) Halogenierung von R*SiH ₂ Cl.....	161
Versuch 10:	Trichlorsupersilylsilan R*SiCl ₃	162
	a) Supersilylierung von SiCl ₄	162
	b) Chlorierung von R*SiH ₃	162
Versuch 11:	Chlormethylsupersilylsilan R*MeSiHCl.....	163
Versuch 12:	Chlordimethylsupersilylsilan R*Me ₂ SiCl.....	163
Versuch 13:	Dichlormethylsupersilylsilan R*MeSiCl ₂	164
Versuch 14:	Chlorphenylsupersilylsilan R*PhSiHCl.....	164
Versuch 15:	Dichlorphenylsupersilylsilan R*PhSiCl ₂	165
Versuch 16:	<i>tert</i> -Butyldichlorsupersilylsilan R* <i>t</i> BuSiCl ₂	165
3.1.4	Darstellung bromhaltiger Supersilylsilane R*SiX₃.....	166
Versuch 17:	Monobrom- und Dibromsupersilylsilan R*SiH ₂ Br und R*SiHBr ₂	166
Versuch 18:	Tribromsupersilylsilan R*SiBr ₃	166
Versuch 19:	Umsetzung von R*M mit SiBr ₄	167
	a) M = Na.....	167

b) M = Na (invers).....	167
c) M = Mg.....	167
d) M = Zn.....	167
Versuch 20: Umsetzung von R* ₂ SiBr ₂ mit SiBr ₄	167
Versuch 21: Dibrommethylsupersilylsilan R*SiMeBr ₂	167
Versuch 22: Dibromphenylsupersilylsilan R*PhSiBr ₂	168
Versuch 23: Dibrom- <i>tert</i> -butylsupersilylsilan R* <i>t</i> BuSiBr ₂	168
3.1.5 Darstellung iodhaltiger Supersilylsilane R*SiX₃.....	169
Versuch 24: Monoiodsupersilylsilan R*SiH ₂ I.....	169
Versuch 25: Diiiodsupersilylsilan R*SiHI ₂	169
Versuch 26: Triiodsupersilylsilan R*SiI ₃	169
3.1.6 Darstellung gemischt-halogenhaltiger Supersilylsilane R*SiX₃.....	170
Versuch 27: Bromchlorsupersilylsilan R*SiHBrCl.....	170
Versuch 28: Bromchlormethylsupersilylsilan R*SiMeBrCl.....	170
Versuch 29: Bromchlorphenylsupersilylsilan R*SiPhBrCl.....	171
Versuch 30: Bromdichlorsupersilylsilan R*SiBrCl ₂	171
Versuch 31: Dibromchlorsupersilylsilan R*SiBr ₂ Cl.....	172
Versuch 32: Umsetzung von R*Na mit SiBrCl ₃ , SiBr ₂ Cl ₂ und SiBr ₃ Cl.....	172
Versuch 33: Dibromiodsupersilylsilan R*SiBr ₂ I und Bromdiiiodsupersilylsilan R*SiBrI ₂	172
3.1.7 Darstellung sauerstoffhaltiger Supersilylsilane R*SiX₃.....	173
Versuch 34: Disupersilylsiloxan (R*SiH ₂) ₂ O.....	173
Versuch 35: Methoxysupersilylsilan R*SiH ₂ (OMe).....	174
Versuch 36: Dimethoxysupersilylsilan R*SiH(OMe) ₂	174
Versuch 37: Methoxy-methyl-supersilylsilan R*MeSiH(OMe).....	174
Versuch 38: Dimethoxyphenylsupersilylsilan R*PhSi(OMe) ₂	175
Versuch 39: Supersilylmonotriflatsilan R*SiH ₂ (OTf).....	175
Versuch 40: Supersilylditriflatsilan R*SiH(OTf) ₂	176
Versuch 41: Supersilyltriflatsilan R*Si(OTf) ₃	176
3.2 Enthalogenieerung von Monosupersilylsilanen.....	177
3.2.1 Enthalogenieerung der Monohalogenilane R*RSiHCl (R = H, Me, Ph).....	177
Versuch 42: Umsetzung von R*SiH ₂ Cl mit Reduktionsmitteln.....	177
a) Na.....	177
b) NaC ₁₀ H ₈	177
Versuch 43: Umsetzung von R*PhSiHCl mit Na.....	177
a) In THF.....	177
b) In Benzol.....	177
Versuch 44: Umsetzung von R*PhSiHCl mit NaC ₁₀ H ₈	177
a) Normal.....	177
b) Invers.....	178
3.2.2 Enthalogenieerung der Dihalogenilane R*RSiX₂ (R = H, Ph, X = Cl, Br).....	178
Versuch 45: Umsetzung von R*SiHCl ₂ mit aktiviertem Magnesium.....	178
Versuch 46: Umsetzung von R*PhSiCl ₂ mit Enthalogenieerungsmitteln.....	179

	a) Na.....	179
	b) $\text{LiC}_{10}\text{H}_8$	179
Versuch 47:	Umsetzung von $\text{R}^*\text{PhSiBrCl}$ mit Na	179
Versuch 48:	Umsetzung von $\text{R}^*\text{PhSiBr}_2$ mit Na	179
3.2.3	Enthalogenierung der Trihalogensilane R^*SiX_3 ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$).....	179
Versuch 49:	Umsetzung von $\text{R}^*\text{SiCl}_2\text{Br}$ mit 1 NaR*	179
	a) Abfang mit MeOH	179
	b) Erwärmen auf RT	180
Versuch 50:	Umsetzung von R^*SiBr_3 mit 1 NaR* und Methanolyse.....	181
Versuch 51:	Umsetzung von R^*SiCl_3 mit $\text{LiC}_{10}\text{H}_8$	181
Versuch 52:	Umsetzung von R^*SiCl_3 mit Na.....	181
	a) In Bu_2O	181
	b) In Benzol.....	181
Versuch 53:	Umsetzung von R^*SiCl_3 mit NaR*	181
Versuch 54:	Umsetzung von $\text{R}^*\text{SiBr}_2\text{Cl}$ mit Na.....	182
Versuch 55:	Umsetzung von R^*SiBr_3 mit Na	182
Versuch 56:	Umsetzung von $\text{R}^*\text{SiBr}_2\text{I}$ und R^*SiBrI_2 mit Na.....	182
Versuch 57:	Partielle Enthalogenierungen von R^*SiI_3	182
	a) 1 NaR*, Erwärmen auf RT	182
	b) 1 NaR*, Protonierung.....	182
	c) 1.25 NaR*	183
	d) 1 NaR* in Et_3SiH	183
Versuch 58:	Enthalogenierungen von R^*SiI_3	183
	a) Na.....	183
	b) NaR*.....	183
	c) $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$	183
3.3	Darstellung von 1,2-Disupersilyldisilanen.....	184
3.3.1	Darstellung von methylierten Disilanen $\text{R}^*\text{MeSiX-SiXMeR}^*$ ($\text{X} = \text{H, Hal}$).....	184
Versuch 59:	1,2-Dimethyl-1,2-disupersilyldisilan $\text{R}^*\text{MeHSi-SiHMeR}^*$	184
	a) Kopplung mit Na.....	184
	b) Kopplung mit $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$	184
Versuch 60:	1,2-Dichlor-1,2-dimethyl-1,2-disupersilyldisilan $\text{R}^*\text{MeClSi-SiClMeR}^*$	185
Versuch 61:	1-Brom-1,2-dimethyl-1,2-disupersilyldisilan $\text{R}^*\text{MeBrSi-SiHMeR}^*$	185
Versuch 62:	1,2-Dibrom-1,2-dimethyl-1,2-disupersilyldisilan $\text{R}^*\text{MeBrSi-SiBrMeR}^*$	186
3.3.2	Darstellung von phenylierten Disilanen $\text{R}^*\text{PhXSi-SiXPhR}^*$ ($\text{X} = \text{H, Hal}$).....	187
Versuch 63:	1,2-Diphenyl-1,2-disupersilyldisilan $\text{R}^*\text{PhHSi-SiHPhR}^*$	187
	a) LiAlH_4 / RT.....	187
	b) LiAlH_4 / 120°C	188
Versuch 64:	1-Chlor-1,2-diphenyl-1,2-disupersilyldisilan $\text{R}^*\text{PhClSi-SiHPhR}^*$	189
	a) Umsetzung von $\text{R}^*\text{PhSiHCl}$ mit R^*Na	189
	b) Umsetzung von $\text{R}^*\text{PhSiHCl}$ mit $t\text{Bu}_2\text{PhNa}$	190
Versuch 65:	1,2-Dichlor-1,2-diphenyl-1,2-disupersilyldisilan $\text{R}^*\text{PhClSi-SiClPhR}^*$:	190

Versuch 66:	1,2-Dibrom-1,2-diphenyl-1,2-disupersilyldisilan $R^*PhBrSi-SiBrPhR^*$	191
Versuch 67:	1-Brom-2-chlor-1,2-diphenyl-1,2-disupersilyldisilan $R^*PhBrSi-SiClPhR^*$	191
3.4	Enthalogenierungen von 1,2-Disupersilyldisilanen	193
3.4.1	Enthalogenierungen von methyllhaltigen Disupersilyldisilanen	
	$R^*MeSiX-SiXMeR^*$	193
Versuch 68:	Umsetzung von $R^*MeBrSi-SiBrMeR^*$ mit R^*Na	193
Versuch 69:	Umsetzung von $R^*MeBrSi-SiBrMeR^*$ mit R^*Na und Protonierung.....	193
Versuch 70:	Umsetzung von $R^*MeBrSi-SiBrMeR^*$ mit R^*Na und Bromierung.....	194
Versuch 71:	Umsetzung von $R^*MeBrSi-SiBrMeR^*$ mit R^*Na in Anwesenheit von Ph_2C_2	194
3.4.2	Enthalogenierungen von phenylhaltigen Disupersilyldisilanen	
	$R^*PhXSi-SiXPhR^*$	194
Versuch 72:	Umsetzung von $R^*PhHSi-SiHPhR^*$ mit Na	194
Versuch 73:	Umsetzung von $R^*PhClSi-SiHPhR^*$ mit 2 $Na/Naphthalin$	195
Versuch 74:	Umsetzung von $R^*PhBrSi-SiClPhR^*$ mit R^*Na	195
Versuch 75:	Methanolyse von $R^*PhNaSi-SiClPhR^*$	195
Versuch 76:	Bromierung von $R^*PhNaSi-SiClPhR^*$	195
Versuch 77:	Auftauen von $R^*PhNaSi-SiClPhR^*$	195
Versuch 78:	Umsetzung von $R^*PhXSi-SiYPhR^*$ mit R^*Na bei RT	196
	a) $X = Y = Cl$	196
	b) $X = Cl, Y = Br$	196
	c) $X = Y = Br$	196
3.5	Reaktivität von $R^*PhSi=SiPhR^*$	197
Versuch 79:	Thermolyse von $R^*PhSi=SiPhR^*$	197
Versuch 80:	Thermolyse von $R^*PhSi=SiPhR^*$ in Anwesenheit von Anthracen.....	197
Versuch 81:	Thermolyse von $R^*PhSi=SiPhR^*$ in Anwesenheit von Diphenylacetylen.....	197
Versuch 82:	Thermolyse von $R^*PhSi=SiPhR^*$ in Anwesenheit von COT	198
Versuch 83:	Hydrolyse von $R^*PhSi=SiPhR^*$	198
	a) H_2O	198
	b) Luft.....	198
Versuch 84:	Umsetzung von $R^*PhSi=SiPhR^*$ mit HCl	198
Versuch 85:	Umsetzung von $R^*PhSi=SiPhR^*$ mit HBr	199
Versuch 86:	Umsetzung von $R^*PhSi=SiPhR^*$ mit Cl_2	199
Versuch 87:	Umsetzung von $R^*PhSi=SiPhR^*$ mit Br_2	199
Versuch 88:	Umsetzung von $R^*PhSi=SiPhR^*$ mit 1 N_2O	200
Versuch 89:	Umsetzung von $R^*PhSi=SiPhR^*$ mit Te_n	200
Versuch 90:	Umsetzung von $R^*PhSi=SiPhR^*$ mit $tBu-N\equiv C$	201
Versuch 91:	Umlagerung des Addukts von $tBu-N\equiv C$ an $R^*PhSi=SiPhR^*$	202
Versuch 92:	Umsetzung von $R^*PhSi=SiPhR^*$ mit Me_3SiN_3	202
Versuch 93:	Oxidation von $R^*PhSi=SiPhR^*$	203
	a) 2 N_2O	203
	b) O_2	203

Versuch 94:	Umsetzung von $R^*PhSi=SiPhR^*$ mit S_8	204
Versuch 95:	Umsetzung von $R^*PhSi=SiPhR^*$ mit Se_n	204
Versuch 96:	Umsetzung von $R^*PhSi=SiPhR^*$ mit $PhCHO$	205
Versuch 97:	Umsetzung von $R^*PhSi=SiPhR^*$ mit CO_2	205
Versuch 98:	Umsetzung von $R^*PhSi=SiPhR^*$ mit COS	206
Versuch 99:	Umsetzung von $R^*PhSi=SiPhR^*$ mit Ph_2CS	206
Versuch 100:	Umsetzung von $R^*PhSi=SiPhR^*$ mit CS_2	207
Versuch 101:	Umsetzung von $R^*PhSi=SiPhR^*$ mit CSe_2	208
Versuch 102:	Oxidation des CSe_2 -Addukts an Luft.....	209
Versuch 103:	Umsetzung von $R^*PhSi=SiPhR^*$ mit DMB	209
Versuch 104:	Umsetzung von $R^*PhSi=SiPhR^*$ mit Ph_2CO	209
Versuch 105:	Umsetzung von $R^*PhSi=SiPhR^*$ mit Isobuten.....	210
Versuch 106:	Umsetzung von $R^*PhSi=SiPhR^*$ mit Li	211
Versuch 107:	Umsetzung von $R^*PhSi=SiPhR^*$ mit P_4	211
Versuch 108:	Umsetzung von $R^*PhSi=SiPhR^*$ mit $Co_2(CO)_8$	212
3.6	Darstellung von 1,1-Disupersilylsilanen, -disilanen und	
	1,1,4,4-Tetrasupersilyltetrasilanen.....	213
3.6.1	Darstellung halogenfreier Disupersilylsilane $R^*_2SiX_2$.....	213
Versuch 109:	Disupersilylsilan $R^*_2SiH_2$	213
Versuch 110:	Methyldisupersilylsilan R^*_2MeSiH	213
Versuch 111:	Phenyldisupersilylsilan R^*_2PhSiH	214
Versuch 112:	Umsetzung von $R^*_2HSi-SiH_2Cl$ mit $LiAlH_4$	215
Versuch 113:	Umsetzung von $R^*_2MeSi-SiH_2Cl$ mit $LiAlH_4$	215
Versuch 114:	Umsetzung von $R^*_2HSi-SiH_2Cl$ mit $LiC_{10}H_8$ und Methanolyse.....	216
Versuch 115:	Umsetzung von $R^*_2HSi-SiH_2Cl$ mit Na	216
Versuch 116:	Umsetzung von $R^*_2MeSi-SiH_2Cl$ mit Na	216
Versuch 117:	Umsetzung von $R^*_2MeSi-SiH_2Cl$ mit $LiC_{10}H_8$	217
	a) Methanolyse bei $-78^\circ C$	217
	b) Zugabe von $TCNE$	217
3.6.2	Darstellung fluorhaltiger Disupersilylsilane $R^*_2SiX_2$.....	217
Versuch 118:	Fluordisupersilylsilan R^*_2SiHF	217
	a) Protonierung von R^*_2SiFLi	217
	b) Fluoridierung von R^*_2SiHBr	218
Versuch 119:	Difluordisupersilylsilan $R^*_2SiF_2$	218
Versuch 120:	Fluor-methyl-disupersilylsilan R^*_2MeSiF	218
Versuch 121:	Umsetzung von $R^*_2MeSiF_2$ mit R^*Na	219
Versuch 122:	Umsetzung von R^*_2HSiNa mit SiF_4	219
3.6.3	Darstellung chlorhaltiger Disupersilylsilane $R^*_2SiX_2$.....	220
Versuch 123:	Chlordisupersilylsilan R^*_2SiHCl	220
Versuch 124:	Dichlordisupersilylsilan $R^*_2SiCl_2$	220
Versuch 125:	Chlor-methyl-disupersilylsilan $R^*_2MeSiCl$	220
Versuch 126:	Umsetzung von R^*_2HSiM mit SiH_2Cl_2 in Toluol.....	221

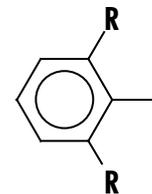
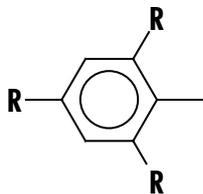
a) R^*_2HSiNa	221
b) R^*_2HSiLi	221
c) $(R^*_2HSi)_2Mg$	221
d) $(R^*_2HSi)_2Zn$	221
Versuch 127: Umsetzung von R^*_2HSiNa mit SiH_2Cl_2 in Benzol.....	221
Versuch 128: Umsetzung von $R^*_2MeSiNa$ mit SiH_2Cl_2	222
Versuch 129: Umsetzung von $R^*_2MeSiNa$ mit $SiCl_4$	223
Versuch 130: Umsetzung von R^*_2SiHNa mit $PhSiCl_2H$	223
Versuch 131: Umsetzung von $(R^*_2HSi-SiH_2)_2$ mit 2 Cl_2	223
Versuch 132: Umsetzung von $(R^*_2HSi-SiH_2)_2$ mit 4 Cl_2	223
3.6.4 Darstellung bromhaltiger Disupersilylsilane $R^*_2SiX_2$	224
Versuch 133: Bromdisupersilylsilan R^*_2SiHBr	224
a) Protonierung von $R^*_2SiBrLi$	224
b) Bromierung von $R^*_2SiBr_2$	225
Versuch 134: Dibromdisupersilylsilan $R^*_2SiBr_2$	225
Versuch 135: Brom-methyl-disupersilylsilan $R^*_2MeSiBr$	225
Versuch 136: Umsetzung von $R^*_2MeSiBr$ mit Br_2	226
Versuch 137: Umsetzung von $R^*_2SiBr_2$ mit $MeLi$	226
Versuch 138: Umsetzung von $R^*_2MeSi-SiH_3$ mit 3 Br_2	226
Versuch 139: Umsetzung von $(R^*_2HSi-SiH_2)_2$ mit 2 Br_2	227
Versuch 140: Umsetzung von $(R^*_2HSi-SiHBr)_2$ mit 2 Br_2	228
3.6.5 Darstellung iodhaltiger Disupersilylsilane $R^*_2SiX_2$	228
Versuch 141: Iod-disupersilylsilan R^*_2SiHI und Diiod-disupersilylsilan $R^*_2SiI_2$	228
3.6.6 Darstellung gemischt halogenhaltiger Disupersilylsilane $R^*_2SiX_2$	229
Versuch 142: Umsetzung von $R^*_2MeSi-SiH_2Cl$ mit 2 Br_2	229
Versuch 143: Umsetzung von $(R^*_2HSi-SiHBr)_2$ mit 2 Cl_2	230
3.6.7 Darstellung sauerstoffhaltiger Disupersilylsilane $R^*_2SiX_2$	230
Versuch 144: Disupersilyltriflatsilan $R^*_2SiH(OTf)$	230
Versuch 145: Disupersilylditriflatsilan $R^*_2Si(OTf)_2$	231
Versuch 146: Disupersilylmethyltriflatsilan $R^*_2MeSi(OTf)$	231
Versuch 147: Disupersilylsilanol $R^*_2SiH(OH)$	231
Versuch 148: Disupersilylsilandiol $R^*_2Si(OH)_2$	232
Versuch 149: Umsetzung von $R^*_2HSi-SiH_2Cl$ mit H_2O	232
3.7 Alkalimetalldisupersilylsilanide $MSiXR^*_2$	233
3.7.1 Alkalimetalldisupersilylsilanide $MSiXR^*_2$ (M = Li, Na, K; X = H, Me, Ph)	233
Versuch 150: Disupersilylsilyllithium R^*_2HSiLi	233
Versuch 151: Umsetzung von R^*_2HSiBr mit R^*Na	233
Versuch 152: Disupersilylsilylnatrium R^*_2HSiNa	234
a) In THF.....	234
b) In Benzol.....	234
c) In Heptan.....	234
Versuch 153: Disupersilylsilylkalium R^*_2HSiK	235

Versuch 154:	Methyldisupersilylsilyllithium $R^*_2MeSiLi$	235
Versuch 155:	Umsetzung von $R^*_2MeSiBr$ mit R^*Na	236
Versuch 156:	Methyldisupersilylsilylnatrium $R^*_2MeSiNa$	236
	a) In THF.....	236
	b) In Benzol.....	236
	c) In Heptan.....	236
Versuch 157:	Methyldisupersilylsilylkalium R^*_2MeSiK	237
Versuch 158:	Phenyldisupersilylsilylnatrium $R^*_2PhSiNa$	238
3.7.2	Darstellung der Silylenoide R^*_2SiXLi ($X = F, Cl, Br$)	238
Versuch 159:	Fluor-disupersilylsilyllithium R^*_2SiFLi	238
Versuch 160:	Umsetzung von $R^*_2SiCl_2$ mit $Li/C_{10}H_8$	239
Versuch 161:	Brom-disupersilylsilyllithium $R^*_2SiBrLi$	239
Versuch 162:	Umsetzung von $R^*_2SiBr_2$ mit Reduktionsmitteln.....	239
	a) Li.....	239
	b) Na.....	239
	c) R^*Na	239
3.7.3	Darstellung und Reaktivität der Silanide (R^*_2HSi)$_2M$ ($M = Mg, Zn, Cd, Hg$)	240
Versuch 163:	Bis-(disupersilylsilyl)-magnesium $(R^*_2HSi)_2Mg$	240
	a) Umsetzung von R^*_2HSiNa mit $MgBr_2 \cdot 4 THF$	240
	b) Umsetzung von R^*_2HSiBr mit Mg	240
Versuch 164:	Bis-(disupersilylsilyl)-zink $(R^*_2HSi)_2Zn$	240
Versuch 165:	Bis-(disupersilylsilyl)-cadmium $(R^*_2HSi)_2Cd$	241
Versuch 166:	Bis-(disupersilylsilyl)-quecksilber $(R^*_2HSi)_2Hg$	242
Versuch 167:	Umsetzung von $R^*_2MeSiNa$ mit $ZnCl_2$	242
3.7.4	Reaktivität der Silanide R^*_2XSiM ($X = H, Me; M = Na, K$)	243
Versuch 168:	Umsetzung von R^*_2HSiNa mit Si_2Cl_6	243
Versuch 169:	Umsetzung von R^*_2HSiNa mit $SnCl_2$	243
Versuch 170:	Umsetzung von R^*_2MeSiK mit P_4	243
3.8	Silylene R^*_2XSi	244
3.8.1	Darstellung und Nachweis der Silylene R^*_2RSi: ($R = H, Hal, Me, Ph$)	244
Versuch 171:	Thermolyse von $R^*_2SiH_2$ in Anwesenheit von Butadien.....	244
Versuch 172:	Thermolyse von $R^*_2SiH_2$ in Anwesenheit von S_8	244
Versuch 173:	Thermolyse von $R^*_2SiH_2$ in Anwesenheit von N_2O	244
Versuch 174:	Thermolyse von $R^*_2SiH_2$ in Et_3SiH	245
Versuch 175:	Thermolyse von R^*_2MeSiH in Et_3SiH	245
Versuch 176:	Thermolyse von R^*_2PhSiH in Et_3SiH	246
Versuch 177:	Umsetzung von $R^*_2PhSiHCl$ mit NaR^* in Et_3SiH	246
Versuch 178:	Thermolyse von R^*_2SiHBr in Et_3SiH	246
Versuch 179:	Thermolyse von $R^*_2SiBr_2$ in Et_3SiH	247
Versuch 180:	Thermolyse von $R^*_2SiF_2$ in Et_3SiH	247
3.8.2	Darstellung und Nachweis des Silylens R^*_2Si	247

Versuch 181: Erwärmen von $R^*_2SiBrLi$ auf RT	247
Versuch 182: Erwärmen von R^*_2SiFLi	248
3.9 Auf dem Weg zu einem Disilin	249
3.9.1 Mes_3SiH als Schutzgruppe	249
Versuch 183: Trimesitylsilan Mes_3SiH	249
Versuch 184: Trimesitylbromsilan Mes_3SiBr	249
Versuch 185: Umsetzung von Mes_3SiBr mit Reduktionsmitteln bei RT	250
a) Na	250
b) Li	250
c) R^*Na	250
d) K in Heptan	250
Versuch 186: Tieftemperaturumsetzung von Mes_3SiBr mit Reduktionsmitteln in Anwesenheit von SiH_2Cl_2	251
a) Li	251
b) R^*Na	251
Versuch 187: Umsetzung von Mes_3SiBr mit LiNp bei $-135^\circ C$	251
Versuch 188: Umsetzung von Mes_3SiLi mit SiH_2Cl_2	251
Versuch 189: Umsetzung von $Mes_3Si-SiH_2Cl$ mit $LiAlH_4$	252
Versuch 190: Umsetzung von $Mes_3Si-SiH_2Cl$ mit LiNp und MeOH	252
Versuch 191: Umsetzung von $Mes_3Si-SiH_2Cl$ mit Metallierungsmitteln	252
a) Li / Na	252
b) R^*Na	252
c) $LiC_{10}H_8$	253
Versuch 192: Umsetzung von $(Mes_3Si-SiH_2)_2$ mit 4 Br_2	253
Versuch 193: Umsetzung von $(Mes_3Si-SiBr_2)_2$ mit 2 R^*Na	253
3.9.2 R^*_2HSi als Schutzgruppe	254
Versuch 194: Umsetzung von $(R^*_2HSi-SiHBr)_2$ mit R^*Na	254
Versuch 195: Umlagerung von $R^*_2HSi-HSi=SiH-SiHR^*_2$ bei RT	254
Versuch 196: Umsetzung von $R^*_2HSi-HSi=SiH-SiHR^*_2$ mit MeOH	255
Versuch 197: Umsetzung von von $R^*_2ClSi-SiHBr-SiHBr-SiClR^*_2$ mit 2 NaR^*	256
D Zusammenfassung der Ergebnisse	257
E Anhang (Ausgewählte Parameter der Röntgenstrukturanalysen)	265
F Literaturverzeichnis	271

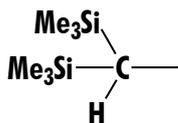
A Einleitung und Aufgabenstellung

Sterisch überladene Substituenten R erlangen in der Chemie zusehends an Bedeutung, und zwar als Hilfsmittel zur Präparation von Verbindungen E_nR_m in welchen isolierte Atome E ($n = 1$) sowohl ungewöhnliche Geometrie (z.B. diagonaler statt gewinkelter Bau im Falle von Sauerstoff in $t\text{Bu}_3\text{Si-O-Si}t\text{Bu}_3$ ^[1]) als auch kleine Koordinationszahlen (z.B. drei statt vier im Falle von Silicium in $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{NSi}t\text{Bu}_3$ ^[2]) aufweisen oder in welchen – normalerweise labile – Cluster aus Elementen vorliegen (s.u.). Einige Beispiele für genutzte Gruppen R stellen Aryle des nachfolgenden Typs mit Substituenten in 2-, 4- und 6- bzw. nur in 2- und 6-Stellung dar, aber auch Disyl, Trisyl, Hypersilyl und Supersilyl:

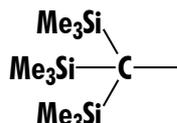


R = Me (Mesityl, *Mes*)
 $t\text{Bu}/\text{Me}_2$ (4- $t\text{Bu}$ -2,6-dimethylphenyl, *Dmt*)
*i*Pr (Isityl, *Is*, *Tip*)
 $t\text{Bu}$ (Supermesityl, *Mes*^{*})
 Ph (Triphenylphenyl, *Tpp*)
 Dis (Tridisylphenyl, *Tbt*)

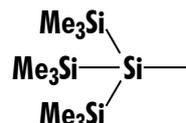
R = Me (Xylyl, *Xyl*)
 Et (Diethylphenyl, *Dep*)
*i*Pr (Di-*iso*-propylphenyl, *Dip*)
 Ph (Terphenyl, *Ter*)
 Mes (Dimesitylphenyl, *Dmp*)
 Dis (Disdisylphenyl, *Dsi*)



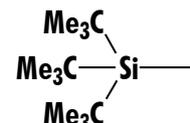
Disyl



Trisyl

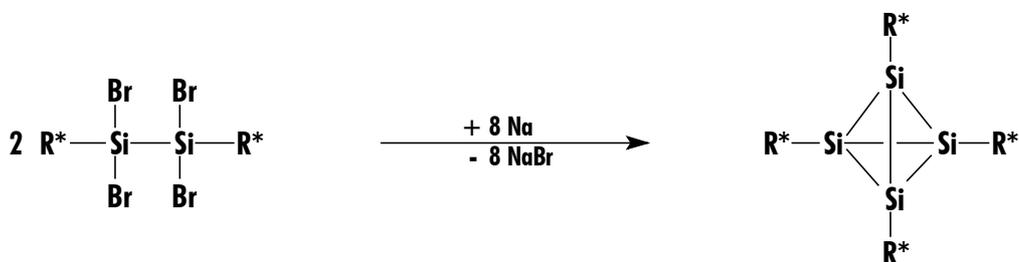


Hypersilyl

Supersilyl R^{*}

Tatsächlich kommen der Tri-*tert*-butylsilylgruppe $\text{Si}t\text{Bu}_3$, die als Supersilylgruppe bezeichnet wird und nachfolgend mit R^* symbolisiert sei, einige Vorteile zu: Sie verhält sich in Verbindungen chemisch vergleichsweise inert, da sie nur gesättigte Organylsubstituenten enthält, wogegen die anderen aufgeführten raumerfüllenden Gruppen entweder wegen ihres ungesättigten Charakters (Aryl) oder wegen der zu intramolekularen Wanderungen neigenden Silylsubstituenten (Trisyl, Hypersilyl) reaktiver sind. Darüber hinaus wirkt R^* stark elektronenschiebend und stabilisiert demgemäß ungesättigte und polyedrische Elementcluster mit Elektronenmangel. Ferner ist sie natürlich sehr voluminös ($\text{R}^*\text{-R}^*$ weist mit ca. 270 pm die bisher längste Si-Si-Bindung auf^[34]). Auch lassen sich in Form der Alkalimetall-supersilanide MR^* (insbesondere $\text{NaR}^* \cdot 2 \text{THF}$ ^[31, 32]) geeignete Edukte gewinnen, welche im Zuge von Supersilanidierungen und von Reduktionen den Aufbau der gewünschten Cluster E_nR^*_m ermöglichen.

Ihre Bewährungsprobe bestand die Supersilylgruppe u.a. dadurch, daß sie im Arbeitskreis Wiberg die erstmalige Synthese von orangefarbenem Tetrasupersilyl-*tetrahedro*-tetrasilan R^*_4Si_4 , also einer Verbindung mit zentralem Siliciumtetraeder ermöglichte^[24]. Das betreffende Tetrahedran entsteht in fast quantitativer Ausbeute durch Reaktion von Tetrabrom-1,2-disupersilyldisilan mit Natrium in Tetrahydrofuran (THF) und ist – bedingt durch die hohe Sperrigkeit der Supersilylsubstituenten – außerordentlich thermostabil (bis weit über 300°C) und hydrolyseunempfindlich.

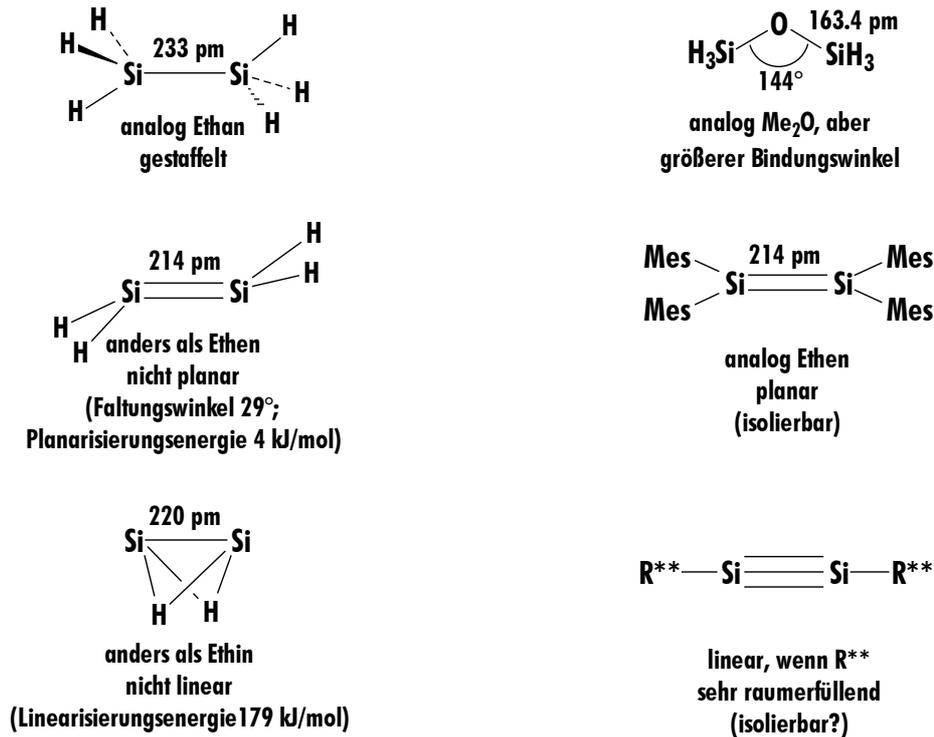


Da die Disilan-Edukte $\text{R}^*\text{X}_2\text{Si-SiX}_2\text{R}^*$ zur Bildung des Tetrahedrans ihrerseits durch dehalogenierende Kopplung geeigneter, aus Silanen SiX_4 und R^*Na zugänglicher Monosilan-Vorstufen R^*SiX_3 gewonnen werden, stellte sich die Frage, ob das Tetrahedran gegebenenfalls im „Eintopfverfahren“ aus SiX_4 , NaR^* und Dehalogenierungsmitteln zugänglich wäre. Des weiteren interessierte die Art und Weise der Bildung der Disilane aus den Monosilanen (durch nucleophile Substitution, Radikaldimerisierung, Silyleninsertion?) und die des Tetrahedrans aus den Disilanen (über Disilene, Disiline?). Die Frage, ob das Tetrahedran über zwischenzeitlich gebildetes, zum Tetrahedran dime-risierendes Disupersilyldisilin $\text{R}^*\text{Si}\equiv\text{SiR}^*$ entsteht, führte naturgemäß zu der weitergehenden Frage: Lassen sich Disiline $\text{R}^{**}\text{Si}\equiv\text{SiR}^{**}$ mit derart raumerfüllenden Resten R^{**} erzeugen, daß sie unter Normalbedingungen metastabil und isolierbar werden? Der Supersilylrest R^* schützt offensichtlich das Disilin nicht ausreichend vor seiner Dimerisierung.

In diesem Zusammenhang sei kurz auf das „Disilin-Problem“ eingegangen: „Die Chemie des Siliciums ist nur ein vereinfachtes und verzerrtes Abbild der Chemie des Kohlenstoffs“ behauptete Alfred Stock, der Begründer der modernen Molekülchemie, um die Jahrhundertwende. Dieses den Chemikern entgegenkommende, zunächst von diesen immer wieder zu Fall gebrachte, dann aber zu neuem Leben erweckte Konzept hat sich letztendlich bis auf den heutigen Tag durchgesetzt: Die Chemie des Siliciums unterscheidet sich von der des Kohlenstoffs nicht prinzipiell, sondern nur graduell. Zunächst erkannte man, daß Kohlenstoff und Silicium analog zusammengesetzte und gebaute Verbindungen bilden (Disilan wie Ethan gestaffelt, Disilylether wie Dimethylether gewinkelt konfiguriert, vgl. Schema 1). Allerdings sind als Folge der geringen Elektronegativität des Siliciums (1.8) gegenüber der von Kohlenstoff (2.5) die Bindungen des Siliciums zu elektronegativen Partnern deutlich polarer als die entsprechenden Bindungen des Kohlenstoffs, was zu graduellen Eigenschaftsänderungen beim Übergang von Kohlenstoff- zu Siliciumverbindungen führt (z.B. vergleichsweise kurze Bindungslängen, große Bindungswinkel).

Mit der erstmaligen Synthese eines Disilens, nämlich der Verbindung $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$ durch R. West et al.^[4] konnte die Kohlenstoffanalogie auch für ungesättigte Verbindungen bewiesen werden: Die Doppelbindungsregel^[5] hat also im vorliegenden Falle keine thermodynamischen, sondern nur kinetische Ursachen. Zwar ist die Ethylenpolymerisation thermodynamisch möglich, aber kinetisch gehemmt. Sie erfolgt jedoch in Anwesenheit von Katalysatoren. Disilen polymerisiert andererseits schon bei tiefen Temperaturen, wobei sich letzterer Vorgang durch voluminöse Substituenten am Disilen hemmen läßt.

Allerdings kommt dem Disilen – laut ab initio Berechnung^{[6],[7]} – keine vollständig planare Struktur wie dem Ethen zu (vgl. Schema 1). Hierin zeigt sich wieder ein gradueller Unterschied von Kohlenstoff- und Siliciumverbindungen. Dieser Unterschied ist – laut ab initio Berechnung^[7] – wesentlich tiefgreifender im Falle des Verbindungspaares Ethin und Disilin: Lineares Disilin geht unter leichtem Energiegewinn in ein Teilchen mit Schmetterlingsstruktur über (vgl. Schema 1); doch sollten sperrige Substituenten – wiederum laut ab initio Berechnung^{[8],[9]} – die lineare Disilinstruktur stabilisieren.



Schema 1. Zur Kohlenstoffanalogie des Siliciums.

Im Zusammenhang mit dem bislang Dargelegten ergab sich folgende Aufgabenstellung im Rahmen dieser Doktorarbeit:

- Synthese von Supersilylsilanen R^*SiX_3 ($\text{X} = \text{H}, \text{Hal}, \text{Organyl}$) und Studien ihrer dehalogenierenden Umwandlung in Disilane $\text{R}^*\text{X}_2\text{Si}-\text{SiX}_2\text{R}^*$, Silylene R^*SiX , Cyclosilane $(\text{R}^*\text{SiX})_m$, Disilene $\text{R}^*\text{XSi}=\text{SiXR}^*$ sowie das *tetrahedro*-Tetrasilan R^*_4Si_4 (Kapitel 1 und 2).
- Synthese von Disupersilyldisilanen $\text{R}^*\text{X}_2\text{Si}-\text{SiX}_2\text{R}^*$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Hal}, \text{Organyl}$) und Studien ihrer dehalogenierenden Umwandlung in – zu isolierende und charakterisierende – Disilene (Kapitel 3, 4 und 5).
- Synthese von Disupersilylsilanen R^*_2SiX_2 , Disupersilyldisilanen $\text{R}^*_2\text{XSi}-\text{SiX}_3$ und Tetra-supersilyltetrasilanen $(\text{R}^*_2\text{XSi}-\text{SiX}_2)_2$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Hal}, \text{Organyl}$) (Kapitel 6) und Studien ihrer Umwandlung in Silanide MSiXR^*_2 und Silylene R^*SiX (Kapitel 7 und 8).
- Versuche zur dehalogenierenden Umwandlung von sperrig substituierten Disilanen $\text{R}^{**}\text{X}_2\text{Si}-\text{SiX}_2\text{R}^{**}$ in Disilene $\text{R}^{**}\text{XSi}=\text{SiXR}^{**}$ bzw. Disilene $\text{R}^{**}\text{Si}\equiv\text{SiR}^{**}$ (Kapitel 9).

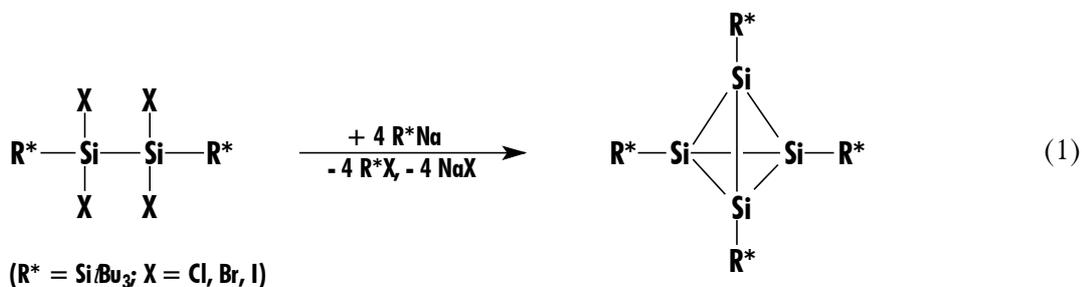
Teile der nachfolgend beschriebenen Ergebnisse sind in folgenden Publikationen niedergelegt: (vgl. Lit. ^{[10], [11], [12], [13], [14], [15], [16], [17], [18], [19], [20] [21], [22], [23]}).

B Allgemeiner Teil

1 Monosupersilylsilane R^*SiX_3 : Darstellung, Charakterisierung und Strukturen

1.1 Einleitung

Vor einigen Jahren konnte im Arbeitskreis Wiberg mit orangefarbenem Tetrasupersilyl-*tetrahedro*-tetrasilan $R^*_4Si_4$ erstmals eine ungeladene Verbindung mit einem zentralen Cluster aus vier an den Ecken eines Tetraeders lokalisierten Si-Atomen synthetisiert werden^[24]. Die Verbindung entsteht in fast quantitativer Ausbeute gemäß Gleichung (1) durch Reaktion von Tetrahalogen-1,2-disupersilyldisilan (Halogen = Cl, Br, I) mit Supersilylnatrium oder Na in Tetrahydrofuran (THF) und ist – bedingt durch die hohe Sperrigkeit der an das Tetrahedran gebundenen Tri-*tert*-butylsilylgruppen $Si\textit{t}Bu_3$ = Supersilyl = R^* (vgl. Abb. 5 – Abb. 8) – außerordentlich (bis weit über 300°C) thermostabil.



Um zu überprüfen, ob $R^*_4Si_4$ auch durch Enthalogenerung von R^*SiHal_3 zugänglich ist, wurde eingehend die Synthese von Supersilylsilanen R^*SiX_3 ($X = H, Me, \textit{t}Bu, Ph, SiMe_3, F, Cl, Br, I, OMe, OSO_2CF_3$) untersucht.

Nachfolgend sei in diesem Zusammenhang nun zunächst über Synthesen, dann über Charakterisierung und anschließend über Strukturen der Supersilylsilane R^*SiX_3 , darüber hinaus über abstoßende sterische und anziehende van-der-Waals-Effekte der Substituenten X berichtet. Das darauf folgende Kapitel wird sich dann mit der zu Disilanen, Cyclosilanen, Silylenen, Disilenen und *tetrahedro*-Tetrasilan führenden Dehalogenierung der halogenhaltigen Supersilylsilane R^*SiX_3 und damit zugleich mit der oben angedeuteten Problemstellung beschäftigen.

1.2 Synthesen der Silane R*SiX₃

Die Supersilylsilane R*SiX₃ lassen sich nach zwei Methoden synthetisieren: Durch **Verbindungsaufbau** (Knüpfung der R*-Si-Bindung) und durch Verbindungsumwandlung (Ersatz von X gegen einen anderen Substituenten X').

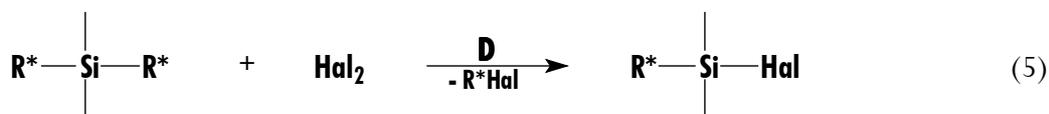
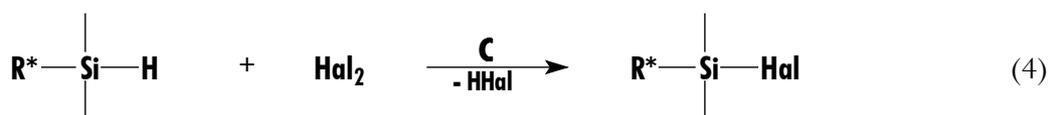
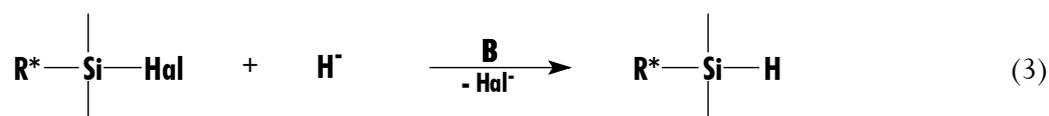
Durch Verbindungsaufbau entstehen die Supersilylsilane R*SiX₃ vielfach einfach gemäß Gleichung (2) im Zuge der Einwirkung von Natrium-supersilanid NaR* auf Halogensilane in organischen Medien (THF, Benzol, Pentan):



Zunehmende Elektronegativität des zu substituierenden Halogens und abnehmende Sperrigkeit der übrigen siliciumgebundenen Substituenten erleichtern die Supersilanidierung. Demgemäß lassen sich etwa mit NaR* in SiF₄ (Versuche 6 und 119), SiH₂Cl₂ (Versuche 8 und 109) und MeSiHCl₂ (Versuche 11 und 110) bis zu zwei Halogenatome, in SiCl₄ (Versuch 10a)), Me₂SiCl₂ (Versuch 12), PhSiHCl₂ (Versuch 14), PhSiCl₃ (Versuch 15), *t*BuSiCl₃ (Versuch 19) und Ph₂SiCl₂^{[12], [29]} ein Halogenatom und in SiBr₄ kein Halogenatom gegen R* austauschen (Versuch 19). Anstelle von R*SiBr₃ bildet sich im letzteren Fall hauptsächlich nur R*Br als R*-haltiges Produkt (SiBr₄ + NaR* → R*Br + NaSiBr₃ (→ Folgeprodukte)). Analog der mit SiBr₄ verlaufen die Reaktionen von NaR* mit ClSiBr₃, Cl₂SiBr₂, Cl₃SiBr (Versuch 32) oder von R*₂Mg mit SiBr₄ (Versuch 19c), wogegen R*₂Zn bis 65°C nicht mit SiBr₄ reagiert (Versuch 19d). Auch durch Komproportionierung von R*₂SiBr₂ und SiBr₄ gelangt man nicht zu R*SiBr₃ (Versuch 20). Glatte im Sinne von Gleichung (2) erfolgt die Supersilanidierung von Me₃SiCl, *t*Bu₂MeSiCl, Ph₂MeSiCl, Ph₃SiCl und (Me₃Si)₃SiCl^{[12], [29]}. Einen Sonderfall stellt das Silan SiHCl₃ dar, das trotz kleiner Substituenten und elektronegativem Halogen mit NaR* nur untergeordnet zu R*SiHCl₂ reagiert (Versuch 9). Tatsächlich deprotoniert NaR* das Edukt SiHCl₃, wobei das gemäß SiHCl₃ + NaR* → Na⁺SiCl₃⁻ + R*H gebildete Anion SiCl₃⁻ mit anwesendem SiHCl₃ bzw. NaR* zu einem Produktgemisch abreagiert. Interessanterweise setzt sich das mit Supersilylnatrium NaSi*t*Bu₃ hinsichtlich seiner Sperrigkeit vergleichbare Trisyllithium LiC(SiMe₃)₃ in glatter Reaktion sowohl mit SiBr₄ als auch mit SiHCl₃ unter Alkylierung um^[25]. Bezüglich der u.a. zu R*SiCl₃ führenden Umsetzung von NaR* mit Cl₃Si–SiCl₃ (vgl. den Exp. Teil).

Die hohe Sperrigkeit der Supersilylgruppe erlaubt nur elektrophile, aber keine nucleophile Substitutionen am Si-Atom der Gruppe. Demgemäß sind zwar Umsetzungen von NaR* mit HalSiR₃ im Sinne von Gleichung (2) möglich, wogegen NaSiX₃ nicht mit R*Hal reagiert. Wenig wahrscheinlich sind auch Insertionen von Silylenen SiX₂ in die sterisch behinderte Si-X-Bindung von R*X gemäß $R^*X + SiX_2 \rightarrow R^*SiX_3$ (vgl. den Exp. Teil sowie bezüglich der Insertionen von Carbenen in die R*-X-Bindung Lit.^{[26], [27], [28]}). Außer durch nucleophile Substitutionsreaktionen läßt sich der Aufbau von R*SiX₃ auch auf radikalischem Wege durchführen. Letztere Methode stellt bisher den einzigen Zugang zu Superdisilan R*Si β Bu₃ \equiv β Bu₃Si-Si β Bu₃ dar: $2 NaR^* \rightarrow 2 Na^+ + 2 R^{*\bullet} + 2 e^- \rightarrow 2 Na^+ + R^*-R^* + 2 e^-$. Als Oxidationsmittel haben sich TCNE und AgNO₃ bewährt^[10].

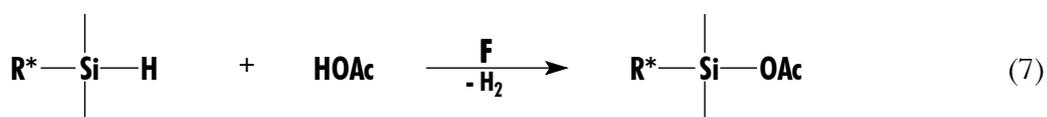
Sind Supersilylsilane durch Supersilanidierung nicht, oder nur schwer zugänglich, so lassen sie sich vielfach durch **Verbindungsumwandlung** in organischen Medien aus Supersilylsilanen bzw. -halogensilanen R*SiX₃ gewinnen. So führt die Hydrierung mit LiAlH₄ gemäß Gleichung (3) oder die Halogenierung mit Hal₂ gemäß Gleichung (4) bzw. (5), die Edukte R*SiX₃ in R*SiX'₃ über (in ersterem Falle unter H/Hal-Ersatz und Erniedrigung des Halogenierungsgrades, in letzterem Falle unter H/Hal- bzw. R*/Hal-Ersatz und Erhöhung des Halogenierungsgrades):



Auf diese Weise können etwa R*SiH₂Cl, R*SiHMeCl, R*SiHPhCl sowie R*Si β BuCl₂ (durch Supersilanidierung aus SiH₂Cl₂, MeSiHCl₂, PhSiHCl₂ und β BuSiCl₃ zugänglich) glatt zu R*SiH₃, R*SiH₂Me, R*SiH₂Ph sowie R*SiH₂ β Bu hydriert bzw. in R*SiBr₂Cl, R*SiMeBrCl sowie R*SiPhBrCl umgewandelt werden. Auch verwandeln Cl₂, Br₂ und I₂ die Supersilylsilane R*SiH₃ über R*SiH₂Hal und R*SiHHal₂ in R*SiHal₃ und die Supersilylsilane R*SiH₂R (R = Me, Ph, β Bu) über R*SiHRHal in R*SiRHal₂. Da die Überführung von R*SiH₃ mit Iod in R*SiI₃ bisher nicht gelang, stellt man das Triiodsupersilylsilan mit Vorteil durch Iodierung von R*₂SiH₂ dar. Ein spezifischer

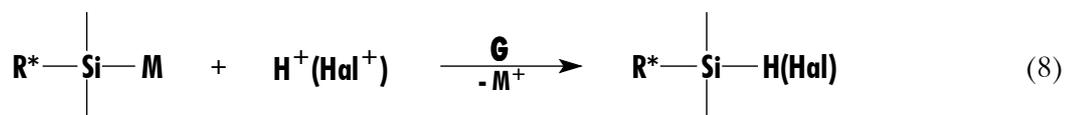
wirkendes Halogenierungsmittel stellt GaCl₃ dar, mit dem etwa R*SiH₂Cl bzw. R*SiH₃ quantitativ in R*SiHCl₂ verwandelt werden kann, was mit anderen Halogenierungsmitteln wie CCl₄, CBr₂Cl₂ oder PdCl₂ nicht gelingt.

Verwandt mit dem Verfahren **B** sind die im Sinne der Gleichungen (6) bzw. (7) erfolgenden nucleophilen Substitutionen von Hal⁻ gegen andere Anionen Nu⁻ und von H⁻ gegen Anionen OAc⁻ starker Säuren HOAc:



Beispielsweise reagieren die Verbindungen R*SiH₂Hal, R*SiHHal₂ (Hal = Cl, Br), R*MeSiHCl sowie R*PhSiH₂ mit dem Nucleophil MeOH unter Bildung von R*SiH₂(OMe), R*SiH(OMe)₂, R*MeSiH(OMe) sowie R*PhSi(OMe)₂, die Verbindung R*SiMeCl₂ mit dem Nucleophil F⁻ (aus KHF₂) unter Bildung von R*SiMeF₂ und die Verbindung R*SiH₃ mit der Triflatsäure CF₃SO₃H = TfOH unter Bildung von R*SiH_{*n*}(OTf)_{3-*n*} (*n* = 0-2).

Als weiteres Verfahren sei noch die Protonierung von Silaniden mit Protonendonatoren, wie HBr, H₂O, MeOH oder CF₃CO₂H bzw. die Umsetzung mit Halogenierungsmitteln wie z.B. Hal₂ oder GaCl₃ gemäß Gleichung (8) erwähnt.



So ist z.B. die Darstellung von R*Si₂H nur durch die Metallierung von R*SiI₃ und anschließender Protolyse möglich.

Die so gewonnenen Supersilylsilane R*SiX₃ sind in Tabelle 1 zusammen mit den genutzten Syntheseverfahren (**A** bis **G**) und den jeweiligen Versuchsnummern des Exp. Teils aufgeführt. In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, daß analog auch eine Reihe von Supersilylgermanen, -stannanen und -plumbanen des Typs R*ER_{*n*}X_{3-*n*} (E = Ge, Sn, Pb; R = Me, Ph; X = Cl, Br) auf den gleichen Wegen synthetisiert werden konnte^[29]. Bezüglich einiger Supersilylmethane R*CH_{*n*}X_{3-*n*} vgl. Lit.^{[26], [30], [31]}, bzgl. Supersilylbenzol R*C₆H₅ vgl. Lit.^[32].

1.3 Charakterisierung der Silane R*SiX₃

Einige Kenndaten der Supersilylsilane R*SiX₃ sind der Tabelle 1 zu entnehmen (vgl. a. Exp. Teil). Alle Verbindungen stellen farblose Feststoffe dar, die bei Vorliegen von SiH-, SiH₂- oder SiH₃-Gruppen eine bzw. zwei starke IR-Absorptionen im Wellenzahlenbereich um 2100 cm⁻¹ aufweisen. Die ²⁹Si- bzw. ¹H-NMR-Signallagen der SiX₃-Gruppen (Tabelle 1) hängen stark, die ¹H- sowie die ²⁹Si-NMR-Signallagen der Si*t*Bu₃-Gruppe weniger auffallend von der Verbindungsart bzw. den Substituenten ab (vgl. a. Exp. Teil).

Beim Übergang R*SiF₃ → R*SiCl₃ → R*SiBr₃ → R*SiI₃ beobachtet man für das ²⁹Si-NMR-Signal der SiHal₃-Gruppe zunächst bis R*SiCl₃ eine Tieffeld-, dann eine Hochfeldverschiebung (Tabelle 1). Einen entsprechenden Gang des ²⁹Si-NMR-Signals findet man auch in Richtung SiF₄ (-113.7), SiCl₄ (-19.6), SiBr₄ (-93.6) und SiI₄ (-351.7 ppm)^[33]. Der Ersatz eines Halogens in SiHal₄ durch Supersilyl führt in jedem Falle zu einer Tieffeldverschiebung des ²⁹Si-NMR-Signals. In diesem Zusammenhang deutet die beachtliche ²⁹Si-NMR-Signal-Hochfeldverschiebung beim Übergang SiI₄ → R*SiI₃ auf besondere Bindungsverhältnisse im Triiodsupersilylsilan (s.u.; vgl. hierzu auch den Gang der ²⁹Si-NMR-Supersilylsignale der Verbindungen R*SiHal₃, Exp. Teil). Interessanterweise bewirkt der Ersatz aller F-Atome in SiF₄ und R*SiF₃ gegen H im ersteren Falle eine Tieffeld-, im letzteren Falle eine Hochfeldverschiebung des ²⁹Si-NMR-Signals von SiF₄ bzw. SiF₃, wobei SiH₄ bezüglich seiner ²⁹Si-Resonanz (-95.6 ppm) mit SiBr₄^[33], R*SiH₃ eher mit R*SiI₃ (Tabelle 1) vergleichbar ist. Der Ersatz von einem oder zwei H-Atomen in R*SiH₃ gegen Halogen-Atome oder Organylgruppen führt in den untersuchten Fällen zu einer mehr oder weniger deutlichen Tieffeldverschiebung des ²⁹Si-NMR-Signals der SiX₃-Gruppe.

Die vergleichsweise sperrige Supersilylgruppe behindert naturgemäß in Verbindungen R*SiX₃ = *t*Bu₃Si-SiX₃ die Gruppenrotationen um die Si-Si- und Si-C-Bindungen. Aus Festkörper-NMR-Spektren von Superdisilan *t*Bu₃Si-Si*t*Bu₃, dessen innere Rotationen wegen des hohen Raumbedarfs der *t*Bu-Gruppen deutlicher gehemmt ist, konnte der angesprochene Sachverhalt experimentell bewiesen werden^[34].

Die Tabelle 1 informiert darüber hinaus über die Reaktivität der Supersilylsilane R*SiX₃ hinsichtlich Wärme, Wasser und Luft. Wie aus den zum Teil sehr hohen Schmelzpunkten der Verbindungen hervorgeht, sind die betreffenden Supersilylsilane vergleichsweise thermostabil – z.B. gegen Spaltung nach R*SiX₃ → R*X + SiX₂ (R*SiI₃ zerfällt erst um 330°C). Die Reaktivität von R*SiX₃ gegenüber Wasser und Luft hängt von der Art der Substituenten X ab. So hydrolysieren und

methanolysieren R*SiH₂Hal, R*SiHHal₂ und R*SiHRHal im Unterschied zu R*SiHal₃ und R*SiRHal₂ (Ausnahme R*SiF₃, R*SiMeF₂) gemäß Tabelle 1 bei Raumtemperatur rasch (vgl. das analoge Verhalten SiH-haltiger und –freier Trisylhalogensilane (Me₃Si)₃CSiX₃^[25]). Bei entsprechend hoher Temperatur lassen sich allerdings auch in R*SiHal₃ und R*SiRHal₂ die Halogenatome durch OH- bzw. OMe-Gruppen ersetzen. Die Substitution von H-Atomen in R*SiH₃ und R*SiH₂R gegen OMe ist durch Reaktion der Edukte mit NaOMe in MeOH möglich. Oxidationen mit Luft (wohl nur in Anwesenheit von Wasserspuren) erfolgen im Falle aller brom- und iodhaltigen Supersilylsilane R*SiX₃ bzw. R*SiRX₂ (langsame Bildung von Br₂, I₂), wogegen entsprechende fluor- und chlorhaltige Spezies luftunempfindlich sind.

Weitere Beispiele für den Ersatz von Wasserstoff oder Halogen gegen andere Gruppen (z.B. Halogen, Wasserstoff, Supersilyl) wurden bereits im Zusammenhang mit der Darstellung von R*SiX₃ besprochen (vgl. Gl. (3) – (8)). Wie dort auch angedeutet wurde, beschränkt sich die Möglichkeit der Supersilanidierung gemäß Gleichung (1) auf Supersilylhalogensilane mit räumlich kleinen Substituenten und elektronegativerem Halogen (vgl. hierzu Tabelle 1). Die Einwirkung von Supersilylnatrium auf andere Supersilylhalogensilane führt häufig zu Reduktionen (Dehalogenierungen) der Verbindungen R*SiX₃, auf die im nächsten Kapitel eingegangen wird.

Tabelle 1. Darstellung, Charakterisierung und Reaktivität von Monosupersilylsilanen R*SiX₃
(X = H, Organyl, Halogen, OR). Alle gewonnenen Silane sind farblose Feststoffe.

Supersilylmonosilane	Darst. Verf.	Schmp. [°C]	δ(²⁹ Si) [SiX ₃]	δ(²⁹ Si) [R*]	δ(¹ H) [R*]	Reaktionen [a] [b] [c]	Versuchs-Nr.
Hal-frei							
R*SiH ₃	A, B	137	-107.10	12.10	1.115	– – –	1
R*SiMeH ₂	B	59	-71.55	7.39	1.142	– – –	2
R*SiPhH ₂	B	75	-41.75	14.03	1.187	– – –	3
R*Si(<i>t</i> Bu)H ₂	B	158	-40.48	16.83	1.190	– – –	4
R*SiMe ₃	A	90 [d]	-19.23	2.31	1.162	– – –	[32]
R*Si <i>t</i> Bu ₃	[g]	198	35.35	35.35	1.379	– – –	[32], 5
R*SiPh ₃	A	195	-18.53	10.53	1.255	– – –	[29], [12]
R*SiMePh ₂	A	[h]	-9.19	7.22	1.162	– – –	[29], [12]
R*SiMe <i>t</i> Bu ₂	A	[h]	-7.84	11.41	1.208	– – –	[29], [12]
R*Si(SiMe ₃) ₃	A	[h]	-8.78	2.57	1.176	– – –	[29], [12]
F-haltig							
R*SiF ₃	A	190 [d]	-55.67	7.36	1.081	+ – S	6
R*SiMeF ₂	E	218 [d]	-17.96	2.23	1.132	+ – R	7
Cl-haltig							
R*SiH ₂ Cl	A	145	-28.57	5.20	1.113	+ – S	[35], 8

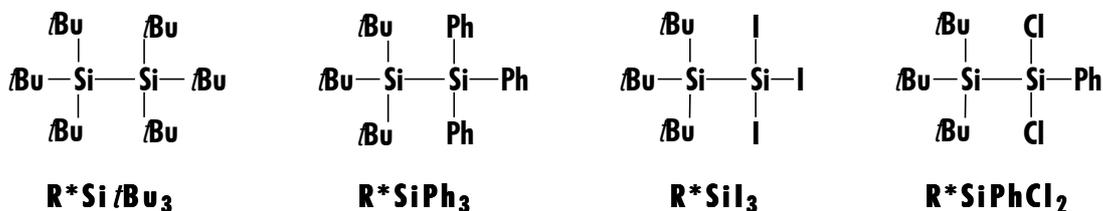
R*SiHCl ₂	A, C	191	-0.89	4.19	1.153	+ - (S)	9
R*SiCl ₃	A, C	250 [d]	18.04	9.83	1.182	+ - R	[36], 10
R*SiHMeCl	A	70	0.39	2.63	1.149	- - S, R	11
R*SiMe ₂ Cl	A	142	24.09	1.80	1.167		12
R*SiMeCl ₂	A, C	148	35.56	4.18	1.176	+ - R	13
R*SiHPhCl	A	76	-1.97	5.63	1.185	+ - R	14
R*SiPh ₂ Cl	A	[h]	6.45	8.48	1.223	- - -	[29], [12]
R*SiPhCl ₂	A	105	9.70	7.44	1.204	- - R	[36], 15
R*Si(<i>t</i> Bu)Cl ₂	A	158	40.48	16.83	1.190	- - R	16
Br-haltig							
R*SiH ₂ Br	C	[f]	-42.39	4.56	1.113	+ + (S)	17
R*SiHBr ₂	C	[f]	-7.63	3.84	1.161	- - (R)	17
R*SiBr ₃	C	232 [e]	-9.83	9.96	1.234	- + R	18
R*SiMeBr ₂	C, D	128	3.44	21.92	1.199	- + R	21
R*SiPhBr ₂	C	136	12.32	7.48	1.130	- + R	22
R*Si(<i>t</i> Bu)Br ₂	C	174	37.01	17.59	1.253	- + R	23
I-haltig							
R*SiH ₂ I	C	[f]	-29.60	3.40	1.128	+ + (S)	24
R*SiHI ₂	G	[f]	-6.34	0.43	1.254	+ + (R)	25
R*SiI ₃	D	330 [e]	-121.23	3.46	1.322	- + R	26
Hal/Hal'-haltig							
R*SiHBrCl	C	[f]	3.13	4.06	1.149	- + R	27
R*SiMeBrCl	C	142	3.76	29.44	1.030	- + R	28
R*SiPhBrCl	C	146	17.27	7.52	1.218	- + R	29
R*SiBrCl ₂	C	260	10.35	10.62	1.208	- + R	30
R*SiBr ₂ Cl	C	151 [e]	1.10	10.07	1.213	- + R	31
R*SiBr ₂ I	D	[f]	-41.82	7.79	1.272	- + R	33
R*SiBrI ₂	D	[f]	-79.18	4.82	1.299	- + R	33
O-haltig							
(R*SiH ₂) ₂ O	E	187	-23.14	2.55	1.183	- - -	34
R*SiH ₂ (OMe)	E	155 [e]	-15.66	3.83	1.198	- - -	35
R*SiH(OMe) ₂	E	[f]	-1.49	0.22	1.266	- - -	36
R*SiMeH(OMe)	E	93	5.40	1.58	1.225	- - -	37
R*SiPh(OMe) ₂	E	81	-10.04	2.64	1.299	- - -	38
R*SiH ₂ (OTf)	F	[f]	-3.53	7.22	0.975	+ - (-)	39
R*SiH(OTf) ₂	F	[f]	-4.17	9.49	1.050	+ - (-)	40
R*Si(OTf) ₃	F	[f]	[h]	10.47	1.158	+ - (-)	41

[a] Hydrolyseempfindlichkeit (bzw. Methanolyseempfindlichkeit). – [b] Oxidationsempfindlichkeit. – [c] Es bedeuten S/R: Silanidierung/Reduktion mit NaR* (Angaben in Klammern beziehen sich auf vorläufige Ergebnisse). – [d] Sblp.. –

[e] Zersetzung. – [f] Nicht isoliert. – [g] Durch Oxidation von R^*Na mit TCNE bzw. Ag^+ . – [h] Nicht bestimmt.

1.4 Strukturen einiger Silane R^*SiX_3

Die Supersilylsilane R^*SiX_3 bilden – sieht man von phenylhaltigen Verbindungen ab – meist wachsartige Kristalle, die sich nicht für röntgenstrukturanalytische Studien eignen. Demgemäß wurden bisher nur nachfolgende vier der in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen strukturell geklärt. Mit Vorteil beschreibt man dabei die Supersilylsilane im Sinne der wiedergegebenen Formel als Disilane $tBu_3Si-SiX_3$.



Über die Molekülstrukturen von 1,1,1,2,2,2-Hexa-*tert*-butyldisilan $tBu_3Si-Si(tBu)_3$ (farblose Prismen aus Pentan, orthorhombisch, $Ibca$), 1,1,1-Tri-*tert*-butyl-2,2,2-triphenyldisilan $tBu_3Si-SiPh_3$ ^{[29], [12]}, 1,1,1-Tri-*tert*-butyl-2,2,2-triioddisilan $tBu_3Si-SiI_3$ (farblose Quader aus CH_2Cl_2 , monoklin, $P2(1)/c$) und 1,1,1-Tri-*tert*-butyl-2,2-dichlor-2-phenyldisilan $tBu_3Si-SiPhCl_2$ (farblose Platten aus Benzol; monoklin, $P2(1)/n$) informieren die Abbildungen 1–4. Über ausgewählte Bindungslängen und -winkel (über die Struktur von $tBu_3Si-Si(tBu)_3$ wurde vor Jahren bereits vorläufig berichtet^[34]; sie wurde nochmals – anhand sehr gut ausgebildeter Kristalle – bestimmt) gibt Tabelle 2 Auskunft. Die Abbildungen 9–12 geben die Disilane in Newman-Projektion wieder, die Abbildungen 5–8 veranschaulichen das jeweilige Kalottenmodell, aus dem zugleich die Raumerfüllung (Sperrigkeit) der Supersilylgruppe hervorgeht. Die kristallographischen Daten sind den Tabellen 27 bis 31 im Anhang zu entnehmen.

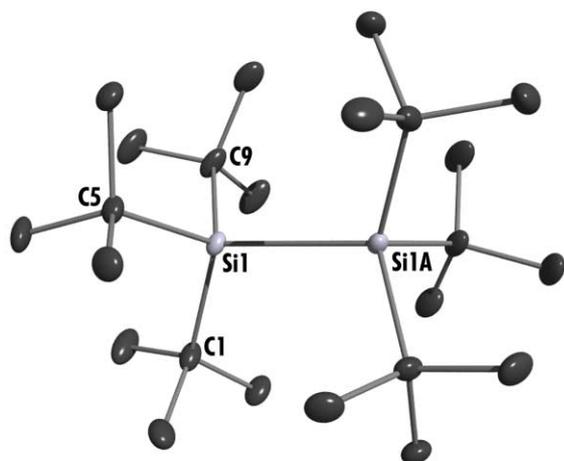


Abb. 1. Struktur des Moleküls $tBu_3Si-Si-tBu$ im Kristall und verwendete Atomnummerierung (Lokalsymmetrie $\approx D_3$; ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 25%; H-Atome unberücksichtigt; Operator: W. Ponikwar).

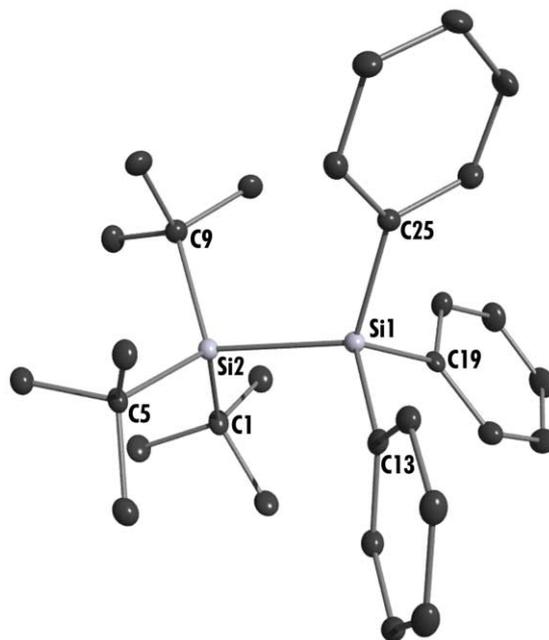


Abb. 2. Struktur des Moleküls $tBu_3Si-SiPh_3$ ^{[12], [29]} im Kristall und verwendete Atomnummerierung (Lokalsymmetrie $\approx C_3$; 2 unabhängige Moleküle in der Elementarzelle; ORTEP-Plot eines Moleküls; thermische Schwingungsellipsoide 25%; H-Atome unberücksichtigt; Operator: W. Ponikwar).

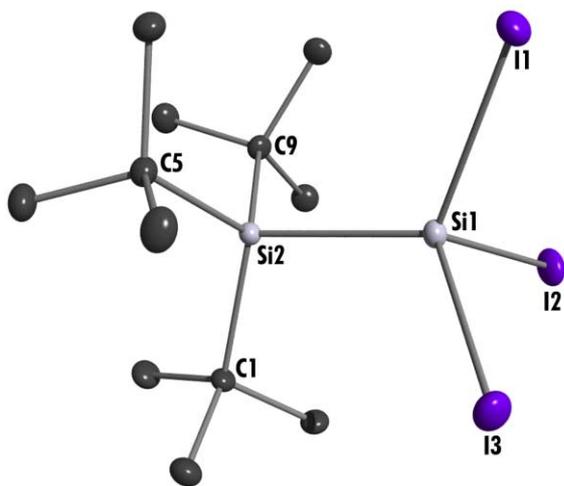


Abb. 3. Struktur des Moleküls $tBu_3Si-SiI_3$ im Kristall und verwendete Atomnummerierung (Lokalsymmetrie $\approx C_3$; ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 25%; H-Atome unberücksichtigt; Operator: J. Knizek).

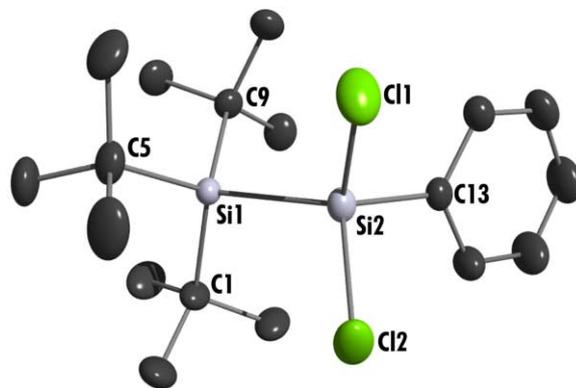


Abb. 4. Struktur des Moleküls $tBu_3Si-SiPhCl_2$ im Kristall und verwendete Atomnummerierung (ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 25%; H-Atome unberücksichtigt; Operator: K. Polborn).

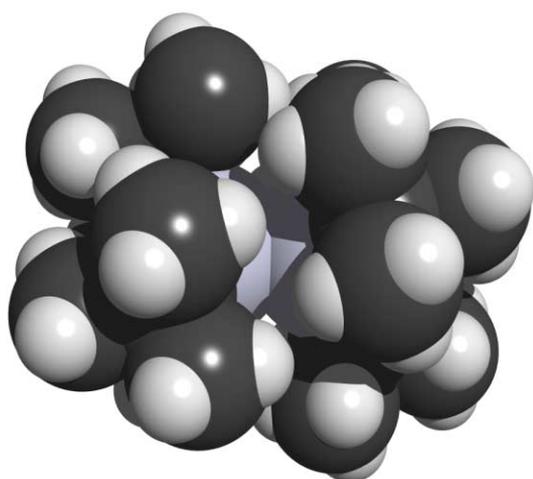


Abb. 5. Raumerfüllungsmodell des Moleküls $tBu_3Si-Si-tBu_3$ (vgl. Abb. 1).

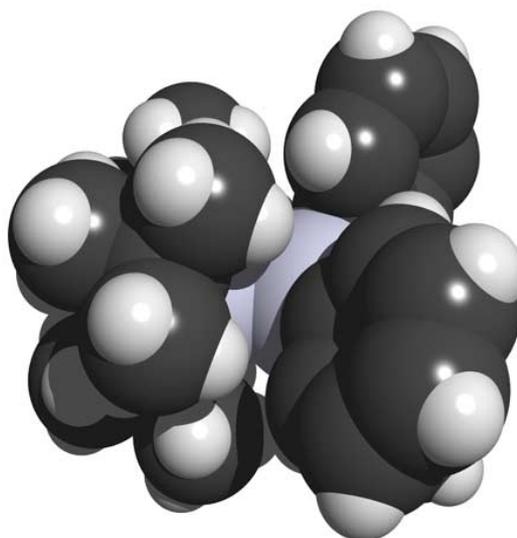


Abb. 6. Raumerfüllungsmodell des Moleküls $tBu_3Si-SiPh_3$ (vgl. Abb. 2).

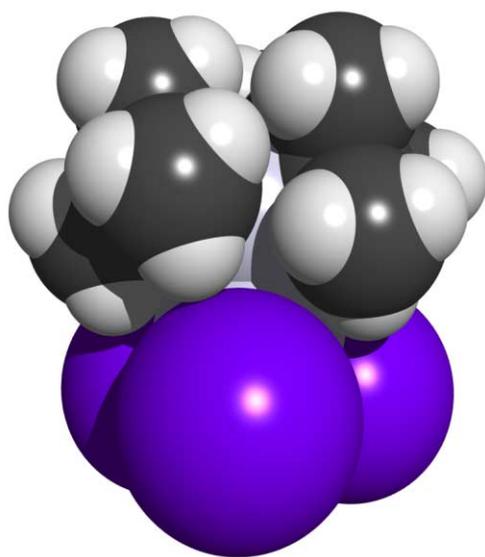


Abb. 7. Raumerfüllungsmodell des Moleküls $tBu_3Si-SiI_3$ (vgl. Abb. 3).

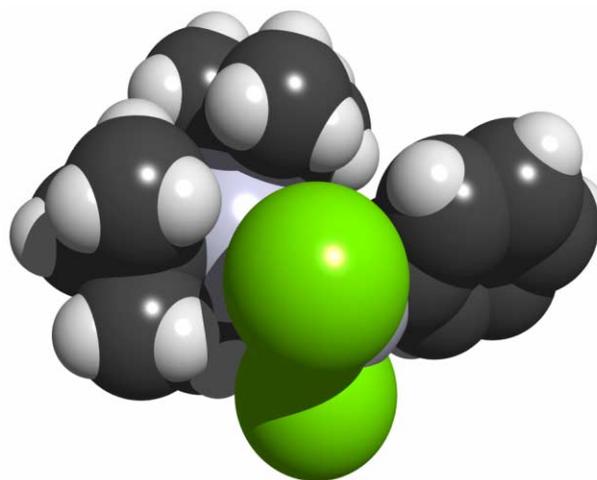


Abb. 8. Raumerfüllungsmodell des Moleküls $tBu_3Si-SiPhCl_2$ (vgl. Abb. 4).

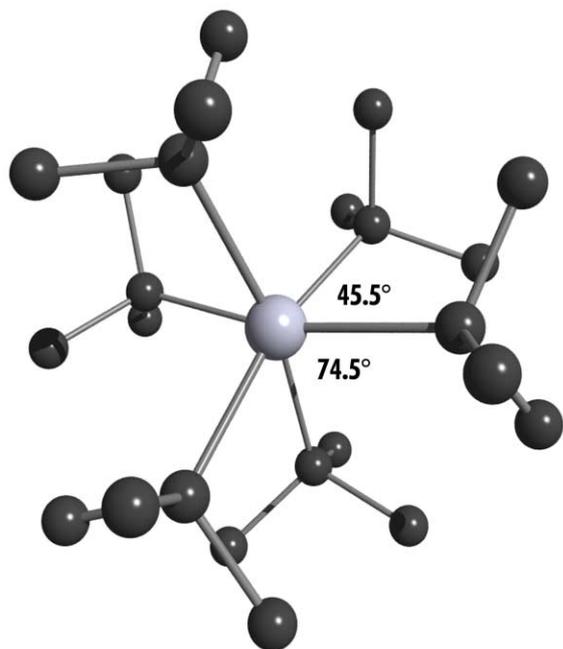


Abb. 9. Newman-Projektion des Moleküls $t\text{Bu}_3\text{Si-Si-tBu}_3$ (vgl. Abb. 1); H-Atome unberücksichtigt.

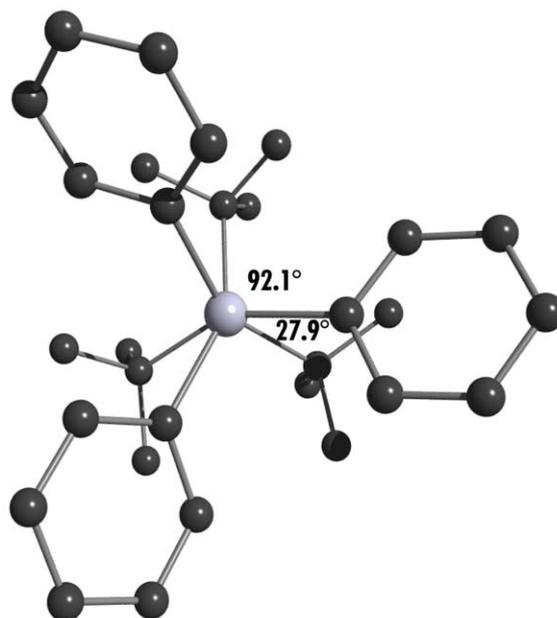


Abb. 10. Newman-Projektion des Moleküls $t\text{Bu}_3\text{Si-SiPh}_3$ (vgl. Abb. 2); H-Atome unberücksichtigt.

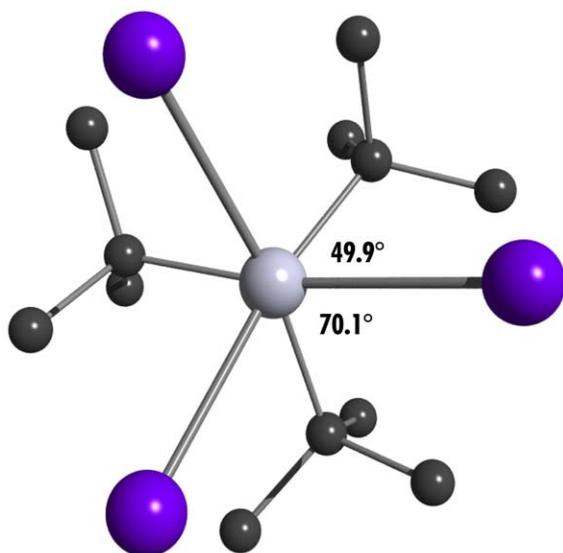


Abb. 11. Newman-Projektion des Moleküls $t\text{Bu}_3\text{Si-SiI}_3$ (vgl. Abb. 3); H-Atome unberücksichtigt.

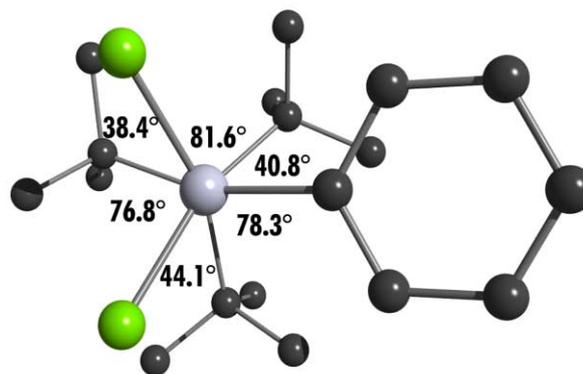


Abb. 12. Newman-Projektion des Moleküls $t\text{Bu}_3\text{Si-SiPhCl}_2$ (vgl. Abb. 4); H-Atome unberücksichtigt.

Tabelle 2. Wichtige Bindungslängen und -winkel von $t\text{Bu}_3\text{Si-Si}t\text{Bu}_3$, $t\text{Bu}_3\text{Si-SiPh}_3$ ^{[12], [29]}, $t\text{Bu}_3\text{Si-SiI}_3$ und $t\text{Bu}_3\text{Si-SiPhCl}_2$. Bzgl. der Torsionswinkel vgl. Abb. 9 - Abb. 12.

Bindungslängen [pm]/ -winkel [°]	$t\text{Bu}_3\text{Si-Si}t\text{Bu}_3$	$t\text{Bu}_3\text{Si-SiPh}_3$ ^{[12], [29]} [b]	$t\text{Bu}_3\text{Si-SiI}_3$	$t\text{Bu}_3\text{Si-SiCl}_2\text{Ph}$
Si-Si	268.6(1)	245.0(2), [245.0(2)]	243.3(2)	239.9(1)
Si-CMe ₃	199.1(2)/199.1(2)/ 199.3(2)	194.9(3)/195.7(3)/195.7(3), [195.7(4)/195.3(4)/195.2(4)]	194.1(4)/194.7(4)/ 193.9(4)	193.5(2)/193.8(2)/ 193.4(2)
Si-R ¹ /R ² /R ³ [a]	-	190.7(3)/189.9(3)/190.6(4), [190.1(4)/190.5(4)/190.0(4)]	247.2(1)/ 246.9(1)/248.1(1)	186.7(2)/207.0(1)/ 206.7(1)
Si-Si-CMe ₃	111.42(6)/ 112.09(6)/111.63(7)	107.6(1)/109.0(1)/109.0(1), [109.4(1)/107.1(1)/109.4(1)]	105.5(1)/105.7(1)/ 106.0(1)	104.78(7)/106.53(8)/ 107.88(9)
Me ₃ C-Si-CMe ₃	107.24(8)/106.90(8)/ 107.28(9)	110.5(2)/110.6(2)/110.0(2), [110.6(2)/110.3(2)/110.1(2)]	112.9(2)/ 112.9(2)/113.0(2)	112.3(1)/112.4(1)/ 112.4(1)
Si-Si-R ¹ /Si-Si-R ² Si-Si-R ³ [a]	-	112.8(1)/115.1(1)/112.0(1), [113.7(1)/112.2(1)/111.3(1)]	115.58(5)/ 113.17(5)/115.31(5)	120.55(7)/110.16(4)/ 110.70(4)
R ¹ -Si-R ² /R ¹ -Si-R ³ / R ² -Si-R ³ [a]	-	104.8(2)/106.4(2)/105.1(2), [105.5(2)/106.0(2)/107.7(2)]	104.21(4)/ 103.40(4)/103.75(4)	104.98(8)/104.60(8)/ 104.55(5)

[a] Die Numerierung der Substituenten R¹⁻³ bezieht sich auf die in der obersten Zeile der Tabelle angegebene Reihenfolge. – [b] Werte in eckigen Klammern beziehen sich auf das zweite, unabhängige Molekül.

Von Interesse ist zunächst der Si-Si-Abstand, der wesentlich durch sterische Effekte der Substituenten am Disilan bestimmt wird. Er wächst für die untersuchten Disilane R*SiX₃ in Richtung R*SiPhCl₂, R*SiI₃, R*SiPh₃^{[29], [12]}, R*Si t Bu₃ an (239.9/243.3/245.0/268.6 pm; Abb. 4, 3, 2, 1) und übertrifft in jedem Falle den Si-Si-Normalabstand (232-234 pm)^[37]. Der aufgefundene Gang spricht für zunehmende Sperrigkeit der SiX₃-Gruppe in gleicher Richtung und – als Folge hiervon – für einen wachsenden Raumbedarf der Gruppen X in Richtung Cl < I < Ph < t Bu. Wegen des nicht allzu großen Raumbedarfs der Iodatome liegt der Si-Si-Abstand von Hexaioddisilan I₃Si-SiI₃ (232.3 pm^[38]) noch im Normalbereich, während der Si-Si-Abstand in Hexaphenyldisilan Ph₃Si-SiPh₃ mit den etwas sperrigeren Phenylsubstituenten zwischen 232 und 241 pm liegen soll^[39] und somit den Si-Si-Abstand in t Bu₃Si-SiPhCl₂ (239.9 pm) nicht erreicht, aber den Si-Si-Normalabstand übertrifft. Aus den Si-Si-Abständen von Hexakis(trimethylsilyl)disilan (Hyperdisilan) (Me₃Si)₃Si-Si(SiMe₃)₃ (238.8 pm)^[40] und Hexa-*tert*-butyldisilan (Superdisilan) (Me₃C)₃Si-Si(CMe₃)₃ (268.6 pm) läßt sich der Si-Si-Abstand in (Me₃C)₃Si-Si(SiMe₃)₂ (Tabelle 1) zu ca. 254 pm abschätzen, wonach Si(SiMe₃)₃ zwar überladener als SiPh₃, aber weniger sperrig als Si(CMe₃)₃ ist: Raumbedarf Ph < SiMe₃ < CMe₃.

Trotz des besonders langen Si-Si-Abstands in Hexa-*tert*-butyldisilan (268.6 pm; bis heute die längste aufgefundene Si-Si-Bindung eines Disilans; längere Si-Si-Bindungen finden sich nur noch in Komplexverbindungen, vgl. Kapitel 5.3.10) verhält sich $\text{tBu}_3\text{Si-Si}\text{tBu}_3$ bei Raumtemperatur chemisch vergleichsweise inert und dissoziiert nicht in zwei Supersilylradikale (kein ESR-Signal; keine Reaktion mit Cl₂ im Dunkeln^[10]). Zur Erklärung der Dissoziationstabilität des Disilans kann man annehmen, daß die sterisch bedingte Schwächung der Si-Si-Bindung zumindest teilweise durch van-der-Waals-Wechselwirkungen peripherer Methylgruppen kompensiert wird^[10]. Tatsächlich erzwingen die zusätzlichen Attraktionen eine Erniedrigung der erwarteten D_{3d}-Molekül-Symmetrie nach $\approx D_3$ (s.u.). Erst deutlich oberhalb Raumtemperatur (ab ca. 60°C) erwacht die Reaktivität des Disilans mit der Bildung von Supersilyl-Radikalen gemäß $\text{tBu}_3\text{Si-Si}\text{tBu}_3 \rightarrow 2 \text{tBu}_3\text{Si}^\bullet$, welche sich dann unter H-Aufnahme aus der chemischen Umgebung stabilisieren (Bildung von $\text{tBu}_3\text{SiH}^{[10]}$). Anders als das Disilan $\text{tBu}_3\text{Si-Si}\text{tBu}_3$ dissoziiert das Hexamesityldisilan $\text{Mes}_3\text{Si-Si}\text{Mes}_3$ deutlich unterhalb Raumtemperatur (ab ca. -60°C) reversibel in Trimesitylsilyl-Radikale $\text{Mes}_3\text{Si}^\bullet$, die sich dann ab ca. -20°C irreversibel unter H-Aufnahme aus der chemischen Umgebung stabilisieren (Bildung von $\text{Mes}_3\text{SiH}^{[41], [42], [43]}$). Offensichtlich ist hiernach die Mes_3Si -Gruppe noch sterisch anspruchsvoller als die tBu_3Si -Gruppe (eine Röntgenstrukturanalyse von $\text{Mes}_3\text{Si-Si}\text{Mes}_3$ fehlt bisher): Sperrigkeit $\text{tBu} < \text{Mes}$.

Als Folge wachsender Sperrigkeit der SiX₃-Gruppen in $\text{tBu}_3\text{Si-SiX}_3$ ist eine Vergrößerung der Si- tBu -Abstände und Verkleinerung der tBu-Si-tBu -Winkel zu erwarten. Experimentell ergaben sich für $\text{R}^*\text{SiPhCl}_2/\text{R}^*\text{SiI}_3/\text{R}^*\text{SiPh}_3^{[12], [29]}/\text{R}^*\text{Si}\text{tBu}_3$ im Mittel Si-C-Abstände von 193.6/194.2/195.4/199.2 pm und C-Si-C-Winkel von 112.4/112.9/110.4/107.14° (Normalbereiche 194-195 pm und 110-112°^[10]). Der vergleichsweise große Winkel C-Si-C in $\text{tBu}_3\text{Si-SiI}_3$ überrascht. Möglicherweise beruht er auch auf elektronischen Effekten, wie etwa einer ungewöhnlichen Polarisierung der Si-Si-Bindung mit positiviertem tBu_3Si - und negativiertem SiI_3 -Ende (im Grenzfall ginge $\text{tBu}_3\text{Si-SiI}_3$ mit den Oxidationsstufen III beider Si-Atome in $\text{tBu}_3\text{Si}^+\text{SiI}_3^-$ mit den Oxidationsstufen IV sowie II der Si-Atome und einem planaren tBu_3Si -Kation über; vgl. in diesem Zusammenhang die Verbindung $\text{tBu}_3\text{Si-SnBr}_3$, für die der Si-C-Abstand bzw. der C-Si-C-Winkel im Mittel zu 191.8 pm bzw. 115.3° bestimmt wurde^[29]). Als Folge der großen C-Si-C-Winkel in $\text{tBu}_3\text{Si-SiI}_3$ sind die Si-I-Abstände (im Mittel 247.4 pm), verglichen mit denen in $\text{I}_3\text{Si-SiI}_3$ (im Mittel 242.6 pm^[38]), groß, die I-Si-I-Winkel (im Mittel 103.8°), verglichen mit denen in $\text{I}_3\text{Si-SiI}_3$ (im Mittel 112.5°^[38]), klein.

Die Substituenten an den beiden Si-Atomen der untersuchten Disilane $\text{tBu}_3\text{Si-SiX}_3$ nehmen eine gestaffelte Konfiguration zueinander ein. Allerdings stehen die Gruppen als Folge von van-der-

Waals-Effekten nicht exakt auf Lücke, wie dies etwa für Hexaioddisilan^[38] oder Hexaphenyldisilan^[39] der Fall ist (I-Si-Si-I- bzw. C-Si-Si-C-Winkel 60°). Hierbei nimmt die Verdrillung in Richtung einer ekliptischen Konformation und damit die van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den *t*Bu- und X-Substituenten für die betreffenden Disilane wie folgt zu (vgl. Abb. 11, Abb. 9, Abb. 12 und Abb. 10; in Klammern ist nachfolgend jeweils der kleine/große Diederwinkel C-Si-Si-X wiedergegeben; Mittelwerte für *t*Bu₃Si-SiPhCl₂): *t*Bu₃Si-SiI₃ (49.9/70.1°), *t*Bu₃Si-Si*t*Bu₃ (45.5/75.5°), *t*Bu₃Si-SiPhCl₂ (ca. 41/79°), *t*Bu₃Si-SiPh₃ (27/92.1°). Im Falle der Verbindung *t*Bu₃Si-SiI₃, für welche die Abweichungen von der idealen Gruppenstaffelung noch am kleinsten sind, weisen die Iodatome auf der einen Seite in den Raum zwischen zwei Methylgruppen und auf der anderen Seite in Richtung einer Methylgruppe der Supersilylgruppe, wobei erstere Anordnung zum größeren, letztere zum kleineren Diederwinkel führt (vgl. Abb. 7; Wasserstoffbrücken C-H/I ?). Besonders auffallende Abweichungen von der idealen Gruppenstaffelung findet man für das Disilan *t*Bu₃Si-SiPh₃; dieser Sachverhalt spricht für starke Kontakte und Wechselwirkungen zwischen den *t*Bu- und Ph-Gruppen in dieser Verbindung.

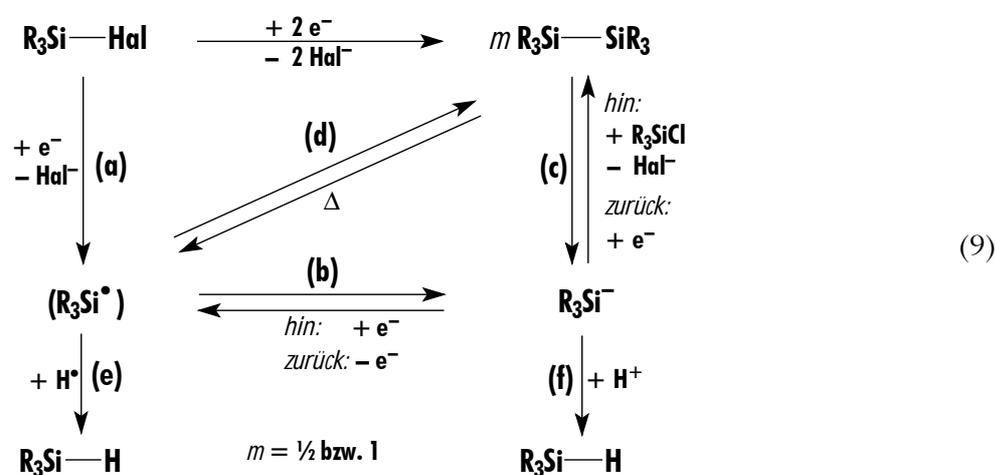
2 Monosupersilylsilane R^*SiX_3 : Umwandlung in Disilane, Silylene, Cyclosilane, Disilene und *tetrahedro-Tetrasilan*

2.1 Einleitung

Die im vorstehenden Kapitel beschriebenen halogenhaltigen Supersilylsilane $R^*R_{3-n}SiHal_n$ ($R^* = \text{Supersilyl} = Si\text{tBu}_3$; $R = H, Me, Ph, \text{tBu}$; $n = 1, 2, 3$) wurden mit dem Ziel ihrer Dehalogenierung zu Verbindungen mit Siliciumclustern bzw. zu solchen mit niedervalentem Silicium synthetisiert. Als Dehalogenierungsmittel kamen hierbei – wie in anderen Fällen bereits praktiziert^{[44], [45], [46], [32], [10]} – Alkalimetalle in Ab- oder Anwesenheit von Naphthalin, darüber hinaus aktiviertes Magnesium und auch Alkalimetall-supersilanide in organischen Solvenzien wie Alkanen, Aromaten oder Ethern zur Verwendung.

Die zu Disilanen führende Enthalogenerung eines Halogensilans R_3SiHal (z.B. Me_3SiCl , Ph_3SiCl) mit Alkalimetallen M als Elektronenlieferanten erfolgt nach bisherigen Erkenntnissen im Sinne der Gleichungen (9a, b, c) über Silyl-Anionen R_3Si^- , die auf dem Wege über Silyl-Radikale R_3Si^\bullet entstehen und mit unumgesetzten Eduktmolekülen R_3SiHal unter nucleophiler Substitution von Hal^- gegen R_3Si^- zu Disilanen (z.B. $Me_3Si-SiMe_3$, $Ph_3Si-SiPh_3$) weiterreagieren^[47]. Die Disilane lassen sich vielfach, insbesondere bei Anwesenheit von Arylsubstituenten, durch M in Silyl-Anionen R_3Si^- zurückverwandeln (Rückreaktion Gl. (9c); z.B. $Ph_6Si_2 + 2e^- \rightarrow 2 Ph_3Si^-$ ^[47]) oder – bei Vorliegen raumerfüllender Reste R – thermisch in Silyl-Radikale R_3Si^\bullet spalten (Rückreaktion Gl. (9d); z.B. $\text{tBu}_6Si_2 \rightarrow 2 \text{tBu}_3Si^\bullet$ ^[10]), wobei sich dann die Anionen bzw. Radikale im Sinne der Gleichung (9f) oder (9e) gegebenenfalls unter Entzug von Protonen oder Wasserstoffatomen aus der chemischen Umgebung stabilisieren (z.B. $\text{tBu}_3Si^- + H^+ \rightarrow \text{tBu}_3SiH$; $\text{tBu}_3Si^\bullet + H^\bullet \rightarrow \text{tBu}_3SiH$; da eine Si-H-Bindung meist schwächer als eine C-H-Bindung und der H-Entzug aus dem Solvens somit ein endothermer Prozess ist, gehen Silyl-Radikale bei tieferen Temperaturen in Disilane R_6Si_2 , bei höheren Temperaturen in Silane R_3SiH über^[10]). Bei Verwendung aktiver, sehr schnell unter Austausch von Hal gegen M reagierender Enthalogenerungsmittel M (z.B. $NaC_{10}H_8$) und/oder bei

Einsatz wenig aktiver, sehr langsam unter Substitution von Hal^- gegen R_3Si^- reagierender Halogensilane R_3SiHal mit raumerfüllenden Gruppen R (z.B. tBu_3SiHal) kann die Bildung der Silyl-Anionen R_3Si^- auf den Wegen (9a) und (9b) auch rascher als deren Weiterreaktion auf dem Wege (9c) erfolgen. Es entstehen dann – in Abwesenheit von Protonendonatoren – Alkalimetallsilanide $MSiR_3$ als Endprodukte der Enthalogenerung von R_3SiHal mit M (z.B. $R^*Br + 2 Na \rightarrow NaR^* + NaBr^{[10], [32]}$). Die den Silaniden zugrunde liegenden Anionen R_3Si^- können jedoch ihrerseits durch Oxidation auf den Wegen (9b) und (9d) über sich dimerisierende Radikale R_3Si^\bullet in Disilane $R_3Si-SiR_3$ übergeführt werden (z.B. $2 tBu_3Si^- + TCNE \rightarrow tBu_3Si-Si tBu_3 + TCNE^{2- [10]}$).



Anstelle von Alkalimetallen in Ab- oder Anwesenheit von Naphthalin wirken auch Supersilylalkalimetalle MR^* im Sinne von $tBu_3Si^- \rightarrow tBu_3Si^\bullet + e^-$ als Elektronenlieferanten und reagieren gegebenenfalls gemäß $R_3SiHal + 2e^- \rightarrow R_3Si^- + Hal^-$ mit Halogensilanen R_3SiHal zu Silyl-Anionen $R_3Si^-^{[10]}$, die sich dann gemäß Gleichung (9c) in Disilane umwandeln können (ist der Halogen/Metall-Austausch thermodynamisch ungünstig, so kann die Reduktion mit MR^* auch zu sich dimerisierenden Radikalen führen, so z.B. $R^*_2AlCl + NaR^* \rightarrow R^*_2Al^\bullet + NaCl + R^*\bullet \rightarrow \frac{1}{2} R^*_2Al-AlR^*_2 + NaCl + \frac{1}{2} R^*-R^*^{[48]}$).

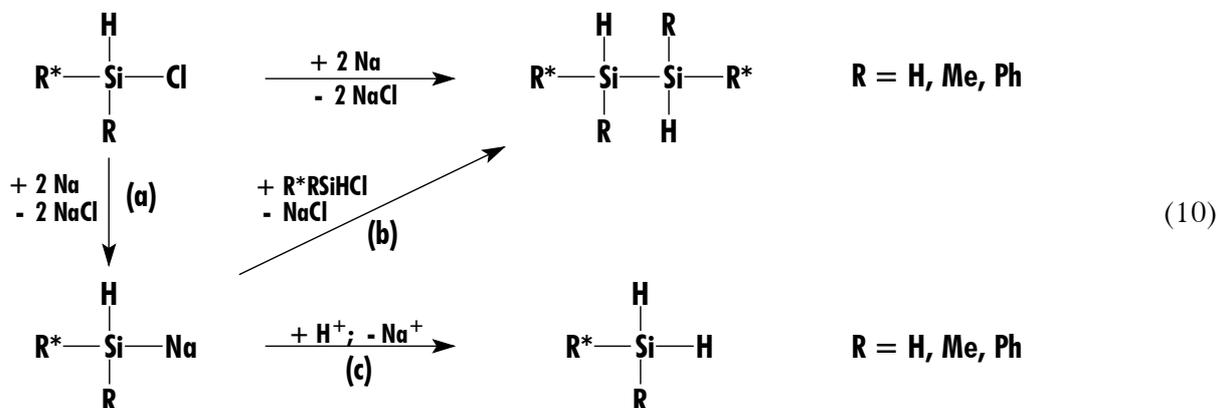
Nachfolgend sei nun über Studien der Dehalogenierung von Supersilylsilanen $R^*SiR_{3-n}Hal_n$ mit einem, zwei oder drei Halogenatomen zu den im Titel aufgeführten Verbindungen berichtet.

2.2 Dehalogenierungen von Monohalogenasilanen R*RSiHHal (R = H, Me, Ph; Hal = Cl)

2.2.1 Dehalogenierungen mit Natrium

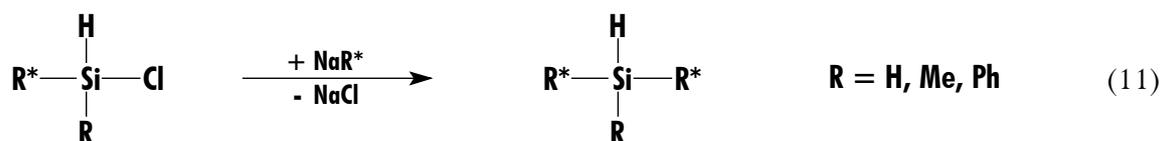
Die Enthalogenierungen von Chlorsupersilylsilan R*SiH₂Cl, Chlormethylsupersilylsilan R*MeSiHCl und Chlorphenylsupersilylsilan R*PhSiHCl – also von Supersilylmonohalogenasilanen R*RSiHCl mit wachsender sterischer Abschirmung des Si-Atoms – führen bei höheren Temperaturen in Benzol bzw. THF als Lösungsmittel mit Natrium quantitativ zu R*H₂Si–SiH₂R* (Versuch 42a) sowie zu zwei Diastereomeren von R*MeHSi–SiHMeR* (Versuch 59a), aber nur teilweise zu zwei Diastereomeren von R*PhHSi–SiHPhR* (Versuch 43b). In letzterem Falle bildet sich zudem R*PhSiH₂ (in THF erhält man ausschließlich R*PhSiH₂ (Versuch 43a)).

In jedem Reaktionsfalle entstehen wohl zunächst gemäß Gleichung (10a) Silanide NaSiHRR* (R = H, Me, Ph). Die Geschwindigkeit ihrer Weiterreaktion mit R*RSiHCl nach Gleichung (10b) sollte – wie das Verhalten von NaR* hinsichtlich R*RSiHCl beweist (s.u.) – mit wachsender Raumerfüllung von R (H < Me < Ph) deutlich abnehmen, so daß eine direkte Bildung von R*PhHSi–SiHPhR* auf dem Wege (10b) fraglich ist. Im Sinne des nachfolgend Besprochenen wird intermediär erhaltenes Silanid NaSiHPhR* statt dessen von R*PhSiHCl gemäß Gleichung (10c) zu R*PhSiH₂ protoniert (für Einzelheiten der Enthalogenierung von R*PhSiHCl vgl. Kapitel 2.2.2 und 2.2.3). In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß die Reaktion von R*Ph₂GeCl mit Na in THF bei 80°C auch nicht zu R*Ph₂Ge–GePh₂R*, sondern zum Germanid NaGePh₂R* führt^[29]. Dies könnte sterisch bedingt sein; aber auch eine Spaltung des phenylhaltigen Digermans (R*Ph₂Ge–GePh₂R* + 2 Na → 2 NaGePh₂R*; vgl. oben) kann nicht ausgeschlossen werden. Die entsprechende Dehalogenierung von R*Me₂GeCl liefert hingegen erwartungsgemäß R*Me₂Ge–GeMe₂R*^[29].



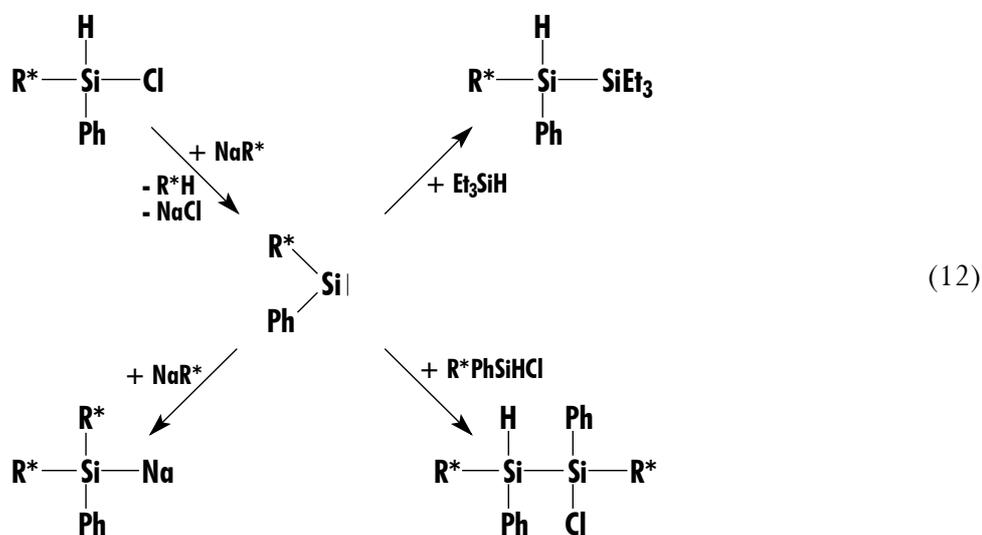
2.2.2 Dehalogenierungen mit Supersilylnatrium

Einen tieferen Einblick in den Ablauf der Enthalo-genierungen gewährten Studien der Umsetzungen von R*RSiHCl (R = H, Me, Ph) mit Supersilylnatrium NaR*: Tropft man eine Lösung von NaR* in THF zu äquimolaren Mengen an R*SiH₂Cl oder R*MeSiHCl in THF bei -78°C oder 25°C, so bilden sich im Sinne der Gleichung (11) unter Substitution von Cl⁻ gegen tBu₃Si⁻ die Disupersilylsilane R*₂SiH₂ (Versuch 109) in quantitativer und R*₂MeSiH in hoher Ausbeute (Versuch 110). In letzterem Falle entsteht – und zwar mit abnehmender Reaktionstemperatur in wachsender Menge – zusätzlich das Disupersilyldisilan R*MeHSi–SiHMeR* neben R*Cl. Hinsichtlich R*MeSiHCl wirkt NaR* somit nicht nur als Silanidierungs-, sondern auch im Sinne von R*MeSiHCl + NaR* → R*MeSiHNa + R*Cl als Reduktionsmittel, wobei gebildetes NaSiHMeR* gemäß Gleichung (10b) in R*MeHSi–SiHMeR* umgewandelt wird. Erhöht man die Substitutionsgeschwindigkeit durch Erniedrigung der sterischen Abschirmung des Substitutionszentrums (Übergang zu R*SiH₂Cl), so kommt die Reduktionsreaktion nicht mehr zum Tragen.



Raumerfüllenderes R*PhSiHCl sollte hiernach von NaR* umgekehrt nicht mehr unter Substitution von Cl⁻ gegen tBu₃Si⁻ angegriffen werden. Tatsächlich läßt sich aber das betreffende Supersilylsilan ebenfalls supersilylidieren, sofern man R*PhSiHCl in THF zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von NaR* in THF tropft (zur vollständigen Umsetzung benötigt man eine doppeltmolare Menge NaR*). Man erhält hierbei das zu R*₂PhSiH protolysierbare Silanid R*₂PhSiNa neben Supersilan R*H (Versuch 158). Gibt man umgekehrt NaR* in THF zu einer äquimolaren Menge R*PhSiHCl in THF bei -78°C, so bildet sich das Disupersilyldisilan R*PhClSi–SiHPhR* (2 Diastereomere) neben R*H (Versuch 64a). Da die analoge Umsetzung im Silylenfänger Et₃SiH als Solvens zur Verbindung R*PhSiH(SiEt₃) führt (Versuch 177), ist anzunehmen, daß NaR* im Sinne der Gleichungen (12) zunächst aus R*PhSiHCl das Silylen R*PhSi in Freiheit setzt (formal HCl-Eliminierung), welches dann in die Si-Na-Bindung eines Moleküls R*Na (Zutropfen von R*PhSiHCl zu NaR*) oder in die Si-H-Bindung eines Moleküls R*PhSiHCl bzw. Et₃SiH insertiert (Zutropfen von NaR* zu R*PhSiHCl; im Prinzip würde die Insertion von R*PhSi in die Si-Cl-Bindung von R*PhSiHCl ebenfalls zu R*PhClSi–SiHPhR* führen, doch erfolgen derartige Reaktionen – laut Berechnungen^{[49], [50]} – bevorzugt in Si-H-Bindungen). Hiernach wirkt NaR* hinsichtlich

R*PhSiHCl erwartungsgemäß (s.o.) nicht als Silylierungs-, sondern als Reduktionsmittel (keine Bildung von R*PhSiH₂, sondern von R*PhSi als erstes Reaktionsprodukt).



Analog NaR* setzen sich offensichtlich andere Silanide NaSiR₃ mit R*PhSiHCl unter Bildung von Silanen R₃SiH und dem Silylen R*PhSi um, wie es die Bildung von tBu₂PhSiH und R*PhClSi–SiHPhR* als Folge der Einwirkung von NaSi/tBu₂Ph auf R*PhSiHCl zeigt (Versuch 64b). Demgemäß sollte das durch Reaktion von R*PhSiHCl mit Na bei 65°C in organischen Medien zunächst entstehende Silanid NaSiHPhR* (s.o.) mit R*PhSiHCl rasch zu R*PhSiH₂ und R*PhSi abreagieren, wobei das Silylen seinerseits mit R*PhSiH₂ oder mit R*PhSiHCl die Disilane R*PhHSi–SiHPhR* oder R*PhClSi–SiHPhR* bilden müßte. Letztere Disilane werden – wie überprüft wurde – (im zweiten Fall über die Verbindung R*PhHSi–SiHPhR*) von Na in THF bei 65°C in R*PhSiH₂ umgewandelt (Versuch 72).

2.2.3 Dehalogenierungen mit Natriumnaphthalenid

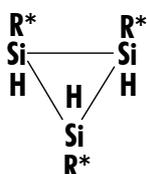
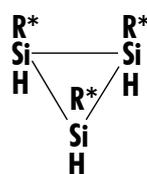
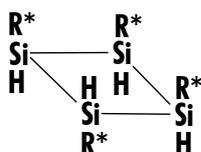
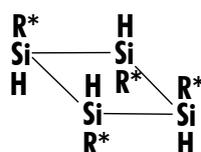
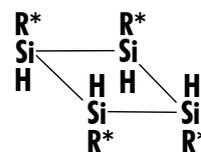
Bessere Einblicke in den Ablauf der Enthalo-genierungen gewährten auch Studien der Umsetzungen von R*RSiHCl (R = H, Me, Ph) mit Natriumnaphthalenid (NaC₁₀H₈), da diese bereits bei wesentlich tieferen Temperaturen als die mit Na (s.o.) erfolgen: Tropft man THF-Lösungen von R*SiH₂Cl oder R*MeSiHCl zu doppeltmolaren Mengen an NaC₁₀H₈ in THF bei -78°C, so entstehen im Zuge des Erwärmens der Lösungen auf Raumtemperatur die Disuper-silyldisilane R*H₂Si–SiH₂R* (Versuch 42b) oder R*MeHSi–SiHMeR* (Versuch 59b). Die Bildung der Silanide NaSiHRR* (R = H, Me) erfolgt hiernach bei tiefen Temperaturen langsamer als deren

Weiterreaktion mit unumgesetzten Edukten $R^*RSiHCl$. Das unter gleichen Bedingungen aus $R^*PhSiHCl$ wohl ebenfalls entstehende Silanid $NaSiHPhR^*$ ist unter diesen Darstellungsbedingungen ebenfalls nicht haltbar. Die aufgefundenen Produkte R^*PhSiH_2 und $R^*PhHSi-SiHPhR^*$ der Umsetzung von $R^*PhSiHCl$ und $NaC_{10}H_8$ in THF bei $-78^\circ C$ (Versuch 44a) deuten darauf hin, daß gebildetes $NaSiHPhR^*$ – wie oben besprochen (vgl. Gl. (12)) – mit $R^*PhSiHCl$ zum Silan R^*PhSiH_2 und unter $NaCl$ -Eliminierung (über das Silanid $R^*PhSiClNa$) zum Silylen R^*PhSi abreagiert. Tropft man hierbei $R^*PhSiHCl$ in THF zu $NaC_{10}H_8$ in THF (Versuch 44b), so sollte sich eine gewisse Stationärkonzentration an $NaSiHPhR^*$ aufbauen (ersichtlicherweise reagiert $R^*PhSiHCl$ deutlich rascher mit $NaC_{10}H_8$ als R^*SiH_2Cl und $R^*MeSiHCl$). Das Silylen müßte sich dann mit dem Silanid hauptsächlich zum Disilanid $R^*PhHSi-SiNaPhR^*$ umsetzen, welches unter diesen Reaktionsbedingungen (Anwesenheit von $C_{10}H_8$, $NaC_{10}H_8$) – wie überprüft wurde (Versuch 73) – in $R^*PhHSi-SiHPhR^*$ verwandelt wird. Im Sinne der Summengleichung $3 R^*PhSiHCl + 4 Na \rightarrow R^*PhSiH_2 + R^*PhHSi-SiNaPhR^* + 3 NaCl$ sollten dann R^*PhSiH_2 und $R^*PhHSi-SiHPhR^*$ im Molverhältnis 1 : 1 entstehen (gefundenes Molverhältnis 1 : 1). Tropft man umgekehrt $NaC_{10}H_8$ in THF zu $R^*PhSiHCl$ in THF bei $-78^\circ C$, so setzt sich gebildetes Silanid $NaSiHPhR^*$ wohl rasch mit reichlich vorhandenem $R^*PhSiHCl$ um, wodurch die Stationärkonzentration an Silanid verschwindend klein bleibt. Als Folge hiervon reagiert dann das Silylen R^*PhSi durch Insertion in die Si-H-Bindung entweder mit $R^*PhSiHCl$ zum Disilan $R^*PhClSi-SiHPhR^*$, welches unter diesen Reaktionsbedingungen (Überschuß an $NaC_{10}H_8$) in $R^*PhHSi-SiHPhR^*$ umgewandelt wird (Versuch 73), oder mit R^*PhSiH_2 direkt zum Disilan $R^*PhHSi-SiHPhR^*$. Im Sinne der Summengleichung $3 R^*PhSiHCl + 2 Na \rightarrow R^*PhSiH_2 + R^*PhClSi-SiHPhR^*$ bzw. $2 R^*PhSiHCl + 2 Na \rightarrow R^*PhHSi-SiHPhR^*$ sollten dann R^*PhSiH_2 und $R^*PhHSi-SiHPhR^*$ im Molverhältnis 1 : 1 bzw. 0 : 1 entstehen (gefundenes Molverhältnis 0.5 : 1).

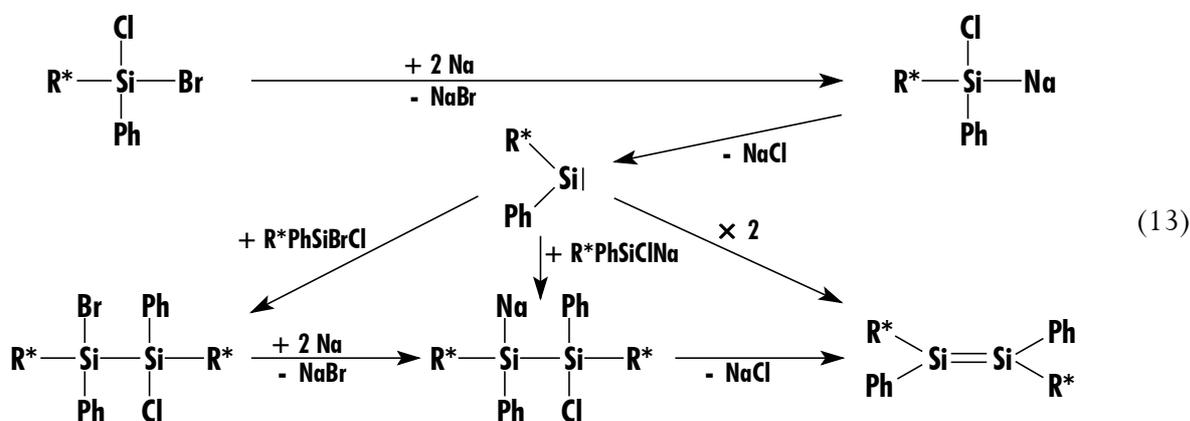
Entsprechendes erwartet man im Falle der Enthalogenierung von $R^*PhSiHCl$ mit Na in organischen Medien bei $65^\circ C$ (vgl. Abschnitt 2.1), doch wird gebildetes $R^*PhHSi-SiHPhR^*$ unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen (Überschuß an Na) – wie überprüft wurde (Versuch 72) – in R^*PhSiH_2 übergeführt.

2.3 Dehalogenierungen von Dihalogensilanen R*RSiHal₂ (R = H, Ph; Hal = Cl, Br)

Während Dehalogenierungen von Monohalogensilanen R₃SiHal – wie oben besprochen – zu Disilanen führen können, sollten sich Dihalogensilane R₂SiHal₂ zu Disilenen R₂Si=SiR₂ oder Cyclo-silanen (R₂Si)_n enthalogenieren lassen. In der Tat entstehen nach den Ergebnissen von C. M. M. Finger im Falle der 16-stündigen Umsetzung von Dichlorsupersilylsilan R*SiHCl₂ mit aktiviertem Magnesium in THF bei 65°C (Versuch 45) das Cyclotrisilan (*cis*, *trans*)-(R*HSi)₃ und die Cyclo-tetrasilane (*cis*, *cis*, *trans*)-(R*HSi)₄ und (*trans*, *trans*, *trans*)-(R*HSi)₄ im Molverhältnis 1.0 : 1.5 : 3.6 neben einer größeren Menge des gemäß Gleichung (10) zugänglichen Disilans R*H₂Si–SiH₂R* und Spuren des Disupersilylsilans R*₂SiH₂. Die gleichen Cyclosilane (*cis*, *trans*)-(R*HSi)₃, (*cis*, *cis*, *trans*)-(R*HSi)₄, (*trans*, *trans*, *trans*)-(R*HSi)₄ und zusätzlich das Cyclotrisilan (*cis*, *cis*)-(R*HSi)₃ sowie das Cyclotetrasilan (*cis*, *trans*, *cis*)-(R*HSi)₄, aber weder R*H₂Si–SiH₂R* noch R*₂SiH₂ wurden durch Enthalo-genierung des Disilans R*BrHSi–SiHBrR* mit Supersilylnatrium NaR* in THF erhalten^{[14], [51], [52]}. Hierbei konnte das Disilen *trans*-R*HSi=SiHR* als kurzlebige Zwischenstufe der Cyclosilanbildung nachgewiesen werden^[52]. Es spielt wohl für erstere Reaktion keine so wesentliche Rolle wie für letztere, da Art und Ausbeuten der aufgefundenen Produkte in beiden Reaktionsfällen nicht übereinstimmen. Möglicherweise bilden sich die Cyclotri- und -tetrasilane durch sukzessive Si-Si-Bindungsknüpfung des Typus $2 R_3SiCl + Mg \rightarrow R_3SiMgCl + R_3SiCl \rightarrow R_3Si-SiR_3 + MgCl_2$ (vgl. Gl. (10a) und (10b)) oder – wahrscheinlicher – durch Insertion von gemäß $R^*HSiCl(MgCl) \rightarrow R^*HSi + MgCl_2$ gebildetem Silylen R*HSi in Si-H bzw. Si-MgCl-Bindungen (vgl. Kapitel 8).

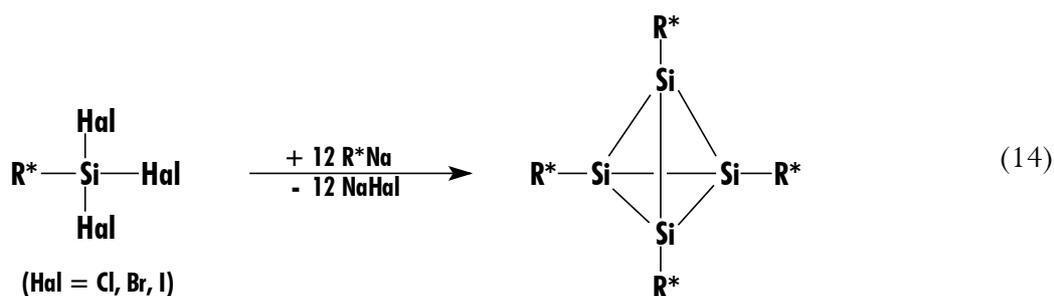
*(cis, trans)**(cis, cis)**(cis, cis, trans)**(trans, trans, trans)**(cis, trans, cis)*

Bromchlorphenylsupersilylsilan $R^*PhSiBrCl$ kann unter deutlich mildereren Bedingungen als R^*SiHCl_2 (und auch $R^*PhSiCl_2$, vgl. Exp. Teil, Versuch 46) enthalogeniert werden. Läßt man etwa Natrium auf $R^*PhSiBrCl$ oder auch $R^*PhSiBr_2$ in THF bei Raumtemperatur einwirken (Versuch 47 bzw. 48), so nimmt die Reaktionslösung in wenigen Minuten eine rote Farbe an und enthält dann – laut NMR- und ESR-Spektren – geringe Mengen des bereits auf anderen Wegen synthetisierten und isolierten Disilens *trans*- $R^*PhSi=SiPhR^*$ (Kapitel 4 und 5) und große Mengen des hieraus in Anwesenheit von Alkalimetallen hervorgehenden Anionradikals (Kapitel 5 und Lit.^{[14],[16]}). Unter Berücksichtigung des oben Besprochenen (vgl. Gl. (12)) ist es für möglich zu halten, daß $R^*PhSiBrCl$ von Natrium im Sinne der Reaktionsfolgen von Gleichung (13) zunächst unter Na-Br-Austausch in das Silanid $NaSiClPhR^*$ überführt wird, das unter NaCl-Abspaltung in das Silylen R^*PhSi übergeht, das sich seinerseits wieder in eine Si-Hal-Bindung unverbrauchten Edukts unter Bildung des Disupersilyldisilans $R^*PhBrSi-SiClPhR^*$ insertiert. $R^*PhBrSi-SiClPhR^*$ wird von Na – wie im nächsten Kapitel aufgeführt wird – in das Disilen $R^*PhSi=SiPhR^*$ bzw. darüber hinaus in $R^*PhSi=SiPhR^{*-}$ umgewandelt (denkbares Zwischenprodukt der Bildung von $R^*PhSi=SiPhR^*$ wäre auch das Disilanid $R^*PhNaSi-SiClPhR^*$, das aus R^*PhSi durch Insertion in die Si-Na-Bindung von $NaSiClPhR^*$ entstünde und NaCl eliminierte; eher unwahrscheinlich ist, daß $R^*PhSi=SiPhR^*$ aus einer Dimerisierung von R^*PhSi hervorgeht).



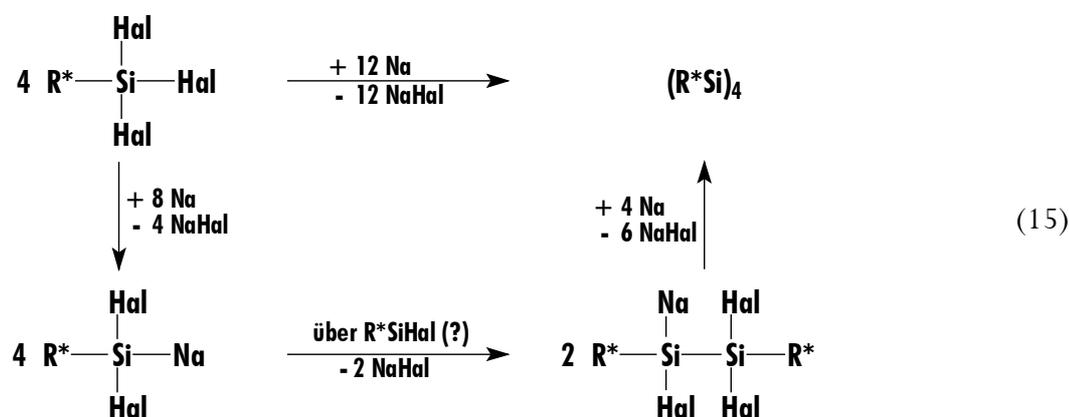
2.4 Dehalogenierungen von Trihalogensilanen R*SiHal₃ (Hal = Cl, Br, I)

Anders als Mono- bzw. Dihalogensilane, welche sich unter Dehalogenierung in Disilane, Disilene und Cyclosilane umwandeln können, sollten sich Trihalogensilane zu Disilinen RSi≡SiR oder Polyhedranen (RSi)_{2n} enthalogenieren lassen, wobei die Sperrigkeit der siliciumgebundenen Reste R das Produktergebnis wesentlich mitbestimmt. Sind letztere Gruppen Supersilylreste R*, so ist offensichtlich die Bildung von Tetrasupersilyl-*tetrahedro*-tetrasilan (R*Si)₄ bevorzugt^{[10], [15], [24]}. In der Tat setzt sich Trichlorsupersilylsilan R*SiCl₃ in Benzol mit „aktiviertem Lithium“ in Form von Lithiumnaphthalenid in THF – wie kürzlich auch von einer anderen Arbeitsgruppe berichtet wurde^[53] – gemäß Gleichung (14) zum gewünschten Tetrahedran (R*Si)₄ in 30-50%iger Ausbeute um (Versuch 51). Die Dehalogenierung von Dibromchlorsupersilylsilan R*SiBr₂Cl (Versuch 54), Tribromsupersilylsilan R*SiBr₃ (Versuch 55), Dibromiodsupersilylsilan R*SiBr₂I bzw. Bromdiiodsupersilylsilan R*SiBrI₂ (Versuch 56) und Triiodsupersilylsilan R*SiI₃ (Versuch 58) erfolgt mit Natrium in Benzol (entsprechendes gilt für NaR* bzw. NaC₁₀H₈ in THF) erfreulicherweise quantitativ nach der Summengleichung (14) (R*SiCl₃ wird von NaR* (Versuch 53) bzw. von Na in C₆H₆ selbst bei 80°C nur langsam dehalogeniert, wobei ein Gemisch vieler, an anderer Stelle^[51] (s. a. Versuch 52) bereits diskutierter Produkte wie R*H, R*Cl, (R*)₂, R*₂SiH₂, (R*SiH₂)₂, (-R*SiH-Si~~Bu~~₂-CMe₂-CH₂-), aber kein Tetrahedran (R*Si)₄ entsteht^[54]).



Der Mechanismus der Bildung von (R*Si)₄ durch Dehalogenierung von R*SiBr₂Cl, R*SiBr₃, R*SiBr₂I, R*SiBrI₂ oder R*SiI₃ ist noch nicht in allen Einzelheiten geklärt. Bisherigen Einsichten zufolge könnte sich das Tetrahedran im Zuge der Reaktionsgleichungen (15) bilden. Hiernach würde die Einwirkung von Na (bzw. NaR*) auf R*SiHal₃ neben NaHal (bzw. R*Hal) zunächst zum Silanid R*SiHal₂Na führen. Das hieraus durch NaHal-Eliminierung freigesetzte Silylen R*HalSi könnte dann durch Insertion in die Si-Na-Bindung von unzersetztem Silanid R*SiHal₂Na zum Disilanid R*NaHalSi-SiHal₂R* abreagieren, welches sich auf dem Wege über das Disilen R*HalSi=SiHalR*

mit weiterem Na (bzw. NaR^*) zum Tetrahedran $(R^*Si)_4$ enthalogenieren ließe^[55]. Für den postulierten Reaktionsablauf nach Gleichung (15) sprechen hierbei einige Umsetzungen von R^*SiI_3 bzw. $R^*SiBrCl_2$ (vgl. Kapitel 8) mit NaR^* . So reagieren z.B. äquimolare Mengen von R^*SiI_3 und R^*Na (Versuch 57) in THF bei $-78^\circ C$ unter Bildung (neben R^*I) eines orangefelben, zu farblosem R^*SiHI_2 protolysierbaren Produkts (Nachweis der intermediären Existenz von R^*SiI_2Na ; Versuch 25), das sich beim Erwärmen der Lösung auf $-50^\circ C$ in eine rötliche Verbindung umwandelt, bei der es sich – laut Reaktion mit HBr oder MeOH (Versuch 57b), Bildung von $R^*HISi-SiI_2R^*$ – um das Disilanid $R^*NaISi-SiI_2R^*$ handelt und die nach Zugabe von weiterem NaR^* in $(R^*Si)_4$ übergeht (Versuch 57c, vgl. Kapitel 8). Ebenso reagiert $R^*SiBrCl_2$ mit einem Äquivalent R^*Na (unter R^*Br -Abspaltung) zum Silanid R^*SiCl_2Na (zu R^*SiCl_2H protolysierbar; Versuch 49a), das im Zuge des Erwärmens (Versuch 49b) unter $NaCl$ -Abspaltung das Silylen R^*ClSi liefert. Dieses lagert sich in die Si-Na-Bindung seiner Quelle ein unter Bildung des Disilanids $R^*NaClSi-SiCl_2R^*$ (zu $R^*HClSi-SiCl_2R^*$ protolysierbar), des Trisilanids $R^*NaClSi-SiClR^*-SiCl_2R^*$ (liefert nach $NaCl$ -Eliminierung $(R^*ClSi)_3$) und des Tetrasilanids $R^*NaClSi-SiClR^*-SiClR^*-SiCl_2R^*$ (liefert nach $NaCl$ -Eliminierung $(R^*ClSi)_4$ ^[55]; vgl. Kapitel 8).



2.5 Abschließende Bemerkungen

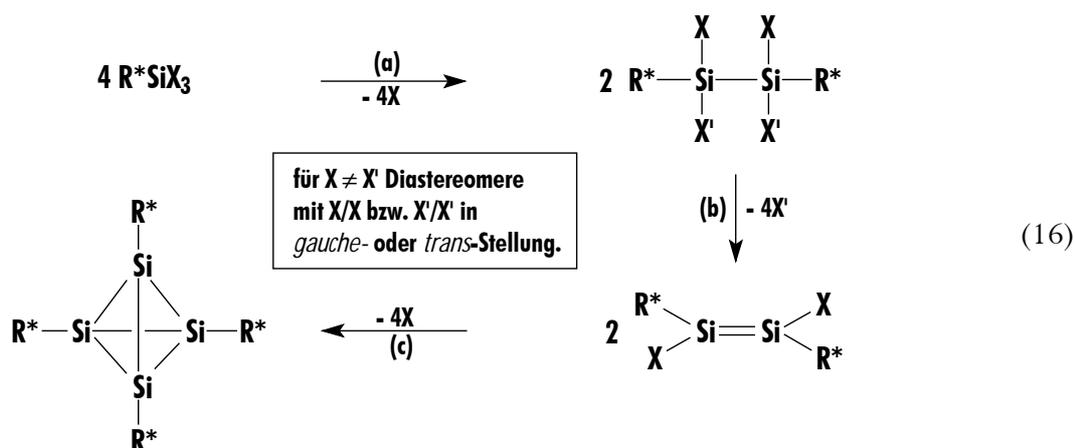
Die vorstehend geschilderten Studien der Enthalogenieerung von Halogensilanen $R^*R_{3-n}SiHal_n$ mit der raumerfüllenden Supersilylgruppe R^* , die mit dem Ziel des Aufbaus von Disilanen, Cyclosilanen, Disilenen und Silatetrahedranen durchgeführt wurden, weisen in vielen Fällen auf Silylene als Reaktionszwischenstufen des Siliciumkettenaufbaus bzw. der Siliciumclusterbildung hin. Das eingangs diskutierte Schema möglicher Wege zur Knüpfung von Si-Si-Bindungen ist somit um weitere Reaktionsfolgen (vgl. die Reaktionsgleichungen (12), (13) und (15)) zu ergänzen.

Mit den einheitlich zum *tetrahedro*-Tetrasilan $(R^*Si)_4$ führenden Dehalogenierungen konnte des weiteren die im vorstehenden Kapitel gestellte Frage nach der Möglichkeit eines direkten Zugangs des Tetrahedrans aus Supersilylsilanen R^*SiHal_3 positiv beantwortet werden. Eine Kombination der dort beschriebenen Methoden zur Darstellung von R^*SiHal_3 mit der Dehalogenierung von R^*SiHal_3 ermöglicht sogar ein „Eintopfverfahren“ zur Gewinnung von $(R^*Si)_4$ aus Halogensilanen und Supersilylierungs- sowie Dehalogenierungsmitteln wie folgt: Man tropft zu einer auf $-78^\circ C$ gekühlten Lösung von SiH_2Cl_2 in Toluol (oder anderen Solvenzien) eine äquimolare Menge NaR^* in THF (vgl. vorheriges Kapitel), bromiert dann gebildetes R^*SiH_2Cl nach Ersatz der im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile durch Heptan bei $0^\circ C$ mit Br_2 (vgl. voriges Kapitel), und setzt schließlich erhaltenes R^*SiBr_2Cl nach Abkondensieren von HBr bei $0^\circ C$ im ÖV (Heptan ist unter diesen Bedingungen nicht flüchtig) mit überschüssigem Natrium (zerkleinert) ca. 12 h bei Raumtemperatur um. Aus dem von Na-Stücken und im ÖV-flüchtigen Anteilen befreiten, festen Reaktionsrückstand läßt sich das in hohen Ausbeuten entstandene, orangefarbene Tetrahedran $(R^*Si)_4$ mit Pentan extrahieren und durch Filtration des Extrakts isolieren.

3 Disupersilyldisilane $R^*X_2Si-SiX_2R^*$: Darstellung, Charakterisierung und Strukturen

3.1 Einleitung

Wie in vorigem Kapitel berichtet, führt die Dehalogenierung von Supersilylsilanen R^*SiX_3 ($X = \text{Halogen oder Halogen und H, Me, Ph, } t\text{Bu}$) mit elektropositiven Metallen M oder Alkalimetall-supersilaniden MR^* formal im Sinne der Gleichungen (16) zunächst zu Disupersilyldisilanen $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ und darüber hinaus zu Disupersilyldisilenen $R^*XS_i=SiXR^*$ sowie Tetra-supersilyl-*tetrahedro*-tetrasilan (R^*Si)₄:



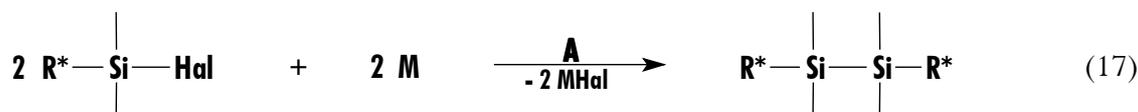
Um die Enthalogenerung (16b) besser studieren zu können, wurden im Anschluß an die erwähnten Untersuchungen zunächst eingehend die Synthesen von Disupersilyldisilanen $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ ($R^* = Si^tBu_3$; $X = H, Me, Ph, SiMe_3, Cl, Br, I$) untersucht, wobei man naturgemäß hoffen konnte, anschließend durch Dehalogenierung halogenhaltiger Verbindungen $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ (X z.T. = Hal) gegebenenfalls zu metastabilen, bei Raumtemperatur isolierbaren Disupersilyldisilenen $R^*XS_i=SiXR^*$ zu kommen, was in der Tat gelang (s. Kapitel 4 und 5).

Nachfolgend sei nun zunächst über Synthesen, dann über Charakterisierung und schließlich über Strukturen einiger Disupersilyldisilane $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ berichtet. Das anschließende Kapitel wird sich dann mit der – zu Disilenen und möglicherweise Disilinen führenden – Dehalogenierung halogenhaltiger Disupersilyldisilane $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ beschäftigen.

Für das Verständnis der nachfolgenden Ausführungen ist von Bedeutung, daß von Disupersilyldisilanen $R^*XX'Si-SiXX'R^*$ Diastereomerenpaare existieren können (vgl. Gl. (16)), wobei sich die genutzten Bezeichnungen *gauche* und *trans* auf die Konfiguration der nach *trans*-konfiguriertem R^* schwersten Substituenten der Disilane zueinander beziehen (bzgl. der CIP Nomenklatur vgl. Tabelle 3).

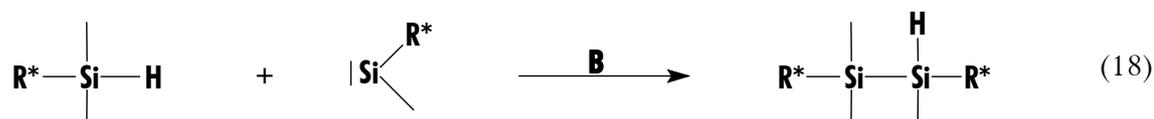
3.2 Synthesen der Disilane $R^*X_2Si-SiX_2R^*$

Die Synthese von Disupersilyldisilanen $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ (2 Diastereomere für $R^*XX'Si-SiX'XR^*$, $X \neq X'$, vgl. Gl. (16)) kann in einigen Fällen gemäß Gleichung (17) durch **Verbindungs-**
aufbau aus halogenhaltigen Supersilylmonosilanen R^*SiX_3 im Zuge einer dehalogenierenden Kopplung mit Alkalimetallen M (oder auch Alkalimetallsupersilaniden MR^*) in organischen Medien erfolgen (vgl. voriges Kapitel):

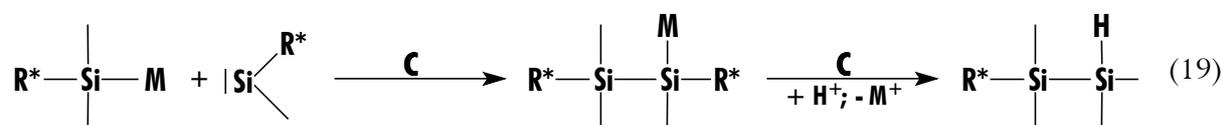


Beispielsweise entstehen die Disilane $R^*H_2Si-SiH_2R^*$ sowie $R^*MeHSi-SiHMeR^*$ (*gauche*- und *trans*-Diastereomer im Molverhältnis ca. 1.15 : 1.00) in quantitativer Ausbeute durch Einwirkung von Na auf R^*SiH_2Cl (Versuch 42) und $R^*MeSiHCl$ in Benzol bzw. THF bei 65°C (Versuch 59; bei Raumtemperatur wesentlich langsamere Umsetzung), das Disilan $R^*PhHSi-SiHPhR^*$ (*gauche*- und *trans*-Diastereomer im Molverhältnis ca. 1 : 1) neben R^*PhSiH_2 durch Einwirkung von Na auf $R^*PhSiHCl$ in Benzol bei 65°C (Versuch 43) oder von $NaC_{10}H_8$ in THF bei -78°C (Versuch 44; in THF bei 65°C (Versuch 43a) bildet sich ausschließlich R^*PhSiH_2) und das Disilan $R^*PhClSi-SiHPhR^*$ (*gauche*- und *trans*-Diastereomer im Molverhältnis ca. 2.7 : 1) in quantitativer Ausbeute neben R^*H durch Einwirkung von NaR^* auf $R^*PhSiHCl$ in THF bei tiefen Temperaturen (Versuch 64). Offensichtlich reagiert Natrium mit den Halogensilanen R_3SiHal wie in anderen Fällen der Disilanbildung^{[10], [32]} zunächst zum Natriumsilanid $NaSiR_3$, das sich mit unumgesetzten Halogensilanen R_3SiHal unter nucleophiler Substitution von Halogenid gegen Silanid in das Disilan $R_3Si-SiR_3$ umwandelt (für Einzelheiten vgl. voriges Kapitel).

Die dehalogenierende Kopplung des Supersilylmonosilans $R^*PhSiHCl$ mit NaR^* erfolgt allerdings nachgewiesenermaßen (s. Kapitel 2) auf einem anderen Wege über das Silylen R^*PhSi , das gemäß $R^*PhSiHCl + NaR^* \rightarrow R^*PhSi + NaCl + R^*H$ entsteht und gemäß $R^*PhSiHCl + R^*PhSi \rightarrow R^*PhClSi-SiHPhR^*$ weiterreagiert (Gl. (18)).

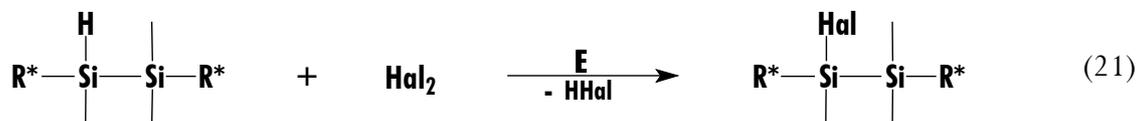
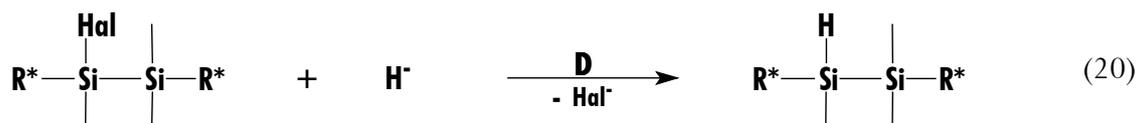


Analog dem Verfahren **B** wirkt das Verfahren **C** (Gl. (19)), bei dem die Si-Si-Bindungsknüpfung durch Insertion eines Silylens in die Si-M-Bindung eines α -Halogensilanids R^*SiHal_2M erfolgt, wobei ein 1,1,2-Trihalogen-1,2-disupersilyldisilanid $R^*Hal_2Si-SiHalMR^*$ entsteht, welches durch Protolyse in das Trihalogendisilan $R^*Hal_2Si-SiHalHR^*$ überführt werden kann. So entstehen bei der Enthlogenierung von $R^*SiBrCl_2$ bzw. R^*SiI_3 mittels eines Äquivalents Supersilylnatrium R^*Na (neben R^*Br bzw. R^*I) über die Zwischenstufen R^*SiCl_2Na bzw. R^*SiI_2Na die Disilanide $R^*Cl_2Si-SiClNaR^*$ bzw. $R^*I_2Si-SiINaR^*$, die ihrerseits wieder mit Methanol oder HBr in die Disilane $R^*Cl_2Si-SiClHR^*$ bzw. $R^*I_2Si-SiIHR^*$ überführt werden können (s. a. voriges Kapitel).



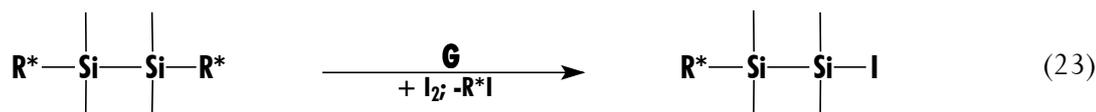
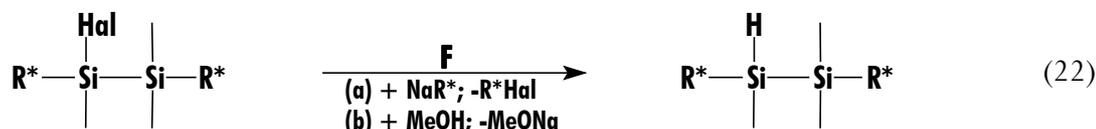
Vielfach sind Disupersilyldisilane $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ nicht durch Aufbau aus Supersilylmonosilanen gemäß Gleichung (17), sondern nur durch **Verbindungsumwandlung** bereits vorliegender Disupersilyldisilane zugänglich. Als ungeeignet hat sich hierbei die – für die Gewinnung von Monosupersilylsilanen R^*SiX_3 bedeutungsvolle (vgl. Kapitel 1) – Supersilanidierung von Disilanen $X_3Si-SiX_3$ erwiesen. So bilden sich aus Si_2Cl_6 und NaR^* in THF bei $-30^\circ C$ nur die R^* -haltigen Verbindungen R^*Cl und R^*SiCl_3 . Möglich sollte etwa eine Supersilanidierung von Si_2F_6 zu $R^*F_2Si-SiF_2R^*$ oder von $ClH_2Si-SiH_2Cl$ zu $R^*H_2Si-SiH_2R^*$ sein.

Eine gute Gewinnungsmöglichkeit für $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ besteht dagegen in der Hydrierung von Disupersilyldisilanen mit siliciumgebundenem Halogen gemäß Gleichung (20), Weg **D** oder in der Halogenierung von Disupersilyldisilanen mit siliciumgebundenem Wasserstoff gemäß Gleichung (21), Weg **E**.



Auf diese Weise läßt sich etwa $R^*PhClSi-SiHPhR^*$ mit $LiAlH_4$ in THF quantitativ unter Verminderung des Halogenierungsgrades in $R^*PhHSi-SiHPhR^*$ überführen, während $R^*H_2Si-SiH_2R^*$ sowie $R^*RHSi-SiHRR^*$ ($R = H, Me, Ph$) mit Halogenen (oder halogenliefernden Substanzen wie $CHBr_3$) unter Erhöhung des Halogenierungsgrades in Disilane mit unterschiedlicher Halogenzahl, -position und -art umgewandelt wird (Versuche 60, 61, 62, 65, 66, 67 und Lit.^[14]). In diesem Zusammenhang ergaben sich zwei interessante Beobachtungen: (i) Von den beiden Disubersilyldisilanen *gauche*- und *trans*- $R^*PhClSi-SiHPhR^*$ im Gemisch (Molverhältnis 2.7 : 1.0) wird die *trans*-Form deutlich rascher als die *gauche*-Form – und zwar erwartungsgemäß unter Inversion der betreffenden Si-Substitutionszentren – von $LiAlH_4$ hydriert. – (ii) Die Halogenierung von $R^*H_2Si-SiH_2R^*$ mit der doppelten Menge an Br_2 sowie I_2 führt ausschließlich zu $R^*BrHSi-SiHBrR^*$ sowie $R^*IHSi-SiHIR^*$, während die Chlorierung außer zu $R^*ClHSi-SiHClR^*$ auch zu isomerem $R^*Cl_2Si-SiH_2R^*$ führt^[14]. Im Falle von $R^*HalHSi-SiHHalR^*$ entsteht hierbei jeweils nur eines von zwei möglichen Diastereomeren (*gauche*-Form, s.u.).

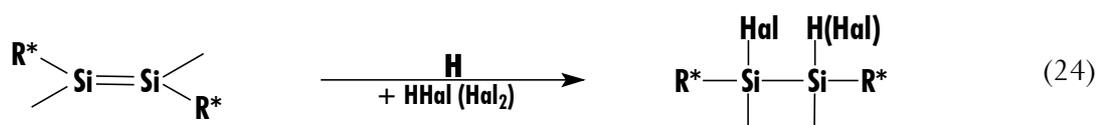
Dem Austausch von Halogen gegen Wasserstoff entspricht der Ersatz von Halogen zunächst gegen Natrium (Gl. (22a)) und dann von Natrium gegen Wasserstoff (Gl. (22b)), dem Austausch von Wasserstoff gegen Halogen der Ersatz von Supersilylgruppen gegen das Halogen Iod (Gl. (23)):



Nach Gleichung (22) kann etwa $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ in $R^*Br_2Si-SiHBrR^*$ sowie $R^*BrHSi-SiH_2R^*$ in $R^*H_2Si-SiH_2R^*$ und nach Gleichung (23) $R^*I_2Si-SiI_2R^*$ in $R^*I_2Si-SiI_3$ umgewandelt werden^[14]. An die Stelle der Protonierung (Gl. (22b)) kann auch eine Methylierung oder Silylierung

treten (z.B. Überführung von $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ in $R^*MeBrSi-SiBr_2R^*$ sowie von $R^*BrHSi-SiH_2R^*$ in $R^*(Me_3Si)HSi-SiH_2R^*$)^[14].

Existieren 1,2-Disupersilyldisilene $R^*XSi=SiXR^*$ (z.B. *trans*- $R^*PhSi=SiPhR^*$), so sind halogenierte 1,2-Disupersilyldisilane (z.B. $R^*PhBrSi-SiHPhR^*$, $R^*PhBrSi-SiBrPhR^*$) durch HHal- oder Hal₂-Addition an die Si-Si-Doppelbindung gemäß der Gleichung (24) zugänglich (es entsteht jeweils nur eines der beiden denkbaren Diastereomeren, offensichtlich *gauche*-Formen; Versuche 84, 85, 86 und 87).



Die bisher gewonnenen Disupersilyldisilane $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ sind in Tabelle 3 mit den genutzten Syntheseverfahren (A bis H) und den Versuchsnummern des Exp. Teils aufgeführt. In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, daß analog auch eine Reihe von Disupersilyldigermanen, -distannanen und -diplumbanen des Typs $R^*X_2E-EX_2R^*$ (E = Ge, Sn, Pb; X = Me, Ph, Cl) auf den gleichen Wegen synthetisiert werden konnten^[29].

3.3 Charakterisierung der Disilane $R^*X_2Si-SiX_2R^*$

Einige Kenndaten der Disupersilyldisilane $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ sind der Tabelle 3 zu entnehmen. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß für Disilane $R^*XX'Si-SiXX'R^*$ mit unterschiedlichen Substituenten X und X' jeweils zwei Diastereomere existieren können (vgl. Einleitung, nicht in jedem Falle wurden beide Formen aufgefunden; vgl. Tabelle 3). Alle Verbindungen stellen farblose Feststoffe dar, deren Löslichkeit in organischen Medien mit wachsendem Halogenierungsgrad abnimmt, so daß Tetrahalogendisupersilyldisilane $R^*Hal_2Si-SiHal_2R^*$ schwer bis fast unlöslich sind. Auch wächst die Unlöslichkeit in Richtung *trans*- $R^*XX'Si-SiX'XR^*$ → *gauche*- $R^*XX'Si-SiX'XR^*$ deutlich. Bei Vorliegen von SiH- oder SiH₂-Gruppen liefern die Verbindungen eine oder mehrere starke Infrarotabsorptionen im Wellenzahlenbereich um 2100 cm⁻¹. Insbesondere die ²⁹Si-NMR-Signallagen der SiX₂-Gruppen hängen stark von der Art der Silane ab (Tabelle 3). Wie im Falle der Supersilylmonosilane R^*SiX_3 (vgl. Kapitel 1) beobachtet man eine Hochfeldverschiebung der betreffenden Signale beim Übergang von Verbindungen $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ mit X = Cl (i) zu entspre-

chenden Verbindungen mit X = Br und (in stärkerem Ausmaße) mit X = I sowie (ii) zu Verbindungen mit X = H. Der Übergang von *trans*- zu *gauche*-konfigurierten Disupersilyldisilanen R*XX'Si–SiX'XR* ist mit einer Hochfeldverschiebung von $\delta(^{29}\text{Si})$ verbunden (vgl. Tabelle 3). Typischerweise liegen die ²⁹Si-NMR-Signale für die Gruppen R*XX'Si in folgenden – in Klammern wiedergegebenen – Bereichen: R*SiH₂ (-100 ppm), R*SiHCl (-20 ppm), R*SiHBr (-30 ppm), R*SiHI (-65 ppm), R*SiCl₂ (+20 ppm), R*SiBr₂ (± 0 ppm), R*SiI₂ (-55 ppm), R*MeSiH/R*PhSiH (-50 ppm) (bzgl. anderer Di- und Tetrasilane vgl.^[37], bzgl. $\delta(^{29}\text{Si})$ dieser Verbindungen^[56]). Die besonders starken sterischen Behinderungen in *trans*-konfigurierten Diastereomeren zeigen sich in verbreiterten NMR-Signalen der Me-Gruppen von R* sowie in durch Rotationshinderung verursachten Signalaufspaltungen der ortho- bzw. meta-Positionen der Si-gebundenen Ph-Gruppen. Die Kopplungskonstanten ¹J_{SiH} liegen für R*X₂Si–SiX₂R* im Bereich 170–180 Hz, die ²J_{SiH(Me)} bei ca. 5.0 Hz, die ³J_{SiH(Ph)} bei ca. 4.5 Hz.

Alle Disupersilyldisilane R*X₂Si–SiX₂R* verhalten sich vergleichsweise thermostabil. Nicht- oder perhalogenierte Verbindungen R*X₂Si–SiX₂R* (X = H, Organyl oder Hal) sind gegen Hydrolyse oder Methanolyse stabil, ansonsten mehr oder weniger instabil (Abnahme der Empfindlichkeit in Richtung wachsender Zahl und Masse des Halogens). Löst man demgemäß ein Gemisch von R*Br_{2-n}H_nSi–SiH_nBr_{2-n}R* (n = 0, 1, 2) in MeOH, so methanolysieren alle Verbindungen bis auf R*Br₂Si–SiBr₂R* und R*H₂Si–SiH₂R*. Oxidationen mit Luft (in Anwesenheit von Wasserspuren) erfolgen im Falle der brom- und iodhaltigen, nicht dagegen der chlorhaltigen Disilane R*X₂Si–SiX₂R* mit bis zu drei Halogenatomen (Bildung von Br₂, I₂). Bezüglich weiterer Reaktionen vgl. das im Zusammenhang mit den Synthesen Besprochene, bezüglich der Reduktionen (Dehalogenierungen) von R*X₂Si–SiX₂R* zu Disupersilyldisilenen R*XSi=SiXR* und Cyclosilanen (R*X)_n vgl. nächstes Kapitel und Lit.^[55].

Tabelle 3. Darstellung und Charakterisierung von Disilanen R*X₂Si–SiX₂R* (R* = Si*t*Bu₃; X = H, Hal, Me, Ph, CN, SiMe₃). Alle gewonnenen Disilane sind farblose Feststoffe (für R*XX'Si–SiXX'R*, X ≠ X' existieren zwei Diastereomere).

Disupersilyldisilane R*X ₂ Si–SiX ₂ R* [a]	Kon- fig.	Darst. Verf.	Schmp. [°C]	$\delta(^{29}\text{Si})$ [SiX ₂]	$\delta(^{29}\text{Si})$ [SiX ₂]	$\delta(^{29}\text{Si})$ [R*]	$\delta(^{29}\text{Si})$ [R*]	$\delta(^1\text{H})$ [R*]	$\delta(^1\text{H})$ [R*]	Vers.- Nr.
Hal-frei										
R*H ₂ Si–SiH ₂ R*		A	253	-107.40	-107.40	16.30	16.30	1.234	1.234	[36], [35]
R*MeHSi–SiHMeR* <i>g</i>	(RR-/SS-)	A	173-	-66.15	-66.15	14.31	14.31	1.241	1.241	59
" <i>t</i> "	(meso-)	A	179[b]	-70.82	-70.82	16.66	16.66	1.247	1.247	59
R*PhHSi–SiHPhR* <i>g</i>	(RR-/SS-)	B, D	>400[c]	-59.23	-59.23	16.81	16.81	1.154	1.154	63
" <i>t</i> "	(meso-)	B, D	>400[c]	-52.34	-52.34	19.83	19.83	1.076	1.076	63

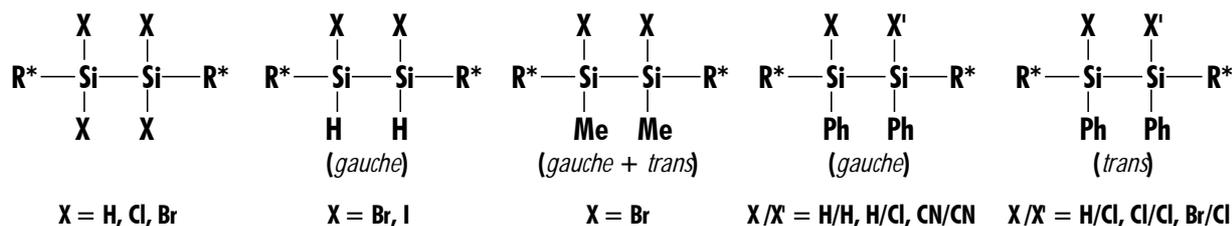
$R^*(Me_3Si)HSi-SiH_2R^*$	(R-/S-)	F	[b]	-117.31	-109.8	22.56	26.72	1.233	1.251	[14]
Cl-haltig										
$R^*ClHSi-SiHClR^*g$	(RR-/SS-)	E	[b]	-18.33	-18.33	14.54	14.54	1.266	1.266	[14]
$R^*Cl_2Si-SiH_2R^*$		E	[b]	-	-90.71	9.92	24.47	1.231	1.335	[14]
$R^*Cl_2Si-SiHClR^*$	(R-/S-)	C, E	[b]	-	-19.44	16.21	22.60	1.279	1.329	49
$R^*Cl_2Si-SiCl_2R^*$		E	299	20.18	20.18	26.08	26.08	1.337	1.337	[35]
$R^*MeClSi-SiClMeR^*t$	(meso-)	E	246	14.88	14.88	19.64	19.64	1.301	1.301	60
"g	(RR-/SS-)	E	253	12.59	12.59	19.47	19.47	1.297	1.297	60
$R^*PhClSi-SiHPhR^*t$	(RR-/SS-)	B	185	2.38	-53.22	23.16	15.94	1.031	1.118	64
"g	(RS-/SR-)	B, H	190	8.28	-53.84	24.02	17.48	1.131	1.194	64
$R^*PhClSi-SiClPhR^*t$	(meso-)	E	290	3.53	3.53	24.18	24.18	1.088	1.088	65
"g	(RR-/SS-)	E, H	310	7.10	7.10	23.82	23.82	1.132	1.132	65
Br-haltig										
$R^*BrHSi-SiH_2R^*$	(R-/S-)	E	[b]	-29.70	-98.26	20.02	10.32	1.287	1.235	[14]
$R^*BrHSi-SiHBrR^*g$	(RR-/SS-)	E	180	-31.61	-31.61	14.52	14.52	1.278	1.278	[14]
$R^*Br_2Si-SiH_2R^*$		E	[b]	7.95	-86.9	25.36	9.54	1.367	1.248	[14]
$R^*Br_2Si-SiHBrR^*$	(R-/S-)	E, F	200[c]	-	-32.04	24.43	17.20	1.363	1.308	[14]
$R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$		E	271	-0.29	-0.29	30.98	30.98	1.403	1.403	[14],[36],[35]
$R^*MeBrSi-SiHMeR^*t$	(RR-/SS-)	E, F		9.84	-62.70	21.19	11.91	1.300	1.269	61
"g	(RS-/SR-)	E, F		6.31	-65.85	20.51	10.89	1.308	1.211	61
$R^*MeBrSi-SiBrMeR^*t$	(meso-)	E	255-	4.64	4.64	20.82	20.82	1.323	1.323	62
"g	(RR-/SS-)	E	259[b]	2.11	2.11	19.97	19.97	1.313	1.313	62
$R^*MeBrSi-SiBr_2R^*$	(R-/S-)	F	268	9.38	-	24.38	25.15	1.345	1.377	[14]
$R^*PhBrSi-SiHPhR^*g$	(RS-/SR-)	H	229	-3.25	-52.85	24.14	16.54	1.203	1.130	85
$R^*PhBrSi-SiBrPhR^*$	(RR-/SS-)	E, H	271	-3.24	-3.24	25.82	25.82	1.132	1.132	66
$R^*(Me_3Si)HSi-SiHBrR^*g$	(RR-/SS-)	F	[b]	-106.50	-28.73	16.84	27.88	1.261	1.318	[14]
"t	(RS-/SR-)	F	[b]	-105.74	-24.45	16.86	30.64	1.261	1.318	[14]
I-haltig										
$R^*IHSi-SiH_2R^*$	(R-/S-)	E	[b]	20.83	9.30	-	-	1.306	1.243	[14]
$R^*IHSi-SiHIR^*g$	(RR-/SS-)	E	214	-65.91	-65.21	-65.91	-65.91	1.299	1.299	[14]
$R^*I_2Si-SiHIR^*$	(R-/S-)	C, E	[d]	-56.22	-64.36	26.02	15.40	1.434	1.370	57b
$R^*I_2Si-SiI_2R^*$		E	218[c]	-59.93	-59.93	34.07	34.07	1.486	1.486	[14]
$R^*I_2Si-SiI_3$		G	194	-56.51	-	22.05	-	1.312	-	[14]
Hal/Hal'-haltig										
$R^*Br_2Si-SiBrClR^*$	(R-/S-)	E	278[c]	2.95	9.23	30.20	29.14	1.389	1.379	[14]
$R^*ClBrSi-SiBrClR^*g$	(RR-/SS-)	E	-	-	-	28.22	28.22	1.364	1.364	[14]
$R^*PhBrSi-SiClPhR^*t$	(RS-/SR-)	E	260[b]	-	1.48	25.26	25.26	1.140	1.130	67
"g	(RR-/SS-)	E	260[b]	-	-2.31	24.58	24.58	1.128	1.128	67

$R^*ClBrSi-SiBrHR^*g$	(RR-/SS-)	E	[b]	16.83	-31.22	23.14	16.81	1.348	1.299	[14]
$(R^*Ph(CN)Si)_2g$	(RR-/SS-)	[d]	220	-62.91	-62.91	24.79	24.79	1.071	1.071	91
O-haltig										
$R^*PhHSi-Si(OH)PhR^*$	(RS-/SR-)	H	229	-58.72	1.46	10.53	20.62	1.110	1.167	83
$R^*(MeO)HSi-SiBr_2R^*$	(R-/S-)	F	[b]	-0.56	13.12	13.24	20.75	1.296	1.363	[14]
$R^*(MeO)HSi-SiH(OMe)R^*g$	(RR-/SS-)	F	[b]	-2.63	-2.63	11.37	11.37	1.291	1.291	[14]

[a] *g* und *t* beziehen sich auf das *gauche*- und *trans*-Diastereomere eines Disilans. – [b] Nicht in Reinsubstanz isoliert. – [c] Zersetzung. – [d] Entstanden durch Umlagerung eines Carbasiliranamins, vgl. Versuch 91.

3.4 Strukturen einiger Disilane $R^*X_2Si-SiX_2R^*$

Folgende 13 in Tabelle 5 (s. weiter unten) aufgeführten Disupersilyldisilane (genauer 1,1,1,4,4,4-Hexa-*tert*-butyltetrasilane) wurden bisher röntgenstrukturanalytisch aufgeklärt:



Über die Verbindungsstrukturen informieren die Abb. 13 bis Abb. 19, über ausgewählte Bindungslängen und -winkel die Tabelle 4 (vgl. hierzu auch Tabelle 5; *gauche* und *trans* weist auf die räumliche Anordnung der – nach *trans*- oder näherungsweise *trans*-konfigurierten R^* -Substituenten – raumerfüllendsten Gruppen im Disilan). Die Abb. 27 bis Abb. 33 geben die Newman-Projektionen der betreffenden Verbindungen (mit den Torsionswinkeln) wieder, die Abb. 20 bis Abb. 26 die Kalottenmodelle der in Tabelle 5 aufgelisteten Verbindungen, aus denen zugleich die Raumerfüllung (Sperrigkeit) der Supersilylgruppe hervorgeht. Die kristallographischen Daten sind Tabelle 27 bis Tabelle 31 im Anhang zu entnehmen.

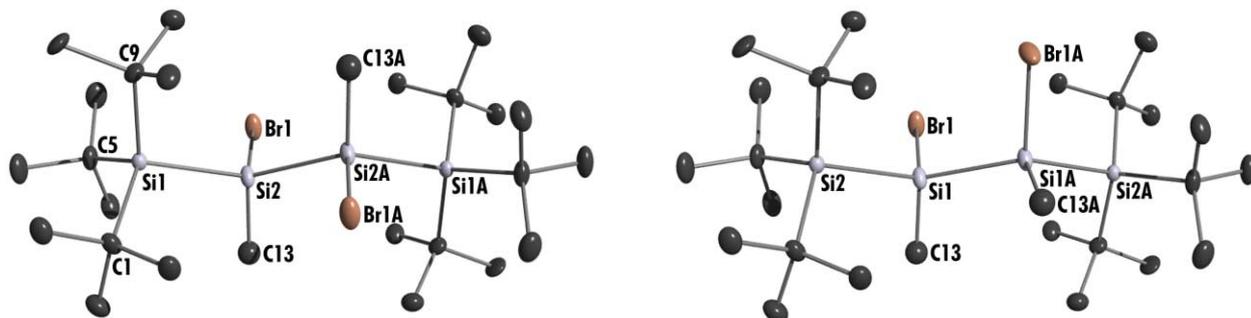


Abb. 13 und Abb. 14. Struktur von *trans*- und *gauche*- $R^*MeBrSi-SiBrMeR^*$ im Kristall (triklin, P-1; die beiden Me-Gruppen und die beiden Br-Atome sind auf den *gauche*- bzw. *trans*-Positionen statistisch im Verhältnis 1 : 1 verteilt; Operator: H. Schwenk-Kircher) und verwendete Atomnummerierung (Punktsymmetrie C_2 (*gauche*) und C_i (*trans*); H-Atome unberücksichtigt). Bzgl. der Torsionswinkel vgl. Abb. 29.

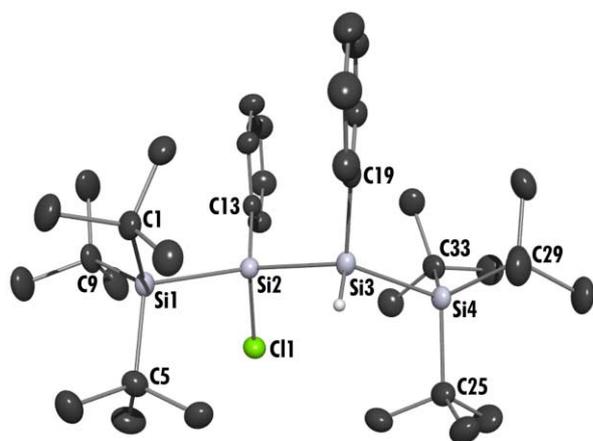


Abb. 15. Struktur von *gauche*- $R^*PhClSi-SiHPhR^*$ und $R^*PhHSi-SiHPhR^*$ (kristallisiert aus dem aus $R^*PhClSi-SiHPhR^*$ mit $LiAlH_4$ in THF bei 25°C gewonnenen Gemisch mit 58%/42% der beiden Verbindungen) im Kristall (monoklin, $P2_1/n$; Cl-Position zu 42% durch H ersetzt; 1 Benzolmolekül pro Formeleinheit (nicht abgebildet); Operator K. Polborn) und verwendete Atomnummerierung (H-Atome an C unberücksichtigt). – Bzgl. der Torsionswinkel vgl. Abb. 30.

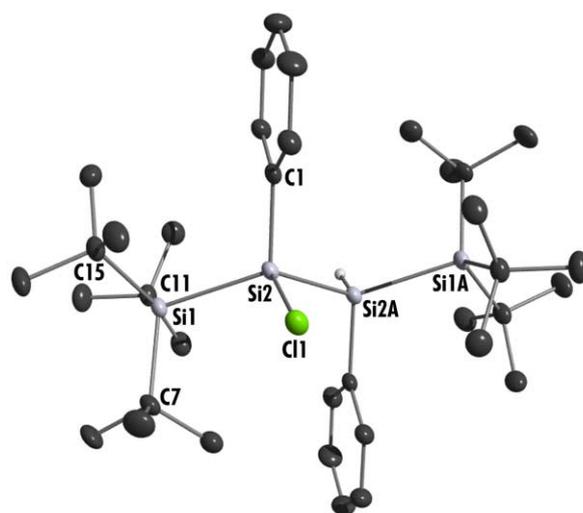


Abb. 16. Struktur von *trans*- $R^*PhClSi-SiHPhR^*$ im Kristall (triklin, P-1; 1 Benzolmolekül pro Formeleinheit (nicht abgebildet); Operator K. Polborn) und verwendete Atomnummerierung, H-Atome an C unberücksichtigt). – Bzgl. der Torsionswinkel vgl. Abb. 31.

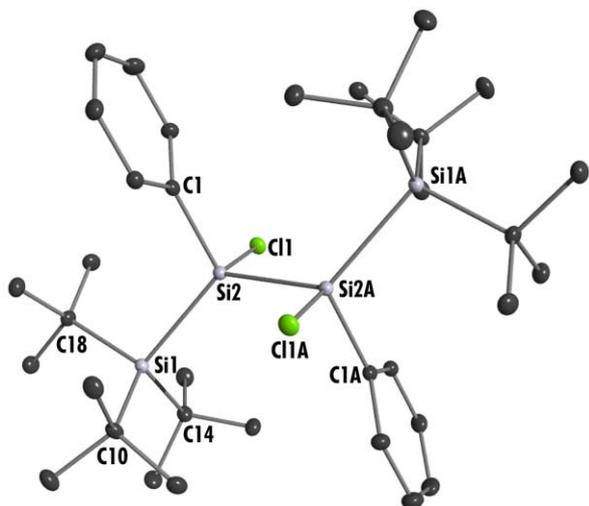


Abb. 17. Struktur von *trans*- $R^*PhClSi-SiClPhR^*$ im Kristall (triklin, P-1; 1 Toluolmolekül pro Formeleinheit (nicht abgebildet); Operator H. Nöth) und verwendete Atomnumerierung (Punktsymmetrie $\approx C_2$; H-Atome unberücksichtigt). – Bzgl. der Torsionswinkel vgl. Abb. 32.

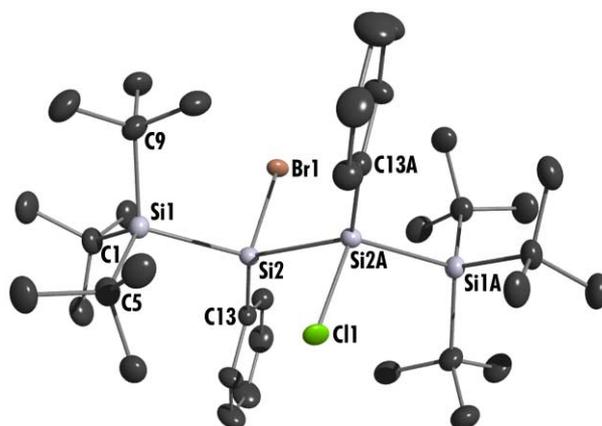


Abb. 18. Struktur von *trans*- $R^*PhBrSi-SiClPhR^*$ im Kristall (monoklin, C₂/c; Punktsymmetrie $\approx C_2$; (H-Atome unberücksichtigt; Operator: K. Polborn). – Bzgl. der Torsionswinkel vgl. Abb. 32.

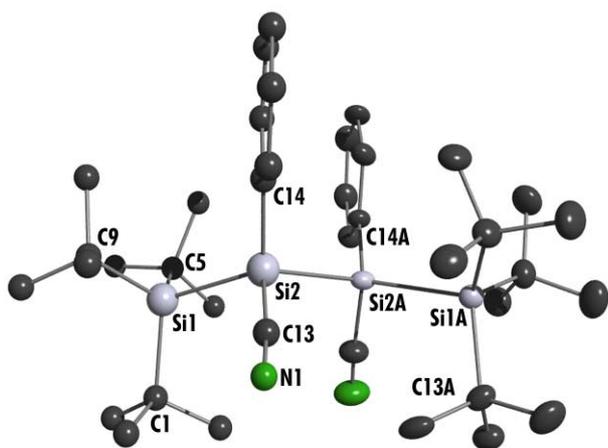


Abb. 19 Struktur von *gauche*- $R^*Ph(CN)Si-Si(CN)PhR^*$ im Kristall (monoklin, C₂/c; 1 Benzolmolekül pro Formeleinheit (nicht abgebildet); Operator K. Polborn) und verwendete Atomnumerierung (H-Atome unberücksichtigt). (2. Molekülhälfte symmetriegenert). – Bzgl. der Torsionswinkel vgl. Abb. 33.

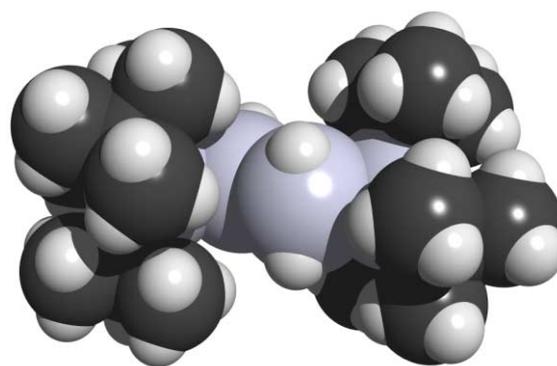


Abb. 20. Raumerfüllungsmodell von $R^*H_2Si-SiH_2R^*$ ^[36].

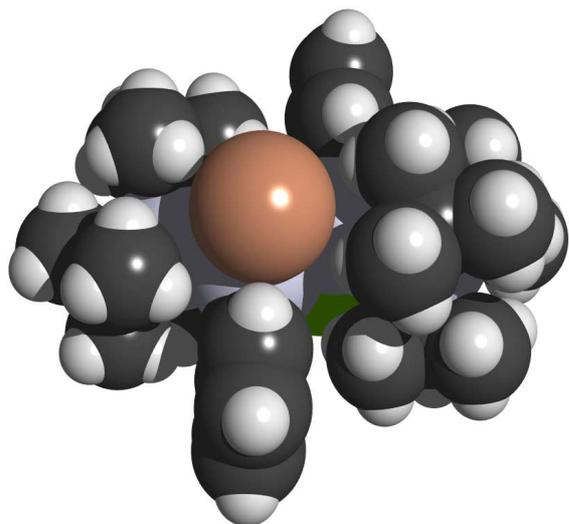


Abb. 21. Raumerfüllungsmodell von *trans*- $R^*PhBrSi-SiClPhR^*$ (Ansicht von der Seite des Broms).

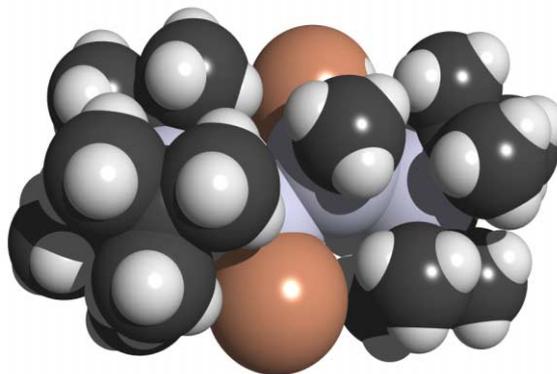


Abb. 22. Raumerfüllungsmodell von *trans*- $R^*MeBrSi-SiBrMeR^*$.

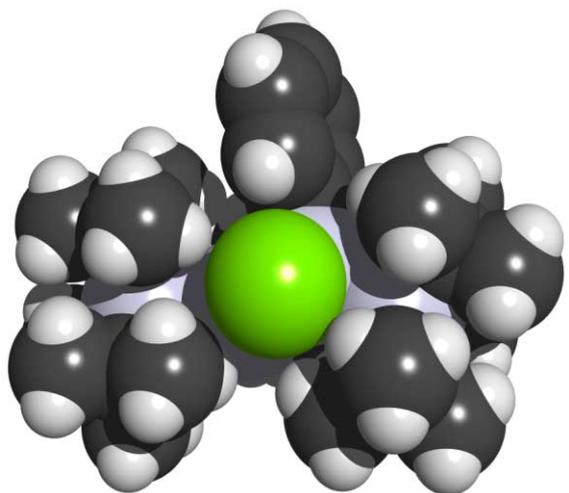


Abb. 23. Raumerfüllungsmodell von *trans*- $R^*PhClSi-SiClPhR^*$.

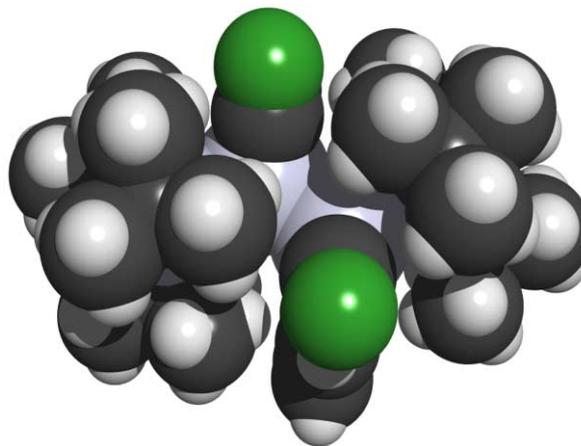


Abb. 24 Raumerfüllungsmodell von *gauche*- $R^*Ph(CN)Si-Si(CN)PhR^*$.

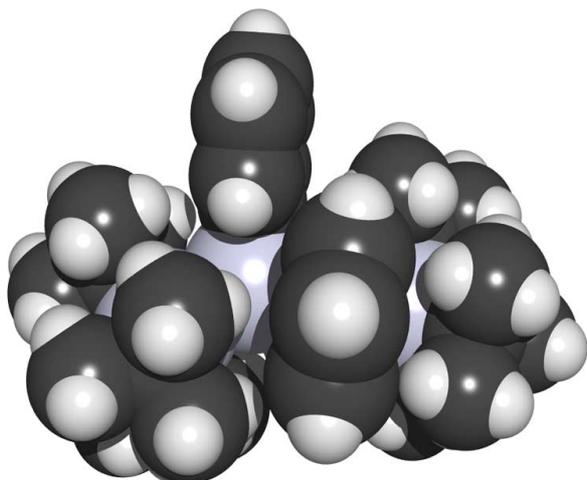


Abb. 25. Raumerfüllungsmodell von *gauche* $R^*PhClSi-SiHPhR^*$ (Ansicht von der Cl-abgewandten Seite).

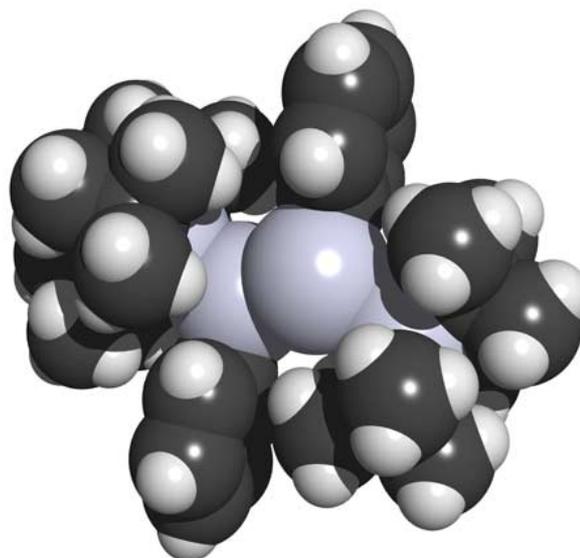


Abb. 26. Raumerfüllungsmodell von *trans* $R^*PhClSi-SiHPhR^*$ (Ansicht von der Cl-abgewandten Seite).

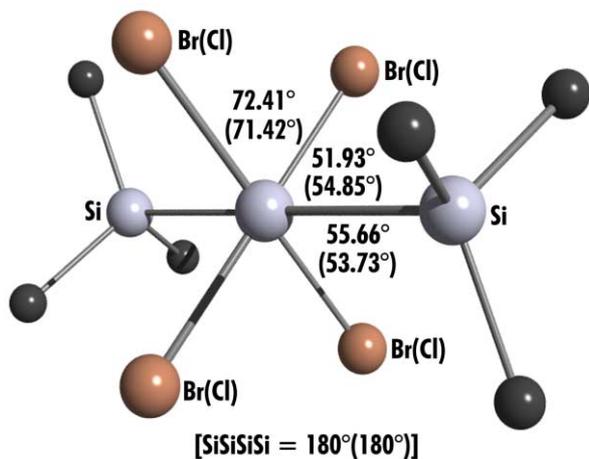


Abb. 27. Newman-Projektion des Moleküls $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ ^[14] (analog ist $R^*Cl_2Si-SiCl_2R^*$ gebaut; Torsionswinkel in Klammern; für $R^*H_2Si-SiH_2R^*$ beträgt der Si-Si-Si-Si-Torsionswinkel 180°); Me-Gruppen v. *t*Bu unberücksichtigt.

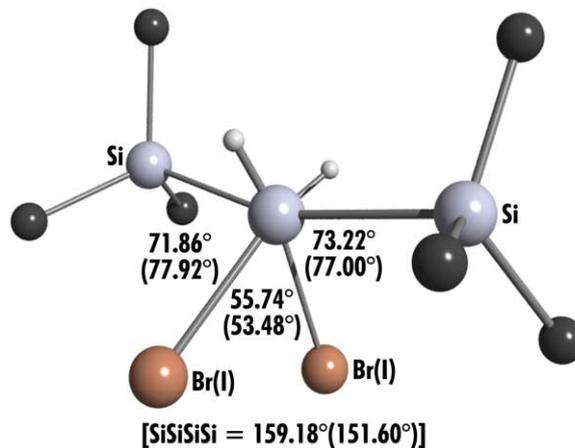


Abb. 28. Newman-Projektion des Moleküls *gauche* $R^*BrHSi-SiHBrR^*$ ^[14] (analog ist *gauche* $R^*IHSi-SiHIR^*$ gebaut; Torsionswinkel in Klammern); Me-Gruppen v. *t*Bu unberücksichtigt.

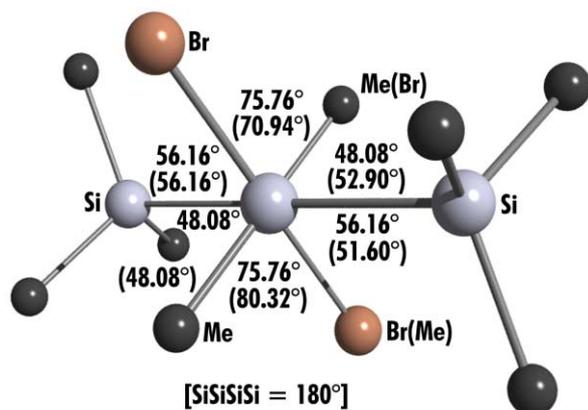


Abb. 29. Newman-Projektion der Moleküle *gauche* und *trans*- $R^*MeBrSi-SiBrMeR^*$; H-Atome bzw. Me-Gruppen v. *t*Bu unberücksichtigt. Vgl. auch Abb. 13.

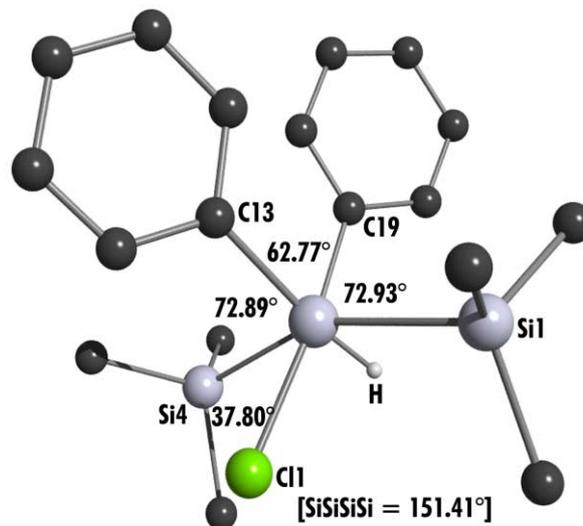


Abb. 30. Newman-Projektion von *gauche*- $R^*PhClSi-SiHPhR^*$ (Cl-Position zu 42% durch H ersetzt); H-Atome an Ph bzw. Me-Gruppen v. *t*Bu unberücksichtigt. Vgl. auch Abb. 15.

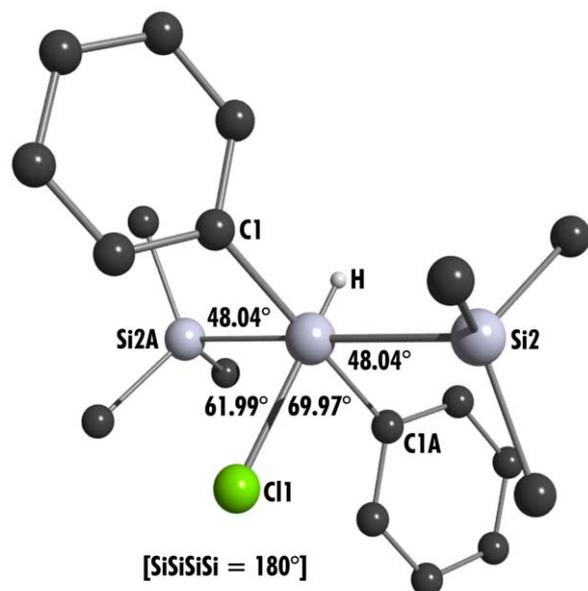


Abb. 31. Newman-Projektion von *trans*- $R^*PhClSi-SiHPhR^*$ (Cl-Position zu 42% durch H ersetzt); H-Atome an Ph bzw. Me-Gruppen v. *t*Bu unberücksichtigt. Vgl. auch Abb. 16.

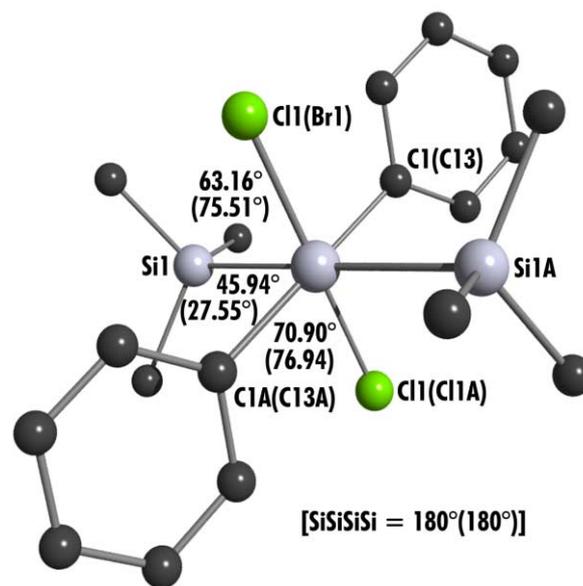


Abb. 32. Newman-Projektion des Moleküls *trans*- $R^*PhClSi-SiClPhR^*$ (analog ist *trans*- $R^*PhBrSi-SiClPhR^*$ gebaut: Torsionswinkel in Klammern); H-Atome an Ph bzw. Me-Gruppen v. *t*Bu unberücksichtigt. Vgl. auch Abb. 17 und Abb. 18.

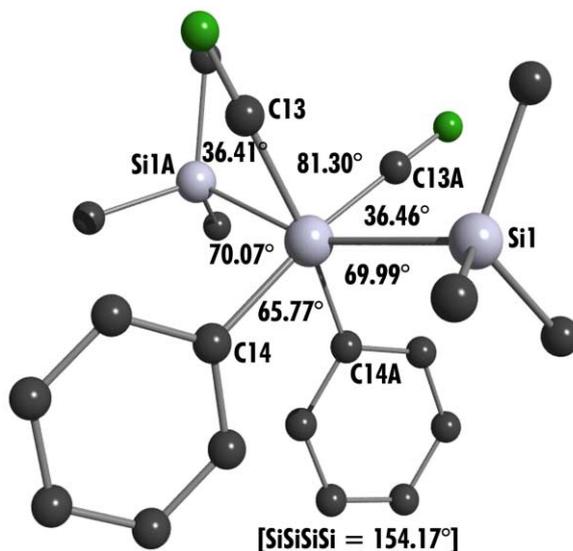


Abb. 33 Newman-Projektion von *gauche*- $R^*Ph(CN)Si-Si(CN)PhR^*$; H-Atome an Ph bzw. Me-Gruppen v. *t*Bu unberücksichtigt. Vgl. auch Abb. 19.

Tabelle 4. Wichtige Bindungslängen und -winkel von $R^*R^1X^1Si^1-Si^2X^2R^{*2}$ (R = Me, Ph; X = Cl, Br, H, CN). Bezüglich der Torsionswinkel vgl. Abb. 27 - Abb. 33. Die Numerierung der Substituenten R bzw. X bezieht sich auf die in der ersten Zeile der Tabelle angegebene Reihenfolge.

Bindungslängen [pm]/-winkel [°]	$R^*MeBrSi-SiBrMeR^*[a]$ <i>trans/gauche</i>	$R^*PhClSi-SiHPhR^*$ <i>gauche</i>	$R^*PhClSi-SiHPhR^*$ <i>trans</i>	$R^*PhClSi-SiClPhR^*$ <i>trans</i>	$R^*PhBrSi-SiClPhR^*$ <i>trans</i>	$R^*Ph(CN)Si-Si(CN)PhR^*$ <i>gauche</i>
Si-Si	242.3(2)/242.3(2)	240.2(1)	241.4(2)	243.1(2)	243.4(2)	242.1(4)
Si-R ^{*1}	244.0(2)/244.0(2)	242.3(1)/	245.1(1)	247.0(1)	246.6(2)	243.1(3)
Si-R ^{*2}	-	241.7(1)	-	-	-	-
Si-R ¹	179(5)/177(5)	189.1(3)	189.5(3)	190.1(4)	189.5(4)	187.4(7)
Si-R ²	-	189.4(3)	-	-	-	-
Si-X ¹	217.0(2)/215.4(2)	209.8(2)	212.7(2)	211.7(2)	228.2(6)	183.9(9)
Si-X ²	-	-	-	-	209(2)	C≡N = 118.4(10)
Si-CMe ₃ (∅)	195.2	194.1	194.5	195.1	194.7	193.5
R ^{*1} -Si-Si	125.01(8)/125.01(8)	119.88(5)	123.77(6)	125.10(7)	124.49(6)	122.73(12)
R ^{*2} -Si-Si	-	121.09(5)	-	-	-	-
R ^{*1} -Si-R ¹	111.0(3)/110.0(4)	114.74(9)	110.68(10)	111.17(10)	112.44(11)	114.6(2)
R ^{*2} -Si-R ²	-	114.86(10)	-	-	-	-
X ¹ -Si-R ¹	-	102.56(11)	103.4(1)	103.95(6)	101.5(2)	100.1(3)
X ² -Si-R ²	108.61(7)/105.74(7)	100.47(6)	-	-	106.1(5)	-
X ¹ -Si-Si	-	107.47(6)	105.26(7)	102.06(6)	105.9(2)	106.7(3)
X ² -Si-Si	106.76(9)/105.81(8)	107.5(1)	-	-	99.56(4)	-
R ¹ -Si-Si	106.0(4)/108.0(3)	109.51(9)	108.30(11)	108.19(13)	106.48(11)	107.1(2)

$R^2-Si-Si$	-	108.21(9)	-	-	-	-
$tBu-Si-Si(\emptyset)$	107.7	107.4	107.7	107.6	107.7	106.8
$tBu-Si-tBu(\emptyset)$	111.1	111.5	111.2	111.6	111.2	112.0

[a] Erster/zweiter Wert bezieht sich auf das eine/das andere Molekül.

In Kapitel 1 konnte gezeigt werden, daß sterische Effekte, d.h. der Raumbedarf der Si-gebundenen Gruppen, wesentlich den Si-Si-Abstand in Disilanen bestimmen. Für Supersilylsilane $tBu_3Si-SiX_3$ wächst dieser – wie gefunden wurde (vgl. Kapitel 1) – von 239.9 pm ($SiX_3 = SiCl_2Ph$) über 243.3 pm (SiI_3) und 245.0 pm ($SiPh_3$) bis 268.6 pm ($Si-tBu_3$; $tBu_3Si-Si-tBu_3$ weist den bisher längsten aufgefundenen Si-Si-Abstand in Disilanen auf; Si-Si-Normalabstand 232–234 pm^[57]), so daß also der Raumbedarf der Si-gebundenen Gruppen in Richtung $Cl < I < Ph < tBu$ steigt.

Entsprechende Verhältnisse findet man für Disupersilyldisilane $tBu_3Si-SiX_2-SiX_2-Si-tBu_3$, wobei sich allerdings der wachsende Raumbedarf von X weniger deutlich auf die Si-Si-Bindungslängen auswirkt als im Falle von R^*-SiX_3 , da der sterische Druck von X zusätzlich durch Si-Si-Si-Winkelaufweitungen ausgeglichen werden kann. Demgemäß wachsen die Si-Si- und Si-R*-Bindungslängen von $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ und zugleich die betreffenden Si-Si-Si-Bindungswinkel in Richtung der Verbindungen $R^*H_2Si-SiH_2R^*$, *gauche*- $R^*BrHSi-SiHBrR^*$, *gauche*- $R^*IHSi-SiHIR^*$, $R^*Cl_2Si-SiCl_2R^*$, $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ mit $SiX_2 = SiH_2 < SiHBr, SiHI < SiCl_2 < SiBr_2$ von 233 pm/237 pm/120.6° ($R^*H_2Si-SiH_2R^*$ weist noch den normalen Si-Si-Abstand auf) bis 242 pm/246 pm/130.2° (vgl. Tabelle 5), was auf eine Zunahme des Raumbedarfs von X in Richtung $H < Cl < Br, I$ weist (die Si-R*-Abstände sind jeweils um 2 – 4 pm größer als die Si-Si-Abstände). Der Befund, daß im methylgruppenhaltigen $R^*MeBrSi-SiBrMeR^*$ die Br-Atome ihre Plätze ohne Änderung der Verbindungsstruktur mit den Me-Gruppen vertauschen können, spricht für vergleichbaren Platzbedarf beider Gruppen. Der Sachverhalt, daß die Si-Si- und Si-R*-Abstände beim Übergang *gauche/trans*- $R^*MeBrSi-SiBrMeR^* \rightarrow trans$ - $R^*PhClSi-SiClPhR^*$, d.h. von einer methyl- zur phenylgruppenhaltigen Verbindung anwachsen, weist auf steigenden Platzbedarf in Richtung $Me < Ph$ hin.

Besonderheiten zeigen die phenylgruppenhaltigen Verbindungen $R^*PhHSi-SiHPhR^*$, $R^*PhClSi-SiHPhR^*$, $R^*PhClSi-SiClPhR^*$, $R^*PhBrSi-SiClPhR^*$ und $R^*Ph(CN)Si-Si(CN)PhR^*$ (vgl. Tabelle 5). So verändert die Substitution einer X-Gruppe in $R^*PhXS_i-SiXPhR^*$ durch eine andere Gruppe X' die Verbindungsstruktur nur unwesentlich (vgl. Übergänge *gauche*- $R^*PhHSi-SiHPhR^* \rightarrow gauche$ - $R^*PhClSi-SiHPhR^*$ bzw. *trans*- $R^*PhClSi-SiClPhR^* \rightarrow trans$ - $R^*PhBrSi-SiClPhR^*$), während die Substitution beider X-Gruppen stärker ins Gewicht fällt (vgl. Übergang

gauche- $R^*PhHSi-SiHPhR^*$ \rightarrow *trans*- $R^*PhClSi-SiClPhR^*$ bzw. *gauche*- $R^*PhHSi-SiHPhR^*$ \rightarrow *trans*- $R^*PhBrSi-SiClPhR^*$). Da die Abstände Si-Si und Si- R^* sowie die Winkel Si-Si-Si in *gauche*- $R^*PhClSi-SiHPhR^*$ kleiner als in *trans*- $R^*PhClSi-SiHPhR^*$ sind, weisen die *gauche*-Formen von $R^*XX'Si-SiXX'R^*$ wohl allgemein geringere sterische Spannungen als die *trans*-Formen auf. Ganz in diesem Sinne bilden sich bei der Bromierung und Iodierung von $R^*H_2Si-SiH_2R^*$ ausschließlich *gauche*- $R^*BrHSi-SiHBrR^*$ und *gauche*- $R^*IHSi-SiHIR^*$; auch führt die Synthese von $R^*PhClSi-SiHPhR^*$ aus $R^*PhSiHCl$ und NaR^* in THF bevorzugt zum *gauche*-Diastereomeren von $R^*PhClSi-SiHPhR^*$. Analog dazu erhält man die *gauche*-konfigurierten Verbindungen bei der Addition von Halogenen bzw. Halogenwasserstoffen an das Disilen *gauche*- $R^*PhSi=SiPhR^*$. Interessanterweise wird jedoch „gespannteres“ (energiereicheres) *trans*- $R^*PhClSi-SiHPhR^*$ rascher von $LiAlH_4$ hydriert als *gauche*- $R^*PhClSi-SiHPhR^*$, was damit zusammenhängen kann, daß das Si-Substitutionszentrum von *trans*- $R^*PhClSi-SiHPhR^*$ dem Nucleophil H^- auf der dem Nucleofug Cl^- abgewandten Seite mehr Platz bietet als das von *gauche*- $R^*PhClSi-SiHPhR^*$ (vgl. Abb. 25 und Abb. 26). Der Sachverhalt ließe sich auch damit erklären, daß die Substitutionsaktivierungsenergie für energiereicheres *trans*- $R^*PhClSi-SiHPhR^*$ kleiner als die von *gauche*- $R^*PhClSi-SiHPhR^*$ sein muß, sofern den Substitutionsübergangsstufen vergleichbarer Energieinhalt zukommt.

Die Substituenten R^* , X, X nehmen an den beiden zentralen Si-Atome der untersuchten Disupersilyldisilane eine gestaffelte Konformation zueinander ein, wobei die raumerfüllenderen Supersilylgruppen R^* im Falle aller Verbindungen $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ mit vier gleichen oder räumlich vergleichbaren Gruppen X ($R^*H_2Si-SiH_2R^*$, $R^*Cl_2Si-SiCl_2R^*$, $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ oder $R^*MeBrSi-SiBrMeR^*$ in Tabelle 5) sowie im Falle aller *trans*-konfigurierten Verbindungen $R^*XX'Si-SiX'XR^*$ (*trans*- $R^*MeBrSi-SiBrMeR^*$, *trans*- $R^*PhClSi-SiHPhR^*$, *trans*- $R^*PhClSi-SiClPhR^*$ und *trans*- $R^*PhBrSi-SiClPhR^*$) exakt *trans*-positioniert (Si-Si-Si-Si-Winkel = 180°), im Falle aller *gauche*-konfigurierten Verbindungen $R^*XX'Si-SiX'XR^*$ mit räumlich unterschiedenen Gruppen X und X' nicht mehr exakt *trans*-positioniert sind (Si-Si-Si-Si-Winkel um 155° , vgl. Tabelle 5; bezüglich der Bedeutung von *trans*- und *gauche*- $R^*XX'Si-SiX'XR^*$ vgl. Einleitung und Tabelle 3). Die Ebenen der Ph-Gruppen in *gauche*- $R^*PhXSi-SiXPhR^*$ verlaufen praktisch parallel (Winkel zwischen den Flächennormalen = 4.6° in $R^*PhClSi-SiHPhR^*$); in *trans*- $R^*PhXSi-SiXPhR^*$ stehen sie näherungsweise senkrecht auf den Si-Si-Si-Si-Ebenen (Winkel zwischen den Flächennormalen = 92.3° in $R^*PhClSi-SiHPhR^*$).

Tabelle 5. Ausgewählte Bindungslängen (r), Bindungswinkel (α) und Si-Si-Si-Si-Diederwinkel ($\#$) der röntgenstrukturanalytisch untersuchten Disupersilyldisilane R*X₂Si-SiX₂R* \equiv tBu₃Si-SiX₂-SiX₂-Si tBu₃.

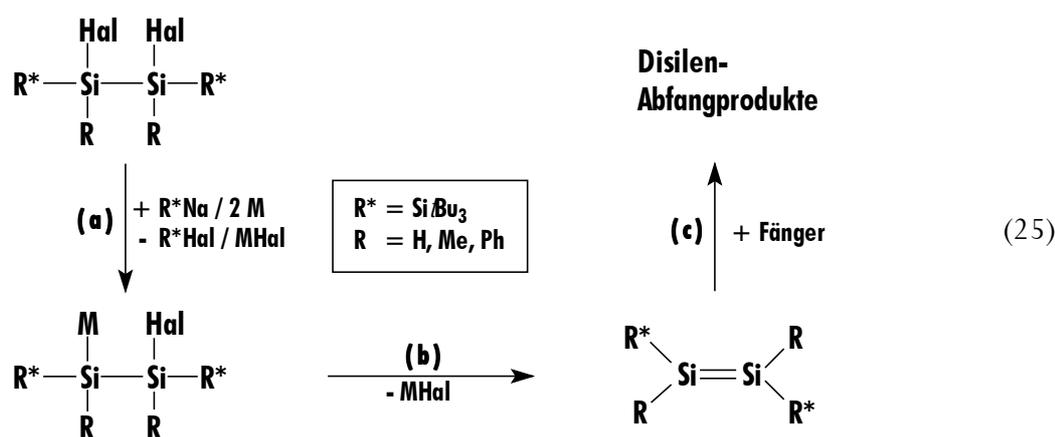
Disupersilyldisilane [a]	$r(\text{Si-Si})$ [pm]	$r(\text{Si-R}^*)$ [pm]	$\alpha(\text{Si-Si-Si})$ [°]	$\#$ [°]	Ref.
R*H ₂ Si-SiH ₂ R*	233.4(2)	236.8(1)	120.6(1)	180	[36]
R*Cl ₂ Si-SiCl ₂ R*	241.1(1)	243.5(1)	128.0(1)	180	[35],[15]
R*Br ₂ Si-SiBr ₂ R*	242.3(6)	245.8(4)	130.2(2)	180	[35],[15]
R*BrHSi-SiHBrR* (g)	237.1(4)	240.3 [b]	123.2 [b]	159.2	[15]
R*HSi-SiHR* (g)	237.8(2)	240.3 [c]	122.9 [c]	151.6	[15]
R*MeBrSi-SiBrMeR* (g)	242.3(2)	244.0(2)	125.0(1)	180	V 62
"(t) [d]	242.3(2)	244.0(2)	125.0(1)	180	V 62
R*PhHSi-SiHPhR* (g) [e]	240.2(1)	241.7(1)	121.1(1)	151.4	V 63
R*PhClSi-SiHPhR* (g) [e]	240.2(1)	242.3(1), 241.7(1)	119.9(1), 121.1(1)	151.4	V 64
"(t) [f]	241.4(2)	245.1(1)	123.8(1)	180	V 64
R*PhClSi-SiClPhR* (t)	243.1(2)	247.0(1)	125.1(1)	180	V 65
R*PhBrSi-SiClPhR* (t)	243.4(2)	246.6(2)	124.5(1)	180	V 67
R*Ph(CN)Si-Si(CN)PhR* (g)	242.1(4)	243.1(3)	122.7(1)	154.2	V 91

[a] (g) = *gauche*, (t) = *trans* hinsichtlich der nach R* raumerfüllendsten Gruppen. – [b] Mittelwert aus 2.391(4) und 2.395(5) pm sowie 123.4(2) und 123.1(2)°. – [c] Mittelwert aus 240.6(2) und 239.9(2) pm sowie 123.14(6) und 122.61(5)°. – [d] Die beiden Br-Atome (Me-Gruppen) sind auf den *gauche*- bzw. *trans*-Positionen statistisch im Verhältnis 1 : 1 verteilt. – [e] Mischkristalle aus *gauche*-R*PhHSi-SiHPhR* und *gauche*-R*PhClSi-SiHPhR*; Cl-Positionen zu 42% durch H ersetzt. Für *gauche*-R*PhClSi-SiHPhR* bezieht sich der erste Wert $r(\text{SiR}^*)$ und $\angle(\text{Si-Si-Si})$ auf die Gruppierung Si-Cl-R*, der zweite Wert auf die Gruppierung Si-H-R*. – [f] Die Si-gebundenen H- und Cl-Atome sind statistisch auf beide Si-Atome verteilt, was röntgenstrukturanalytisch einen symmetrischen Bau von *trans*-R*PhClSi-SiHPhR* vortäuscht. Übertrüge man die Verhältnisse von *gauche*-R*PhClSi-SiHPhR* auf *trans*-R*PhClSi-SiHPhR*, so ergäbe sich folgendes: $r(\text{Si}(\text{Cl})\text{-R}^*)/r(\text{Si}(\text{H})\text{-R}^*) = 245.4/244.8$ pm sowie $\angle(\text{Si-Cl-R}^*)/\angle(\text{Si-H-R}^*) = 123.2/124.4^\circ$.

4 Disupersilyldisilane $R^*RXSi-SiXRR^*$ und ihre Umwandlung in Disilene $R^*RSi=SiRR^*$ ($R = Me, Ph; X = Hal$)

4.1 Einleitung

Die in vorigem Kapitel beschriebenen halogenhaltigen Disupersilyldisilane $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ ($X = Hal$ bzw. Hal und zugleich H, Me, Ph) wurden mit dem Ziel ihrer Dehalogenierung – z.B. mit Alkalimetall M oder Supersilylnatrium NaR^* – zu Disupersilyldisilenen $R^*XSi=SiXR^*$ synthetisiert. Im Sinne der Gleichungen (25) sollten sich die betreffenden Edukte mit NaR^* bzw. M ($M = Alkali-$ metall, Alkalimetall/Naphthalin) auf dem Wege eines Austauschs von Hal gegen M mit sich anschließender $MHal$ Eliminierung in die erwünschten Zielverbindungen überführen lassen. Falls diese unter den Reaktionsbedingungen thermolabil wären, müßte ihre zwischenzeitliche Existenz durch anwesende chemische Disilen-Fänger indirekt sichtbar gemacht werden. Tatsächlich ließ sich in einem Falle ($X = Ph$) das durch Enthalogenieerung gewonnene Disilen $R^*XSi=SiXR^*$ isolieren und strukturell klären (s.u. und Kapitel 5).



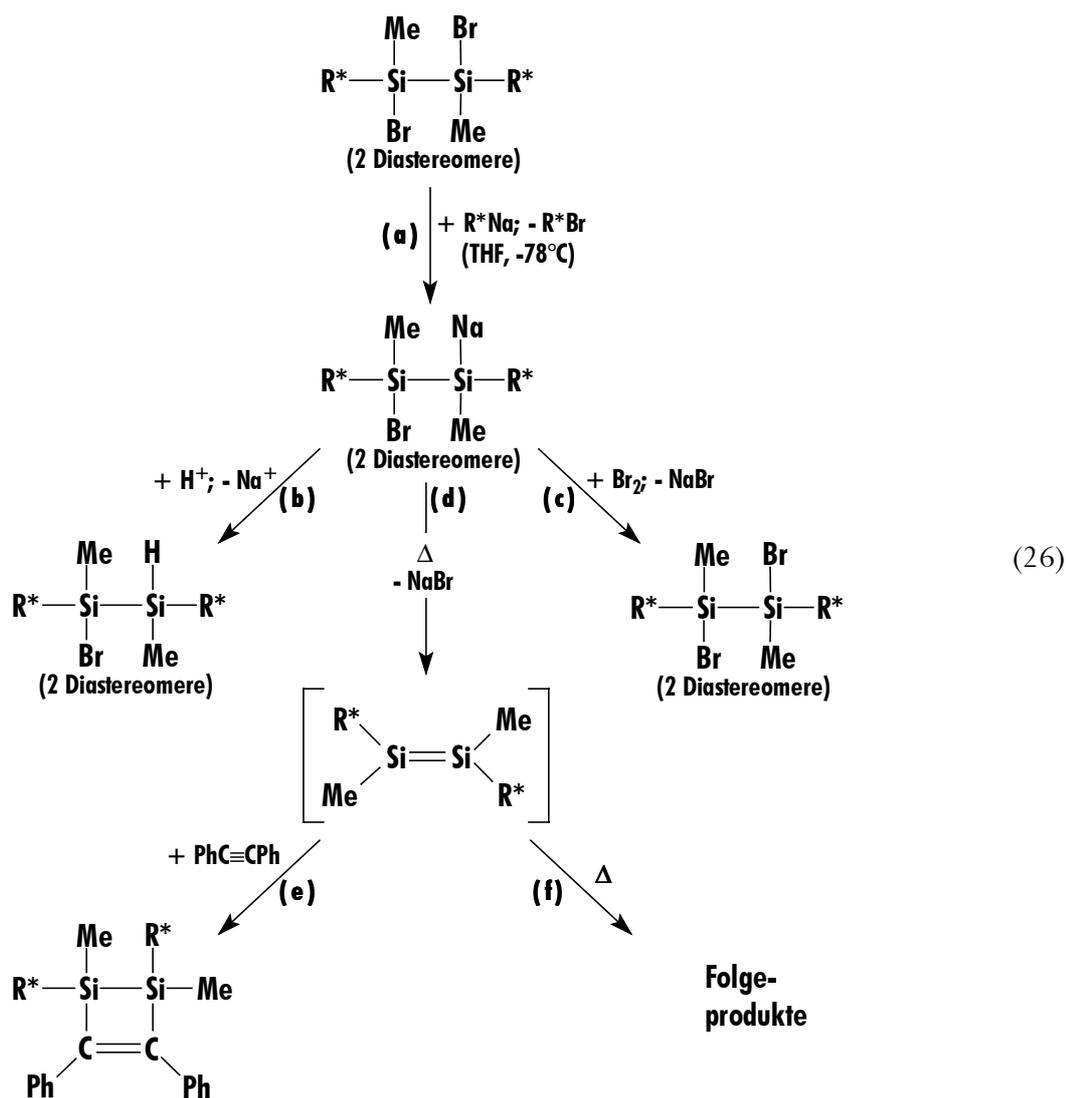
Nachfolgend sei über Studien der reduktiven Dehalogenierung von 1,2-Dihalogen-1,2-diorganyl-1,2-disupersilyldisilanen $R^*RHalSi-SiHalRR^*$ ($R = Me, Ph$) berichtet. Über die Enthalogenieerung der Mono-, 1,2-Di-, Tri- und Tetrahalogendisilane vgl. Lit.^[55].

4.2 Dehalogenierungen von R*MeHalSi–SiHalMeR*

4.2.1 Darstellung von *trans*-R*MeSi=SiMeR*

Die Reaktion von *gauche/trans*-R*MeBrSi–SiBrMeR* (Molverhältnis der beiden Diastereomere 1.15 : 1.00) mit Supersilylnatrium NaR* führt in THF bei -78°C quantitativ im Sinne der Gleichung (26a) zum Disupersilyldisilanid R*MeBrSi–SiNaMeR* (dunkeltürkisfarbene Reaktionslösung), dessen Protolyse mit Trifluoressigsäure oder MeOH bzw. Halogenierung mit Brom bei -78°C gemäß Gleichung (26b) bzw. (26c) zum Disupersilyldisilan R*MeBrSi–SiHMeR* (Versuch 69) bzw. R*MeBrSi–SiBrMeR* (Versuch 70) führt (das Molverhältnis *gauche/trans* beträgt wie im Edukt 1.15 : 1.00, was auf eine Konfigurationsstabilität des Disilanids bei -78°C deutet; Nachweis der Existenz des Disilanids bei tiefen Temperaturen). Im Zuge des Erwärms der Reaktionslösung verwandelt sich dann R*MeBrSi–SiNaMeR* ab ca. -50°C unter NaBr-Abspaltung in ein Gemisch von Verbindungen, bei denen es sich offensichtlich um Trimethyltrisupersilyltrisilan R*MeHSi–SiMeR*–SiHMeR* (Hauptprodukt) und um Cyclosilane z.B. des Typus (R*MeSi)₄ (vgl. Thermolyse von R*HBrSi–SiNaHR*^[55]) handelt (Versuch 68).

Die Umwandlung des Disilanids R*MeBrSi–SiNaMeR* in die erwähnten Folgeprodukte erfolgt wohl im Sinne der Gleichungen (26d) und (26f) unter Bildung von Dimethyldisupersilyldisilen *trans*-R*MeSi=SiMeR* als Zwischenprodukt. Erwärmt man eine auf -78°C gekühlte Lösung des Disilanids R*MeBrSi–SiNaMeR* in THF in Anwesenheit von Diphenylacetylen (Versuch 71), so erhält man das – als [2+2]-Cycloaddukt von *trans*-R*MeSi=SiMeR* und PhC≡CPh interpretierbare – Disilacyclobuten (vgl. Gl. (26e)).



4.2.2 Struktur von 1,2-Dimethyl-3,4-diphenyl-1,2-disupersilyl-disilacyclobuten-(2)

Das Disilacyclobuten fällt aus Benzol in Form farbloser, hydrolyse- und leicht luftempfindlicher, bei 242 - 243°C schmelzender Platten des orthorhombischen Kristallsystems (Raumgruppe Pbcn) an. Den röntgenstrukturanalytischen Bau des Disilacyclobutens im Kristall gibt die Abb. 34, das Raumerfüllungsmodell die Abb. 35 wieder. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel zeigt die Tabelle 6. Die kristallographischen Daten sind Tabelle 27 bis Tabelle 31 im Anhang zu entnehmen.

Die Supersilyl- und folglich auch die Methylgruppen stehen ersichtlicherweise im Molekül *trans* zueinander (Torsionswinkel 132.9°). Das entspricht im Wesentlichen der Anordnung des

[2+2]-Cycloaddukts des ebenfalls raumtemperaturinstabilen Disilens *trans*-R*BrSi=SiBrR* mit Diphenylacetylen^[52] (Formel **c**). Beide Molekülstrukturen ähneln einander aufgrund des gleichen Grundgerüsts bzw. der gleichen strukturbestimmenden Supersilylschutzgruppen. Der Atomabstand Supersilyl-Si ist mit 243.4 pm gegenüber dem einer normalen Si-Si-Einfachbindung (234 pm) aufgeweitet. Der viergliedrige Ring Si₂C₂ ist fast planar (durchschnittliche Ebenenabweichung: 1.1 pm, Winkelsumme an C(1): 360°). Die Phenylringe stehen zu ihm in einem Winkel von 52.4°, wobei die Ebene C(1)C(1A)C(3)C(3A) um nur 2.4° abgelenkt ist. Erwartungsgemäß ist der C=C-Doppelbindungsabstand im zentralen Vierring gegenüber dem einer C-C-Einfachbindung mit 154 pm verkürzt. Er beträgt 135.6 pm, entspricht praktisch exakt den Atomabständen in den beiden bisher noch strukturell charakterisierten Disilacyclobutenen 9,9,10,10-Tetrakis[2-(dimethylaminoethyl)phenyl]-9,10-disilabicyclo[6.2.0]dec-1-(8)-en^[58] (**a**) und 1,2-Dimethyl-1,2-(8-(dimethylamino)-1-naphthyl)-3,4-diphenyl-1,2-disilacyclobut-3-en^[59] (**b**) mit 135.6 bzw. 135.7 pm und zeigt keinen signifikanten Unterschied zur Länge der C-C-Doppelbindung in Cyclobuten mit 133 pm^[60]. Das von Ch. M. M. Finger^[52] hergestellte Disilacyclobuten Formel (**c**) hat bereits einen leicht verlängerten C-C-Atomabstand von 137.1 pm. Hingegen macht sich die Raumerfüllung der Si-gebundenen Supersilylgruppen bemerkbar, indem sie den zentralen Si-Si-Bindungsabstand auf 241.1 pm (**a**: 235.9, **b**: 234.4 pm) gegenüber dem einer normalen Einfachbindung (234 pm) vergrößert. Die C-Si-Bindungslänge entspricht mit 190.2 pm der C-Si-Bindungslänge der anderen bisher strukturell charakterisierten Verbindungen (**a**: 188.2, **b**: 193.2, **c**: 188.1 pm).

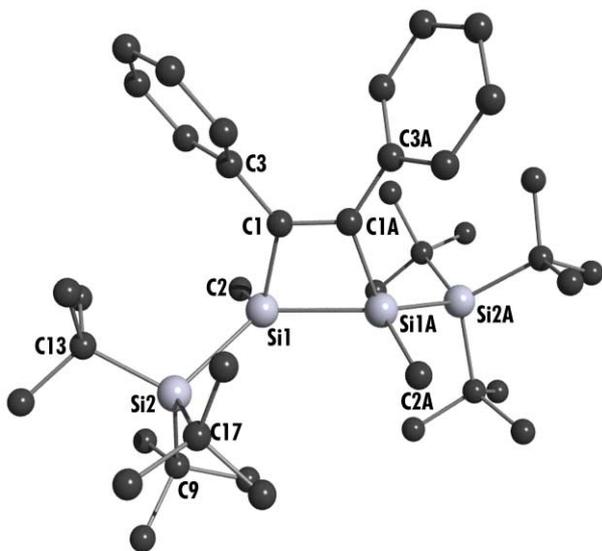


Abb. 34. Struktur des [2+2]-Cycloaddukts im Kristall und verwendete Atomnummerierung (Balls and Sticks; H-Atome unberücksichtigt; Operator: K. Polborn).

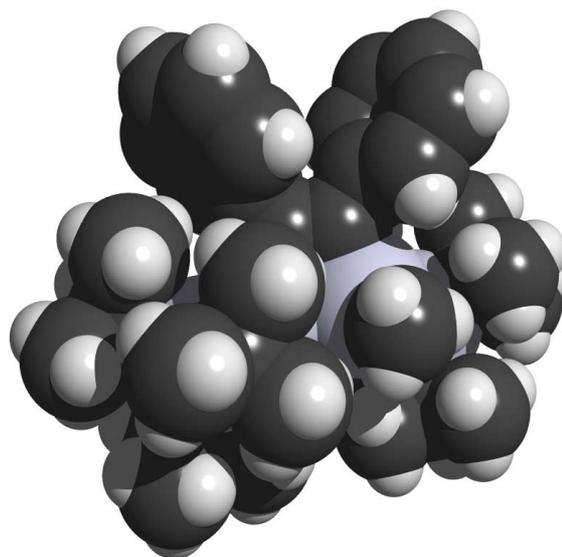


Abb. 35. Raumerfüllungsmodell des [2+2]-Cycloaddukts.

Tabelle 6. Wichtige Bindungslängen und -winkel von 1,2-Dimethyl-3,4-diphenyl-1,2-disupersilyl-1,2-disilacyclobut-3-en.

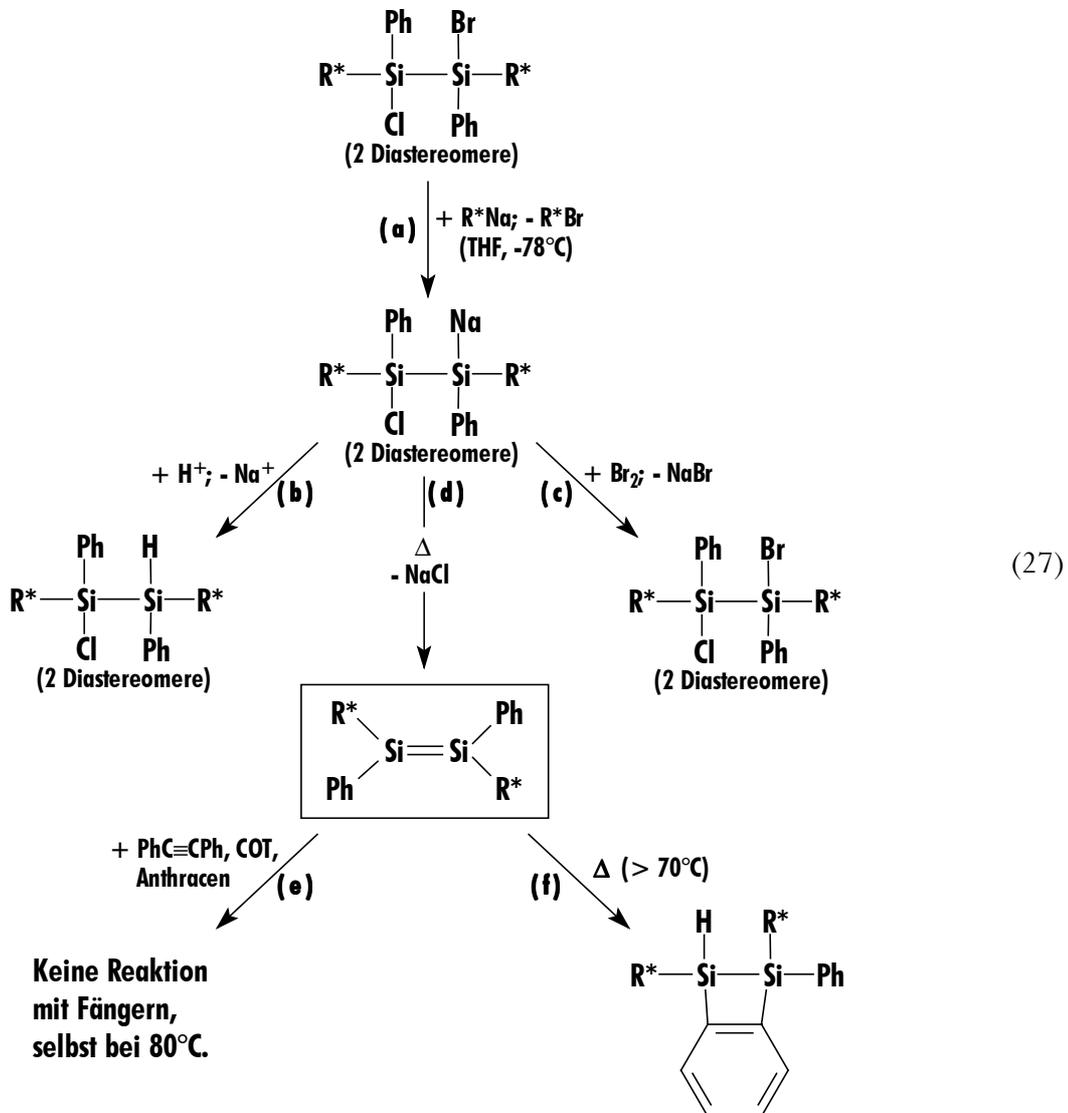
Atomabstände	[pm]	Bindungswinkel	[°]	Torsionswinkel	[°]
Si(1)-Si(2)	243.4(1)	Si(2)-Si(1)-C(1)	117.82(10)	Si(2)-Si(1)-Si(1A)-Si(2A)	132.89
Si(1)-Si(1A)	241.1(2)	Si(1)-C(1)-C(1A)	106.10(9)	C(3)-C(1)-C(1A)-C(3A)	3.78
Si(1)-C(1)	190.2(3)	Si(2)-Si(1)-C(1)	117.82(10)	C(2)-Si(1)-C(1)-C(3)	70.46
Si(1)-C(2)	189.6(3)	Si(2)-Si(1)-Si(1A)	127.84(5)	Si(2)-Si(1)-C(1)-C(3)	52.79
C(1)-C(1A)	135.6(5)	C(2)-Si(1)-Si(1A)	115.61(10)	Si(2)-Si(1)-Si(1A)-C(2A)	9.73
C(1)-C(3)	148.8(4)	C(2)-Si(1)-C(1)	109.60(14)	C(2)-Si(1)-Si(1A)-C(2A)	152.36
Si(2)-CMe ₃ (Ø)	195.2	Si(2)-Si(1)-C(2)	107.49(10)	Si(1)-C(1)-C(1A)-Si(1A)	1.91
		Si(1)-C(1)-C(3)	128.8(2)	C(1)-Si(1)-Si(1A)-C(1A)	1.07
		C(3)-C(1)-C(1A)	125.1(2)		
		CMe ₃ -Si(2)-CMe ₃ (Ø)	110.9		

4.3 Dehalogenierungen von R*PhHalSi–SiHalPhR*

Die Reaktion von *gauche/trans*-R*PhBrSi–SiClPhR* (Molverhältnis der beiden Diastereomeren 2.7 : 1.0) mit Supersilylnatrium NaR* führt in THF bei -78°C unter R*Br-Bildung quantitativ im Sinne der Gleichung (27a) zum Disupersilyldisilanid R*PhNaSi–SiClPhR* (dottergelber Niederschlag) (Versuch 74), dessen Protolyse mit Methanol oder CF₃SO₃H (Versuch 75) bzw. Halogenierung mit Brom bei -78°C (Versuch 76) gemäß Gleichung (27b) bzw. (27c) zum Disupersilyldisilan *gauche/trans*-R*PhHSi–SiClPhR* bzw. *gauche/trans*-R*PhBrSi–SiClPhR* führt (Nachweis der Existenz des Disilanids bei tiefen Temperaturen; das Molverhältnis *gauche* zu *trans* beträgt wie im Edukt 2.7 : 1.0, was auf eine Konfigurationsstabilität des Disilanids bei -78°C deutet). Im Zuge des Erwärms der Reaktionslösung verwandelt sich dann R*PhNaSi–SiClPhR* ab ca. -55°C (Versuch 77) gemäß Gleichung (27d) unter NaCl-Abspaltung in das Disupersilyldisilen *trans*-R*PhSi=SiPhR*, das sich bei Raumtemperatur als hellgelbe, hydrolyse- und oxidationsempfindliche Substanz isolieren läßt (vgl. Kapitel 5).

Die Bildung des *trans*-Disilens beobachtet man auch als Folge der Umsetzung von *gauche/trans*-R*PhBrSi–SiClPhR* (Versuch 78b) bzw. *gauche/trans*-R*PhBrSi–SiBrPhR* (Versuch 78c) mit NaR* in THF bei Raumtemperatur, aber nicht als Folge der Umsetzung von *gauche/trans*-R*PhClSi–SiClPhR* (Versuch 78a). Die Ausbeuten des bei Raumtemperatur erzeugten Disilens sind

allerdings geringer als im Falle der Disilenerzeugung bei tieferen Temperaturen, da NaR* unter Normalbedingungen mit *trans*-R*PhSi=SiPhR* weiterreagiert.



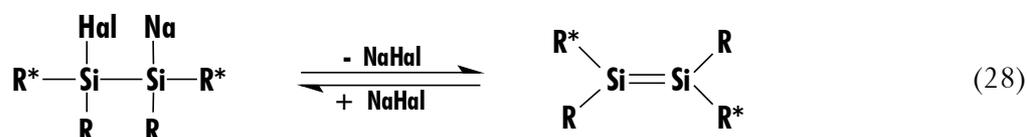
Das Disilen $R^*PhSi=SiPhR^*$ entsteht ab $-55^\circ C$ sowohl aus *gauche*- wie auch aus *trans*- $R^*PhBrSi-SiClPhR^*$ und NaR^* . Somit ist das intermediär gebildete Disilanid $R^*PhNaSi-SiClPhR^*$ ab ca. $-55^\circ C$ nicht mehr konfigurationsstabil (vgl. hierzu die Protolyse des Disilanids bei $-78^\circ C$, s.o.). Es setzt sich – als sterisch stärker als *trans*- $R^*HSi=SiHR^*$ und *trans*- $R^*MeSi=SiMeR^*$ überladenes Disilen – selbst bei $80^\circ C$ nicht mit Diphenylacetylen, Cyclooctatetraen bzw. Anthracen gemäß Gleichung (27e) zu [2+2]- bzw. [2+4]-Cycloaddukten um (vgl. *trans*- $R^*MeSi=SiMeR^*$, s.o.), sondern stabilisiert sich vielmehr durch intramolekulare Isomerisierung (vgl. Kapitel 5). Weniger sperrige Reaktanden wie etwa $HHal$, Hal_2 , H_2O , N_2O , S_8 , Se_8 , Te_8 , $tBuNC$, Me_3SiN_3 , CO_2 , COS , CS_2 , CSe_2 , $CH_2=CMe-CMe=CH_2$, $Me_2C=CH_2$, Ph_2CO , Ph_2CS , $Co_2(CO)_8$, Li) setzen sich

aber sehr wohl mit *trans*-R^{*}PhSi=SiPhR^{*} zu Addukten, Cycloaddukten bzw. Reduktionsprodukten um (vgl. Kapitel 5).

4.4 Abschließende Bemerkungen

Nach dem oben Besprochenen reagiert Supersilylnatrium NaR^{*} in THF bereits um -100°C mit brom- und iodhaltigen Disupersilyldisilanen R^{*}X₂Si–SiX₂R^{*} (X = Hal bzw. Hal und zugleich H, Me, Ph) unter Austausch eines siliciumgebundenen Br- bzw. I-Atoms gegen Na, wogegen der entsprechende Austausch eines Cl-Atoms gegen Na offensichtlich erst bei deutlich höheren Temperaturen erfolgt (kein Cl/Na-Austausch in R^{*}PhClSi–SiClPhR^{*} selbst bei Raumtemperatur).

Das durch Umsetzung von R^{*}RXSi–SiXRR^{*} mit NaR^{*} gebildete Disupersilyldisilanid R^{*}RXSi–SiNaRR^{*} vermag, falls das Disilan in β-Stellung zu Si-gebundenem Na ein Si-gebundenes Cl- oder Br-Atom enthält, im Sinne der Gleichgewichtsreaktion (28) unter NaHal-Eliminierung in Disilene *trans*-R^{*}RSi=SiRR^{*} (R = Me, Ph) überzugehen:



Das wohl auf der Disilansseite liegende Gleichgewicht verschiebt sich dadurch auf die Disilenseite, daß NaHal aus dem Reaktionsmedium ausfällt (vgl. R^{*}PhSi=SiPhR^{*}) oder sich die intermediär entstehenden Disilene R^{*}RSi=SiRR^{*} unter Bildung von Folgeprodukten stabilisieren (vgl. R^{*}HSi=SiHR^{*}^{[52], [55]}, R^{*}MeSi=SiMeR^{*} (s. o.)).

Die Metastabilität der halogenfreien Disilene R^{*}RSi=SiRR^{*} hinsichtlich der Bildung von Folgeprodukten wächst in Richtung R^{*}HSi=SiHR^{*} < R^{*}MeSi=SiMeR^{*} < R^{*}PhSi=SiPhR^{*}, also mit wachsendem Raumbedarf der Substituenten X = H < Me < Ph, deutlich an. Das Disilen R^{*}HSi=SiHR^{*} stabilisiert sich bereits bei sehr tiefen Temperaturen unter Oligomerisierung (vgl. Lit.^[52]), weshalb die Eliminierung (Gl. (28)) in THF bereits bei -78°C erfolgt, wogegen das durch die etwas sperrigeren Methylsubstituenten metastabilere, wohl ebenfalls unter Oligomerisierung weiterreagierende Disilen R^{*}MeSi=SiMeR^{*} erst um -50°C im Zuge des Gleichgewichts (Gl. (28)) entsteht. Entsprechend seiner großen Thermolysegeschwindigkeit wird R^{*}HSi=SiHR^{*} von PhC≡CPh erst bei höheren Temperaturen unter [2+2]-Cycloadduktbildung abgefangen, wogegen

das langsamer thermolysierende R*MeSi=SiMeR* auch bei niedrigen Temperaturen mit PhC≡CPh reagiert (die Geschwindigkeiten von Cycloadditionen, also Reaktionen mit stark negativen Reaktionsentropien, wachsen mit der Temperatur stark an). Die im Falle des reaktiven Disilens R*HSi=SiHR* aufgefundene Oligomerisierung unterbleibt im Falle R*PhSi=SiPhR* aus sterischen Gründen; letzteres Disilen ist bei Raumtemperatur isolierbar und stabilisiert sich erst bei höheren Temperaturen und auf einem anderen Wege (unter intramolekularer Isomerisierung, vgl. Kapitel 5.3.1).

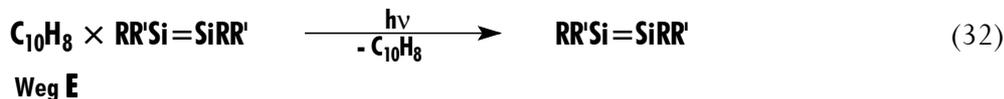
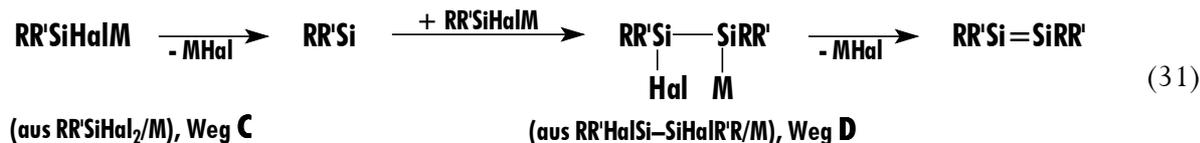
5 Charakterisierung, Struktur und Reaktivität von *trans*-R*PhSi=SiPhR*

5.1 Einleitung

Die Synthese der alkenanalogen Verbindungen des Siliciums, also die der Disilene bzw. Disilaalkene $R_2Si=SiR_2$, war geraume Zeit Ziel etlicher Arbeitsgruppen – nicht nur deshalb, weil sie schon lange als Zwischenstufen bei der reduktiven Enthalo-genierung von Silanen postuliert wurden, sondern auch in Zusammenhang mit Untersuchungen zur Kohlenstoffanalogie des Siliciums. Nach ersten Versuchen von Kipping^[61] im Jahre 1911 gelang es erst R. West und Mitarbeitern^[4] im Jahre 1981 mit $Mes_2Si=SiMes_2$ die erste metastabile Verbindung dieser Klasse zu isolieren. Bis heute hat die Disilenchemie, die vielfach einen einfachen Zugang zu sonst schwierig oder gar nicht synthetisierbaren Verbindungen bietet, einen schwunghaften Aufstieg erlebt. Bis heute sind mehr als 40 Disilene bekannt sowie viele ihrer Reaktionen untersucht^{[62], [63]}, der Bau von 19 Disilenen röntgenstrukturanalytisch geklärt (vgl. Tabelle 8).

Die Erzeugung von Disilenen erfolgt vielfach gemäß den Gleichungen (29) und (30) durch Photolyse von Trisilanen und Cyclosilanen. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Enthalo-genierung von Dihalogensilanen gemäß Gleichung (31), die bereits im Kapitel 2 angesprochen wurde und nochmals in Kapitel 8 behandelt wird. Das hierbei als Zwischenprodukt auftretende Disilanid $RR'HalSi-SiMR'R$ kann auch direkt durch Metallierung von $RR'HalSi-SiHalR'R$ gewonnen werden (bzgl. der Synthese von $R^*PhSi=SiPhR^*$ vgl. Kapitel 4). Einen gangbaren Weg bietet auch die photolytische [2+4]-Cycloreversion z.B. gemäß Gleichung (32). Über einige bisher dargestellte und strukturell charakterisierte Disilene informiert Tabelle 8 (s.u.).





5.2 Charakterisierung von *trans*-R*PhSi=SiPhR*

5.2.1 Spektroskopische Charakterisierung

Vergleicht man das **Raman-Spektrum** von *trans*-R*PhSi=SiPhR* mit dem von R*PhClSi-SiClPhR* (Diastereomergemisch), so sind neue Banden bei den folgenden Wellenzahlen zu beobachten: 592 (sehr stark), 471, 501, 692 (mittel) und 472 cm⁻¹ (schwach). Ein 1997 veröffentlichter Aufsatz^[64], in dem erstmals gemessene und berechnete Ramanfrequenzen von Disilenen ([(Me₃Si)₂HC]₂Si=Si[CH(SiMe₃)₂]₂, *trans*-(*t*Bu)MesSi=SiMes(*t*Bu) und Mes₂Si=SiMes₂) verglichen werden, zeigt allerdings, daß die Si=Si-Schwingung in den erwähnten Disilenen alleine zu keiner charakteristischen Schwingung führt. Gemäß einer Normalkoordinatenanalyse der oben erwähnten Disilene erwartet man die symmetrische Streckerschwingung bei Wellenzahlen zwischen 450 und 550 cm⁻¹ (gefunden: 454 (stark), 522 (stark) und 540 cm⁻¹ (schwach) und für RMesSi=SiMesR (R = (Me₃Si)₂N^{[65], [66]}: 533 cm⁻¹ (stark)). Demnach sollte das intensivitätsstärkste Signal (592 cm⁻¹) des Disilens *trans*-R*PhSi=SiPhR* wesentlichen Si=Si-Schwingungsanteil enthalten. Die intensitätschwächeren Signale bei 471 und 501 cm⁻¹ könnten in Analogie zu den oben beschriebenen Beispielen Kombinationsschwingungen mit einem geringeren Si=Si Schwingungsanteil zugeordnet werden.

Das **IR-Spektrum** weist viele Signale im Bereich der C-H-Valenzschwingungen auf, dafür aber keine im Bereich der Si-H-Valenzschwingung (um 2000 cm⁻¹) und keine bei der Si=Si-Valenzschwingung (592 cm⁻¹; stärkste Raman-Bande).

Im **UV / VIS-Spektrum** liegt das Absorptionsmaximum λ_{\max} des Disilens R*PhSi=SiPhR* (ein $3\pi-3\pi^*$ -Übergang) im sichtbaren Bereich des Spektrums bei 398 nm, der molare Extinktionskoeffizient ϵ beträgt 1560. Das Disilen erscheint also gelb, sowohl in gelöstem (Pentan, Heptan, Benzol, THF, Et₂O), als auch im solvensfreien Zustand. Die bisher bekannten Disilene absorbieren alle im Bereich zwischen 390 und 480 nm und zwar Tetraaryl- bzw. Tetrakis(trialkylsilyl)disilene (um 400 nm) und das *trans*-konfigurierte (Me₃Si)TipSi=SiTip(SiMe₃) bei 394 nm ((E)-Konfiguration) analog R*PhSi=SiPhR* (398 nm). Im Gegensatz zu den Disilenen mit vier Silylsubstituenten und zu *trans*-(Me₃Si)TipSi=SiTip(SiMe₃) ist beim Disilen *trans*-R*PhSi=SiPhR* keine Thermochemie zu beobachten.

Im **NMR-Spektrum** der Disilene sind die ²⁹Si-Signale bedingt durch ihren ungesättigten Charakter stark tieffeldverschoben (vgl. hierzu Tabelle 8).

5.2.2 Strukturelle Charakterisierung

Von 19 Disilenen sind bislang strukturelle Daten bekannt, die in Tabelle 8 zusammengefaßt sind. Strukturell charakteristisch für Disilene ist gemäß Abb. 36 der Si=Si-Atomabstand d , der Knickwinkel δ sowie der Twistwinkel γ :

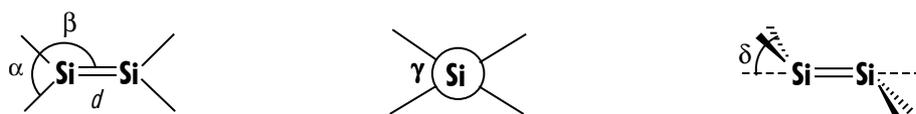


Abb. 36. Spezifische Strukturmerkmale der Disilene $>\text{Si}=\text{Si}<$.

Quaderförmige gelbe Einkristalle des Disilens R*PhSi=SiPhR* (monoklin, Raumgruppe P21/n) konnten aus Pentan erhalten werden. Die Molekülstruktur zeigt Abb. 37, das Raumerfüllungsmodell Abb. 38, über die wichtigsten Bindungslängen und -winkel gibt Tabelle 7 Auskunft. Kristallographische Daten sind in Tabelle 27 bis Tabelle 31 im Anhang aufgeführt.

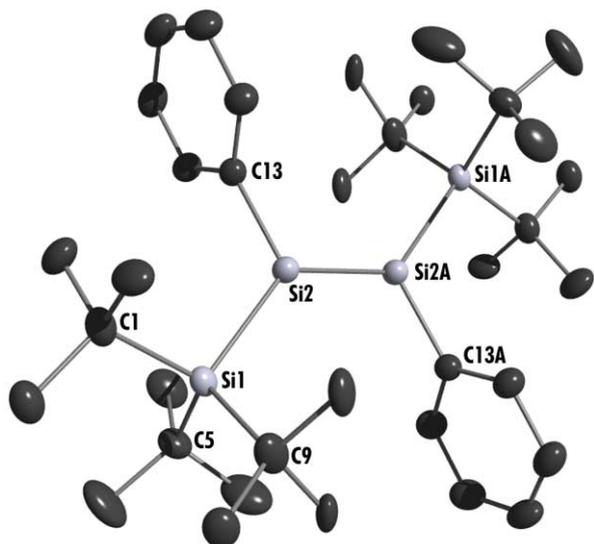


Abb. 37. Struktur des Moleküls *trans*-R*PhSi=SiPhR* im Kristall und verwendete Atomnummerierung (ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 25%; H-Atome unberücksichtigt; Operator: K. Polborn).

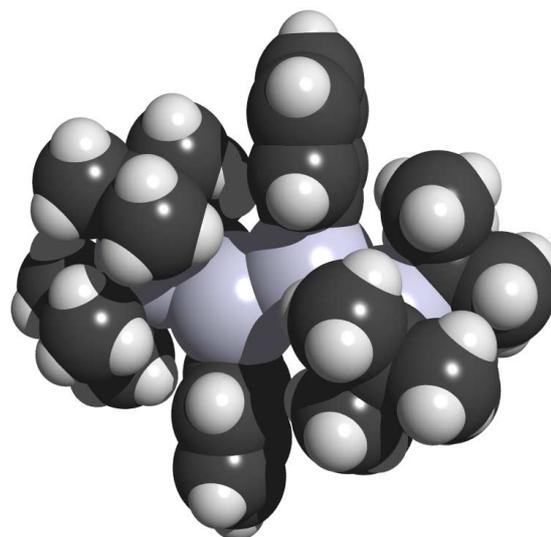


Abb. 38. Raumerfüllungsmodell von *trans*-R*PhSi=SiPhR*.

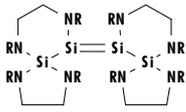
Tabelle 7. Wichtige Bindungslängen und -winkel von (*t*Bu₃Si)PhSi=SiPh(Si*t*Bu₃).

Atomabstände	[pm]	Bindungswinkel	[°]	Torsionswinkel	[°]
Si(2)-Si(2A)	218.2(2)	Si(1)-Si(2)-C(13)	113.92(10)	Si(1)-Si(2)-Si(2A)-Si(1A)	180.0
Si(1)-Si(2)	240.46(12)	Si(1)-Si(2)-Si(2A)	131.82(6)	Si(1)-Si(2)-Si(2A)-C(13)	180.0
Si(2)-C(13)	188.0(2)	C(13)-Si(2)-Si(2A)	113.73(11)	C(13)-Si(2)-Si(2A)-C(13A)	9.0
Si(1)-CMe ₃ (Ø)	194.1	Me ₃ C-Si-CMe ₃ (Ø)	110.2		

Im Gegensatz zu den Alkenen, bei denen sich der Atomabstand mit zunehmend sperrigeren Substituenten nur wenig ändert, ist der Substituenteneinfluß bei den Disilenen, bedingt durch deren niedrigere Doppelbindungsenergie, stärker ausgeprägt. Die Werte *d* für Disilene liegen laut Tabelle 8 zwischen 213.8 und 228.9 pm. Der Atomabstand der beiden inneren Si-Atome des Disilens R*PhSi=SiPhR* ist mit 218.2 pm gegenüber dem von R*PhBrSi–SiClPhR* (243.4 pm) erheblich (um 25.2 pm; 10.4%) verkürzt. Das zentrale Atomgerüst von R*PhSi=SiPhR* ist praktisch planar (Winkelsumme an Si(1): 359.5°), der Knickwinkel beträgt 4.5°. Die Phenylringe stehen mit einem Winkel von 94.4° praktisch orthogonal zur Ebene Si(1)-Si(2)-C(13), so daß eine Konjugation der Phenylsubstituenten mit der Si=Si-Doppelbindung ausgeschlossen ist. Die starke sterische Abstoßung der raumerfüllenden Schutzgruppen (insbesondere die der Supersilylgruppen) kommt in den großen Unterschieden der Winkel Si(2A)-Si(2)-Si(1) (133.8°) und Si(2A)-Si(2)-C(13) (113.7°)

zum Ausdruck. Der Abstand der Supersilylgruppen zu den zentralen Si-Atomen ist mit 240.5 pm leicht vergrößert, wohingegen die Si-C-Abstände der siliciumgebundenen Ph-Gruppen (188.0 pm) im Einklang mit anderen arylsubstituierten Disilenen stehen.

Tabelle 8. Ausgewählte strukturelle und spektroskopische Daten bisher strukturell charakterisierter Disilene. Über cyclische Disilene vgl. Kapitel 9.2.3 und Lit.^{[67], [68], [69]}.

Disilen	d [pm]	α [°]	β [°]	γ [°]	δ [°]	$\delta(^{29}\text{Si})$	Darst.	Ref.:
(E)-R*PhSi=SiPhR*	218.2	113.9	113.7, 131.8	0	4.5	128.0	D	V 77
Mes ₂ Si=SiMes ₂ (× C ₇ H ₈ , THF)	214.3	116.8	120.7	3	13	63, 68	A, C	[70], [71], [72]
Tip ₂ Si=SiTip ₂	214.4	117.5	120.8, 121.6	3	0	53.4, 53.41	A, C, D	[73]
(E)-(tBu)MesSi=SiMes(tBu)	214.3	113.2	123.86, 122.77	0	0	90.3	A, B	[70]
(E)-(Ad)MesSi=SiMes(Ad)	213.8	115.4	123.4, 121.2	0	2.8	87.1	A	[65]
(E)-(Me ₃ Si)TipSi=SiTip(SiMe ₃)	215.2	-	-	0	0	97.75	A	[74]
(E)-(tBu)TipSi=SiTip(tBu)	215.7	-	-	0	0	96.93	A	[74]
Dep ₂ Si=SiDep ₂	214.0	117.6	117.6, 124.8	0	10	-	B	[75]
(tBuMe ₂ Si) ₂ Si=Si(SiMe ₂ tBu) ₂	220.2	112.5	112.9, 124.5	8.9	0.1	142.1	B	[76], [77]
(Pr ₂ MeSi) ₂ Si=Si(SiPr ₂ Me) ₂	222.8	115.3	120.3, 124.1	0	5.4	144.5	C	[76], [77]
(Pr ₃ Si) ₂ Si=Si(SiPr ₃) ₂	225.1	114.9	126.3, 117.5	0	10.2	154.5	C	[76], [77]
(Z)-(Tbt)MesSi=SiMes(Tbt)	219.5	114.0	135.5, 109.6	14	9.8, 7.6	66.49	C	[78]
(E)-(Tbt)MesSi=SiMes(Tbt)·C ₁₀ H ₈	222.8	109.0	131.1, 118.0	8.7	14.6, 9.4	56.16-58.12	C	[78], [79]
(E)-[(tBu ₂ MeSi)(Pr ₂ MeSi)] ₂ Si ₂	219.6	115.7	121.7, 122.6	0	0.65	141.9	C	[80]
 R = tBu	228.9	104.72, 103.82	123.2, 117.7 124.6, 118.1	25.1	32.3, 33.8	119.5	[a]	[66]
Tip ₂ Si=SiTip-SiTip=SiTip ₂	217.5					52..3, 89.5	-	[81]
Tep ₂ Si=SiTep ₂	214.3			10.9	6.8, 13.6	?	?	[82]
(Z)-Tip(Tip ₂ (OH)Si)Si=Si(SiTip ₂ R) ^[c]	222.0			17.7	2.2, 2.7		[b]	[83]
(Z)-Tip(Tip ₂ (OH)Si)Si=Si(SiTip ₂ R) ^[d]	222.0			15.1			[b]	[84]

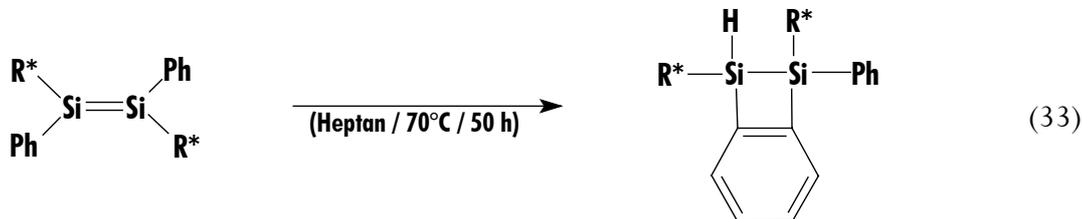
[a] Entstanden durch Dimerisierung von NN'-Di-*tert*-butyl-ethylendiaminosilylen mit anschließender Umlagerung. – [b] Entstanden durch Umsetzung des Tetrasilabutadiens mit Quinonen. – [c] R = *p*-Kresol. – [d] R = 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-Kresol.

5.3 Reaktivität von *trans*-R*PhSi=SiPhR*

5.3.1 Thermolyse

Reicht die sterische Abschirmung der Disilene nicht aus, so stabilisieren sich diese bei höheren Temperaturen gewöhnlich durch Dimerisierung unter Bildung von [2+2]-Cycloaddukten. Hingegen wurde die Thermolyse bzw. deren Endprodukte der meisten bei Raumtemperatur metastabilen Disilene bisher nicht aufgeklärt (Ausnahme: (Tbt)MesSi=SiMes(Tbt)^{[79], [85]}, Dis₂Si=SiDis₂ (Zerfall in Silylene bei 70°C^[86] bzw. 120°C^[87]; Nachweis durch Abfang mit MeOH, Et₃SiH, PhC≡CPh und DMB), Mes₂Si=SiMes₂^[88] (Thermolyse bei 140°C innerhalb von 20 h unter Bildung eines nur durch ¹H-NMR und MS charakterisierten Benzosilacyclobutans). Das Disilen *trans*-R*PhSi=SiPhR* stabilisiert sich ab 70°C innerhalb von 50 Stunden gemäß Gleichung (33) unter Bildung eines Benzodisilacyclobutans (Versuch 79).

Eine analoge Umlagerung kann beim Erwärmen von R*PhSi=SiPhR* auf Thermolysetemperatur in Anwesenheit von relativ „sperrigen“ Disilenträgern wie Anthracen, PhC≡CPh und COT (Versuche 80, 81, 82) beobachtet werden.



Der Mechanismus der Thermolyse ist noch unklar. Als Möglichkeiten kommen in Betracht: (i) eine Addition von Si=Si an eine C-H-Bindung eines Phenylrings, (ii) eine Umlagerung in das α -Silylsilylen R*Si–SiPh₂R (eine Arylwanderung bei Disilenen konnte erstmals Yokelson^[89] bei der Photolyse von Mes₂Si=SiXyl₂ nachweisen) mit anschließender Insertion des Silylens in die C-H-Bindung eines Phenylrings (s. a. Kapitel 8), (iii) ein radikalischer Reaktionsmechanismus (Teramae^[90] schreibt aufgrund von Berechnungen Disilenen einen diradikalischen Charakter zu), bei dem zunächst ein H-Atom eines Phenylrings vom Diradikal Si[•]–Si[•] abstrahiert wird und sich das daraus entstehende Diradikal anschließend durch Rekombination stabilisiert.

Vom Thermolyseprodukt des Disilens R*PhSi=SiPhR* gelang es, aus Benzol farblose Platten (monoklin, Raumgruppe P21/n) zu erhalten, die allerdings auch nach mehrmaligem Umkristallisieren nicht von guter Qualität waren, so daß die Kristallstrukturanalyse^[91] nur als Konstitutionsbeweis dienen kann und die angegebenen Bindungslängen und –winkel (vgl. Abb. 39,

Tabelle 9) mit angemessener Vorsicht betrachtet werden müssen. Kristallographische Daten sind in Tabelle 27 bis Tabelle 31 im Anhang aufgeführt.

In dem mit dem Disilacyclobuten $R^*MeSi=SiMeR^* \times PhC\equiv CPh$ (vgl. Kapitel 4) verwandten Thermolyseprodukt von $R^*PhSi=SiPhR^*$ (vgl. Gl. (33)), das wie ersteres einen Disilacyclobutenring aufweist, ist der zentrale Si-Si-Atomabstand (238 pm) wohl aufgrund des anellierten Phenylringes, geringfügig kürzer als der in den entsprechenden Disilanen $R^*PhClSi-SiHPhR^*$ (241 pm), $R^*MeSi=SiMeR^* \times PhC\equiv CPh$ (241.1 pm), aber länger als der in normalen Si-Si-Einfachbindungen (234 pm). Die Abstände der Si-Atome zu den Supersilylgruppen sind gegenüber denen einer Einfachbindung vergrößert (239 und 243 pm), wobei aus sterischen Gründen der Abstand des Si-Atoms (Si(3)) mit den zwei Phenylgruppen der größere ist. Die C-C-Bindung des Disilacyclobutenrings ist mit 137.5 pm kürzer als eine normale C-C-Einfachbindung, aber länger als in $R^*MeSi=SiMeR^* \times PhC\equiv CPh$ (135.6 pm). Der praktisch planare Si_2C_2 -Vierring (Winkelsummen: $C(13) = 359.7$ und $C(18) = 359.8^\circ$) steht zum anellierten Phenylring in einem Winkel von nur 4.5° . Die beiden Phenylringe stehen zueinander unter einem Winkel von 64.1° .

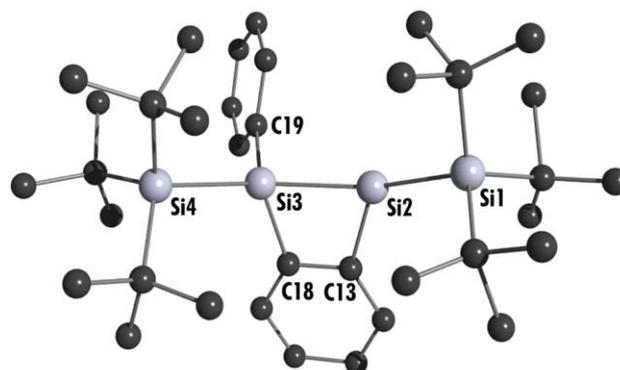


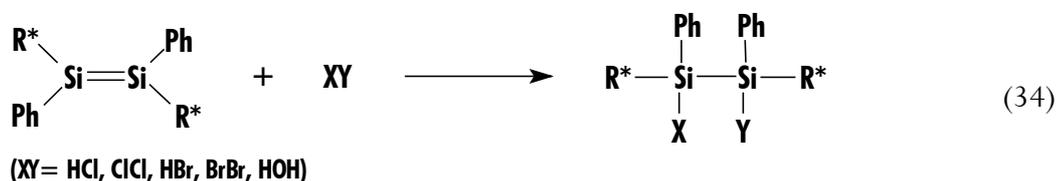
Abb. 39. Molekülstruktur von 7-Phenyl-7,8-disupersilyl-7,8-disila-bicyclo[4.2.0]-octa-1,3,5-trien im Kristall. Balls and Sticks (H-Atome unberücksichtigt; Operator: K. Polborn).

Tabelle 9. Wichtige Bindungslängen und -winkel des Thermolyseprodukts von *trans*-R*PhSi=SiPhR*.

Atomabstände	[pm]	Bindungswinkel	[°]	Bindungs-/ Torsionswinkel	[°]
Si(1)-Si(2)	239.1(4)	Si(4)-Si(3)-C(19)	110.7(3)	Si(2)-C(13)-C(18)	105.1(7)
Si(2)-Si(3)	238.4(4)	Si(4)-Si(3)-Si(2)	136.8(2)	Si(1)-Si(2)-C(13)	123.8(3)
Si(3)-Si(4)	243.2(4)	Si(4)-Si(3)-C(18)	116.0(4)		
Si(3)-C(19)	189(1)	C(19)-Si(3)-Si(2)	103.5(3)	Si(1)-Si(2)-Si(3)-Si(4)	17.79
Si(3)-C(18)	190(1)	C(19)-Si(3)-C(18)	109.0(5)	Si(4)-Si(3)-C(18)-C(13)	133.00
Si(2)-C(13)	191(1)	C(18)-Si(3)-Si(2)	74.6(3)	Si(4)-Si(3)-Si(2)-C(13)	110.42
Si-CMe ₃ (∅)	192.6	Si(3)-Si(2)-Si(1)	145.6(2)	Si(1)-Si(2)-C(13)-C(18)	149.67
		Si(3)-C(18)-C(13)	105.6(7)	C(18)-Si(3)-Si(2)-C(13)	1.40
		Me ₃ C-Si-CMe ₃ (∅)	111.5	Si(2)-Si(3)-C(18)-C(13)	1.95

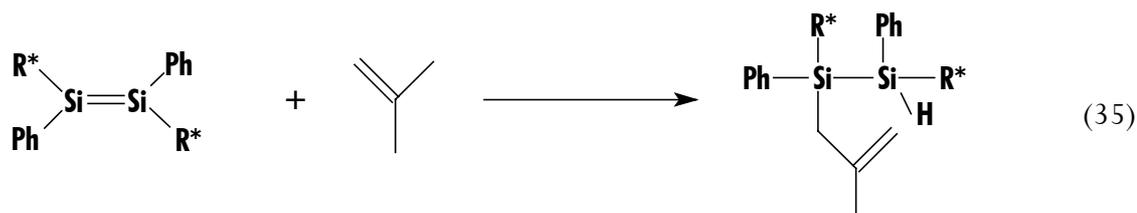
5.3.2 1,2-Additionen

Die 1,2-Addition von kleinen Molekülen, wie z.B. Halogenen, Halogenwasserstoffen oder Wasser, gehörte zu den ersten untersuchten Reaktionen der Disilene^{[92], [88]}. Übereinstimmend mit den Ergebnissen von Masamune^[93] entsteht bei der Addition von Br₂ an R*PhSi=SiPhR* nur eines der möglichen Diastereomere (Versuch 87). Ebenso verhält es sich mit der Addition von Cl₂, Br₂, HBr, HCl bzw. H₂O (Versuche 86, 87, 85, 84 und 83) an gelöstes oder festes R*PhSi=SiPhR*. Aufgrund der Ähnlichkeit der ¹H-NMR-Signalform (Signalverbreiterung durch sterische Hemmung) mit der von *gauche*-R*PhClSi-SiHPhR* sollte es sich sowohl beim HBr-, HCl- als auch beim H₂O-Addukt um das *gauche*-Diastereomer handeln, was auf eine *syn*-Addition gemäß der Summengleichung (34) hindeutet. West^[94] berichtet hingegen, daß die Addition von HCl an *trans*-[(*t*Bu)MesSi=SiMes(*t*Bu)] unter Bildung beider Diastereomere erfolgt. Über die Stereochemie der Wasseraddition ist in Lit.^[95] nichts berichtet, jedoch bestätigen neueste Berechnungen^[96], daß die *syn*-Addition gegenüber der *anti*-Addition bevorzugt ist (vgl. auch Addition von Alkoholen an Disilene^{[97], [98]}). Setzt man R*PhSi=SiPhR* in festem Zustand der Laboratmosphäre aus, so kommt es nicht, wie bei anderen Disilenen beobachtet, zu einer Oxidation, vielmehr tritt nach einigen Stunden quantitativ H₂O-Addition unter Entfärbung ein.



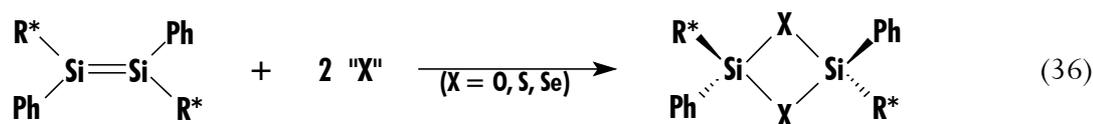
5.3.3 En-Reaktionen

R*PhSi=SiPhR* reagiert mit Isobuten gemäß Gleichung (35) zum En-Produkt (Versuch 105). Diese Reaktion steht im Einklang mit den zwischenzeitlich veröffentlichten Ergebnissen von Kira^[99], der tetrasilylsubstituierte Disilene mit 1-Alkenen umsetzte. Hingegen sind von den arylsubstituierten Disilenen, wie z.B. Mes₂Si=SiMes₂^[100], bisher noch keine En-Produkte bekannt.



5.3.4 Insertionen

Im Gegensatz zu den Ethenen reagieren Disilene nach bisherigen Erkenntnissen spontan, auch ohne UV-Bestrahlung, mit N₂O, O₂, S₈, Se_n und Te_n unter Entfärbung und Bildung von Chalkogenadisiliranen bzw. zum 1,3-Dioxadisiletan (im Falle von N₂O bildet sich N₂ als zusätzliches Produkt; Versuch 93). Eine bei Disilenen bisher nicht beobachtete Reaktion ist die Umsetzung des Disilens R*PhSi=SiPhR* gemäß Gleichung (36) zu 1,3-Dichalkogenadisiletanen (auch mit S₈ (Versuch 94) und Se_n (Versuch 95)). Diese Substanzen sind, bis auf das leicht hydrolyseempfindliche Dioxadisiletan, chemisch inerte, hoch schmelzende, farblose Feststoffe. Ihre Bildung läuft in einem Stufenprozess ab, der über Chalkogenadisilirane führt, was Umsetzungen der Disilene mit Chalkogenen im Unterschub belegen (s.o. und Lit.^[101](O), ^[102](S) und ^[103](Se)). Die Reaktion von R*PhSi=SiPhR* mit elementarem Sauerstoff in Lösung läuft hierbei wesentlich weniger spezifisch ab als die mit N₂O (Mechanismus vgl. Lit.^[104]) und liefert ein Gemisch aus Oxadisiliran und Dioxadisiletan, neben einigen weiteren, nicht identifizierten Verbindungen.



Die Molekülstrukturen des Dioxadisiletans (farblose Quader aus Benzol, monoklin, Raumgruppe P21/n), des Disiladithietans (farbloses Parallelepiped aus Benzol, Raumgruppe C2/c, 1

Benzolmolekül pro Formeleinheit) und des Disiladiseletans (farblose Säulen aus Benzol, monoklin, Raumgruppe C2/c, 1 Benzolmolekül pro Formeleinheit)) zeigen Abb. 40, Abb. 42 und Abb. 44, die Raumerfüllungsmodelle Abb. 41, Abb. 43 und Abb. 45. Aufschluß über die wichtigsten Bindungslängen und -winkel gibt Tabelle 10. Kristallographische Daten sind in Tabelle 27 bis Tabelle 31 im Anhang aufgeführt. Tabelle 11 zeigt schließlich ausgewählte Strukturparameter anderer, bisher strukturell charakterisierter 1,3-Dichalkogenadisiletane.

Allen drei Insertionsprodukten des Disilens mit je zwei Chalkogenatomen in 1,3-Stellung ist als strukturbestimmendes Element ein planarer Heteroatomvierring gemein. Zu diesem stehen die zueinander planar angeordneten Phenylgruppen unter einem Winkel von 67.4° (O), 66.3° (S) und 66.2° (Se). Die Ebene, die durch die beiden Schutzgruppen (C v. Ph, Si v. R*) und eines der inneren Si-Atome aufgespannt wird, steht zum zentralen Vierring praktisch orthogonal (91.54° (O), 89.9° (S) und 90.17° (Se)). Die Supersilylgruppen sind zueinander wie die Phenylgruppen *trans* konfiguriert, wobei der Torsionswinkel R*-Si-Si-Ph im Mittel nur ca. 1° beträgt. Die Bindungswinkel an den Chalkogenatomen betragen 91.7° (O), 83.3° (S) und 82.3° (Se), die an den Si-Atomen 88.4° (O), 96.7° (S) und 97.7° (Se). Mit 242.2 pm (O), 241.7 pm (S) und 241.3 pm (Se) ist der R*-Si-Abstand größer als der normalerweise zu erwartende Si-Si-Atomabstand von 234 pm; Die Chalkogen-Si-Abstände liegen im Rahmen der üblichen Werte.

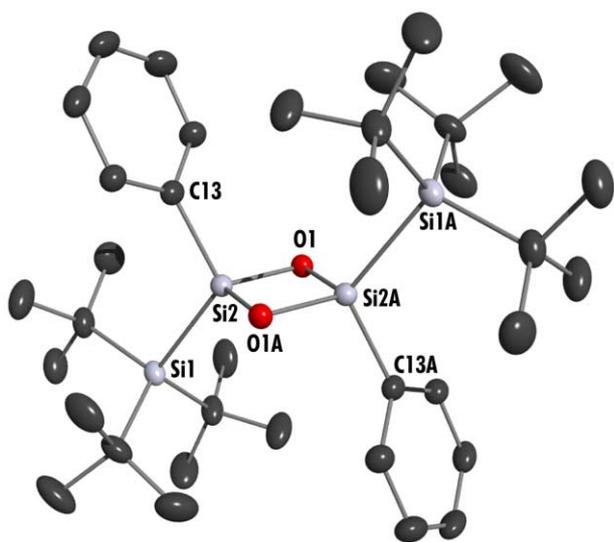


Abb. 40. Struktur des **Dioxadisiletans** im Kristall und verwendete Atomnumerierung (ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 25%; H-Atome unberücksichtigt; Operator: K. Polborn).

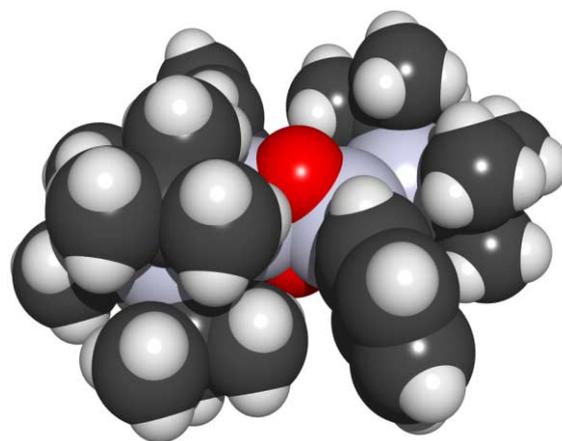


Abb. 41. Raumerfüllungsmodell des Dioxadisiletans.

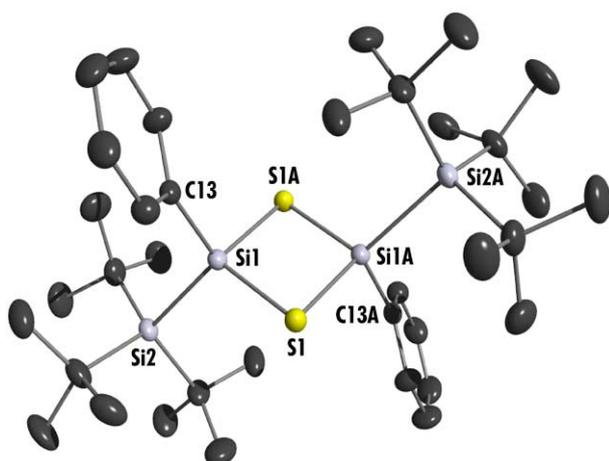


Abb. 42. Struktur des **Disiladithietans** im Kristall und verwendete Atomnummerierung (ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 25%; H-Atome unberücksichtigt; Benzolmolekül nicht abgebildet; Operator: K. Polborn).

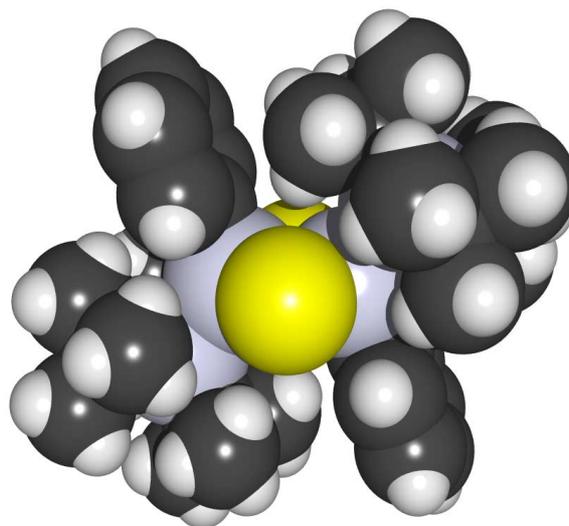


Abb. 43. Raumerfüllungsmodell des Disiladithietans.

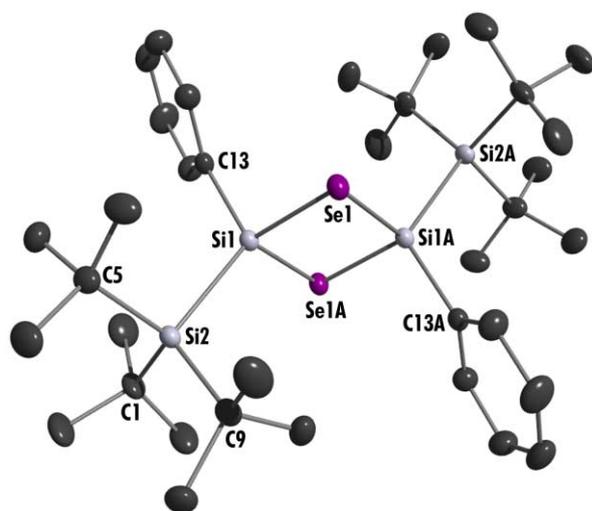


Abb. 44. Struktur des **Disiladiseletans** im Kristall und verwendete Atomnummerierung (ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 25%; H-Atome unberücksichtigt; Benzolmolekül nicht abgebildet; Operator: K. Polborn).

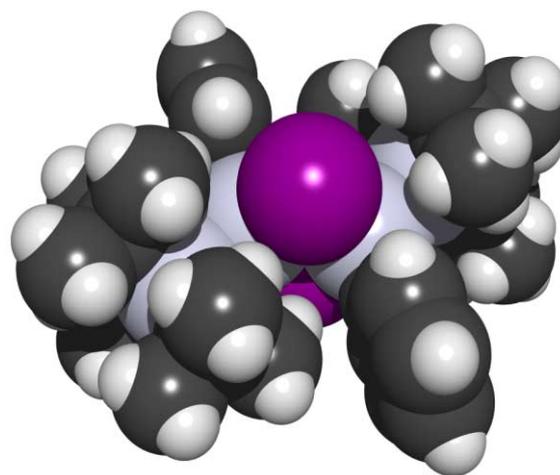


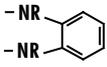
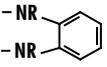
Abb. 45. Raumerfüllungsmodell des Disiladiseletans.

Tabelle 10. Wichtige Bindungslängen und -winkel der Si₂X₂-Vierringe.

R*PhSi(-X) ₂ SiPhR*	X = O	X = S	X = Se
Atomabstände [pm]			
R*-Si	242.15(13)	241.72(12)	241.3(2)
Si-Ph	186.3(4)	189.0(3)	189.1(4)
Si-X	168.3(2)/169.0(2)	216.76(12)/216.62(12)	230.77(12)/230.93(12)
Si-Si	241.9(2)	288.0	303.9
X-X	235.4	323.8	347.6
Si-CMe ₃ (∅)	193.8	193.5	193.7
Bindungswinkel [°]			
R*-Si-Ph	112.96(11)	115.14(10)	115.81(13)
R*-Si-X	119.13(8)/116.44(8)	114.41(5)/114.94(5)	114.04(6)/114.24(5)
Ph-Si-X	108.04(14)/109.31(13)	106.89(10)/106.92(11)	106.89(14)/106.38(13)
X-Si-X	88.35(10)	96.71(5)	97.67(4)
Si-X-Si	91.65(10)	83.29(5)	82.33(4)
Me ₃ C-Si-CMe ₃ (∅)	111.7	111.7	111.8
Torsionswinkel [°]			
R*-Si-Si-R*	180.00	180.00	180.00
R*-Si-Si-Ph	1.29	0.46	0.56
Ph-Si-Si-Ph	180.00	180.00	180.00
R*-Si-X-Si	119.63(6)	120.90/121.30	120.90(7)
Ph-Si-X-Si	109.84(9)	109.97/110.00	110.19(14)
Si-X-Si-X	0.00	0.00	0.00
X-Si-X-Si	0.00	0.00	0.00

Tabelle 11. Strukturelle Daten bisher charakterisierter 1,3-Dichalkogendisiletane R¹R²Si(-X)₂SiR³R⁴.

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Si...Si [pm]	X...X [pm]	Si-X [pm]	Si-X-Si [°]	X-Si-X [°]	Ref.:
X = O									
R*	Ph	R*	Ph	241.9	235.4	168.3/169.0	91.65	88.35	V 93
Mes ^[a]	Mes	Mes	Mes	239.1	234.1	167.3	91.2	88.8	[105]
Mes ^[b]	Mes	Mes	Mes	239.0	234.4	167.0/167.3/167.5/167.8	91.1	88.7	[105]
Mes ^[c]	Ad	Mes	Ad	239.6	235.4	167.7/168.2	91.0	89.0	[105]
Mes ^[c]	<i>t</i> Bu	Mes	<i>t</i> Bu	239.6	234.9	167.6/167.9	91.1	88.9	[106]
Mes ^[d]	N(SiMe ₃) ₂	Mes	N(SiMe ₃) ₂	234.9	235.8	166.3/166.7	89.7/89.4	90.2/89.8	[106]
Tip	Tip	Tip	Tip	243.1	237.7	169.2/169.9	91.3/91.2	89.0/88.5	[107]
Tbt ^[d]	Mes	Tbt	Mes	239.9	231.2	166.7/167.5/167.7/168.2	91.7/91.2	87.5/87.0	[108]

Mes	Mes	Tip	Tip	236.7	-	168.1/168.3/164.6/165.4	90.3/90.3	88.4/90.5	[109]
X = S									
R*	Ph	R*	Ph	-	-	216.76(12)/216.62(12)	83.29(5)	96.71(5)	V 94
<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	-	-	216.4/216.4	84.4	95.6	[110]
Tbt ^[d]	Mes	Tbt	Mes	-	-	219.0/217.2	84.4/84.4	90.4/90.4	[111]
OMe	OMe	OMe	OMe	-	-	214.2/213.1	82.2	97.8	[112]
Me	Me	Me	Me	283.7	332.7	215.2/215.2	82.5	97.5	[113]
	R = <i>t</i> Bu		R = <i>t</i> Bu	-	-	221.1	84.9	95.1	[114]
X = Se									
R*	Ph	R*	Ph	303.9	347.6	230.8/230.9	82.3	97.7	V 95
<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	306	-	230.4	83.3	96.7	[115]
	R = CH ₂ <i>t</i> Bu		R = CH ₂ <i>t</i> Bu	-	-	229.4	83.0	97.0	[116]
	R = <i>t</i> Bu		R = <i>t</i> Bu	-	-	236.5	84.8	95.2	[114]

[a] × C₆H₆ – [b] × C₇H₈ – [c] *trans*– [d] *cis*.

Im Zusammenhang mit dem gebildeten 1,3-Dioxadisiletan aus R*PhSi=SiPhR* und O₂ (N₂O) sei noch folgendes bemerkt: Cyclische Siloxane (R₂SiO)_n mit *n* = 3 - 8 besitzen große wirtschaftliche Bedeutung als Vorstufen längerkettiger Siliconpolymere^[117] und sind z.T. auch strukturell charakterisiert. Ihre Darstellung erfolgt üblicherweise über Kondensation von Silandiolen R₂Si(OH)₂, wobei die Dioxadisiletane (*n* = 2) nur schwer zugänglich sind (so reagiert z.B. *t*Bu₂Si(OH)₂ erst unter drastisch wasserentziehenden Reaktionsbedingungen zum Cyclodisiloxan^[118]). Das erste strukturell charakterisierte Dioxadisiletan konnte West^[119] durch Umsetzung des Disilens Mes₂Si=SiMes₂ mit Luftsauerstoff^{[4], [106]} erhalten. Strukturbestimmendes Merkmal aller Cyclodisiloxane ist ein fast planarer Si-O-Si-O-Vierring, zu dem die Flächen, die durch das innere Si und die beiden Si-gebundenen Schutzgruppen aufgespannt werden, zueinander orthogonal stehen. Ungewöhnlich ist die kurze Si-Si-Entfernung im Ring, die teilweise sogar unter der Länge einer normalen Si-Si-Einfachbindung (ca. 234 pm) liegt (vgl. Tabelle 11).

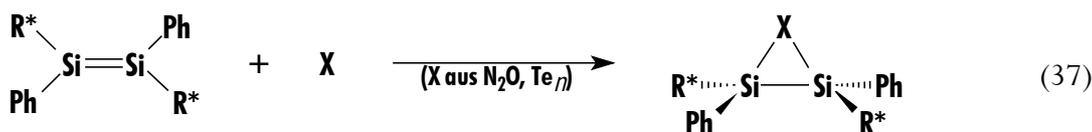
Der sehr kurze Si-Si-Atomabstand wirft aufs Neue die bis heute noch nicht endgültig beantwortete Frage nach der Existenz einer Si-Si-Bindung auf. Die meisten früheren Rechnungen fanden keine bindenden Wechselwirkungen, vielmehr wurden die hohen negativen Partialladungen und die damit verbundenen Abstoßungen der Sauerstoffatome für das Aneinanderrücken der Si-Atome verantwortlich gemacht^{[120], [121]}. Zu diesem Befund kommen auch Si-Si-NMR-Kopplungsexperimente, bei denen keine direkte Si-Si-Kopplung gemessen werden konnte^[122]. Allerdings können nach neueren Berechnungen Wechselwirkungen, insbesondere antibindende, nicht mehr

völlig ausgeschlossen werden^{[123], [124]}. Auch wird in einer neueren Publikation eine cyclische Delokalisierung der nichtbindenden Elektronenpaare des Sauerstoffs durch Wechselwirkung der p-Orbitale des Sauerstoffs mit d-Orbitalen des Siliciums diskutiert^[125].

Die Si-O-Bindung im Dioxadisiletan aus R*PhSi=SiPhR* (168.7 pm) ist kürzer als normale Si-O-Bindungen (177 pm)^[5] und länger als in anderen Dioxadisiletanen (z.B. 161 pm in 1,1,5,5-Tetramethyl-3,3,7,7-tetra-*tert*-butyl-cyclotetrasiloxan)^[118]. Mit 91.7° ist der Winkel Si-O-Si gegenüber dem in größeren Cyclosiloxanen (156.2 bzw. 164.2° in 1,1,5,5-Tetramethyl-3,3,7,7-tetra-*tert*-butyl-cyclotetrasiloxan)^[118] gestaucht, ebenso wie der Winkel O-Si-O (88.4°) (im obigen Beispiel 110.4 bzw. 109.2°). Der Abstand der beiden Si-Atome liegt mit 241.2 pm im Bereich einer Einfachbindung, ist jedoch etwas länger als in anderen Cyclo-disiloxanen (vgl. Tabelle 11), was auf eine höhere sterische Überladung des Dioxadisiletans durch Substituenten hindeutet. Der Abstand O-O liegt mit 235.4 pm unter dem der van-der-Waals Radiensummen (~280 pm).

5.3.5 [2+1]-Cycloadditionen

Einen einfachen Zugang zu den sonst präparativ nur äußerst schwer zugänglichen, heteroatomigen Disiliranen bietet die [2+1]-Cycloaddition von Atomen oder Atomfragmenten an eine Si=Si-Doppelbindung. So führt die Umsetzung von R*PhSi=SiPhR* mit einer äquimolaren Menge N₂O (z.T. auch mit O₂, vgl. Exp. Teil) gemäß Gleichung (37) in hohen Ausbeuten zum Oxasiliran (Versuch 88). Eine aussagekräftige Röntgenstrukturanalyse von gelbem 1,2-Diphenyl-1,2-disupersilyloxasiliran scheiterte bislang an der schlechten Qualität der Kristalle bzw. deren Zersetzung; jedoch zeigte sich bei einer vorläufigen Röntgenstrukturanalyse ein Si-Si-Atomabstand von ca. 227 pm, der zwischen dem einer Einfach- und dem einer Doppelbindung liegt^[91], was im Einklang mit den Ergebnissen der Untersuchungen der beiden bisher strukturell charakterisierten Oxasilirane mit Mes bzw. Tip-Substituenten^{[107], [101]} (222.7 pm bzw. 225.4 pm) steht.



Setzt man das Disilen R*PhSi=SiPhR* mit elementarem Tellur um, so kommt es gemäß Gleichung (37) nach einigen Minuten zur Bildung des leicht grünstichigen, luftstabilen Disilatelluirans, das sich allerdings in Lösung unter Lichteinwirkung sehr langsam unter Bildung eines

feinen, schwarzen Niederschlags (elementares Tellur) zersetzt (Versuch 89). Auch beim Schmelzpunkt von 175°C tritt dieser Zerfall ein, analog dem einzig bisher bekannten Disilatelluiran -Mes₂Si-Te-SiMes₂-^[103]. Eine Ringerweiterung durch Zweitinsertion von Tellur findet selbst bei Tellurüberschuß und Erwärmen nicht statt.

Aus Benzol konnten leicht grünstichige Stäbchen (monoklin) der Raumgruppe P21/n (allerdings auch nach mehrmaliger Umkristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln nur mit Fehlordnung der beiden inneren Si-Atome) gewonnen und strukturanalytisch geklärt werden: (Vgl. Abb. 46 (Struktur), Abb. 47 (Raumerfüllungsmodell), Tabelle 12 (wichtige Atomabstände und Bindungswinkel)). Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 27 bis Tabelle 31 im Anhang aufgeführt.

Strukturbestimmendes Merkmal ist ein zentraler Si₂Te-Dreiring. Der Atomabstand der beiden inneren Si-Atome liegt mit 234 pm innerhalb der Standardabweichung einer Einfachbindung. So beträgt z.B. die Bindungslänge der zentralen Si-Atome in R*SiH₂-SiH₂R* 233.4 pm. Betrachtet man hingegen das bezüglich der Phenylgruppen transoid angeordnete, formal als HCl-Addukt an das Disilen R*PhSi=SiPhR* anzusehende R*PhClSi-SiHPhR* mit einem zentralen Atomabstand von 241.4 pm, so erscheint der Atomabstand im sperrig (s.u.) substituierten Disilatelluiran als eher kurz. Dieses Phänomen ist ebenfalls im bisher einzigen, tetramesitylsubstituierten Disilatelluiran^[103] zu beobachten, dessen Si-Si-Abstand 233.7 pm beträgt.

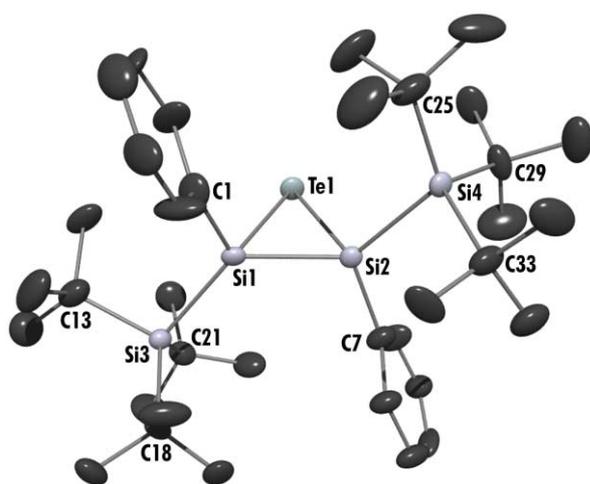


Abb. 46. Struktur des **Disilatelluirans** im Kristall und verwendete Atomnummerierung (ORTEF-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 25%; H-Atome unberücksichtigt; Operator: K. Polborn).

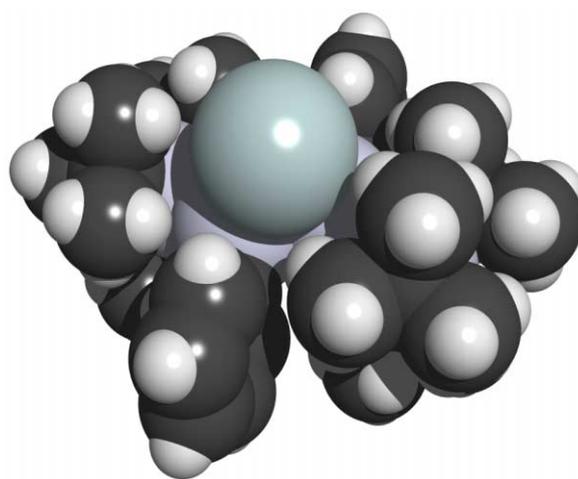


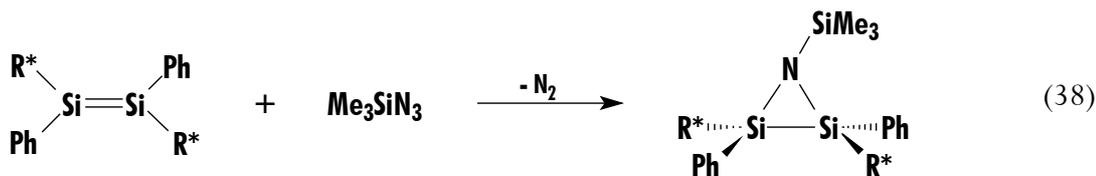
Abb. 47. Raumerfüllungsmodell des Disilatelluirans (Ansicht von der Seite des Tellurs).

Tabelle 12. Wichtige Bindungslängen und -winkel des Disilatelluirans.

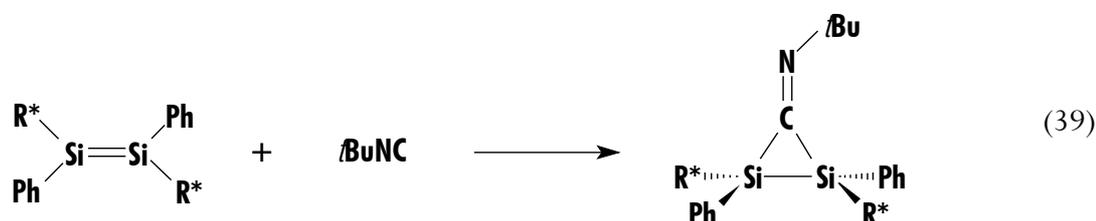
Atomabstände	[pm]	Bindungswinkel	[°]	Bindungs-/Torsionswinkel	[°]
Si(1)-Si(2)	234.3(8)	Si(3)-Si(1)-Te(1)	115.5(2)	Te(1)-Si(1)-Si(2)	62.4(2)
Si(1)-Si(3)	240.5(7)	Si(3)-Si(1)-C(1)	115.4(7)	Me ₃ C-Si-CMe ₃ (∅)	111.0
Si(2)-Si(4)	245.5(7)	Si(3)-Si(1)-Si(2)	130.0(3)	Si(3)-Si(1)-Si(2)-Si(4)	160.23
Si(1)-Te(1)	253.6(6)	C(1)-Si(1)-Te(1)	109.0(6)	Si(3)-Si(1)-Si(2)-C(7)	2.17
Si(2)-Te(1)	253.2(5)	C(1)-Si(1)-Si(2)	111.1(7)	Si(3)-Si(1)-Si(2)-Te(1)	101.29
Si(1)-C(1)	187(2)	Si(1)-Si(2)-Te(1)	62.5(2)	Si(3)-Si(1)-Te(1)-Si(2)	123.54
Si(2)-C(7)	188(2)	Si(1)-Te(1)-Si(2)	55.1(2)	C(1)-Si(1)-Si(2)-C(7)	155.47
Si-CMe ₃ (∅)	194	Si(4)-Si(2)-Te(1)	113.2(2)	C(1)-Si(1)-Si(2)-Si(4)	2.59
		Si(4)-Si(2)-C(7)	115.7(7)	C(1)-Si(1)-Si(2)-Te(1)	101.07
		Si(4)-Si(2)-Si(1)	129.6(3)	C(1)-Si(1)-Te(1)-Si(2)	104.53
		C(7)-Si(2)-Te(1)	111.1(6)	Si(4)-Si(2)-Te(1)-Si(1)	123.95
		C(7)-Si(2)-Si(1)	111.4(7)	C(7)-Si(2)-Te(1)-Si(1)	103.95

Gegenüber dem Oxasiliran mit $\delta(^{29}\text{Si}) = -3.25$ ppm liegt die chemische Verschiebung des Disilatelluirans mit -81.09 ppm weit hochfeldiger. Dieser Trend ist durch den zunehmend elektropositiven Charakter der Chalkogenatome zum Tellur hin, wodurch das Siliciumatom zunehmend abgeschirmt wird, zu erklären. So liegt die Verschiebung des bisher bekannten Disilatelluirans bei -90.3 ppm. Die Kopplungskonstante $^1J(^{29}\text{Si}-^{125/123}\text{Te})$ ist mit 173.9 Hz/ 179.4 Hz ähnlich der für $-\text{Mes}_2\text{Si}-\text{Te}-\text{Mes}_2-$ (166 Hz). Hingegen ist die ^{125}Te -Verschiebung mit einem Wert von -1285.4 ppm stark hochfeldverschoben (in $-\text{Mes}_2\text{Si}-\text{Te}-\text{Mes}_2-$ sind es nur -783.8 ppm), was sowohl auf die sterische Überladung der Verbindung wie auch auf die Silylsubstituenten zurückzuführen ist. Anders als im tetramesitylsubstituierten Si_2Te -Dreiring ist in $-\text{R}^*\text{PhSi}-\text{Te}-\text{SiPhR}^*$ bereits bei Raumtemperatur die freie Drehbarkeit selbst der weniger sperrigen Phenylgruppen eingeschränkt: Die o- und m-Kohlenstoffatome werden diastereotrop.

Die Reaktion von $\text{R}^*\text{PhSi}=\text{SiPhR}^*$ mit Me_3SiN_3 (Versuch 92) führt gemäß Gleichung (38) unter spontaner Stickstoffentwicklung zum Azadisiliran. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der Reaktionen von $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$ und Me_3SiN_3 von R. West^[126]. Der Hochfeldshift der inneren Si-Atome im ^{29}Si -NMR von -50.3 ppm (tetramesitylsubstituiertes Azasiliran) auf -61.5 ppm im vorliegenden Produkt ist sowohl auf elektronische Einflüsse der Silylsubstituenten als auch auf sterische Einflüsse zurückzuführen (die Rotation der Phenylgruppen ist selbst bei Raumtemperatur eingeschränkt).

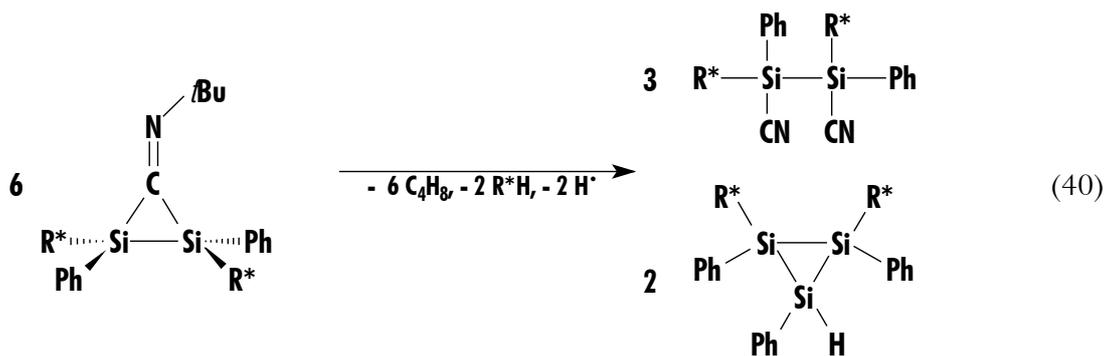


Setzt man *tert*-Butylisonitril mit R*PhSi=SiPhR* um (Versuch 90), so kommt es gemäß Gleichung (39) ebenfalls zu einer [2+1]-Cycloaddition und zwar des carbenartigen Kohlenstoffs des Isonitrils mit der Si=Si-Doppelbindung des Disilens, wobei sich praktisch quantitativ das Carbasiliranimin bildet.



Diese Reaktion erfolgt spontan unter ausgeprägter Farbänderung vom Gelborange, der Farbe des Disilens, zu einem leuchtenden, fluoreszierenden Orange. Das einzig bisher bekannte Carbasiliranimin^[127], erhalten durch die Umsetzung von Tetrakis-2,6-(dimethylphenyl)disilen mit 2,6-Dimethylisocyanid, von dem allerdings außer der Struktur nur die ²⁹Si-NMR-Daten veröffentlicht wurden, ist vermutlich aufgrund des mesomeren Einflusses der Xylylgruppe tief rot gefärbt. Im Gegensatz zum Azasiliran (s.o.) sind die Supersilylgruppen laut NMR-Spektren nicht mehr äquivalent. Die Phenylgruppen sind lediglich rotationsgehemmt. Im Verhältnis zu linearen Iminen ($\delta(^{13}\text{C}) = 155 - 175 \text{ ppm}$)^[130] ist die ¹³C-Verschiebung des Imindreiringkohlenstoffs mit 193.61 ppm stark tieffeldverschoben.

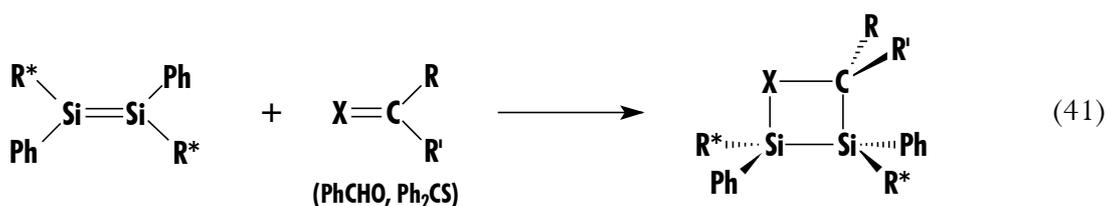
Die Verbindung ist nur metastabil und lagert sich binnen zwei Wochen gemäß Gleichung (40) intermolekular um (Versuch 91), wobei neben Isobuten, Supersilan und 1,2,3-Triphenyl-1,2-disupersilyl-cyclotrisilan das 1,2-Dicyano-1,2-diphenyl-1,2-disupersilyldisilan entsteht, von dem eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden konnte (Struktur sowie Bindungslängen und -winkel s. Kapitel 3).



5.3.6 [2+2]-Cycloadditionen

Im Gegensatz zu weniger sperrig substituierten, bei Raumtemperatur nicht isolierbaren Disilenen (wie z.B. R*MeSi=SiMeR* (vgl. Kapitel 4), PhMeSi=SiMePh^[128]) reagiert *trans*-R*PhSi=SiPhR* nicht mit Diphenylacetylen, Anthracen oder Cyclooctatetraen unter Cycloaddition, selbst nicht nach Erwärmen. Dieses Verhalten wird wahrscheinlich durch die hohe sterische Abschirmung der Supersilylgruppen des Disilens R*PhSi=SiPhR* begründet. Stattdessen unterliegt es einer intramolekularen Umlagerung und es bildet sich das gleiche Thermolyseprodukt wie ohne Fänger (s. Thermolyse; Kapitel 5.3.1).

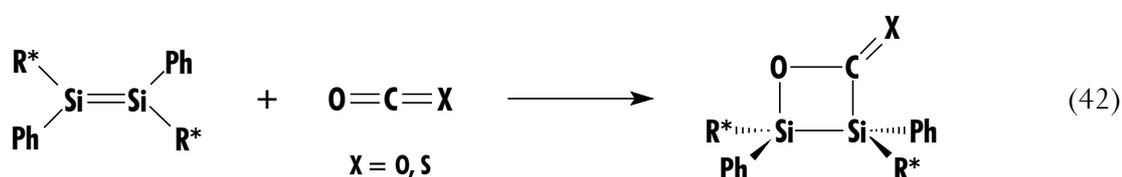
Mit Benzaldehyd reagiert es hingegen gemäß Gleichung (41) glatt unter [2+2]-Cycloaddition, wobei ein 1-Oxa-2,3-disiletan entsteht (Versuch 96).



Analog Gleichung (41) reagiert auch R*PhSi=SiPhR* mit Ph₂C=S unter [2+2]-Cycloaddition (Versuch 99), im Gegensatz zur Reaktion mit Ph₂C=O (Versuch 104), bei der es eine [2+4]-Cycloaddition eingeht (vgl. Kapitel 5.3.8). West et. al. erhielt bei der entsprechenden Umsetzung von Mes₂Si=SiMes₂ sowohl mit Ph₂C=S^[129], als auch mit Ph₂C=O^[88] jeweils das [2+2]-Cycloaddukt. Analog zu West^[129] unterliegt das [2+2]-Cycloaddukt unter UV-Bestrahlung einer Cycloreversion, wobei es in das Silaethen Ph₂C=SiPhR* und das Silathion R*PhSi=S zerfällt, wobei letzteres ebenfalls bei Raumtemperatur nicht stabil ist und das [2+2]-Cycloaddukt R*PhSi(-S)₂SiPhR* bildet (vgl. Insertionen; Kapitel 5.3.4). Im Massenspektrometer ist zusätzlich, in

Umkehr seiner Bildung, noch der Zerfall des [2+2]-Cycloaddukts in R*PhSi=SiPhR* und Ph₂CS zu beobachten.

Neuartige Reaktionen eines Disilens stellen die Umsetzungen von R*PhSi=SiPhR* mit CO₂ bzw. COS (Versuche 97 und 98) dar, wobei unter [2+2]-Cycloaddition (vgl. Gl. (42)) im ersten Fall das farblose, flaumig anfallende, weder oxidations- noch hydrolyseempfindliche Oxadisilacyclobutanon entsteht (Grundgerüst bisher unbekannt). Gegenüber dem Oxabutanon ($\delta(^{13}\text{C}) = 168.6$ ppm)^[130] weist der ungesättigte Kohlenstoff im zweifach siliciumsubstituierten Oxabutanon ($\delta(^{13}\text{C}) = 185.9$ ppm) eine starke Tieffeldverschiebung des ¹³C-NMR-Signals auf. Die Phenylgruppen im Molekül sind aufgrund sterischer Einflüsse rotationsgehindert (Signalaufspaltung der o- und m-C von Ph).



Im zweiten Fall (Reaktion mit COS) erfolgt eine [2+2]-Cycloaddition der Si=Si-Doppelbindung an die C=S-Doppelbindung des Kohlenstoffoxidsulfids. Von dem Addukt konnten farblose Prismen (monoklin; ½ Benzolmolekül pro Formeleinheit im Kristall) der Raumgruppe P21/c gewonnen und strukturanalytisch geklärt werden: (Vgl. Abb. 48 (Struktur), Abb. 49 (Raumerfüllungsmodell), Tabelle 13 (wichtige Atomabstände und Bindungswinkel)). Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 27 bis Tabelle 31 im Anhang aufgeführt. Die Kristalle weisen jedoch eine Fehlordnung auf, wobei das Kohlenstoffatom der Einheit O-C-S zu je ca. 50% an Si(2) bzw. Si(3) gebunden ist (vgl. Abb 48).

Zentrales Strukturelement ist ein fast planarer Vierring aus zwei Si-, einem C und einem S-Atom, wobei an den beiden Si-Atomen jeweils noch eine Supersilylgruppe hängt (*trans*-Stellung; Bindungsabstände R*-Si 243.6/242.8 pm). Die Si-Si-Bindungslänge (241.3 pm) ist vergleichbar mit der in R*PhHSi-SiHPhR*, vgl. Kapitel 3. Die Flächen der Phenylgruppen stehen fast planar zueinander (Winkel 2.8°). Der C-Si-Si-C-Torsionswinkel beträgt 168.3°, der Si-Si-Si-Si-Torsionswinkel 130.3° (vgl. Kapitel 3). Die Winkelsumme an C(1) ergibt sich zu 360°, wie dies für eine sp²-Hybridisierung zu erwarten ist, jedoch variieren die Einzelwinkel selbst unter Berücksichtigung der Fehlordnung stark: Si(1)-C(1)-O(1): 120°, Si(3)-C(1)-S(1) bzw. Si(2)-S(1)-C(1): 98.2 bzw. 94.1°; Si(2)-Si(3)-C(1) bzw. Si(3)-Si(2)-S(1): 83.4 bzw. 82.29°; Si(3)-C(1)-O(1): 141.1°. Aufgrund der

Fehlordnung der O-C-S-Einheit können keine sinnvollen Aussagen über Atomabstände innerhalb dieser Einheit bzw. zum zentralen Si-Gerüst getroffen werden.

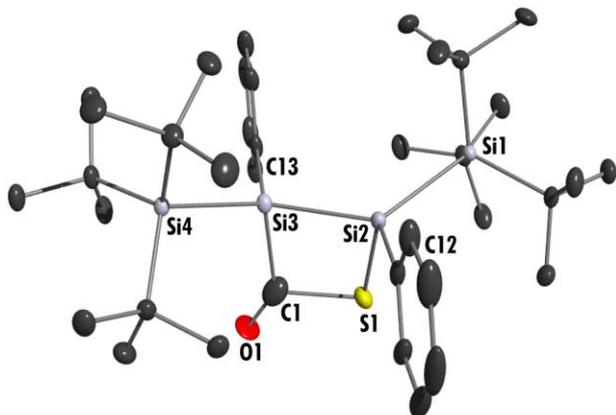


Abb. 48. Struktur des **Disilathietans** im Kristall und verwendete Atomnummerierung (ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 25%; H-Atome unberücksichtigt; Benzolmolekül nicht abgebildet; Operator: P. Mayer).

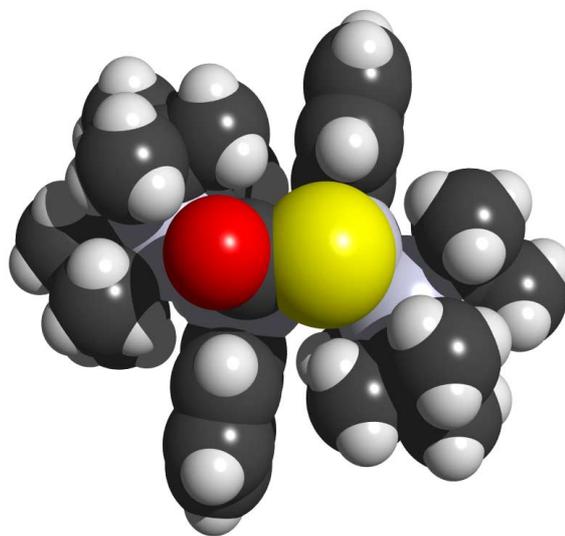


Abb. 49. Raumerfüllungsmodell des **Disilathietans** (Ansicht von der Seite der COS-Brücke).

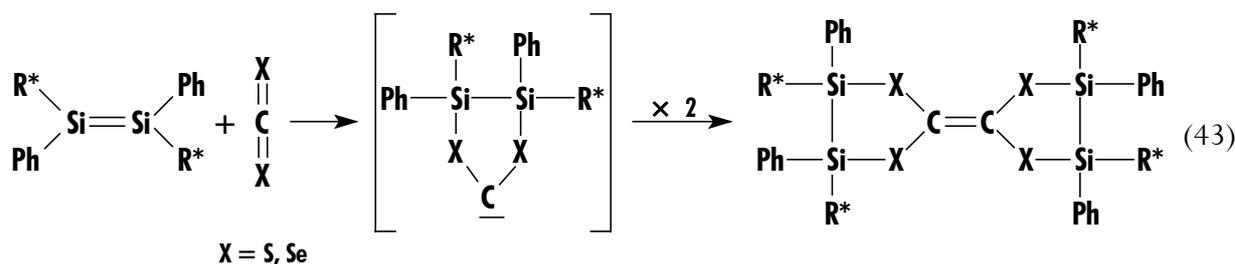
Tabelle 13. Wichtige Bindungslängen und -winkel des **Disilathietans** (aufgrund der Fehlordnung sind alle Winkel die Atome der O-C-S-Einheit beinhalten mit angemessener Vorsicht zu betrachten).

Atomabstände	[pm]	Bindungswinkel	[°]	Bindungs-/Torsionswinkel	[°]
Si(1)-Si(2)	243.6(1)	Si(1)-Si(2)-Si(3)	130.60(4)	C(1)-Si(3)-Si(4)	110.28(7)
Si(2)-Si(3)	241.3(1)	Si(2)-Si(3)-Si(4)	129.92(4)	C(13)-Si(3)-Si(4)	112.32(9)
Si(3)-Si(4)	242.8(1)	Si(1)-Si(2)-C(12)	111.75(9)	Me ₃ C-Si-CMe ₃ (Ø)	111.6
S(1)-C(1)	191.9(2)	Si(1)-Si(2)-S(1)	109.33(5)		
C(1)-O(1)	114.2(3)	S(1)-Si(2)-C(12)	103.29(13)	Si(1)-Si(2)-Si(3)-Si(4)	130.30
Si(2)-C(12)	189.5(3)	S(1)-Si(2)-Si(3)	82.29(5)	Si(1)-Si(2)-S(1)-C(1)	141.02
Si(3)-C(13)	188.7(3)	Si(3)-Si(2)-C(12)	111.61(9)	Si(1)-Si(2)-Si(3)-C(13)	18.44
Si-CMe ₃ (Ø)	193.9	Si(2)-Si(3)-C(13)	111.16(8)	Si(2)-S(1)-C(1)-O(1)	169.55
		Si(2)-Si(3)-C(1)	83.39(6)	Si(2)-S(1)-C(1)-Si(3)	12.35
		Si(2)-S(1)-C(1)	94.06(10)	Si(2)-Si(3)-C(1)-S(1)	11.13
		S(1)-C(1)-O(1)	120.7(3)	Si(4)-Si(3)-C(1)-O(1)	41.24
		Si(3)-C(1)-O(1)	141.1(3)	Si(2)-Si(3)-C(1)-O(1)	171.48
		Si(3)-C(1)-S(1)	98.16(12)	C(1)-Si(3)-Si(4)	110.28(7)
		C(13)-Si(3)-C(1)	101.94(1)		

5.3.7 [2+3]-Cycloadditionen

Cyclische [2+3]-Additionen, wie die von $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$ mit dem Sulfuryl- oder Phosphorylazid *p*-TolSO₂N₃ / Ph₂P(O)N₃^[126] bzw. mit Nitrobenzol (die [2+3]-Cycloaddition wird nur als erster Schritt formuliert, da sich das Produkt anschließend umlagert^[131]) konnten bei Disilenen bisher nur in diesen drei Fällen beobachtet werden.

Im Gegensatz zu CO₂ bzw. COS reagieren sowohl das isoelektronische CS₂ als auch das CSe₂ (Versuche 100 bzw. 101) nicht unter [2+2]-, sondern unter [2+3]-Cycloaddition, wobei das wohl intermediär gebildete, jeweils mit zwei Schwefel- bzw. Selenatomen substituierte Carben sich im Sinne von Gleichung (43) in einer Folgereaktion aufgrund mangelnder sterischer oder elektronischer Stabilisierung unter Ausbildung einer C=C-Doppelbindung dimerisiert. Diesen Reaktionstyp (als π^4 -Reaktion bezeichnet) konnte Kimling^{[132],[133]} erstmals bei der Umsetzung von Tetramethylcyclooctin, also einer in einem Ring vorliegenden C≡C-Dreifachbindung mit CS₂ beobachten. Weitere Beispiele sind in der Literatur bisher nicht beschrieben.



Beide Substanzen sind farblos, schwerlöslich und im Fall des CS₂-Produkts oxidations- und hydrolyseinert. Setzt man hingegen eine Probe der Selenverbindung längere Zeit der Laboratmosphäre aus (Versuch 102), so wird sie langsam oxidiert und es entsteht das auf anderem Wege (R*PhSi=SiPhR* + Se₈; Kapitel 5.3.4, Versuch 95) bereits synthetisierte 1,3-Disiladiseletan.

Von dem CS₂-Addukt konnten (erst nach 2.5 Jahren Kristallwachstum) kleinste, farblose Plättchen (triklin, Raumgruppe P-1, 1 Benzolmolekül pro Formaleinheit) aus Benzol erhalten werden, von denen eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt wurde. Abb. 50 zeigt die Molekülstruktur, Abb. 51 das Raumerfüllungsmodell, Abb. 52 das zentrale Gerüst, Tabelle 14 gibt wichtige Atomabstände und Bindungswinkel wieder. Kristallographische Daten sind in Tabelle 27 bis Tabelle 31 im Anhang aufgeführt.

Das zentrale Strukturelement des Moleküls sind zwei über eine C=C-Doppelbindung mit praktisch planarem C (Winkelsumme C(25) = 360°) verbrückte Heteroatomfünfringe (die vier S-

und die zwei C-Atome liegen fast in einer Ebene), wobei je zwei S-Atome an ein Kohlenstoffatom gebunden sind und diese ihrerseits wieder jeweils mit einer Si₂-Einheit, die die restlichen Substituenten (R*, Ph) trägt, untereinander verbrückt sind. Diese Struktureinheit war bisher nur als Kohlenstoffgerüst bekannt. Betrachtet man die fünfgliedrigen Ringe als „Briefumschlag“, so ist der „Si(2)-Si(3)-S(2)-Deckel“ (vgl. Abb. 52) gegenüber dem restlichen Vierring um 50.5° abgeklappt. Die Phenylgruppen, die einen gegenseitigen Winkel von 11.5° aufspannen, stehen zu den Fünfringen mit 89.3° praktisch orthogonal. Als Folge des sterischen Anspruchs der Supersilylgruppen ist deren Abstand zu den inneren Si-Atomen (245.6 pm), genauso wie der gemessene Abstand der beiden inneren Si-Atome (241.7 pm) gegenüber dem einer sterisch nicht beanspruchten Si-Si-Bindung, aufgeweitet. Während die Bindungslängen C-S mit 176.9 pm im Durchschnitt um ca. 4 pm kürzer als erwartet sind (181 pm^[5]), entsprechen die Si-S-Bindungslängen (217.0 pm), bzw. die C=C-Doppelbindungslänge (133.4 pm) exakt den zu erwartenden Literaturwerten^[5].

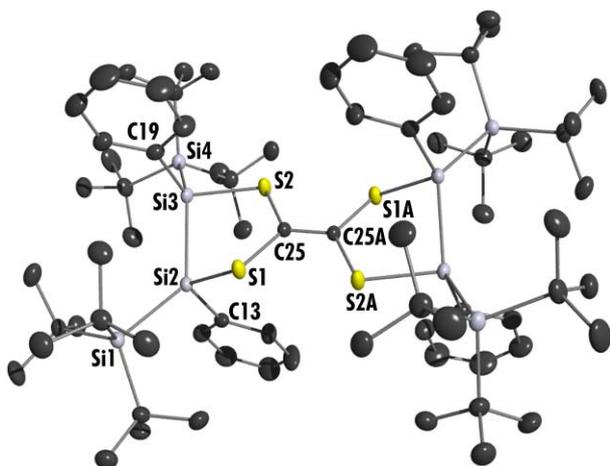


Abb. 50. Struktur des dimerisierten CS₂-Addukts im Kristall und verwendete Atomnummerierung (ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 25%; H-Atome unberücksichtigt; Benzolmolekül nicht abgebildet; Operator: K. Polborn).

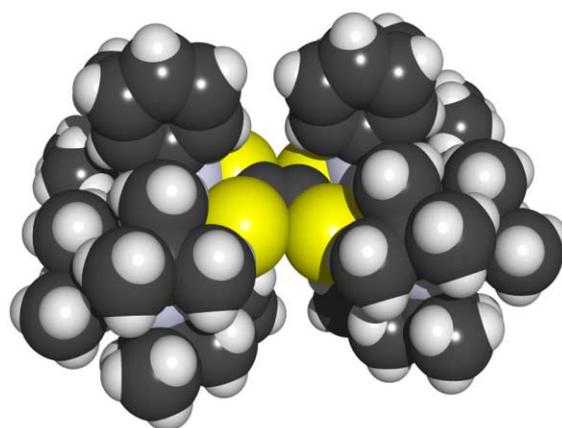


Abb. 51. Raumerfüllungsmodell des dimerisierten CS₂-Addukts.

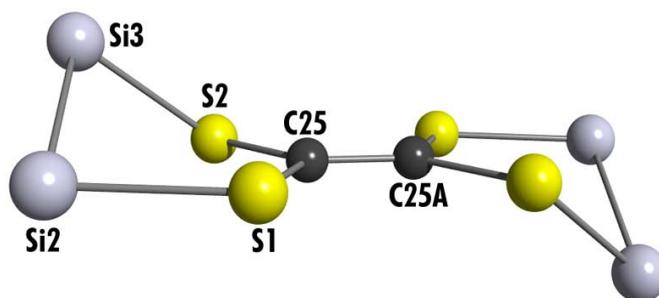


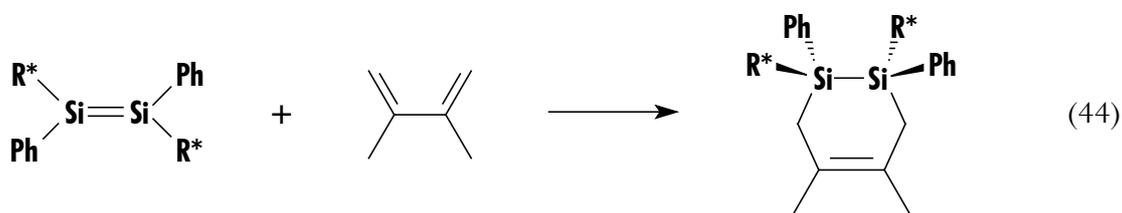
Abb. 52. Zentralgerüst des CS₂-Addukts (Si*t*Bu₃- bzw. Ph-Substituenten unberücksichtigt).

Tabelle 14. Wichtige Bindungslängen und -winkel des dimerisierten CS₂-Addukts des Disilens R*PhSi=SiPhR*.

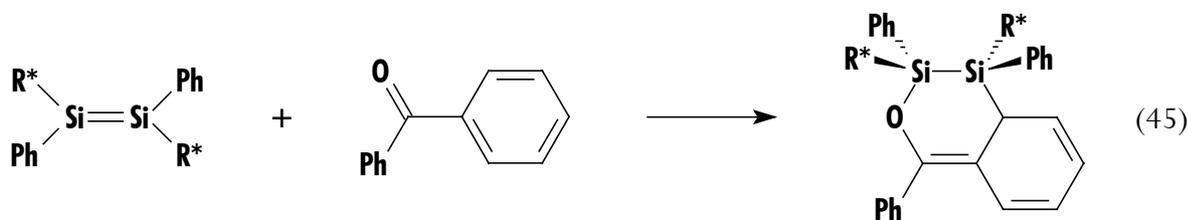
Atomabstände	[pm]	Bindungswinkel	[°]	Torsionswinkel	[°]
Si(2)-Si(3)	241.7(2)	Si(4)-Si(3)-S(2)	102.34(6)	C(13)-Si(3)-Si(2)-C(13)	173.62
Si(1)-Si(2)	245.6(2)	Si(4)-Si(3)-C(19)	112.29(11)	Si(4)-Si(3)-Si(2)-C(13)	42.11
Si(4)-Si(3)	245.6(2)	Si(1)-Si(2)-Si(3)	131.51(6)	Si(1)-Si(2)-Si(3)-C(19)	41.71
Si(2)-S(1)	217.20(13)	Si(1)-Si(2)-S(1)	99.90(6)	Si(4)-Si(3)-S(2)-C(25)	178.71
Si(3)-S(2)	216.7(2)	Si(1)-Si(2)-C(13)	112.23(11)	Si(1)-Si(2)-S(1)-C(25)	162.65
S(2)-C(25)	176.6(3)	C(19)-Si(3)-S(2)	106.41(11)	C(13)-Si(2)-Si(3)-S(2)	65.64
S(1)-C(25)	177.1(3)	C(19)-Si(3)-Si(2)	108.81(11)	C(19)-Si(3)-Si(2)-S(1)	64.94
C(25)-C(25A)	133.4(5)	C(13)-Si(2)-S(1)	106.54(11)	C(19)-Si(3)-S(2)-C(25)	63.31
Si(2)-C(13)	190.3(3)	C(13)-Si(2)-Si(3)	107.85(11)	C(13)-Si(2)-S(1)-C(25)	80.44
Si(3)-C(19)	190.2(3)	Si(2)-Si(3)-S(2)	91.71(7)	S(2)-Si(3)-Si(2)-S(1)	43.04
Si-CMe ₃ (Ø)	194.8	Si(3)-Si(2)-S(1)	93.66(6)	Si(2)-Si(3)-S(2)-C(25)	46.87
		Si(3)-S(2)-C(25)	102.22(11)	Si(3)-Si(2)-S(1)-C(25)	29.40
		Si(2)-S(1)-C(25)	105.72(11)	Si(3)-S(2)-C(25)-S(1)	35.38
		S(2)-C(25)-S(1)	120.1(2)	Si(2)-S(1)-C(25)-S(2)	0.86
		S(2)-C(25)-C(25A)	120.9(3)	Si(1)-C(25)-C(25A)-S(2A)	0.29
		S(1)-C(25)-C(25A)	119.0(3)	S(1)-C(25)-C(25A)-Si(1A)	180.00
		Me ₃ C-Si(3)-CMe ₃ (Ø)	111.0	Si(2)-S(1)-C(25)-C(25A)	179.43
				Si(3)-S(2)-C(25)-C(25A)	144.92

5.3.8 [2+4]-Cycloadditionen

[2+4]-Cycloaddukte von Disilenen mit 1,3-Dienen sind bis heute mit wenigen Ausnahmen fast unbekannt. Als erste derartige Verbindung konnte das in geringen Ausbeuten erhaltbare Diels-Alder Produkt der Reaktion des bei Raumtemperatur nur kurz haltbaren Disilens $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{Si}t\text{Bu}_2$ mit Cyclopentadien, charakterisiert werden^[134]. $\text{R}^*\text{PhSi}=\text{SiPhR}^*$ reagiert über Nacht mit DMB (Versuch 103) gemäß Gleichung (44), ebenfalls unter [2+4]-Cycloaddition, zum Diels-Alder Produkt. Diese Reaktion konnte inzwischen auch bei der Umsetzung von DMB mit dem tetrasilyl-substituierten Disilen ($t\text{BuMe}_2\text{Si})_2\text{Si}=\text{Si}(\text{SiMe}_2t\text{Bu})_2$ beobachtet werden^[135].



Disilene, wie z.B. $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$ ^{[88], [136], [100]} oder $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{Si}t\text{Bu}_2$ ^[137] reagieren normalerweise mit Ketonen, wie z.B. $\text{Me}_2\text{C}=\text{O}$ oder $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$, unter [2+2]-Cycloaddition. Interessanterweise setzt sich $\text{R}^*\text{PhSi}=\text{SiPhR}^*$ im Gegensatz dazu mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ unter [2+4]-Cycloaddition um (Versuch 104), wobei ein Phenylring des Benzophenons zwei der vier π -Elektronen des formalen Heterodiensystems liefert und somit im Laufe der Reaktion seine Aromatizität verliert. Es entsteht gemäß Gleichung (45) das gelbe, leicht oxidationsempfindliche Diels-Alder-Produkt. Diese Art von [2+4]-Cycloaddition konnte bisher nur bei der Addition von $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$ an 3,4,5-(MeO)₃C₆H₂COCl beobachtet werden^[138], wobei es allerdings nicht gelang, vom Produkt eine Röntgenstrukturanalyse anzufertigen.



Aus Benzol wurden gelbe Stäbchen des mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ gewonnenen Diels-Alder-Addukts von $\text{R}^*\text{PhSi}=\text{SiPhR}^*$ (monoklin, Raumgruppe P21/c) erhalten, wobei pro Formeleinheit noch ein Molekül Ph_2CO im Kristall eingebunden ist. Die Molekülstruktur zeigt Abb. 53, das Raum-

erfüllungsmodell Abb. 54, Informationen über die wichtigsten Bindungslängen und -winkel gibt Tabelle 15. Kristallographische Daten sind in Tabelle 27 bis Tabelle 31 im Anhang aufgeführt.

In diesem Diels-Alder-Addukt ist der zentrale, bisher als Strukturfragment unbekanntes Heteroatomsechseck nicht planar, vielmehr ist die Ebene O(1)-C(1)-C(2)-C(3) gegenüber jener mit den Atomen O-Si(1)-Si(2)-C(3) um 42.0° abgewinkelt. Die Flächen der beiden Si-gebundenen Phenylgruppen sind fast parallel zueinander angeordnet (5.2°). Der C-Si-Si-C-Torsionswinkel beträgt 121.4° , der Si-Si-Si-Si-Torsionswinkel 146.6° , der C-C-C-Winkel der Ph-Gruppe 110.2° . Die R*-Si-Bindungen (247.7 bzw. 250.0 pm) bzw. die Si-Si-Bindung (242.6 pm) sind verlängert. Im Einklang mit der Valenzstrichformel (Lokalisierung der Doppelbindungen durch Aufhebung der Aromatizität eines Phenylrings) sind die C-C-Abstände im Si-substituierten Phenylring stark unterschiedlich (ca. 133 pm bzw. ca. 147 pm, analog der Valenzstrichformel in Gleichung (45)).

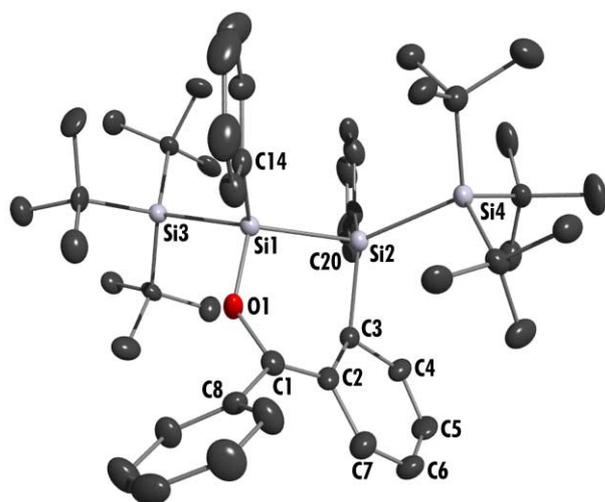


Abb. 53. Struktur des [2+4]-Cycloaddukts von R*PhSi=SiPhR* mit Benzophenon im Kristall und verwendete Atomnumerierung (ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 25%; H-Atome unberücksichtigt; Benzophenonmolekül nicht abgebildet; Operator: K. Polborn).

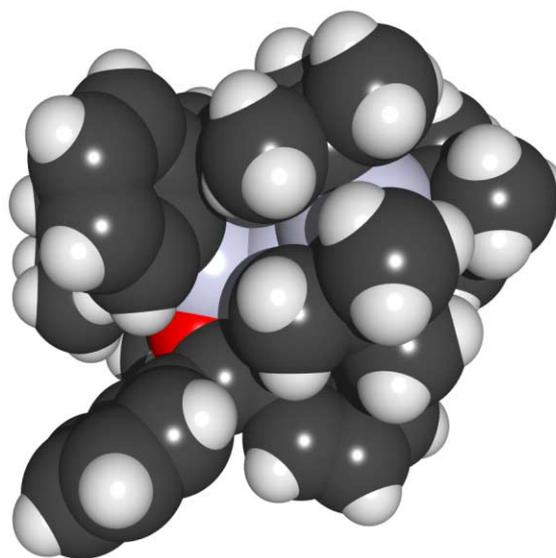


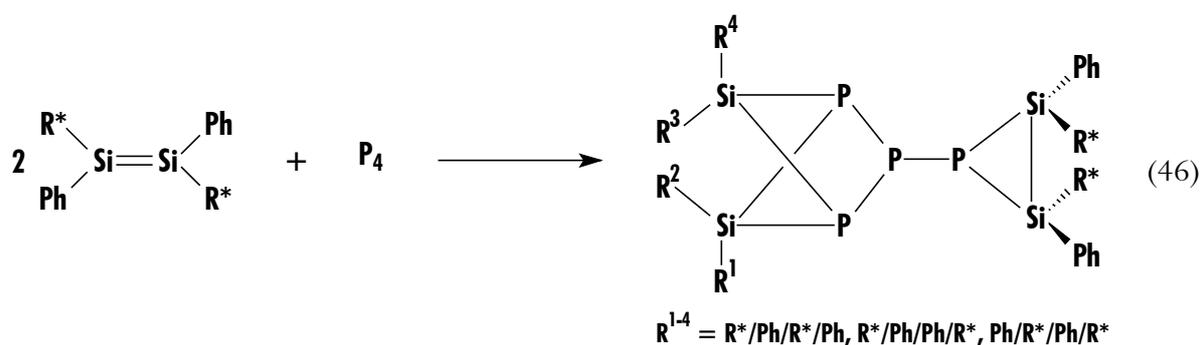
Abb. 54. Raumerfüllungsmodell des [2+4]-Cycloaddukts mit Benzophenon.

Tabelle 15. Wichtige Bindungslängen und -winkel des Benzophenonaddukts des Disilens R*PhSi=SiPhR*.

Atomabstände	[pm]	Bindungswinkel	[°]	Torsionswinkel	[°]
Si(3)-Si(1)	247.7(4)	Si(4)-Si(2)-C(3)	116.2(3)	Si(4)-Si(2)-Si(1)-Si(3)	146.6(2)
Si(1)-Si(2)	242.6(4)	Si(4)-Si(2)-C(20)	109.3(3)	C(20)-Si(2)-Si(1)-C(14)	121.4(5)
Si(2)-Si(4)	250.0(4)	Si(4)-Si(2)-Si(1)	125.4(2)	Si(4)-Si(2)-Si(1)-C(14)	6.0(4)
Si(1)-C(14)	188.9(10)	C(20)-Si(2)-C(3)	106.0(5)	Si(3)-Si(1)-Si(2)-C(20)	19.1(4)
Si(2)-C(20)	192.2(11)	C(20)-Si(2)-Si(1)	104.8(3)	O(1)-Si(1)-Si(2)-C(3)	19.3(4)
Si(2)-C(3)	197.7(10)	Si(3)-Si(1)-C(14)	109.2(3)	Si(1)-Si(2)-C(3)-C(2)	53.6(7)
C(3)-C(2)	151.1(14)	Si(3)-Si(1)-Si(2)	129.3(2)	Si(2)-C(3)-C(2)-C(1)	52.4(12)
C(2)-C(1)	132.8(14)	Si(3)-Si(1)-O(1)	97.2(3)	C(3)-C(2)-C(1)-O(1)	2.4(15)
C(1)-C(8)	150(2)	C(14)-Si(1)-O(1)	106.5(4)	C(2)-C(1)-O(1)-Si(1)	48.7(14)
C(1)-O(1)	139.6(12)	C(14)-Si(1)-Si(2)	111.2(3)	C(1)-O(1)-Si(1)-Si(2)	26.8(9)
O(1)-Si(1)	166.3(7)	Si(2)-C(3)-C(2)	115.7(7)	C(3)-C(2)-C(1)-C(8)	177.4(10)
C(3)-C(4)	150.5(14)	C(3)-C(2)-C(1)	123.2(9)	Si(1)-O(1)-C(1)-C(8)	135.2(8)
C(4)-C(5)	133(2)	C(2)-C(1)-O(1)	121.0(9)	Si(2)-Si(1)-O(1)-C(1)	26.8(9)
C(5)-C(6)	139(2)	C(1)-O(1)-Si(1)	133.6(6)	Si(1)-Si(2)-C(3)-C(2)	53.6(7)
C(6)-C(7)	133(2)	C(2)-C(1)-C(8)	130.8(10)	C(4)-C(3)-C(2)-C(7)	2.2(13)
C(7)-C(2)	145(2)	C(8)-C(1)-O(1)	108.0(9)	Si(3)-Si(1)-O(1)-C(1)	158.8(9)
Si(3)-C(26)	197.0(10)	Si(2)-C(3)-C(4)	116.0(7)	Si(4)-Si(2)-C(3)-C(2)	78.6(8)
Si-CMe ₃ (∅)	195.1	C(4)-C(3)-C(2)	112.9(9)	Si(4)-Si(2)-C(3)-C(4)	57.1(8)
		C(3)-C(2)-C(7)	118.1(10)	Si(4)-Si(2)-Si(1)-O(1)	105.9(3)
		C(7)-C(2)-C(1)	118.3(11)	Si(3)-Si(1)-Si(2)-C(3)	88.2(3)
		Si(2)-Si(1)-O(1)	99.5(3)	O(1)-C(1)-C(8)-C(13)	58.2(13)
		Si(1)-Si(2)-C(3)	92.7(3)	C(2)-C(1)-C(8)-C(9)	62.3(17)
		C(26)-Si(3)-C(30)	111.7(4)		
		Me ₃ C-Si(3)-CMe ₃ (∅)	110.2		

5.3.9 Umsetzung mit P₄

Die Umsetzung von weißem Phosphor mit zwei Äquivalenten R*PhSi=SiPhR* bei Raumtemperatur führt gemäß Gleichung (46) zu einer farblosen, leicht oxidationsempfindlichen Verbindung mit einem Si₄P₄-Grundgerüst, in welchem ein P-Atom von drei anderen P-Atomen umgeben ist, ein endständiges P-Atom eine Si-Si-Gruppe trägt und zwei endständige P-Atome mit zwei R*PhSi-Gruppen überbrückt sind (Versuch 107). Von der asbestartigen Substanz ließen sich bisher keine Einkristalle isolieren.



Die Verbindungsstruktur folgt aus ³¹P-COSY-Spektren und Spektrensimulationen. Prinzipiell sind vier Enantiomere möglich (*endo-endo*, *endo-exo*, *exo-endo*, *exo-exo*), wobei das Enantiomer, bei dem die sperrigen Supersilylgruppen benachbart sind ($\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^*$, *endo-endo*), aus sterischen Gründen nicht auftreten sollte (vgl. Abb. 55). R. West^[139] kommt bei der Umsetzung von *trans*-(*t*Bu)MesSi=SiMes(*t*Bu) mit P₄ zu einem ähnlichen Ergebnis, wobei er die Bildung von nur zwei Enantiomeren beobachten kann.

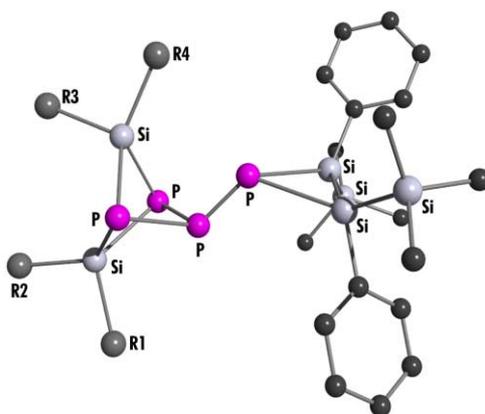
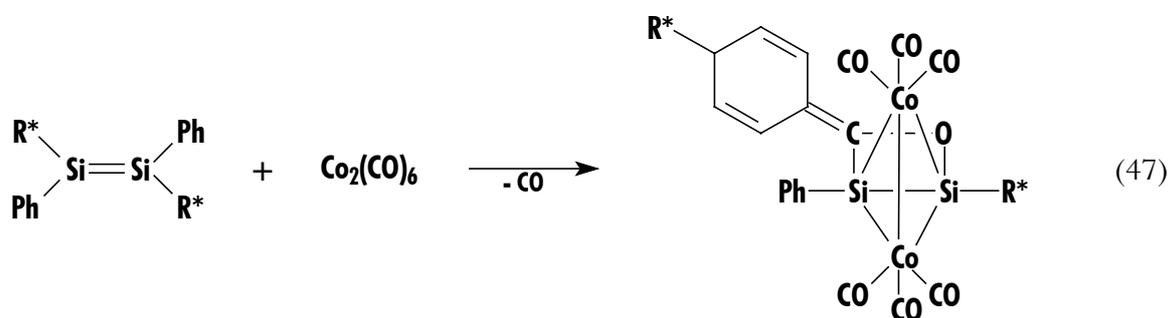


Abb. 55. Molekülgestalt des Phosphoraddukts (laut einfacher Kraftfeldrechnung, Me-Gruppen bzw. H an Ph unberücksichtigt), R(1-4) = Ph, R*.

5.3.10 Umsetzung mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Reaktionen von Disilenen mit Übergangsmetallkomplexen sind bisher kaum untersucht worden, da die sperrigen Schutzgruppen, die für die kinetische Stabilisierung von Disilenen erforderlich sind, fast immer eine Reaktion verhindern^[140]. Demgemäß konnten bisher nur wenige, ausschließlich einkernige Metallkomplexe der Disilene gewonnen werden, wie z.B. $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-Mes}_4\text{Si}_2)]^{[141]}$, wenige Wolfram- und Molybden-Komplexe^{[142], [143], [144]} sowie Quecksilber-^[145] und Platin-Komplexe^[146].

Es lag daher nahe, die Reaktivität des Disilens $\text{R}^*\text{PhSi}=\text{SiPhR}^*$ mit Metallkomplexen zu untersuchen. Gibt man zu $\text{R}^*\text{PhSi}=\text{SiPhR}^*$ eine äquimolare Menge an $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Benzol (Versuch 108), so beobachtet man unter Braunverfärbung der Lösung eine spontane Gasentwicklung (CO) und gemäß Gleichung (47) quantitative Bildung einer neuen Verbindung, bei der es sich überraschenderweise nicht um das Addukt beider Edukte (vgl. Reaktion mit Ethinen^[147]) handelt, sondern um einen Komplex zwischen einem $(\text{OC})_3\text{Co}-\text{Co}(\text{CO})_3$ -Fragment und einem Disilen, das aus $\text{R}^*\text{PhSi}=\text{SiPhR}^*$ formal durch CO-Aufnahme entstanden sein könnte.



Aus Benzol konnten gelbbraune Nadeln (monoklin, Raumgruppe $\text{P}2(1)/n$, 1 Benzolmolekül pro Formeleinheit) des Kobaltkomplexes erhalten werden. Die Molekülstruktur zeigt Abb. 56, das Raumerfüllungsmodell Abb. 57, Teilansichten Abb. 58 und Abb. 59 sowie ausgesuchte Bindungslängen und -winkel Tabelle 16. Kristallographische Daten sind Tabelle 27 bis Tabelle 31 im Anhang zu entnehmen.

Mit diesem Kobaltkomplex gelang es erstmals, einen zweikernigen Übergangsmetallkomplex, hergestellt aus einem Disilen und einem Metallcarbonyl, strukturell zu klären. Zentrales Element ist ein verzerrtes Tetraeder aus zwei Co- und zwei Si-Atomen, wobei letztere wiederum über ein C-O-Fragment 1,2-verbrückt sind (vgl. Abb. 59) und zudem einen Supersilylrest bzw. einen Phenylrest tragen, während die Co-Atome, die wie die Si-Atome untereinander verbunden sind, sich durch jeweils drei Carbonylliganden elektronisch absättigen (vgl. Abb. 58). Am Kohlenstoffatom des Si-Si-

verbrückenden C-O-Fragments ist ein Cyclohexa-(2,5)-dienyliden gebunden (wohl aus einer ehemaligen Si-gebundenen Phenylgruppe gebildet). Es trägt seinerseits in p-Stellung den am Si abgespaltenen Supersilylsubstituenten. Der Si-gebundene Ph-Ring steht zu dem nicht mehr aromatischen Kohlenstoffsechsring unter einem Winkel von 107° und zu dem praktisch planaren Si-Si-O-C-Vierring in einem Winkel von 17° . Hingegen spannen die beiden zueinander orthogonalen Ebenen Si-Si-Co zum Heteroatomvierring einen Winkel von 138° bzw. 132° auf. Der Winkel, der zwischen den beiden Ebenen Co-Co-Si liegt, beträgt 92° . Entsprechend ihrer sp^2 -Hybridisierung sind die Atome C(19), C(25) und C(26) planar (Winkelsummen: 360° , 359° und 360°). Läßt man die Co-Substituenten außer Betracht, so ist Si(3) mit einer Winkelsumme von 360° praktisch planar, während bei Si(2) die Winkelsumme nur 336° beträgt. Seiner sp^3 -Hybridisierung gemäß ist C(29) nicht planar, so daß der Supersilylsubstituent zur Ebene des Kohlenstoffsechsrings um 52° abgelenkt ist. Die Aufhebung des aromatischen Charakters innerhalb dieses Rings analog der Valenzstrichformel (vgl. Gl. (47)) kommt auch in den unterschiedlichen Längen der C-C-Atomabstände zum Ausdruck (C(25)-C(26) = 135.9, C(27)-C(28) = 133.0 und C(30)-C(31) = 133.7 pm), (C(26)-C(27) = 146.0, C(28)-C(29) = 148.4, C(29)-C(30) = 149.8 und C(26)-C(31) = 146.2 pm). Mit 168.9 pm ist die Bindungslänge Si(2)-O(7) um ca. 8 pm kürzer als dies normalerweise zu erwarten wäre. Die Atomabstände Si-Co entsprechen (im Durchschnitt 231 pm) denen, die sich aus den Kovalenz- / Metallradien der beiden Atome ergeben (Si (117 pm) + Co (125 pm) = 232 pm), der Co-Co-Abstand ist gegenüber dem im Metall (251 pm) mit 263 pm leicht aufgeweitet. Der Abstand Co-CO liegt gemittelt bei 178 pm, der von C=O bei 115 pm. Naturgemäß ist die Bindung $t\text{Bu}_3\text{Si-Si}(2)$ (242.4 pm) aufgrund des hohen Raumbedarfs der Supersilylgruppe vergleichsweise lang, was auch für die Bindung zwischen $t\text{Bu}_3\text{Si}$ und C(29) gilt (196.5 pm statt 188 pm). Die Bindungslänge der beiden fünffach koordinierten Si-Atome, deren Koordinationsgeometrie durch die räumliche Anordnung der Substituenten erheblich von der einer trigonalen Bipyramide abweicht, ist mit 273.3 pm sogar um 4.7 pm länger als bei $t\text{Bu}_3\text{Si-Si}t\text{Bu}_3$, der Verbindung mit dem bisher längsten Si-Si-Abstand eines Disilans (vgl. Kapitel 1), bewegt sich aber im Rahmen ähnlicher, auf anderem Wege hergestellter Co-Si-Cluster^[148].

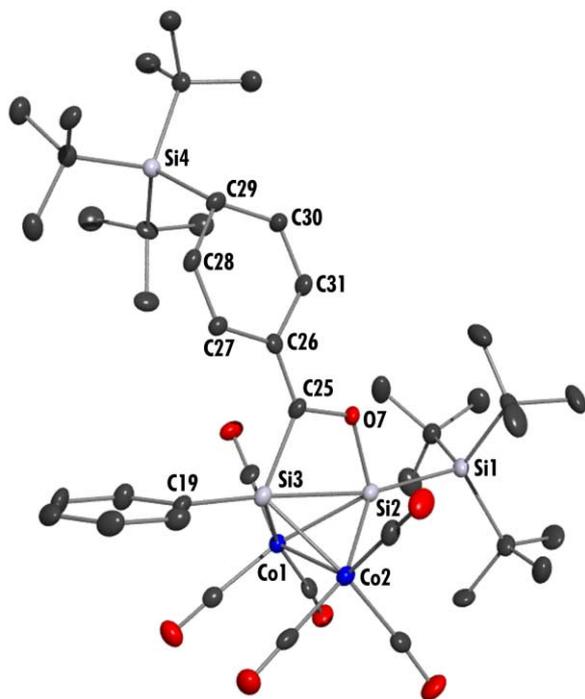


Abb. 56. Struktur des Cobaltclusters im Kristall und verwendete Atomnummerierung (ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 25%; H-Atome unberücksichtigt; Benzolmolekül nicht abgebildet; Operator: M. Warchhold).

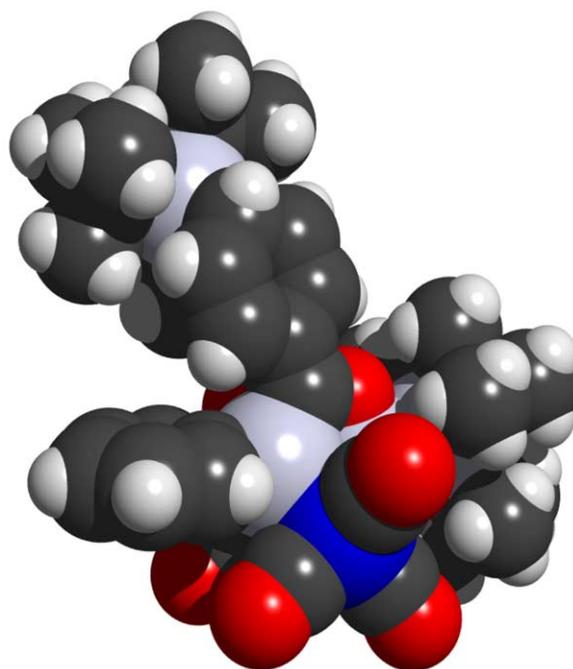


Abb. 57. Raumerfüllungsmodell des Cobaltclusters.

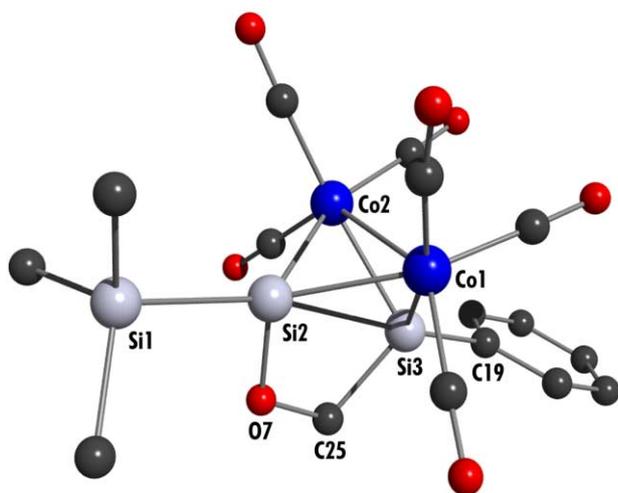


Abb. 58. Zentrales Strukturfragment des Cobaltclusters, Me-Gruppen, H an Ph und Substituent an C(25) unberücksichtigt.

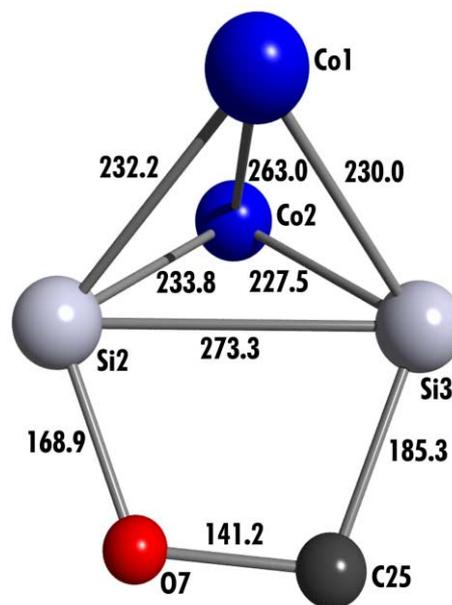


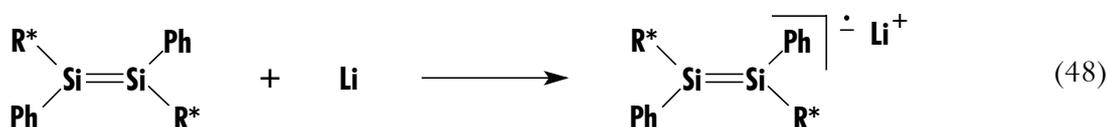
Abb. 59. Struktur des überbrückten zentralen Tetraeders ohne Substituenten und Liganden sowie Bindungslängen (in pm).

Tabelle 16. Wichtige Bindungslängen und -winkel des Kobaltcarbonylkomplexes des Disilens R*PhSi=SiPhR*.

Atomabstände	[pm]	Bindungswinkel	[°]	Bindungs-/Torsions- und Flächenwinkel	[°]
Si(1)-Si(2)	242.4(3)	Si(1)-Si(2)-Co(1)	136.16(10)	Co(1)-Si(2)-Si(3)	53.39(6)
Si(2)-Si(3)	273.3(3)	Si(1)-Si(2)-Co(2)	133.43(8)	Co(1)-Si(3)-Si(2)	54.11(6)
Si(2)-Co(1)	232.2(2)	Si(1)-Si(2)-Si(3)	167.99(10)	Co(1)-C-O(∅)	176.6
Si(2)-Co(2)	233.8(2)	Si(1)-Si(2)-O(7)	99.66(16)	Co(2)-C-O(∅)	176.9
Si(3)-Co(1)	230.0(2)	Si(2)-O(7)-C(25)	116.9(4)	Me ₃ C-Si(1)-CMe ₃ (∅)	112.1
Si(3)-Co(2)	227.5(2)	Si(2)-Si(3)-C(25)	67.4(2)	Me ₃ C-Si(4)-CMe ₃ (∅)	112.2
Co(1)-Co(2)	263.0(1)	Si(2)-Si(3)-C(19)	176.5(2)		
Si(2)-O(7)	168.9(4)	Si(2)-Co(2)-Si(3)	72.65(7)	Torsionswinkel	
Si(3)-C(25)	185.3(6)	Si(2)-Co(2)-Co(1)	55.93(5)	Si(1)-Si(2)-Si(3)-C(19)	174.8
Si(3)-C(19)	187.5(6)	O(7)-C(25)-Si(3)	107.1(4)	Si(3)-C(25)-O(7)-Si(2)	0.3
O(7)-C(25)	141.2(7)	Si(2)-Si(3)-Co(2)	54.74(6)	O(7)-C(25)-C(26)-C(31)	4.1
C(25)-C(26)	135.9(8)	Co(1)-Si(3)-C(25)	105.8(2)	C(27)-C(28)-C(29)-Si(4)	119.3
C(26)-C(27)	146.0(8)	Co(1)-Si(3)-Co(2)	70.17(6)	Si(2)-Si(3)-C(25)-O(7)	0.2
C(27)-C(28)	133.0(7)	Co(1)-Co(2)-Si(3)	54.36(5)	C(25)-O(7)-Si(2)-Si(3)	0.2
C(28)-C(29)	148.4(8)	Co(2)-Si(3)-C(25)	109.9(2)	C(31)-C(30)-C(29)-Si(4)	120.8
C(29)-C(30)	149.8(8)	Co(1)-Si(3)-C(19)	123.2(2)	C(19)-Si(3)-C(25)-C(26)	11.6
C(30)-C(31)	133.7(8)	Si(3)-Co(1)-Si(2)	72.50(7)	Si(1)-Si(2)-O(7)-C(25)	176.9
C(29)-Si(4)	196.5(6)	Si(3)-C(25)-C(26)	133.9(5)	C(19)-Si(3)-C(25)-O(7)	179.3
Co(1)-CO(∅)	177.3	O(7)-C(25)-C(26)	118.0(6)		
Co(2)-CO(∅)	178.8	C(28)-C(29)-Si(4)	114.8(4)	Flächenwinkel	
Co(1)C-O(∅)	115.0	C(30)-C(29)-Si(4)	114.3(4)	C(25)-O(7)-Si(2)-Si(3) / Si(2)-Si(3)-Co(1)	48.3
Co(2)C-O(∅)	114.4	O(7)-Si(2)-Co(1)	106.25(15)	C(25)-O(7)-Si(2)-Si(3) / Si(2)-Si(3)-Co(2)	48.1
Si(1)-CMe ₃ (∅)	193.9	O(7)-Si(2)-Co(1)	106.25(15)	Si(2)-Si(3)-Co(1) / Si(2)-Si(3)-Co(2)	89.9
Si(4)-CMe ₃ (∅)	195.0	Co(1)-Si(2)-Co(2)	68.72(6)	Co(1)-Co(2)-Si(1) / Co(1)-Co(2)-Si(2)	92.1
		O(7)-Si(2)-Si(3)	68.67(15)	Si(3)-Co(2)-Si(2) / Si(3)-Co(2)-Co(1)	120.6
		Si(3)-Si(2)-Co(2)	52.61(6)	Co(1)-Si(2)-Co(2) / Co(1)-Si(2)-Si(3)	121.5
		C(25)-Si(3)-C(19)	116.0(3)	Co(1)-Si(3)-Co(2) / Co(1)-Si(3)-Si(2)	60.2
		C(19)-Si(3)-Co(2)	123.0(2)	Co(2)-Si(2)-Co(1) / Co(2)-Si(2)-Si(3)	59.5
		Si(2)-Co(2)-Co(1)	55.34(5)	Ph / C(25)-O(7)-Si(2)-Si(3)	90.1
		O(7)-Si(2)-Co(2)	109.4(2)		

5.3.11 Reduktionen

Enthalogeniert man 1,1-Dihalogenasilane und 1,2-Dihalogendisilane mit Alkalimetallen, um auf diesem Wege zu Disilenen zu gelangen, so können diese meist nur durch Additionsprodukte nachgewiesen werden, da sich intermediär gebildete Disilene mit überschüssigem Alkalimetall zu relativ langlebigen Disilen-Radikalanionen weiter umsetzen^{[149], [150]}. Dementsprechend reagiert das durch Enthalogenierung von R*PhSiBrCl bzw. (R*PhSiBr)₂^[151] mit Alkalimetallen intermediär gewonnene R*PhSi=SiPhR* (vgl. Kapitel 2) bzw. auch isoliertes R*PhSi=SiPhR* mit zugegebenem Li oder Na in THF zum Disilenradikalanion [R*PhSi=SiPhR*]^{•-} (vgl. Gl. (48)), das sich mit einer Halbwertszeit von ca. fünf Stunden vollständig zersetzt (Versuch 106).



Betrachtet man das ESR-Spektrum (s. Abb. 60) des Radikalanions, so ist bei 2.0072 g ein Hauptsignal zu beobachten, das von zwei Paaren von Satelliten flankiert ist. In Analogie zu den Literaturbefunden^{[150], [36]} sollten die inneren Satelliten mit der kleineren Kopplungskonstante ($a_1 = 0.98$ mT) der Kopplung mit den weiter entfernten ²⁹Si-Atomen der Supersilylgruppe, die äußeren mit $a_2 = 2.76$ mT der Kopplung mit den ungesättigten ²⁹Si-Kernen zuzuordnen sein, wohingegen weitere, intensitätsschwächere Kopplungen zu den ¹³C-Atomen der Phenylgruppen gehören sollten. Für die gleiche Aufenthaltswahrscheinlichkeit des radikalischen Elektrons an beiden inneren Si-Atomen spricht das Intensitätsverhältnis von ca. 100 : 9 (Verhältnis Hauptsignal zu Satelliten), da die natürliche Häufigkeit von ²⁹Si 4.7% beträgt.

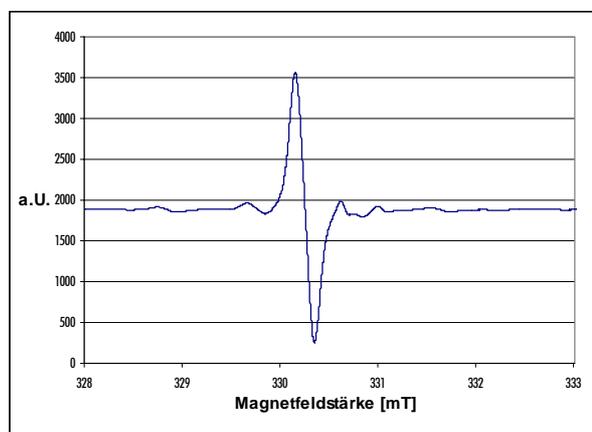


Abb. 60. ESR-Signal von [R*PhSi=SiPhR*]^{•-}.

6 Disupersilylsilane $R^*_2SiX_2$, Disupersilyldisilane $R^*_2XSi-SiX_3$ und Tetrasupersilyltetrasilane $R^*_2XSi-SiX_2-SiX_2-SiXR^*_2$

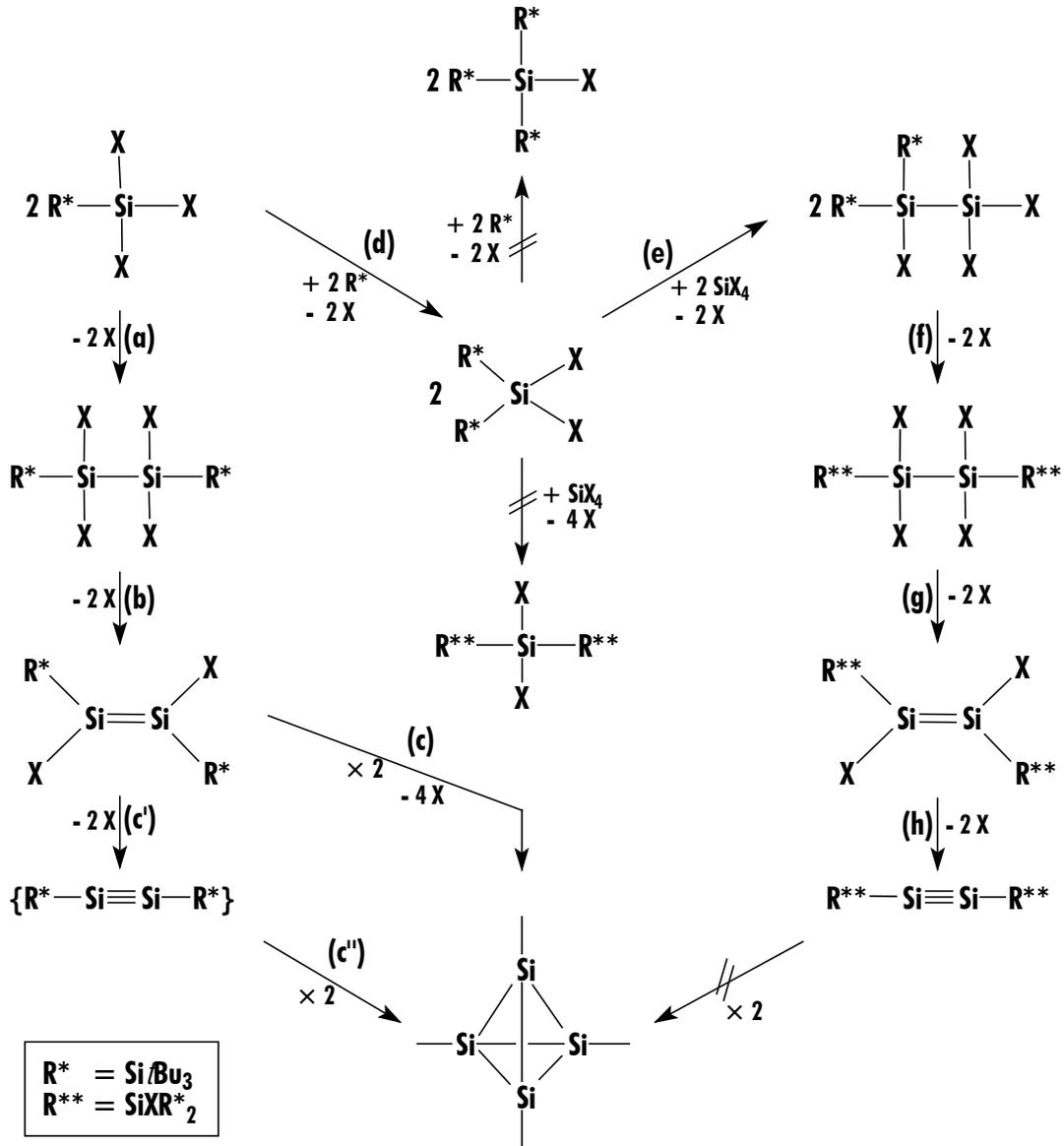
6.1 Einleitung

Wie in den vorausgegangenen Kapiteln beschrieben wurde, führt die Dehalogenierung von Mono-, Di- oder Trihalogensupersilylsilanen R^*SiX_3 ($X = \text{Halogen und H, Me, Ph, } t\text{Bu}$ oder ausschließlich Halogen) mit Natrium (Na) oder Supersilylnatrium NaR^* im Sinne von (Schema 2), Gleichungen (a), (b) und (c) zu Disilanen $R^*X_2Si-SiX_2R^*$, *trans*-Disilenen $R^*XSi=SiXR^*$ oder zum *tetrahedro*-Tetrasilan $R^*_4Si_4$. In analoger Weise lassen sich Di-, Tri- oder Tetrahalogen-1,2-disupersilyldisilane $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ ($X = \text{Halogen und H, Me, Ph}$ oder ausschließlich Halogen) gemäß (b) und (c) zu *trans*-Disilenen $R^*XSi=SiXR^*$, zu *bicylo*-Tetrasilanen $R^*_4Si_4X_2$ ^[55], oder zum *tetrahedro*-Tetrasilan $R^*_4Si_4$ dehalogenieren.

Unter den gebildeten *trans*-1,2-Disupersilyldisilenen $R^*XSi=SiXR^*$ konnte allerdings nur *trans*- $R^*PhSi=SiPhR^*$ in Form wasser- und luftempfindlicher, ab ca. 70°C thermolysierender Kristalle isoliert und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden (vgl. Kapitel 5). In allen anderen Fällen reagieren die Disilene rasch zu Folgeprodukten (u.a. zu Cyclosilanen) weiter. Durch Abfangreaktionen (z.B. mit Diphenylacetylen, DMB oder Anthracen) ließ sich aber jeweils ihre intermediäre Existenz nachweisen (Kapitel 4, Lit.^{[52], [55]}).

Wie in Lit.^[55] aufgezeigt, verwandeln sich die *trans*-Disilene $R^*HalSi=SiHalR^*$ in Anwesenheit von Na, Na/Naphthalin oder NaR^* – selbst bei -78°C – quantitativ gemäß Gleichung (c) (Schema 2) in Tetrasupersilyl-*tetrahedro*-tetrasilan $R^*_4Si_4$. Diesem einheitlichen Umsetzungsverlauf sollte ebenso ein einheitlicher Reaktionsmechanismus zugrunde liegen. Denkbar wäre etwa eine zunächst erfolgende Enthalogenerung gemäß (c') zum Disilin $R^*Si\equiv SiR^*$ mit einer sich anschließenden Moleküldimerisierung gemäß (c'') zum *tetrahedro*-Tetrasilan. Doch ließ sich diese Reaktionshypothese chemisch bisher nicht beweisen. Die außerordentlich hohe Thermostabilität des *tetrahedro*-Tetrasilans^[24] spricht aber dafür, daß dem betreffenden Disilin – sollte es in der Tat gemäß

(c') entstehen – nur eine intermediäre Existenz zukommt. Selbst eine Substitution der H-Atome des labilen Disilins Si_2H_2 ^[57] durch raumerfüllende Supersilylgruppen Si^tBu_3 , erniedrigt somit dessen Oligomerisierungstendenz bei Raumtemperatur und darunter nicht ausreichend genug.



Schema 2. Bildung und Enthalogenerung von Disubstitutedsilanen $R^*_2SiX_2$ und -disilanen $R^*_2XSi-SiX_3$.

Somit werden Disilene $RSi\equiv SiR$ offensichtlich erst mit Substituenten R isolierbar, deren sterische Überladung die der Supersilylgruppe R^* deutlich übertrifft. Zur Gewinnung derartiger Reste wurden im Sinne von Schema 2, (Gleichung (d)) Monosupersilylsilane R^*SiX_3 in 1,1-Disupersilylsilane $R^*_2SiX_2$ ($X = H, Me, Ph, Hal, OR$) verwandelt. Letztere Verbindungen enthalten Silylgruppen $R^*_2XSi \equiv R^{**}$, die anstelle der drei siliciumgebundenen tBu -Gruppen der Supersilylreste tBu_3Si zwei extrem raumerfüllende Supersilylgruppen neben H, Me, Ph oder Hal aufweisen. 1,1,1-Trisupersilylsilane R^*_3SiX sind demgegenüber nicht zugänglich, da „Megasilylgruppen“ R^*_3SiX mit drei siliciumgebundenen R^* -Resten – auch als Kationen $R^*_3Si^+$ – nicht existieren können (der Kegelwinkel einer Supersilylgruppe beträgt ca. 130° , sofern diese an ein Element der 2. Achterperiode gebunden ist^[48]).

Silylgruppen SiX_3 , die weniger Raum beanspruchen als Supersilylgruppen $Si tBu_3$, lassen sich jedoch zusammen mit zwei Supersilylgruppen an ein Si-Atom binden. Demgemäß konnten – wie nachfolgend dargelegt wird – im Sinne von Schema 2, (Gleichung (e)) die erwähnten Disupersilylsilane $R^*_2SiX_2$ in die mit den 1,2-Disupersilyldisilanen $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ isomeren 1,1-Disupersilyldisilane $R^*_2XSi-SiX_3$ ($X = H, Me, Ph, Hal$) umgewandelt werden, welche ihrerseits gemäß Schema 2, (Gleichung (f)) in 1,1,4,4-Tetrasupersilyltetrasilane $R^*_2XSi-SiX_2-SiX_2-SiXR^*_2$ überführt werden können. Erfolglos blieben bisher Versuche zur Überführung der Disupersilylsilane in 1,1,3,3-Tetrasupersilyltrisilane $R^*_2XSi-SiX_2-SiXR^*_2$, deren R^*_2XSi -Gruppen nur durch eine SiX_2 -Gruppe – anstelle der zwei SiX_2 -Gruppen in den Tetrasilanen – voneinander getrennt sind (die Existenz von 1,1,2,2-Tetrasupersilyldisilanen $R^*_2XSi-SiXR^*_2$ ist aus räumlichen Gründen naturgemäß auszuschließen).

Nachfolgend soll nun zunächst auf die Synthesen, dann auf die Charakterisierung und anschließend auf die Strukturen der Disupersilylsilane $R^*_2SiX_2$, Disupersilyldisilane $R^*_2XSi-SiX_3$ und Tetrasupersilyltetrasilane $R^*_2XSi-SiX_2-SiX_2-SiXR^*_2$ eingegangen werden, von deren Enthologenierung auf den Wegen (g) und (h) (Schema 2) man sich einen Zugang zu Disilenen $R^{**}XSi=SiXR^{**}$ und zu den erwünschten Disilenen $R^{**}Si\equiv SiR^{**}$ erhoffte.

6.2 Synthesen

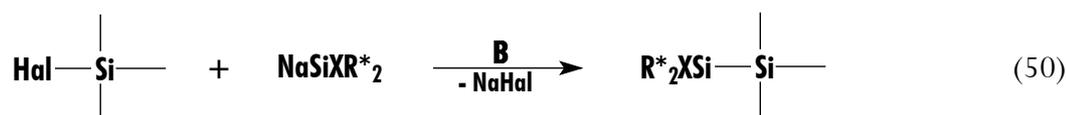
Die oben erwähnten Verbindungen lassen sich analog der Monosupersilylsilane nach zwei Methoden synthetisieren: Durch **Verbindungsaufbau** (Knüpfung von Si-Si-Bindungen) und durch Verbindungsumwandlung (Ersatz von X durch einen anderen Substituenten X').

Durch Verbindungsaufbau entstehen die Disupersilylsilane $R^*_2SiX_2$ in vielen Fällen einfach gemäß Gleichung (49) im Zuge der Einwirkung von Natriumsupersilanid NaR^* auf Halogensupersilylsilane in organischen Medien wie z.B. THF, Benzol oder Pentan (Knüpfung einer $tBu_3Si-SiX_3$ -Bindung):



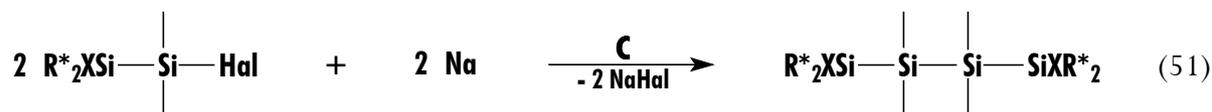
Allerdings hemmen – wie bereits in den vorigen Kapiteln angedeutet – abnehmende Elektronegativität des zu substituierenden Halogens und zunehmende Sperrigkeit der übrigen siliciumgebundenen Substituenten die Supersilanidierung. Demgemäß läßt sich zwar R^*SiF_3 in $R^*_2SiF_2$, aber nicht R^*SiCl_3 oder R^*SiBr_3 in $R^*_2SiCl_2$ oder $R^*_2SiBr_2$ überführen. Auch verwandelt sich $R^*RHSiCl$ im Falle $R = H$ glatt, im Falle $R = Me$ nur noch zum Teil und im Falle $R = Ph$ nicht mehr gemäß Gleichung (49) in R^*_2RSiH ($R^*MeHSiCl$ reagiert mit NaR^* bereits zum Teil zu $R^*MeHSi-SiHMeR^*$, während $R^*PhHSiCl$ bereits vollständig zu $R^*PhClSi-SiHPhR^*$ abreagiert (vgl. Kapitel 2)).

Ähnlich wie Disupersilylsilane $R^*_2SiX_2$ lassen sich 1,1-Disupersilyldisilane $R^*_2XSi-SiX_3$ gemäß Gleichung (50) durch Einwirkung von Disupersilylsilaniden $NaSiXR^*_2$ (X z.B. H, Me) auf Halogensilane $HalSiX_3$ (X = H, Hal) in organischen Medien „aufbauen“ (Knüpfung einer $R^*_2XSi-SiX_3$ -Bindung):

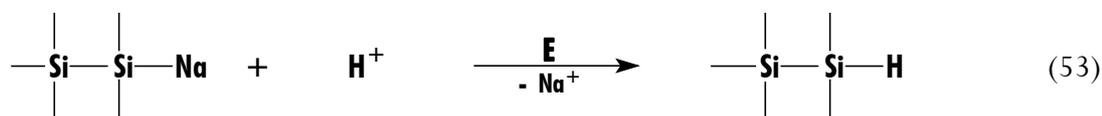
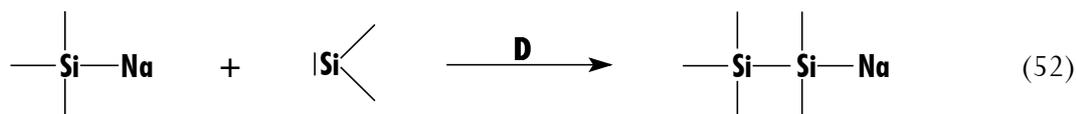


Beispielsweise reagieren $NaSiHR^*_2$ oder $NaSiMeR^*_2$ mit SiF_4 oder SiH_2Cl_2 zu $R^*_2HSi-SiF_3$, $R^*_2HSi-SiH_2Cl$ und $R^*_2MeSi-SiH_2Cl$ (jedoch erfolgt im Gegensatz zur Supersilylgruppe aus sterischen Gründen keine Zweitsubstitution des gebildeten Halogensilans). Analog der Reaktion von R^*Na erfolgt keine Substitution bei deren Reaktion mit Si_2Cl_6 (Versuch 168), aber auch keine bei der Umsetzung mit $SiCl_4$ (Versuch 129) bzw. mit $PhSiCl_2H$ (Versuch 130).

Schließlich kann das 1,1,4,4-Tetrasupersilyltetrasilan $R^*_2XSi-SiX_2-SiX_2-SiXR^*_2$ ($X = H$) gemäß Gleichung (51) durch Enthalogenerung von $R^*_2HSi-SiH_2Cl$ mit Natrium in Heptan oder Benzol gewonnen werden (Knüpfung einer $R^*_2HSiSiH_2-SiH_2SiHR^*_2$ -Bindung). Eine entsprechende Synthese von $R^*_2MeSi-SiH_2-SiH_2-SiMeR^*_2$ aus $R^*_2MeSi-SiH_2Cl$ läßt sich bisher nicht verifizieren (Versuche 116 und 117).

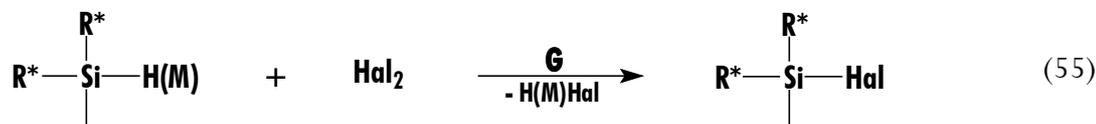
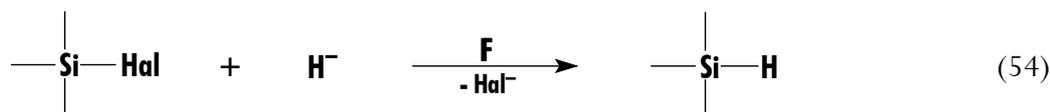


Eine weitere Methode zum Aufbau von Verbindungen des Typs $R^*_2SiX_2$ (und wohl auch $R^*_2XSi-SiX_3$ sowie $(R^*_2XSi-SiX_2)_2$) besteht schließlich in der Insertion intermediär erzeugter Silylene in die Si-Na-Bindung eines Silanids gemäß Gleichung (52) mit anschließender Protolyse des Insertionsprodukts (eines Natriumsilanids) im Sinne der Gleichung (53) (Knüpfung von $tBu_3Si-SiX_3$ - und wohl auch $R^*_2XSi-SiX_3$ sowie $R^*_2XSiSiX_2-SiX_2SiXR^*_2$ -Bindungen).



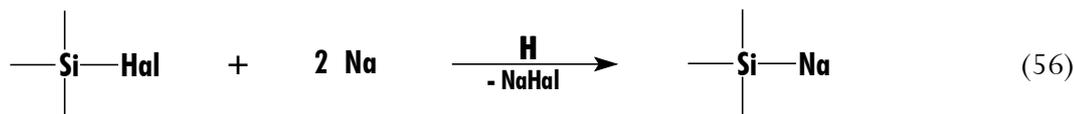
Beispielsweise konnte das nach Gleichung (49) nicht zugängliche Phenyldisupersilylsilan R^*_2PhSiH auf diese Weise durch Zugabe von $R^*PhSiHCl$ zu einer THF-Lösung von überschüssigem Supersilylnatrium, welches aus dem Edukt gemäß $R^*PhSiHCl + NaR^* \rightarrow R^*PhSi + R^*H + NaCl$ das Silylen R^*PhSi in Freiheit zu setzen vermag (vgl. Kapitel 2), gewonnen werden ($R^*Na + R^*PhSi \rightarrow R^*_2PhSiNa \rightarrow R^*_2PhSiH$).

Besteht keine Möglichkeit der Synthese der Silane $R^*_2SiX_2$, $R^*_2XSi-SiX_3$ und $(R^*_2XSi-SiX_2)_2$ durch Verbindungsaufbau, so müssen die betreffenden disupersilylierten Silane durch **Verbindungsumwandlung**, d.h. durch Austausch von X gegen andere Substituenten X', synthetisiert werden. Sehr leicht lassen sich etwa SiHal-Gruppen gemäß Gleichung (54) in SiH-Gruppen und SiH- bzw. SiM-Gruppen ($M = \text{Alkalimetall}$) gemäß Gleichung (55) in SiHal-Gruppen umwandeln (Hydrierung z.B. mit $LiAlH_4$ im ersten, Halogenierung z.B. mit Hal_2 , PCl_5 , $GaCl_3$ im zweiten Fall):



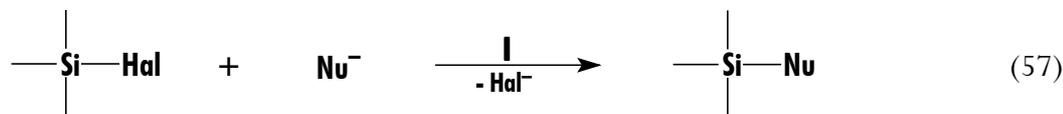
So wird R*₂RSi–SiH₂Cl (R = H, Me) von LiAlH₄ glatt zu R*₂RSi–SiH₃ hydriert und R*₂SiH₂, R*₂MeSiH bzw. R*₂RSi–SiH₃ und R*₂SiH–SiH₂–SiH₂–SiHR*₂ zu R*₂SiHal₂ (Hal = Cl, Br, I), R*₂MeSiHal (Hal = Cl, Br; eine weitergehende Bromierung führt zu R*Br und R*MeSiBr₂ (Versuch 136)) bzw. zu R*₂MeSi–SiH_{3-n}Br_n, R*₂MeSi–SiBr₂Cl und zu R*₂HSi–SiHCl–SiH₂–SiHR*₂, (R*₂HSi–SiHCl)₂, (R*₂HSi–SiHBr)₂, (R*₂ClSi–SiHCl)₂ und (R*₂ClSi–SiHBr)₂ halogeniert. Bei beiden letzteren Verbindungen ist – wohl aus sterischen Gründen (s. Kapitel 6.4) – eine weitergehende Halogenierung nicht möglich; vielmehr erfolgt in Anwesenheit weiteren Halogens bereits Zersetzung (Versuch 140).

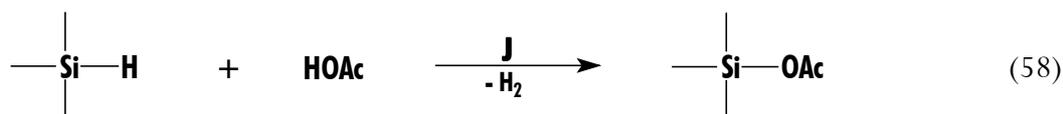
Der Ersatz nur eines Hal- bzw. H-Atoms in R*₂SiHal₂, R*₂SiH₂, R*₂MeSi–SiH₂Cl, (R*₂HSi–SiH₂)₂ gegen ein H- bzw. Hal-Atom bereitet auf den Wegen (54) bzw. (55) häufig Schwierigkeiten (Ausnahme: Iodierung und Sulfonierung von R*₂SiH₂). Hierzu führt man Dihalogensilane zunächst in α-Halogensilanide (auch als Silylenoide bezeichnet, vgl. Kapitel 7, Gl. (56)) über, welche dann im Sinne von Gleichung (53) protoniert werden.



Auf diese Weise ist etwa R*₂SiHal₂ (Hal = F, Br) in R*₂HSiHal zu verwandeln. Natürlich läßt sich das Silanid mit Halogenierungsmitteln (z.B. GaCl₃) wieder in ein Halogensilan zurücküberführen (analog Verfahren **H** und **G**) (z.B. R*₂HSiBr → R*₂HSiNa → R*₂HSiCl).

Verwandt mit dem Verfahren **F** und **G** sind die im Sinne der Gleichungen (57) bzw. (58) erfolgenden nucleophilen Substitutionen von Hal[–] gegen andere Anionen Nu[–] und von H[–] gegen Anionen OAc[–] starker Säuren HOAc:





Beispielsweise reagieren die Disupersilylsilane $R^*_2MeSiBr$ bzw. R^*_2HSiBr mit dem Nucleophil F^- (aus KHF_2) unter Bildung von R^*_2MeSiF bzw. R^*_2HSiF und die Disupersilylsilane $R^*_2SiH_2$ sowie R^*_2MeSiH mit der Trifluormethansulfonsäure $CF_3SO_3H = TfOH$ unter Bildung von $R^*_2HSi(OTf)$ (quantitative Reaktion bei Stöchiometrie 1 : 1), $R^*_2Si(OTf)_2$ sowie $R^*_2MeSi(OTf)$. Die Tosylatverbindungen lassen sich ihrerseits im Sinne der Gleichung (57) zu $R^*_2HSi(OH)$ und $R^*_2Si(OH)_2$ hydrolysieren. Eine nucleophile Substitution von $R^*_2SiBr_2$ wie z.B. mit $MeLi$ gelingt hingegen nicht (Versuch 137).

Die gewonnenen Disupersilylsilane $R^*_2SiX_2$, Disupersilyldisilane $R^*_2XSi-SiX_3$ und Tetrasupersilyltetrasilane $(R^*_2HSi-SiH_2)_2$ sind in Tabelle 17 zusammen mit den genutzten Syntheseverfahren (A - J) und den jeweiligen Versuchsnummern des Exp. Teils aufgeführt.

6.3 Charakterisierung

Einige Kenndaten der Disupersilylsilane $R^*_2SiX_2$, Disupersilyldisilane $R^*_2SiX-SiX_3$ und Tetrasupersilyltetrasilane $R^*_2XSi-SiX_2-SiX_2-SiXR^*_2$ sind der Tabelle 17 zu entnehmen (vgl. auch Exp. Teil). Alle Verbindungen stellen farblose Feststoffe dar, die bei Vorliegen von $SiH-$, SiH_2- oder SiH_3- -Gruppen eine bzw. zwei starke IR-Absorptionen im Wellenzahlenbereich um 2100 cm^{-1} aufweisen. Die ^{29}Si -NMR-Signallagen der $SiX-$, SiX_2- und SiX_3- -Gruppen hängen stark, die der $SiBu_3-$ -Gruppen weniger auffallend von den Resten X ab (vgl. Tabelle 17).

Tabelle 17: Darstellung und Charakterisierung von Dispersilylsilanen R*₂SiX₂, Dispersilyldisilanen R*₂RSi–SiX₃ und Tetraspersilyltetrasilanen R*₂XSi–SiX₂–SiX₂–SiXR*₂. (X = H, Organyl, Halogen, OR).

Dispersilylsilylsubstituierte Silane	Darst. Verf.	Schmp. [°C]	δ(²⁹ Si) [R*]	δ(²⁹ Si) [SiX]	δ(²⁹ Si) [SiX _{2/3}]	δ(¹ H) [R*]	δ(¹ H) [SiX]	δ(¹ H) [SiX _{2/3}]	Vers. Nr.
Monosilane									
Hal-frei									
R* ₂ SiH ₂	A	158	26.20	-	-124.84	1.279	-	3.193	109
R* ₂ MeSiH	A	170	25.41	-	-80.95	1.291	-	3.996	110
R* ₂ PhSiH	D/E	-	27.98	-	-66.89	1.243	-	4.668	111
F-haltig									
R* ₂ SiHF	H/E, I	191	20.61	-	20.02	1.299	-	6.555	118
R* ₂ SiF ₂	A	186	16.60	-	43.80	1.294	-	-	119
R* ₂ MeSiF	I	198	20.09	-	50.15	1.303	-	-	120
Cl-haltig									
R* ₂ SiHCl	H/G	179	25.80	-	-22.25	1.329	-	5.600	123
R* ₂ SiCl ₂	G	160	27.96	-	26.00	1.376	-	-	124
R* ₂ MeSiCl	G	182	24.86	-	14.76	1.333	-	-	125
Br-haltig									
R* ₂ SiHBr	H/E, G	203	26.01	-	-36.25	1.348	-	4.863	133
R* ₂ SiBr ₂	G	246	29.86	-	25.92	1.411	-	-	134
R* ₂ MeSiBr	G	190 [a]	24.90	-	12.20	1.356	-	-	135
I-haltig									
R* ₂ SiHI [b]	G	[c]	26.54	-	-73.67	1.345	-	3.571	141
R* ₂ SiI ₂ [b]	G	[c]	34.61	-	-	1.455	-	-	141
O-haltig									
R* ₂ SiH(OTf)	J	[c]	32.58	-	25.44	1.265	-	6.672	144
R* ₂ Si(OTf) ₂	J	[c]	32.81	-	27.65	1.273	-	-	145
R* ₂ MeSi(OTf)	J	-	29.49	-	63.30	1.273	-	-	146
R* ₂ SiH(OH)	I	-	18.65	-	-9.93	1.301	-	6.173	147
R* ₂ Si(OH) ₂	I	-	18.75	-	22.35	1.308	-	-	148
Disilane									
R* ₂ HSi–SiH ₃	F, E	-	36.43	-138.04	-75.73	1.282	3.075	4.084	112
R* ₂ HSi–SiF ₃	B	216	44.04	-148.40	-42.69	1.271	3.026	-	113
R* ₂ HSi–SiH ₂ Cl	B	84	39.44	-125.03	-10.13	1.287	3.219	5.600	127
(R* ₂ HSi–SiH ₂) ₂ O	I	210 [a]	37.93	-131.11	-7.67	1.335	2.986	5.753	149
R* ₂ MeSi–SiH ₃	F, E	120		-74.01	-73.94	1.313	-	4.069	113
R* ₂ MeSi–SiH ₂ Cl	B	95 [a]	36.20	-74.89	-13.22	1.280	-	5.541	128
R* ₂ MeSi–SiH ₂ Br	G	[c]	36.39	-41.57	-22.13	1.344	-	5.143	138
R* ₂ MeSi–SiHBr ₂	G	[c]	41.49	-35.68	4.83	1.363	-	6.601	138

$R^*_2MeSi-SiCl_2Br$	G	[c]	52.76	12.66	-25.62	1.327	-	-	142
$R^*_2MeSi-SiClBr_2$	G	[c]	53.87	19.97	-19.33	1.320	-	-	142
Tetrasilane									
$(R^*_2HSi-SiH_2)_2$	C	228 [a]	37.18	-123.28	-75.66	1.384	3.323	4.629	115
$(R^*_2HSi-SiHCl)_2$	G	235 [a]	40.36, 43.41	-118.60	-2.86	1.389, 1.406	3.366	6.161	131
$(R^*_2ClSi-SiHCl)_2$	G	200 [a]	40.79, 42.38	3.23	-18.12	1.443, 1.459	-	6.490	132
$(R^*_2HSi-SiHBr)_2$	G	210 [a]	40.92, 43.64	-117.16	-13.31	1.388, 1.412	3.664	5.693	139
$(R^*_2ClSi-SiHBr)_2$	G	160 [a]	40.80, 43.52	3.92	-25.82	1.442, 1.448	-	5.971	143
$(R^*_2HSi-SiH_2-SiH(OMe)-SiHR^*_2)$	[d]	178 [a]	36.17, 37.20/ 37.37, 39.68	-124.79, -119.33	-79.87, 12.68	1.390, 1.375/ 1.419, 1.401	3.204, 3.281	4.126, 4.227/ 6.337	195

[a] Zersetzung – [b] NMR in CD_2Cl_2 – [c] nicht isoliert – [d] Addition von MeOH an $(R^*_2HSi)HSi=SiH(SiHR^*_2)$.

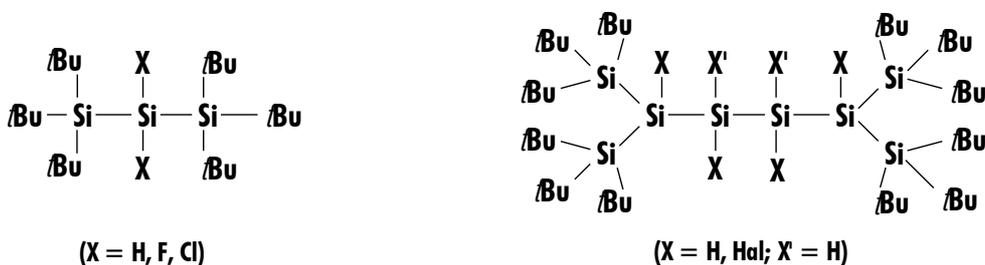
Beim Übergang $R^*_2SiF_2 \rightarrow R^*_2SiCl_2 \rightarrow R^*_2SiBr_2$ bzw. $R^*_2RSiF \rightarrow R^*_2RSiCl \rightarrow R^*_2RSiBr$ ($R = H, Me$) beobachtet man eine Hochfeldverschiebung von $\delta(^{29}Si)$ (vgl. Tabelle 17). Dabei führt die Substitution von Halogen im Sinne von $SiX_4 \rightarrow R^*SiX_3 \rightarrow R^*_2SiX_2$ durch Supersilyl für $X = F, Cl, Br$ zu einer sukzessiven Tieffeldverschiebung ($\delta(^{29}Si)$) für $SiF_4/SiCl_4/SiBr_4 = -113.7/-19.6/-93.6$, für $R^*SiF_3/R^*SiCl_3/R^*SiBr_3 = -55.67/+18.04/-9.83$ ppm; vgl. Kapitel 1, Tabelle 1). Analoges gilt offensichtlich für die Drittsilylierung, d.h. für einen Übergang $R^*_2SiX_2 \rightarrow R^*_2SiX-SiX_3$ (vgl. z.B. $R^*_2SiH_2 \rightarrow R^*_2SiH-SiF_3/SiH_2Cl$, Tabelle 17). Interessanterweise bewirkt der Ersatz aller F-Atome in SiF_4 gegen H eine Tieffeldverschiebung ($-113.7 \rightarrow -95.6$ ppm) und der aller F-Atome in $R^*_2SiF_2$ (wie auch in R^*SiF_3) eine Hochfeldverschiebung (vgl. Kapitel 1).

Die Reaktivität der oben beschriebenen Silane unterscheidet sich graduell von der der extrem thermostabilen und mehr oder weniger hydrolyseempfindlichen Monosupersilylsilane R^*SiX_3 (vgl. Kapitel 1) aufgrund ihrer höheren sterischen Überladung. Demgemäß thermolysieren die Verbindungen – anders als R^*SiX_3 – schon um $150^\circ C$ im Sinne von $R^*_2SiX_2 \rightarrow R^*X + R^*XSi$ unter Bildung von Silylenen (vgl. Kapitel 7). Auch sind diese Verbindungen deutlich hydrolysestabiler als R^*SiX_3 (unter den in Tabelle 17 aufgeführten Substanzen sind nur die triflathaltigen Silane $R^*_2SiX_2$, sowie alle Disilane $R^*_2XSi-SiH_2Hal$ hydrolyseempfindlich). Außer durch OH-Gruppen des Wassers lassen sich X-Reste in $R^*_2SiX_2$, $R^*_2XSi-SiX_3$ und $(R^*_2XSi-SiX_2)_2$ auch gegen andere

Gruppen wie z.B. Halogene oder Wasserstoff substituieren. Dies wurde im Zusammenhang mit der Darstellung der betreffenden Verbindungen bereits angedeutet (vgl. Gl. (53) - (58); eine Supersilanidierung mit R^*Na ist aus sterischen Gründen unmöglich). Die Einwirkung von Supersilylnatrium NaR^* oder Alkalimetallen in An- oder Abwesenheit von Naphthalin führt vielfach zu Reduktionen (Enthalogenierungen) der entsprechenden Verbindungen, wie oben beschrieben wurde (vgl. a. Kapitel 7 und 8).

6.4 Strukturen

Die Disupersilylsilane $R^*_2SiX_2$ und -disilane $R^*_2XSi-SiX_3$ bilden – ähnlich wie die Monosupersilylsilane R^*SiX_3 (vgl. Kapitel 1) – vielfach wachsartige Kristalle, die sich nicht für röntgenstrukturanalytische Studien eignen. Demgemäß wurden bisher nur nachfolgende fünf der in Tabelle 17 aufgeführten, als Tri- und Octasilane zu klassifizierenden Verbindungen des Typus $R^*_2SiX_2$ und $(R^*_2XSi-SiX_2)_2$, strukturell geklärt.



Aus Benzol gelang es, röntgenstrukturanalytisch geeignete farblose Kristalle der Trisilane 2,2-Dihydrogen- ($R^*_2SiH_2$, Stäbchen, monoklin, Raumgruppe $C2/c$), 2,2-Difluor- ($R^*_2SiF_2$, Plättchen, hexagonal, Raumgruppe $P6(5)22$) und 2,2-Dichlor-1,1,1,3,3,3-hexa-*tert*-butyltrisilan ($R^*_2SiCl_2$, Plättchen, monoklin, Raumgruppe Cc) zu erhalten. Die Molekülstrukturen zeigen Abb. 61, Abb. 63 und Abb. 65, die Raumerfüllungsmodelle Abb. 62, Abb. 64 und Abb. 66. Wichtige Bindungslängen und -winkel sind Tabelle 18 zu entnehmen. Kristallographische Daten sind in Tabelle 27 bis Tabelle 31 im Anhang aufgeführt.

Ersichtlicherweise übertreffen die Si-Si-Abstände in $R^*_2SiX_2$ mit 240.1 ($X = H$), 244.0 (F) und 249.1 pm (Cl) als Folge des sterischen Drucks der sechs *t*Bu-Gruppen den Si-Si-Normalbindungsabstand (234 pm) auffallend, und zwar mit steigendem Raumbedarf des Substituenten X – d.h. in Richtung $H < F < Cl$ – in wachsendem Ausmaß; sie sind aber deutlich kleiner als der Si-Si-

Abstand in $tBu_3Si-Si tBu_3$ mit 268.6 pm (vgl. Kapitel 1). Aufgrund der sterischen Effekte übertrifft der Si-Si-Si-Bindungswinkel mit ca. 142° (142.7° ($X = H$), 142.7° (F) und 142.4° (Cl)) den Tetraederwinkel von 109.50° erheblich; er hängt aber praktisch kaum von der Art der Substituenten X ab. In Folge ist der Winkel X-Si-X mit ca. 103° vergleichsweise gering. Die gegenseitigen sterischen Behinderungen der tBu -Gruppen kommen auch in den vergleichsweise kleinen C-Si-Si-Winkeln (im Mittel 107°), den großen C-Si-C-Winkeln (im Mittel 111.6°) und den langen C-Si-Bindungen (im Mittel 195 pm) zum Ausdruck.

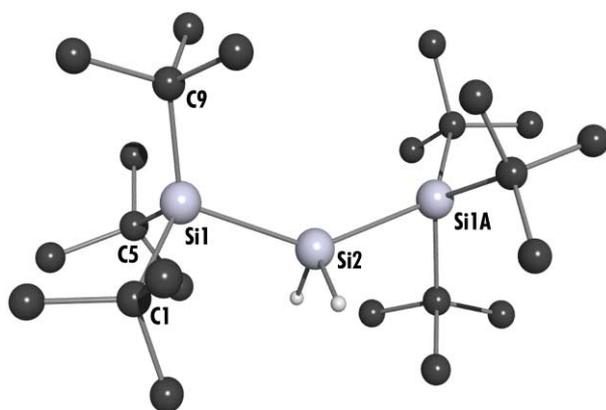


Abb. 61. Struktur des Moleküls $R^*_2SiH_2$ im Kristall und verwendete Atomnummerierung (Lokalsymmetrie $\approx C_2$; Balls and Sticks; H-Atome an C unberücksichtigt; Operator: K. Polborn).

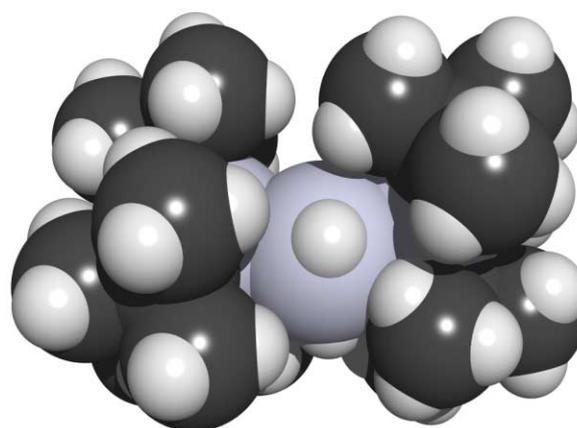


Abb. 62. Raumerfüllungsmodell von $R^*_2SiH_2$.

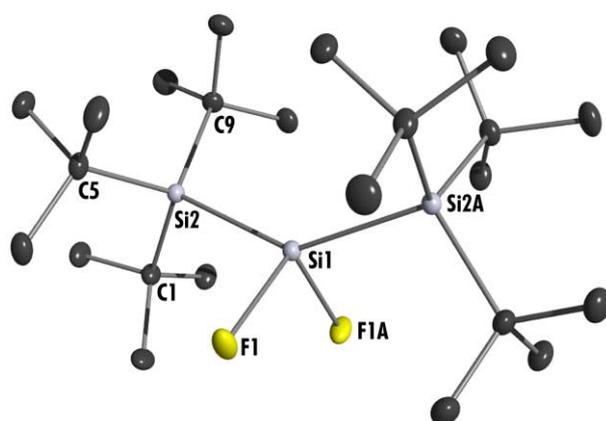


Abb. 63. Struktur des Moleküls $R^*_2SiF_2$ im Kristall und verwendete Atomnummerierung (Lokalsymmetrie $\approx C_2$, ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 25%; H-Atome unberücksichtigt; Operator: G. Baum).

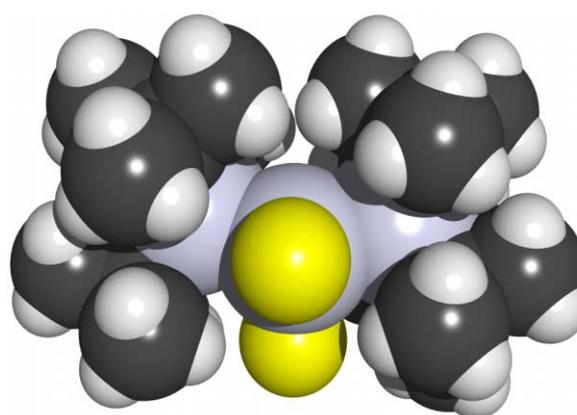


Abb. 64. Raumerfüllungsmodell von $R^*_2SiF_2$.

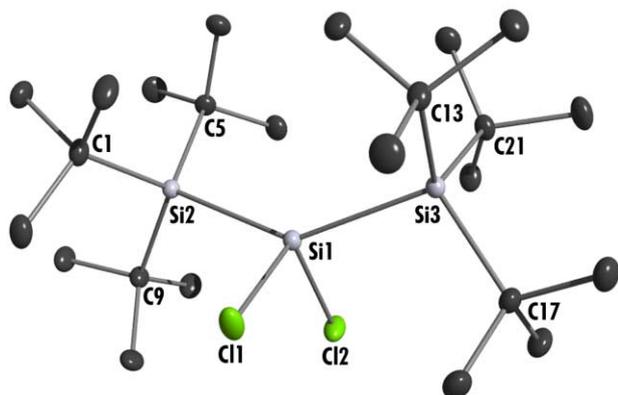


Abb. 65. Struktur des Moleküls $R^*_2SiCl_2$ im Kristall und verwendete Atomnumerierung (Lokalsymmetrie $\approx C_2$, ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 25%; H-Atome unberücksichtigt; Operator G. Baum).

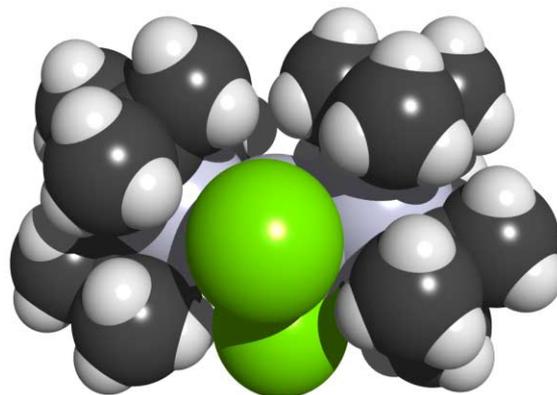


Abb. 66. Raumerfüllungsmodell von $R^*_2SiCl_2$.

Tabelle 18. Wichtige Bindungslängen [pm] und –winkel [$^\circ$] von $R^*_2SiX_2$ (X = H, F, Cl).

	$R^*_2SiH_2$ ^[#1]	$R^*_2SiF_2$	$R^*_2SiCl_2$
Atomabstände			
Si-Si	237.1(5), 239.3(3), 240.1(3), 242.2(6), 239.3(3), 242.2(6), 240.0(\emptyset)	244.02(5)	249.14(9), 249.74(9), 249.44(\emptyset)
Si-X	-	191.27(10)	210.14(9), 210.33(10)
Si-CMe ₃ (\emptyset)	194.1	194.3	195.2
Bindungswinkel			
Si-Si-Si	142.68(14), 142.8(3)	142.70(3)	142.41(3)
X-Si-X	-	103.25(10)	103.12(4)
Si-Si-X	-	99.07(4), 103.85(4)	98.28(4), 98.77(3), 104.55(4), 104.69(4)
Me ₃ C-Si-CMe ₃ (\emptyset)	112.31	111.55	110.95

^[#1] Splitlagen.

Aus Benzol konnten vom 1,1,4,4-Tetrasupersilyltetrasilan $R^*_2HSi-SiH_2-SiH_2-SiHR^*_2$ farblose Prismen (triklin, Raumgruppe P-1) erhalten werden. Die Struktur ist in Abb. 67, das Raumerfüllungsmodell in Abb. 68 wiedergegeben, wichtige Bindungslängen und –winkel in Tabelle 19 und kristallographische Daten sind in Tabelle 27 bis Tabelle 31 im Anhang aufgeführt.

Das Molekül besitzt eine zweizählige Achse, wobei die Schutzgruppen R^*_2HSi zueinander exakt *trans* (Torsionswinkel = 180°) stehen. Durch die starke sterische Abstoßung der *t*Bu-Gruppen ist der Winkel R^*-Si-R^* mit 134.2° gegenüber dem Tetraederwinkel (109.50°) stark aufgeweitet,

jedoch nicht so stark wie bei $R^*_2SiH_2$ (142.7° , s.o.), da noch ein dritter, ebenfalls raumbesetzender „Substituent“ vorhanden ist, der die Koordination von Si(2) stark in Richtung Planarität treibt (Winkelsumme Si(2) (H unberücksichtigt): 351.0°). Dementsprechend sind auch die Abstände der Supersilylgruppen zum zentralen Si-Gerüst gegenüber denen einer normalen Si-Si-Einfachbindung mit 248.3 bzw. 250.7 pm stark verlängert. Mit 242.0 pm ist die Bindungslänge der Schutzgruppe R^*_2HSi zur inneren Disilaneinheit (Si(4)-Si(4A)), deren Atomabstand mit 237.5 pm gegenüber einer normalen Einfachbindung nur leicht vergrößert ist, schon etwas geringer. Die Ebene Si(1)-Si(2)-Si(3) steht fast orthogonal (87.1°) zu der Ebene, die durch die zentrale Si-Kette (Si(2)-Si(4)-Si(4A)-Si(2A)) aufgespannt wird. Die Si-C-Abstandsvergrößerung (195.0 pm) und die C-Si-C-Winkelaufweitung (110.2°) ist wenig ausgeprägt.

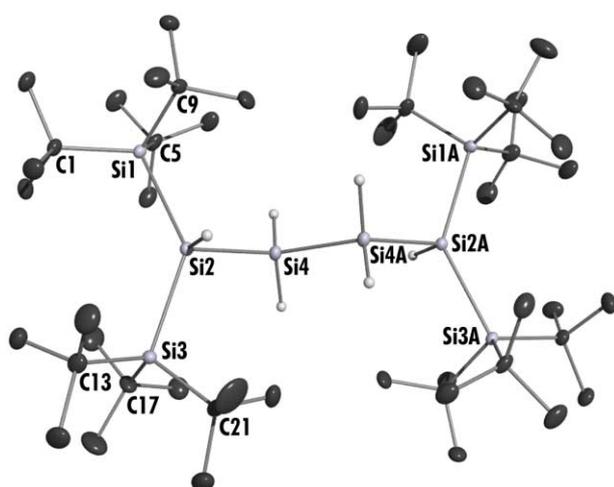


Abb. 67. Struktur des Moleküls $R^*_2HSi-SiH_2-SiH_2-SiHR^*_2$ im Kristall und verwendete Atomnummerierung (Lokalsymmetrie D_2 ; ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 25%; H-Atome an C unberücksichtigt; Operator: W. Ponikwar).

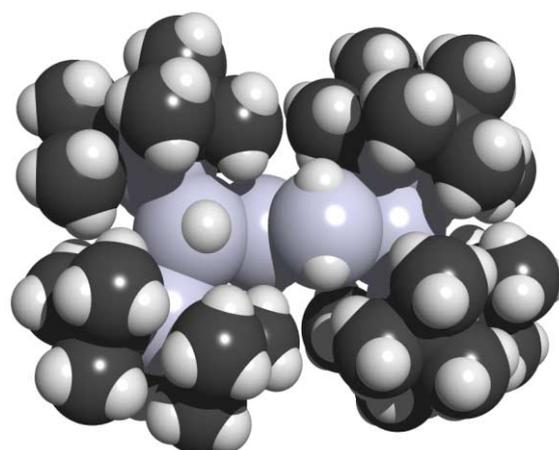


Abb. 68. Raumerfüllungsmodell von $R^*_2HSi-SiH_2-SiH_2-SiHR^*_2$.

Tabelle 19. Wichtige Bindungslängen und -winkel von $(tBu_3Si)_2HSi-SiH_2-SiH_2-SiH(Si_4Bu_3)_2$.

Atomabstände	[pm]	Bindungswinkel	[°]	Torsionswinkel	[°]
Si(1)-Si(2)	248.63(19)	Si(1)-Si(2)-Si(3)	134.18(7)	Si(3)-Si(2)-Si(4)-Si(4A)	106.75
Si(2)-Si(3)	250.7(2)	Si(1)-Si(2)-Si(4)	109.21(7)	Si(1)-Si(2)-Si(4)-Si(4A)	101.04
Si(2)-Si(4)	242.00(18)	Si(3)-Si(2)-Si(4)	107.59(7)	Si(2)-Si(4)-Si(4A)-Si(2A)	180.00
Si(4)-Si(4A)	237.5(3)	Si(2)-Si(4)-Si(4A)	117.77(9)		
Si(1)-CMe ₃ (∅)	194.9	CMe ₃ -Si(1)-CMe ₃ (∅)	110.2		
Si(3)-CMe ₃ (∅)	195.0	CMe ₃ -Si(3)-CMe ₃ (∅)	110.1		

Auch vom 2,3-Dibrom-1,1,4,4-Tetrasupersilyltetrasilan $R^*_2HSi-SiHBr-SiHBr-SiHR^*_2$ konnten farblose Prismen (orthorhombisch, Raumgruppe Pbcn) aus Benzol erhalten werden. Die Struktur zeigt Abb. 69, das Raumerfüllungsmodell Abb. 70 und Abb. 71, wichtige Bindungslängen und -winkel Tabelle 20. Kristallographische Daten sind in Tabelle 27 bis Tabelle 31 im Anhang aufgeführt.

Gegenüber der nichthalogenierten Verbindung ist der Abstand der Supersilylgruppen, die zueinander in einem Winkel (R^*-Si-R^*) von 134.8° stehen, zum endständigen Si-Atom des zentralen Tetrasilengerüsts mit 249.8 und 250.5 pm nur geringfügig verlängert, während die Bindungslänge der „Schutzgruppe“ R^*_2HSi zur inneren Si_2 -Einheit (240.3 pm) um ca. 1.8 pm verkürzt ist, wohingegen ihr Atomabstand (240.4 pm) wiederum um fast 3 pm verlängert ist. Auch stehen die Schutzgruppen R^*_2HSi im Gegensatz zur *trans*-konfigurierten, unhalogenierten Verbindung zueinander *gauche*. Die Fläche, die durch die Si-Atome (1), (3) und (4) aufgespannt wird, steht auf die Ebene des zentralen Si_4 -Gerüsts in einem Winkel von 60.8° . Mit einer Winkelsumme von 353.1° (H unberücksichtigt) ist das Atom Si(2) durch drei weitere Si-Atome näherungsweise planar koordiniert, wohingegen Si(1) nur eine Winkelsumme von 341.9° aufweist. Die Si-C-Abstandsvergrößerung (195.3 pm) und die C-Si-C-Winkelaufweitung (110.24°) fallen ähnlich gering aus, wie bei der nichthalogenierten Verbindung.

Vergleicht man die Struktur von $R^{**}HBrSi-SiHBrR^{**}$ ($R^{**} = R^*_2HSi$) mit der des weniger sperrig substituierten Disilans $R^*SiHBr-SiHBrR^{*15}$ (s. auch Kapitel 3), so zeigt sich der erhöhte Raumbedarf (vgl. Abb. 70 und 71) der endständigen Schutzgruppe R^{**} in dem um gute 3 pm vergrößerten Atomabstand der zentralen Si_2 -Disilaneinheit. Bei den Torsionswinkeln zeigen sich noch deutlichere Unterschiede. Während die Br-Atome im 1,2-Disupersilyldisilan mit einem Winkel von 55.7° nahezu *gauche* zueinander stehen, sind sie im disupersilylsilylsubstituierten Disilan praktisch *cis* angeordnet (Torsionswinkel Br-Si-Si-Br = 5.3°). Auch stehen die Supersilylgruppen mit einem Winkel von 159.2° näherungsweise *trans* zueinander, wohingegen die Schutzgruppen R^{**} zueinander nur in einem Winkel von 99.2° angeordnet sind.

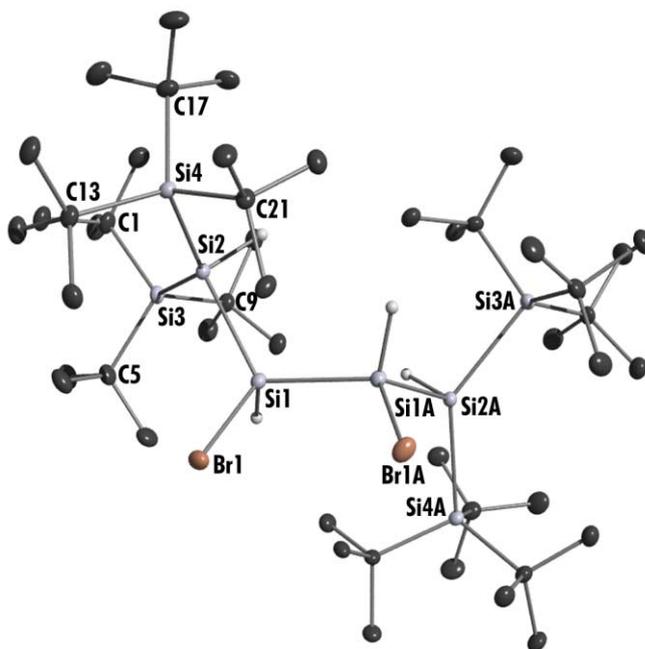


Abb. 69. Struktur des Moleküls $R^*_2HSi-SiHBr-SiHBr-SiHR^*_2$ im Kristall und verwendete Atomnummerierung (ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 25%; H-Atome an C unberücksichtigt; Operator: J. Knizek).

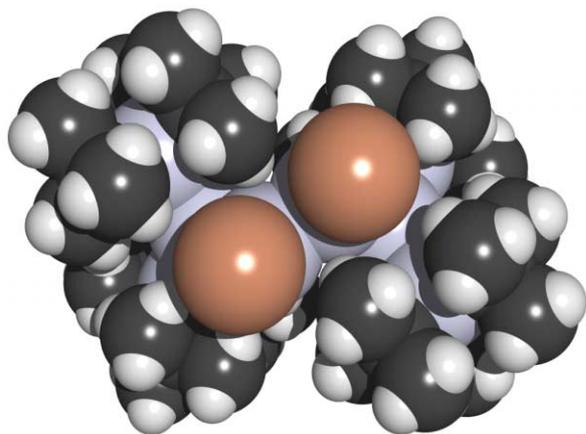


Abb. 70. Raumerfüllungsmodell von $(R^*_2HSi-SiHBr)_2$ (Ansicht von der Seite des Broms).

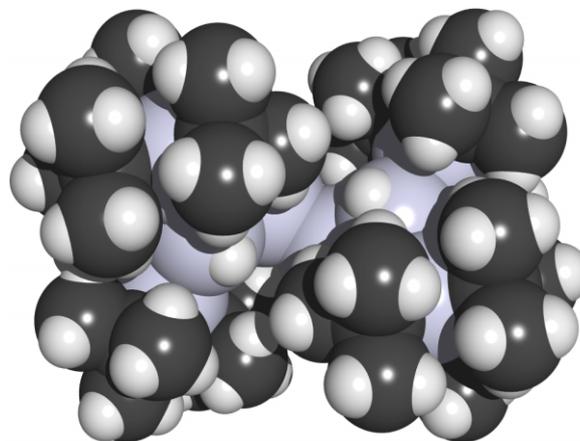
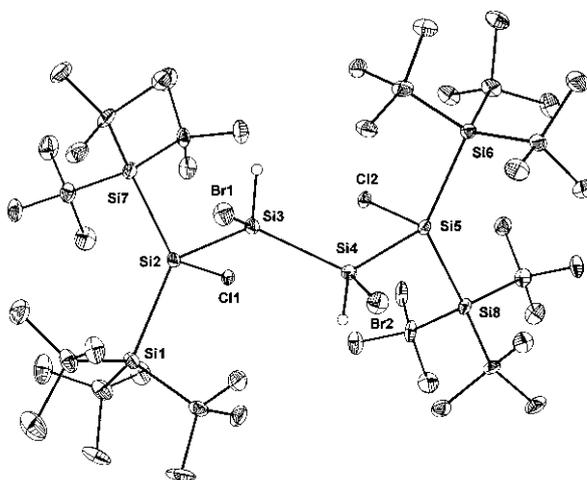


Abb. 71. Raumerfüllungsmodell von $(R^*_2HSi-SiHBr)_2$ (Ansicht der vom Brom abgewandten Seite).

Tabelle 20. Wichtige Bindungslängen und -winkel von $(tBu_3Si)_2HSi-SiHBr-SiHBr-SiH(Si_4Bu_3)_2$.

Atomabstände	[pm]	Bindungswinkel	[°]	Torsionswinkel	[°]
Si(2)-Si(3)	249.82(9)	Si(3)-Si(2)-Si(4)	134.76(3)	Si(3)-Si(2)-Si(1)-Si(1A)	129.07
Si(2)-Si(4)	250.53(9)	Si(3)-Si(2)-Si(1)	103.77(3)	Si(4)-Si(2)-Si(1)-Si(1A)	75.51
Si(1)-Si(2)	240.29(9)	Si(4)-Si(2)-Si(1)	114.59(3)	Si(3)-Si(2)-Si(1)-Br(1)	99.97
Si(1)-Si(1A)	240.38(8)	Si(2)-Si(1)-Si(1A)	118.36(4)	Si(4)-Si(2)-Si(1)-Br(1)	55.45
Si(1)-Br(1)	225.56(7)	Si(2)-Si(1)-Br(1)	114.18(3)	Si(2)-Si(1)-Si(1A)-Br(1A)	127.75
Si(3)-CMe ₃ (∅)	195.9	Br(1)-Si(1)-Si(1A)	109.375(18)	Si(2)-Si(1)-Si(1A)-Si(2A)	99.16
Si(4)-CMe ₃ (∅)	194.7	CMe ₃ -Si(3)-CMe ₃ (∅)	110.25	Br(1)-Si(1)-Si(1A)-Br(1A)	5.34
		CMe ₃ -Si(4)-CMe ₃ (∅)	110.22		

Vom tetrahalogenierten Tetrasilan $R^*_2ClSi-SiHBr-SiHBr-SiClR^*_2$ konnten ebenfalls röntgenstrukturanalytisch geeignete Kristalle erhalten werden. Durch den Verlust der Meßdaten bedingt, kann nur ein ORTEP-Plot dieser Verbindung (vgl. Abb. 72)^[152], ohne Angabe von Bindungslängen und -winkeln gezeigt werden. Die Anordnung der Bromatome ist analog der in $(R^*_2HSi-SiHBr)_2$ *cis*, wobei die beiden endständigen Wasserstoffe des zentralen Tetrasilans durch Cl-Atome ersetzt sind.

**Abb. 72.** Struktur des Moleküls $R^*_2ClSi-SiBrH-SiBrH-SiClR^*_2$ im Kristall und verwendete Atomnummerierung (ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 25%; H-Atome an C unberücksichtigt; Operator: W. Ponikwar).

7 Donorfreie und donorhaltige Alkalimetalldisupersilylsilanide $MSiXR^*_2$ ($X = H, Me, Ph, Hal$): Synthesen, Charakterisierung, Strukturen und Reaktionen

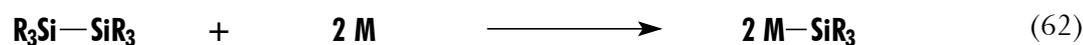
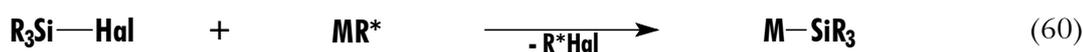
7.1 Einleitung

Die im vorigen Kapitel beschriebenen halogenhaltigen 1,1-Disupersilylsilane $R^*_2SiX_2$ und -disilane $R^*_2XSi-SiX_3$ sowie 1,1,4,4-Tetrasupersilyltetrasilane $R^*_2XSi-SiX_2-SiX_2-SiXR^*_2$ ($X = Hal$ oder Hal und zugleich H, Me, Ph) wurden mit dem Ziel ihrer Dehalogenierung u.a. zu Silylenen $>Si$, Disilenen $>Si=Si<$ und Disilinen $-Si\equiv Si-$ synthetisiert. Eine gewisse Metastabilität ist von letzteren Siliciumverbindungen allerdings nur dann zu erwarten, wenn sie raumbeanspruchende (sperrige) Substituenten tragen. Aber selbst die sterisch überladenen Supersilylgruppen R^* wirken vielfach nicht ausreichend stabilisierend. So konnten Silylene R^*XSi und R^*_2Si bisher nur nachgewiesen, nicht aber isoliert werden (vgl. Kapitel 2 und 8). Entsprechendes gilt, abgesehen von isolierbarem *trans*- $R^*PhSi=SiPhR^*$ (vgl. Kapitel 5) auch für Disilene $R^*XSi=SiXR^*$ mit $X = H, Me, Cl, Br, I$ (Kapitel 2, 4 und Lit.^[55]).

Auch behindern die Supersilylreste eine Dimerisierung der Disilengruppe in $R^*-Si\equiv Si-R^*$, d.h. die Bildung von Tetrasupersilyl-*tetrahedro*-tetrasilan^[55], nicht ausreichend genug. Erst mit Substituenten, welche, wie die Disupersilylsilylgruppen $R^{**} = SiXR^*_2$ ($X = H, Me$ und insbesondere Ph), noch raumerfüllender als die Supersilylgruppen R^* sind, lassen sich möglicherweise Disilene oder, um andere Beispiele zu nennen, silylsubstituierte Tetrahedrane aus den Elementen In, Tl, Sn oder Pb gewinnen^[10].

Wertvolle Edukte für die Synthese derartiger Elementclusterverbindungen stellen die in der Kapitelüberschrift vermerkten Alkalimetalldisupersilylsilanide $MSiXR^*_2$ dar, die – wie in anderen Fällen bereits praktiziert (vgl. Kapitel 1 und Lit.^{[10], [44], [32]}) – den folgenden Ausführungen gemäß durch Dehalogenierung von $R^*_2XSiHal$ mit Alkalimetallen M (Li, Na, K) in Ab- oder Anwesenheit von Naphthalin $C_{10}H_8$ sowie mit Alkalimetallsupersilaniden MR^* (bevorzugt Supersilylnatrium

NaR*) synthetisiert werden können (Solvenzien = Alkane, Aromaten, Ether). Dabei erfolgt die Enthalo-genierung eines Halogensilans R₃SiHal (z.B. Me₃SiCl, Ph₃SiCl, R*H₂SiCl) mit M oder MC₁₀H₈ nach bisherigen Erkenntnissen (vgl. Kapitel 2 und Lit.^[47]) gemäß den Gleichungen (59) und (61) zunächst unter Bildung von Silyl-Anionen R₃Si⁻, welche dann mit unverbrauchten Eduktmolekülen R₃SiHal unter nucleophiler Substitution von Hal⁻ gegen R₃Si⁻ zu Disilanen (z.B. Me₃Si-SiMe₃, Ph₃Si-SiPh₃, R*H₂Si-SiH₂R*) weiterreagieren. Enthalten die gebildeten Disilane Arylgruppen, so können diese in Anwesenheit von weiterem Alkalimetall gemäß Gleichung (62) wieder unter Bildung der Silanide gespalten werden (vgl. Kapitel 2). Die erwähnten Silanid-Intermediate entstehen auch als Folge der Einwirkung von MR* gemäß Gleichung (60) auf dem Wege einer Ummetallierung, falls MSiR₃ stabiler ist als MR*.

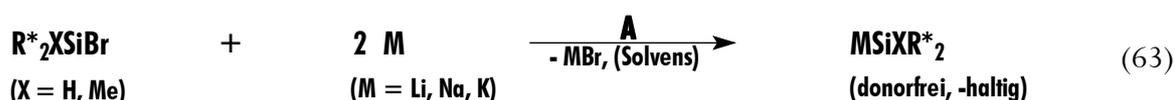


Bei Verwendung von Halogensilanen R₃SiHal mit raumerfüllenden Gruppen R, die als Folge ihrer sterischen Überladung nur langsam unter Hal⁻/R₃Si⁻-Austausch weiterreagieren, unterbleibt die Bildung bzw. intermediäre Bildung von Disilanen gemäß Gleichung (61), und es entstehen als unmittelbare Reaktionsendprodukte Alkalimetallsilanide MSiR₃ nach den Gleichungen (59) oder (60)^[32]. Demgemäß verwandeln sich die Supersilylhalogenide tBu₃SiHal = R*Hal (Hal = Cl, Br, I) nach bisherigen Ergebnissen^[32] in Anwesenheit von Alkalimetallen (Solvenzien = Alkane, Aromaten, Ether) glatt in die Supersilylalkalimetalle MSitBu₃ = MR* (M = Li, Na, K). Auch die eingangs angesprochenen halogenhaltigen supersilylierten Silane R*SiX₃, R*₂SiX₂ sowie Disilane R*X₂Si-SiX₂R* und R*X₂Si-SiX₃ gehören zu letztgenannter Verbindungsklasse.

Nachfolgend sei über Alkalimetalldisupersilylsilanide MSiXR*₂ berichtet, welche die an anderen Stellen beschriebenen Studien über Alkalimetallsupersilanide MR*^[32], Alkalimetall-supersilylsilanide MSiX₂R* (X₂ = Cl₂, Br₂, I₂, PhCl, PhBr) (Kapitel 2 und 8) und Alkalimetall-1,2-disupersilyldisilanide MSiXR*-SiX₂R* (X = Hal, oder Hal und zugleich H, Me, Ph) (Kapitel 4 und Lit.^[55]) fortführen und die bisherigen, zusammenfassend referierten Ergebnisse über Silanide^{[153], [154]} erweitern.

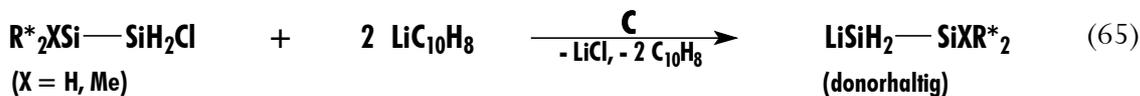
7.2 Bildung der Alkalimetalldisupersilylsilanide MSiXR*₂ (X = H, Me, Ph, F, Cl, Br)

Alkalimetalldisupersilylsilanide MSiHR*₂ bzw. Alkalimetallmethyldisupersilylsilanide MSiMeR*₂ sind im Sinne von Gleichung (63) durch Metallierung von R*₂HSiBr bzw. R*₂MeSiBr mit Alkalimetallen M (Li, Na, K) in Alkanen, Benzol oder Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur donorfrei oder in Form von Addukten mit Benzol bzw. THF (s.u.) zugänglich (Verfahren A; man arbeitet zweckmäßigerweise unterhalb 50°C, da sich andernfalls die Silanide durch Protonierung zersetzen können). Hierbei wächst die Umsetzungstendenz (-geschwindigkeit) in Richtung M = Li < Na < K bzw. R = H < Me bzw. Solvens = Alkan < Benzol < THF an.

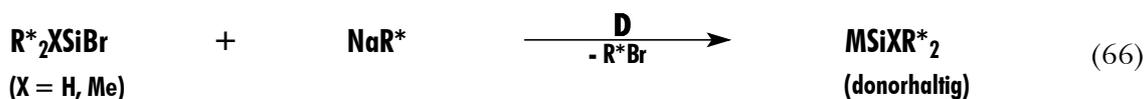


Auch Lithiumfluordisupersilylsilanid LiSiFR*₂ läßt sich in THF bei Raumtemperatur aus Li und R*₂SiF₂, d.h. analog den Silaniden MSiHR*₂ und MSiMeR*₂ (vgl. Gl. (63)) synthetisieren. Allerdings entsteht es in THF gemäß Gleichung (64) leichter aus R*₂SiF₂ und Li in Anwesenheit von Naphthalin (Bildung von LiC₁₀H₈), also im Zuge einer aktivierten Metallierung (Verfahren B). Letztere stellt auch den einzigen Zugang zu Lithiumbrom- bzw. Lithiumchlordisupersilylsilanid LiSiClR*₂ bzw. LiSiBrR*₂ dar, weil die betreffenden Verbindungen sich bereits bei sehr tiefen Temperaturen unter Bildung von Silylenen R*₂Si zersetzen (s.u und Kapitel 8).

Auch die Disilanide LiSiH₂-SiHR*₂ und LiSiH₂-SiMeR*₂ gewinnt man mit Vorteil durch aktivierte Metallierung von R*₂HSi-SiH₂Cl und R*₂MeSi-SiH₂Cl in THF bei -78°C (vgl. Gl. (65); (Versuche 114 und 117)), um mögliche Folgereaktionen bei höheren Temperaturen zu unterbinden, wie z.B. R*₂HSi-SiH₂Cl + R*₂HSi-SiH₂Li → R*₂HSi-SiH₂-SiH₂-SiHR*₂ + LiCl (vgl. Kapitel 6). Demgegenüber reagieren die Silane R*XSiHCl (X = H, Me) mit LiC₁₀H₈ selbst bei -78°C in THF direkt zu den Disilanen R*XHSi-SiHXR* (vgl. Kapitel 2). Mit MSiHR*₂ und LiSiH₂-SiXR*₂ konnten weitere Beispiele der bisher kleinen Klasse von Silaniden mit SiH-Gruppen gewonnen werden (bisher MSiH₃^[155], LiSiHMe₂^[156], NaSiHR*-SiX₂R* mit X = H, Hal^[55]).

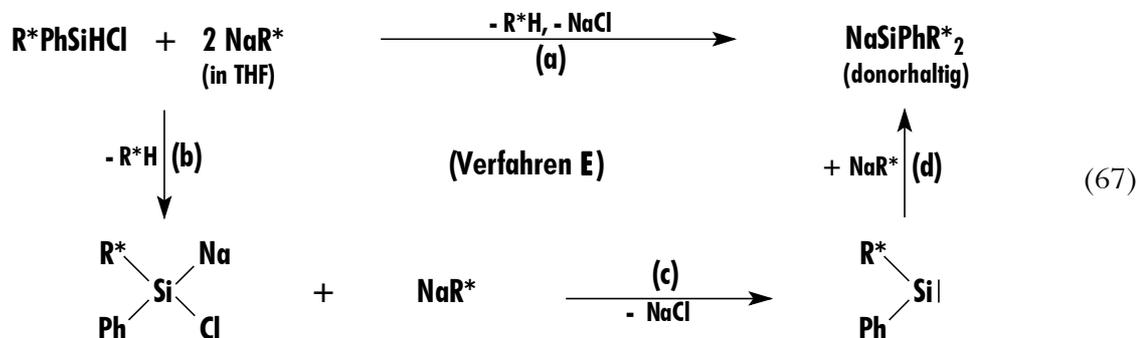


Supersilylnatrium NaR* läßt sich anstelle von Alkalimetallen in Ab- oder Anwesenheit von Naphthalin ebenfalls zur Synthese von Silaniden MSiXR*₂ einsetzen, was die gemäß Gleichung (66) verlaufende Reaktion von R*₂XSiBr (X = H, Me) mit R*Na beweist. Die als Ummetallierung zu klassifizierende Methode (Verfahren **D**, Gl. (66)) wurde insbesondere zur Synthese von Natrium-supersilylsilaniden NaSiX₂R* (s. Kapitel 2) und Natrium-1,2-disupersilyldisilaniden NaSiXR*–SiX₂R* (Kapitel 4 und Lit.^[55]) genutzt. So konnten durch Einwirkung von NaR* auf die Silane R*SiBrCl₂, R*SiBr₃, R*SiI₃, R*PhSiClBr und R*PhSiBr₂ (R*PhSiHCl reagiert ebenfalls mit R*Na zu NaSiClPhR*; vgl. Kapitel 2) in THF bei –78°C, die ab ca. –50°C unter NaHal-Eliminierung ihrerseits in instabile Silylene (vgl. Kapitel 2, und 8) zerfallenden Silanide NaSiX₂R* (X = Cl, Br, I) sowie NaSiXPhR* (X = Cl, Br und H) gewonnen werden. In analoger Weise führten die Umsetzungen von NaR* mit den Disilanen R*H₂Si–SiBrHR*, R*HBrSi–SiBrHR*, R*MeBrSi–SiBrMeR*, R*BrClSi–SiCl₂R*, R*Br₂Si–SiBr₂R* und R*I₂Si–SiI₂R* in THF bei –78°C zu stabilem NaSiHR*–SiH₂R* sowie zu Disilaniden NaSiXR*–SiBrXR* (X = H, Me, Ph), NaSiBrR*–SiBrXR* (X = H, Me) und NaSiXR*–SiX₂R* (X = Cl, Br, I), die ab ca. –30°C unter NaHal-Eliminierung in – ihrerseits instabile – Disilene zerfallen (Kapitel 4 und Lit.^[55]).



Entsprechend MSiXR*₂ (X = H, Me) sollten sich auch Alkalimetallphenyldisupersilylsilanide MSiPhR*₂ aus M oder MR* und R*₂PhSiBr synthetisieren lassen, doch stößt die Darstellung von hierzu benötigtem R*₂PhSiBr auf experimentelle Schwierigkeiten (eine Supersilanidierung von R*₂XSiHCl mit NaR* zu R*₂XSiH gelingt nur für X = H, Me, nicht jedoch für X = Ph (vgl. Kapitel 2 und 6). Man erhält NaSiPhR*₂ hingegen durch Zutropfen von R*PhSiHCl in THF zu einer auf –78°C gekühlten THF-Lösung der doppelmolaren Menge NaR* gemäß der Summengleichung (66) (tropft man umgekehrt NaR* in THF zu einer THF-Lösung von R*PhSiHCl, so bildet sich ausschließlich R*PhClSi–SiHPhR* (s. Kapitel 2)). Wie an anderer Stelle (Kapitel 2) bereits ausgeführt

wurde, setzt hierbei NaR^* aus $\text{R}^*\text{PhSiHCl}$ zunächst das Silylen R^*PhSi in Freiheit (vgl. Gl. (67b) und (67c)), welches sich dann in die Na-Si-Bindung von NaR^* unter Bildung von NaSiPhR^*_2 einschleibt (vgl. Gl. (67d)).



In der Tat stellt die Silyleninsertion in M-Si-Bindungen von Alkalimetallsilaniden einen Zugang zu Alkalimetallsilaniden dar (Verfahren E), welcher auch zur Synthese von Disilaniden $\text{NaSiXR}^*-\text{SiX}_2\text{R}^*$ aus R^*SiX_3 ($\text{X} = \text{Hal}$) und Supersilylnatrium genutzt wird (Kapitel 4, Lit.^[55]): Die durch Einwirkung von NaR^* auf die betreffenden Halogensilane in THF bei -78°C zunächst gebildeten Silanide NaSiX_2R^* (s.o.) eliminieren beim Erwärmen der Reaktionslösungen Silylene R^*XSi , die sich in die Na-Si-Bindungen ihrer Quellen unter Bildung von $\text{NaSiXR}^*-\text{SiX}_2\text{R}^*$ einlagern (vgl. auch Kapitel 2 und 8).

7.3 Charakterisierung der Alkalimetalldisupersilylsilanide MSiXR^*_2 ($\text{X} = \text{H, Me, Ph, F, Cl, Br}$)

Einige charakteristische Kenndaten der bisher gewonnenen Alkalimetalldisupersilylsilanide MSiXR^*_2 sind in Tabelle 21 zusammen mit den genutzten Syntheseverfahren A - E (Gl. (63) -(67)) und den Versuchsnummern des Exp. Teils aufgeführt. Bezüglich der ebenfalls angesprochenen Disilanide $\text{LiSiH}_2-\text{SiHXR}^*$ ($\text{X} = \text{H, Me}$; Darstellungsverfahren C) vgl. Exp. Teil, bzgl. der Silanide NaSiX_2R^* und Disilanide $\text{NaSiXR}^*-\text{SiX}_2\text{R}^*$ (Darstellungsverfahren D) vgl. Kapitel 2 und Lit.^[55], bzgl. MR^* Lit.^[32].

Tabelle 21: Darstellung und Charakterisierung von Alkalimetall-1,1-disupersilylsilaniden MSiXR*₂
(X = H, Organyl, Hal).

Formel	Donor	Darst.- Verf.	Farbe/ Zers. [°C]	$\delta(^1\text{H})$ [R*]	$\delta(^{29}\text{Si})$ [R*]	$\delta(^{29}\text{Si})$ [SiM]	$^{1/2/3}J_{\text{SiH}}$ [Hz]	Vers.- Nr.
LiSiHR* ₂	THF	A [a]	orangefarben [a]	1.512	33.51	-127.07	105.6	150
NaSiHR* ₂	-	A	farblos / 80	-	28.44 [b]	-243.53 [b]	-	152
	C ₆ H ₆ [f]	A	gelb	1.581	34.38	-174.13 [c]	99.7	152
	THF	A, D	orangerot	1.531	34.23	-174.33 [c], [d]	106.7	151/152
KS iHR* ₂	-	A	hellgelb	-	-	[e]	-	153
	C ₆ H ₆ [f]	A	tiefrot	1.497	34.93	-171.62	92.5	153
	THF	A	braunrot	1.540	35.09	-171.17	92.0	153
LiSiMeR* ₂	-	A	farblos / 60	-	-	[e]	-	154
	C ₆ H ₆ [f]	A	gelb	1.446	27.62	-49.29	4.0	154
	THF	A	orangefarben	-	-	-	-	154
NaSiMeR* ₂	-	A	hellgelb	-	-	[e]	-	156
	C ₆ H ₆ [f]	A	orangefarben	1.454	28.94	-37.42 [c]	4.0	156
	THF	A, D	orangerot	1.523	35.45	-35.08	4.2	155/156
KS iMeR* ₂	-	A	gelb / 60	-	-	[e]	-	157
	C ₆ H ₆ [f]	A	rot	1.490	30.38	-19.47	7.5	157
	THF	A	tiefrot	-	-	-	-	157
NaSiPhR* ₂	THF	E	rot	1.361	29.39	-20.90	4.0	158
LiSiFR* ₂	THF	B	rot / 25	1.222	24.90	-	-	159
LiSiClR* ₂	THF	B	braunrot / -70	-	-	-	-	160
LiSiBrR* ₂	THF	B	braunrot / -120	-	-	-	-	161

[a] R*₂SiHBr reagiert bei Raumtemperatur in Benzol (Ultraschall) nicht mit Li; donorfrees LiSiHR*₂ ist vermutlich farblos, das C₆H₆-Addukt vermutlich hellgelb. – [b] Donorfrees Verbindungen in Heptan. – [c] Lage konzentrationsabhängig. – [d] Donorfrees Verbindung in [D₈]THF. – [e] Unlöslich in Alkanen. – [f] Bei NMR-Messung C₆D₆.

Die synthetisierten Silanide MSiXR*₂ lösen sich in Alkanen in donorfrees Zustand praktisch nicht (Ausnahme M = Li), in donorhaltigem Zustand mäßig (gute bzw. sehr gute Löslichkeit in Benzol bzw. THF). Sie stellen alle hydrolyse- und oxidationsempfindliche, die donorfrees Silanide sogar pyrophore Feststoffe dar, die bis auf farbloses, donorfrees NaSiHR*₂ und LiSiMeR*₂ farbige sind (hellgelb bis tiefrot; Farbvertiefung für M in Richtung Li < Na < K, für X in Richtung H < Me, Ph, F, Cl, Br und für Donor in Richtung donorfrees < C₆H₆ < THF, vgl. Tabelle 21).

Die Silanide weisen unterschiedliche Thermostabilität auf: Bereits bei Raumtemperatur läßt sich koordiniertes Benzol im Vakuum vollständig abspalten, während dies mit fester gebundenem THF nicht gelingt. Umgekehrt bilden sich beim Lösen der donorfrees Silanide in Benzol oder THF

die donorhaltigen Verbindungen unter leichter Erwärmung des Solvens ($\text{C}_6\text{H}_6 < \text{THF}$). Bei höheren Temperaturen (60 - 90°C) zersetzten sich die Silanide MSiXR^*_2 mit $\text{X} = \text{H, Me, Ph}$ irreversibel; Entsprechendes gilt für LiSiFR^*_2 bei Raumtemperatur bzw. für LiSiClR^*_2 und LiSiBrR^*_2 bereits bei tiefen Temperaturen (vgl. Kapitel 8).

Die ^{29}Si -NMR-Verschiebungen (vgl. Tabelle 21) der mit Alkalimetallen verknüpften Si-Atome der donorhaltigen Silanide MSiHR^*_2 mit monomerem Bau (vgl. Kapitel 7.5) weisen - entsprechend ihrer negativen Ladung - im Falle der Verbindungen mit $\text{X} = \text{H}$ Hochfeldlagen um $\delta(^{29}\text{Si}) = -170$ ppm (wenig lösungsmittelabhängig) und Kopplungskonstanten $^1J_{\text{SiH}}$ um 100 Hz auf (Tabelle 21). Letztere sind in bisher bekannt gewordenen Silaniden mit SiH-Gruppen vergleichbar groß (KSiH_3 ^[155]: 75 Hz; LiSiHMes_2 : 101 Hz^[156]), in Silanen mit elektronegativen Substituenten anstelle von elektropositiven Alkalimetallen deutlich größer (z.B. $\text{R}^*\text{HSi}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$: 239.0 Hz (vgl. Kapitel 1)). Eine extreme Hochfeldlage von -243.53 ppm für $\delta(^{29}\text{SiNa})$ des donorfreien NaSiHR^*_2 spricht für eine von donorhaltigen Silaniden MSiHR^*_2 abweichende Struktur der Verbindung (dimerer Bau?). Die ^{29}Si -NMR-Verschiebungen in donorhaltigen Silaniden MSiMeR^*_2 sind andererseits mit $\delta(^{29}\text{Si})$ im Bereich -20 bis -50 ppm hinsichtlich $\delta(^{29}\text{Si})$ der donorhaltige Silanide MSiHR^*_2 deutlich zu tiefem Felde verschoben, was ebenfalls für Strukturunterschiede für MSiHR^*_2 und MSiMeR^*_2 spricht (vgl. Kapitel 7.5).

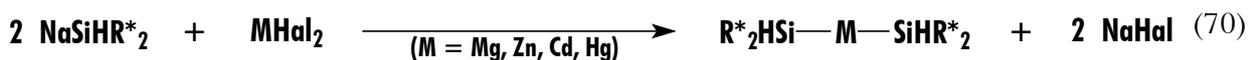
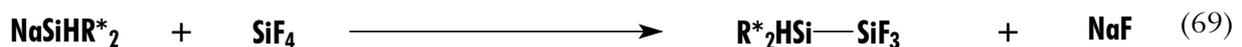
7.4 Reaktionen der Alkalimetalldisupersilylsilanide MSiXR^*_2 ($\text{X} = \text{H, Me, Ph, F, Cl, Br}$)

Das Thermolyseverhalten von MSiXR^*_2 (Abspaltung der Donoren, Zersetzlichkeit) ist im vorigen Abschnitt bereits angesprochen worden und wird - was den Zerfall von MSiHalR^*_2 und zudem $\text{MSiHal}_2\text{R}^*$ in MHal und R^*_2Si sowie R^*HalSi betrifft - im Kapitel 8 noch eingehender besprochen. (Bezüglich der Zersetzung halogenhaltiger Disilanide $\text{NaSiXR}^*-\text{SiX}_2\text{R}^*$ in NaX und Disilene $\text{R}^*\text{XSi}=\text{SiXR}^*$ vgl. Kapitel 4 und Lit.^[55]).

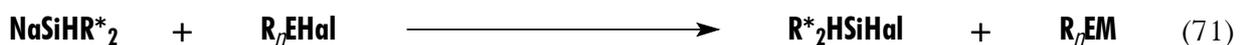
Alle Silanide MSiXR^*_2 weisen eine hohe Basizität auf und werden infolgedessen leicht protoniert (Bildung von R^*_2XSiH bei Einwirkung von H_2O oder MeOH ; $\text{MSiXR}^*_2 + \text{HOR} \rightarrow \text{R}^*_2\text{XSiH} + \text{MOR}$). Da sich R^*_2XSiBr mit NaR^* zu NaSiXR^*_2 und R^*Br umsetzt, sind die betreffenden Silanide mit $\text{X} = \text{H, Me}$ (eventuell auch mit Ph) in thermodynamischer Sicht offensichtlich weniger basisch als Supersilylnatrium NaR^* . Dies entspricht der Erwartung, wonach Cluster aus Si-Atomen

mit wachsender Größe negative Ladungen zunehmend gut „verkräften“^[157]. In kinetischer Sicht erfolgt andererseits die Deprotonierung der chemischen Umgebung durch MSiHR*₂ wesentlich rascher als durch NaR*, was möglicherweise damit zusammenhängt, daß MSiHR*₂ monomer (s.o.), R*Na aber dimer vorliegt^[32]. So wird Toluol von MSiXR*₂ (X = H, Me (H > Me)) bereits bei sehr tiefen Temperaturen deprotoniert (Versuch 126), während NaR* kurzzeitig bei 25°C haltbare Toluollösungen bildet. Auch setzt sich NaSiHR*₂ in Anwesenheit von SiH₂Cl₂ in erheblichem Maße zum Protolyselprodukt R*₂SiH₂ neben dem Kopplungsprodukt R*₂HSi–SiH₂Cl (s.u. und Kapitel 6) um, während NaR* und SiH₂Cl₂ ausschließlich zu R*SiH₂Cl abreagieren. Die Deprotonierungstendenz von NaSiMeR*₂ ist geringer als die von NaSiHR*₂, weshalb dieses Silanid mit SiH₂Cl₂ nur R*₂MeSi–SiH₂Cl liefert.

Die Silanide weisen darüber hinaus eine starke Nucleophilie auf und vermögen mit vielen Verbindungen R_nEHal unter Substitution von Hal⁻ gegen R*₂XSi⁻ zu reagieren. So reagieren NaSiHR*₂ bzw. NaSiMeR*₂ in Benzol bei -78°C mit SiH₂Cl₂ gemäß Gleichung (68) zu den als Vorstufen der Synthesen supersilylierter Tetrasilane (vgl. voriges Kapitel; Versuche 127 und 128) benötigten 1,1-Disupersilyldisilanen R*₂HSi–SiH₂Cl und R*₂MeSi–SiH₂Cl in mäßigen bzw. guten Ausbeuten (in Toluol liefert NaSiHR*₂ bei -78°C hauptsächlich, bei Raumtemperatur ausschließlich R*₂SiH₂, s.o.); R*₂MeSi–SiH₂Cl läßt sich demgegenüber auch in Anwesenheit von Toluol synthetisieren; bezüglich der Bromierung von R*₂MeSi–SiH₂Cl zu R*₂MeSi–SiBr₂Cl bzw. der Hydrolyse von R*₂HSi–SiH₂Cl zu (R*₂HSi–SiH₂)₂O (vgl. voriges Kapitel). Weitere Beispiele für einen Hal⁻/R*₂XSi⁻-Austausch bieten die Umsetzungen von Siliciumtetrafluorid (Versuch 122) sowie Magnesium-, Zink-, Cadmium- und Quecksilberdihalogeniden mit NaSiHR*₂, die gemäß Gleichung (69) und (70) in Benzol zu R*₂HSi–SiF₃ sowie M(SiHR*₂)₂ (M = Mg, Zn, Cd, Hg) (s. Kapitel 7.6) führen.

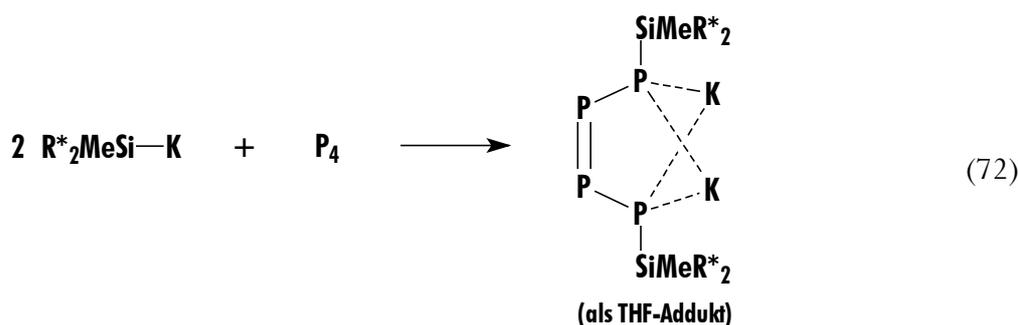


In einer Reihe von Fällen reagieren die Silanide MSiXR*₂ mit Verbindungen des Typs R_nEHal (E = Ga, Si, Sn) unter Reduktion letzterer (vgl. Gl. (71)).



Die Silanide setzen sich nicht unter Substitution von Hal⁻ gegen R*₂XSi⁻, sondern unter Substitution von R_μE⁻ durch R*₂XSi⁻ um. So erhält man als Folge der Umsetzung von NaSiHR*₂ mit GaCl₃, SiCl₄, Si₂Cl₆ oder SnCl₂ (Versuche 123, 129, 168 und 169) das Chlorsilan R*₂HSiCl in hohen Ausbeuten neben Gallium- sowie Siliciumverbindungen oder Zinn (z.B. NaSiHR*₂ + SnCl₂ → R*₂HSiCl + NaSnCl → R*₂HSiCl + NaCl + Sn). Die Reduktionseigenschaften von NaSiXR*₂ sind – wohl kinetisch bedingt – gegenüber denen von NaR*^[32] stärker ausgeprägt, da die Substitutionen der Silanide NaSiXR*₂ als Folge von deren größerem Raumbedarf langsamer verlaufen als die des Silanids NaR* (z.B. setzt sich NaR* mit GaCl₃, SiCl₄, SnCl₂ zunächst unter Substitution von Chlor gegen Supersilyl um^[10]).

Bei der Umsetzung von R*₂MeSiK mit einem Äquivalent P₄ verläuft der nucleophile Abbau des weißen Phosphors mit dem Silanid R*₂MeSi⁻ analog zu dem mit R*⁻^[158] und führt zu einem Gemisch silylsubstituierter Phosphide. Das ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung deutet auf die Bildung des Dikaliumtetraphosphendiids (vgl. Gl. (72)) sowie von größeren Phosphorclustern mit R*₂MeSi-Substituenten (Versuch 170).



7.5 Strukturen

Die Züchtung von Kristallen der Silanide MSiXR*₂ (donorfrei), die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eignen, gelang nur im Falle der Benzoladdukte von KSiXR*₂ (X = H, Me), so daß keine umfassenden Aussagen über die Strukturen der betreffenden Verbindungen gemacht werden können. Vom Benzol- und THF-Addukt des Silanids NaSiHR*₂ konnten zwar gut ausgebildete Kristalle erhalten werden, die indes stets Mehrlinge darstellten. Eine vorläufige Lösung der Struktur ersteren Addukts ergab, daß das Silanid wie KSiHR*₂ • Benzol (s.u.) in monomerer Form vorliegt und daß Na in der Verbindung von zwei Molekülen Benzol koordiniert ist (Bestätigung durch ¹H-

NMR). Die Flächenintegrationen der $\delta(^1\text{H})$ -Signale von THF-Addukten der Silanide LiSiHR^*_2 , NaSiHR^*_2 und LiSiMeR^*_2 sprechen für ein bis zwei Moleküle THF pro Formeleinheit; es ist jedoch anzunehmen, daß die erwähnten, sterisch überladenen Verbindungen ähnlich wie die Benzol-Addukte monomer mit zwei Donoreinheiten pro Alkalimetallatom vorliegen.

Den Bau der Silanide $\text{KSiHR}^*_2 \cdot 2 \text{Benzol}$ im Kristall (tiefgelbe Prismen aus Benzol, monoklin, C2/c) sowie $\text{KSiMeR}^*_2 \cdot 2 \text{Benzol}$ im Kristall (rote Platten aus Benzol, orthorhombisch, Pnma) geben die Abb. 73 und die Abb. 75, die Raumerfüllungsmodelle die Abb. 74 und die Abb. 76 wieder, über wichtige Bindungslängen und –winkel gibt Tabelle 22 Auskunft, kristallographische Daten sind in Tabelle 27 bis Tabelle 31 im Anhang aufgeführt (tatsächlich auch aus C_6D_6 auskristallisiert, so daß Kristalle $\text{KSiXR}^*_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{D}_6$ vermessen wurden).

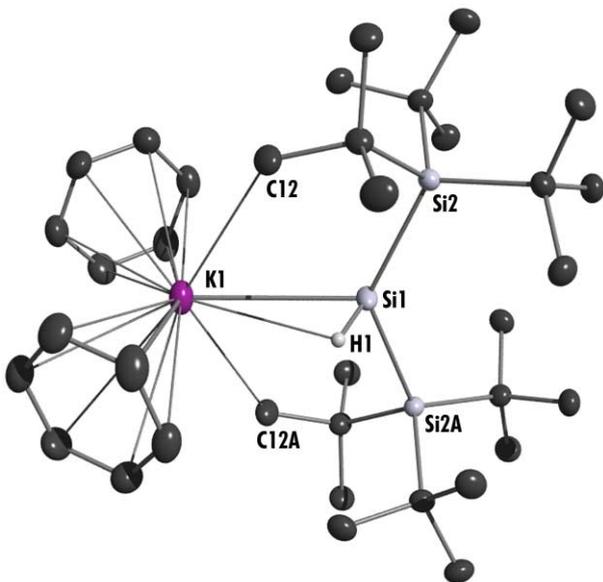


Abb. 73. Struktur des Moleküls $\text{R}^*_2\text{HSiK} \cdot 2 \text{C}_6\text{D}_6$ im Kristall und verwendete Atomnumerierung (Lokalsymmetrie $\approx \text{C}_2$; ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 25%; H-Atome an C unberücksichtigt; Operator: M. Warchhold). Das röntgenstrukturanalytisch erfaßte siliciumgebundene H-Atom ist doppelt gesplittet und liegt teils ober-, teils unterhalb der Si_2SiK -Ebene (wiedergegeben ist nur eines der beiden Moleküle).

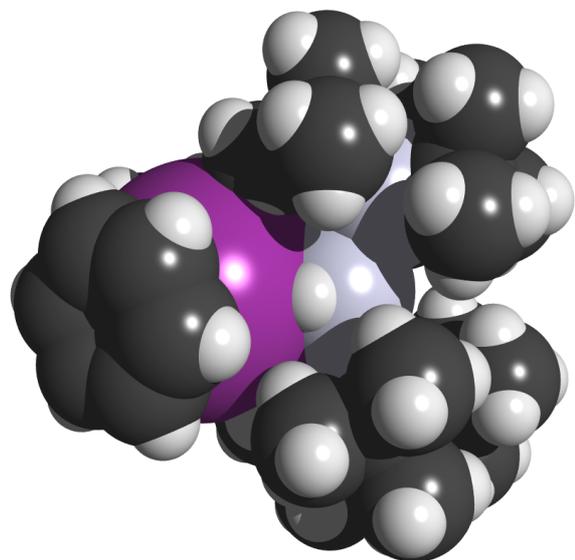


Abb. 74. Raumerfüllungsmodell von $\text{R}^*_2\text{HSiK} \cdot 2 \text{C}_6\text{D}_6$.

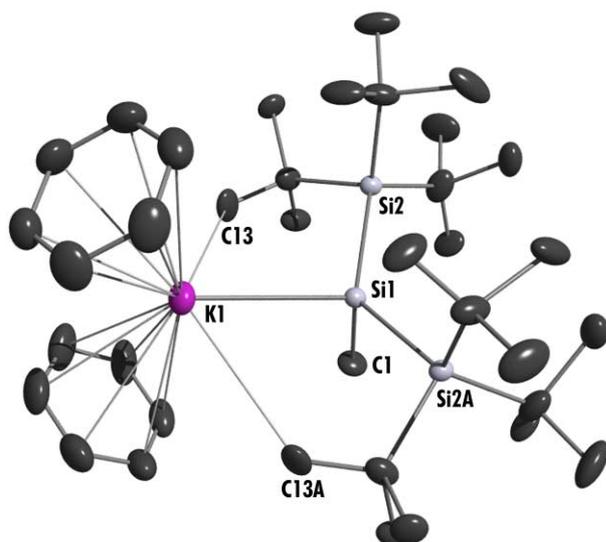


Abb. 75. Struktur des Moleküls $\text{R}^*_2\text{MeSiK} \cdot 2 \text{C}_6\text{D}_6$ im Kristall und verwendete Atomnummerierung (Lokalsymmetrie C_2 ; ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 25%; H-Atome unberücksichtigt; Operator: M. Warchhold).

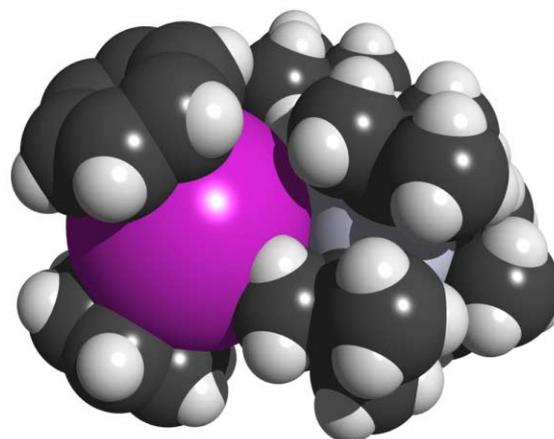


Abb. 76. Raumerfüllungsmodell von $\text{R}^*_2\text{MeSiK} \cdot 2 \text{C}_6\text{D}_6$.

Tabelle 22. Wichtige Bindungslängen und -winkel von $\text{R}^*_2\text{MeSiK} \cdot 2 \text{C}_6\text{D}_6 / \text{R}^*_2\text{HSiK} \cdot 2 \text{C}_6\text{D}_6$.

Atomabstände ^[a]	[pm]	Bindungswinkel ^[a]	[°]	Bindungs-/Torsionswinkel ^[a]	[°]
Si(1)-K(1)	335.1(1)/330.6(1)	Si(2)-Si(1)-Si(2A)	130.66(5)/132.02(4)	C(1)/H(1)-Si(1)-Si(2)	100.12/101.94
Si(1)-C(1)/H(1)	194.5(4)/140.6	K(1)-Si(1)-Si(2)	108.41(3)/113.99(2)	C(1)/H(1)-Si(1)-Si(2A)	100.12/97.09
Si(1)-Si(2)	244.4(1)/239.9(1)	K(1)-Si(1)-C(1)/H(1)	105.96(15)/66.04	Si(1)-K(1)-C(1)/H(1)	25.70/25.17
Si(1)-CMe ₃ (∅)	196.4/196.9	C(1)/H(1)-Si(1)-Si(2)	100.12(6)/97.09	K(1)-C(1)/H(1)-Si(1)	48.34/88.79
K(1)-CH ₃	341.8/331.6(2)	C(1)/H(1)-Si(1)-Si(2A)	100.12(6)/101.94	K(1)-Si(1)-C(1)/H(1)	105.96/66.04
K(1)-C(1)/H(1)	431.2/302.1	C-Si(2)-C(∅)	107.6/108.4	Q ¹ -K(1)-Si(1)-C(1)/H(1)	0/6.63
K(1)-C _{arom.} (∅)	335.4/330.0	Q ¹ -K(1)-Q ²	125.25/130.03	Q ² -K(1)-Si(1)-C(1)/H(1)	180/173.37
C _{arom.} -C _{arom.} (∅)	136.1/137.3	Q ¹ -K(1)-Si(1)	126.61/114.99	Q ¹ -K(1)-Si(1)-Si(2)	106.72/99.49
K(1)-Q ¹	304.9/300.1	Q ² -K(1)-Si(1)	109.14/114.99	Q ¹ -K(1)-Si(1)-Si(2A)	106.72/80.51
K(1)-Q ²	307.9/300.1	C-Si(2)-Si(1)(∅)	111.2/110.3	Q ² -K(1)-Si(1)-Si(2)	73.28/99.49
				Q ² -K(1)-Si(1)-Si(2A)	73.28/80.51

[a] Q^{1,2} sind fiktive Atome im geometrischen Zentrum der Benzolringe (Q-K = Normale auf Benzolfläche).

7.5.1 Strukturverhältnisse

Gemäß der Abb. 73 und der Abb. 75 liegen die zur Diskussion stehenden Silanide im Kristall monomer vor und weisen die Konstitution $(\text{Benzol})_2\text{KS iXR}^*_2$ ($X = \text{H, Me}$) auf. In den einzelnen Molekülen ist das zentrale Si-Atom stark verzerrt-tetraedrisch von zwei Si-Atomen, einem H- bzw. C-Atom sowie einem K-Atom koordiniert, das K-Atom – sieht man von schwachen Kontakten mit H-Atomen ab (vgl. unten) – planar von einem Si-Atom und zwei näherungsweise zentrisch gebundenen Benzoleinheiten (als Koordinationsstelle sei hierbei der Benzolmittelpunkt betrachtet: vgl. „Flächennormalen“ in Abb. 73 und Abb. 75). Hierbei stehen die an K gebundenen Benzolmoleküle hinsichtlich der an Si gebundenen Supersilylgruppen auf Lücke. Die Flächennormalen liegen ihrerseits mit den K(1)-Si(1)-H(1)-Bindungen näherungsweise bzw. mit den K(1)-Si(1)-C(1)-Bindungen exakt in einer Ebene.

Die Atome K(1), Si(1), Si(2) und Si(2A) des Verbindungsteils KS iR^*_2 bilden in KS iHR^*_2 eine Ebene (Winkelsumme an Si(1): 360°), in KS iMeR^*_2 eine flache Pyramide mit Si(1) an der Spitze (Winkelsumme an Si(1) (C(1) unberücksichtigt): 347.48°), die Atome H(1) bzw. C(1), Si(1), Si(2) und Si(2A) des Verbindungsteils SiXR^*_2 eine Pyramide mit Si(1) an der Spitze (Winkelsumme in beiden Fällen ca. 331°). Während H(1) in KS iHR^*_2 weder Unterschiede in den Abständen der Benzolmoleküle zu K(1) noch in den Winkeln der Flächennormalen zur K(1)-Si(1)-Bindung bewirkt, sind die entsprechenden Abstände und Winkel in KS iMeR^*_2 unterschiedlich (vgl. Abb. 73 und Abb. 74).

7.5.2 Bindungsverhältnisse

Die M-Si-Bindung der Alkalimetalldisupersilylsilanide ist wohl ähnlich wie die der Alkalimetallsupersilanide $\text{M}^+\text{R}^{*- [32]}$ hauptsächlich elektrovalenter Natur: $\text{M}^+\text{-SiXR}^*_2$. Hierfür sprechen u.a. die – verglichen mit den Si-Si-Si-Winkeln in $\text{R}^*_2\text{SiHal}_2$ von ca. 140° (s. Kapitel 6) – sehr kleinen Winkel Si(2)-Si(1)-Si(2A) in $(\text{Benzol})_2\text{KS iXR}^*_2$ von ca. 131° , die etwa dem Kegelwinkel einer an Silicium gebundenen Supersilylgruppe entsprechen^[32]. Tatsächlich führt natürlich die enorme Raumerfüllung der Supersilylgruppen zu einer beachtlichen Aufweitung des Si-Si-Si-Winkels; denn in Anionen R_3Si^- sollten – falls das freie Elektronenpaar ein s-Atomorbital besetzt und die Reste R nur wenig raumbeanspruchend sind – die Winkel am zentralen Siliciumatom

idealerweise 90° betragen (z.B. H-Si-H-Winkel in KSiH₃ 94°^[155], C-Si-C-Winkel in sperrigerem KSi*t*Bu₃ 106° und Si-Si-Si-Winkel in sterisch noch überladenerem KSiHR*₂ 131°).

Interessanterweise unterscheiden sich die Benzoladdukte von KSiHR*₂ und KSiMeR*₂ darin auffallend, daß der Winkel K(1)-Si(1)-H(1) (66.04°) kleiner, der Winkel K(1)-Si(1)-C(1) (106.0°) größer als 90° ist: das siliciumgebundene H-Atom neigt sich gewissermaßen auf das Kaliumatom zu, die siliciumgebundene Me-Gruppe von ihm weg. Dies spricht für einen deutlichen Kontakt im Sinne von K···HSi. Überspitzt formuliert sind im vorliegenden Falle das Kaliumion K⁺ und das Silylen :SiR*₂ über ein Hydridion H⁻ durch eine „anionische Wasserstoffbrücke“ miteinander verknüpft. Als Folge hiervon beobachtet man einen vergleichsweise kurzen K-Si-Abstand (330.6 pm) und einen spitzen Winkel am H-Atom (88.79°). Entsprechendes gilt nicht für das Silanid KSiMeR*₂, dessen K-Si-Abstand (335.1 pm) deshalb größer und vergleichbar mit dem in KSi*t*Bu₃ (337.8 pm)^[32] ist. Das zentrale Siliciumatom von KSiMeR*₂ sollte deshalb auch etwas anionischer als das von KSiHR*₂ sein (in der Tat weist KSiMeR*₂ einen kleineren Si-Si-Si-Winkel auf als KSiHR*₂).

Hingewiesen sei in diesem Zusammenhang auf kürzere intramolekulare Abstände des Kohlenstoffs jeweils einer Methylgruppe in jedem Supersilylrest der Silanide KSiXR*₂ zum Kalium (331.6 pm für X = H; 331.8 pm für X = Me), die für reale, wenn auch schwache Wechselwirkungen sprechen. Tatsächlich handelt es sich natürlich nicht um K···C-, sondern um (elektro-statische) K···H-Kontakte von Methylwasserstoffatomen zum Kalium.

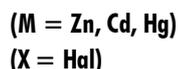
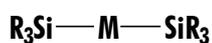
7.5.3 Sterische Verhältnisse

Die Silanide (Benzol)₂KSiXR*₂ weisen aufgrund ihrer raumerfüllenden Supersilylreste beachtliche intramolekulare sterische Bedingungen auf. Demgemäß koordinieren die Kaliumanionen nur zwei anstelle von drei Benzolmolekülen wie etwa in Supersilylkalium (Benzol)₃KSi*t*Bu₃^[32] oder (Benzol)₃(Me₃Si)₃SiK^[159]. Offensichtlich nimmt die sterische Überladung der Verbindungen beim Übergang von KSiHR*₂ zu KSiMeR*₂ noch zu. Dementsprechend vergrößert sich der Abstand Si(1)-Si(2) in gleicher Richtung von 239.9 pm auf 244.4 pm (Si-Si-Abstand normalerweise 234 pm^[57] bzw. verkleinert sich der Winkel C-Si(1)-C von 108.4° auf 107.6° (C-Si-C-Winkel in R* normalerweise 110-112° (vgl. Kapitel 1); der kleinere Wert beider Winkel ist eine Folge der gegenseitigen Nähe der raumerfüllenden Supersilylreste).

7.6 Bis-disupersilylsilanide [(R*₂HSi)₂Si]₂M (M = Mg, Zn, Cd, Hg)

7.6.1 Einleitung

Nachdem bereits 1849 Diethylzink und wenig später Quecksilberalkyle durch E. Frankland^[160] synthetisiert wurden, gelang es E. Wiberg mehr als 100 Jahre danach, 1963 die ersten Silanide der 12. Gruppe, wie (Ph₃Si)₂Zn, (Ph₃Si)₂Hg und (Me₃Si)₂Hg herzustellen^[161]. In der Folgezeit wurde nur über wenige Silylverbindungen mit den in (Schema 3) wiedergegebenen Strukturen berichtet.

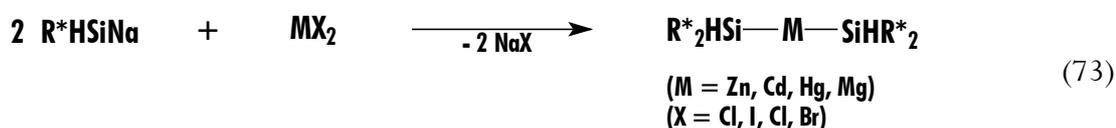


Schema 3. Mögliche Strukturen von Silylverbindungen der 12. Gruppe.

In der Mitte der siebziger Jahre synthetisierte Rösch et al. mit R*₂Cd und R*₂Hg erstmals Supersilylverbindungen von Elementen der Zinkgruppe^{[162], [163]}. Später gelang es durch Umsetzung von *t*Bu₃SiNa^[32] mit Halogeniden der Zinkgruppenmetalle im Molverhältnis 2:1 und 1:1 Supersilylverbindungen des Typus (R₃Si)₂M und R₃SiMHal zu synthetisieren sowie hinsichtlich ihrer Eigenschaften und Strukturen zu erschließen^[164]. Die Darstellung und strukturelle Charakterisierung einer Verbindung des Typus R₃SiMMSiR₃ gelang Klinkhammer et al.^[165]. Anders als die durch Tilley et al.^[166] und Klinkhammer et al.^[167] charakterisierten Hypersilylverbindungen des Typus (R₃Si)₂M zeichnen sich die mit der sperrigeren Supersilylgruppe substituierten Verbindungen R*₂Zn, R*₂Cd und R*₂Hg durch ihre geringe Empfindlichkeit gegenüber Wasser und Sauerstoff aus. Deshalb eignen sich diese als bequeme Supersilanidierungsreagentien^{[10], [168]}. Nachfolgend wird über die Synthesen und die Strukturen von den mit dem noch raumausfüllenderen Disupersilylsilylrest substituierten Zinkgruppenmetalle (R*₂HSi)₂M (M = Zn, Cd, Hg), berichtet.

7.6.2 Synthesen

Disilylierte Verbindungen des Typus $(\text{R}^*_2\text{HSi})_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) lassen sich gemäß Gleichung (73) durch Zutropfen des Natriumsilanids R^*_2HSiNa auf Benzol/Pentan- bzw. THF/Pentan-Lösungen der Metallhalogenide (MgBr_2 , ZnCl_2 , CdI_2 und HgCl_2) in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten, wobei sich das gelbe Natriumsilanid an der Eintropfstelle augenblicklich unter Bildung von schlecht löslichem, durch geringe Mengen an elementarem Metall grau gefärbtem Natriumhalogenid, entfärbt. Im Fall der Magnesiumverbindung ist auch eine direkte Synthese aus R^*_2HSiBr und elementarem Magnesium möglich.



Reine Lösungen der hierbei gewonnenen Verbindungen erhält man nach Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Komponenten und durch anschließende Extraktion der verbleibenden Rückstände mit Pentan oder Benzol. Aus den so erhaltenen Lösungen von $(\text{R}^*_2\text{HSi})_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Mg}$) in Benzol oder Pentan erhält man die reinen Verbindungen als farblose Kristalle.

7.6.3 Charakterisierung

Da die Metallzentren in $(\text{R}^*_2\text{HSi})_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) durch die noch raumausfüllendere Disupersilylsilylgruppe besser abgeschirmt sind als die Metallzentren in R^*_2M ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$), wird eine geringere Reaktivität von $(\text{R}^*_2\text{HSi})_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) gegenüber den entsprechenden Supersilylverbindungen erwartet. So zeigen die mit der Disupersilylsilylgruppe substituierten Zinkgruppenmetalle des Typus $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{M}$ eine extrem geringe Tendenz zur Reaktion mit Wasser und Sauerstoff (eine Zunahme der Oxidations- und Hydrolysestabilität beobachtet man bereits beim Übergang von den Hypersilaniden $\text{M}[(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_2]$ zu den Supersilaniden MR^*_2 ^{[166], [167], [164]}). Im Gegensatz hierzu reagiert das entsprechende Magnesiumsilanid $(\text{R}^*_2\text{HSi})_2\text{Mg}$ spontan mit Wasser und Sauerstoff ab.

Die Metallsilyle $(\text{R}^*_2\text{HSi})_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) sind im festen Zustand in Richtung $\text{Zn} < \text{Hg} < \text{Cd}$ zunehmend photolabiler. Besonders rasch, jedoch nicht so schnell wie die entsprechenden

Supersilylverbindungen zersetzen sich $(R^*_2HSi)_2M$ ($M = Zn, Cd, Hg$) an Tageslicht in Pentan und Benzol unter Abscheidung von Metall. Analog dazu sinkt die Thermostabilität von $M = Zn$ (Schmp. 233°C ohne Zers.) über Hg (Schmp. 252°C unter Zers.) zu Cd (Schmp. 205°C unter Zers.).

Hervorzuheben für die in C_6D_6 gelösten Bis-disupersilylsilanide ist ein deutlicher Tieffeldshift der ^{29}Si -NMR-Signallagen für das zentrale Si-Atom beim Übergang von den Alkalimetall-disupersilylsilaniden über die Magnesium- zu den Zinkgruppenmetallsilaniden. Innerhalb der Zinkgruppe wird der Trend des Tieffeldshifts von $(R^*_2HSi)_2Zn$ über $(R^*_2HSi)_2Cd$ zu $(R^*_2HSi)_2Hg$ verstärkt (vgl. Tabelle 23). Diese Tendenz wurde auch bei den Silaniden $MSiR^*_2$ gefunden^[164]. Analog dazu verhält sich der hydridische Charakter des Si-gebundenen Wasserstoffs, dessen chemische Verschiebung sowie die $^1J_{SiH}$ -Kopplungskonstante, die im Falle der Alkalimetallsilanide im Mittel bei 95 Hz, bei der Magnesiumverbindung bei 117 Hz liegt und zum kovalenter gebundenen Quecksilber hin über Zn (134 Hz) und Cd (136 Hz) auf 141 Hz steigt (vgl. Tabelle 23).

Tabelle 23. Kenndaten der Silanide $(tBu_3Si)_2HSiM$ ($M = Li, Na, K$) und der Silanide $[(tBu_3Si)_2HSi]_2M$ ($M = Mg, Zn, Cd, Hg$). NMR-Daten der Silanide in C_6D_6 , Farbe der Benzoladdukte.

Silanide	Farbe	$^1J_{SiH}$ [Hz]	$\delta(^{29}Si)$ [Si]	$\delta(^{29}Si)$ [tBu_3Si]	$\delta(^1H)$ [SiH]	$\delta(^1H)$ [tBu_3Si]	Vers. Nr.
R^*_2HSiLi	gelblich	94.6	-175.49	35.54	-	1.197	150
R^*_2HSiNa	gelb	99.7	-174.18	34.38	-	1.158	152
R^*_2HSiK	orange	92.5	-171.62	34.92	1.050	1.503	153
$(R^*_2HSi)_2Mg$	leicht rosa	116.7	-162.70	35.88	1.825	1.460	163
$(R^*_2HSi)_2Zn$	farblos	133.5	-142.02	37.32, 39.32	2.631	1.368(br.)	164
$(R^*_2HSi)_2Cd$	farblos	136.2	-133.49	38.69, 37.69	2.700	1.381, 1.372	165
$(R^*_2HSi)_2Hg$	farblos	141.1	-76.58	43.98, 44.85	3.674	1.367, 1.375	166

7.6.4 Strukturen

Der Bau der Verbindungen $(R^*_2HSi)_2M$ ($M = Zn, Cd, Hg$) konnte röntgenstrukturanalytisch geklärt werden, wobei das Kristallgitter der Zinkverbindung jeweils noch ein Benzolmolekül pro Formeleinheit enthält. Geeignete, farblose Einkristalle wurden aus Lösungen der Verbindungen entweder aus Pentan oder Benzol erhalten. Abb. 77, Abb. 79 und Abb. 81 geben die ORTEP-Darstellungen, Abb. 78, Abb. 80 und Abb. 82 die Raumerfüllungsmodelle, Abb. 83 das

Zentralgerüst und Abb. 84 die Newmanprojektion der Verbindungen wieder. Über wichtige Bindungslängen und -winkel gibt Tabelle 24 Auskunft, kristallographische Daten sind in Tabelle 27 bis Tabelle 31 im Anhang aufgeführt.

Anders als die supersilylierten Verbindungen des Typus $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{M}$ bilden die Verbindungen $(\text{R}^*_2\text{HSi})_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) im Kristall nicht dieselben Elementarzellen und sind deshalb nicht isostrukturell. Die Verbindungen $(\text{R}^*_2\text{HSi})_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) besitzen im Kristall jeweils eine monokline Elementarzelle (Raumgruppe $\text{P}21/\text{c}$). $(\text{R}^*_2\text{HSi})_2\text{Zn}$ kristallisiert im Unterschied zu $(\text{R}^*_2\text{HSi})_2\text{Cd}$ bzw. $(\text{R}^*_2\text{HSi})_2\text{Hg}$ mit zwei unabhängigen Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit (Raumgruppe $\text{P}21/\text{n}$), die außerdem noch zwei Moleküle Benzol enthält. Die Silanide $(\text{R}^*_2\text{HSi})_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) sind die ersten durch Röntgenstrukturanalyse charakterisierten Silylzinkmetalle, die benachbart zum Metallatom eine Si-H-Gruppierung und damit in α -Position ein hydridisches Zentrum besitzen. Anders als alle bisher strukturell charakterisierten Silanide der Zinkgruppenmetalle des Typus $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{M}$, wie $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Hg}$)^{[169], [170]}, $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Hg}$)^[171], $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$)^{[166], [167]} und R^*_2M ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$)^[164] weisen die Verbindungen $(\text{R}^*_2\text{HSi})_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) keine lineare Si-M-Si Gruppierung auf, sondern zeichnen sich durch eine leichte Abwinkelung des zentralen Si-M-Si Strukturelements aus. Somit wurden, obwohl der Disupersilylsilylsubstituent von den erwähnten Substituenten der oben genannten Metallsilyle des Typus $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{M}$ der sterisch anspruchsvollste ist, für $(\text{R}^*_2\text{HSi})_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) die kleinsten Si-M-Si Winkel ($\text{M} = \text{Zn}, 170.72^\circ$; $\text{Cd}, 174.20^\circ$; $\text{Hg}, 174.40^\circ$) bestimmt. Die leichte Abwinkelung der Si-M-Si Einheit in $(\text{R}^*_2\text{HSi})_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) könnte im Sinne von Schema 4 durch eine mögliche Wechselwirkung zwischen dem lewissauren Metallatom und dem Wasserstoffatom mit hydridischem Charakter am α -ständigen Si-Atom hervorgerufen sein, wie dies im Falle von KHSiR^*_2 (s.o.) gefunden wurde.



Schema 4. Mögliche Strukturen von $(\text{R}^*_2\text{HSi})_2\text{M}$.

Wahrscheinlicher jedoch wird diese Abwinkelung durch van-der-Waals-Attraktionen peripherer Methylgruppen der Supersilylreste hervorgerufen (vgl. Abb. 84 und Kapitel 1).

Die beiden M-gebundenen Si-Atome stehen jeweils an der Spitze einer flachen Pyramide, deren Basis das M-Atom sowie die Si-Atome zweier Supersilylgruppen bilden (Winkelsummen an

Si(1) und Si(2) (H-Atome unberücksichtigt) $359.1/353.8^\circ$ (M = Zn), $357.3/352.4^\circ$ (M = Cd) und $355.1/352.3^\circ$ (M = Hg); die Pyramidenspitzen tragen noch je ein H-Atom; vgl. Tabelle 24 und Abb. 83).

Die Si-Atome der vier Supersilylgruppen besetzen die Ecken eines Bisphenoids (die Gerade Si(11)-Si(12) verläuft orthogonal zur Geraden Si(21)-Si(22); bzgl. der Si-Si-Abstände vgl. Abb. 83). Der extrem große sterische Anspruch des Disupersilylsilylsubstituenten wird anhand der größten bis heute für Zinkgruppenmetallsilyle des Typus $(R_3Si)_2M$ durch Röntgenstrukturanalyse bestimmten Abstände zwischen den Si- und M-Atomen (M = Zn: 243.7 pm (Mittelwert); Cd: 260.4 pm (Mittelwert); Hg: 256.2 pm (Mittelwert)) sichtbar gemacht. Sie entwickeln sich analog den Atomradien. Die Si-C-Abstände in $(R^*_2HSi)_2M$ (M = Zn, Cd, Hg) mit durchschnittlich 195.0 pm (Zn), 195.1 pm (Cd) und 194.6 pm (Hg) sowie die C-Si-C-Winkel mit durchschnittlich 109.7° (Zn), 110.0° (Cd) und 110.1° (Hg) liegen im Normalbereich, welcher für supersilylsubstituierte Verbindungen bestimmt wurde, ebenso wie die Si-Si-Abstände bzw. die Si-Si-Si-Winkel (Mittelwerte 245.1/134.8 (Zn), 244.8/136.0 (Cd) und 246.3 pm/135.0° (Hg); vgl. Tabelle 24 sowie Lit.^[9] und vorige Kapitel). Die Verdrillung der Ebenen Si(1)/Si(11)/Si(12)–Si(2)/Si(21)/Si(22), also der M-gebundenen R^*_2Si -Gruppen, die zueinander *gauche* stehen, nimmt von der Zink- (87.3°) über die Cadmium- (70.0°) zur Quecksilberverbindung (68.9°) hin ab.

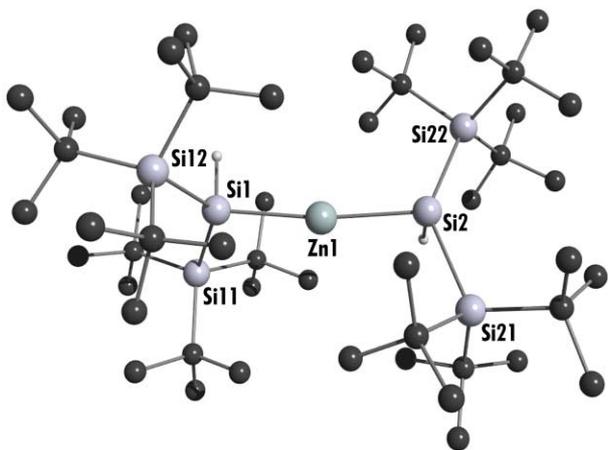


Abb. 77. Struktur des Moleküls $[(tBu_3Si)_2HSi]_2Zn$ im Kristall und verwendete Atomnummerierung (Balls and Sticks; H-Atome an C unberücksichtigt; Benzolmoleküle und zweites, unabhängiges Molekül nicht abgebildet; Operator: M. Bolte).

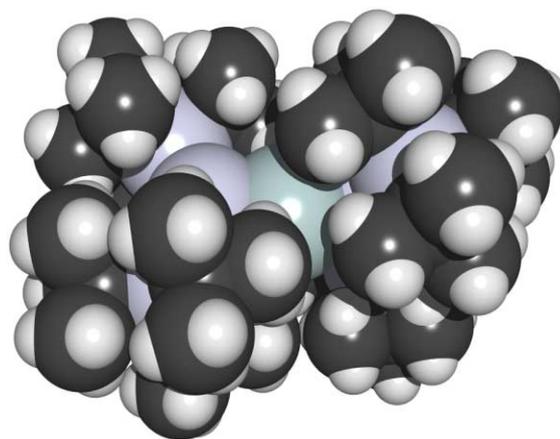


Abb. 78. Raumerfüllungsmodell von $[(tBu_3Si)_2HSi]_2Zn$.

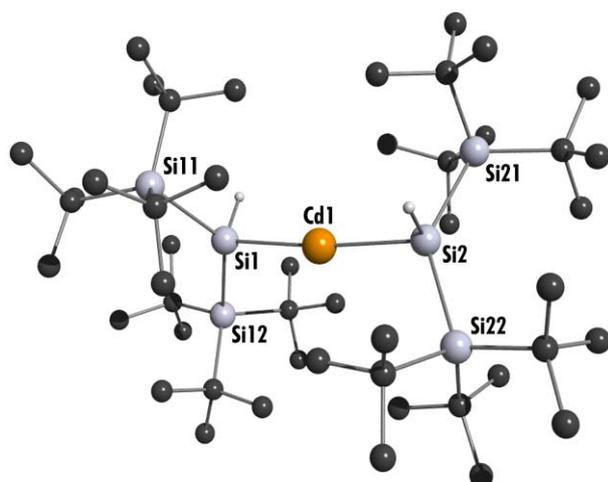


Abb. 79. Struktur des Moleküls $[(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{HSi}]_2\text{Cd}$ im Kristall und verwendete Atomnummerierung (Balls and Sticks; H-Atome an C unberücksichtigt; Operator: M. Bolte).

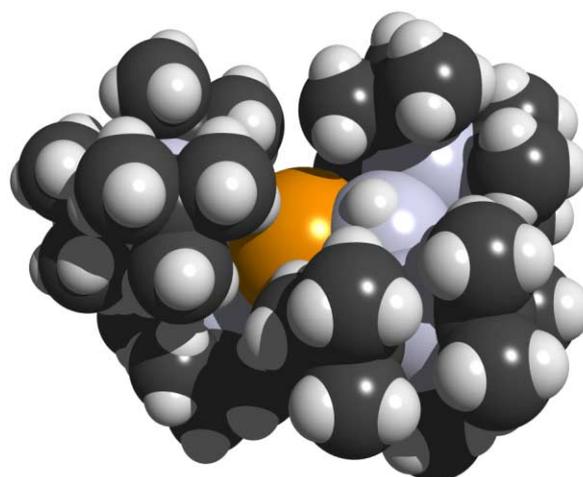


Abb. 80. Raumerfüllungsmodell von $[(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{HSi}]_2\text{Cd}$.

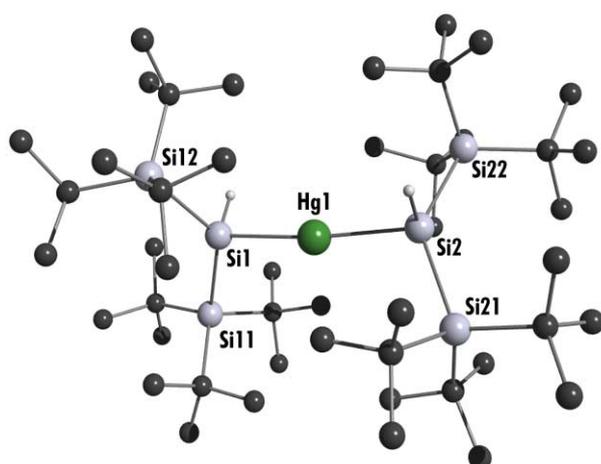


Abb. 81. Struktur des Moleküls $[(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{HSi}]_2\text{Hg}$ im Kristall und verwendete Atomnummerierung (Balls and Sticks; H-Atome an C unberücksichtigt; Operator: M. Bolte).

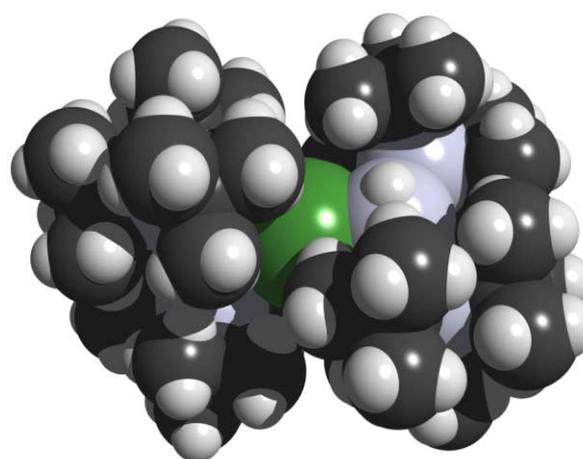


Abb. 82. Raumerfüllungsmodell von $[(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{HSi}]_2\text{Hg}$.

Tabelle 24. Wichtige Bindungslängen und -winkel von $(\text{R}^*_2\text{HSi})_2\text{M}$ (M = Zn, Cd, Hg).

M =	Zn	Zn#2 ^[a]	Cd	Hg
M-Si(1)	244.90(19)	242.8(2)	259.9(3)	256.3(2)
M-Si(2)	242.5(2)	244.9(2)	260.9(2)	256.1(2)
Si(1)-Si(11)	244.9(3)	244.1(3)	240.8(4)	243.8(3)
Si(1)-Si(12)	246.0(3)	245.0(3)	242.7(3)	243.3(3)
Si(2)-Si(21)	242.5(3)	247.3(3)	243.6(3)	247.4(4)

Si(2)-Si(22)	244.7(3)	246.0(3)	245.9(3)	245.2(2)
Si-CMe ₃ (∅)	195.1	194.3	195.1	194.6
Si(1)-M(1)-Si(2)	170.72(8)	172.46(9)	174.20(8)	174.40(7)
M(1)-Si(1)-Si(11)	109.59(9)	113.64(10)	110.51(11)	110.64(9)
M(1)-Si(1)-Si(12)	109.70(9)	109.58(11)	109.17(12)	108.31(10)
M(1)-Si(2)-Si(21)	113.34(10)	109.81(10)	110.24(10)	111.05(9)
M(1)-Si(2)-Si(22)	109.81(10)	110.16(10)	107.76(10)	107.44(9)
Si(11)-Si(1)-Si(12)	134.52(10)	135.91(12)	137.66(14)	136.17(12)
Si(21)-Si(2)-Si(22)	134.97(12)	133.71(11)	134.36(12)	133.80(11)
CMe ₃ -Si-CMe ₃ (∅)	109.7	109.7	110.0	110.1
Si(12)-Si(1)-Si(2)-Si(22)	95.2	97.1	94.0	97.4
Si(12)-Si(1)-Si(2)-Si(21)	104.9	104.2	110.0	107.1
Si(11)-Si(1)-Si(2)-Si(22)	76.3	74.9	100.8	102.5
Si(11)-Si(1)-Si(2)-Si(21)	83.6	83.9	55.3	53.0
Si(12)-Si(1)-M(1)-Si(2)	18.6	20.8	16.5	30.0
Si(11)-Si(1)-M(1)-Si(2)	170.9	168.1	178.6	170.5
Si(22)-Si(2)-M(1)-Si(1)	114.8	118.6	78.7	68.6
Si(21)-Si(2)-M(1)-Si(1)	88.6	85.3	127.1	137.4
Winkelsumme Si(1)/Si(2) ^[b]	359.1/353.8	359.1/353.7	357.3/352.4	355.1/352.3

[a] Bezieht sich auf das zweite, unabhängige Molekül. – [b] H-Atome unberücksichtigt.

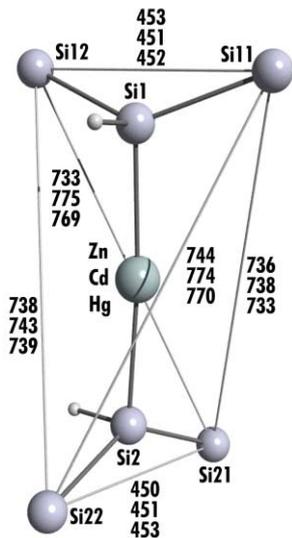


Abb. 83. Zentrales Bisphenoid von $[(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{HSi}]_2\text{M}$ ($t\text{Bu}$ -Gruppen unberücksichtigt) mit Atomabständen in pm.

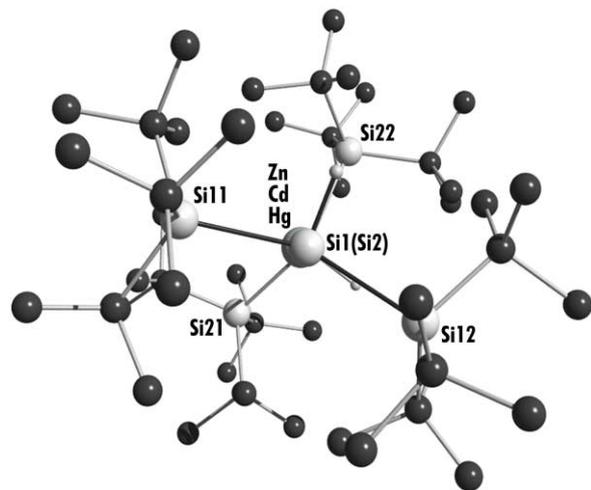


Abb. 84. Newman-Projektion (Si(1)-Si(2)-Achse, H-Atome an C unberücksichtigt) von $[(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{HSi}]_2\text{M}$.

8 Silylene R*XSi (X = H, Me, Ph, Hal, R*): Bildung und Reaktionen

8.1 Einleitung

Silylene R_2Si wurden seit Jahrzehnten eingehend untersucht. Bisher kennt man knapp 10 metastabile Silylene (allerdings bis auf $[-C(SiMe_3)_2-(CH_2)_2-(SiMe_3)_2C-]Si^{[172]}$ alle distickstoffsubstituiert) und hat viele dieser Spezies als reaktive Zwischenstufen nachgewiesen, wie den in Ref.^[173] aufgeführten Übersichtsartikeln zu entnehmen ist. Die Erzeugung von Silylenen erfolgt in der Regel durch thermische oder photochemische YZ-Abspaltung aus Silanen R_2SiYZ . In ersterem Falle eliminiert man vielfach Silylverbindungen ($YZ = R'_3SiZ$ ($R_2SiZ-SiR'_3$) + Wärme $\rightarrow R_2Si + R'_3SiZ$), im letzteren Falle Disilane $YZ = R'_3SiSiR'_3$ oder Oligosilane (z.B. $R_2Si(SiR'_3)_2 + Licht \rightarrow R_2Si + R'_3SiSiR'_3$). Die thermische Bildung von R'_3SiZ erfolgt normalerweise erst bei vergleichsweise hohen Temperaturen (Bereich 300 - 600°C), wobei Alkoholate $R_3Si(OR)$ leichter, Chloride R_3SiCl weniger leicht als Hydride R_3SiH abgespalten werden^[173]. Rascher, und folglich bei niedrigeren Temperaturen, kann die thermische Eliminierung von R'_3SiZ aus sterisch überladenen Silanen $R_2SiZ-SiR'_3$ erfolgen (z.B. $(iPr_3Si)_2SiH-SiPr_3 \rightarrow (iPr_3Si)_2Si + iPr_3SiH$ bei 225°C in wenigen Stunden^[174]; sterische Reaktionsbeschleunigung). Entsprechendes gilt für die Eliminierung von MHal aus α -Halogensilaniden (Silylenoide; vgl. Kapitel 7) $R_2SiHalM$, die wegen der hohen Bildungstendenz der elektrovalenten Metallhalogenide selbst bei Fehlen raumerfüllender, siliciumgebundener Substituenten in den Edukten häufig schon bei Raumtemperatur und auch darunter beobachtbar ist (elektronische Reaktionsbeschleunigung). Eine ebenfalls häufig verwendete Methode der Silylenerzeugung besteht schließlich in der Umlagerung von Disilenen gemäß $R_2Si=SiR_2 \rightarrow R_3Si-SiR$ (vgl. Lit.^{[173f], [180]} und Kapitel 5.3.1).

Nun konnten mit den Disupersilylsilanen $R*_2SiX_2$ (X = H, Me, Ph, Hal (vgl. Kapitel 6)), Supersilylhalogensilaniden $R*XSiMHal$ (X = H, Me, Ph, Hal) (gewinnbar aus $R*XSiHal_2$ und M (vgl. voriges Kapitel)) und Disupersilylhalogensilaniden $R*_2SiHalM$ (gewinnbar aus $R*_2SiHal_2$ und M) sterisch überladene Verbindungen gewonnen werden, die leicht – d.h. bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen – in Silylene $R*XSi$ (aus $R*_2SiX_2$ und aus $R*XSiHalM$) und $R*_2Si$ (aus $R*_2SiHalM$) überführbar sind. Die betreffenden Silylene entstehen als reaktive Zwischenprodukte; ihre intermediäre Existenz muß demzufolge durch Reaktionen mit geeigneten chemischen Fängern

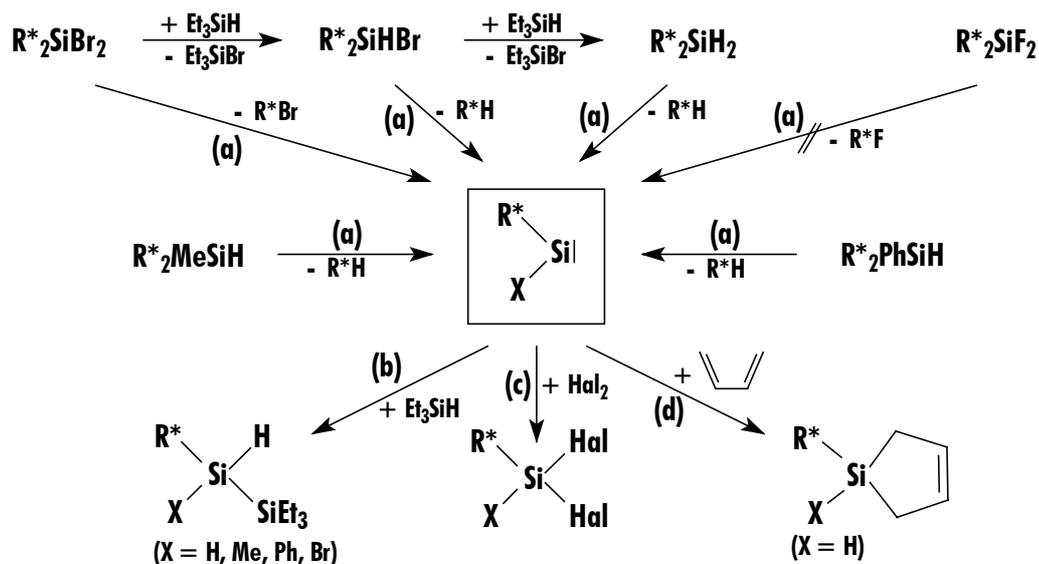
indirekt sichtbar gemacht werden. Typische Abfangreaktionen der Silylene stellen Insertionen in Si-H-Bindungen dar, die laut ab-initio-Berechnungen^{[173], [175]} besonders leicht (leichter als in Si-Hal-Bindungen) erfolgen, darüber hinaus [1+2]-, [1+3]- und [1+4]-Cycloadditionen.

Nachfolgend sei nunmehr über Studien zur Erzeugung von Silylenen R*XSi und des Silylens R*_2Si auf den oben genannten Wegen, auf den Nachweis ihrer intermediären Existenz und auf einige ihrer chemischen Reaktionen eingegangen.

8.2 Bildung und Reaktionen der Silylene R*XSi (X = H, Me, Ph, Hal)

8.2.1 Monosupersilylsilylene R*XSi durch Thermolyse von Disupersilylsilanen R*_2SiX_2 (X_2 = H_2, HMe, HPh, HBr, Br_2, I_2)

Im Sinne des oben Besprochenen eliminieren die Disupersilylsilane R*_2SiH_2, R*_2MeSiH, R*_2PhSiH, R*_2SiHBr und R*_2SiBr_2 in Triethylsilan als Solvens R*H bzw. R*Br (im Falle von R*_2SiBr_2) bereits um 160°C in Tagen (Schema 5, Gleichungen (a)). Auf die intermediäre Existenz der Silylene R*HSi, R*MeSi, R*PhSi und R*BrSi weist hierbei die Bildung der 1,1-Addukte R*XHSi-SiEt_3 (X = H, Me, Ph, Br; Versuche 174, 175, 176 und 178/179) der betreffenden Silylene mit Et_3SiH (Silyleninsertion in Si-H, Schema 5, Gleichung (b)) hin. Darüber hinaus spricht die Bildung des [1+4]-Cycloaddukts von R*HSi und Butadien (Versuch 171) als Folge der Thermolyse von R*_2SiH_2 in C_6D_6 und C_4H_6 bei 160°C für das Intermediat R*HSi (Schema 5, Gleichung (d)). Demgegenüber verbleibt R*_2SiF_2 auch nach wochenlanger Thermolyse bei 225°C in Et_3SiH unverändert (Versuch 180). In diesem Zusammenhang sei die Silylenbildung durch Umlagerung von Disilenen erwähnt (s.o. und Lit.^{[173f], [80], [176], [177]}), die im Falle von Dihalogen-disupersilyldisilenen nachgewiesen werden konnte (R*HalSi=SiHalR* + Et_3SiH → R*Hal_2Si-SiR* + Et_3SiH → R*Hal_2Si-SiHR*(SiEt_3) (Bildung von R*XSi mit X = R*Hal_2Si)^[55]). Möglicherweise verläuft auch die thermische Umlagerung des Disilens R*PhSi=SiPhR* bzw. R*_2HSi-HSi=SiH-SiHR*_2 über ein solches α-Silylsilylen (vgl. Kapitel 5 und 10).



Schema 5. Bildung von R^*XSil aus Disubstituierten Silanen und Silylenreaktionen.

Die Geschwindigkeit der R^*MeSi -Bildung aus sterisch überladenen R^*_2MeSiH ist etwas größer als die der R^*HSi -Bildung aus R^*_2SiH_2 (vgl. Exp. Teil). Noch rascher thermolysieren offensichtlich R^*_2PhSiH sowie R^*_2SiHBr und $\text{R}^*_2\text{SiBr}_2$ unter Silylenbildung (vgl. Exp. Teil), wogegen R^*_2SiF_2 deutlich langsamer zerfällt (s.o.). Typischerweise erfolgt die R^*Br -Abspaltung langsamer als die R^*H -Abspaltung mit der Folge, daß R^*_2SiHBr ausschließlich in R^*BrSi und R^*H übergeht (die Bildung von R^*BrSi erfolgt aus R^*_2SiHBr etwa gleich rasch wie die aus sterisch überladenen $\text{R}^*_2\text{SiBr}_2$; vgl. Exp. Teil).

Die Thermolyse von R^*_2SiHBr bzw. $\text{R}^*_2\text{SiBr}_2$ in Et_3SiH (Versuche 178 und 179) wickelt sich nicht einheitlich unter Bildung von $\text{R}^*\text{H}/\text{R}^*\text{BrSi}$ bzw. $\text{R}^*\text{Br}/\text{R}^*\text{BrSi}$ gemäß Schema 5, Gleichung (a) ab, da Et_3SiH unter den Reaktionsbedingungen in einer Nebenreaktion zugleich gemäß Schema 5, oberste Reaktionsreihe, mit R^*_2SiHBr bzw. $\text{R}^*_2\text{SiBr}_2$ unter Austausch von Br gegen H und Bildung der Silane R^*_2SiH_2 im ersten bzw. R^*_2SiHBr und R^*_2SiH_2 im zweiten Falle neben Et_3SiBr reagiert. Da die Verbindungen R^*_2SiHBr bzw. R^*_2SiH_2 ihrerseits unter R^*H -Eliminierung in die Silylene R^*BrSi bzw. R^*HSi übergehen (s.o.), welche ebenfalls von Et_3SiH abgefangen werden, enthalten die betreffenden Thermolyselösungen neben $\text{R}^*\text{BrHSi}-\text{SiEt}_3$ zusätzlich $\text{R}^*\text{H}_2\text{Si}-\text{SiEt}_3$ als Silylenabfangprodukte (Molverhältnis im ersten Falle 1 : 0.6, im zweiten Falle 1 : 0.3). Denkbar wäre allerdings auch die Hydrierung von $\text{R}^*\text{BrHSi}-\text{SiEt}_3$ zu $\text{R}^*\text{H}_2\text{Si}-\text{SiEt}_3$ durch Et_3SiH .

Etwas rascher als in Triethylsilan zersetzt sich $\text{R}^*_2\text{SiBr}_2$ in Benzol in Anwesenheit von Iod (Versuch 33). Als Produkte bilden sich $\text{R}^*\text{Br}/\text{R}^*\text{SiBrI}_2$ und $\text{R}^*\text{I}/\text{R}^*\text{SiBr}_2\text{I}$ im Molverhältnis von ca.

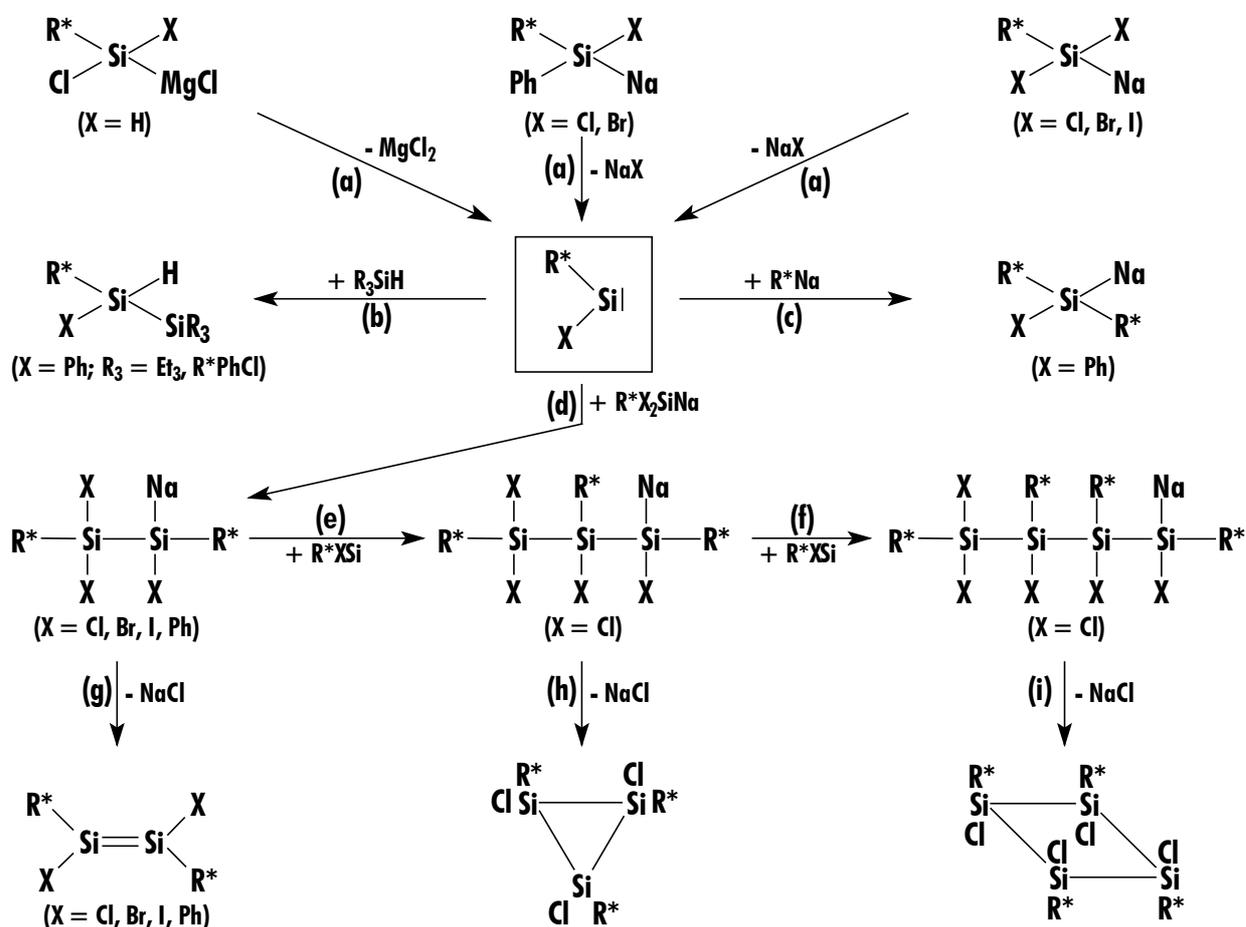
7 : 7 : 6 : 6. Dieses Ergebnis kann dadurch erklärt werden, daß das aus $R^*_2SiBr_2$ neben R^*Br hervorgehende Silylen R^*BrSi mit Iod das Produkt R^*SiBrI_2 liefert und daß zugleich Iod das Silan $R^*_2SiBr_2$ unter Si-Si-Bindungsspaltung in R^*I und R^*SiBr_2I überführt (Schema 5, Gleichung (c)). Allerdings müßte dann I_2 das Silylen R^*BrSi etwas rascher als Et_3SiH abfangen, da anderenfalls die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit unverständlich bliebe. In diesem Zusammenhang sei auch die Umsetzung von $R^*_2SiH_2$ mit I_2 in Methylenchlorid oder Benzol als Solvens bei $65^\circ C$ erwähnt (Kapitel 1; (Versuch 26)), die im Zuge der Bildung von $R^*_2SiI_2$ als Zwischenprodukt (Kapitel 6) weiter zu R^*I und R^*SiI_3 führt. Letzteres Silan könnte im Sinne des oben Besprochenen auf dem Wege über das mit I_2 abfangbare Silylen R^*ISi und/oder auf dem Wege einer Si-Si-Bindungsspaltung durch I_2 entstehen (die R^*Hal -Eliminierung aus $R^*_2SiHal_2$ sollte – schon wegen des wachsenden Raumbedarfs des Halogens – in Richtung $Hal = F < Cl < Br < I$ für $R^*_2SiI_2$ deutlich rascher als für $R^*_2SiBr_2$ erfolgen; vgl. hierzu die Thermolysestabilität von $R^*_2SiF_2$, oben).

Deutlich rascher als die Thermolyse von $R^*_2SiH_2$ in Anwesenheit von Triethylsilan oder Butadien und deshalb wohl nicht über das Silylen R^*HSi , erfolgen die Umsetzungen von $R^*_2SiH_2$ in C_6D_6 mit S_8 (Versuch 172) bzw. N_2O (Versuch 173) zu R^*SH bzw. zu R^*H und in viele nicht identifizierte Verbindungen (vgl. Exp. Teil).

8.2.2 Monosupersilylsilylene R^*XSi durch Thermolyse von Supersilylhalogensilaniden $R^*XSiHalM$ ($X = H, Ph, Hal; M = Na, MgHal$)

Die Supersilylsilanide $R^*HSiCl(MgCl)$, $R^*PhSiClNa$, R^*SiCl_2Na , R^*SiBr_2Na und R^*SiI_2Na , welche durch Metallierung von R^*HSiCl_2 mit Mg , von $R^*PhSiHCl$ mit NaR^* bzw. $R^*PhSiClBr$ mit Na sowie von R^*SiCl_2Br , R^*SiBr_3 bzw. R^*SiI_3 mit NaR^* zugänglich sind (vgl. Kapitel 7), eliminieren bereits bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen (um $-50^\circ C$) $MHal$, unter Bildung der Silylene R^*HSi , R^*PhSi , R^*ClSi , R^*BrSi und R^*ISi (vgl. Schema 6, Gl. (a)). Ihre intermediäre Existenz läßt sich durch Abfangreaktionen der betreffenden Spezies, also etwa durch Insertion der Silylene in die Si-H-Bindung der Silane Et_3SiH und $R^*PhClSiH$, sichtbar machen. (vgl. Schema 6, Gl. (b); Versuche 64 und 177). Weitere typische Abfangreaktionen der Silylene stellen deren Insertionen in Si-M-Bindungen von Silaniden dar – z.B. in die Si-Na-Bindung von Supersilylnatrium R^*Na oder in die der Silylenquellen R^*SiCl_2Na , R^*SiBr_2Na bzw. R^*SiI_2Na (vgl. Schema 6, Gleichungen (c) und (d); Versuche 158, 49 und 57).

Letztgenannte Insertionen sind typische Folgereaktionen der aus Silylenquellen R*XSiHalM freigesetzten Silylene R*XSi. Offensichtlich weisen die betreffenden Quellen sogar vergleichsweise hohe Fängerqualitäten auf. Demgemäß stabilisiert sich etwa das aus R*SiI₂Na in Anwesenheit von Et₃SiH in THF erzeugte Silylen R*ISi nicht unter Insertion in die Si-H-Bindung von Et₃SiH und Bildung von Et₃Si–R*ISi–H, sondern unter Insertion in die Si-Na-Bindung seines Edukts R*SiI₂Na und Bildung von R*I₂Si–R*ISi–Na (Schema 6, Gleichung (d)). Das aus R*SiCl₂Na durch NaCl-Eliminierung erzeugte Silylen R*ClSi lagert sich nach erfolgten Untersuchungen sogar ein-, zwei- und dreimal in die Si-Na-Bindung seiner eigenen Quelle unter Siliciumkettenaufbau und Bildung der Silanide R*Cl₂Si–(R*ClSi)_{*n*}–Na (*n* = 1, 2, 3) ein (Schema 6, Gleichungen (d), (e), (f)).



Schema 6. Bildung von R*XSi aus α -Halogensupersilylsilaniden und Silylenreaktionen (die Reaktion von R*HSiCl₂ und Mg (THF, 65°C) führt außer zu (R*HSi)₃ und (R*HSi)₄ zu R*H₂Si–SiH₂R*^[13]).

Die gebildeten Di-, Tri- und Tetrasilanide (Schema 6) eliminieren im Zuge ihrer Bildung bzw. bei weiterem Erwärmen der Reaktionslösungen NaHal unter Bildung von *trans*-konfigurierten Disilenen R*XSi=SiXR* (X = Cl, Br, I, Ph) sowie von Cyclosilanen (R*ClSi)₃ und (R*ClSi)₄.

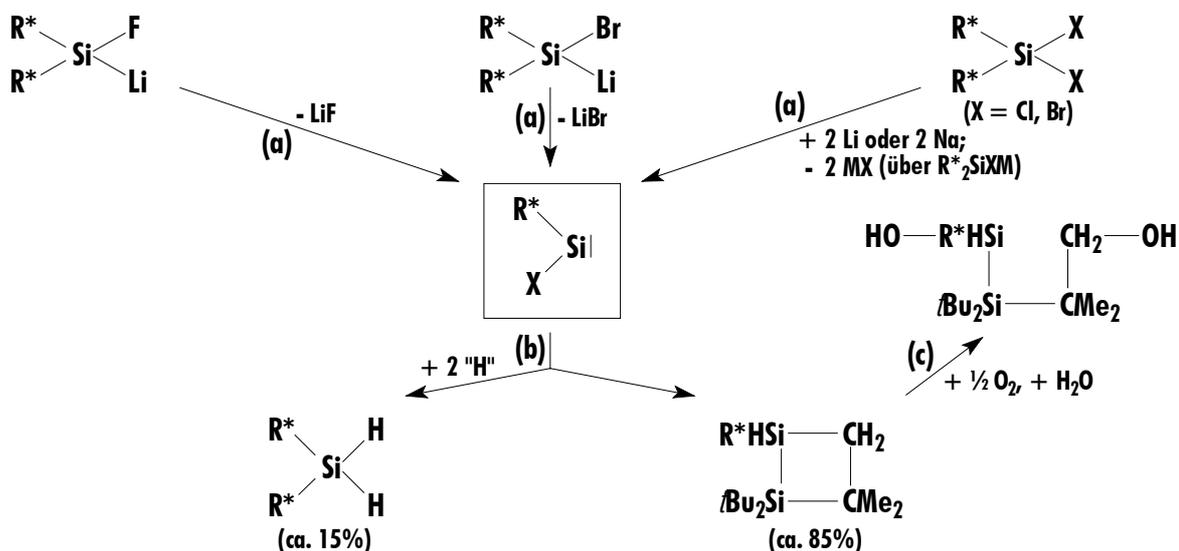
(Schema 6, Gleichungen (g), (h), (i)). Allerdings entstehen die Disilene nur als Zwischenprodukte, wobei ihre intermediäre Existenz aber durch Abfangreaktionen bewiesen werden konnte^[55]. In einem Falle ($X = \text{Ph}$) erwies sich das Disilen unter Normalbedingungen als metastabil (vgl. Kapitel 4 und 5): *trans*-R*PhSi=SiPhR* ließ sich demgemäß als Endprodukt der über R*PhSiClNa und R*PhClSi–R*PhSi–Na (vgl. Kapitel 4) führenden Reaktion von R*PhSiClBr mit Na isolieren (überschüssiges Na verwandelt das Disilen in ein Radikalanion, vgl. Kapitel 3 und 5). Die nachgewiesenen bzw. isolierten Produkte (R*XSi)_n ($n = 2, 3, 4$) stützen die oben vorgestellte Hypothese des Reaktionsverlaufs auf den in Schema 6 wiedergegebenen Wegen. Äußerst unwahrscheinlich ist, daß die betreffenden Verbindungen (R*XSi)_n direkt durch Oligomerisierung der Silylenintermediate entstehen, aufgrund der anzunehmenden geringen Stationärkonzentration von R*XSi.

Die relativen Ausbeuten der Produkte (R*XSi)_n hängen von den relativen Geschwindigkeiten der Silyleninsertion in die Si-Na-Bindung der Silylenquellen und den Alkalimetallhalogenid-eliminierungen aus den Insertionsprodukten ab. So bleibt der Siliciumkettenaufbau im Fall der Thermolyse von R*SiI₂Na, anders als der im Falle der R*SiCl₂Na-Thermolyse (wohl aus sterischen Gründen), schon auf der ersten Stufe stehen. Auch erfolgt die NaCl-Eliminierung aus R*Cl₂Si–R*ClSi–Na langsamer als aus R*Cl₂Si–(R*ClSi)_n–Na ($n = 2, 3$), denn nach Protolyse der von -78°C auf 25°C erwärmten Lösung von R*SiCl₂Na in THF enthält letztere noch R*Cl₂Si–SiHClR* (aus Protonierung des Disilanids), wogegen anstelle der protonierten Tri- und Tetrasilane nur die Cyclo-silane (R*ClSi)_n ($n = 3, 4$) aufgefunden wurden (da das Disilanid R*Cl₂–R*ClSi–Na bei Raumtemperatur langsam unter Bildung von (R*ClSi)₄ zerfällt^[55], bildet sich das aufgefundene Cyclo-tetrasilan wohl nur teilweise auf den Wegen (d), (e), (f) und (i) (Schema 6).

Einen Sonderfall stellt die zu R*H₂Si–SiH₂R*, (R*HSi)₃ und (R*HSi)₄ führende Umsetzung von R*HSiCl₂ und Mg in THF bei 65°C dar (vgl. Kapitel 2). Offensichtlich insertiert das durch Thermolyse des zunächst gebildeten Silanids R*HSiCl(MgCl) entstehende Silylen R*HSi sowohl in die Si-Mg-Bindung seiner Quelle als auch in die Si-H-Bindung des noch unverändert vorliegenden Edukts R*HSiCl₂. Die isolierten Produkte (R*HSi)_n ($n = 3, 4$) bzw. R*H₂Si–SiH₂R* sind dann möglicherweise Folgeprodukte ersterer Insertion (vgl. Bildung von (R*ClSi)_n in Schema 6) bzw. letzterer Insertion (das hierbei zunächst zu erwartende Disilan R*H₂Si–SiCl₂R* sollte von Mg unter den Reaktionsbedingungen zu R*H₂Si–SiH₂R* reduziert werden (vgl. Kapitel 2)).

8.2.3 Disupersilylsilylen R*₂Si durch Thermolyse von Disupersilylhalogensilaniden R*₂SiHalM (M = Li, Na; Hal = F, Cl, Br)

Während Lithium-fluordisupersilylsilanid LiSiFR*₂ (aus R*₂SiF₂ und LiC₁₀H₈) bei Raumtemperatur nur langsam unten LiF-Eliminierung thermolysiert (Versuch 182), zerfällt Lithiumbrom-/Lithium-chlordisupersilylsilanid LiSiBrR*₂/LiSiClR*₂ (aus R*₂SiBr₂/R*₂SiCl₂ und LiC₁₀H₈) bereits bei -120°/-78°C unter LiBr/LiCl-Abspaltung (Versuche 181 und 160). In den drei Fällen ließ sich die intermediäre Existenz des gemäß Schema 7, (Gleichungen (a)) gebildeten Disupersilylsilylens chemisch bisher nicht durch Abfangreaktionen beweisen. Sowohl in Anwesenheit von Triethylsilan als auch von *cis*-Buten bildeten sich nicht die erwünschten 1,1-Additions- bzw. [1+2]-Cycloadditionsprodukte, sondern gemäß Schema 7 (Gleichungen (b)) ausschließlich Disupersilylsilan R*₂SiH₂ (auch bei Verwendung perdeuterierter Lösungsmittel) und das Disilacyclobutan [–R*HSi–Si*t*Bu₂–CMe₂–CH₂–] (Versuch 162). Beide Verbindungen bilden sich unabhängig von den Reaktionsbedingungen (niedrige oder hohe Temperaturen, THF, [D₈]THF, C₆D₆, C₆H₃Me₃, Et₃SiH oder *cis*-CH₃–CH=CH–CH₃ als Solvens) stets im Molverhältnis von ca. 1 : 6. Dies spricht für eine gemeinsame reaktive Vorstufe beider Produkte, nämlich Disupersilylsilylen. Nur am Rande sei erwähnt, daß das Disilacyclobutan oxidationsempfindlich ist und bei gleichzeitiger Einwirkung von Luft und Wasser gemäß Schema 7, (Gleichung (c)), in ein Disilabutandiol übergeht.



Schema 7. Bildung von R*₂Si aus Disupersilylhalogensilaniden und Silylenreaktionen.

8.3 Abschließende Bemerkungen

8.3.1 Bildung und Reaktionen von Silylenen

Die Disupersilylsilane $R^*_2SiX_2$, die Supersilyl- und Disupersilylhalogensilanide $R^*XSiHalM$ sowie $R^*_2SiHalM$ gehen, wie besprochen, unter thermischer R^*X - bzw. $MHal$ -Eliminierung in die Silylene R^*XSi und R^*_2Si über. Das wohl auf der Seite der Silane und Silanide liegende Gleichgewicht $R_2SiYZ \rightleftharpoons R_2Si + YZ$ verschiebt sich dadurch auf die Seite der Silylene, daß (i) $MHal$ aus dem Reaktionsmedium ausfällt (wohl im Falle von R^*_2SiFLi), und daß sich (ii) die aus R_2SiYZ hervorgehenden Silylene unter Bildung von Folgeprodukten stabilisieren (vgl. $R^*_2SiH_2$ -Thermolyse, Exp. Teil) oder daß (iii) die gebildeten Silylene von geeigneten Reaktanden, wie Et_3SiH , $CH_2=CH-CH=CH_2$, NaR^* oder Hal_2 abgefangen werden.

Erwähnt sei in diesem Zusammenhang, daß die $MHal$ -Eliminierung offensichtlich in Stufen erfolgt^[173] und wohl von den Silaniden $R_2SiHalM$ mit vierzähligem Silicium über Silylenoide $R_2Si(HalM)$ und Silaylide $R^*_2Si\leftarrow D$ (D = Donorlösungsmittel) zu den Silylenen führt. In den Silylenoiden wirkt $HalM$ möglicherweise im Sinne von $R^*_2Si\leftarrow HalM$ (dreizähliges Silicium) wie ein Donor in den Silayliden^{[178], [179]}. Offensichtlich vermögen die Silylenoide (bzw. Silaylide) teilweise direkt mit den genutzten Silylenfängern zu den isolierten Silylenabfangprodukten abzureagieren. Als Folge der hohen Raumerfüllung von Supersilyl in den Quellen für die Silylene R^*XSi und R^*_2Si dürfte letztere Reaktionsmöglichkeit in den hier beschriebenen Fällen wenig wahrscheinlich sein. Für das sterisch stark überladene Silylen R^*_2Si konnte umgekehrt bisher auch kein chemischer Fänger aufgefunden werden.

8.3.2 Strukturen

Silylene R₂Si stellen – laut ab-initio-Berechnungen – wie Carbene R₂C gewinkelte Moleküle dar^[173]. Während aber Carbene im Sinne der Formulierungen: R₂C· (z.B. CH₂) bzw. R₂C: (z.B. CF₂) teils einen Triplett-, teils einen Singulett-Molekülgrundzustand aufweisen, liegen alle bisher untersuchten Silylene im Sinne der Formulierung R₂Si: im Singulett-Molekülgrundzustand vor^[173]. Der Übergang in den Triplett-Molekülzustand R₂Si· erfordert eine mehr oder weniger große Anregungsenergie ΔE_{S-T} und ist mit dem Sprung eines nicht-bindenden Elektrons aus einem Si-Molekülorbital mit deutlichem s- und wenig p-Charakter in ein Si-Atomorbital mit p-Charakter verbunden. Der p-Charakter des Orbitals der nicht-bindenden Elektronen wächst, d.h. ΔE_{S-T} sinkt, wie berechnet wurde^{[173], [175]} mit abnehmender Elektronegativität der Reste R in R₂Si und wachsendem, durch raumerfüllende Gruppen R aufweisbarem R–Si–R-Winkel. Beide Effekte zusammengenommen liefern für Silylene R₂Si folgenden Zusammenhang für R/ΔE_{S-T} [KJ/mol]: R = Me/ΔE_{S-T} = -98.8, H/-77.5, 1-Ad/-66.6, SiH₃/-38.9, SiMe₃/-13.4, Si*i*Pr₃/+7.1, Si*t*Bu₃/+29.7. Der Übergang des Singulett- in den Triplett-Zustand findet hierbei im Falle von Me₂Si/H₂Si/(H₃Si)₂Si bei Winkeln größer 140/130/120° statt. Somit sind raumerfüllende, elektronenschiebende Silylreste R in R₂Si prädestiniert für eine Triplett-Silylenstabilisierung (Winkel R*-Si-R* in R*₂SiH₂ = 142.8°, vgl. Kapitel 6.4). Nach experimentellen Studien von P. P. Gaspar und Mitarbeitern liegt (*i*Pr₃Si)₂Si wohl noch im Singulett-Zustand vor^[174], während (*i*Pr₃Si)(*t*Bu₃Si)Si möglicherweise bereits einen Triplett-Grundzustand besitzt^[180]. Hiernach sollte (*t*Bu₃Si)₂Si mit hoher Wahrscheinlichkeit ein Triplett-Silylen sein, dessen Stabilisierung in einer intramolekularen Abstraktion entweder eines oder zweier H-Atome aus der Molekülperipherie bestünde, wobei das im ersteren Falle gebildete Diradikal zu -R*HSi–Si*t*Bu₃–CMe₂–CH₂- cyclisierte und das im zweiten Falle entstehende Diradikal Wasserstoff aus der chemischen Umgebung aufnahm (gebildetes Disupersilylsilan weist auch bei seiner Erzeugung in C₆D₆ oder C₄D₈O siliciumgebundenen Wasserstoff, aber kein siliciumgebundenes Deuterium auf). Die Reaktionsträgheit von R*₂Si hinsichtlich typischer Fänger für Singulett-Silylene (z.B. Et₃SiH, *cis*-Buten) könnte somit sowohl sterische als auch elektronische Ursachen haben.

9 Auf dem Wege zu einem Disilin $\text{RSi}\equiv\text{SiR}$

9.1 Mes_3Si als Schutzgruppe R in Disilinen $\text{RSi}\equiv\text{SiR}$

9.1.1 Einleitung

Die Gruppe Mes_3Si wurde erstmals von Wiberg^[181] in Form des Halogentrimesitylsilans Mes_3SiF durch Umsetzung von drei Äquivalenten LiMes mit SiF_4 dargestellt. Schon bei dieser Verbindung zeigte sich die Sperrigkeit der Gruppe in einer eingeschränkten Drehbarkeit der Mesitylreste: Im $^1\text{H-NMR}$ erscheinen zwei unterschiedliche Signale der *o*-Me-Gruppen. Noch eingeschränkter ist die Drehbarkeit von *Mes* in der Verbindung Mes_3SiBr (s.u.). Auch die leichte Dissoziation des Disilans $\text{Mes}_3\text{Si-SiMes}_3$ in Radikale (s.u. und Kapitel 1.4) oder die Metastabilität des Kations Mes_3Si^+ (s.u.) gehen auf die sterischen Bedingungen in der Mes_3Si -Gruppe zurück. Die enorme sterische Überladung von Mes_3Si , gepaart mit dem günstigen elektronischen Einfluß einer Silylgruppe als solcher und dem chemisch relativ inerten Verhalten der Mesitylgruppen, machen den Mes_3Si -Rest zu einer potentiell interessanten Schutzgruppe, welche die Erzeugung von Disilinen $\text{Mes}_3\text{Si-Si}\equiv\text{Si-SiMes}_3$ möglich erscheinen läßt.

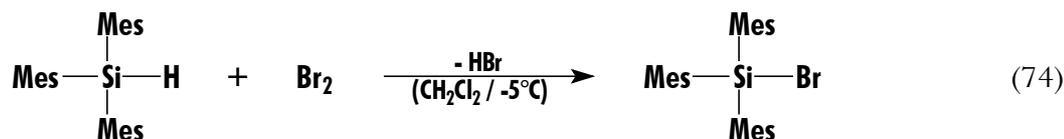
Versuche, das *Hexamesityldisilan* $\text{Mes}_3\text{Si-SiMes}_3$ durch Dehalogenierung von Mes_3SiHal mit Metallen zu erzeugen, waren erfolglos (vgl. Umsetzung von R^*Br mit Na), da sich wohl intermediär das Silanid Mes_3SiM bildet, welches aber nicht weiter mit Mes_3SiHal reagiert, sondern sich – nach experimentellen Ergebnissen (s.u.) – isomerisiert. Die erste Synthese von $\text{Mes}_3\text{Si-SiMes}_3$ gelang Lappert^[41] durch Bestrahlung von Mes_3SiCl in Anwesenheit von $[(\text{RNCH}_2\text{CH}_2\text{NR})\text{C}]_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) unter Trockeneiskühlung. Das betreffende Disilan zeigt ab -60°C im ESR-Spektrum ein Signal, welches dem *Trimesitylsilyl-Radikal* $\text{Mes}_3\text{Si}^\bullet$ zugeordnet werden kann. Im Bereich zwischen -60°C und -20°C (in Lit.^[42] bis -35°C) erhöht sich die Radikalkonzentration mit steigender Temperatur. Die Dissoziation des Disilans und Assoziation der Radikale erfolgt unterhalb von -20°C reversibel, oberhalb dieser Temperatur irreversibel unter Bildung von Mes_3SiH , wobei die Zerfallshalbwertszeit $20 (\pm 2) \text{ s}^{[41]}$ beträgt. Nach W. P. Neumann^[43] zersetzt sich das Disilan bereits bei -35°C irreversibel, wobei die Zersetzungsenthalpie $\Delta H = 81.2 (\pm 8) \text{ kJ mol}^{-1}$ beträgt. Beim Hexa-*tert*-butyldisilan $t\text{Bu}_3\text{Si-Si}t\text{Bu}_3$ tritt die Dissoziation in Radikale erst ab ca. 60°C ein^[35].

Versuche, das *Trimesityl-Anion* Mes_3Si^- zu erzeugen und nachzuweisen blieben bisher erfolglos, da jeweils bei Temperaturen gearbeitet wurde, bei denen sich das Silanid bereits umlagert (s.u.).

Das *Trimesityl-Kation* Mes_3Si^+ wurde als erstes Silylkation im Jahre 1997 durch Lambert et al.^[182] in einer Verbindung nachgewiesen. Er erhielt es durch Umsetzung des Trimesitylallylsilans $\text{Mes}_3\text{SiCH}_2\text{-CH=CH}_2$ mit Ph_2RC^+ ($\text{R} = \text{Et}_3\text{SiCH}_2$) unter Alkenabspaltung. Das Kation ist mehrere Wochen stabil und weist eine ^{29}Si -NMR-Verschiebung von 225.5 ppm auf.

9.1.2 Darstellung und Reaktionen des Silanids LiSiMes_3

Tropft man elementares Brom zu einer auf -5°C gekühlten Lösung von Mes_3SiH in CH_2Cl_2 , so entsteht gemäß Gleichung (74) unter HBr -Abspaltung praktisch quantitativ Bromtrimesitylsilan Mes_3SiBr (Versuch 184). Die Halogenierung von $\text{Mes}_2(\text{tBu})\text{SiH}$ mittels Br_2 bzw. NBS (auch die von $\text{Mes}(\text{tBu})_2\text{SiH}$ ^[183]) führt hingegen nicht zum gewünschten Bromsilan, vielmehr wird eine Mes-Gruppe durch gebildetes HBr abgespalten (Versuch 184, Anm. 2).



Mes_3SiBr liefert bei Raumtemperatur ein breites ^1H -NMR-Signal für die o-Methylgruppen. Um die Rotationsbarriere zu ermitteln, wurden ^1H -NMR-Hoch- bzw. Tieftemperaturspektren aufgenommen (s. Abb. 85). Setzt man die gemessenen Werte $T_c = 288.2 \text{ K}$, $\Delta\nu = 203.7 \text{ Hz}$ in die Eyring-Gleichung

$$\Delta G^\ddagger = R \times T_c \times \ln \frac{R \times T_c \times \sqrt{2}}{\pi \times N_A \times h \times |\nu_A - \nu_B|}$$

ein, so bestimmt sich die Rotationsbarriere ΔG^\ddagger zu $55.7 \pm 0.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, wenn man eine Genauigkeit der Bestimmung der Koaleszenztemperatur von $\pm 2^\circ\text{C}$ voraussetzt.

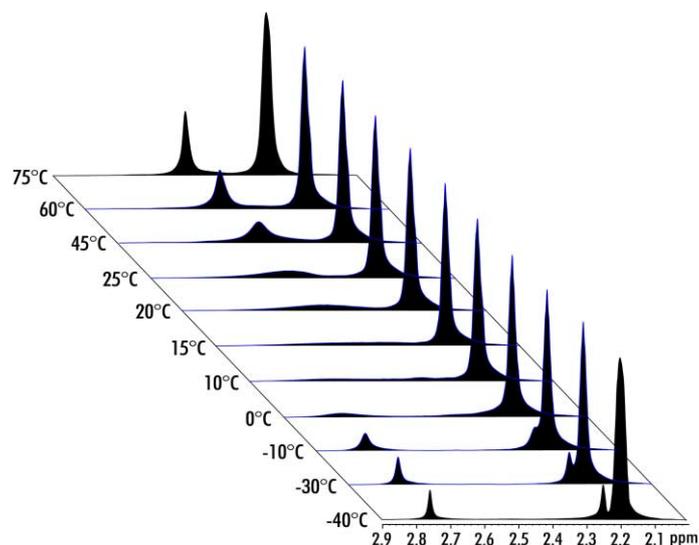


Abb. 85. ^1H -NMR-Spektren von Mes_3SiBr bei verschiedenen Temperaturen.

Mislow et al.^[184] bestimmten für das sterisch weniger überladene Trimesitylsilan eine Koaleszenztemperatur von -47°C und eine Rotationsbarriere ΔG^\ddagger von 10.9 kJ mol^{-1} . Theoretische Berechnungen^[185] zum Mechanismus der Isomerisierungen ergaben, daß der energieärmste Übergangszustand erreicht wird, wenn sich zwei Ringe konzertiert in der gleichen Richtung bezüglich des zentralen Siliciumatoms drehen, während sich der dritte Ring gleichzeitig entgegengesetzt dreht (s. Abb. 86).

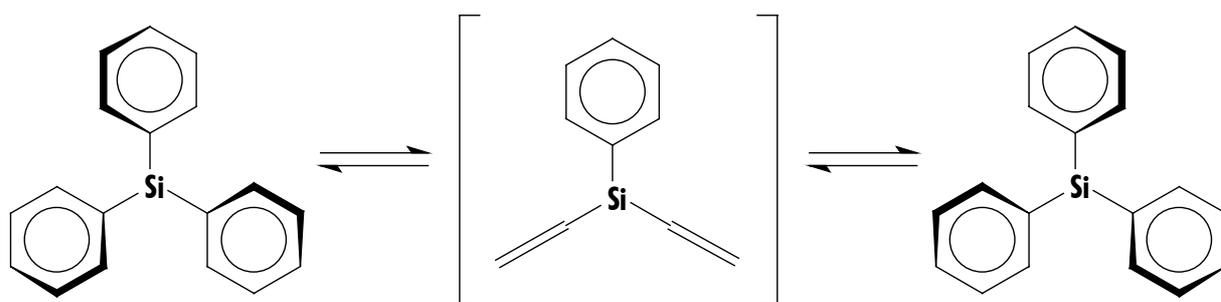


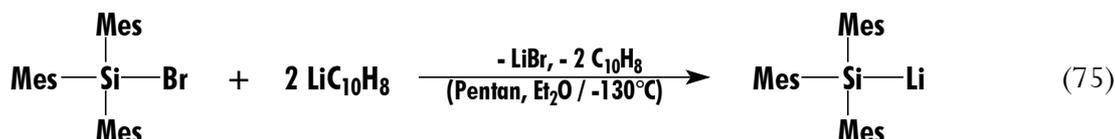
Abb. 86. Mechanismus der „Inversion“ von chiralem Mes_3SiX .

Setzt man das Bromsilan Mes_3SiBr mit NaR^* , $\text{LiC}_{10}\text{H}_8$ oder Kalium bei Raumtemperatur in THF um (Versuch 185), so ist jeweils im ^{29}Si -NMR-Spektrum nur ein Signal bei -43 ppm zu beobachten, welches im ^1H -gekoppelten Spektrum ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 196 Hz aufweist. Dieses einer Gruppe Si-H zuzuordnende Dublett findet sich auch, wenn die Reaktion in perdeutierten Lösungsmitteln durchgeführt wird. Somit ist eine Protonenübertragung

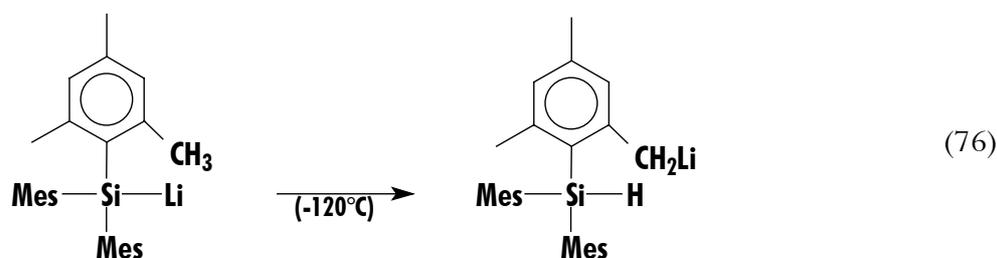
durch das Lösungsmittel ausgeschlossen. Sowohl die Signallage als auch die Kopplungskonstante entsprechen exakt der von Mes_3SiH .

Auch die Reaktion von Mes_3SiBr und Li in Anwesenheit von SiH_2Cl_2 liefert nur Mes_3SiH und nicht $\text{Mes}_3\text{Si-SiH}_2\text{Cl}$ (Versuch 186). Tropft man NaR^* zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von Mes_3SiBr in THF und kondensiert nach vier Stunden SiH_2Cl_2 zur Reaktionslösung, so bildet sich ausschließlich $\text{R}^*\text{SiH}_2\text{Cl}$. Folglich reagiert Mes_3SiBr bei diesen Temperaturen – wohl aus sterischen Gründen – nicht mit NaR^* . Daß die Reaktion bei höheren Temperaturen dennoch stattfindet, läßt darauf schließen, daß Mes_3SiNa basischer ist als NaR^* .

Tropft man hingegen Lithiumnaphthalenid in THF zu einer auf -130°C gekühlten Lösung von Mes_3SiBr in einer Mischung aus Dimethylether und Pentan (Versuch 187), so bildet sich gemäß Gleichung (75) unter sofortiger Entfärbung von $\text{LiC}_{10}\text{H}_8$ unlösliches, braunorangefarbenes LiSiMes_3 .

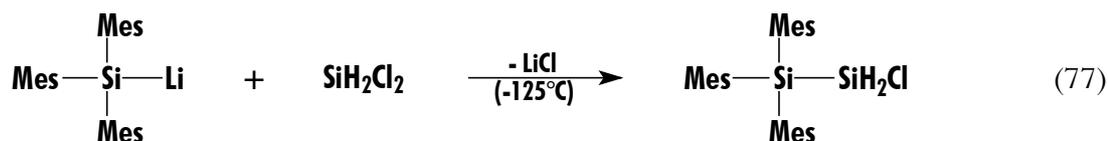


Erwärmt man eine Suspension von LiSiMes_3 über -120°C , so zersetzt sich das Silanid im Sinne von Gleichung (76) offensichtlich unter Austausch des Lithiums gegen ein Proton einer Methyl-Gruppe eines Mesitylrestes.

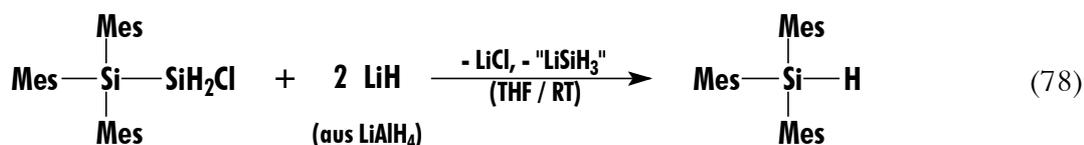


Die intramolekulare (oder auch intermolekulare) Protonierung des Silanids ist wohl die Folge der zwar kleinen, aber doch deutlichen Acidität von Mesityl und der extrem ausgeprägten Basizität des Trimesitylsilanids (vgl. hierzu die Protonierung der Silanide R^*_2HSi^- und $\text{R}^*_2\text{MeSi}^-$ durch Toluol, Kapitel 7).

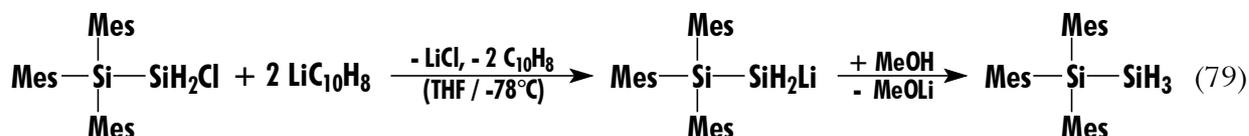
Erfreulicherweise läßt sich das Silanid Mes_3SiLi bereits bei ca. -125°C gemäß Gleichung (77) mit SiH_2Cl_2 unter LiCl -Abspaltung zum hydrolyseempfindlichen Disilan $\text{Mes}_3\text{Si-SiH}_2\text{Cl}$ koppeln, noch bevor die Umwandlung in Mes_3SiH erfolgt (Versuch 188).



Setzt man $\text{Mes}_3\text{Si}-\text{SiH}_2\text{Cl}$ bei Raumtemperatur mit LiAlH_4 um, so kommt es nicht wie bei $\text{R}^*-\text{SiH}_2\text{Cl}$ oder $\text{R}^*_2\text{HSi}-\text{SiH}_2\text{Cl}$ zum Austausch von Cl gegen H, sondern gemäß Gleichung (78) zur Spaltung der Si-Si-Bindung unter Bildung von Mes_3SiH und SiH_4 (Versuch 189).

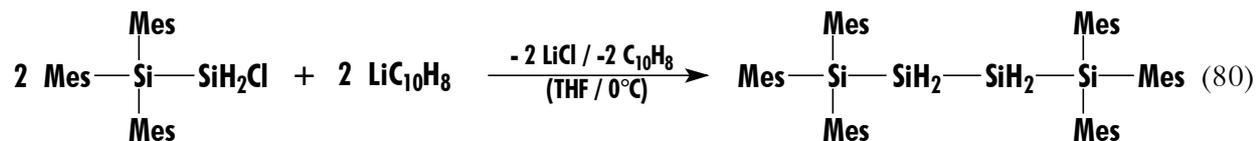


$\text{Mes}_3\text{Si}-\text{SiH}_3$ entsteht indes auch durch Einwirkung von $\text{LiC}_{10}\text{H}_8$ auf $\text{Mes}_3\text{Si}-\text{SiH}_2\text{Cl}$ bei -78°C (Versuch 190) und anschließender Methanolyse gemäß Gleichung (79) (Nachweis der intermediären Existenz von $\text{Mes}_3\text{Si}-\text{SiH}_2\text{Li}$) bzw. neben $\text{Mes}_3\text{Si}-\text{SiH}_2-\text{SiH}_2-\text{SiMes}_3$ bei der Reaktion bei 0°C (s.u.).



9.1.3 Darstellung und Halogenierung von $\text{Mes}_3\text{Si}-\text{SiH}_2-\text{SiH}_2-\text{SiMes}_3$

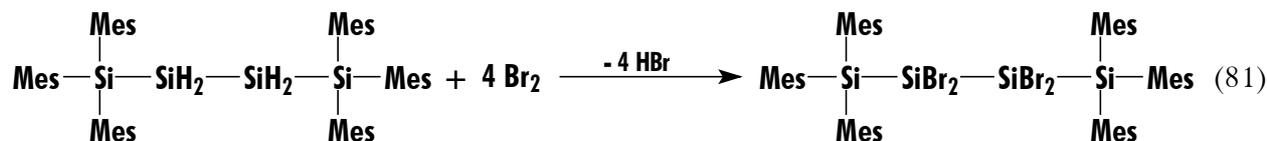
Das nach Gleichung (77) aus LiSiMes_3 und SiH_2Cl_2 gewonnene Disilan $\text{Mes}_3\text{Si}-\text{SiH}_2\text{Cl}$ kann mit Lithiumnaphthalenid gemäß Gleichung (80) in das Tetrasilan $\text{Mes}_3\text{Si}-\text{SiH}_2-\text{SiH}_2-\text{SiMes}_3$ überführt werden (Versuch 191), das sich durch Unlöslichkeit in allen gängigen Solvenzien auszeichnet. Als Nebenprodukt entsteht stets $\text{Mes}_3\text{Si}-\text{SiH}_3$ (s.o.). Die Isolierung des Tetrasilans erfolgt durch Aufschlännen des Reaktionsgemisches in H_2O (Abtrennung entstandener, wasserlöslicher Salze) mit anschließendem Abzentrifugieren des ungelösten Produkts aus der organischen Phase, in der $\text{Mes}_3\text{Si}-\text{SiH}_3$ zurückbleibt.



Eine Charakterisierung des Tetrasilans erfolgte $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch, wobei die Signale nur knapp über dem Grundrauschen liegen, und durch IR-Spektroskopie, wobei die Si-H-Schwingungen eindeutig zu beobachten sind. Ein Pulverdiffraktogramm lieferte keine strukturellen Hinweise, da die Substanz völlig amorph ausfällt^[186].

Die Umsetzung von $\text{Mes}_3\text{Si-SiH}_2\text{Cl}$ mit Alkalimetallen führt unabhängig vom Lösungsmittel ausschließlich zum Disilan $\text{Mes}_3\text{Si-SiH}_3$ (s.o.).

Setzt man das Tetrasilan $\text{Mes}_3\text{Si-SiH}_2\text{-SiH}_2\text{-SiMes}_3$ mit vier Äquivalenten Br_2 um, so erhält man ein farbloses Pulver, das in allen gängigen Medien vollständig unlöslich ist (Versuch 192). Es liefert keine IR-Bande im Bereich, der für Si-H-Schwingungen charakteristisch ist, so daß auf eine Perhalogenierung im Sinne von Gleichung (81) geschlossen werden kann.



9.1.4 Enthalogenerung von $\text{Mes}_3\text{Si-SiBr}_2\text{-SiBr}_2\text{-SiMes}_3$

Die Enthalogenerung des Tetrasilans $\text{Mes}_3\text{Si-SiBr}_2\text{-SiBr}_2\text{-SiMes}_3$ könnte zum Disilin $\text{Mes}_3\text{Si-Si}\equiv\text{Si-SiMes}_3$ führen. Mit zwei Äquivalenten NaR^* erhält man eine R^*Br -haltige, rote Reaktionslösung mit Niederschlag (Versuch 193). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Lösung weist neben dem Signal für R^*Br nur leichte Erhebungen über dem Grundrauschen auf, die sich sehr langsam (in Tagen) leicht verändern, aber nicht sinnvoll zuzuordnen sind. Aufgrund der vollständigen Unlöslichkeit des Niederschlags, der Unmöglichkeit seiner Kristallisation sowie der nicht aussagekräftigen MS-Spektren (kein M^+ , nur kleine, nicht charakteristische Bruchstücke, insbesondere Mes_3Si ; vgl. den Exp. Teil), wurde auf eine weitergehende Untersuchung des Enthalogenerungsprodukts von $\text{Mes}_3\text{Si-SiBr}_2\text{-SiBr}_2\text{-SiMes}_3$ verzichtet.

9.2 R^*_2HSi als Schutzgruppe R in Disilenen $\text{RHSi}=\text{SiHR}$ und Disilinen $\text{RSi}\equiv\text{SiR}$

9.2.1 Einleitung

Disilene $\text{R}_2\text{Si}=\text{SiR}_2$ lassen sich, wie in Kapitel 4 bereits besprochen, durch Enthalogenieierung von $\text{R}_2\text{HalSi}-\text{SiHalR}_2$ mit Alkalimetallen oder NaR^* (über die Disilanide $\text{R}_2\text{MSi}-\text{SiHalR}_2$ und deren anschließender MHal -Eliminierung) darstellen. Um metastabile Disilene zu erhalten, müssen die Substituenten R einerseits ausreichend raumerfüllend sein, um eine Di- oder Oligomerisierung zu verhindern. Andererseits dürfen sie aber auch nicht zu groß sein, da ansonsten die zu enthalogenieierenden Vorstufen der Disilene nicht mehr zugänglich sind.

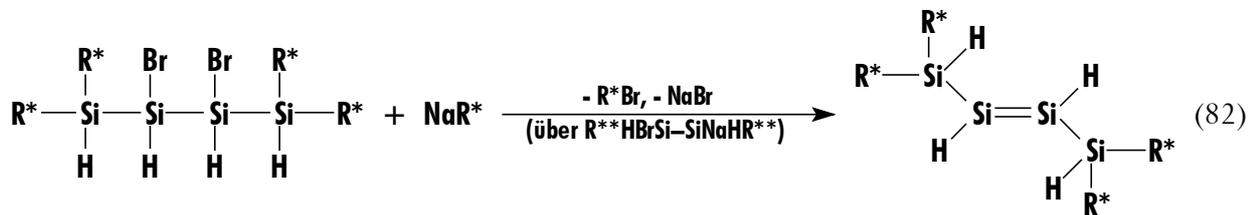
Aus diesem Grunde blieb sowohl die Anzahl bisher isolierter Disilene, als auch die Art und Variationsbreite der verwendeten Substituenten stark begrenzt. Bis auf wenige Ausnahmen (Silyl-, Amino- bzw. $t\text{Bu}$ -Gruppen, vgl. Kapitel 5) wurden ausschließlich Arylsubstituenten eingesetzt. Eine Herausforderung bestand nun darin, Disilene des Typs $\text{RR}'\text{Si}=\text{SiR}'\text{R}$ kinetisch dadurch zu stabilisieren, daß zwei extrem raumerfüllende Reste R die Verwendung von sehr kleinen Zweitsubstituenten R' ermöglichen. Mit der extrem sperrigen Silylschutzgruppe $\text{R}^*_2\text{HSi} \equiv \text{R}^{**}$ und dem entsprechenden sperrig substituierten, halogenierten Disilanedukt ($\text{R}^{**}\text{HBrSi}-\text{SiBrHR}^{**}$; Darstellung und Struktur vgl. Kapitel 6) stand eine derartige sperrige Gruppe zur Verfügung, die gemäß den nachfolgenden Studien die Erzeugung und Isolierung des Disilens $\text{R}^{**}\text{HSi}=\text{SiHR}^{**}$ ermöglichte, welches erstmals siliciumgebundenen Wasserstoff aufweist („auf dem halben Wege zu einem Disilen $\text{H}_2\text{Si}=\text{SiH}_2$ “).

Demnach könnte R^{**} als Gruppe R auch ein Disilin $\text{RSi}\equiv\text{SiR}$ stabilisieren, da diese Spezies offensichtlich erst mit Substituenten R isolierbar wird, deren sterische Überladung größer ist als die der Supersilylgruppe R^* (bezüglich der Disilin Problematik vgl. Lit.^[187]). R. West und Mitarbeiter^[188] haben demgemäß 2,6-Dimesitylphenyltrifluorsilan (DmpSiF_3) mit Natrium enthalogenieiert, wobei ein Produkt erhalten wird, welches aufgefaßt werden kann als formales zweifaches 1,1- bzw. 2,2-Additionsprodukt eines Disilins an je eine C-Me-Bindung einer Mesitylgruppe. Wahrscheinlicher jedoch ist ein Reaktionsweg über das Silylen DmpFSi , das in eine C-Me-Bindung einer Mesitylgruppe inseriert und daß das dabei gebildete Produkt anschließend durch weiteres Natrium zum Disilan gekoppelt wird.

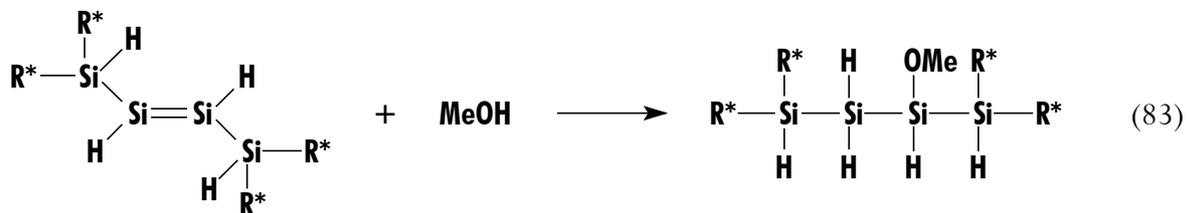
9.2.2 Enthalo-genierung von $\text{R}^*_2\text{HSi}-\text{SiHBr}-\text{SiHBr}-\text{SiHR}^*_2$

9.2.2.1 Bildung und Reaktionen des Disilens ($\text{R}^*_2\text{HSi})\text{HSi}=\text{SiH}(\text{SiHR}^*_2)$

Die Umsetzung von $\text{R}^{**}\text{BrHSi}-\text{SiHBrSiR}^{**}$ ($\text{R}^{**} = \text{R}^*_2\text{HSi}$; für Darstellung vgl. Kapitel 6) mit einem Äquivalent NaR^* bei -78°C in THF führt gemäß Gleichung (82) zum Silan R^*Br und dem grünen Disilanid $\text{R}^{**}\text{BrHSi}-\text{SiHNaR}^{**}$, das ab ca. -35°C unter NaBr -Abspaltung in das gelbe Disilen *trans*- $\text{R}^{**}\text{HSi}=\text{SiHR}^{**}$ übergeht (Versuch 194). Letzteres ist – insbesondere bei tiefen Temperaturen – in organischen Medien sehr schlecht löslich, so daß eine NMR-spektroskopische Untersuchung kaum möglich ist. Erwärmt man eine Lösung des Disilens über -20°C (um die Löslichkeit zu erhöhen), so lagert es sich langsam in sein Thermolyseprodukt um (s.u.), so daß eine eindeutige Zuordnung der ^{29}Si -Signale wiederum erschwert wird. Im ^1H -gekoppelten ^{29}Si -NMR-Spektrum ist allerdings bei 141.32 ppm ein intensitätsschwaches Dublett ($^1J_{\text{SiH}} = 149.8$ Hz) mit Feinkopplung ($^2J_{\text{SiH}} = 0.9$ Hz) zu beobachten, das im Bereich der chemischen Verschiebung von Disilenen liegt^[189]. Bisher ließen sich aber noch keine für eine Röntgenstruktur geeigneten Kristalle züchten.

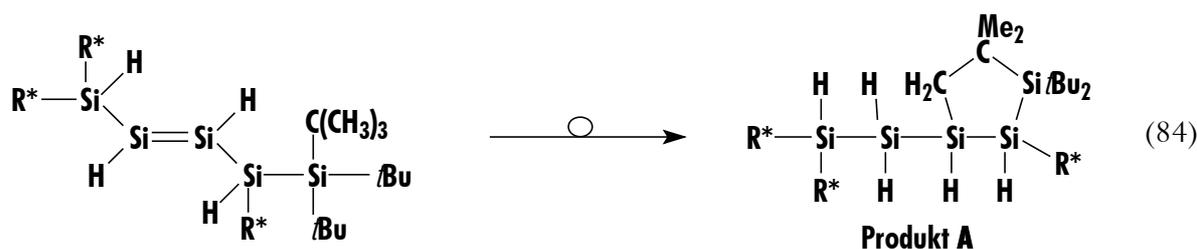


Analog anderen Disilenen (vgl. Kapitel 5) bildet *trans*- $\text{R}^{**}\text{HSi}=\text{SiHR}^{**}$ **1,2-Addukte**. So lagert es gemäß Gleichung (83) MeOH an (Versuch 195).



Die Umsetzung mit Ph_2CO führt zu einer gelben Verbindung, bei der es sich um das **[2+4]-Cycloaddukt** handeln könnte (vgl. Kapitel 5.3.8), das jedoch innerhalb von Tagen undefiniert zerfällt. Daneben reagiert es mit elementarem Schwefel zum zweifachen **Insertionsprodukt** (vgl. Kapitel 5.3.4; Versuch 196, Anm. 1 u. 2).

Gelbes *trans*- $\text{R}^{**}\text{HSi}=\text{SiHR}^{**}$ ist bei -20°C mehrere Monate in Substanz oder auch gelöst haltbar und zerfällt in Lösung bei Raumtemperatur ($\tau_{1/2} \approx 3$ h). Bei längerer Lagerung unterliegt das Disilen einer intramolekularen **Umlagerung** (Versuch 196), wobei es sich gemäß Gleichung (84) unter Insertion der Si=Si-Gruppe in eine C-H-Bindung einer Methylgruppe des Supersilylrestes zum Produkt **A** stabilisiert. Hierbei tritt vollständige Entfärbung ein. Das Umlagerungsprodukt **A** fällt in Form farbloser, bis 350°C nicht schmelzender, oxidations- und hydrolysestabiler Kristalle an (Struktur s.u.).



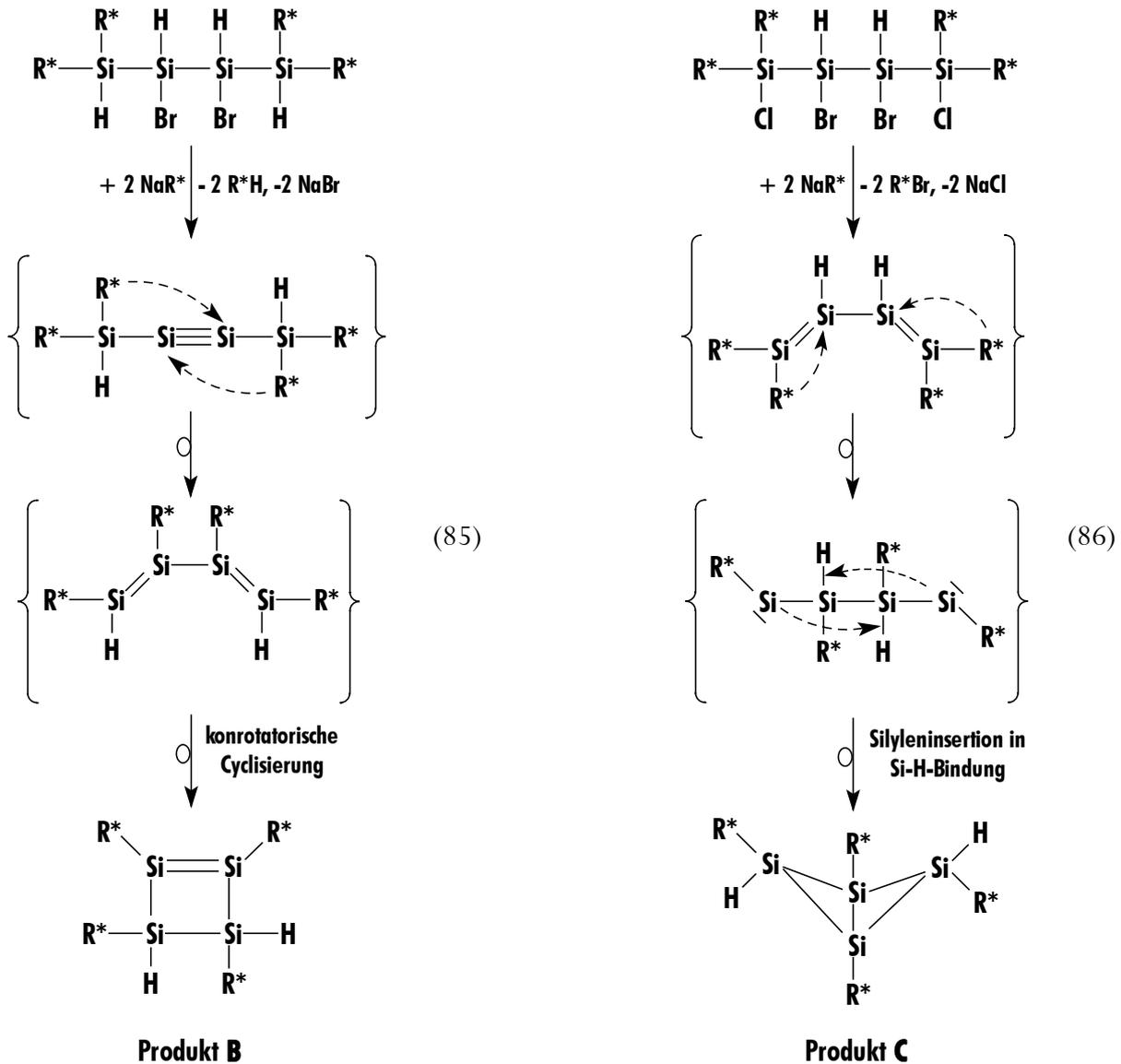
Der Mechanismus der Umlagerung von $\text{R}^{**}\text{HSi}=\text{SiHR}^{**}$ ist noch unklar. Im Prinzip bestehen dafür wie im Falle der Umlagerung von $\text{R}^*\text{PhSi}=\text{SiPhR}^*$ beim Erwärmen (vgl. Kapitel 5.3.1) mindestens drei Möglichkeiten: (i) 1,2-Addition einer C-H-Bindung an die Si=Si-Doppelbindung, (ii) H-Wanderung unter Bildung eines α -Silylsilylens ($\text{H}_2\text{Si}=\text{SiH}_2$ steht im Gleichgewicht mit dem α -Silylsilylen $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}$, vgl. Kapitel 5.3.1) und dessen Insertion in eine C-H-Bindung einer *t*Bu-Gruppe, (iii) radikalische H-Abstraktion des Disilandiyls von einer *t*Bu-Gruppe (Disilenen kann ein gewisser diradikalischer Charakter zugeschrieben werden (vgl. Kapitel 5.3.1)) mit anschließender Radikalrekombination.

9.2.2.2 Bildung und Reaktionen des Disilins $(\text{R}^*,\text{HSi})\text{Si}\equiv\text{Si}(\text{SiHR}^*,)$?

Aus einer Fraktion des Disilens $\text{R}^{**}\text{HSi}=\text{SiHR}^{**}$ ($\text{R}^{**} = \text{R}^*_2\text{HSi}$) konnte eine geringe Menge an roten, rautenförmigen, hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Kristallen gewonnen werden, die laut Röntgenstrukturanalyse (s.u.) das Produkt **B** darstellen, das im Sinne von Gleichung (85) durch Isomerisierung (Wanderung von Supersilylgruppen (vgl. u.) – eine Wanderung von großen Silylschutzgruppen (tBuMe_2Si) konnte auch kürzlich Kira et. al.^[190] bei der Bildung eines bicyclischen Pentasiladiens beobachten – und intermediärer Bildung eines 1,2,3,4-Tetrasupersilyltetrasilabutadiens, das sich anschließend electrocyclisch (konrotatorisch) zu **B** umlagert) eines aus $\text{R}^{**}\text{HBrSi}-\text{SiBrHR}^{**}$ durch zweifache formale HBr-Eliminierung mit NaR^* hervorgegangenen

Disilins $\text{R}^*\text{Si}\equiv\text{SiR}^*$ entstanden sein könnte (vgl. hierzu HCl-Eliminierung aus $\text{R}^*\text{PhSiHCl}$ mit NaR^* , Kapitel 2).

Hingegen liefert die Reaktion von $\text{R}^*_2\text{ClSi-SiHBr-SiHBr-SiClR}^*_2$ mit zwei Äquivalenten NaR^* gemäß Gleichung (86) neben R^*Br in hohen Ausbeuten das *endo-exo*-1,2,3,4-Tetrasupersilylbicyclo[1.1.0]tetrasilan (Produkt C; Versuch 197), das seinerseits durch Isomerisierung (zuerst einer Supersilylgruppenwanderung (vgl. o.) über das Disilen – α -Silylsilylen-Gleichgewicht (vgl. Kapitel 5), wobei die gebildeten Silylene in die Si-H-Bindung in γ -Stellung insertieren) eines aus durch zweifache Metallierung mit anschließender NaCl-Eliminierung entstandenen 1,1,4,4-Tetrasupersilyltetrasilabutadiens hervorgegangen sein könnte. Bei dieser Reaktion kann es sich auch um einen in Stufen ablaufenden Prozeß handeln. Es fällt an in Form farbloser Kristalle, die sich aber bisher stets einer röntgenstrukturanalytischen Charakterisierung entzogen.



9.2.3 Struktur der Produkte A und B

Aus einer Benzollösung des gemäß Gleichung (84) erhaltenen Umlagerungsprodukts **A** konnten farblose Nadeln der Raumgruppe $P2(1)2(1)2(1)$ erhalten werden, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eignen. Die Struktur zeigt Abb. 87, das Raumerfüllungsmodell Abb. 88, über wichtige Bindungslängen und -winkel gibt Tabelle 25 und über kristallographische Daten geben die Tabellen 27 bis 31 im Anhang Auskunft.

Analog der Verbindung $\text{R}^*_2\text{HSi}-\text{SiHBr}-\text{SiHBr}-\text{SiHR}^*_2$ liegt dem Umlagerungsprodukt **A** eine zentrale, verzweigte $(\text{Si})_2-\text{Si}-\text{Si}-\text{Si}-\text{Si}-(\text{Si})_2$ -Kette zugrunde. Die Struktur wird wesentlich durch die beiden raumerfüllenden Schutzgruppen R^*_2HSi bestimmt. Die Ebenen $\text{Si}-\text{Si}-\text{Si}$ von R^*_2HSi stehen, im Gegensatz zu den betreffenden Ebenen in $\text{R}^*_2\text{HSi}-\text{SiH}_2-\text{SiH}_2-\text{SiHR}^*_2$ nicht mehr parallel zueinander, sondern in einem Winkel von 66.0° . Der $\text{Si}(1)-\text{Si}(2)-\text{Si}(4)-\text{C}(10)-\text{C}(9)$ -Fünfring ist praktisch planar. Seine Ebene steht zur der von $\text{Si}(6)-\text{Si}(7)-\text{Si}(8)$ unter einem Winkel von 97.3° , also praktisch orthogonal. Die starke sterische Überladung des Moleküls kommt auch in den hohen Winkelsummen der beiden endständigen Si-Atome des zentralen Si_4 -Gerüsts (Winkelsummen $\text{Si}(2) = 347.4^\circ$, $\text{Si}(6) = 350.0^\circ$) und in vergleichsweise langen R^*-Si -Abständen zum Ausdruck ($\text{Si}(1)-\text{Si}(2) = 243.2$, $\text{Si}(8)-\text{Si}(6) = 249.6$, $\text{Si}(3)-\text{Si}(2) = 240.5$ und $\text{Si}(7)-\text{Si}(6) = 247.9$ pm). Hingegen sind die $\text{Si}-\text{Si}$ -Atomabstände innerhalb des zentralen Si_4 -Gerüsts ($\text{Si}(6)-\text{Si}(5) = 238.8$, $\text{Si}(5)-\text{Si}(4) = 235.3$ und $\text{Si}(4)-\text{Si}(2) = 236.0$ pm), nur geringfügig länger als der normale $\text{Si}-\text{Si}$ -Abstand von 234 pm.

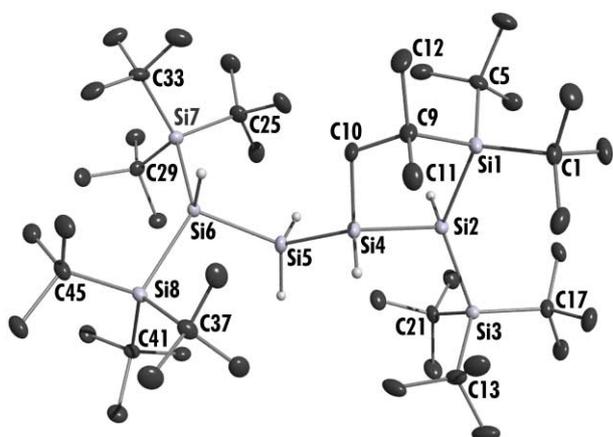


Abb. 87. Struktur des Umlagerungsprodukts von $\text{R}^*_2\text{HSi}-\text{HSi}=\text{SiH}-\text{SiHR}^*_2$ im Kristall und verwendete Atomnumerierung (ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 25%; H-Atome an C unberücksichtigt; Operator: M. Warchhold).

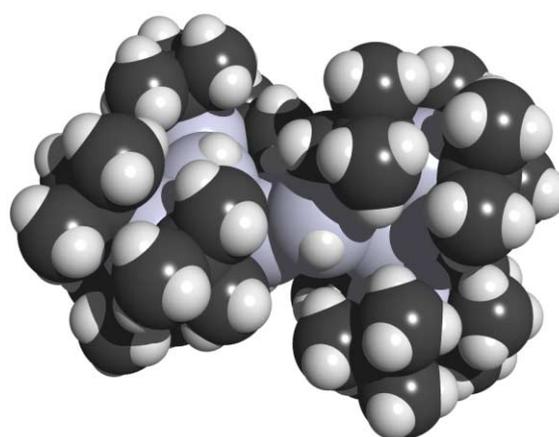


Abb. 88. Raumerfüllungsmodell des Umlagerungsprodukts von $\text{R}^*_2\text{HSi}-\text{HSi}=\text{SiH}-\text{SiHR}^*_2$.

Tabelle 25. Wichtige Bindungslängen und -winkel des Umlagerungsprodukts von $\text{R}^*_2\text{HSi}-\text{HSi}=\text{SiH}-\text{SiHR}^*_2$.

Atomabstände	[pm]	Bindungswinkel	[°]	Bindungs-/Torsionswinkel	[°]
Si(2)-Si(4)	236.03(16)	Si(8)-Si(6)-C(7)	135.86(8)	$\text{Me}_3\text{C}-\text{Si}(7,8,3)-\text{CMe}_3(\emptyset)$	110.5
Si(4)-Si(5)	235.26(17)	Si(5)-Si(6)-Si(7)	108.22(6)	Si(4)-Si(5)-Si(6)-Si(8)	94.38
Si(6)-Si(7)	247.91(15)	Si(5)-Si(6)-Si(8)	105.90(5)	Si(4)-Si(5)-Si(6)-C(7)	114.05
Si(1)-Si(2)	243.23(16)	Si(4)-Si(5)-Si(6)	116.96(7)	C(10)-Si(4)-Si(5)-Si(6)	38.94
Si(2)-Si(3)	240.47(15)	Si(2)-Si(4)-Si(5)	118.97(7)	Si(2)-Si(4)-Si(5)-C(6)	155.08
Si(5)-Si(6)	238.76(16)	Si(4)-Si(2)-Si(1)	91.01(6)	Si(1)-Si(2)-Si(4)-Si(5)	141.66
Si(6)-Si(8)	249.61(15)	Si(4)-Si(2)-Si(3)	116.79(6)	Si(3)-Si(2)-Si(4)-Si(5)	68.76
Si(4)-C(10)	189.9(4)	Si(1)-Si(2)-Si(3)	139.62(6)	C(10)-Si(3)-Si(2)-Si(4)	169.06
C(10)-C(9)	154.9(6)	Si(2)-Si(4)-C(10)	100.21(13)	C(10)-Si(4)-Si(2)-Si(1)	19.47
Si(1)-C(9)	196.2(4)	Si(4)-C(10)-C(9)	113.8(3)	C(10)-C(9)-Si(1)-Si(2)	32.00
Si(7,8,3)- $\text{CMe}_3(\emptyset)$	195.1	C(10)-C(9)-Si(1)	110.1(3)	C(9)-Si(1)-Si(2)-Si(4)	3.12
		Si(2)-Si(1)-C(9)	101.35(13)	Si(4)-Si(5)-Si(6)-Si(8)	94.38
				C(9)-C(10)-Si(4)-Si(5)	174.90

Auch vom gemäß Gleichung (85) entstandenen Umlagerungsprodukts **B** konnte aus THF eine geringe Menge an roten, rautenförmigen und hydrolyseempfindlichen Kristallen (monoklin, Raumgruppe C2/c, 2 THF-Moleküle pro Formeleinheit) gewonnen werden. Die Ergebnisse einer Kristallstrukturanalyse geben Abb. 89 sowie Abb. 91 und Abb. 92 (Teilansichten) und das Raumerfüllungsmodell Abb. 90 wieder. Über wichtige Bindungslängen und -winkel gibt Tabelle 26, über kristallographische Daten geben Tabelle 27 bis Tabelle 31 im Anhang Auskunft.

Das Grundgerüst des roten Cyclotetrasilens (**B**) besteht aus einem nicht planaren (Faltungswinkel 23.0° ; in den gesättigten Tetrasupersilylcyclotetrasilanen^[52] liegt dieser Winkel bei $70-90^\circ$, im Diiod-tetrasupersilylcyclotetrasilen^[69] bei 39°) Silicium-Vierring, dessen endocyclische Si-Si-Einfach- bzw. Doppelbindungen (ca. 239 bzw. 236 pm) etwas bzw. deutlich verlängert sind (Normalabstände für Si-Si bzw. Si=Si 234 bzw. 216 pm; exocyclische Si-Si-Abstände ca. 244 pm). Die Winkelsummen an den vier- bzw. dreizähligen endocyclischen Si-Atomen der Si-(Si)₃-Gruppen betragen 332.0 bzw. 350.4° . Mit 236.0 pm liegt eine ungewöhnlich lange Si=Si-Doppelbindung vor (z.B. Si-Si Abstand in $\text{R}_2\text{Si}=\text{SiR}_2$ mit $\text{R} = \text{Si}i\text{Pr}_3$ 225 pm^{[76], [77]}, in $[-\text{R}^*\text{XSi}-\text{R}^*\text{Si}=\text{SiR}^*-\text{SiXR}^*]$ mit $\text{X} = \text{I}, \text{OMe}$ 226 pm^[69]; vgl. auch Kapitel 5); zudem ist sie stark verdrillt (Torsionswinkel Si(2)-Si(3)-Si(3A)-Si(2A) 16.43°) und weist pyramidale, ungesättigte Si-Atome auf (Knickwinkel 58.0° , Torsionswinkel 54.9°). Offensichtlich erzwingen die sterischen Verhältnisse (raumerfüllende R*-Gruppen, kleine H-Atome) die aufgefundenen, stark verzerrte Geometrie (große Verdrillungs- und

Knickwinkel) und bewirken somit die Vergrößerung der $\text{Si}=\text{Si}$ -Doppelbindungslänge (vgl. Verlängerung der $\text{Si}=\text{Si}$ - bzw. $\text{Ge}=\text{Ge}$ -Bindung durch ungewöhnliche Geometrie in Lit.^[66] bzw. Lit.^[191]). So bilden die Supersilylgruppen eine nahezu ideale tetraedrische Umgebung (Kantenlängen 606 – 678 pm) um den zentralen Si-Vierring, die der des Tetrasilatetrahedrans R^*_4Si_4 ^[24] gleicht, obwohl die beiden zentralen Si_4 -Einheiten, an die jeweils die Supersilylgruppen gebunden sind, völlig andere Geometrien aufweisen (vgl. Abb. 92). Ein ähnlicher Effekt bei der räumlichen Anordnung (tetraedrisch) der das Zentralgerüst umgebenden Supersilylgruppen ist auch beim Tetrasupersilylcyclotriallanyl R^*_4Al_3 ^[192] zu beobachten.

Gegen die Vorstellung, daß auch Si(3) und Si(3A) zusätzlich mit einem H-Atom verknüpft sind, spricht die rote Verbindungsfarbe (typisch für Disilene, verschwindet rasch bei Luftexposition) und die Empfindlichkeit gegenüber der Laboratmosphäre, zudem befindet sich laut Röntgenstrukturanalyse im Gegensatz zu den beiden anderen Si-Atomen (Si(2) und Si(2A)) keine Restelektronendichte mehr an ihnen, und die Verbindung unterscheidet sich in ihrer Struktur wesentlich von allen bisher strukturell charakterisierten tetrasupersilylsubstituierten Cyclotetrasilanen^[52].

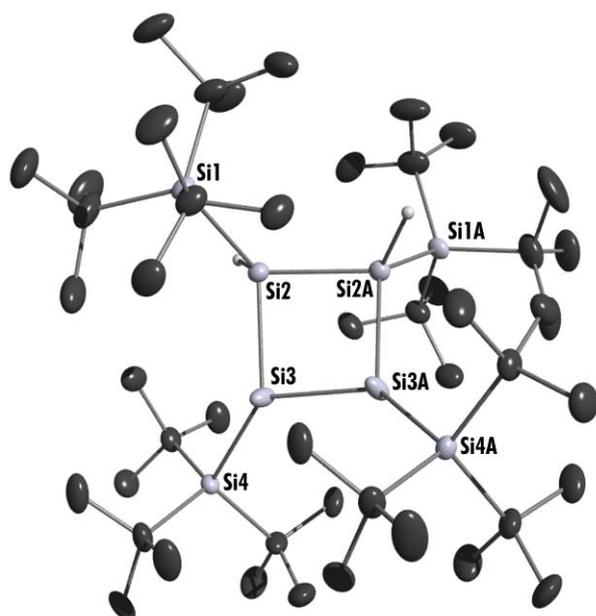


Abb. 89. Struktur des **Cyclotetrasilens** im Kristall und verwendete Atomnumerierung (ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 25%; H-Atome an C unberücksichtigt; THF-Moleküle nicht abgebildet; Operator: M. Warchhold).

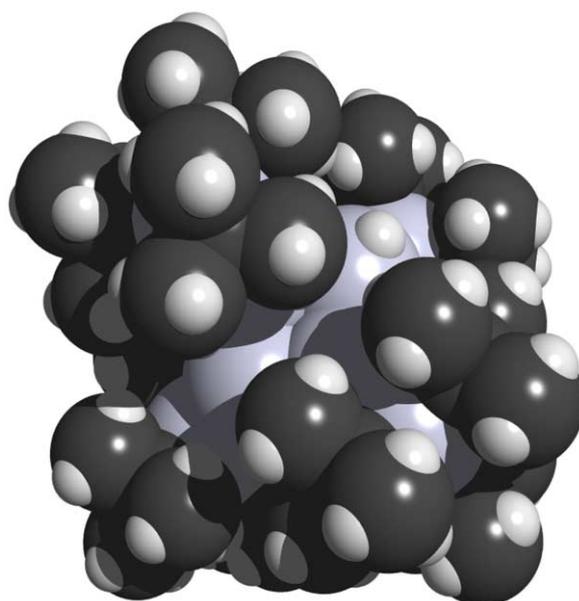


Abb. 90. Raumerfüllungsmodell des Cyclotetrasilens.

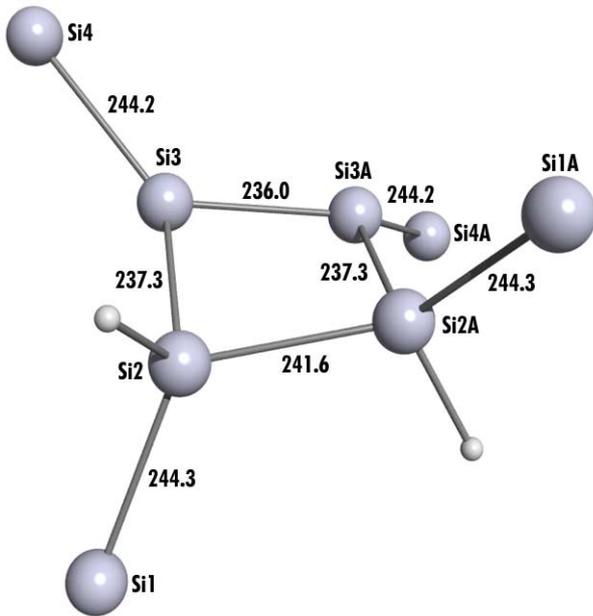


Abb. 91. Struktur des Grundkörpers (β Bu-Gruppen unberücksichtigt) mit den wichtigsten Bindungslängen (in pm).

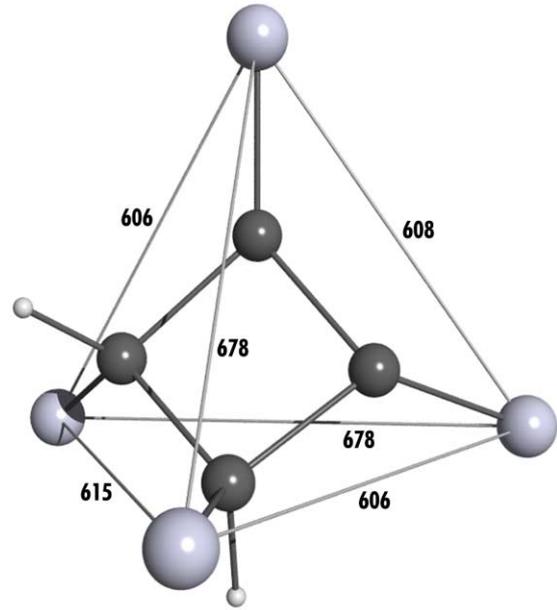


Abb. 92. Zentraler Si-Vierring (schwarz) mit nahezu tetraedisch angeordneten Si-Atomen der $\text{Si}\beta\text{Bu}_3$ -Schutzgruppen (grau) sowie deren Atomabstände (in pm).

Tabelle 26. Wichtige Bindungslängen und -winkel des Cyclotetrasilens.

Atomabstände	[pm]	Bindungswinkel	[°]	Torsionswinkel	[°]
Si(2)-Si(3)	237.27(16)	Si(3)-Si(2)-Si(2A)	88.17(5)	Si(1)-Si(2)-Si(3)-Si(4)	101.32
Si(2)-Si(2A)	241.6(3)	Si(2A)-Si(2)-Si(1)	121.47(7)	Si(1)-Si(2)-Si(2A)-Si(1A)	120.98
Si(3)-Si(3A)	236.0(2)	Si(3A)-Si(3)-Si(4)	131.21(8)	Si(2)-Si(3)-Si(3A)-Si(2A)	16.43
Si(1)-Si(2)	244.33(18)	Si(3)-Si(2)-Si(1)	122.41(7)	Si(3)-Si(3A)-Si(2A)-Si(2)	16.13
Si(3)-Si(4)	244.16(15)	Si(3A)-Si(3)-Si(2)	89.51(4)	Si(1)-Si(2)-Si(3)-Si(3A)	110.63
Si(3)-CMe ₃ (Ø)	195.0	Si(2)-Si(3)-Si(4)	129.64(6)	Si(4)-Si(3)-Si(2)-Si(2A)	131.92
		CMe ₃ -Si(1)-CMe ₃ (Ø)	111.1	Si(1)-Si(2)-Si(2A)-Si(3A)	111.49
		CMe ₃ -Si(4)-CMe ₃ (Ø)	110.9	Si(4)-Si(3)-Si(3A)-Si(2A)	130.77
				Si(4)-Si(3)-Si(3A)-Si(4A)	82.04

C Experimenteller Teil

1 Arbeits-, Meß- und Analysemethoden

1.1 Arbeitsmethoden

Die nachfolgend aufgeführten Versuche wurden, sofern nicht anders beschrieben, unter strengstem Ausschluß von Wasser und Sauerstoff an einer Hochvakuumapparatur unter Verwendung von Stickstoff als Standardschutzgas durchgeführt. Der käufliche, nachgereinigte Stickstoff (Linde 4.6) wurde zur Entfernung von Restsauerstoff über einen auf 200°C geheizten Kupferkatalysator und anschließend zur Entfernung von Restwasser durch Glasrohre geleitet, die mit Molekularsieb (5Å) und P₄O₁₀ gefüllt waren. Wurde mit elementarem Lithium bzw. Lithiumnaphthalenid gearbeitet, so diente durch ein mit P₄O₁₀ gefülltes Glasrohr geleitetes Argon (Linde 4.8) als Schutzgas. Zur Evakuierung diente eine Ölpumpe, zur Erzeugung von Hochvakuum eine Quecksilberdiffusionspumpe. Angesetzte NMR-Rohre wurden, falls nicht anders beschrieben, unter Vakuum abgeschmolzen. Umsetzungen mit elementaren Halogenen wurden generell unter Lichtausschluß, und zur Verringerung der HHal-Konzentration, gegebenenfalls unter leichtem Vakuum durchgeführt. Bei extrem empfindlichen Substanzen, bzw. kleinsten Mengen, wurde die gesamte Apparatur nach dem Ausheizen unter HV zusätzlich noch mit Me₃SiCl zur Eliminierung von Restwasser, bzw. zur Siloxierung der Glaswände, behandelt. Anschließendes Spülen mit frisch über Na/Benzophenon getrocknetem THF diente zur Austragung von evtl. verbliebenen HCl-Spuren. Lösungsmittel bzw. im stehenden ÖV flüchtige Reagenzien wurden, gegebenenfalls über *n*BuLi frisch getrocknet, direkt einkondensiert. Beim Herauslösen von schwerlöslichen Substanzen aus Salzmischen wurde das Lösungsmittel mehrmals in der gleichen Apparatur umkondensiert, um Verunreinigungen zu vermeiden. Bei Ansätzen ≤ 0.1 mmol, bei denen ein Großteil des Produkts in kristallstrukturanalysegeeigneten Kristallen anfiel, wurden diese sofort zur Vermeidung von Hydrolyse bzw. Oxidation mit niederviskosem Perfluorpolyetheröl 216 (Sdp. 230°C, Riedel de Haën) überschichtet, zur Röntgenstruktur geeignete Exemplare in das hochviskose Perfluorpolyetheröl RS 3000 (Riedel de Haën) überführt und vom verbleibenden Rest das niederviskose Öl zur Weiterverarbeitung im HV abgezogen.

Sofern keine explizite Beschreibung der Reaktionstemperatur angegeben ist, wurde bei Raumtemperatur gearbeitet.

Die Lösungsmittel Diethylether, THF, TBME, Benzol, Toluol, Heptan und Pentan wurden über Umlaufapparaturen über Natrium / Benzophenon bzw. Natrium-Blei-Legierung zur Entfernung von Restwasser und Restsauerstoff unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und frisch destilliert entnommen. Andere Lösungsmittel wie z.B. CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 oder Aceton wurden über Molekularsieb 4\AA , Alkohole über Molekularsieb 3\AA aufbewahrt. Deuterierte Solvenzien wurden entgast und mit Stickstoff gesättigt. Wurden Gase stöchiometrisch eingesetzt, so wurden diese vor der Reaktion in einen volumenmäßig geeichten Kolben geleitet, wobei, um die Molmenge zu bestimmen, der Druck über die allgemeine Gasgleichung berechnet wurde.

Natrium und Kalium wurden vor Verwendung von Paraffinöl und von anhaftenden Oxidkrusten befreit.

Alle verwendeten Reagenzien wurden trocken unter Stickstoff bzw. unter Argon, Flüssigkeiten gegebenenfalls auch über Molekularsieb, lichtempfindliche Verbindungen unter Lichtabschluß, wärmeempfindliche bei 4°C im Kühlschrank bzw. bei -25°C im Tiefkühlschrank, gelagert.

1.2 Analytische Methoden

1.2.1 NMR-Spektroskopie

Die Kernresonanzspektren wurden an folgenden Geräten aufgenommen:

- Jeol FX-90 Q (Meßfrequenzen: ^1H : 89.55 MHz, ^7Li : 34.81 MHz, ^{13}C : 22.49 MHz, ^{19}F : 84.27 MHz, ^{29}Si : 17.75 MHz, ^{119}Sn : 33.40 MHz).
- Jeol GSX-270 (Meßfrequenzen: ^1H : 270.17 MHz, ^7Li : 105.00 MHz, ^{13}C : 67.94 MHz, ^{29}Si : 53.67 MHz, ^{31}P : 109.37 MHz, ^{77}Se : 51.43 MHz, ^{119}Sn : 100.75 MHz, ^{125}Te : 85.24 MHz).
- Jeol EX-400 (Meßfrequenzen: ^1H : 399.78 MHz, ^{13}C : 100.41 MHz, ^{19}F : 375.97 MHz, ^{29}Si : 79.31 MHz, ^{31}P : 161.84 MHz, ^{119}Sn : 149.08 MHz).
- Jeol Eclipse-400 (Meßfrequenzen: ^1H : 400.19 MHz, ^{13}C : 100.64 MHz, ^{29}Si : 79.505 MHz).

Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt im sich anschließenden experimentellen Teil bei allen Kernen in ppm und wird durch die dimensionslose Größe δ angegeben, die der Kopplungskonstanten J in Hertz. Tieffeldverschiebungen tragen relativ zum Standard TMS ein

positives, Hochfeldverschiebungen ein negatives Vorzeichen. Die chemischen Verschiebungen für ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren beziehen sich auf die Signale des Lösungsmittels (^1H -NMR: $[\text{D}_6]$ Benzol $\delta = 7.150$, $[\text{D}_8]$ THF $\delta = 1.730$, $[\text{D}_1]$ Chloroform $\delta = 7.240$; ^{13}C -NMR: $[\text{D}_6]$ Benzol $\delta = 128.00$, $[\text{D}_1]$ Chloroform $\delta = 77.00$; jeweils bezogen auf TMS $\delta = 0.000$).

Kopplungsmultiplizitäten werden wie folgt angegeben: s = Singulett (im Normalfall nicht angegeben), d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett, x = Multiplizität (≥ 4), br. = breites Signal. $^xJ_{\text{AB}}$ = Kopplungskonstante der koppelnden Kerne (A, B) in Hz, wobei x der Abstand der beiden miteinander koppelnden Kerne ist. Kopplungskonstanten $^3J_{\text{SiH}}$ (~ 5.5 Hz) bzw. Multiplizität (28) der $t\text{Bu}_3\text{Si}$ -Gruppen werden nicht gesondert ausgewiesen.

^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen dienen als Standardmethode zur qualitativen und quantitativen Beurteilung von Reaktionsabläufen sowie zur Strukturaufklärung. Bei den in den ^1H -NMR-Spektren aufgeführten Prozentangaben handelt es sich, soweit nicht anders angegeben, um die aus den Integralen berechneten Mol-%, bei den ^{29}Si -Prozentangaben auf die Signalhöhe bezüglich des 100%-Signals.

^1H -entkoppelte ^{29}Si -NMR-Spektren sowie andere Fremdkern-NMR-Spektren waren von großer Wichtigkeit bei der Reaktions- bzw. Strukturaufklärung. In fast allen Fällen wurden die ^{29}Si -NMR-Spektren mit einem INEPT-Pulsprogramm vorgenommen. Mit empirisch optimierten Parametern bzw. bei der neueren Delta-Software mit Kopplungskonstante und Zahl der koppelnden Wasserstoffe gelingt es auf diese Weise, wasserstoff-, phenyl-, methyl und *tert*-butylsubstituierte ^{29}Si -Kerne im Verhältnis zur normalen ^{29}Si -NMR-Pulsfolge in sehr kurzer Zeit aufzunehmen. Allerdings gehen dadurch z.T. aussagekräftige Informationen über die Intensitäten weitestgehend verloren. Waren Wasserstoffatome nicht weiter als drei Bindungen entfernt, so wurden zur Ermittlung der Kopplungskonstanten bzw. zur Strukturbestätigung ^1H -gekoppelte ^{29}Si -INEPT und ^{29}Si -DEPT sowie COSY- und SFORD-NMR-Messungen herangezogen. ^1H -entkoppelte sowie in selteneren Fällen ^{13}C -DEPT-NMR-Spektren dienen der Bestätigung von Strukturvorschlägen. Spektren höherer Ordnung wurden z.T. zur Ermittlung der Kopplungskonstanten simuliert.

Als Standard für die Messungen dienen:

^1H -NMR:	i- C_6D_6 , i- CDCl_3	^7Li -NMR:	ext. LiCl in D_2O
^{13}C -NMR:	i- C_6D_6 , i- CDCl_3	^{19}F -NMR:	ext. CFCl_3 in $[\text{D}_6]$ Aceton
^{27}Al -NMR:	ext. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ in D_2O	^{29}Si -NMR:	ext. TMS in C_6D_6
^{31}P -NMR:	ext. H_3PO_4 (85%)	^{77}Se -NMR:	ext. Me_2Se in C_6D_6
^{119}Sn -NMR:	ext. Me_4Sn in C_6D_6	^{125}Te -NMR:	ext. Me_2Te in C_6D_6

1.2.2 Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)

In wenigen Fällen wurde zur Reinigung von Substanzen auf die Trennung mittels HPLC zurückgegriffen. Diese Arbeiten wurden durchgeführt an einem Apparat der Fa. Waters, der sowohl analytisch als auch präparativ nutzbar war. Abhängend von der Aufgabenstellung wurde ein Brechungsindex-, bzw. ein UV-Detektor ($\lambda = 223 \text{ nm}$) verwendet.

Als Säulenmaterial diente Zorbax ODS der Fa. DuPont (Säulenmaße: $4.0 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$ analytisch, bzw. $21.2 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$ präparativ; Fluß: $0.71 (0.76) \text{ mL/min}$ bzw. 21.0 mL/min). Säulenmaß und Fluß sind aufeinander so abgestimmt, daß gleiche Retentionszeiten resultieren. Abweichungen der Retentionszeiten sind jedoch aufgrund der Betriebsdauer der Säulen und des schwankenden Wassergehalts der verwendeten Lösungsmittel möglich. Die verwendeten Lösungsmittel der Kategorie „reinst“ wurden destilliert. Bei der Vorbereitung der Proben wurde auf den Ausschluß von Schliffett geachtet. Die in MeOH/TBME, MeOH/MeCN-Gemisch gelösten Proben wurden durch Membranfilter ($0.45 \mu\text{m}$) von Schwebstoffen befreit. Die mobile Phase wurde je nach dem zu trennenden System variiert.

1.2.3 Massenspektrometrie

Massenspektroskopische Untersuchungen ($m/z \leq 1000$) wurden am Gerät Atlas CH7 der Fa. Varian durchgeführt. Als Probengefäß für den Probeneinlaß diente bei nicht sehr hydrolyseempfindlichen Substanzen ein Aluminiumtiegel, ansonsten ein beheizbares Quarzglasröhrchen, das dicht vor der Ionenquelle plaziert wurde („Röhrchen-Methode“); befand sich die Probe in Lösung, so wurde mit einer Spritze direkt eingespritzt.

Darüber hinaus wurden Messungen an den Geräten MAT 95Q bzw. 95XL der Fa. Finnigan bzw. MStation JMS 700 der Fa. Jeol durchgeführt.

Bei der Auswertung der Isotopenmuster werden im folgenden experimentellen Teil gesondert nur solche aufgeführt, die eine besondere Charakteristik aufwiesen (z.B. Halogene, Chalkogene etc.). Stets erfolgte auch ein Vergleich mit den berechneten Isotopenmustern.

1.2.4 IR-Spektrometrie

Zur Anfertigung der IR-Spektren diente ein 235-IR-Gitterspektrophotometer der Fa. Perkin-Elmer sowie ein Nicolet 5 ZDX FT-IR-Spektrometer. Hierbei wurden Feststoffe als KBr-Preßling oder als Nujol / Hostaflon-Suspension vermessen.

1.2.5 Ramanspektrometrie

Die Ramanmessungen wurden an einem Gerät der Fa. Dilor Omars 89, (Laser: 488 nm, Spectra Physics 2025; Ar⁺), (Detector: N₂, CCD (1752 × 530 pixel)) durchgeführt.

1.2.6 UV / VIS Spektroskopie

Die UV-VIS-Spektren wurden an einem 555-UV-VIS-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer aufgenommen. Als Lösungsmittel diente Heptan.

1.2.7 Röntgenstrukturanalysen

Um genaue Daten über Bindungswinkel und -abstände zu erhalten, wurden Kristallstrukturanalysen angefertigt. Zur Verfügung standen folgende Geräte: CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius, ein Siemens P4 mit SMART-CCD Flächenzähler sowie ein STOE IPDS-Diffraktometer (MoK α -Strahlung: $\lambda = 71.03$ pm, Graphitmonochromator). Die Messung von empfindlichen Kristallen erfolgte in Perfluorpolyetheröl in Kapillaren (RT) oder unter kühlendem Stickstoffstrom. Das Lösen der Strukturen gelang mit direkten Methoden (Programmsysteme SHELXTL-PLUS^[193] und SIR-97^[194]), die Verfeinerung mit dem Programm SHELXL-93 bzw. -97^[196] (an F²-Werten, alle Daten wurden berücksichtigt), wobei die Funktion $\sum_w (|F_0| - |F_c|)^2$ minimalisiert wurde. Die Molekülbilder wurden mit dem Zeichenprogramm Resview^[195] erstellt. Alle Schweratome wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome nach dem Reitermodell berücksichtigt. Bei den Verfeinerungen berechnen sich die Gütefaktoren wie folgt^[196]:

$$wR2 = \sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]^{1/2} / \sum [w(F_0^2)^2]^{1/2} \text{ mit } w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (xP)^2 + yP$$

(P ist als $[0.33 \times \text{Maximum von } (F_0^2 + 2F_c^2)]$ definiert; im Falle eines negativen F_0^2 -Wertes wird hier Null eingesetzt, um die Division durch eine sehr kleine oder sogar negative Zahl zu vermeiden):

$$s = \sum \{ [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / (N_0 - N_p) \}^{1/2}$$

N_0 ist die Anzahl der zur Verfeinerung verwendeten Reflexe, N_p die Anzahl der berechneten Parameter.

1.2.8 Elementaranalysen

Die C/H/N-Analysen wurden im mikroanalytischen Labor des Instituts für anorganische, die S-Analysen in dem für organische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München durch Ermittlung der Verbrennungsprodukte bestimmt. In einigen Fällen wurde aufgrund der extremen Luftempfindlichkeit und der nicht ausreichend vorhandenen Schutzgastechnik bei der Substanzüberführung, bzw. der zu geringen Substanzmenge, auf eine Elementaranalyse verzichtet.

1.2.9 Schmelzpunkte

Schmelzpunkte wurden, gegebenenfalls unter Stickstoff in zugeschmolzenen Kapillaren, mit einem Gerät Melting Point B540 der Fa. Büchi ermittelt.

2 Ausgangssubstanzen

2.1 Handelspräparate

Pentan, Hexan, Isohexan, Heptan, Et₂O, Aceton, CH₂Cl₂, CD₂Cl₂, CHCl₃, CDCl₃, CCl₄, THF, [D₈]THF-, TBME, Toluol, [D₈]Toluol, Benzol, [D₆]Benzol, MeOH, MeOD, [D₄]Methanol, [D₁₂]Cyclohexan, EtOH, 2-Propanol, *t*BuOH, H₂O, Perfluorpolyetheröl RS 3000 hochviskos, Perfluorpolyetheröl 216 niederviskos, *t*BuLi in Pentan, *t*BuLi in Hexan, MeLi in Et₂O, PhLi in C₆H₁₂/Et₂O, K, Na, Li, Mg, Na-Pb-Legierung, Cu-Chromit, SiH₂Cl₂, SiH₂Cl₂ in Toluol (24%), SiHCl₃, SiF₄, SiCl₄, SiBr₄, Si₂Cl₆, Me₃SiCl, MeSiHCl₂, Me₂SiCl₂, MeSiCl₃, PhSiHCl₂, PhSiCl₃, *t*BuSiCl₃, Et₃SiH, NEt₃, Me₃SiN₃, GaCl₃, GaCl₂, SnCl₂, ZnCl₂, CdI₂, HgCl₂, Cl₂, Br₂, I₂, PCl₅, NBS, NCS, KOH, NaOH, NaOH (0.1 M in H₂O), KF, KHF₂, Na₂S, NaN₃, LiAlH₄, LiBr, CaCO₃, Na₂CO₃, P₄O₁₀, CH₃COBr, CF₃SO₃H, CF₃CO₂H, HCl (0.1 M in H₂O), H₂O, COT, TCNE, Mesitylbromid, MeI, Me₂SO₄, Biphenyl, Naphthalin, Anthracen, Diphenylacetylen, Benzaldehyd, Benzophenon, *cis*-2-Buten, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Isobuten, 1,3-Butadien, N,N'-Di-*tert*-Butyl-ethylendiamin, Kryptofix 222, Stickstoff flüssig, Stickstoff 4.6, Argon 4.8, O₂, Universalindikator, 1,2-Dibromethan, *t*BuNC, CO₂, CS₂, COS, CO, N₂O, Se_m, Te_m, S₈, P₄.

2.2 Literaturpräparate

*t*Bu₂SiHCl^{[197], [198]}, *t*Bu₂SiHF^[199], *t*Bu₃SiH^{[200], [197]}, *t*Bu₃SiBr^[197], *t*Bu₃SiNa • 2 THF^{[3], [32]}, HBr^[201], Li-Naphthalenid in THF^[202], Na-Naphthalenid in THF^[202], MesLi in Et₂O^[181], MgBr₂ • 4 THF^[200], (*t*Bu₃Si)₂Mg^[164], (*t*Bu₃Si)₂Zn^[164], CSe₂^[203], Ph₂CS^[204].

3 Beschreibung der Versuche

3.1 Darstellung von Monosupersilylsilanen

3.1.1 Darstellung halogenfreier Supersilylsilane R*SiX₃

Versuch 1: Supersilylsilan R*SiH₃

a) Supersilylierung von SiH₃Cl: Zu 76.7 mg (1.14 mmol) SiH₃Cl in 15 mL THF (-78°C) werden 1.08 mmol NaR* in 2.3 mL THF getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R*SiH₃. Nach Abkondensation aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile (NaCl) und Abkondensieren von Pentan liefert die Sublimation des Rückstands bei 40°C/ÖV 0.198g (0.860 mmol; 80%) R*SiH₃.

1,1,1-Tri-*tert*-butyldisilan: Farbloser, wachsartiger Feststoff, Schmp. 134-137°C.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.115 (s; Si/*t*Bu₃), 3.316 (s; SiH₃); (CDCl₃, iTMS): δ = 1.142 (s; Si/*t*Bu₃), 3.019 (s; SiH₃).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 22.87/30.93 (3 *Me*₃/3 *Me*₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -107.1 (SiH₃; ¹H-gek.: q; ¹J_{SiH} = 182.2 Hz), 12.10 (Si/*t*Bu₃).

MS: m/z = 230 (M⁺; 5%), 199 (M⁺-SiH₃; 86%), 173 (M⁺-*t*Bu; 100%), 131 (M⁺-*t*Bu-C₃H₆; 27%),
117 (M⁺-*t*Bu-C₄H₈; 27%).

b) Hydrierung von R*SiH₂Cl: 0.143 g (0.540 mmol) R*SiH₂Cl (vgl. Versuch 8) in 15 mL THF werden 12 h bei RT mit 0.118 g (3.11 mmol) LiAlH₄ umgesetzt. Laut NMR vollständige Bildung von R*SiH₃. Nach Zugabe von MeOH/H₂O (Zersetzung von überschüssigem LiAlH₄), Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in 5 mL Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile und Abkondensieren von Pentan liefert die Sublimation des Rückstands bei 40°C/ÖV 0.114 g (0.494 mmol; 92%) R*SiH₃. – Charakt.: Vgl. a).

Anmerkung: Die Verbindung erhält man auch bei der Hydrierung von R*SiCl₃ mit LiAlH₄ in THF.

Versuch 2: Methylsupersilylsilan R*MeSiH₂

Man setzt 86.2 g (0.309 mmol) R*MeSiHCl (vgl. Versuch 11) in 5 mL THF bei RT 12 h mit 67 mg (1.8 mmol) LiAlH₄ um. Laut NMR quantitative Bildung von R*MeSiH₂. Nach Zugabe von etwas H₂O/MeOH (Zersetzung von überschüssigem LiAlH₄), Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in 5 mL Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile und Abkondensieren von Pentan verbleiben 67.9 mg (0.278 mmol; 90%) R*MeSiH₂.

1,1,1-Tri-*tert*-butyl-2-methyldisilan: Farbloser, wachsartiger Feststoff, Schmp. 58-59°C.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.291 (t; ³J_{HH} = 5.0 Hz; SiMe), 1.142 (s; Si*t*Bu₃), 3.812 (q; ³J_{HH} = 5.0 Hz; SiH₂).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = -8.92 (SiMe), 23.18/31.12 (3 CMe₃/3 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -71.75 (SiH₂; ¹H-gek.: t v. q; ¹J_{SiH} = 174.9 Hz, ²J_{SiH} = 6.8 Hz), 7.39 (Si*t*Bu₃).

IR (KBr): ν = 2102 cm⁻¹ (SiH).

MS: m/z = 244 (M⁺; 9%), 229 (M⁺-Me; 3%), 199 (M⁺-SiH₂Me; 100%), 187 (M⁺-*t*Bu; 100%),

145 (M⁺-*t*Bu-C₃H₆; 97%), 131 (M⁺-*t*Bu-C₄H₈; 49%), 103 (M⁺-*t*Bu-2C₃H₆; 94%).

EA: C₁₃H₃₂Si₂ (244.6): Ber. C 63.84, H 13.19%. Gef. C 62.67, H 13.08%.

Versuch 3: Phenylsupersilylsilan R*PhSiH₂

Man setzt 0.362 g (1.06 mmol) R*PhSiHCl (vgl. Versuch 14) in 14 mL THF bei RT 12 h mit 68 mg (1.8 mmol) LiAlH₄ um. Laut NMR quantitative Bildung von R*PhSiH₂. Nach Zugabe von 0.2 mL H₂O/MeOH (Zersetzung von überschüssigem LiAlH₄), Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in 5 mL Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile und Abkondensieren von Pentan erhält man durch Sublimation des Rückstands bei 80°C/HV 0.304 g (0.990 mmol; 93%) R*PhSiH₂.

1,1,1-Tri-*tert*-butyl-2-phenyldisilan: Farbloser, wachsartiger Feststoff, Schmp. 66-67°C.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.160 (s; Si*t*Bu₃), 4.529 (s; SiH₂), 7.09-7.13/7.70-7.73 (m/m; m-H, o/p-H v. Ph).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 23.49/31.25 (3 CMe₃/3 CMe₃), 128.2/129.1/133.1/137.1 (m-/p-/o-/i-C v. Ph).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -61.71 (SiH₂; ¹H-gek.: t v. t; ¹J_{SiH} = 179.9 Hz, ³J_{SiH} = 5.8 Hz), 9.40 (Si*t*Bu₃).

MS: m/z = 306 (M⁺; 8%), 249 (M⁺-*t*Bu; 100%), 207 (M⁺-*t*Bu-C₃H₆; 53%), 193 (M⁺-*t*Bu-C₄H₈; 13%).

IR (KBr): ν = 2096 cm⁻¹ (SiH).

EA: C₁₈H₃₄Si₂ (306.6): Ber. C 70.51, H 11.18%. Gef. C 69.75, H 11.03%.

Versuch 4: *tert*-Butylsupersilylsilan Rt*BuSiH₂**

1.27 g (3.58 mmol) R**t*BuSiCl₂ (vgl. Versuch 16) in 15 mL THF werden mit 330 mg LiAlH₄ (8.70 mmol) 4 h bei 50°C gerührt. Laut NMR quantitative Bildung von R**t*BuSiH₂. Nach Zugabe von 0.5 mL MeOH und 0.5 mL H₂O (Vernichtung von überschüssigem LiAlH₄), Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile und Abkondensieren des Pentans verbleiben 0.978 g (3.41 mmol; 95%) R**t*BuSiH₂.

1,1,1,2-Tetra-*tert*-butyl-disilan: Farbloser, wachsartiger Feststoff, Schmp. 75°C.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.187 (s; Si*t*Bu₃), 1.202 (s; Si*t*Bu), 3.757 (s; SiH₂).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 23.37/31.62 (3 CMe₃/3 CMe₃), 18.33/32.38 (CMe₃/CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -41.75 (SiH₂; ¹H-gek.: 11 v. t; ¹J_{SiH} = 173.1 Hz, ³J_{SiH} = 7.2 Hz), 14.03 (Si*t*Bu₃).

MS: m/z = 286 (M⁺; 6%), 229 (M⁺-*t*Bu; 100%), 199 (*t*Bu₃Si; 23%).

IR (KBr): ν = 2088 cm⁻¹ (SiH).

EA: C₁₆H₃₈Si₂ (286.6): Ber. C 67.04, H 13.36%. Gef. C 65.96, H 13.17%.

Anmerkung: Nach 3 h Reaktionszeit bei RT liegen R**t*BuSiCl₂ und R**t*BuSiH₂ zu je ca. 50% vor, nicht jedoch R**t*BuSiClH.

Versuch 5: Supersilyl-tri-*tert*-butylsilan R*Si*t*Bu₃ (Superdisilan *t*Bu₃Si-Si*t*Bu₃)

Zu 3.78 g (22.2 mmol) AgNO₃ in 10 mL THF werden 22.2 mmol NaR* in 60 mL THF getropft. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV, Extraktion des Rückstands mit 20 mL konz. HNO₃ (Lösen von elementarem Silber), Zugabe von 40 mL Pentan, dreimaligem Wanken der organischen Phase mit H₂O verbleiben nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV 3.12 g (7.82 mmol; 70%) R*-R*.

Haxa-*tert*-butyldisilan: Farblose Kristalle, Schmp. 198°C.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.379 (s; 2 Si*t*Bu₃).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 27.28/34.63 (6 CMe₃/6 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 35.35 (2 Si*t*Bu₃).

MS: m/z = 341 (M⁺-*t*Bu; 11%), 199 (*t*Bu₃Si⁺; 15%), 115 (*t*Bu₃Si⁺-2C₃H₆; 100%).

EA: C₂₂H₃₄Si₂ (398.8): Ber. C 72.46, H 13.65%. Gef. C 72.08, H 13.91%.

Röntgenstrukturanalyse: Vgl. Abb. 1 (Allg. Teil).

3.1.2 Darstellung fluorhaltiger Supersilylsilane R*SiX₃

Versuch 6: Trifluorsupersilylsilan R*SiF₃

Zu 0.170 g (1.63 mmol) SiF₄ in 40 mL THF (-96°C) werden 1.43 mmol NaR* in 23 mL THF getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R*SiF₃. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in 15 mL Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile (NaF) und Abkondensieren von Pentan verbleiben 0.382 g (1.34 mmol; 94%) R*SiF₃.

1,1,1-Tri-*tert*-butyl-2,2,2-trifluordisilan: Farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, Schmp. 190°C.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.081 (s; Si*t*Bu₃).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 21.94/30.57 (3 CMe₃/3 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -55.67 (q; ¹J_{SiF} = 388.5 Hz; SiF₃), 7.36 (q; ²J_{SiF} = 17.6 Hz; Si*t*Bu₃).

¹⁹F-NMR (C₆D₆, eCFCl₃ in (CD₃)₂CO): δ = -104.12 (SiF₃).

MS: m/z = 284 (M⁺; 9%), 227 (M⁺-*t*Bu; 45%), 199 (M⁺-SiF₃; 4%), 185 (M⁺-*t*Bu-C₃H₆; 100%).

EA: C₁₂H₂₇F₃Si₂ (284.5): Ber. C 50.66, H 9.57%. Gef. C 49.92, H 9.48%.

Versuch 7: Difluormethylsupersilylsilan R*SiMeF₂

Man erwärmt 0.980 g (3.13 mmol) R*MeSiCl₂ (vgl. Versuch 13) und 0.512 g (6.56 mmol) KHF₂/0.114 g (1.96 mmol) KF 24 h in 20 mL Heptan auf 70°C. Laut NMR quantitative Bildung von R*MeSiF₂. Nach Abfiltrieren unlöslicher Anteile und Abkondensieren aller flüchtigen im ÖV verbleiben 0.823 g (2.93 mmol; 94%) R*MeSiF₂.

1,1,1-Tri-*tert*-butyl-2,2-difluor-2-methyldisilan: Farbloser, hydrolyseempfindlicher Feststoff, Sblp. 218°C.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.346 (t; ³J_{HF} = 8.5 Hz; SiMe), 1.132 (t; ⁵J_{HF} = 0.3 Hz; Si*t*Bu₃).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 4.71 (t; ²J_{CF} = 10.6 Hz; SiMe), 22.38 (t; ³J_{CF} = 1.5 Hz; 3 CMe₃),
31.09 (t; ⁴J_{CF} = 0.8 Hz; 3 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 2.23 (t; ²J_{SiF} = 18.6 Hz; Si*t*Bu₃), 17.96 (t; ¹J_{SiF} = 352.8 Hz; SiF₂).

¹⁹F-NMR (C₆D₆, eCFCl₃ in (CD₃)₂CO): δ = 121.9 (q¹; ³J_{FH} = 8.5 Hz; SiF₂).

MS: m/z = 280 (M⁺; 5%), 265 (M⁺-Me; 2%), 223 (M⁺-*t*Bu; 100%), 199 (Si*t*Bu₃; 36%).

EA: C₁₃H₃₀F₂Si₂ (280.6): Ber. C 55.66, H 10.78%. Gef. C 55.01, H 10.85%.

Anmerkung: Nach 7stündiger Reaktion von R*MeSiCl₂ und KHF₂ in Heptan erkennt man NMR-spektroskopisch sowohl R*MeSiCl₂ als auch R*MeSiF₂, nicht aber R*MeSiClF.

¹⁾ ²⁹Si-Satelliten mit 352.8 Hz.

3.1.3 Darstellung chlorhaltiger Supersilylsilane R*SiX₃

Versuch 8: Chlorsupersilylsilan R*SiH₂Cl

Zu 0.682 g (6.75 mmol) SiH₂Cl₂ in 2.5 mL Toluol (-78°C) werden 5.0 mmol NaR* in 10 mL THF getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R*SiH₂Cl. Nach Abkondensation aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile (NaCl), Abkondensieren von Pentan verbleiben 1.17 g (4.43 mmol; 89%) R*SiH₂Cl und nach Sublimation des Rückstands bei 90°C/ÖV 1.01 g (3.82 mmol; 77%) R*SiH₂Cl.

1,1,1-Tri-tert-butyl-2-chlordisilan: Farbloser, hydrolyseempfindlicher, wachsartiger Feststoff, Sblp. 90°C/ÖV.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.113 (s; Si/*t*Bu₃), 4.989 (s; SiH₂); (CDCl₃; iTMS): δ = 1.205 (s; Si/*t*Bu₃), 4.828 (s; SiH₂).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 23.64/30.97 (3 *CM*_{e3}/3 *CM*_{e3}).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -28.57 (SiH₂; ¹H-gek.: t; ¹J_{SiH} = 204.0 Hz), 5.20 (Si/*t*Bu₃).

MS: m/z = 264/266 (M⁺; 46%), 207/209 (M⁺-*t*Bu: 90%), 199 (M⁺-SiH₂Cl; 10%), 165/167 (M⁺-*t*Bu-C₄H₉; 100%).

Versuch 9: Dichlorsupersilylsilan R*SiHCl₂

a) Supersilylierung von SiHCl₃: Zu 0.203 g (1.50 mmol) SiHCl₃ in 15 mL Pentan (-78°C) werden 1.02 mmol NaR* in 2.0 mL THF getropft. Nach Erwärmung auf RT enthält die Lösung laut ¹H- und ²⁹Si-NMR neben R*SiHCl₂ (ca. 12%; s.u.) hauptsächlich Supersilan R*H (50%), darüber hinaus R*-R* [Versuch 5] (23%), unbekannt (5%).

b) Halogenierung von R*SiH₂Cl: (Gemeinsam mit Ch. M. M. Finger) Zu 0.223 g (0.842 mmol) R*SiH₂Cl (vgl. Versuch 8) in 10 mL Benzol werden 0.851 mmol (0.45 mL) GaCl₃ in 5 mL Benzol getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R*SiHCl₂. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile (GaHCl₂) und Abkondensieren von Pentan verbleiben 0.228 g (0.761 mmol; 90%) R*SiHCl₂.

1,1,1-Tri-tert-butyl-2,2-dichlordisilan: Farbloser, hydrolyseempfindlicher Feststoff, Schmp. 189-191°C.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.153 (s; Si/*t*Bu₃), 5.951 (s; SiH).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 23.60/30.58 (3 *CM*_{e3}/3 *CM*_{e3}).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -0.89 (SiH; ¹H-gek.: d; ¹J_{SiH} = 231.1 Hz), 4.19 (Si/*t*Bu₃).

MS: m/z = 241/243/245 (M⁺-*t*Bu; 67%), 199 (M⁺-SiHCl₂; 100%), 185/187/189 (M⁺-*t*Bu-C₄H₉; 13%).

Anmerkungen: 1) SiHCl₃ reagiert mit NaR* (Molverhältnis 1 : 3) in THF hauptsächlich zu Supersilan R*H, darüber hinaus zu R*Cl und R*-R*.

- 2) Beim Zutropfen von NEt₃ in THF zu einer Lösung von R*H (bzw. R*Br) in THF bei 60°C bildet sich nicht R*SiHCl₂ (bzw. R*SiBrCl₂).
- 3) R*SiCl₃ (vgl. Versuch 10) reagiert nicht mit Bu₃SnH in Benzol bei 130°C und nicht mit LiH in THF bei 70°C zu R*SiHCl₂.
- 4) R*SiH₂Cl (vgl. Versuch 8) reagiert nicht mit SnCl₄ bei 120°C und nicht mit PCl₅ in Benzol bei 130°C zu R*SiHCl₂. Reaktion erfolgt aber mit PdCl₂ in Pentan bei -78°C (Bildung von R*SiCl₃, vgl. Versuch 10), mit CBr₂F₂ bei 130°C (Bildung von R*SiHBrCl und R*SiBr₂Cl; vgl. Versuch 27 und Versuch 31; keine Reaktion bis 70°C) und mit CCl₄ bei 65°C (Bildung von R*SiHCl₂ und R*SiCl₃; vgl. Versuch 9 und Versuch 10).
- 5) Statt R*SiH₂Cl kann auch R*SiH₃ mit der doppelten Menge GaCl₃ unter den gleichen Versuchsbedingungen umgesetzt werden.
- 6) R*SiHCl₂ erhält man auch bei der Umsetzung von R*SiBrCl₂ mit R*Na und anschließender Methanolyse (vgl. Versuch 49a).

Versuch 10: Trichlorsupersilylsilan R*SiCl₃

a) Supersilylierung von SiCl₄: Zu 0.356 g (2.10 mmol) SiCl₄ in 20 mL THF werden 1.94 mmol NaR* in 5 mL THF (-78°C) getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R*SiCl₃. Nach Abkondensieren flüchtiger Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile (NaCl) und Abkondensieren von Pentan verbleiben 0.627 g (1.88 mmol; 97%) R*SiCl₃.

1,1,1-Tri-*tert*-butyl-2,2,2-trichlordisilan: Farbloser, leicht hydrolyseempfindlicher Feststoff, Sblp. 100°C/ÖV.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.182 (s; Si/Bu₃); (CDCl₃, iTMS): δ = 1.330 (s; Si/Bu₃).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 24.03/30.84 (3 CMe₃/3 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 9.83 (Si/Bu₃), 18.04 (SiCl₃).

MS: m/z = 332/334/336/338 (M⁺; 1%), 275/277/279/281 (M⁺-tBu; 13%), 199 (M⁺-SiCl₃; 30%).

EA: C₁₂H₂₇Cl₃Si₂ (333.9): Ber. C 43.17, H 8.15%. Gef. C 43.29, H 8.38%.

b) Chlorierung von R*SiH₃: Zu 0.394 g (1.71 mmol) R*SiH₃ (vgl. Versuch 1) in 20 mL CCl₄ (0°C) werden 5.31 mmol Cl₂ in 23.1 mL CCl₄ (0°C) getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R*SiCl₃. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV verbleiben 0.561 g (1.68 mmol; 98%) R*SiCl₃. – Charakterisierung: Vgl. a).

Anmerkung: R*SiCl₃ entsteht auch bei der Umsetzung von R*SiH₂Cl (vgl. Versuch 8) mit Cl₂.

Versuch 11: Chlormethylsupersilylsilan R*MeSiHCl

Zu 0.354 g (3.08 mmol) MeSiHCl₂ in 10 mL THF (-78°C) werden 3.0 mmol NaR* in 4.5 mL THF getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R*MeSiHCl. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile (NaCl) und Abkondensieren von Pentan verbleiben 0.804 g (2.88 mmol; 96%) R*MeSiHCl.

1,1,1-Tri-*tert*-butyl-2-chlor-2-methylidisilan: Farbloser, hydrolyseempfindlicher Feststoff, Schmp. 68-70°C.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.663 (d; ³J_{HH} = 4.4 Hz; SiMe), 1.149 (s; Si*t*Bu₃), 5.130 (q; ³J_{HH} = 4.4 Hz; SiHCl).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 3.14 (SiMe), 23.85/31.33 (3 CMe₃/3 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 0.39 (SiHCl; ¹H-gek.: d v. q; ¹J_{SiH} = 195.0 Hz, ²J_{SiH} = 6.4 Hz), 2.63 (Si*t*Bu₃).

IR (KBr): ν = 2115 cm⁻¹ (SiH).

MS: m/z = 278/280 (M⁺; 32%), 263/265 (M⁺-Me; 9%), 243 (M⁺-Cl; 3%), 221/223 (M⁺-*t*Bu; 100%),

199 (M⁺-SiMeHCl; 14%), 179/181 (M⁺-*t*Bu-C₃H₆; 92%), 165/167 (M⁺-*t*Bu-C₄H₈; 69%).

EA: C₁₃H₃₁ClSi₂ (279.0): Ber. C 55.96, H 11.20%. Gef. C 55.27, H 11.06%.

Versuch 12: Chlordimethylsupersilylsilan R*Me₂SiCl

Zu 0.033 g (0.26 mmol) Me₂SiCl₂ in 10 mL Pentan (-78°C) werden 0.23 mmol NaR* in 0.5 mL THF getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R*Me₂SiCl nach Erwärmung auf RT. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile (NaCl) und und Abkondensieren von Pentan verbleiben 0.064 g (0.22 mmol; 94%) R*SiMe₂Cl.

1,1,1-Tri-*tert*-butyl-2-chlor-2,2-dimethylidisilan: Farbloser, leicht hydrolyseempfindlicher Feststoff, Schmp. 142°C,

M_r = 293.0.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.599 (s; SiMe₂), 1.167 (s; Si*t*Bu₃).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 8.01 (SiMe₂Cl), 23.78/31.43 (3 CMe₃/3 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 1.80 (Si*t*Bu₃), 24.09 (SiMe₂Cl).

Versuch 13: Dichlormethylsupersilylsilan R*MeSiCl₂

Zu 0.770 g (5.15 mmol) MeSiCl₃ in 20 mL Pentan (-78°C) werden 5.18 mmol NaR* in 89 mL THF getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R*MeSiCl₂ nach Erwärmung auf RT. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile (NaCl) und Abkondensieren von Pentan verbleiben 1.59 g (5.09 mmol; 99%) R*MeSiCl₂.

1,1,1-Tri-*tert*-butyl-2,2-dichlor-2-methyldisilan: Farbloser, leicht hydrolyseempfindlicher Feststoff, Schmp. 146-148°C.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.855 (s; SiMe), 1.176 (s; Si*t*Bu₃).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 12.91 (SiMe), 23.78/31.11 (3 CMe₃/3 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 4.18 (Si*t*Bu₃), 35.56 (SiCl₂).

MS: m/z = 312/314/316 (M⁺; 2%), 297/299/301 (M⁺-Me; 3%), 255/257/259 (M⁺-*t*Bu; 100%),
213/215/217 (M⁺-*t*Bu-C₃H₆; 27%), 199/201/203 (M⁺-*t*Bu-C₄H₈; 44%).

EA: C₁₃H₃₀Cl₂Si₂ (313.5): Ber. C 49.81, H 9.65%. Gef. C 48.96, H 9.72%.

Anmerkung: R*MeSiCl₂ entsteht auch aus R*MeSiH₂ (vgl. Versuch 2) und Cl₂ in CCl₄.

Versuch 14: Chlorphenylsupersilylsilan R*PhSiHCl

Zu 0.940 g (5.31 mmol) PhSiHCl₂ in 30 mL THF (-78°C) werden 5.31 mmol NaR* in 12 mL THF getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R*PhSiHCl nach Erwärmung auf RT. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile (NaCl) und Abkondensieren von Pentan verbleiben 1.75 g (5.14 mmol; 97%) R*PhSiHCl.

1,1,1-Tri-*tert*-butyl-2-chlor-2-phenyldisilan: Farbloser, hydrolyseempfindlicher, wachsartiger Feststoff, Schmp. 75-76°C.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.185 (s; Si*t*Bu₃), 5.691 (s; SiHCl), 7.07-7.14/7.76-7.80 (m/m; p-, o-/m-H v. Ph).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 23.88/31.25 (3 CMe₃/3 CMe₃), 128.3/130.2/135.8/135.9 (m-/p-/o-/i-C v. Ph).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -1.97 (SiHCl; ¹H-gek.: d v. t; ¹J_{SiH} = 199.5 Hz, ³J_{SiH} = 6.1 Hz), 5.63 (Si*t*Bu₃).

IR (KBr): ν = 2109 cm⁻¹ (SiH).

MS: m/z = 340/342 (M⁺; 19%), 283/285 (M⁺-*t*Bu; 100%), 241/243 (M⁺-*t*Bu-C₃H₆; 37%),
227/229 (M⁺-*t*Bu-C₄H₈; 19%), 199/201 (M⁺-*t*Bu-2C₃H₆; 18%).

EA: C₁₈H₃₃ClSi₂ (341.1): Ber. C 63.39, H 9.75%. Gef. C 63.14, H 9.81%.

Versuch 15: Dichlorphenylsupersilylsilan R*PhSiCl₂

(Gemeinsam mit T. Passler): Zu 0.102 g (0.480 mmol) PhSiCl₃ in 15 mL Pentan (-78°C) werden 0.45 mmol NaR* in 1 mL THF getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R*PhSiCl₂ nach Erwärmung auf RT. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile (NaCl) und Abkondensieren des Pentans verbleiben 0.157 g (0.420 mmol; 93%) R*PhSiCl₂.

1,1,1-Tri-*tert*-butyl-2,2-dichlor-2-phenyldisilan: Farbloser, leicht hydrolyseempfindlicher Feststoff, Schmp. 103-105°C.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.204 (s; Si*t*Bu₃), 6.94-7.25/7.61-7.98 (m/m; o-, p-/m-H v. Ph).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 24.20/31.25 (3 *CMe*₃/3 *CMe*₃), 127.9/130.5/134.7/137.5 (m-/p-/o-/i-C v. Ph).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 7.44 (Si*t*Bu₃), 9.70 (SiCl₂).

MS: m/z = 374/376/378 (M⁺; 1%), 317/319/321 (M⁺-*t*Bu; 13%), 275/277/279 (M⁺-*t*Bu-; 24%),
249/251/253 (M⁺-*t*Bu-C₄H₈; 4%), 199 (M⁺-SiCl₂Ph; 30%).

EA: C₁₈H₃₂Cl₂Si₂ (375.5): Ber. C 57.57, H 8.59%. Gef. C 57.31, H 8.16%.

Röntgenstrukturanalyse: S. Abb. 4 (Allg. Teil).

Anmerkung: R*PhSiCl₂ reagiert bei hohen Temperaturen mit MeOH unter HCl-Abspaltung zu R*PhSi(OMe)₂ (vgl. Versuch 38).

Versuch 16: *tert*-Butyldichlorsupersilylsilan Rt*BuSiCl₂**

Zu 0.788 g (4.11 mmol) *t*BuSiCl₃ in 15 mL THF (-78°C) werden 4.14 mmol NaR* in 10 mL THF getropft. Laut NMR nach Erwärmen auf RT quantitative Bildung von R**t*BuSiCl₂. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile (NaCl) und Abkondensieren des Pentans verbleiben 1.38 g (3.88 mmol; 94%) R**t*BuSiCl₂.

1,1,1,2-Tetra-*tert*-butyl-2,2-dichlordisilan: Farbloser, leicht hydrolyseempfindlicher Feststoff, Schmp. 158°C.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.190 (s; Si*t*Bu), 1.249 (s; Si*t*Bu₃).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 24.21/31.70 (3 *CMe*₃/3 *CMe*₃), 27.68/28.11 (*CMe*₃/*CMe*₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 16.83 (Si*t*Bu₃), 40.48 (SiCl₂).

MS: m/z = 297/299 (M⁺-*t*Bu; 28%), 255/257 (M⁺-*t*Bu-C₃H₆; 20%), 213/215 (M⁺-*t*Bu-2C₃H₆; 100%).

EA: C₁₆H₃₆Cl₂Si₂ (355.5): Ber. C 54.05, H 10.21%. Gef. C 53.10, H 10.09%.

3.1.4 Darstellung bromhaltiger Supersilylsilane R*SiX₃

Versuch 17: Monobrom- und Dibromsupersilylsilan R*SiH₂Br und R*SiHBr₂

Zu 0.252 g (1.09 mmol) R*SiH₃ (vgl. Versuch 1) in 20 mL CH₂Cl₂ (-15°C) werden 0.345 g (2.16 mmol) Br₂ in 3 mL CH₂Cl₂ getropft. Laut NMR Bildung eines Gemischs von R*SiH₂Br, R*SiHBr₂ und R*SiBr₃ [Versuch 18] in Molverhältnis ca. 1 : 1 : 1, das nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV als farbloser Feststoff verbleibt. Die Charakterisierung von R*SiH₂Br und R*SiHBr₂ erfolgte im Gemisch mit den anderen Silanen R*SiH_nBr_{3-n} (n = 0, 1, 2); bezüglich R*SiBr₃ vgl. Versuch 18.

1) 1-Brom-2,2,2-tri-tert-butylidisilan (R*SiH₂Br): Farbloser, hydrolyseempfindlicher Feststoff, M_r = 309.4.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.113 (s; Si/Bu₃), 4.470 (s; SiH₂).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 23.72/30.84 (3 CMe₃/3 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -42.39 (SiH₂Br; ¹H-gek.: t; ¹J_{SiH} = 204.3 Hz), 4.56 (Si/Bu₃).

2) 1,1-Dibrom-2,2,2-tri-tert-butylidisilan (R*SiHBr₂): Farbloser, hydrolyseempfindlicher Feststoff, M_r = 388.3.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.161 (s; Si/Bu₃), 5.473 (s; SiH).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 24.46/30.92 (3 CMe₃/3 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -7.63 (SiHBr₂; ¹H-gek.: d; ¹J_{SiH} = 227.3 Hz), 3.84 (Si/Bu₃).

Anmerkung: R*SiHBr₂ erhält man auch bei der Umsetzung von R*SiBr₃ mit R*Na und anschließender Methanolyse (vgl. Versuch 50).

Versuch 18: Tribromsupersilylsilan R*SiBr₃

Zu 0.048 (0.21 mmol) R*SiH₃ (vgl. Versuch 1) in 10 mL CH₂Cl₂ (0°C) werden 0.102 g (0.638 mmol) Br₂ in 5 mL CH₂Cl₂ getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R*SiBr₃. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV verbleiben 0.096 g (0.20 mmol; 98%) R*SiBr₃.

1,1,1-Tribrom-2,2,2-tri-tert-butylidisilan: Farbloser Feststoff, Schmp. 232°C (Zers.).

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.234 (s; Si/Bu₃).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 25.02/30.89 (3 CMe₃/3 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -9.83 (SiBr₃), 9.96 (Si/Bu₃).

MS: m/z = 464/466/468/470 (M⁺; 2%), 407/409/411/413 (M⁺-tBu; 31%), 365/367/369/371 (M⁺-tBu-C₃H₆; 100%),
323/325/327/329 (M⁺-tBu-2C₃H₆; 12%), 199 (M⁺-SiBr₃; 90%).

EA: C₁₂H₂₇Br₃Si₂ (467.2): Ber. C 30.85, H 5.82%. Gef. C 30.06, H 5.78%.

Versuch 19: Umsetzung von R*M mit SiBr₄

a) M = Na: Man tropft zu 0.116 g SiBr₄ (0.334 mmol) in 20 ml THF (-78°C) 0.330 mmol R*Na in 5 mL THF. Nach Erwärmen auf RT laut ²⁹Si-NMR Bildung eines Gemischs R*-haltiger Substanzen (u.a. 100% R*Br, 4% R*-R*, 74% R*H, 63% unbekannte 4 Substanzen).

b) M = Na (invers): Zu 0.55 mmol R*Na in 5 mL THF (60°C) tropft man 0.076 g (0.22 mmol) SiBr₄ in 2 mL THF. Laut NMR Bildung von 6% *tetrahedro*-Tetrasilan (R*Si)₄^[24], 64% R*Br und 30% R*R* [Versuch 5].

c) M = Mg: 0.124 g (0.41 mmol) R*MgBr (im Ggw. mit R*₂Mg und MgBr₂, je nach Lösungsmittel^[205]) werden mit 0.187 g (0.538 mmol) SiBr₄ in 10 mL THF (65°C), Heptan (110°C) und Toluol (110°C) jeweils für 12 h gerührt. Laut NMR in allen Fällen nur Bildung von R*Br als R*-haltigem Produkt.

d) M = Zn: 0.173 g (0.380 mmol) R*₂Zn werden mit 0.270 g (0.777 mmol) SiBr₄ in 0.5 mL Heptan einer UV-Quelle ausgesetzt (ohne UV-Licht selbst bei 70°C keine Reaktion). Neben Bildung von ZnCl₂ laut NMR nur Bildung von R*Br als R*-haltiger Substanz.

Versuch 20: Umsetzung von R*₂SiBr₂ mit SiBr₄

Viertägiges Umsetzen von 0.181 g (0.308 mmol) R*₂SiBr₂ (vgl. Versuch 134) mit 1.16 g (3.33 mmol) SiBr₄ in 0.5 mL Heptan bei 180°C führt – laut NMR – hauptsächlich zu R*Br, darüber hinaus zu weiteren, unbekanntenen R*-haltigen Substanzen mit $\delta(^{29}\text{Si}) = 2.51$ und 1.64.

Versuch 21: Dibrommethylsupersilylsilan R*SiMeBr₂

Zu 42 mg (0.17 mmol) R*MeSiH₂ (vgl. Versuch 2) in 5 mL CH₂Cl₂ (0°C) werden 60 mg (0.38 mmol) Br₂ in 2 mL CH₂Cl₂ getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R*MeSiBr₂. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV und Umkristallisation des Rückstands aus 5 mL Aceton erhält man 64 mg (0.16 mmol; 93%) R*MeSiBr₂.

1,1-Dibrom-2,2,2-tri-*tert*-butyl-1-methyldisilan: Farbloser Feststoff, Schmp. 126-128°C.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 0.280$ (s; SiMe), 1.199 (s; Si/Bu₃).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 14.05$ (SiMe), 24.29/31.07 (3 CMe₃/3 CM_{e3}).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): $\delta = 3.44$ (SiBr₂), 21.92 (Si/Bu₃).

MS: $m/z = 400/402/404$ (M^+ ; 6%), $343/345/347$ ($M^+ \cdot t\text{-Bu}$; 70%), $301/303/305$ ($M^+ \cdot t\text{-Bu} \cdot \text{C}_3\text{H}_6$; 100%),
 $287/289/291$ ($M^+ \cdot t\text{-Bu} \cdot \text{C}_4\text{H}_8$; 9%), $201/203/205$ ($M^+ \cdot \text{Si} \cdot t\text{Bu}_3$; 12%), 199 ($M^+ \cdot \text{SiMeBr}_2$; 25%).

EA: $\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{Si}_2$ (402.4): Ber. C 38.81, H 7.52%. Gef. C 37.77, H 7.41%.

Anmerkung: $\text{R}^*\text{MeSiBr}_2$ entsteht auch aus R^*_2MeSiH und 2 Br_2 in CH_2Cl_2 bei RT (Versuch 135b)).

Versuch 22: Dibromphenylsupersilylsilan $\text{R}^*\text{PhSiBr}_2$

Zu 0.321 g (1.05 mmol) R^*PhSiH_2 (vgl. Versuch 3) in 15 mL Pentan (0°C) werden 0.352 g (2.20 mmol) Br_2 in 3 mL Pentan getropft. Laut NMR quantitative Bildung von $\text{R}^*\text{PhSiBr}_2$. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV und Umkristallisation des Rückstands aus 10 mL Aceton erhält man 0.468 g (1.01 mmol; 96%) $\text{R}^*\text{PhSiBr}_2$.

1,1-Dibrom-2,2,2-tri-*tert*-butyl-1-phenyldisilan: Farbloser Feststoff, Schmp. 135-136°C.

¹H-NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.130$ (s; $\text{Si} \cdot t\text{Bu}_3$), 7.00-7.10/8.03-8.06 (m/m; o-, p-/m-H v. Ph).

¹³C{¹H}-NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 24.72/31.29$ (3 $\text{CMe}_3/3 \text{CMe}_3$), 128.1/130.7/135.8/136.4 (p-/m-/o-/i-C v. Ph).

²⁹Si{¹H}-NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 7.48$ ($\text{Si} \cdot t\text{Bu}_3$), 12.32 (SiBr_2).

MS: $m/z = 462/464/466$ (M^+ ; 6%), $405/407/409$ ($M^+ \cdot t\text{-Bu}$; 100%), $363/365/367$ ($M^+ \cdot t\text{-Bu} \cdot \text{C}_3\text{H}_6$; 45%),
 $349/351/353$ ($M^+ \cdot t\text{-Bu} \cdot \text{C}_4\text{H}_8$; 9%), $327/329/331$ ($M^+ \cdot t\text{-Bu} \cdot \text{Ph}$; 11%), 199 ($M^+ \cdot \text{SiPhBr}_2$; 55%).

EA: $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{Si}_2$ (464.4): Ber. C 46.55, H 6.94%. Gef. C 45.68, H 7.12%.

Versuch 23: Dibrom-*tert*-butylsupersilylsilan $\text{R}^* \cdot t\text{BuSiBr}_2$

Zu 0.574 g (2.00 mmol) $\text{R}^* \cdot t\text{BuSiH}_2$ (vgl. Versuch 4) in 15 mL Pentan (0°C) tropft man 0.640 g Br_2 (4.00 mmol). Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile im ÖV erhält man 0.886 g $\text{R}^* \cdot t\text{BuSiBr}_2$ (1.99 mmol; 100%) in Form eines farblosen Pulvers.

1,1-Dibrom-1,2,2,2-Tetra-*tert*-butyldisilan: Farbloser Feststoff, Schmp. 174°C.

¹H-NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.253$ (s; $\text{Si} \cdot t\text{Bu}$), 1.281 (s; $\text{Si} \cdot t\text{Bu}_3$).

¹³C{¹H}-NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 24.88/31.83$ (3 $\text{CMe}_3/3 \text{CMe}_3$), 27.68/28.05 ($\text{CMe}_3/\text{CMe}_3$).

²⁹Si{¹H}-NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 17.59$ ($\text{Si} \cdot t\text{Bu}_3$), 37.01 (SiBr_2).

MS: $m/z = 442/444/446$ (M^+ ; 3%), $427/429/431$ ($M^+ \cdot \text{Me}$; 2%), $385/387/389$ ($M^+ \cdot t\text{-Bu}$; 56%),
 $343/345/347$ ($M^+ \cdot t\text{-Bu} \cdot \text{C}_3\text{H}_6$; 24%), $329/331/333$ ($M^+ \cdot t\text{-Bu} \cdot \text{C}_4\text{H}_8$; 6%),
 $301/303/305$ ($M^+ \cdot t\text{-Bu} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6$; 100%), $243/245/247$ ($M^+ \cdot t\text{-Bu}_3\text{Si}$; 10%).

EA: $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{Si}_2$ (444.4): Ber. C 43.24, H 8.16%. Gef. C 42.77, H 8.09%.

3.1.5 Darstellung iodhaltiger Supersilylsilane R*SiX₃

Versuch 24: Monoiodsupersilylsilan R*SiH₂I

Zu 84 mg (0.36 mmol) R*SiH₃ (vgl. Versuch 1) in 0.4 mL CH₂Cl₂ (RT) werden 0.263 g (1.04 mmol) I₂ gegeben. Laut NMR 30% Umsatz nach 7 Tagen zu R*SiH₂I neben geringen Mengen R*I^[197].

1,1,1-Tri-*tert*-butyl-2-ioddisilan: Farbloser, hydrolyseempfindlicher Feststoff, M_r = 356.4.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.128 (s; Si*t*Bu₃), 3.631 (s; SiH₂I).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -29.60 (SiH₂I; ¹H-gek.: t; ¹J_{SiH} = 193.5 Hz), 3.40 (Si*t*Bu₃).

Versuch 25: Diiodsupersilylsilan R*SiHI₂

Zu 94 mg (0.16 mmol) R*SiI₃ (vgl. Versuch 26) in 5 mL THF (-78°C) tropft man 0.16 mmol R*Na in 1 mL THF. Nach Einkondensieren von 0.16 mmol HBr enthält die Reaktionslösung laut NMR R*SiHI₂ neben R*I als supersilylhaltige Verbindungen. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile (incl. R*I) im ÖV und Abfiltrieren aller unlöslichen Bestandteile (NaI) aus 15 mL Pentan erhält man 68 mg (0.14 mmol; 91%) R*SiHI₂.

1,1,1-Tri-*tert*-butyl-2,2-diioddisilan: Farbloser, hydrolyseempfindlicher Feststoff, M_r = 482.3.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.254 (s; Si*t*Bu₃), 5.270 (s; SiH).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 23.13/31.39 (3 CMe₃/3 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -6.34 (SiH; ¹H-gek.: d; ¹J_{SiH} = 194.5 Hz), 0.43 (Si*t*Bu₃).

Versuch 26: Triiodsupersilylsilan R*SiI₃

2.04 g (4.75 mmol) R*₂SiH₂ (vgl. Versuch 109) 3.62 g (14.2 mmol) I₂ werden in 5 mL Benzol 1 Tag auf 40°C erwärmt. Laut NMR quantitative Bildung von R*SiI₃ [s.u.] und R*I^[197]. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV und Umkristallisation des Rückstands aus 5 mL Benzol erhält man 2.22 g (3.65 mmol; 77%) reines R*SiI₃.

1,1,1-Tri-*tert*-butyl-2,2,2-triiod-disilan: Farbloser Feststoff, Schmp. >330°C²⁾(Zers.).

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.322 (s; Si*t*Bu₃); (CD₂Cl₂, iTMS): δ = 1.228 (s; Si*t*Bu₃).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 27.01/31.36 (3 CMe₃/3 CMe₃); (CD₂Cl₂, iTMS): δ = 24.48/30.35 (3 CMe₃/3 CMe₃).

²⁾ Unter Abscheidung von I₂.

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -121.23 (SiI₃), 1.22 (Si*t*Bu₃); (CD₂Cl₂, eTMS): δ = -117.13 (SiI₃), 3.46 (Si*t*Bu₃).

MS: m/z = 608 (M⁺; 3%), 593 (M⁺-Me; 2%), 551 (M⁺-*t*Bu; 100%), 509 (M⁺-*t*Bu-C₃H₆; 45%), 481 (M⁺-I; 12%),
425 (M⁺-I-C₄H₈; 24%), 199 (Si*t*Bu₃⁺; 40%).

EA: C₁₂H₂₇I₃Si₂ (608.2): Ber. C 23.70, H 4.47%. Gef. C 23.02, H 4.41%.

Röntgenstrukturanalyse: S. Abb. 3 (Allg. Teil).

3.1.6 Darstellung gemischt-halogenhaltiger Supersilylsilane R*SiX₃

Versuch 27: Bromchlorsupersilylsilan R*SiHBrCl

Vereinigt man äquimolare Mengen R*SiH₂Cl (vgl. Versuch 8) und Br₂ in CH₂Cl₂ bei -5°C, so bildet sich R*SiBr₂Cl (s.u.) und R*SiHBrCl im Molverhältnis 2 : 1. Die Charakterisierung letzterer Substanz erfolgte im Gemisch.

1-Brom-2,2,2-tri-*tert*-butyl-1-chlordisilan: Farbloser, hydrolyseempfindlicher Feststoff, M_r = 343.9.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.149 (s; Si*t*Bu₃), 5.770 (s; SiHBrCl).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 24.16/30.90 (3 CMe₃/3 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 3.13 (SiHBrCl; ¹H-gek.: d; ¹J_{SiH} = 229.4 Hz), 4.06 (Si*t*Bu₃).

Versuch 28: Bromchlormethylsupersilylsilan R*SiMeBrCl

Zu 58 mg (0.21 mmol) R*MeSiHCl (vgl. Versuch 11) in 5 mL CH₂Cl₂ (0°C) werden 35 mg (0.22 mmol) Br₂ in 2 mL CH₂Cl₂ getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R*MeSiBrCl. Nach Abdampfen aller flüchtigen Anteile im ÖV und Umkristallisieren des Rückstands aus 5 mL Aceton erhält man 69 mg (0.19 mmol; 93%) R*MeSiBrCl.

1-Brom-2,2,2-tri-*tert*-butyl-1-chlor-1-methyldisilan: Farbloser Feststoff, Schmp. 141-142°C.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.030 (s; SiMe), 1.184 (s; Si*t*Bu₃).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 13.54 (SiMe), 23.94/31.02 (3 CMe₃/3 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 3.76 (SiBrCl), 29.44 (Si*t*Bu₃).

MS: m/z = 356/358/360 (M⁺; 6%), 299/301/303 (M⁺-*t*Bu; 54%), 257/259/261 (M⁺-*t*Bu-C₃H₆; 100%),
243/245/247 (M⁺-*t*Bu-C₄H₈; 8%), 199 (M⁺-SiMeBrCl; 13%).

EA: C₁₃H₃₀BrClSi₂ (357.9): Ber. C 43.63, H 8.45%. Gef. C 43.01, H 8.57%.

Versuch 29: Bromchlorphenylsupersilylsilan R*SiPhBrCl

Zu 0.282 (0.830 mmol) R*PhSiHCl (vgl. Versuch 14) in 10 mL Pentan (0°C) werden 0.135 g (0.85 mmol) Br₂ getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R*PhSiBrCl. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV und Umkristallisieren des Rückstands aus 10 mL Aceton erhält man 0.331 g (0.790 mmol; 95%) R*PhSiBrCl.

1-Brom-2,2,2-tri-*tert*-butyl-1-chlor-1-phenyldisilan: Farbloser Feststoff, Schmp. 145-146°C.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.218 (s; Si*t*Bu₃), 7.03-7.13/7.96-8.00 (m/m; o-, p-/m H v. Ph).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 24.40/31.25 (3 CMe₃/3 CMe₃), 128.1/130.8/135.4/137.4 (m-/p-/o-/i-C v. Ph).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 7.52 (Si*t*Bu₃), 17.27 (SiBrCl).

MS: m/z = 418/420/422 (M⁺; 8%), 361/363/365 (M⁺-*t*Bu; 100%), 319/321/323 (M⁺-*t*Bu-C₃H₆; 52%),
305/307/309 (M⁺-*t*Bu-C₄H₈; 10%), 199 (M⁺-SiPhBr₂; 29%).

EA: C₁₈H₃₂BrClSi₂ (420.0): Ber. C 51.48, H 7.68%. Gef. C 51.15, H 7.78%.

Versuch 30: Bromdichlor-supersilylsilan R*SiBrCl₂

Zu 1.24 g (4.15 mmol) R*SiHCl₂ (vgl. Versuch 9) in 10 mL Pentan (0°C) tropft man 0.662 g (4.14 mmol) Br₂. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile erhält man 1.53 g (4.03 mmol; 97%) R*SiBrCl₂ in Form eines farblosen Feststoffs.

1-Brom-2,2,2-tri-*tert*-butyl-1,1-dichlordisilan: Farbloser Feststoff, Schmp. 260-261°C.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.208 (s; Si*t*Bu₃).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 24.44/30.95 (3 CMe₃/3 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 10.35 (SiBrCl₂), 10.62 (Si*t*Bu₃).

MS: m/z = 376/378/380 (M⁺; 3%), 361/363/365 (M⁺-Me; 2%), 319/321/323 (M⁺-*t*Bu; 40%),
279/281/283 (M⁺-*t*Bu-C₃H₆; 100%), 263/265/267 (M⁺-*t*Bu-C₄H₈; 12%),
235/237/239 (M⁺-*t*Bu-2C₃H₆; 23%), 199 (M⁺-SiBrCl₂; 43%).

EA: C₁₂H₂₇BrCl₂Si₂ (378.3): Ber. C 38.10, H 7.19%. Gef. C 37.04, H 7.09%.

Versuch 31: Dibromchlorsupersilylsilan R*SiBr₂Cl

Zu 0.468 g (1.77 mmol) R*SiH₂Cl (vgl. Versuch 8) in 20 mL CH₂Cl₂ (0°C) werden 0.564 g (3.53 mmol) Br₂ getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R*SiBr₂Cl. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV verbleiben 0.726 g (1.72 mmol; 97%) R*SiBr₂Cl.

1,1-Dibrom-2,2,2-tri-tert-butyl-1-chlordisilan: Farbloser Feststoff, Schmp. 151°C (Zers.).

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.213 (s; Si*t*Bu₃); (CDCl₃, iTMS): δ = 1.335 (s; Si*t*Bu₃).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 24.63/30.84 (3 CMe₃/3 CMe₃)

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 1.10 (SiBr₂Cl), 10.07 (Si*t*Bu₃).

MS: m/z = 420/422/424/426 (M⁺; 3%), 363/365/367/369 (M⁺-*t*Bu; 19%), 321/323/325/327 (M⁺-*t*Bu-C₃H₆; 100%),
221/223/225/227 (M⁺-*t*Bu₃Si; 53%), 199 (M⁺-SiBr₂Cl; 96%).

EA: C₁₂H₂₇Br₂ClSi₂ (422.8): Ber. C 34.09, H 6.44%. Gef. C 33.13, H 6.51%.

Versuch 32: Umsetzung von R*Na mit SiBrCl₃, SiBr₂Cl₂ und SiBr₃Cl

Zu 0.284 g (1.10 mmol) einer Mischung aus 5% SiCl₄, 25% SiBrCl₃, 40% SiBr₂Cl₂, 25% SiBr₃Cl und 5% SiBr₄^[s. Anm.] in 10 mL Et₂O (-78°C) tropft man 78 mg (0.32 mmol) R*Na in 1 mL THF. Nach Erwärmen auf RT laut NMR nur Bildung von R*Br als R*-haltige Substanz.

Anmerkung: Durch Komproportionierung äquimolarer Mengen SiCl₄ und SiBr₄ in Anwesenheit von GaCl₃ als Katalysator bei höheren Temperaturen wurden SiBr₃Cl, SiBr₂Cl₂, SiBrCl₃ gewonnen (ohne GaCl₃ kein Umsatz selbst bei 210°C). SiCl₄/SiClBr₃/SiCl₂Br₂/SiClBr₃/SiBr₄ (²⁹Si-NMR, eTMS: δ = -19.60/-33.28/-50.40/-69.14/-93.60)^[33]: 1 h bei 190°C: 40/10/0/10/40%; 48 h bei 190°C 5/25/40/25/5%.

Versuch 33: Dibromiodsupersilylsilan R*SiBr₂I und Bromdiiodsupersilylsilan R*SiBrI₂

0.386 g (0.490 mmol) R*₂SiBr₂ (vgl. Versuch 134) und 0.127 g (0.50 mmol) I₂ werden in 0.4 mL Benzol 3 Tage auf 100°C erwärmt. Laut NMR Bildung nahezu äquimolarer Mengen (Verhältnis 6 : 6 : 7 : 7) an R*SiBr₂I, R*I^[197], R*SiBrI₂, R*Br. Die Charakterisierung des nach Abkondensieren aller flüchtigen Komponenten im ÖV verbleibenden farblosen Verbindungsgemischs erfolgte ohne Verbindungsisolierung:

1) 1,1-Dibrom-2,2,2-tri-*tert*-butyl-1-ioddisilan (R*SiBr₂I): Farbloser Feststoff, M_r = 514.2.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.272 (s; Si*t*Bu₃).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 26.40/31.21 (3 CMe₃/3 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -41.82 (SiBr₂I), 7.79 (Si*t*Bu₃).

MS: m/z = 512/514/516 (M⁺; 6%), 455/457/459 (M⁺-*t*Bu; 21%), 413/415/417 (M⁺-*t*Bu-C₃H₆; 100%),
399/401/403 (M⁺-*t*Bu-C₄H₈; 4%), 371/373/375 (M⁺-*t*Bu-2C₃H₆; 16%).

2) 1-Brom-2,2,2-tri-*tert*-butyl-1,1-diioddisilan (R*SiBrI₂): Farbloser Feststoff, M_r = 561.2.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.299 (s; Si*t*Bu₃).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 27.62/31.33 (3 CMe₃/3 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -79.18 (SiBrI₂), 4.82 (Si*t*Bu₃).

MS: m/z = 560/562 (M⁺; 13%), 503/505 (M⁺-*t*Bu; 100%), 461/463 (M⁺-*t*Bu-C₃H₆; 64%),
447/449 (M⁺-*t*Bu-C₄H₈; 4%), 419/421 (M⁺-*t*Bu-2C₃H₆; 19%), 361/363 (M⁺-*t*Bu₃Si; 11%).

3.1.7 Darstellung sauerstoffhaltiger Supersilylsilane R*SiX₃

Versuch 34: Disupersilylsiloxan (R*SiH₂)₂O

Nach Zugabe von etwas H₂O zu R*SiH₂Cl (vgl. Versuch 8) in Benzol bildet sich – laut NMR – rasch und quantitativ das Siloxan (R*SiH₂)₂O. Es verbleibt nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV.

Bis-(hexa-*tert*-butyl)-siloxan: Farbloser Feststoff, Schmp. 187°C, M_r = 475.1.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.183 (s; 2 Si*t*Bu₃), 5.260 (s; 2 SiH₂).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 23.17/31.07 (6 CMe₃/6 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -23.14 (2 SiH₂; ¹H-gek.: τ; ¹J_{SiH} = 187.9 Hz), 2.55 (2 Si*t*Bu₃).

MS: m/z = 474 (M⁺; 1%), 459 (M⁺-Me; 1%), 417 (M⁺-*t*Bu; 19%), 245 (M⁺-*t*Bu₃SiSiH₂; 79%),
189 (M⁺-*t*Bu₃SiSiH₂-C₄H₈; 100%).

EA: C₂₄H₅₈OSi₄ (475.1): Ber. C 60.68, H 12.31%. Gef. C 59.46, H 12.26%.

Versuch 35: Methoxysupersilylsilan R*SiH₂(OMe)

Nach Zugabe von etwas MeOH zu R*SiH₂Br (vgl. Versuch 17) in Benzol bildet sich – laut NMR – rasch und quantitativ das Methoxysilan R*SiH₂(OMe). Man erhält es nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV.

1,1,1-Tri-*tert*-butyl-2-methoxydisilan: Farbloser Feststoff, Zersetzung ab 155°C, M_r = 260.6.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.198 (s; Si/Bu₃), 3.303 (s; OMe), 5.180 (s; SiH₂).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 23.03/31.26 (3 CMe₃/3 CMe₃), 56.25 (OMe).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -15.66 (SiH₂; ¹H-gek.: q v. t; ¹J_{SiH} = 187.8 Hz, ³J_{SiH} = 4.7 Hz), 3.83 (Si/Bu₃).

MS: m/z = 260 (M⁺; 6%), 203 (M⁺-tBu; 100%), 161 (M⁺-tBu-C₃H₆; 25%).

Anmerkung: R*SiH₂(OMe) erhält man auch durch Methanolyse von R*SiH₂Cl^[35].

Versuch 36: Dimethoxysupersilylsilan R*SiH(OMe)₂

Nach Zugabe von etwas MeOH zu R*SiHBr₂ (vgl. Versuch 17) in Benzol bildet sich – laut NMR – rasch und quantitativ das Dimethoxysilan R*SiH(OMe)₂. Es verbleibt nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV.

1,1,1-Tri-*tert*-butyl-2,2-dimethoxydisilan: Farbloser Feststoff, M_r = 290.6.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.266 (s; Si/Bu₃), 3.449 (s; 2 OMe), 5.250 (s; SiH).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 23.03/31.06 (3 CMe₃/3 CMe₃), 54.11 (OMe).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 0.22 (Si/Bu₃), -1.49 (SiH; ¹H-gek.: 7 v. d; ¹J_{SiH} = 194.1 Hz, ³J_{SiH} = 5.3 Hz).

Anmerkung: R*SiH(OMe)₂ erhält man auch durch Methanolyse von R*SiHCl₂.

Versuch 37: Methoxy-methyl-supersilylsilan R*MeSiH(OMe)

Zu 0.102 g (0.366 mmol) R*MeSiHCl (vgl. Versuch 11) in 3 mL THF gibt man einen Tropfen MeOH. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile erhält man 97.2 mg (0.354 mmol; 97%) R*MeSiH(OMe).

1,1,1-tri-*tert*-butyl-2-methoxy-2-methylidisilan: Farbloser Feststoff, M_r = 274.6.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.484 (d; ³J_{HH} = 3.8 Hz; SiMe), 1.225 (s; Si/Bu₃), 3.293 (s; OMe),

5.248 (q; ³J_{HH} = 3.8 Hz; SiH).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = -0.45 (SiMe), 23.34/31.43 (3 CMe₃/3 CMe₃), 53.54 (Si(OMe)).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 1.58 (Si*t*Bu₃),
5.40 (SiH; ¹H-gek.: (d v. q v. q)³⁾; ¹J_{SiH} = 177.9 Hz, ²J_{SiH} = 6.9 Hz, ³J_{SiH} = 5.5 Hz).

Versuch 38: Dimethoxyphenylsupersilylsilan R*PhSi(OMe)₂

Erhitzt man 0.353 g (1.15 mmol) R*PhSiH₂ (vgl. Versuch 3) in einer Mischung aus MeOH/MeONa, kondensiert das MeOH ab und sublimiert die flüchtigen Bestandteile bei 120°C/HV, so erhält man 0.346 g (0.944 mmol; 82%) R*PhSi(OMe)₂.

1,1,1-Tri-*tert*-butyl-2,2-dimethoxy-phenyldisilan: Farbloser Feststoff, Schmp. 80-81°C.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.299 (s; Si*t*Bu₃), 3.435 (s; 2 OMe), 7.17-7.27/7.76-7.80 (m/m; p-, o-/m-H v. Ph).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 23.06/31.51 (3 CMe₃/3 CMe₃), 51.45 (2 OMe),
127.9/129.8/135.9/137.0 (m-/p-/o-/i-C v. Ph).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -10.04 (Si(OMe)₂); ¹H-gek.: 7; ³J_{SiH} = 4.1 Hz, 2.64 (Si*t*Bu₃).

MS: m/z = 366 (M⁺; 4%), 351 (M⁺-Me; 2%), 335 (M⁺-OMe; 2%), 309 (M⁺-*t*Bu; 100%), 289 (M⁺-Ph; 4%).

EA: C₂₀H₃₈O₂Si₂ (366.7): Ber. C 65.74, H 10.58%. Gef. C 65.51, H 10.45%.

Anmerkung: Auch die Einwirkung von MeOH auf R*PhSiCl₂ (vgl. Versuch 15) bei höheren Temperaturen führt zu R*PhSi(OMe)₂.

Versuch 39: Supersilylmonotriflatsilan R*SiH₂(OTf)

Zu 38 mg (0.16 mmol) R*SiH₃ (vgl. Versuch 1) werden 0.144 g (0.959 mmol) TfOH getropft. Nach 2 Tagen bei 25°C hat sich laut NMR quantitativ das Silan R*SiH₂(OTf) gebildet, das nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV verbleibt.

1,1,1-Tri-*tert*-butyl-2-triflatdisilan: Farbloser, hydrolyseempfindlicher Feststoff, M_r = 378.6.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.975 (s; Si*t*Bu₃), 5.181 (s; SiH₂(OTf)).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 22.60/30.19 (3 CMe₃/3 CMe₃), 118.5 (q; ¹J_{CF} = 319.4 Hz; CF₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -3.53 (SiH₂(OTf)); ¹H-gek.: t; ¹J_{SiH} = 209.2 Hz, 7.22 (Si*t*Bu₃).

³⁾ XAB₃C₃-Spinsystem.

Versuch 40: Supersilylditriethylsilan R*SiH(OTf)₂

Erwärmen des Reaktionsgemischs (vgl. Versuch 39) auf 40°C führt laut NMR zum Silan R*SiH(OTf)₂, das nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV verbleibt.

1,1,1-Tri-*tert*-butyl-2,2-ditriethylsilan: Farbloser, hydrolyseempfindlicher Feststoff, M_r = 526.7.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.050 (s; Si/Bu₃), 5.890 (s; SiH(OTf)₂).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 22.68/30.28 (3 Me₃/3 Me₃), 118.7 (q; ¹J_{C-F} = 318.6 Hz; 2 CF₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -4.17 (SiH(OTf)₂; ¹H-gek.: d; ¹J_{SiH} = 239.0 Hz), 9.4 (Si/Bu₃).

Versuch 41: Supersilyltritriethylsilan R*Si(OTf)₃

Erneutes Erwärmen des Reaktionsgemischs (vgl. Versuch 39) auf 60°C führt laut NMR quantitativ zum Silan R*Si(OTf)₃, das nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile verbleibt.

1,1,1-Tri-*tert*-butyl-2,2,2-tritriethylsilan: Farbloser, hydrolyseempfindlicher Feststoff, M_r = 374.7.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.158 (s; Si/Bu₃).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 23.10/30.40 (3 Me₃/3 Me₃), 119.2 (q; ¹J_{C-F} = 317.6 Hz; 3 CF₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = ? (Si(OTf)₃), 10.47 (Si/Bu₃).

3.2 Enthalo-genierung von Monosupersilylsilanen

3.2.1 Enthalo-genierung der Monohalogenisilane R*RSiHCl (R = H, Me, Ph)

Versuch 42: Umsetzung von R*SiH₂Cl mit Reduktionsmitteln

a) Na: Man erwärmt 2.17/0.057 g (8.20/0.22 mmol) R*SiH₂Cl (vgl. Versuch 8) und 0.53/0.23 g (23/9.5 mmol) zerkleinertes Na in 50/5 mL Benzol/Mesitylen 16 h auf 65°C. Laut NMR ausschließliche Bildung von 1,2-Disupersilyldisilan R*SiH₂-SiH₂R*. Identifizierung durch Vgl. mit authentischer Probe^[14].

b) NaC₁₀H₈: Zu 1.0 mmol NaC₁₀H₈ in 10 mL THF (-78°C) tropft man 0.101 g (0.381 mmol) R*SiH₂Cl (vgl. Versuch 8) in 5 mL THF. Nach Erwärmen auf RT Zugabe von 0.1 mL MeOH. Laut NMR quantitative Bildung von R*SiH₂-SiH₂R* Charakt.: Vgl. a).

Versuch 43: Umsetzung von R*PhSiHCl mit Na

a) In THF: Man erwärmt 0.353 g (1.04 mmol) R*PhSiHCl (vgl. Versuch 14) und 0.23 g (ca. 10 mmol) Na in 15 mL THF 70 h unter Rückfluß zum Sieden. Laut NMR quantitative Bildung von R*PhSiH₂ [Versuch 3].

b) In Benzol: Man erwärmt 87 mg (0.26 mmol) R*PhSiHCl (vgl. Versuch 14) und 0.14 g (1.0 mmol) Na in 5 mL Benzol 10 h zum Sieden. Laut NMR Bildung von 1,2-Diphenyl-1,2-disupersilyldisilan R*PhHSi-SiHPhR* [Versuch 63] (2 Diastereomere im Molverhältnis 1.0 zu 1.2) und R*PhSiH₂ [Versuch 3] im Molverhältnis 2 : 3.

Versuch 44: Umsetzung von R*PhSiHCl mit Na/Naphthalin

a) Normal: Zu 43 mg (0.13 mmol) R*PhSiHCl (vgl. Versuch 14) in 2 mL THF (-78°C) werden 0.28 mmol NaC₁₀H₈ in 3 mL THF getropft. Laut NMR der auf RT erwärmten Lösung haben sich R*PhHSi-SiHPhR* [Versuch 63] (2 Diastereomere im Molverhältnis 1.0 : 2.3) und R*PhSiH₂ [Versuch 3] im Molverhältnis 2 : 1 gebildet.

b) Invers: Zu 0.41 mmol NaC₁₀H₈ in 0.4 mL THF (-110°C) werden 68 mg (0.20 mmol R*PhSiHCl (vgl. Versuch 14) in 2 mL THF getropft. Laut NMR der auf RT erwärmten Lösung haben sich R*PhHSi–SiHPhR* [Versuch 63] (2 Diastereomere im Verhältnis 1.0 : 1.7) und R*PhSiH₂ [Versuch 3] im Molverhältnis ca. 1 : 1 gebildet.

Anmerkung: Die Umsetzung von R*PhClSi–SiHPhR* mit NaC₁₀H₈ in THF ergibt R*PhHSi–SiHPhR* (vgl. Versuch 73).

3.2.2 Enthalogenierung der Dihalogenilsilane R*RSiX₂ (R = H, Ph, X = Cl, Br)

Versuch 45: Umsetzung von R*SiHCl₂ mit aktiviertem Magnesium

(Gemeinsam mit Ch. M. M. Finger): Man erwärmt 0.548 g (1.83 mmol) R*SiHCl₂ (vgl. Versuch 9) und 14.7 mmol aktiviertes Magnesium in 10 mL THF 16 h auf 65°C. Laut NMR bilden sich hierbei Disupersilylsilan R*₂SiH₂, 1,2-Disupersilyldisilan R*SiH₂–SiH₂R* (**1**), Trisupersilyl-*cis,trans*-cyclotrisilan (R*SiH)₃ (**2**) und Tetrasupersilyl-*cis,cis,trans*- sowie *–trans,trans,trans*-cyclotetrasilan (R*SiH)₄ (**3a**, **3b**). Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abkondensieren von Pentan und Lösen des Rückstands in 70% MeOH/30% *t*BuOMe erfolgt die Produkttrennung durch HPLC. Retentionszeiten: 6 min (3% R*₂SiH₂), 13 min (30% **1**), 27 min (10% **2**), 51 min (62% **3a** + **3b**). Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch Vergleich mit authentischen Proben: R*₂SiH₂ [Versuch 109], **1**^[14], **2/3a/3b**^[52].

Anmerkungen: 1) Eintägiges Erhitzen von 0.311 mmol R*SiHCl₂ und 4.87 mmol Na in 1 mL C₆D₆ auf 100°C liefert 71% R*H, 6% R*₂SiH₂, 17% **1** und 6% **2** (aus unabhängigen Studien folgt, daß **2** bei 100°C rasch unter Bildung von R*H thermolysiert).

2) Nach Erwärmen einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.244 mmol R*SiHCl₂ und 0.252 mmol Natriumnaphthalenid in 5 mL THF auf RT bilden sich – laut NMR – 63% R*H, 6% R*₂SiH₂, 14% **1** und 17% **2**.

Versuch 46: Umsetzung von R*PhSiCl₂ mit Enthalogenieierungsmitteln

a) Na: (Gemeinsam mit T. Passler und Ch. M. M. Finger): 4stündiges Erwärmen von R*PhSiCl₂ (vgl. Versuch 9) mit Na in C₆D₆ auf 80°C führt – laut NMR – zu R*PhSiH–SiHPhR* [Versuch 63] neben nicht identifizierten Produkten.

b) LiC₁₀H₈: (Gemeinsam mit T. Passler und Ch. M. M. Finger): Als Produkte der Reaktion von R*PhSiCl₂ und Lithiumnaphthalenid in Et₂O oder in DME (-78°C) werden u.a. die Disilane R*PhSiH–SiHPhR* [Versuch 63] und R*PhSiCl–SiClPhR* [Versuch 65] gebildet, als Produkte der Reaktion von R*PhSiCl₂ und Natriumnaphthalenid in DME u.a. das Disilan R*PhSiH–SiHPhR* (vgl. Versuch 63).

Versuch 47: Umsetzung von R*PhSiBrCl mit Na

Fünfzehnminütiges Umsetzen von 0.289 g (0.690 mmol) R*PhSiBrCl (vgl. Versuch 29) mit 0.102 g (4.44 mmol) Na in 20 mL THF bei RT führt zu einer roten Lösung, die laut NMR nur das Disilen R*PhSi=SiPhR* (vgl. Versuch 77) in kleiner Konzentration, laut ESR dafür aber das Radikalanion [R*PhSi=SiPhR*]⁻ (vgl. Versuch 106) enthält.

Versuch 48: Umsetzung von R*PhSiBr₂ mit Na

Zehnminütiges Umsetzen von 49.7 mg (0.107 mmol) R*PhSiBr₂ (vgl. Versuch 22) mit 0.13 g (5.8 mmol) Na in 10 mL THF bei RT führt zu einer roten Lösung, die laut NMR nur das Disilen R*PhSi=SiPhR* (vgl. Versuch 77) in kleiner Konzentration, laut ESR dafür aber das Radikalanion [R*PhSi=SiPhR*]⁻ (vgl. Versuch 106) enthält.

3.2.3 Enthalogenieierung der Trihalogensilane R*SiX₃ (X = Cl, Br, I)**Versuch 49: Umsetzung von R*SiCl₂Br mit 1 NaR***

a) Abfang mit MeOH: Zu einer Lösung von 0.434 g (1.15 mmol) R*SiCl₂Br (vgl. Versuch 30) in 10 mL THF (-78°C) tropft man 1.15 mmol R*Na, rührt 45 min und gibt einen Tropfen CF₃CO₂H. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Komponenten im ÖV laut NMR Bildung von R*Br neben R*SiHCl₂ [Versuch 9].

b) Erwärmen auf RT: Zu einer Lösung von 0.434 g (1.15 mmol) R*SiCl₂Br (vgl. Versuch 30) in 10 mL THF (-78°C) tropft man 1.15 mmol R*Na, wobei sich die Suspension anfänglich dottergelb, ab ca. -40°C zitronengelb und bei RT langsam entfärbt. Nach Protolyse laut NMR Bildung eines Gemisches aus R*Cl₂Si-SiHClR* (50%), (R*ClSi)₃ (20%) und (R*ClSi)₄^[55] (30%).

Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV und Abtrennen aller festen (NaCl) aus 20 mL Pentan und Trennung mittels analytischer HPLC (isokratisch, 20 mL/min; 60% MeOH/ 40% tBuOMe) erhält man (Retentionszeiten: 3.4/11.2/24.0 min): 54.8 mg R*Cl₂Si-SiHClR*, (79.5 µmol; 17%), 27.6 mg (34.5 µmol; 9%) (R*ClSi)₃ und 60.1 mg (57.1 µmol; 17%) (R*ClSi)₄^[55] (Ausbeuten % R*).

1) 1,1,1,4,4,4-Hexa-tert-butyl-2,2,3-trichlortetrasilan: Farbloser, leicht hydrolyseempfindlicher Feststoff, M_r = 562.4.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.279 (s; Si tBu₃), 1.329 (s; Si tBu₃), 5.542 (s; SiH).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -19.44 (SiH; ¹H-gek.: d; ¹J_{SiH} = 180.0 Hz), n. b. (SiCl₂), 16.21 (Si tBu₃), 22.60 (Si tBu₃).

MS: m/z = 560/562/564 (M⁺; 6%), 503/505/507 (M⁺-tBu; 100%).

HPLC-Daten (präparativ, Detektion UV): (60% MeOH/ 40% tBuOMe): t_{Ret} = 3.4 min.

2) cis,trans-1,2,3-Trichlor-1,2,3-tris-(tri-tert-butyl-silyl)-cyclotrisilan: Farbloser, asbestartiger Feststoff,

$$M_r = 788.9.$$

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.357 (s; Si tBu₃), 1.380 (s; 2 Si tBu₃).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 28.00(br.)/32.32 (3 CMe₃/3 CMe₃), 28.00(br.)/31.90 (3 CMe₃/3 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -47.34 (SiCl), -45.54 (2 SiCl), 31.53 (Si tBu₃), 35.35 (2 Si tBu₃).

MS: m/z = 786/788/790 (M⁺; 100%), 659/661 (M⁺-Cl-tBu-HCl; 56%), 552/554 (M⁺-tBu₃SiCl; 58%).

HPLC-Daten (analytisch, Detektion UV): (60% MeOH/ 40% tBuOMe): t_{Ret} = 11.2 min.

Anmerkungen: 1) R*Cl₂Si-SiClHR* entsteht auch durch Umsetzung von R*SiH₂-SiH₂R* mit 3 Äquivalenten Cl₂^[14].

2) *cis,trans,cis*-(R*ClSi)₄ entsteht als Hauptprodukt bei der Umsetzung von R*SiBrCl-SiCl₂R* mit einem Äquivalent R*Na^[55].

3) Bei Verwendung eines Überschusses an R*Na entsteht auch das *tetrahedro*-Tetrasilan (R*Si)₄^[24].

Versuch 50: Umsetzung von R*SiBr₃ mit 1 NaR* und Methanolyse

Man tropft zu 47.9 mg (0.103 mmol) R*SiBr₃ (vgl. Versuch 18) in 5 mL THF (-78°C) 0.11 mmol R*Na in 1 mL THF, rührt für 10 min, gibt einen Tropfen CF₃CO₂OH zu und kondensiert alle flüchtigen Bestandteile im ÖV ab. Laut NMR quantitative Bildung von R*SiBr₂H [Versuch 17].

Versuch 51: Umsetzung von R*SiCl₃ mit Lithiumnaphthalinid

Man tropft zu 0.126 g (0.377 mmol) R*SiCl₃ (vgl. Versuch 10) in 5 mL THF und 5 mL DME bei 45°C 1.17 mmol Lithiumnaphthalinid in 6 mL THF. Nach Abtrennen fester Bestandteile (LiCl), Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im ÖV und Umkristallisation aus 0.3 mL Benzol erhält man 0.027 g (0.030 mmol; 31%) *tetrahedro*-Tetrasilan (R*Si)₄^[24].

Versuch 52: Umsetzung von R*SiCl₃ mit Na

a) In Bu₂O: (Gemeinsam mit Ch. M. M. Finger und T. Passler): Nach 10stündigem Erwärmen von 96 mg (0.29 mmol) R*SiCl₃ (vgl. Versuch 10) und 0.1 g (ca. 4 mmol) zerkleinertem Na in 1 mL Bu₂O auf 140°C, Abtrennen von festem Na, Zugabe von 0.1 mL MeOH, Ersatz aller im ÖV flüchtigen Anteile durch C₆D₆ enthält die Lösung – laut NMR – R*H, R*SiH₂–SiH₂R* (vgl. Versuch 42), R*₂SiH₂ (vgl. Versuch 109) und [–R*SiH–Si(Bu₂–CMe₂–CH₂–)] (vgl. Versuch 181).

b) In Benzol: Nach 3tägigem Erwärmen von 0.570 g (1.71 mmol) R*SiCl₃ (vgl. Versuch 10) und 1.0 g (44 mmol) Na in 3 mL Benzol auf 80°C, Abtrennen von festem Na, Zugabe von 0.1 mL MeOH, Ersatz aller im ÖV flüchtigen Anteile durch C₆D₆ enthält die Lösung – laut NMR – R*H, R*R* (vgl. Versuch 5), R*₂SiH₂ (vgl. Versuch 109), R*SiH₂–SiH₂R* (vgl. Versuch 42), (R*SiH)₃ (vgl. Versuch 45), [–R*SiH–Si(Bu₂–CMe₂–CH₂–)] (vgl. Versuch 181) und andere Verbindungen (z.B. (R*CH₂)₂C=CH₂, R*₂PhSi₃H₃). Identifizierung der Proben durch HPLC-Trennung in MeOH und Vgl. mit authentischen Proben.

Versuch 53: Umsetzung von R*SiCl₃ mit NaR*

Zu 44 mg (0.13 mmol) R*SiCl₃ (vgl. Versuch 10) in 10 mL THF werden 0.14 mmol NaR* in 0.3 mL THF getropft. Laut NMR Bildung von R*H, R*R* (vgl. Versuch 5), R*Cl^[197] und R*SiHCl₂ [vgl. Versuch 9] im Molverhältnis ca. 4 : 1 : 1 : 1 neben anderen R*-haltigen Verbindungen in geringerer Ausbeute.

Versuch 54: Umsetzung von R*SiBr₂Cl mit Na

Man setzt 68 mg (0.20 mmol) R*SiBr₂Cl (vgl. Versuch 31) mit 0.12 g (5.1 mmol) Na in 5 mL Benzol um. Laut NMR quantitative Bildung des *tetrahedro*-Tetrasilans (R*Si)₄^[24].

Versuch 55: Umsetzung von R*SiBr₃ mit Na

Man setzt 0.104 g (0.223 mmol) R*SiBr₃ (vgl. Versuch 18) und 0.09 g (4 mmol) Na in 0.5 mL Benzol bei RT um. Laut NMR quantitative Bildung des *tetrahedro*-Tetrasilans (R*Si)₄^[24].

Versuch 56: Umsetzung von R*SiBr₂I und R*SiBrI₂ mit Na

Man setzt 93.7 mg (0.174 mmol) einer Mischung aus R*SiBr₂I und R*SiBrI₂ (im Molverhältnis 1 : 1) (vgl. Versuch 33) und 0.12 g (5.2 mmol) Na in 0.5 mL Benzol bei RT um. Laut NMR quantitative Bildung des *tetrahedro*-Tetrasilans (R*Si)₄^[24].

Versuch 57: Partielle Enthalo-genierungen von R*SiI₃

a) 1 NaR*, Erwärmen auf RT: Zu 0.105 g (0.173 mmol) R*SiI₃ (vgl. Versuch 26) in 5 mL THF (-78°C) tropft man 0.173 mmol R*Na in 3 mL THF und erwärmt langsam auf RT. Laut NMR Bildung einer Vielzahl nicht identifizierter Produkte.

b) 1 NaR*, Protonierung: Zu 0.198 g (0.326 mmol) R*SiI₃ (vgl. Versuch 26) in 5 mL THF (-78°C) tropft man 0.326 mmol R*Na in 3 mL THF, erwärmt über Nacht auf -55°C und gibt (i) einen Tropfen MeOH zu (ii) kondensiert 0.326 mmol HBr ein. Nach Erwärmen auf RT und Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile im ÖV – laut NMR – Bildung von R*SiHI–SiI₂R*.

1,1,1,4,4,4-Hexa-tert-butyl-2,2,3-triiodtetrasilan: Farbloser, leicht hydrolyseempfindlicher Feststoff, M_r = 836.7.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.370 (s; Si/Bu₃), 1.434 (s; Si/Bu₃), 4.507 (s; SiH).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 25.32/32.42 (3 CMe₃/3 CMe₃), 27.20/32.51 (3 CMe₃/3 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -64.80 (SiH; ¹H-gek.: d; ¹J_{SiH} = 173.4 Hz), -56.73 (SiI₂; ¹H-gek.: d; ²J_{SiH} = 17.0 Hz), 15.18 (Si/Bu₃), 25.85 (Si/Bu₃).

MS: m/z = 836 (M⁺; 79%), 779 (M⁺-tBu; 100%), 723 (M⁺-tBu-C₄H₈; 6%), 709 (M⁺-I; 15%), 653 (M⁺-I-C₄H₈; 53%),

636 (M⁺-tBu₃SiH; 35%), 579 (M⁺-tBu-tBu₃SiH; 93%), 510 (M⁺-tBu₃SiI; 100%),

453 (M⁺-tBu-tBu₃SiI; 100%).

IR (KBr): ν = 2096 (SiH).

Anmerkung: Diese Verbindung entsteht auch durch Umsetzung von $R^*Si_2Si_2R^*$ mit R^*Na bei $-78^\circ C$ und anschließender Methanolyse bzw. bei der sukzessiven Iodierung von $R^*SiH_2-SiH_2R^*$ ^[14].

c) 1.25 NaR*: Zu 0.118 g (0.194 mmol) R^*SiI_3 (vgl. Versuch 26) in 5 mL THF ($-78^\circ C$) tropft man 0.194 mmol R^*Na in 3 mL THF, erwärmt über Nacht auf $-55^\circ C$ und tropft zu der auf $-78^\circ C$ gekühlten Lösung 48.5 μmol R^*Na in 1 mL THF. Nach Erwärmen auf RT und Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile – laut NMR – Bildung des *tetrahedro*-Tetrasilans $(R^*Si)_4$ ^[24] neben mehreren nicht identifizierten Produkten.

d) 1 NaR* in Et₃SiH: Zu 72 mg (0.12 mmol) R^*SiI_3 (vgl. Versuch 26) in 1 mL Et₃SiH ($0^\circ C$) tropft man 0.12 mmol R^*Na in 0.5 mL Et₃SiH. Nach Erwärmen auf RT und Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile – laut NMR – Bildung des *tetrahedro*-Tetrasilans $(R^*Si)_4$ ^[24] neben mehreren nicht identifizierten Produkten, die alle keine Si-H-Bindung aufweisen.

Versuch 58: Enthalogenierungen von R^*SiI_3

a) Na: Man setzt 0.324 g (0.530 mmol) R^*SiI_3 (vgl. Versuch 26) und 0.108 g (4.70 mmol) aktiviertes Na in 0.5 mL Benzol bei RT um. Laut NMR quantitative Bildung des *tetrahedro*-Tetrasilans $(R^*Si)_4$ ^[24].

b) NaR*: Man tropft zu 0.136 g (0.220 mmol) R^*SiI_3 (vgl. Versuch 26) in 10 mL THF ($-78^\circ C$) 0.34 mmol NaR* in 0.5 mL THF. Laut NMR bei RT quantitative Bildung des *tetrahedro*-Tetrasilans $(R^*Si)_4$ ^[24] (neben R^*I ^[197]).

c) NaC₁₀H₈: Zu 79 mg (0.13 mmol) R^*SiI_3 (vgl. Versuch 26) in 5 mL THF ($-78^\circ C$) werden 0.40 mmol Na/Naphthalin in 4 mL THF getropft. Nach Erwärmen auf RT laut NMR quantitative Bildung des *tetrahedro*-Tetrasilans $(R^*Si)_4$ ^[24].

3.3 Darstellung von 1,2-Disupersilyldisilanen

3.3.1 Darstellung von methylhaltigen Disilanen R*MeXSi–SiXMeR* (X = H, Hal)

Versuch 59: 1,2-Dimethyl-1,2-disupersilyldisilan R*MeHSi–SiHMeR*

a) Kopplung mit Na: Man erwärmt 0.867 g (3.11 mmol) R*MeSiHCl (vgl. Versuch 11) und 1.0 g (43 mmol) zerkleinertes Na in 20 mL THF oder Benzol 16 h auf 65°C (die Reaktion bei RT erfordert 7 Tage). Laut NMR quantitative Bildung von R*MeHSi–SiHMeR* (2 Diastereomere). Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile, Lösen des Rückstands in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile im ÖV, Abkondensieren von Pentan und Umkristallisieren aus 20 mL Aceton erhält man 0.736 g (1.51 mmol; 97%) R*MeHSi–SiHMeR* in Form zweier Diastereomeren **a** und **b** im Molverhältnis 1.15 : 1.00.

1,1,1,4,4,4-Hexa-tert-butyl-2,3-dimethyltetrasilan: Farbloser Feststoff, Schmp. 173-179°C⁴⁾.

IR (KBr)⁴⁾: $\nu = 2086, 2058 \text{ cm}^{-1}$.

MS: $m/z = 486 (M^+; 2\%), 471 (M^+ - \text{Me}; 2\%), 429 (M^+ - \text{tBu}; 100\%), 373 (M^+ - \text{tBu} - \text{C}_4\text{H}_8; 10\%), 287 (M^+ - \text{Si}(\text{tBu})_3; 2\%)$.

EA: C₂₆H₆₂Si₄ (487.1): Ber. C 64.11, H 12.83%. Gef. C 63.19, H 12.80%.

Diastereomer a (trans):

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 0.694 (d \text{ v. } d^5; {}^3J_{\text{HH}} = 5.3 \text{ Hz}, {}^4J_{\text{HH}} = 0.2 \text{ Hz}; 2 \text{ SiMe}), 1.241 (s; 2 \text{ Si}(\text{tBu})_3)$,

$3.883 (d \text{ v. } q \text{ v. } q^5; {}^3J_{\text{HH}(\text{SiH})} = 4.0 \text{ Hz}, {}^3J_{\text{HH}} = 5.3 \text{ Hz}, {}^4J_{\text{HH}} = 0.2 \text{ Hz}; 2 \text{ SiH})$.

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = -1.77 (2 \text{ SiMe}), 24.16/31.83 (6 \text{ CMe}_3/6 \text{ CMe}_3)$.

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): $\delta = -66.15 (2 \text{ SiH}; {}^1\text{H-gek.: } d \text{ v. } q^6; {}^1J_{\text{SiH}} = 168.1 \text{ Hz}, {}^2J_{\text{SiH}} = 4.6 \text{ Hz}), 14.31 (2 \text{ Si}(\text{tBu})_3)$.

Diastereomer b (gauche):

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 0.555 (d^7; {}^3J_{\text{HH}} = 5.2 \text{ Hz}; 2 \text{ SiMe}), 1.247 (s; 2 \text{ Si}(\text{tBu})_3), 4.009 (q^8; {}^3J_{\text{HH}} = 5.2 \text{ Hz}; 2 \text{ SiH})$.

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = -6.70 (2 \text{ SiMe}), 24.06/31.79 (6 \text{ CMe}_3/6 \text{ CMe}_3)$.

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): $\delta = -70.82 (2 \text{ SiH}; {}^1\text{H-gek.: } d \text{ v. } m^9; {}^1J_{\text{SiH}} = 159.1 \text{ Hz}), 16.66 (2 \text{ Si}(\text{tBu})_3)$.

b) Kopplung mit NaC₁₀H₈: Zu 1.0 mmol NaC₁₀H₈ in 10 mL THF (-78°C) tropft man 0.115 g (0.412 mmol) R*MeSiHCl (vgl. Versuch 11) in 5 mL THF. Nach Erwärmen auf RT Zugabe von 0.1

⁴⁾ Diastereomeregemisch.

⁵⁾ XAA'M₃M'₃-Spinsystem.

⁶⁾ Pseudoquartett; X-Teil eines XAA'M₃M'₃-Spinsystems.

⁷⁾ M-Teil eines AA'M₃M'₃-Spinsystems mit symmetriebedingter Aufspaltungsvereinfachung.

⁸⁾ A-Teil eines AA'M₃M'₃ Spinsystems mit symmetriebedingter Aufspaltungsvereinfachung.

mL MeOH. Laut NMR quantitative Bildung von (R*MeSiH)₂ (2 Diastereomere im Verhältnis 1.00 : 1.15). – Charakt. s. unter a).

Versuch 60: 1,2-Dichlor-1,2-dimethyl-1,2-disupersilyldisilan R*MeClSi–SiClMeR*

Man erwärmt 0.139 g (0.290 mmol) R*MeHSi–SiHMeR* (vgl. Versuch 59; Diastereomere a : b = 1.00 : 1.15) und 0.153 g (0.730 mmol) PCl₅ in 20 mL CCl₄ 15h auf 70°C. Laut NMR quantitative Bildung von R*MeClSi–SiClMeR*. Nach Zugabe von 0.5 mL H₂O, dann NaHCO₃ zur Reaktionslösung (Hydrolyse von überschüssigem PCl₅, Neutralisation), Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in 15 mL Pentan, Abfiltrieren ungelöster Anteile und Umkristallisieren aus 10 mL Aceton erhält man 0.147 g (0.260 mmol; 93%) R*MeClSi–SiClMeR* in Form zweier Diastereomeren a und b im Molverhältnis 1.00 : 1.15 (wie im Edukt).

1,1,1,4,4,4-Hexa-tert-butyl-2,3-dichlor-2,3-dimethyltetrasilan: Farbloser Feststoff, Schmp. 246-253°C¹⁰.

MS: m/z = 554/556/558 (M⁺; 1%), 539/541/543 (M⁺-Me; 2%), 497/499/501 (M⁺-tBu; 100%),
461/463 (M⁺-tBu-HCl; 7%), 441/443/445 (M⁺-tBu-C₄H₈; 15%), 319/321 (M⁺-Si/tBu₃-HCl; 22%).

EA: C₂₆H₆₀Cl₂Si₄ (556.0): Ber. C 56.17, H 10.88%. Gef. C 55.31, H 10.69%.

Diastereomer a (*trans*):

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.976 (s; 2 SiMe), 1.301 (s; 2 Si/tBu₃).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 7.84 (2 SiMe), 24.61/32.62 (6 CMe₃/6 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 14.88 (2 SiCl), 19.64 (2 Si/tBu₃).

Diastereomer b (*gauche*):

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.975 (s; 2 SiMe), 1.297 (s; 2 Si/tBu₃).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 7.65 (2 SiMe), 24.53/32.62 (6 CMe₃/6 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 12.59 (2 SiCl), 19.47 (2 Si/tBu₃).

Versuch 61: 1-Brom-1,2-dimethyl-1,2-disupersilyldisilan R*MeBrSi–SiHMeR*

Zu 58.6 mg (0.120 mmol) R*MeHSi–SiHMeR* (vgl. Versuch 59; Diastereomere a : b = 1.00 : 1.15) in 10 mL CH₂Cl₂ (-25°C) werden 0.120 mmol Br₂ in 5 mL CH₂Cl₂ getropft. Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile (beginnend bei -25°C) laut NMR Bildung von R*MeSiBr–SiHMeR* (in Form zweier Diastereomere a und b in Molverhältnis 1 : 1, neben 12%

⁹⁾ X-Teil eines XAA'M₃M'₃-Spinsystems mit symmetriebedingter Aufspaltungsvereinfachung.

unverbrauchtem R*MeHSi–SiHMeR* (nur Diastereomer **b**, *trans* bzgl. Me) und 14% beider Diastereomere von R*MeBrSi–SiHMeR*. Die Charakterisierung erfolgt im Gemisch:

2-Brom-1,1,1,4,4,4-hexa-*tert*-butyl-2,3-dimethyltetrasilan: Farbloser Feststoff, $M_r = 566.0$.

MS: $m/z = 564/566$ (M^+ ; 1%), $549/551$ ($M^+ - \text{Me}$; 2%), $507/509$ ($M^+ - t\text{Bu}$; 100%), $365/367$ ($M^+ - t\text{Bu}_3\text{Si}$; 70%).

IR (KBr)¹¹⁾: $\nu = 2089 \text{ cm}^{-1}$.

Diastereomer a (*trans*):

¹H-NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.863$ (d; $^3J_{\text{HH}} = 4.8 \text{ Hz}$; SiMeH), 1.160 (s; SiMeBr), 1.269 (s; Si*t*Bu₃), 1.300 (s; Si*t*Bu₃), 4.158 (q; $^3J_{\text{HH}} = 4.8 \text{ Hz}$; SiH).

¹³C{¹H}-NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = -3.54$ (SiMeH), 6.12 (SiMeBr), 24.18/31.86 (3 C_{Me_3} /3 C_{Me_3}), 25.21/32.04 (3 C_{Me_3} /3 C_{Me_3}).

²⁹Si{¹H}-NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -62.70$ (SiH; ¹H-gek.: d v. m^{12}), $^1J_{\text{SiH}} = 175.2 \text{ Hz}$), 9.84 (SiBr), 11.91 (Si*t*Bu₃), 21.19 (Si*t*Bu₃).

Diastereomer b (*gauche*):

¹H-NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.564$ (d; $^3J_{\text{HH}} = 5.0 \text{ Hz}$; SiMeH), 1.157 (s; SiMeBr), 1.211 (s; Si*t*Bu₃), 1.308 (s; Si*t*Bu₃), 4.263 (q; $^3J_{\text{HH}} = 5.0 \text{ Hz}$; SiH).

¹³C{¹H}-NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = -3.78$ (SiMeH), 6.12 (SiMeBr), 23.88/32.02 (3 C_{Me_3} /3 C_{Me_3}), 25.20/32.04 (3 C_{Me_3} /3 C_{Me_3}).

²⁹Si{¹H}-NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -65.85$ (SiH; ¹H-gek.: d v. m^{12}), $^1J_{\text{SiH}} = 167.6 \text{ Hz}$), 6.31 (SiBr), 10.89 (Si*t*Bu₃), 20.51 (Si*t*Bu₃).

Anmerkung: Die Verbindung erhält man auch durch Protonierung von R*MeBrSi–SiNaMeR* (vgl. Versuch 69).

Versuch 62: 1,2-Dibrom-1,2-dimethyl-1,2-disupersilyldisilan R*MeBrSi–SiBrMeR*

Zu 0.785 g (1.61 mmol) R*MeHSi–SiHMeR* (vgl. Versuch 59; Diastereomere a : b = 1.00 : 1.15) in 10 mL Pentan werden 0.523 g (3.27 mmol) Br₂ in 2 mL Pentan getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R*MeBrSi–SiBrMeR*. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV und Umkristallisieren aus 20 mL Aceton erhält man 1.02 g (1.59 mmol; 98%) R*MeBrSi–SiBrMeR* in Form zweier Diastereomere **a** und **b** in Molverhältnis 1.00 : 1.15 (wie im Edukt).

¹⁰⁾ Diastereomerengemisch.

¹¹⁾ Diastereomerengemisch.

¹²⁾ X-Teil eines XA₃B₃M-Spinsystems.

1,1,1,4,4,4-Hexa-*tert*-butyl-2,3-dibrom-2,3-dimethyltetrasilan: Farbloser Feststoff, Schmp.: 255-259°C¹⁰.

MS: $m/z = 642/644/646$ (M^+ ; 1%), $627/629/631$ ($M^+ - Me$; 2%), $585/587/589$ ($M^+ - tBu$; 100%),
 $529/531/533$ ($M^+ - tBu - C_4H_8$; 5%), $505/507$ ($M^+ - tBu - HBr$; 25%), $443/445/447$ ($M^+ - tBu_3Si$; 2%),
 $363/365$ ($M^+ - tBu_3Si - HBr$; 100%), $307/309$ ($M^+ - tBu_3Si - HBr - C_4H_8$; 91%).

EA: C₂₆H₆₀Br₂Si₄ (644.9): Ber. C 48.42, H 9.38%. Gef. C 48.38, H 9.31%.

Diastereomer a (*trans*):

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 1.217$ (s; 2 SiMe), 1.323 (s; 2 Si*t*Bu₃).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 7.74$ (2 SiMe), $25.25/32.30$ (6 CMe₃/6 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): $\delta = 4.64$ (2 SiBr), 20.82 (2 Si*t*Bu₃).

Diastereomer b (*gauche*):

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 1.131$ (s; 2 SiMe), 1.313 (s; 2 Si*t*Bu₃).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 7.12$ (2 SiMe), $25.15/32.24$ (6 CMe₃/6 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): $\delta = 2.11$ (2 SiBr), 19.97 (2 Si*t*Bu₃).

Röntgenstrukturanalyse: Vgl. Abb. 13 und Abb. 14 (Allg. Teil) (farblose Plättchen des Diastereomergemischs aus Benzol).

3.3.2 Darstellung von phenylhaltigen Disilanen R*PhXSi-SiXPhR* (X = H, Hal)

Versuch 63: 1,2-Diphenyl-1,2-disupersilyldisilan R*PhHSi-SiHPhR*

a) LiAlH₄/RT: Man setzt 76 mg (0.12 mmol) R*PhClSi-SiHPhR* (vgl. Versuch 64; Diastereomere **a** : **b** = 1.0 : 2.7) in 10 mL THF 12 h bei RT mit 11 mg (0.28 mmol) LiAlH₄ um. Laut NMR quantitativer Umsatz von Eduktdiastereomer **a** (*trans*-konfiguriertes) zum Produktdiastereomer **a** (*gauche*-konfiguriert), kein Umsatz von Eduktdiastereomer **b** (*gauche*-konfiguriert). Nach Zugabe von Methanol und H₂O zur Reaktionslösung (Zersetzung überschüssiger Alanats), Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abkondensieren des Pentans und Lösen des Gemischs in Benzol erhält man im Laufe von 14 Tagen Mischkristalle aus Eduktdiastereomer **b** (*gauche*-konfiguriert) und Produktdiastereomer **b** (*gauche*-konfiguriert) im Molverhältnis 1.00 : 0.74. – Identifizierung vgl. unten.

Röntgenstrukturanalyse: Abb. 15 (Allg. Teil) (Kristalle aus Benzol).

b) LiAlH₄/120°C: Man setzt, wie oben geschildert, 0.132 g (0.204 mmol) R*PhClSi–SiHPhR* (vgl. Versuch 64; Diastereomere **a** : **b** = 1.0 : 2.7) um, allerdings 2.5 h bei 120°C laut NMR quantitativer Umsatz von Edukt diastereomeren **a** und **b** (*trans*/*gauche* Konf.) zu R*PhSiH–SiHPhR*. Aufarbeitung wie oben geschildert. Nach Abkondensieren des Pentans verbleiben 0.109 g (0.178 mmol; 87%) R*PhHSi–SiHPhR* (Diastereomere **a** : **b**) im Molverhältnis 2.7 : 1.0 (umgekehrt als im Edukt).

1,1,1,4,4,4-Hexa-*tert*-butyl-2,3-diphenyltetrasilan: Farbloser Feststoff, Schmp. >400°C¹³.

IR (KBr)¹³: $\nu = 2090, 2084 \text{ cm}^{-1}$ (SiH).

MS: $m/z = 610$ (M⁺; 6%), 553 (M⁺-*t*Bu; 100%), 497 (M⁺-*t*Bu-C₆H₅; 7%), 411 (M⁺-Si*t*Bu₃; 95%).

EA: C₃₆H₆₆Si₄ (611.3): Ber. C 70.74, H 10.88%. Gef. C 71.55, H 11.52%.

Diastereomer **a (*trans*):**

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 1.076$ (s; 2 Si*t*Bu₃), 4.676 (s; 2 SiH), 7.10-7.89 (2 SiPh).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, iTMS): $\delta = 24.92/31.43$ (6 CMe₃/6 CMe₃),

(127.4, 127.6, 127.9, 128.1)(br.¹⁵)/128.2/137.8/138.6(br.¹⁵) (m-/p-/i-/o-C v. 2 Ph).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): $\delta = -52.34$ (2 SiH; ¹H-gek.: d (br.)¹⁴), ¹J_{SiH} = 167.4 Hz, 19.83 (2 Si*t*Bu₃).

Diastereomer **b (*gauche*):**

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 1.154$ (s; 2 Si*t*Bu₃), 4.696 (s; 2 SiH), 7.10-7.89 (m; 2 SiPh).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, iTMS): $\delta = 23.92/31.33$ (6 CMe₃/6 CMe₃), 127.2/128.3/135.7/138.8¹⁵) (m-/p-/i-/o-C v. 2 Ph).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): $\delta = -59.23$ (2 SiH; ¹H-gek.: t v. d¹⁶); ¹J_{SiH} = 169.7 Hz; ³J_{SiH} = 4.8 Hz, 16.81 (2 Si*t*Bu₃).

Anmerkungen: 1) R*PhHSi–SiHPhR*, Diastereomeren **b** (*gauche*-konfiguriert) entsteht neben anderen Produkten auch bei der Umsetzung von R*PhSiCl₂ mit Na in Benzol bei 80°C sowie mit Li- und Na-Naphthalenid in DME bei -78°C (vgl. Versuch 46).

2) R*PhHSi–SiHPhR* entsteht auch bei der Umsetzung von R*PhSiHCl mit LiC₁₀H₈ in THF (vgl. Versuch 44).

¹³) Diastereomerengemisch.

¹⁴) X-Teil eines XAA'B₂B'₂C₂C'₂DD'-Spinsystems mit nicht auflösbaren Kopplungen XC und XD.

¹⁵) Signale für m-/o-C breit bzw. aufgespalten wegen Rotationshemmung.

¹⁶) X-Teil eines XAA'B₂B'₂C₂C'₂DD'-Spinsystems mit symmetriebedingter Aufspaltungsvereinfachung

Versuch 64: 1-Chlor-1,2-diphenyl-1,2-disupersilyldisilan R*PhClSi–SiHPhR*

a) Umsetzung von R*PhSiHCl mit R*Na: Zu 1.80 g (5.27 mmol) R*PhSiHCl (vgl. Versuch 14) in 30 mL THF (-78°C) werden 2.63 mmol NaR* in 5 mL THF getropft. Die auf RT erwärmte Lösung enthält dann – laut NMR – R*H und R*PhClSi–SiHPhR* im Molverhältnis 1 : 1. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile (incl. R*H) im HV und Umkristallisieren des Rückstands aus 30 mL Aceton erhält man 1.50 g (2.32 mmol; 88%) R*PhClSi–SiHPhR* in Form von Diastereomeren **a** und **b** (*trans*-/*gauche*-konfiguriert) in Molverhältnis 1.0 : 2.7.

1,1,1,4,4,4-Hexa-tert-butyl-2-chlor-2,3-diphenyltetrasilan: Farbloser Feststoff, Schmp. 185-190°C¹⁷⁾.

IR (KBr)¹⁷⁾: $\nu = 2054, 2069, 2084 \text{ cm}^{-1}$ (SiH).

MS: $m/z = 644/646$ (M^+ ; 2%), $629/632$ ($M^+ - \text{Me}$; 2%), 609 ($M^+ - \text{Cl}$; 3%), $587/589$ ($M^+ - t\text{Bu}$; 100%),
 553 ($M^+ - \text{Cl} - \text{C}_4\text{H}_8$; 23%), $531/533$ ($M^+ - t\text{Bu} - \text{C}_4\text{H}_8$; 32%), $445/447$ ($M^+ - \text{Si}t\text{Bu}_3$; 12%).

EA: $\text{C}_{36}\text{H}_{65}\text{ClSi}_4$ (645.7): Ber. C 66.96, H 10.15%. Gef. C 66.18, H 10.24%.

Diastereomer a (*trans*):

¹H-NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.118$ (s; Si*t*Bu₃), 1.031 (s; Si*t*Bu₃), 4.891 (s; SiH),
 7.05-7.16/7.77-7.85/8.12-8.19 (m/m/m; 2 Ph).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl_3 , iTMS): $\delta = 23.86/31.39$ (3 $\text{CMe}_3/3 \text{CMe}_3$), $24.64/32.29$ (3 $\text{CMe}_3/3 \text{CMe}_3$),
 127.2/128.1/136.3/138.9 (m-/p-/o-/i-C v. Ph),
 (127.2, 127.5)¹⁸⁾/128.6/(135.4, 135.5)¹⁸⁾/139.8 (m-/p-/o-/i-C v. Ph).

²⁹Si{¹H}-NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -53.22$ (SiH; ¹H-gek.: d¹⁹⁾; ¹J_{SiH} = 168.0 Hz), 8.28 (SiCl), 17.48 (Si*t*Bu₃), 24.02 (Si*t*Bu₃).

Diastereomer b (*gauche*):

¹H-NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.131$ (s; Si*t*Bu₃), 1.194 (br.; Si*t*Bu₃), 4.901 (s; SiH),
 7.16-7.26/7.46-7.52/7.96-8.03 (m/m/m; 2 Ph).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl_3 , iTMS): $\delta = 23.83/31.46$ (3 $\text{CMe}_3/3 \text{CMe}_3$), $24.96/31.51$ (br./br.¹⁸⁾; (3 $\text{CMe}_3/3 \text{CMe}_3$),
 127.2/128.8/136.2/138.9 (m-/p-/o-/i-C v. Ph),
 (126.8, 127.6)¹⁸⁾/128.9/(134.9, 136.3)¹⁸⁾/140.4 (m-/p-/o-/i-C).

²⁹Si{¹H}-NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -53.84$ (SiH; ¹H-gek.: d¹⁹⁾; ¹J_{SiH} = 163.7 Hz), 2.38 (SiCl), 15.94 (Si*t*Bu₃), 23.16 (Si*t*Bu₃).

Röntgenstrukturanalyse: Vgl. Abb. 15 und Abb. 16 (Kristalle des Diastereomeren a und b aus Benzol).

¹⁷⁾ Diastereomeregemisch.

¹⁸⁾ Signale z.T. wegen Rotationshinderung breit bzw. aufgespalten.

¹⁹⁾ ³J_{SiH} zu gering, um aufgelöst zu werden, bzw. Kopplungsprobleme wegen Rotationshinderung.

Anmerkungen: 1) R*PhClSi–SiHPhR* bildet sich im „Eintopfverfahren“ durch Zutropfen von NaR* in THF zu PhSiHCl₂ in THF oder Pentan (-78°C) in Molverhältnis 1.5 : 1.0.

2) Setzt man PhSiHCl₂ in THF (-78°C) mit der doppelmolaren Menge NaR* um, so verbleibt ein halbes Äquivalent NaR* unumgesetzt.

3) *gauche*-R*PhClSi–SiHPhR* bildet sich auch bei der Umsetzung von *trans*-R*PhSi=SiPhR* mit HCl (vgl. Versuch 84).

b) Umsetzung von R*PhSiHCl mit *t*Bu₂PhSiNa: Zu 0.109 g (0.32 mmol) R*PhSiHCl (vgl. Versuch 14) in 10 mL THF (-78°C) tropft man 0.078 g (0.32 mmol) *t*Bu₂PhSiNa^[206] in 3 mL THF. Nach Erwärmen auf RT erhält man laut NMR im Molverhältnis 1 : 1 : 1 neben unumgesetztem *t*Bu₂PhSiNa noch *t*Bu₂PhSiH^[206] und R*PhClSi–SiHPhR* in Form zweier Diastereomere (vgl. a)).

Versuch 65: 1,2-Dichlor-1,2-diphenyl-1,2-disupersilyldisilan R*PhClSi–SiClPhR*:

Zu 0.783 g (1.21 mmol) R*PhClSi–SiHPhR* (vgl. Versuch 64; *trans/gauche*-Diastereomere **a** : **b** = 1.0 : 2.7) in 10 mL CCl₄ (-5°C) werden 1.30 mmol Cl₂ in 11 mL CCl₄ getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R*PhClSi–SiClPhR*. Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile und Umkristallisieren des Restes aus 15 mL Aceton erhält man 0.791 g (1.16 mmol; 98%) R*PhSiCl–SiClPhR* in Form zweier Diastereomeren **a** und **b** im Molverhältnis 1.0 : 2.7 (wie im Edukt).

1,1,1,4,4,4-Hexa-*tert*-butyl-2,3-dichlor-2,3-diphenyltetrasilan: Farbloser Feststoff,

Schmp.: 290-310°C (Zers.)²⁰⁾, 321-322²¹⁾.

MS: m/z = 678/680/682 (M⁺; 1%), 663/665/667 (M⁺-Me; 1%), 621/623/625 (M⁺-*t*Bu; 17%),

585/587 (M⁺-*t*Bu-HCl; 4%), 479/481/483 (M⁺-*t*Bu₃Si; 2%), 443/445 (M⁺-*t*Bu₃Si-HCl; 100%).

EA: C₃₆H₆₄Cl₂Si₄ (680.2): Ber. C 63.57, 9.48%, Gef. C 62.91, H 9.55%.

Diastereomer a: (*trans*, fast unlöslich in Benzol).

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.132 (s; 2 Si*t*Bu₃), 7.24-7.26/7.74-7.77/8.25-8.28 (m/m/m; p-/o-/m-H v. 2 Ph).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 25.19/31.72 (6 CMe₃/6 CMe₃),

126.5 (br.)²²⁾/129.4/136.1/136.9 (br.)²²⁾ (m-C/p-C/i-C/o-C v. 2 Ph).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 7.10 (2 SiCl), 23.82 (2 Si*t*Bu₃).

²⁰⁾ Diastereomeregemisch.

²¹⁾ (2R, 3S)-Diastereomeres • Toluol, jedoch langsame Kristallzersetzung durch Ausdampfen von Toluol.

Diastereomer b: (*gauche*, schwerlöslich in Benzol).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.088$ (s; 2 Si*t*Bu₃), 7.08-7.20/7.77-7.82/7.93-7.96 (m/m/m; p-/o-/m-H v. 2 Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 24.88/31.51$ (6 CMe₃/6 CMe₃),

(126.9, 127.6, 128.0, 128.1)(br.)²²⁾/129.1/136.0/135.9(br.)²²⁾ (m-C/p-C/i-C/o-C v. 2 Ph).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 3.53$ (2 SiCl), 24.18 (2 Si*t*Bu₃).

Röntgenstrukturanalyse: Vgl. Abb. 17 (Kristalle des *trans*-konfigurierten Diastereomeren **a** aus Toluol).

Anmerkung: *gauche*-R*PhClSi–SiClPhR* erhält man auch durch Umsetzung von R*PhSi=SiPhR* mit Cl₂ (vgl. Versuch 86).

Versuch 66: 1,2-Dibrom-1,2-diphenyl-1,2-disupersilyldisilan R*PhBrSi–SiBrPhR*

Das Diastereomer **b** von R*PhHSi–SiHPhR* (vgl. Versuch 63) reagiert in CCl₄ bei 0°C mit Br₂ glatt zu einem der beiden möglichen Diastereomeren von R*PhBrSi–SiBrPhR* (gemeinsam mit T. Passler). Laut NMR hat es die gleiche Konfiguration (**b**) wie das aus R*PhSi=SiPhR* gewonnene.

1,1,1,4,4,4-Hexa-*tert*-butyl-2,3-dibrom-2,3-diphenyltetrasilan: Farbloser Feststoff, Schmp. 270-271°C.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.132$ (s; 2 Si*t*Bu₃), 7.18-7.40/7.90-7.93, 8.39-842 (m/m; o-, p-/m-H v. 2 Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 24.79/31.53$ (6 CMe₃/6 CMe₃),

(128.5, 128.7)(br.)²³⁾/129.4/134.9/(136.3, 136.5)(br.)²³⁾ (m-C/p-C/i-C/o-C v. 2 Ph).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -3.24$ (2 SiBr), 25.82 (2 Si*t*Bu₃).

MS: m/z = 766/768/770 (M⁺; 1%), 751/753/755 (M⁺-Me; 1%), 709/711/713 (M⁺-*t*Bu; 22%), 689/691 (M⁺-Br; 1%),
567/569/571 (M⁺-Si*t*Bu₃; 2%), 489/491 (M⁺-Si*t*Bu₃-HBr; 100%).

EA: C₄₈H₆₄Br₂Si₄ (769.1): Ber. C 56.22, H 8.39%. Gef. C 55.63, H 8.48%.

Anmerkung: R*PhSiBr–SiBrPhR* erhält man auch durch Umsetzung von R*PhSi=SiPhR* mit Br₂ (vgl. Versuch 87).

Versuch 67: 1-Brom-2-chlor-1,2-diphenyl-1,2-disupersilyldisilan R*PhBrSi–SiClPhR*

Zu 3.17 g (4.90 mmol) R*PhClSi–SiHPhR* (vgl. Versuch 64; Diastereomere **a** : **b** = 1.0 : 2.7) in 150 mL Pentan werden 0.790 g Br₂ (4.94 mmol) getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R*PhBrSi–SiClPhR*. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV und Aufschlännen des

²²⁾ Signalverbreiterung bzw. –aufspaltung wegen Rotationshinderung.

²³⁾ Signalaufspaltung bzw. –verbreiterung wegen Rotationshemmung.

Rückstands in Heptan verbleiben 3.49 g (4.81 mmol; 98%) R*PhBrSi–SiClPhR* als Niederschlag in Form zweier Diastereomeren im Molverhältnis 1.0 : 2.7 (wie im Edukt).

1,1,1,4,4,4-Hexa-*tert*-butyl-2,3-dichlor-2,3-diphenyltetrasilan: Farbloser Feststoff, in Pentan, Benzol, Et₂O und THF schwerlösliches Diastereomeregemisch.

MS: $m/z = 724/726/728$ (M^+ ; 1%), $709/711/713$ ($M^+ - Me$; 2%), $667/669/671$ ($M^+ - tBu$; 27%),
 $525/527/529$ ($M^+ - Si/tBu_3$; 3%), $489/491$ ($M^+ - Si/tBu_3 - HCl$; 85%), $443/445$ ($M^+ - Si/tBu_3 - HBr$; 85%).

EA: C₃₆H₆₄BrClSi₄ (724.6): Ber. C 59.67, H 8.90%. Gef. C 58.88, H 9.03%.

Diastereomeres a (*trans*): (Schmp. 259-260°C).

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 1.140$ (br.²⁴; Si/tBu₃), 1.130 (s; Si/tBu₃), Bereich 7.1-8.4 (m; CH v. 2 Ph).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 25.10/31.99$ (3 CMe₃/3 CMe₃), 25.48 (br.)²⁴/32.03 (3 CMe₃/3 CMe₃),
 Bereich 126.7-138.4 (C v. 2 Ph)²⁵.

²⁹Si{¹H}-NMR²⁶ (C₆D₆, eTMS): $\delta = 1.48$ (SiCl), ? (SiBr), 25.26 (2 Si/tBu₃).

Diastereomeres b (*gauche*):

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 1.128$ (br.; 2 Si/tBu₃), Bereich 7.1-8.4 (m; CH v. 2 Ph).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 24.96/31.85$ (3 CMe₃/3 CMe₃), 25.34 (br.)²⁴/31.89 (3 CMe₃/3 CMe₃),
 Bereich 126.7-138.4 (C v. 2 Ph)²⁵.

²⁹Si{¹H}-NMR²⁶ (C₆D₆, eTMS): $\delta = -2.31$ (SiCl), ? (SiBr), 24.58 (2 Si/tBu₃).

Röntgenstrukturanalyse: Vgl. Abb. 18 (Allg. Teil) (Kristalle des *trans*-konformierten Diastereomeren **a** aus Benzol).

Anmerkungen: 1) Erhitzt man eine Probe, die noch 1 Äquivalent HBr enthält, in einem abgeschmolzenem NMR-Rohr 24 h auf 140°C, so kommt es nicht zu einer Ph-Abspaltung.

2) R*PhBrSi–SiClPhR* erhält man auch durch die Umsetzung von R*PhNaSi–SiClPhR* mit Br₂ (vgl. Versuch 76).

²⁴) Signalaufspaltung bzw. –verbreiterung wegen Rotationshemmung.

²⁵) Folgende Signallagen sind zu beobachten: 126.7, 128.9, 129.7, 129.8, 134.7, 136.6, 137.1, 138.4(br.).

²⁶) Die beiden Diastereomere sind schwer löslich, wobei das eine fast unlöslich ist. Die Signalzuordnung gestaltet sich deshalb schwierig. Messungen in Lösungsmitteln wie CDCl₃ oder [D₈]THF dienen ebenfalls zur Signalzuordnung, brachten jedoch keine wesentlich bessere Löslichkeit. Zur Bestätigung der Signallagen, insbesondere der ²⁹Si-Signale, wurde deshalb ein ²⁹Si-CP/MAS-Spektrum des Diastereomeregemisches aufgenommen ($\nu = 175$ kHz): $\delta = 22.95, 21.94$ [Si/tBu₃], 0.68 (br.) [(tBu₃Si)PhSiCl(Br)].

3.4 Enthalogenierungen von 1,2-Disupersilyldisilanen

3.4.1 Enthalogenierungen von methyhaltigen 1,2-Disupersilyldisilanen

Versuch 68: Umsetzung von R*MeBrSi–SiBrMeR* mit R*Na

Zu 0.367 g (0.569 mmol) R*MeBrSi–SiBrMeR* (Diastereomerengemisch) (vgl. Versuch 62) in 10 mL THF (-78°C) tropft man 0.57 mmol R*Na in 2 mL THF. Nach langsamem Erwärmen auf RT laut NMR Bildung eines Gemisches verschiedener Substanzen. Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Substanzen und mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol erhält man 67.3 mg (92.2 µmol) R*MeHSi–SiR*Me–SiHMeR*.

1,1,1,5,5,5-Hexa-tert-butyl-2,3,4-trimethyl-3-tri-tert-butylsilyl-pentasilan: Farbloser Feststoff, $M_r = 729.7$.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 0.773$ (d v. m²⁷⁾; $^3J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz; SiHMe), 0.868 (d v. m²⁷⁾; $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz; SiHMe), 1.004 (s; SiMe), 1.276 (s; Si/Bu₃), 1.301 (s; Si/Bu₃), 1.336 (s; Si/Bu₃), 4.401 (q; $^3J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz; Si/Me), 4.496 (q; $^3J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz; Si/Me).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, iTMS): $\delta = -3.69, -0.33, 1.38$ (Me, Me, Me), 24.28/32.24 (3 CMe₃/3 CMe₃), 24.40/32.24 (3 CMe₃/3 CMe₃), 25.26/32.71 (3 CMe₃/3 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): $\delta = -67.30$ (SiH; ¹H-gek.: d; $^1J_{\text{SiH}} = 156.7$ Hz), -63.20 (SiH; ¹H-gek.: d; $^1J_{\text{SiH}} = 153.0$ Hz), -22.12 (SiMe), 23.63 (Si/Bu₃), 24.92 (Si/Bu₃), 24.93 (Si/Bu₃).

MS: m/z = 728 (M⁺; 11%), 713 (M⁺-Me; 6%), 671 (M⁺-tBu; 46%), 559 (M⁺-Si/Bu₃-2C₄H₈; 22%), 529 (M⁺-Si/Bu₃; 100%), 473 (M⁺-Si/Bu₃-2C₄H₈; 17%).

Versuch 69: Umsetzung von R*MeSiBr–SiBrMeR* mit R*Na und Protonierung

Zu 0.122 g (0.189 mmol) R*MeBrSi–SiMeBrR* (Diastereomerengemisch) (vgl. Versuch 62) in 10 mL THF (-78°C) tropft man 0.57 mmol R*Na in 2 mL THF, rührt 5 min. und gibt einen Tropfen CF₃CO₂H zu, woraufhin sich die grünliche Lösung augenblicklich entfärbt. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile im ÖV laut NMR Bildung von 70% R*MeBrSi–SiMeHR (2 Diastereomere (vgl. Versuch 61) im Verhältnis 1.0 : 1.1), neben 30% unumgesetztem Edukt, R*Br und R*H (entstanden durch Protonierung von unumgesetztem R*Na).

²⁷⁾ XABCM₃N₃O₃-Spinsystem.

Versuch 70: Umsetzung von R*MeBrSi–SiBrMeR* mit R*Na und Bromierung

Zu 89.4 mg (0.139 mmol) R*MeBrSi–SiMeBrR* (Diastereomerengemisch) (vgl. Versuch 62) in 10 mL THF (-78°C) tropft man 0.14 mmol R*Na in 2 mL THF, rührt 5 min. und kondensiert 0.14 mmol Br₂ ein. Laut NMR neben Bildung von R*Br die von R*MeSiBr–SiMeBrR* (Diastereomerengemisch, gleiches Verhältnis als im Edukt) [Versuch 62].

Versuch 71: Umsetzung von R*MeBrSi–SiBrMeR* mit R*Na in Anwesenheit von Ph₂C₂

Zu 0.978 g (1.52 mmol) R*MeBrSi–SiBrMeR* (2 Diastereomere im Verhältnis 1.00 : 1.15, vgl. Versuch 62) und 0.294 g (1.65 mmol) Ph₂C₂ in 30 mL THF (-78°C) tropft man 1.54 mmol R*Na in 3.5 mL THF. Nach Erwärmen auf RT laut NMR Bildung (neben R*Br) des [2+2]-Cycloaddukts des *trans*-Disilens mit Ph₂C₂, von dem man nach Umkristallisation aus 5 mL Aceton 0.645 g (0.972 mmol; 64%) erhält.

1,2-Dimethyl-1,2-bis-tri-*tert*-butylsilyl-3,4-diphenyl-1,2-disilacyclobut-3-en: Farbloser Feststoff,

Schmp. 242-243°C.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.177 (s; 2 Si*t*Bu₃), 1.259 (s; 2 SiMe), 6.88-7.04 (m; 2 Ph).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, iTMS): δ = 4.47 (2 Me), 23.89/31.96 (6 CMe₃/6 CMe₃),

126.1/128.3/128.4/143.6 (m-/p-/o-/i-C v. 2 Ph), 165.6 (C=).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -16.55 (SiPh; ¹H-gek.: d; ²J_{SiH} = 6.6 Hz), 16.12 (Si*t*Bu₃).

MS: m/z = 662 (M⁺; 9%), 647 (M⁺-Me; 1%), 619 (M⁺-C₃H₇; 1%), 605 (M⁺-*t*Bu; 100%), 563 (M⁺-*t*Bu-C₃H₆; 1%),

549 (M⁺-*t*Bu-C₄H₈; 14%), 463 (M⁺-*t*Bu₃Si; 52%).

EA: C₄₀H₇₀Si₄ (663.3): Ber. C 72.43, H 10.64%. Gef. C 71.12, H 10.78%.

Röntgenstrukturanalyse: S. Abb. 34 (Allg. Teil).

3.4.2 Enthalo-genierungen von methylhaltigen 1,2-Disupersilyldisilanen

Versuch 72: Umsetzung von R*PhHSi–SiHPhR* mit Na

Nach 20stündigem Erhitzen von 98 mg (0.16 mmol) R*PhHSi–SiHPhR* (Diastereomerengemisch) (vgl. Versuch 63) und 0.17 g (7.6 mmol) Na in 10 mL THF auf 65°C enthält die Lösung – laut NMR – ausschließlich R*PhSiH₂ [Versuch 3].

Versuch 73: Umsetzung von R*PhClSi–SiHPhR* mit 2 Na/Naphthalin

Zu 0.156 g (0.242 mmol) R*PhClSi–SiHPhR* (Diastereomerengemisch) (vgl. Versuch 64) in 10 mL THF (-78°C) tropft man 0.490 mmol $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ in 2 mL THF. Nach Erwärmen auf RT laut NMR quantitative Bildung von $(\text{R}^*\text{PhSiH})_2$ [Versuch 63] (als Diastereomerengemisch).

Versuch 74: Umsetzung von R*PhBrSi–SiClPhR* mit R*Na

Zu 0.270 g (0.373 mmol) R*PhNaSi–SiClPhR* (vgl. Versuch 67) (als Diastereomerengemisch) in 50 mL THF (-78°C) tropft man 0.375 mmol R*Na in 1 mL THF, wobei sich unter R*Br Abspaltung das dottergelbe Natriumsilanid R*PhNaSi–SiClPhR bildet.

1,1,1,4,4,4-Hexa-tert-butyl-2-chlor-2-natrium-2,3-diphenyltetrasilanid: Dottergelber Feststoff, $> -50^{\circ}\text{C}$ Zers.

Versuch 75: Methanolyse von R*PhNaSi–SiClPhR*

Zu 0.08 mmol R*PhNaSi–SiClPhR* (vgl. Versuch 74) gibt man einen Tropfen H_2O oder MeOH. Man erhält unter Entfärbung laut NMR quantitativ R*PhSiH–SiClPhR* im gleichen Diastereomenverhältnis wie bei seiner Herstellung [Versuch 64].

Versuch 76: Bromierung von R*PhNaSi–SiClPhR*

Zu 0.06 mmol R*PhNaSi–SiClPhR* (vgl. Versuch 74) kondensiert man 0.1 mmol Br_2 . Man erhält unter Entfärbung – laut NMR – neben R*Br quantitativ R*PhSiBr–SiClPhR* im gleichen Diastereomenverhältnis wie bei seiner Herstellung [Versuch 67].

Versuch 77: Auftauen von R*PhNaSi–SiClPhR*

5.67 mmol einer Suspension von R*PhNaSi–SiClPhR (vgl. Versuch 74) in 150 mL THF (-78°C) werden auf RT erwärmt, wobei ab ca. -55°C eine Farbaufhellung zu hellorange eintritt. Laut NMR Bildung von R*Br und *trans*-R*PhSi=SiPhR*. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile im HV, Lösen des Produkts in insgesamt 250 mL Pentan und Abfiltrieren von unlöslichen Bestandteilen (NaCl) erhält man 3.03 g (4.97 mmol; 88%) *trans*-R*PhSi=SiPhR*.

1,1,1,4,4,4-Hexa-tert-butyl-2,3-diphenyltetrasil-2-en: Hellgelber, oxidations- und hydrolyseempfindlicher Feststoff, Schmp. 172°C (Zers.)²⁸⁾.

²⁸⁾ Im Gegensatz dazu thermolysiert das Disilen R*PhSi=SiPhR* in Lösung bereits ab ca. 70°C (vgl. Versuch 79).

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.080 (s; 2 Si*t*Bu₃), 7.03-7.16/7.82-7.85 (m/m; o-, p-/m-H v. 2 Ph)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 24.25/32.07 (6 CMe₃/6 CMe₃), 127.7/128.6/139.6/140.1 (m-C/p-C/i-C/o-C v. 2 Ph).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 29.23 (2 Si*t*Bu₃), 127.99 (2 Si=; ¹H-gek.: t; ³J_{SiH} = 4.8 Hz).

MS: m/z²⁹⁾ = 608 (M⁺; 6%), 551 (M⁺-*t*Bu; 100%), 495 (M⁺-*t*Bu-C₄H₉; 3%), 409 (M⁺-Si*t*Bu₃; 9%).

IR (Nujol) [cm⁻¹]: ν = 2980st, 2959vst, 2944st, 2890vst, 2860vst, 1582w, 1477vst, 1467vst, 1445w, 1427st, 1388vst, 1364m, 1358w, 1303w, 1260w, 1178m, 1095m, 1665w, 1027w, 1013m, 999w, 948w, 932w, 851w, 814vst, 780m, 738vst, 703vst, 685w, 601st, 559m, 484st, 470vst, 455m, 398m, 370w, 293w.

Rahman (Festkörper) [cm⁻¹]: 145w, 224w, 361w, 402w, 471w, 501w, 559w, 592vst, 692w, 742w, 814w, 932w, 1000w, 1028w, 1096w, 1183w.

UV / VIS (Heptan), λ_{max} [nm], ε: 398, 1560.

EA: C₃₆H₆₄Si₄ (609.3): Ber. C 70.97, H 10.59%. Gef. C 70.19, H 10.64%.

Röntgenstrukturanalyse: S. Abb. 37 (Allg. Teil).

Versuch 78: Umsetzung von R*PhXSi-SiYPhR* mit R*Na bei RT

a) X = Y = Cl: Zu 38.1 mg (56.0 μmol) R*PhClSi-SiClPhR* (vgl. Versuch 65) (Diastereomeren-gemisch) in 5 ml THF tropft man 56.0 μmol R*Na in 1 mL THF. Laut NMR auch nach 2 h keine Umsetzung.

b) X = Cl, Y = Br: Zu 34.8 mg (48.0 μmol) R*PhBrSi-SiClPhR* (vgl. Versuch 67) (Diastereomeren-gemisch) in 5 ml THF tropft man 48.0 μmol R*Na in 1 mL THF. Laut NMR ausschließlich Bildung von R*Br und *trans*-R*PhSi=SiPhR* [Versuch 77].

c) X = Y = Br: Zu 54.8 mg (71.3 μmol) R*PhBrSi-SiBrPhR* (vgl. Versuch 66) in 5 ml THF tropft man 71.3 μmol R*Na in 1 mL THF. Laut NMR Bildung ausschließlich Bildung von R*Br und *trans*-R*PhSi=SiPhR* [Versuch 77].

Anmerkung: Die Ausbeute ist im Verhältnis zur Tieftemperaturdarstellung schlechter, da bereits gebildetes R*PhSi=SiPhR* mit R*Na weiterreagieren kann.

²⁹⁾ Neben dem Disilen sind, bedingt durch die Abfüllung, noch Peaks höherer Massen (M + O₂ bzw. M + O₂ + H₂O) zu beobachten.

3.5 Reaktionen von R*PhSi=SiPhR*

Versuch 79: Thermolyse von R*PhSi=SiPhR*

49.1 mg (80.6 μmol) R*PhSi=SiPhR* (vgl. Versuch 77) werden in 0.5 mL Heptan oder C_6D_6 50 h auf 70°C erwärmt. Nach Einengen der Reaktionslösung auf 0.1 mL erhält man 43.2 mg (70.9 μmol ; 88%) 7-Phenyl-7,8-disubstituiert-7,8-disila-bicyclo[4.2.0]-octa-1,3,5-trien.

7-Phenyl-7,8-bis-(tri-*tert*-butylsilyl)-7,8-disila-bicyclo-[4.2.0]-octa-1,3,5-trien: Farbloser Feststoff,

Schmp. $212\text{--}213^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.279$ (s; Si/*t*Bu₃), 1.282 (s; Si/*t*Bu₃), 4.804 (d; $^4J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz; SiH),
7.33-6.95, 7.60-7.63, 7.86-7.90 (m/m/m; H v. 2 Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 23.66/31.53$ (3 *CMe*₃/3 *CMe*₃), 24.11/31.76 (3 *CMe*₃/3 *CMe*₃),
(128.5, 129.0)/(133.9, 134.3)/(151.9, 155.4) (m-C/ o-/i-C/ C v. Ring-Ph),
127.2/127.2/135.7/142.2 (m-C/p-C/i-C/o-C v. Ph).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -39.12$ (SiH; ^1H -gek.: d v. d; $^1J_{\text{SiH}} = 160.6$ Hz, $^3J_{\text{SiH}} = 4.0$ Hz),
-15.83 (*S*Ph(Si/*t*Bu₃)), 17.56 (Si/*t*Bu₃), 21.10 (Si/*t*Bu₃).

MS: $m/z = 608$ (M^+ ; 25%), 551 ($\text{M}^+ - \text{tBu}$; 100%), 531 ($\text{M}^+ - \text{Ph}$; 2%), 495 ($\text{M}^+ - \text{tBu} - \text{C}_4\text{H}_8$; 4%), 409 ($\text{M}^+ - \text{Si} - \text{tBu}_3$; 15%),
353 ($\text{M}^+ - \text{Si} - \text{tBu}_3 - \text{C}_4\text{H}_8$; 7%), 381 ($\text{M}^+ - \text{Si} - \text{tBu}_3 - 2\text{C}_4\text{H}_8$; 10%).

IR (KBr): $\nu = 2052$ cm^{-1} (SiH).

EA: $\text{C}_{36}\text{H}_{64}\text{Si}_4$ (609.3): Ber. C 70.97, H 10.59%. Gef. C 70.30, H 10.67%.

Röntgenstrukturanalyse: S. Abb. 39 (Allg. Teil).

Versuch 80: Thermolyse von R*PhSi=SiPhR* in Anwesenheit von Anthracen

55.3 mg (90.8 μmol) R*PhSi=SiPhR* (vgl. Versuch 77) und 0.195 g (1.09 mmol) Anthracen werden in 0.5 mL C_6D_6 auf 70°C erwärmt, da bei RT auch nach 48 h keine Reaktion zu beobachten ist. Nach 3 Tagen – laut NMR – nur Bildung des Thermolyseprodukts [Versuch 79].

Versuch 81: Thermolyse von R*PhSi=SiPhR* in Anwesenheit von Diphenylacetylen

78.3 mg (1.29 mmol) R*PhSi=SiPhR* (vgl. Versuch 77) und 78.3 mg (0.439 mmol) Diphenylacetylen werden in 0.5 mL C_6D_6 auf 70°C erwärmt, da bei RT auch nach 48 h keine Reaktion zu beobachten ist. Nach 3 Tagen laut NMR – nur Bildung des Thermolyseprodukts [Versuch 79].

Versuch 82: Thermolyse von R*PhSi=SiPhR* in Anwesenheit von COT

39.6 mg (65.0 μmol) R*PhSi=SiPhR* (vgl. Versuch 77) und 22.3 mg (0.214 mmol) COT werden in 0.5 mL C_6D_6 auf 70°C erwärmt, da bei RT auch nach 48 h keine Reaktion zu beobachten ist. Nach 3 Tagen laut NMR – nur Bildung des Thermolyseprodukts [Versuch 79].

Versuch 83: Hydrolyse von R*PhSi=SiPhR*

a) H_2O : Zu 72.2 mg (0.119 mmol) R*PhSi=SiPhR* (vgl. Versuch 77) in 5 mL Benzol kondensiert man 18.7 mg (1.04 mmol) H_2O . Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile erhält man 72.6 mg (0.116 mmol; 98%) R*PhSiH–Si(OH)PhR*.

1,1,1,4,4,4-Hexa-tert-butyl-2-hydroxy-2,3-diphenyltetrasilan: Farbloser Feststoff, Schmp. $228\text{--}229^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.110$ (s; Si*t*Bu₃ an SiH), 1.167 (s; Si*t*Bu₃ an Si(OH)), 4.737 (s; SiH), 7.03–8.11 (m; 2 Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 23.90/31.54$ (3 *CMe*₃/3 *CMe*₃), 24.34/31.80 (3 *CMe*₃/3 *CMe*₃), 125.1, 126.5/128.7, 129.5/135.4, 136.3/140.5, 142.8 (m-/p-/i-/o-C v. Ph, Ph).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -58.72$ (SiH; ^1H -gek.: d; $^1J_{\text{SiH}} = 164.1$ Hz; SiH), 1.46 (Si(OH)), 10.53 (Si*t*Bu₃), 20.62 (Si*t*Bu₃).

IR (KBr): $\nu = 2082$ cm^{-1} (SiH).

MS: $m/z = 626$ (M^+ ; 9%), 611 (M^+ -Me; 6%), 569 (M^+ -*t*Bu; 60%), 549 (M^+ -Ph; 67%), 513 (M^+ -*t*Bu-C₄H₈; 7%), 493 (M^+ -Ph-C₄H₈; 19%), 427 (M^+ -*t*Bu₃Si; 36%), 409 (M^+ -*t*Bu₃Si-H₂O; 9%), 385 (M^+ -*t*Bu₃Si-C₃H₆; 11%), 371 (M^+ -*t*Bu₃Si-C₃H₆; 6%), 321 (M^+ -(*t*Bu₃Si)SiPh(OH); 100%).

EA: $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{OSi}_4$ (627.3): Ber. C 68.93, H 10.61%. Gef. C 68.26, H 10.79%.

b) Luft: 59.1 mg (97.0 μmol) R*PhSi=SiPhR* (vgl. Versuch 77) werden trocken der Laboratmosphäre ausgesetzt. Nach 2.5 h ist die Probe vollständig entfärbt und man erhält – laut NMR – quantitativ R*PhSiH–Si(OH)PhR* (vgl. unter a)).

Versuch 84: Umsetzung von R*PhSi=SiPhR* mit HCl

Zu 37.4 mg (61.4 μmol) R*PhSi=SiPhR* (vgl. Versuch 77) in 5 mL THF (-78°C) kondensiert man 70 μmol HCl. Nach Erwärmen auf RT und Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile im ÖV laut NMR Bildung von *gauche*-R*PhSiCl–SiHPhR* (Charakterisierung vgl. Versuch 64).

Versuch 85: Umsetzung von R*PhSi=SiPhR* mit HBr

72 mg (0.12 mmol) *trans*-R*PhSi=SiPhR* (vgl. Versuch 77) in 0.4 mL C₆D₆ werden in einer HBr-Atmosphäre geschüttelt. Laut NMR quantitative Bildung von R*PhSiBr–SiHPhR*. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV verbleiben 79 mg (0.11 mmol; 97%) R*PhSiBr–SiHPhR* in Form eines von zwei möglichen Diastereomeren (gemäß ¹H-NMR das der Form **b** (*gauche*-konfiguriert) von R*PhSiCl–SiHPhR* entsprechende).

1,1,1,4,4,4-Hexa-*tert*-butyl-2-brom-2,3-diphenyltetrasilan: Farbloser Feststoff, Schmp. 228-229°C.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.130 (s; Si*t*Bu₃ an SiH), 1.203 (br.³⁰); Si*t*Bu₃ an SiBr), 4.952 (s; SiH), 7.03-8.11 (m; 2 Ph).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 23.90/31.66 (3 CMe₃/3 CMe₃),

(24.7, 25.0, 25.3)(br.³⁰)/(31.4, 31.5, 31.5, 31.6, 31.7)³⁰ (3 CMe₃/3 CMe₃), 127.3/128.8/134.3/137.1

(*m*-/*p*-/*i*-/*o*-C v. Ph), (126.8, 127.6)³⁰/129.9/135.4/(138.8, 140.4)³⁰ (*m*-/*p*-/*i*-/*o*-C v. Ph).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -52.85 (SiH; ¹H-gek.: t v. d; ¹J_{SiH} = 166.4 Hz; ³J_{SiH} = 5.3 Hz), -3.25 (SiBr),

16.54 (Si*t*Bu₃), 24.14 (Si*t*Bu₃).

IR (KBr): ν = 2072 cm⁻¹ (SiH).

MS: m/z = 690/692 (M⁺; 14%), 633/635 (M⁺-*t*Bu; 26%), 551 (M⁺-*t*Bu-HBr; 10%), 491/493 (M⁺-*t*Bu₃Si; 10%),

409 (M⁺-*t*Bu₃Si-HBr; 100%).

EA: C₃₆H₆₅BrSi₄ (690.2): Ber. C 62.65, H 9.49%. Gef. C 62.32, H 9.61%.

Versuch 86: Umsetzung von R*PhSi=SiPhR* mit Cl₂

Zu 38.8 mg (63.7 μmol) R*PhSi=SiPhR* (vgl. Versuch 77) in 5 mL THF (-78°C) kondensiert man 80 μmol Cl₂ in 3 mL CCl₄. Nach Erwärmen auf RT und Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile im ÖV laut NMR quantitative Bildung von *gauche*-R*PhSiCl–SiClPhR* (Charakterisierung vgl. Versuch 65).

Versuch 87: Umsetzung von R*PhSi=SiPhR* mit Br₂

Zu 0.139 g (0.230 mmol) *trans*-R*PhSi=SiPhR* (vgl. Versuch 77) in 10 mL Pentan (-5°C) werden 18 mg (0.23 mmol) Br₂ in 3 mL Pentan getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R*PhBrSi–SiBrPhR*. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV und Waschen des Rückstands mit

³⁰ Signale breit bzw. aufgespalten wegen Rotationshinderung.

2 mL Aceton verbleiben 0.173 g (0.220 mmol; 99%) R*PhBrSi–SiBrPhR* in Form eines von zwei möglichen Diastereomeren (Charakterisierung vgl. Versuch 66).

Versuch 88: Umsetzung von R*PhSi=SiPhR* mit 1 N₂O

Zu 29.2 mg (47.9 μmol) R*PhSi=SiPhR* (vgl. Versuch 77) in 0.5 mL C₆D₆ in einem abschmelzbaren NMR-Rohr kondensiert man 47.9 μmol N₂O. Nach kurzem Schütteln ist unter Gasentwicklung (N₂) eine Farbaufhellung zu beobachten. Laut NMR Bildung von Dioxasiletan [Versuch 93a)] (30%), Oxasiliran (30%), neben unverbrauchtem R*PhSi=SiPhR*³¹⁾.

1,2-Diphenyl-1,2-bis-(tri-tert-butylsilyl)-oxasiliran: Leicht gelblicher, oxidationsempfindlicher Feststoff, M_r = 625.2.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.064 (s; Si*t*Bu₃), 7.03-8.12 (m; H v. 2 Ph).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -3.25 (SiPh), 16.65 (Si*t*Bu₃).

Anmerkung: Nach 2 Wochen konnten leicht gelbliche Kristalle erhalten werden. Die vorläufige Lösung der Struktur lieferte Atomabstände, die zwischen Einfach- und Doppelbindung lagen^[207]. Allerdings konnte die Struktur aufgrund starker Fehlordnungen nicht endgültig gelöst werden.

Versuch 89: Umsetzung von R*PhSi=SiPhR* mit Te_n

0.187 g (0.307 mmol) R*PhSi=SiPhR* (vgl. Versuch 77) und 40.1 mg (0.314 mmol) 1/*n* Te_n werden in 0.5 mL C₆D₆ zur Reaktion gebracht. Nach Einengen der Reaktionslösung auf 0.1 mL erhält man 0.209 g (0.284 mmol; 92%) R*PhSi(-Te-)-SiPhR*.

1,2-Diphenyl-1,2-bis-(tri-tert-butylsilyl)-1,2-disila-telluiran: Leicht grünlicher,

leicht lichtempfindlicher³²⁾ Feststoff, Schmp. 175°C (Zers.)³³⁾.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.083 (s; Si*t*Bu₃), 7.00-7.11/8.16-8.21 (m/m; o-, p-/m-H v. 2 Ph).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 25.02/31.92 (6 CMe₃/6 CMe₃),

(126.3, 128.2)³⁴⁾/128.9/(133.6, 138.1)³⁴⁾/142.9 (m-/p-/o-/i-C v. Ph).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -81.09 (SiPh; ¹H-gek.: τ³⁵⁾; ³J_{SiH} = 5.9 Hz), 21.34 (Si*t*Bu₃).

¹²⁵Te-NMR (C₆D₆, eMe₂Te in C₆D₆): δ = -1285.4 (br.).

³¹⁾ Die Produktverteilung ist durch die ungünstigen Reaktionsbedingungen in einem NMR-Rohr (partielle Überschüsse, keine gleichmäßige Temperaturverteilung) zu Ungunsten des Oxasilirans verschoben.

³²⁾ In Lösung und unter Lichteinfluß sehr langsame (mehrere Monate) Zersetzung unter Abscheidung el. Tellurs.

³³⁾ Unter Schwarzfärbung (vermutl. Abscheidung v. el. Te).

³⁴⁾ Signalaufspaltung aufgrund Rotationshemmung.

³⁵⁾ ¹²³Te und ¹²⁵Te-Satelliten mit 173.9 bzw. 179.4 Hz.

MS: $m/z = 734/736/738$ (M^+ ; 100%), $705/707/709$ ($M^+ - C_2H_5$; 9%), $677/679/681$ ($M^+ - tBu$; 26%),
 $621/623/625$ ($M^+ - tBu - C_4H_8$; 4%), $579/581/583$ ($M^+ - tBu - C_4H_8 - C_3H_6$; 7%),
 $535/537/539$ ($M^+ - Si/tBu_3$; 24%), $479/481/483$ ($M^+ - Si/tBu_3 - C_4H_8$; 15%).

EA: $C_{36}H_{64}Si_4Te$ (736.9): Ber. C 58.68, H 8.75%. Gef. C 57.71, H 8.64%.

Röntgenstrukturanalyse: S. Abb. 46 (Allg. Teil).

Anmerkung: Die Umsetzung mit weiterem Tellur führt im Gegensatz zu den anderen Pentelen nicht zu einer Zweitinsertion.

Versuch 90: Umsetzung von R*PhSi=SiPhR* mit $tBu-N\equiv C$

80.9 mg (0.133 mmol) R*PhSi=SiPhR* (vgl. Versuch 77) und 34.7 mg (0.417 mmol) $tBu-N\equiv C$ werden in 0.5 mL C_6D_6 umgesetzt. Nach Einengen der Lösung auf 0.1 mL und Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile erhält man 83.6 mg (0.121 mmol; 91%) kristallines Iminosiliran.

1,2-Diphenyl-1,2-bis-(tri-tert-butylsilyl)-3-carba-tert-butyl-iminosiliran: Leuchtend oranger,
 hydrolyse und oxidationsempfindlicher Feststoff, Schmp. $> 80^\circ C$ (Zers.).

1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.089$ (s; Si/tBu₃), 1.108 (s; Si/tBu₃), 1.705 (s; N-CMe₃),
 7.10-7.29/7.76-8.33 (m/m; o-, p-/m-H v. 2 Ph).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = (24.33, 24.86)/(31.9, 31.99)$ (6 CMe₃/6 CMe₃), 34.43/64.13 (N-CMe₃/N-CMe₃),
 $(127.3, 128.6)^{36})/128.8/(137.6, 138.6)^{36})/140.1$ (m-/p-/o-/i-C v. 2 Ph), 193.6 (C=N).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -60.88$ (SiPh; 1H -gek.: t; $^3J_{SiH} = 5.3$ Hz), 24.79 (Si/tBu₃), 27.67 (Si/tBu₃).

MS: $m/z = 691$ (M^+ ; 4%), 676 ($M^+ - Me$; 3%), 634 ($M^+ - tBu$; 100%), 592 ($M^+ - tBu - C_3H_6$; 11%), 578 ($M^+ - tBu - C_4H_8$; 23%),
 492 ($M^+ - Si/tBu_3$; 30%), 450 ($M^+ - Si/tBu_3 - C_3H_6$; 15%).

EA: $C_{41}H_{73}NSi_4$ (692.4): Ber. C 71.12, H 10.63%. Gef. C 70.66, H 10.56%.

Anmerkung: Die Substanz zersetzt sich bei RT in Lösung mit einer Halbwertszeit von ca. 2 Wochen (vgl. Versuch 91).

³⁶⁾ Signalaufspaltung aufgrund von Rotationshemmung.

Versuch 91: Umlagerung des Addukts von tBu-N≡C an R*PhSi=SiPhR*

0.115 g (mmol) des Carbasiliranimins (vgl. Versuch 90) läßt man 3 Wochen in 0.5 mL C₆D₆ stehen, wobei sich die leuchtend orange Lösung vollständig entfärbt. Laut NMR Bildung von R*Ph(CN)Si–Si(CN)PhR* [s.u.] und dem Cyclotrisilan [s.u.] neben R*H und Isobuten im ungefähren Molverhältnis 3 : 2 : 6 : 6.

1,1,1,4,4,4-Hexa-tert-butyl-2,3-dicyano-2,3-diphenyltetrasilan (*gauche*): Farbloser Feststoff, Schmp.: 220°C.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.071 (s; Si*t*Bu₃), 6.97-8.21 (m; o-, p-/m-H v. 2 Ph).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 31.89/25.32 (6 CMe₃/6 CMe₃), ? (CN), 122.3 (CN),
127.2/135.8/137.9/141.8 (m-/p-/o-/i-C v. 2 Ph).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -62.91 (SiPh; ¹H-gek.: t; ³J_{SiH} = 8.2 Hz), 24.79 (Si*t*Bu₃).

MS: m/z = 660 (M⁺; 22%), 634 (M⁺-CN; 43%), 603 (M⁺-*t*Bu; 37%), 578 (M⁺-CN-C₄H₈; 95%), 547 (M⁺-*t*Bu-C₄H₈; 33%),
522 (M⁺-CN-2C₄H₈; 31%), 500 (M⁺-CN-C₄H₈-C₆H₆; 100%).

Röntgenstrukturanalyse: S. Abb. 19 (Allg. Teil).

1,2,3-Triphenyl-1,2-disupersilyl-cyclotrisilan: Farbloser Feststoff, M_r = 715.5.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.052 (s; 2 Si*t*Bu₃), 4.778 (s; SiH), 6.97-8.21 (m; o-, p-/m-H v. 3 Ph).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -60.38 (SiPh; ¹H-gek.: m³⁷),
-56.26 (SiH; ¹H-gek.: d v. t; ¹J_{SiH} = 168.9 Hz, ³J_{SiH} = 5.6 Hz), 24.79 (Si*t*Bu₃).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 31.69/24.30 (6 CMe₃/6 CMe₃),
[(129.5/129.8)³⁸], 127.2/[134.1, 135.6]/[(138.7, 140.8)³⁸]/136.7/[139.2/140.1] (m-/p-/o-/i-C v. 2 Ph).

MS: m/z = 637 (M⁺-Ph; 100%), 581 (M⁺-Ph-C₄H₈; 43%).

Versuch 92: Umsetzung von R*PhSi=SiPhR* mit Me₃SiN₃

0.194 g (0.318 mmol) R*PhSi=SiPhR* (vgl. Versuch 77) und 39.3 mg (0.341 mmol) Me₃SiN₃ werden in 0.5 mL C₆D₆ zur Reaktion gebracht, wobei unter Entfärbung starke Gasentwicklung zu beobachten ist (N₂). Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile erhält man 0.217 g (0.312 mmol; 98%) kristallines Azasiliran.

1,2-Diphenyl-1,2-bis-(tri-tert-butylsilyl)-3-trimethylsilyl-3-azasiliran: Farbloser Feststoff,

Schmp. >160°C (Zers.).

³⁷) d v. t, Auflösung zu gering für Bestimmung der Kopplungskonstanten.

³⁸) Signalaufspaltung aufgrund von Rotationshemmung.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.636 (s; SiMe₃), 1.091 (s; 2 Si*t*Bu₃), 7.11-7.20/8.02 (m/m; o-, p-/m-H v. 2 Ph).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 6.14 (SiMe₃), 24.32/32.13 (6 CMe₃/6 CMe₃),
(126.8, 127.3)³⁹⁾/128.6/(135.8, 137.6)³⁶⁾/142.6 (m-/p-/o-/i-C v. Ph).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -61.51 (2 SiPh), -10.01 (SiMe₃), 19.33 (2 Si*t*Bu₃).

MS(FD⁺): m/z = 695 (M⁺; 100%).

EA: C₃₉H₇₃NSi₅ (696.4): Ber. C 67.26, H 10.56%. Gef. C 66.37, H 10.62%.

Versuch 93: Oxidation von R*PhSi=SiPhR*

a) 2 N₂O: Zu 46.3 mg (76.0 μmol) R*PhSi=SiPhR* (vgl. Versuch 77) in 0.5 mL C₆D₆ werden 0.19 mmol N₂O einkondensiert, wobei sich beim Erwärmen auf RT unter Gasentwicklung (N₂) die Lösung entfärbt. Nach Einengen der Reaktionslösung auf 0.1 mL und Abdekantieren erhält man 39.7 mg (0.284 mmol; 92%) R*PhSi(-O-)₂-SiPhR* als kristallinen Niederschlag.

1,3-Diphenyl-1,3-bis-(tri-*tert*-butylsilyl)-2,4-dioxadisiletan: Farbloser Feststoff, Schmp. 186°C (Zers.).

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.053 (s; 2 Si*t*Bu₃), 7.12-7.17/7.92-7.96 (m/m; o-, p-/m-H v. 2 Ph).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 23.24/31.48 (6 CMe₃/6 CMe₃), 127.2/129.5/134.1/143.3 (m-/p-/o-/i-C v. 2 Ph).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -13.70 (2 SiOPh), 5.92 (2 Si*t*Bu₃).

MS: m/z = 640 (M⁺; 1%), 625 (M⁺-Me; 1%), 583 (M⁺-*t*Bu; 100%), 541 (M⁺-*t*Bu-C₃H₆; 4%), 527 (M⁺-*t*Bu-C₄H₈; 6%),
471 (M⁺-*t*Bu-2C₄H₈; 3%), 441 (M⁺-Si*t*Bu₃; 12%), 385 (M⁺-Si*t*Bu₃-C₄H₈; 2%), 199 (Si*t*Bu₃⁺; 21%).

EA: C₃₆H₆₄O₂Si₄ (641.2): Ber. C 67.43, H 10.06%. Gef. C 66.84, H 10.14%.

Röntgenstrukturanalyse: S. Abb. 40 (Allg. Teil).

b) O₂: 37.9 mg (62.2 μmol) R*PhSi=SiPhR* (vgl. Versuch 77) in 0.5 mL C₆D₆ werden einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt, wobei sich die Reaktionslösung augenblicklich entfärbt. Laut NMR Bildung von 56% Dioxadisiletan (vgl. u. a)) neben mehreren nicht identifizierten Verbindungen (δ(¹H) = 1.077 (5%), 1.090 (6%), 1.124 (9%), 1.159 (7%) und 1.279 (7%) – δ(²⁹Si) = 5.64, 6.57, 7.80, 7.98, 9.40).

³⁹⁾ Signalaufspaltung aufgrund von Rotationshemmung.

Versuch 94: Umsetzung von R*PhSi=SiPhR* mit S₈

82.1 mg (0.135 mmol) R*PhSi=SiPhR* (vgl. Versuch 77) und 11.4 mg (44.4 μmol) 1/8 S₈ werden in 0.5 mL C₆D₆ zur Reaktion gebracht, wobei sich die Lösung rasch entfärbt. Nach Einengen der Reaktionslösung auf 0.1 mL und Abdekantieren der Lösung von gebildeten Kristallen erhält man 81.8 mg (0.108 mmol; 80%) R*PhSi(-S-)₂-SiPhR* · C₆D₆.

1,3-Diphenyl-1,3-bis-(tri-*tert*-butylsilyl)-1,3-disiladithietan: Farbloser Feststoff, Schmp. 294-295°C.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.068 (s; 2 Si*t*Bu₃), 7.07-8.10 (m; H v. 2 Ph).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 24.75/31.34 (6 CMe₃/6 CMe₃), 127.0/128.8/130.9/135.4 (m-/p-/o-/i-C v. 2 Ph).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 5.48 (2 SiSPH), 15.94 (2 Si*t*Bu₃).

MS: m/z = 672 (M⁺; 1%), 657 (M⁺-Me; 1%), 615 (M⁺-*t*Bu; 100%), 559 (M⁺-*t*Bu-C₄H₈; 2%), 473 (M⁺-Si*t*Bu₃; 11%).

EA: C₃₆H₆₄S₂Si₄ (673.4): Ber. C 64.21, H 9.58, S 9.52%. Gef. C 63.84, H 9.86, S 9.32%.

Röntgenstrukturanalyse: S. Abb. 42 (Allg. Teil) (Kristalle aus Benzol).

Versuch 95: Umsetzung von R*PhSi=SiPhR* mit Se_n

0.103 g (0.170 mmol) R*PhSi=SiPhR* (vgl. Versuch 77) und 28.8 mg (0.365 mmol) 1/*n* Se_{*n*} werden in 0.5 mL C₆D₆ zur Reaktion gebracht, wobei sich die Lösung rasch entfärbt. Nach Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile, Einengen der Reaktionslösung auf 0.1 mL und Abdekantieren der Lösung von gebildeten Kristallen erhält man 0.116 g (0.136 mmol; 80%) R*PhSi(-Se-)₂-SiPhR* · C₆D₆.

1,3-Diphenyl-1,3-bis-(tri-*tert*-butylsilyl)-1,3-disiladiseletan: Farbloser Feststoff, Schmp. 320 °C (Zers.)⁴⁰⁾.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.140 (s; 2 Si*t*Bu₃), 7.10-7.25/8.14-8.18 (m/m; o-, p-/m-H v. 2 Ph).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 25.45/31.69 (6 CMe₃/6 CMe₃), 127.0/128.8/130.9/135.4 (m-/p-/o-/i-C v. 2 Ph).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = n. b. (2 SiSePh), 21.50 (2 Si*t*Bu₃).

⁷⁷Se-NMR (C₆D₆, eMe₂Se in C₆D₆): δ = -947.89.

MS: m/z = 764/766/768 (M⁺; 8%), 707/709/711 (M⁺-*t*Bu; 79%), 651/653/655 (M⁺-*t*Bu-C₄H₈; 2%).

EA: C₃₆H₆₄Se₂Si₄ (673.4): Ber.⁴⁰⁾ C 59.26, H 9.00%. Gef. C 58.39, H 8.90%.

Röntgenstrukturanalyse: S. Abb. 44 (Allg. Teil).

⁴⁰⁾ Molekül · C₆D₆.

Versuch 96: Umsetzung von R*PhSi=SiPhR* mit PhCHO

0.133 g (0.219 mmol) R*PhSi=SiPhR* (vgl. Versuch 77) werden mit 32.6 mg PhCHO (0.307 mmol) in 5 mL C₆H₆ zur Reaktion gebracht, wobei sich die Lösung rasch entfärbt. Nach Einengen der Lösung auf 0.4 mL, Abdekantieren der überstehenden Lösung und Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile erhält man 0.143 g (0.200 mmol; 91%) des [2+2]-Cycloaddukts als feinkristallinen Feststoff.

1,2,3-Triphenyl-1,2-bis-(tri-*tert*-butylsilyl)-1,2-disila-4-oxa-cyclobutan: Farbloser Feststoff, Schmp. 250 °C (Zers.).

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.126 (s; Si*t*Bu₃), 1.139 (s; Si*t*Bu₃),

6.99-7.83, 7.81-7.94, 8.14-8.18, 8.53-8.56 (m/m/m/m; o-, p-/m-H v. 3 Ph).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 14.14 (CH), 23.80/31.57 (3 CMe₃/3 CMe₃), 23.80/31.97 (3 CMe₃/3 CMe₃),

125.2, 125.7, 126.9/128.3, 128.7, 128.9/134.6, 137.0, 138.0/140.6, 144.0, 146.7

(m-/p-/o-/i-C v. Ph, Ph, Ph).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -54.56 (OSiPh; ¹H-gek.: t; ³J_{SiH} = 3.6 Hz), -52.52 (CSiPh; ¹H-gek.: m⁴¹),

15.55 (Si*t*Bu₃), 24.54 (Si*t*Bu₃).

MS: m/z = 714 (M⁺; 10%), 657 (M⁺-*t*Bu; 100%), 515 (M⁺-*t*Bu₃Si; 26%).

EA: C₄₃H₇₀OSi₄ (715.4): Ber. C 72.20, H 9.86%. Gef. C 71.94, H 9.82%.

Versuch 97: Umsetzung von R*PhSi=SiPhR* mit CO₂

0.206 g (0.338 mmol) R*PhSi=SiPhR* (vgl. Versuch 77) in 10 mL THF werden 4 h in einer CO₂-Atmosphäre gerührt, wobei Entfärbung der Lösung eintritt. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile im ÖV erhält man 0.220 g (0.337 mmol; 100%) Oxadisilacyclobutanon in Form asbestartiger Nadeln.

1,2-Diphenyl-1,2-bis-(tri-*tert*-butylsilyl)-1,2-disila-3-oxa-cyclobutan-4-on: Farbloser Feststoff,

Schmp. 230°C (Zers.).

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.010 (s; Si*t*Bu₃), 1.014 (s; Si*t*Bu₃), 7.07-7.17/7.80-7.92/8.20-8.21 (m/m; o-, p-/m-H v. 2 Ph).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 23.74/31.51 (3 CMe₃/3 CMe₃), 24.19/31.72 (3 CMe₃/3 CMe₃), (127.2/127.5/128.5/128.5/

129.5/133.9/134.6/135.6/136.9/137.1/137.7/139.8)⁴² (m-/p-/o-/i-C v. 2 Ph), 185.9 (C=O).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 8.43 (SiPh), 11.75 (SiPh), 17.66 (Si*t*Bu₃), 23.47 (Si*t*Bu₃).

MS: m/z = 652 (M⁺; 77%), 567 (M⁺-C₃H₇-C₃H₆; 100%), 511 (M⁺-C₃H₇-C₃H₆-C₄H₈; 7%), 455 (M⁺-C₃H₇-C₃H₆-2C₄H₈; 5%).

⁴¹) t v. d, Aufspaltung zu gering für Ermittlung der Kopplungskonstanten.

⁴²) o-, m-C v. Ph wegen Rotationshemmung aufgespalten.

IR (KBr): $\nu = 1713 \text{ cm}^{-1}$ (C=O).

EA: $\text{C}_{37}\text{H}_{64}\text{O}_2\text{Si}_4$ (653.3): Ber. C 68.03, H 9.87%. Gef. C 66.37, H 10.62%.

Versuch 98: Umsetzung von R*PhSi=SiPhR* mit COS

Zu 0.142 g (0.234 mmol) R*PhSi=SiPhR* (vgl. Versuch 77) in 10 mL C_6H_6 kondensiert man 0.235 mmol COS ein und rührt für 5 min.. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile, Aufnehmen des Rückstands in 2 mL C_6H_6 , Einengen des Lösungsmittels auf 0.3 mL und Abdekantieren der überschüssigen Lösung erhält man 0.107 g (0.160 mmol; 69%) des [2+2]-Cycloaddukts in Form farbloser Kristalle.

1,2-Diphenyl-1,2-bis-(tri-tert-butylsilyl)-1,2-disila-3-thia-cyclobutan-4-on: Farbloser Feststoff,

Schmp.: 217°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.017$ (s; Si/Bu₃), 1.037 (s; Si/Bu₃), 7.04-7.27/7.74-8.21 (m/m; o-, p-/m-H v. 2 Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 24.82/31.83$ (6 CMe₃/6 CMe₃), 24.94/31.91 (6 CMe₃/6 CMe₃),
(126.6, 127.2, 127.8, 128.7, 129.4, 129.5, 136.3, 136.7, 137.0, 137.1, 138.3, 139.5)⁴²⁾
(m-/p-/o-/i-C v. 2 Ph), 217.5 (C=O).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR⁴⁴⁾ (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 21.44$ (Si/Bu₃), 26.21 (Si/Bu₃), 1.52 (SiO), -70.65 (SiC).

MS: $m/z = 653$ (M^+ -Me; 3%), 640 (M^+ -CO; 1%), 583 (M^+ -CO-tBu; 100%), 542 (M^+ -CO-tBu-C₃H₆; 1%),
527 (M^+ -CO-tBu-C₄H₈; 12%), 469 (M^+ -Si/Bu₃; 1%), 441 (M^+ -CO-Si/Bu₃; 58%),
386 (M^+ -CO-Si/Bu₃-C₄H₈; 10%).

EA: $\text{C}_{37}\text{H}_{64}\text{OSSi}_4$ (669.3): Ber. C 66.40, H 9.64%. Gef. C 65.94, H 9.59%.

Röntgenstrukturanalyse: S. Abb. 48 (Allg. Teil).

Versuch 99: Umsetzung von R*PhSi=SiPhR* mit Ph₂CS

0.168 g (0.276 mmol) R*PhSi=SiPhR* (vgl. Versuch 77) werden mit 56.4 mg (0.284 mmol) Ph₂CS in 0.55 mL Benzol zur Reaktion gebracht. Laut NMR quantitative Bildung einer neuen Verbindug. Nach Einengen der Lösung auf 0.2 mL und Abdekantieren der überstehenden Lösung, erhält man 0.193 mg (0.239 mmol; 87%) des [2+2]-Cycloaddukts in Form farbloser Quader.

1,2-Diphenyl-1,2-bis-(tri-tert-butylsilyl)-1,2-disila-3-thietan: Farbloser Feststoff, Schmp. 301°C.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.085$ (s; Si/Bu₃), 1.286 (s; Si/Bu₃),
6.76-7.02, 6.93-7.20, 7.49-7.76, 8.05-8.15 (m/m; o-, p-/m-H v. 4 Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 25.69/32.72$ (3 $\text{CMe}_3/3 \text{CMe}_3$), $26.40/33.06$ (3 $\text{CMe}_3/3 \text{CMe}_3$), 72.56 (C-S),
 (125.8, 126.3, 126.5, 127.3/129.9, 130.2, 130.6, 132.5/135.6, 137.0, 138.8, 141.6/147.0, 147.8, 149.7,
 151.3) (m-/p-/o-/i-C v. 4 Ph).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -13.70, 1.62$ (SiPh, SiPh), $25.38, 27.61$ (Si*t*Bu₃, Si*t*Bu₃).

MS(FD⁺): $m/z = 806$ (M⁺; 7%), 607 (R*PhSi=SiPhR⁺⁺-H; 100%), 470 (R*PhSi=CPh₂⁺; <1%), 198 (Ph₂CS⁺; 20%).

EA: C₄₉H₇₄SSi₄ (807.5): Ber. C 72.88, H 9.27%. Gef. C 72.00, H 9.19%.

Anmerkungen: 1) Setzt man eine Probe über mehrere Tage dem Tageslicht aus, so zersetzt sich das Cycloaddukt unter [2+2]-Cycloreversion und es bildet sich 1,3-Diphenyl-1,3-bis-(tri-*tert*-butylsilyl)-1,3-disilathietan [Versuch 94].

2) Bei der massenspektroskopischen Untersuchung einer Probe ist neben der gekreuzten Cycloreversion (Bildung von R*PhSi=CPh₂ und R*PhSi=S) auch die normale Cycloreversion (Bildung von R*PhSi=SiPhR* und Ph₂CS) zu beobachten.

Versuch 100: Umsetzung von R*PhSi=SiPhR* mit CS₂

76.4 mg (0.125 mmol) R*PhSi=SiPhR* (vgl. Versuch 77) und 20.5 mg (0.269 mmol) CS₂ werden in 0.5 mL C₆D₆ umgesetzt, wobei ein kristalliner Niederschlag ausfällt. Nach Abdekantieren der Lösung und Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile erhält man 80.6 mg (55.4 μmol; 89%) des dimeren CS₂-Addukts • C₆D₆.

4,5-Diphenyl-4,5-bis(tri-*tert*-butylsilyl)-4,5-disila-1,3-dithiolan-2-yliden-4',5'-diphenyl-4',5'-bis(tri-*tert*-butylsilyl)-4',5'-disila-1',3'-dithiolan: Farbloser Feststoff, Schmp. >350°C⁴³⁾.

^1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.195$ (s; 4 Si*t*Bu₃), 7.01 - $7.19/8.09$ - 8.14 (m/m; o-, p-/m-H v. 4 Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR⁴⁴⁾ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 25.04/32.09$ (12 $\text{CMe}_3/12 \text{CMe}_3$), $128.3, 128.9, 133.4, 136.7$ (m-/p-/o-/i-C v. 4 Ph).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR⁴⁴⁾ (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 26.00$ (4 Si*t*Bu₃).

MS: $m/z^{45)} = 1370.3^{\text{a}}$ (M⁺; 37%), 1313^{a} (M⁺-*t*Bu; 12%), 1171^{a} (M⁺-Si*t*Bu₃; 14%), 1113.8^{a} (M⁺-Si*t*Bu₃-C₄H₈; 3%),
 1056.7^{a} (M⁺-Si*t*Bu₃-2C₄H₈; 3%), 672^{b} ((Si*t*Bu₃)PhSiS-SiPh(Si*t*Bu₃)⁺; 2%),
 615.8^{b} ((Si*t*Bu₃)PhSiS-SiPh(Si*t*Bu₃)⁺-C₄H₈; 28%), 583.7^{c} ((Si*t*Bu₃)PhSiS-SiPh(Si*t*Bu₃)⁺-C₄H₈; 100%),
 551.7 ((Si*t*Bu₃)PhSi-SiPh(Si*t*Bu₃)⁺-C₄H₈; 32%), 527.6^{d} ((Si*t*Bu₃)PhSiS-SiPh(Si*t*Bu₃)⁺-2C₄H₈; 10%),

⁴³⁾ Molekül • C₆D₆.

⁴⁴⁾ Aufgrund der Schwerlöslichkeit konnten selbst nach mehrtägigem Pulsen die ¹³C-Signale für C=C bzw. die ²⁹Si-Signale für SiPh nicht gefunden werden.

⁴⁵⁾ Isotopenmuster: a = 4 S, b = 2 S, c = 1 S.

473.4^{d)} ((Si*t*Bu₃)PhSiS-SiPh(Si*t*Bu₃)⁺-3C₄H₈; 9%), 441.4 ((Si*t*Bu₃)PhSi-SiPh(Si*t*Bu₃)⁺-3C₄H₈; 19%),
384.3 ((Si*t*Bu₃)PhSi-SiPh(Si*t*Bu₃)⁺-4C₄H₈; 8%).

EA: C₇₄H₁₂₈S₄Si₈ (1370.8): Ber.⁴³⁾ C 66.04, H 9.70%. Gef. C 66.63, H 9.83%.

Röntgenstrukturanalyse: S. Abb. 50 (Allg. Teil).

Versuch 101: Umsetzung von R*PhSi=SiPhR* mit CSe₂

0.120 g (0.197 mmol) R*PhSi=SiPhR* (vgl. Versuch 77) und 33.5 mg (0.197 mmol) CSe₂ werden in 0.5 mL C₆D₆ umgesetzt, wobei nach kurzzeitiger Schwarzbraunfärbung ein farbloser, kristalliner Niederschlag ausfällt. Nach Abdekantieren der Lösung und Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile erhält man 0.141 g (90.5 μmol; 92%) des dimeren CSe₂-Addukts in Form asbestartiger Nadeln.

4,5-Diphenyl-4,5-bis(tri-*tert*-butylsilyl)-4,5-disila-1,3-dithiolan-2-yliden-4',5'-diphenyl-4',5'-bis-(tri-*tert*-butylsilyl)-4',5'-disila-1',3'-diselenolan: Farbloser Feststoff, Schmp. 335°C (Zers.).

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.180, 1.188 (s; 2 Si*t*Bu₃, s; 2 Si*t*Bu₃), 6.90-7.64/8.08-8.52 (m/m; o-, p-/m-H v. 4 Ph).

¹³C{¹H}-NMR⁴⁶⁾ (C₆D₆, iTMS): δ = 25.07, 25.10/31.77, 31.98 (6 CMe₃/6 CMe₃, 6 CMe₃/6 CMe₃),
n. b. (m-/p-/o-/i-C v. 4 Ph), n. b. (2 C=).

²⁹Si{¹H}-NMR⁴⁶⁾ (C₆D₆, eTMS): δ = 31.78, 31.98 (2 Si*t*Bu₃, 2 Si*t*Bu₃), n. b. (4 SiPh).

MS: m/z⁴⁷⁾ = 1559^{a)} (M⁺; 6%), 1502^{a)} (M⁺-*t*Bu; 2%), 1359^{a)} (M⁺-Si*t*Bu₃; 2%), 1303^{a)} (M⁺-Si*t*Bu₃-C₄H₈; 1%),
1281^{a)} (M⁺-Si*t*Bu₃-C₆H₆; 1%), 814^{b)} (((Si*t*Bu₃)PhSi)₂Se₃C₂-C₄H₈]⁺; 5%),
792^{c)} (((Si*t*Bu₃)PhSi)₂Se₂C₂-C₄H₈]⁺; 3%), 759^{b)} (((Si*t*Bu₃)PhSi)₂Se₃C₂-2C₄H₈]⁺; 9%),
712^{c)} (((Si*t*Bu₃)PhSi)₂Se₂-C₄H₈]⁺; 25%), 632^{d)} (((Si*t*Bu₃)PhSi)₂Se-C₄H₈]⁺; 100%),
568^{d)} (((Si*t*Bu₃)PhSi)₂Se₂-*t*Bu₃Si]⁺; 55%).

EA: C₇₄H₁₂₈Se₄Si₈ (1558.35): Ber. C 57.04, H 8.28%. Gef. C 56.81, H 8.41%.

Anmerkung: Im Massenspektrum ist bei m/z = 608 ein intensitätsschwaches Signal (passendes Isotopenmuster) zu finden, das dem Disilen R*PhSi=SiPhR* (möglicherweise entstanden durch Cycloreversion) zugeschrieben werden könnte.

⁴⁶⁾ Aufgrund der Schwerlöslichkeit konnten selbst nach mehrtägigem Pulsen die ¹³C-Signale für C=C bzw. die ²⁹Si-Signale für SiPh nicht gefunden werden.

⁴⁷⁾ Isotopenmuster: a = 4 Se, b = 3 Se, c = 2 Se, d = 1 Se.

Versuch 102: Oxidation des CSe₂-Addukts an Luft

76.2 mg des CSe₂-Addukt des Disilens (vgl. Versuch 101) werden 3 Wochen der Laboratmosphäre ausgesetzt. Laut NMR quantitative Bildung von R*PhSi(-Se-)₂SiPhR* [Versuch 95].

Versuch 103: Umsetzung von R*PhSi=SiPhR* mit DMB

0.147 g (0.241 mmol) R*PhSi=SiPhR* (vgl. Versuch 77) werden mit 41.2 mg (0.502 mmol) DMB in 0.5 mL Benzol zur Reaktion gebracht. Laut NMR quantitative Bildung einer neuen Verbindung. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile im ÖV und Umkristallisation aus 2 mL Aceton erhält man 0.130 g (0.188 mmol; 78%) des [2+4]-Cycloaddukts in Form eines farblosen Feststoffs.

1,2-Dimethyl-4,5-diphenyl-4,5-bis-(tri-*tert*-butylsilyl)-4,5-disilacyclohex-1-en:

Farbloser Feststoff, Schmp. 206-207°C.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.096 (s; 2 Si*t*Bu₃), 1.953 (s; 2 Me), 2.278 (d; ²J_{HH} = 16.5 Hz; 2 CH),

2.477 (d; ²J_{HH} = 16.5 Hz; 2 CH), 7.099-7.210, 7.760-8.332 (m/m; o-, p-/m-H v. 2 Ph).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 24.65/25.81 (2 Me/2 CH₂), 25.10/32.21 (12 CMe₃/12 CMe₃), 126.7 (C=),

128.5/139.4/140.0/145.8 (m-/p-/o-/i-C v. 2 Ph).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -38.74 (2 SiPh), 21.16 (2 Si*t*Bu₃).

MS: m/z = 690 (M⁺; 3%), 675 (M⁺-Me; 2%), 633 (M⁺-*t*Bu; 9%), 577 (M⁺-*t*Bu-C₄H₈; 3%), 491 (M⁺-Si*t*Bu₃; 100%),

435 (M⁺-Si*t*Bu₃-C₄H₈; 6%).

EA: C₄₂H₇₄Si₄ (691.4): Ber. C 72.96, H 10.79%. Gef. C 72.09, H 10.69%.

Versuch 104: Umsetzung von R*PhSi=SiPhR* mit Ph₂CO

0.289 g (0.474 mmol) R*PhSi=SiPhR* (vgl. Versuch 77) werden mit 0.154 g (0.845 mmol) Ph₂CO in 5 mL Benzol zur Reaktion gebracht. Laut NMR quantitative Bildung einer neuen Verbindung. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile im ÖV und Umkristallisation aus 2 mL Benzol erhält man 0.402 mg (0.413 mmol; 87%) des [2+4]-Cycloaddukts • Ph₂CO in Form gelber Nadeln.

4-Oxa-2,3-disila-2,3,5-triphenyl-2,2-bis-(tri-*tert*-butylsilyl)-bicyclo[4.4.0]decatrien-(5,7,9):

Gelber Feststoff, Schmp. 180°C (Zers.)⁴⁸⁾.

⁴⁸⁾ Molekül • Ph₂CO.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.900 (s; Si*t*Bu₃), 0.966 (s; Si*t*Bu₃), 1.211 (br.; CH),

5.357/5.459/5.841/6.642/6.728/6.748 (br./m/m/m/s/s; 3 Ph, 4 =CH).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 24.41 (br; 6 CMe₃, CH), 31.76 (3 CMe₃), 32.16 (3 CMe₃),

118.1/118.2/119.9/122.0/127.2/127.3/127.8/128.0/128.2/128.6/129.4/131.1/135.5/136.0/137.0/

138.7/142.4/146.7 (6 C=, C v. 3 Ph).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -14.16 (SiO), 6.22 (SiC), 20.97 (Si*t*Bu₃), 30.65 (Si*t*Bu₃).

MS: m/z = 790 (M⁺; 7%), 733 (M⁺-*t*Bu; 3%), 713 (M⁺-Ph; 13%), 671 (M⁺-Ph-C₃H₆; 1%), 657 (M⁺-Ph-C₄H₈; 1%),

608 (M⁺-Ph₂CO; 29%), 591 (M⁺-Si*t*Bu₃; 31%), 551 (M⁺-*t*Bu-Ph₂CO; 100%),

495 (M⁺-*t*Bu-Ph₂CO-C₄H₈; 2%), 409 (M⁺-Si*t*Bu₃-Ph₂CO; 17%).

EA: C₄₉H₇₄SSi₄ (791.5): Ber.⁴⁸⁾ C 76.48, H 8.70%. Gef. C 76.01, H 8.76%.

UV / VIS (Heptan, λ_{max}) [nm], ε: 396.2, 1560.

Röntgenstrukturanalyse: S. Abb. 53 (Allg. Teil).

Anmerkung: Die Thermolyse in Anwesenheit von DMB oder Me₃SiCl führt nicht zu Abfangprodukten des Disilens sondern zu einem Gemisch an vielen unbekanntem Verbindungen.

Versuch 105: Umsetzung von R*PhSi=SiPhR* mit Isobuten

0.131 g (0.215 mmol) R*PhSi=SiPhR* (vgl. Versuch 77) werden in 5 mL Benzol über Nacht in einer Isobutenatmosphäre gerührt. Laut NMR Bildung einer neuen Verbindung. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile im ÖV und Umkristallisation aus 2 mL Aceton erhält man 83.2 mg (0.125 mmol; 58%) des des En-Produkts als farblosen Feststoff.

1,1,1-(tri-*tert*-butyl)-5-methyl-2,3-diphenyl-3-(tri-*tert*-butylsilyl)-1,2,3-trisila-hexen(5):

Farbloser Feststoff, M_r = 665.4.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.900 (s; Si*t*Bu₃), 0.966 (s; Si*t*Bu₃), 1.211 (br.; CH), 1.191 (s; Si*t*Bu₃), 1.225 (s; Si*t*Bu₃),

5.016 (SiH), 5.001 (br.) (=CH), 5.120 (br.) (=CH), 6.76-8.14 (m; H v. 2Ph).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 24.17 (CH₃), 31.83 (SiCH₂), 24.84/32.26 (6 CMe₃/6 CMe₃), 25.28/32.64 (6 CMe₃/6 CMe₃),

111.8 (=CH₂), 138.8 (2 =CCH₃),

127.2 (br.), 127.5 (br.)/136.6, 136.6/139.8 (br.), 139.9 (br)/141.8, 142.7 (m-/p-/o-/i-C v. Ph/Ph).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -58.18 (SiH; ¹H-gek.: d v. m; ¹J_{SiH} = 158.0 Hz), -28.40 (SiC), 18.23 (Si*t*Bu₃),

26.35 (Si*t*Bu₃).

MS: m/z = 664 (M⁺; 7%), 607 (M⁺-*t*Bu; 100%), 565 (M⁺-C₃H₆; 14%), 551 (M⁺-C₄H₈; 6%), 465 (M⁺-*t*Bu₃Si; 37%).

Versuch 106: Umsetzung von R*PhSi=SiPhR* mit Li

0.103 g (0.136 mmol) R*PhSi=SiPhR* (vgl. Versuch 77) werden mit 1.5 mg (0.22 mmol) Li in 0.5 mL THF zur Reaktion gebracht, wobei die Lösung eine rote Farbe annimmt. Eine NMR-spektroskopische Messung zeigt kein Signal, dafür ist aber im ESR-Spektrum ein Signal zu sehen, das dem Radikalanion [R*PhSi=SiPhR*]^{•-}Li⁺ zuzuordnen ist (s. Allg. Teil).

Versuch 107: Umsetzung von R*PhSi=SiPhR* mit P₄

Zu 0.174 g (0.286 mmol) R*PhSi=SiPhR* (vgl. Versuch 77) in 6 mL C₆H₆ tropft man 0.143 mmol P₄ in 10 mL THF und rührt über Nacht. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile, Aufschlännen des Rückstands in 1 mL C₆H₆, Abzentrifugieren des Niederschlags, Abdekantieren der überstehenden Lösung und Abkondensieren des anhaftenden C₆H₆ erhält man 0.161 g (0.120 mmol; 84%) in Form eines farblosen, asbestartigen Niederschlags.

2,4-Diphenyl-2,4-bis-(tri-*tert*-butylsilyl)-5-[3-(1,2-diphenyl-1,2-bis-(tri-*tert*-butylsilyl)-1,2-disila)phosphiranyl]-1,3,5-triphospha-2,3-disila-[1.1.1]-bicyclopentan:

Farbloser Feststoff, Schmp. 180°C (Zers.).

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.149-1.223 (SiBu₃).

²⁹Si{¹H}-NMR⁴⁹⁾ (C₆D₆, eTMS): δ = 20.39-21.38, 23.97-25.23 (SiBu₃).

Isomer a:

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, eH₃PO₄): δ = Isomer a: -133.77 (m⁵⁰); ¹J_{P1P2} = -209.80 Hz, ²J_{P1P3} = 150.61 Hz, ¹J_{P1P4} = 198.36 Hz; P1), -172.32 (m⁵⁰); ¹J_{P2P3} = -190.90 Hz, ¹J_{P2P4} = -238.76 Hz; P2), -181.79 (m⁵⁰); ²J_{P3P4} = 132.99 Hz; P3), -200.00 (m⁵⁰); P4).

Isomer b: -115.90 (m⁵⁰); ¹J_{P1P2} = -215.05 Hz, ²J_{P1P3} = 146.38 Hz, ¹J_{P1P4} = 268.51 Hz; P1), -147.42 (m⁵⁰); ¹J_{P2P3} = -186.53 Hz, ¹J_{P2P4} = -238.24 Hz; P2), -179.87 (m⁵⁰); ²J_{P3P4} = 121.98 Hz; P3), -194.39 (m⁵⁰); P4).

Isomer c: -131.07 (m⁵⁰); ¹J_{P1P2} = -203.60 Hz, ²J_{P1P3} = 149.79 Hz, ¹J_{P1P4} = 259.76 Hz; P1), -149.30 (m⁵⁰); ¹J_{P2P3} = -199.41 Hz, ¹J_{P2P4} = -227.97 Hz; P2), -175.21 (m⁵⁰); ²J_{P3P4} = 157.83 Hz; P3), -185.95 (m⁵⁰); P4).

⁴⁹⁾ Die inneren ²⁹Si-Signallagen, sowie die ¹³C-Signallagen konnten aufgrund der Schwerlöslichkeit nicht bestimmt werden.

⁵⁰⁾ ABCD-Spinsystem (d v. d v. d). Die Werte der nicht angegebenen Kopplungskonstanten sind bei den koppelnden Kernen angegeben.

MS⁵¹⁾: $m/z = 1341 (M^+; 8\%), 1284 (M^+ - tBu; 3\%), 1228 (M^+ - tBu - C_4H_8; 2\%), 1142 (M^+ - tBu_3Si; 15\%),$
 $1030 (M^+ - tBu_3Si - 2C_4H_8; 8\%), 701 ((tBu_3Si)PhSiP_4SiPh(SiBu_3); 77\%),$
 $670 ((tBu_3Si)PhSiP_3SiPh(SiBu_3); 100\%), 639 ((tBu_3Si)PhSiP_2SiPh(SiBu_3); 86\%).$

EA: $C_{72}H_{128}P_4Si_8$ (1342.4): Ber. C 64.42, H 9.61%. Gef. C 63.21, H 9.50%.

Anmerkungen: 1) ^{13}C bzw. ^{29}Si -NMR-Daten sind aufgrund der Schwerlöslichkeit und der Aufspaltung durch die koppelnden ^{31}P -Kerne nicht zuzuordnen und werden deshalb nicht angegeben.

2) Kopplungskonstanten $^1J_{PP}$ wurden als negativ, $^2J_{PP}$ als positiv angenommen^[208].

Versuch 108: Umsetzung von R*PhSi=SiPhR* mit $Co_2(CO)_8$

0.178 g (0.292 mmol) R*PhSi=SiPhR* (vgl. Versuch 77) werden mit 99.2 mg (0.290 mmol) $Co_2(CO)_8$ in 0.4 mL Benzol zur Reaktion gebracht, wobei sich die Lösung unter Gasentwicklung (CO) braun verfärbt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung einer Probe zeigt die Bildung einer neuen Verbindung. Nach Abdekantieren der überstehenden Lösung und Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile im ÖV erhält man 0.228 g (0.247 mmol; 85%) des Co-Komplexes in Form farbloser Kristalle.

2,2,2,3,3,3-Hexacarbonyl-4-phenyl-1-(tri-tert-butylsilyl)-5-(4-(tri-tert-butylsilyl)-cycloylid-2,5-dien)-penta-cyclo[2^{1,4}.1^{1,4}.1^{1,4}.1^{2,3}.1^{2,3}]-2,3-dicobalta-6-oxa-1,4-disila-cyclohexan:

Farbloser Feststoff, $M_r = 923.2$.

1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.036 (s; Si tBu_3), 1.406 (s; Si tBu_3), 2.902 (m; CH),$

$5.753-5.905/6.404-6.481/7.033-7.111/7.744-7.778 (m/m/m/m/; 4 = CH/1 Ph).$

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 23.85/30.96 (3 CMe_3/3 CMe_3), 23.56/32.00 (3 CMe_3/3 CMe_3), 34.99 (CH),$

$123.0/123.4/128.9/131.0/131.1/131.8/134.7/134.9/137.3 (C=, Ph), 153.4 (C-O), 205 (br.; 6 CO).$

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 7.83 (Si tBu_3), 25.86 (Si tBu_3), n. b./n. b. (innere Si)^{52}.$

Röntgenstrukturanalyse: S. Abb. 56 (Allg. Teil).

⁵¹⁾ Durch die Abfüllung an Luft ist auch ein Peak $M + O_2$ ($M/z = 1373$) zu beobachten.

⁵²⁾ Auch nach 2tägigem Pulsen (konventionelle Messung mit erhöhtem Pulsdelay) keine Signale detektierbar.

3.6 Darstellung von 1,1-Disupersilylsilanen $R^*_2SiX_2$, -disilanen $R^*_2XSi-SiX_3$ und 1,1,4,4-Tetrasupersilyltetrasilanen $R^*_2XSi-SiX_2-SiX_2-SiXR^*_2$

3.6.1 Darstellung halogenfreier Disupersilylsilane

Versuch 109: Disupersilylsilan $R^*_2SiH_2$

Zu 1.51 g (5.71 mmol) R^*SiH_2Cl (vgl. Versuch 8) in 40 mL Pentan oder THF ($-78^\circ C$) tropft man 5.72 mmol R^*Na in 10 mL THF. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in 50 mL Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile (NaCl) und Abkondensieren von Pentan erhält man 2.38 g (5.55 mmol; 97%) $R^*_2SiH_2$.

1,1,1,3,3,3-Hexa-*tert*-butyltrisan: Farbloser Feststoff, Schmp. 156-158°C.

1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.279$ (s; 2 Si*t*Bu₃), 3.193 (s; SiH₂).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 24.33/31.96$ (6 *C*Me₃/6 *C*Me₃).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -124.84$ (SiH₂; 1H -gek.: t; $^1J_{SiH} = 152.8$ Hz), 26.20 (2 Si*t*Bu₃).

IR (KBr): $\nu = 2081$ cm⁻¹ (SiH).

MS: $m/z = 428$ (M^+ ; 6%), 385 ($M^+ - C_3H_7$; 9%), 371 ($M^+ - tBu$; 100%), 315 ($M^+ - tBu - C_4H_8$; 7%), 199 (tBu_3Si^+ ; 10%).

EA: $C_{24}H_{56}Si_3$ (429.0): Ber. C 67.20, H 13.16%. Gef. C 67.10, H 13.12%.

Röntgenstrukturanalyse: S. Abb. 62 (Allg. Teil).

Anmerkung: Von $R^*_2SiH_2$ wurde in C_6D_6 ein INADEQUATE- ^{29}Si -Spektrum aufgenommen. Die Kopplungskonstante ^{29}Si - ^{29}Si beläuft sich auf 63.2 Hz.

Versuch 110: Methyldisupersilylsilan R^*_2MeSiH

Zu 6.27 mmol R^*Na in 20 mL Pentan oder THF tropft man 1.75 g (6.26 mmol) $R^*MeSiHCl$ (vgl. Versuch 11) in 10 mL Pentan oder THF zu. Nach halbstündigem Rühren laut NMR Bildung von R^*_2MeSiH (90% bezüglich R^*) neben $(R^*MeSiH)_2$ ⁵³⁾ [Versuch 59], R^*Cl ⁵⁴⁾, [197], R^*Na ⁵⁵⁾ (insgesamt 10%). Nach Zugabe von einem Tropfen H_2O ⁵⁶⁾, Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in 50 mL Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile (NaCl), Abkonden-

⁵³⁾ 2 Diastereomerenpaare, im Verhältnis 1.00 : 1.15.

⁵⁴⁾ Entsteht bei der Reaktion von tBu_3SiNa mit $(tBu_3Si)MeSiHCl$ zu $(tBu_3Si)MeSiHNa$ und tBu_3SiCl .

⁵⁵⁾ Die Reaktion von tBu_3SiNa mit $(tBu_3Si)MeSiHCl$ zu $(tBu_3Si)MeSiHNa$, das mit einem weiteren Äquivalent $(tBu_3Si)MeSiHCl$ unter NaCl-Abspaltung zu $((tBu_3Si)MeSiH)_2$ reagiert, erfordert nur 0.5 Moläquivalente tBu_3SiNa .

sieren von Pentan und Umkristallisation aus 40 mL Aceton erhält man 2.34 g (5.29 mmol; 84%) R^*_2MeSiH .

1,1,1,3,3,3-Hexa-tert-butyl-2-methyltrisilan: Farbloser Feststoff, Schmp. 168-170°C.

1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.729$ (d; $^3J_{HH} = 15.9$ Hz; SiMe), 1.291 (s; 2 Si*t*Bu₃), 3.996 (q; $^3J_{HH} = 15.9$ Hz; SiH).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = -0.91$ (SiMe), 25.09/32.66 (6 *C*Me₃/6 *C*Me₃).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -80.95$ (SiH; 1H -gek.: d v. q; $^1J_{SiH} = 151.7$ Hz, $^2J_{SiH} = 6.1$ Hz), 25.41 (2 Si*t*Bu₃).

IR (KBr): $\nu = 2060, 2046$ cm^{-1} (SiH).

MS: $m/z = 442$ (M^+ ; 4%), 427 ($M^+ - Me$; 2%), 399 ($M^+ - C_3H_7$; 6%), 385 ($M^+ - tBu$; 100%), 329 ($M^+ - tBu - C_4H_8$; 35%),
273 ($M^+ - tBu - 2C_4H_8$; 10%), 243 ($M^+ - tBu_3Si$; 29%), ($M^+ - tBu - 3C_4H_8$; 61%).

EA: $C_{25}H_{58}Si_3$ (443.0): Ber. C 67.78, 13.20H %. Gef. C 67.03, H 13.29%.

Anmerkungen: 1) Einfacherer Zugang durch Zutropfen eines kleinen Überschusses an $MeSiHCl_2$ zu 2 Äquivalenten R^*Na in Pentan oder THF.

2) Durch Erniedrigung der Reaktionstemperatur tritt zunehmend die Metallierung in Konkurrenz zur Substitution und es entsteht vermehrt $(R^*MeSiH)_2$ (s. a. Fußnote 55).

Versuch 111: Phenylidisupersilylsilan $R^*, PhSiH$

Zu 1.06 mmol einer Lösung von $R^*_2PhSiNa$ in THF (vgl. Versuch 158) gibt man einen Tropfen MeOH. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile im ÖV, Abfiltrieren aller Unlöslichen aus 20 mL Pentan und Entfernen des Lösungsmittels erhält man 0.451 g (0.893 mmol; 84%) R^*_2PhSiH .

1,1,1,3,3,3-Hexa-tert-butyl-2-phenyltrisilan: Farbloser Feststoff, $M_r = 505.1$.

1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.243$ (s; 2 Si*t*Bu₃), 4.668 (s; SiH), 7.01-7.22/7.69-7.99 (m/m; p-, o-/m-H v. Ph).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 25.64/32.67$ (6 *C*Me₃/6 *C*Me₃),
(126.9, 127.7)⁵⁷/128.4/(139.2, 139.7)⁵⁷/141.1 (m-/p-/o-/i-C v. Ph).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -66.89$ (SiH; 1H -gek.: t v. d; $^1J_{SiH} = 153.8$ Hz, $^2J_{SiH} = 5.5$ Hz), 27.98 (2 Si*t*Bu₃).

IR (KBr): $\nu = 2060, 2046$ cm^{-1} (SiH).

MS: $m/z = 448$ ($M^+ - tBu$; 44%), 391 ($M^+ - tBu - C_4H_8$; 7%), 304 ($M^+ - tBu_3SiH$; 77%), 247 ($M^+ - tBu_3SiH - tBu$; 100%).

⁵⁶) Nicht notwendig, falls gleich ein entsprechender Unterschub verwendet wird.

⁵⁷) Signalaufspaltung wegen Rotationshemmung.

Versuch 112: Umsetzung von $R^*_2HSi-SiH_2Cl$ mit $LiAlH_4$

0.864 g (1.75 mmol) $R^*_2HSi-SiH_2Cl$ (vgl. Versuch 127) werden mit 0.300 g (7.90 mmol) $LiAlH_4$ in 20 mL THF über Nacht gerührt. Nach Zugabe von 1 mL MeOH und 5 Tropfen H_2O (Vernichtung von überschüssigem $LiAlH_4$), Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile im ÖV, Abfiltrieren aller Unlöslichen aus 40 ml Pentan und Abkondensieren des Lösungsmittels erhält man 0.765 g $R^*_2HSi-SiH_3$ (1.67 mmol; 95%) in Form eines farblosen Feststoffs.

1,1,1,3,3,3-Hexa-*tert*-butyl-2-silyl-trisilan: Farbloser Feststoff, $M_r = 459.1$.

1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.282$ (s; 2 Si*t*Bu₃), 3.075 (q; $^3J_{HH} = 3.5$ Hz; SiH), 4.084 (d; $^3J_{HH} = 3.5$ Hz; SiH₃).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 25.53/32.73$ (6 CMe₃/6 CMe₃).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -138.04$ (SiH; 1H -gek.: q v. d; $^1J_{SiH} = 213.0$ Hz, $^2J_{SiH} = 5.0$ Hz),
-75.73 (SiH₃; 1H -gek.: d v. q; $^1J_{SiH} = 149.9$ Hz, $^2J_{SiH} = 4.6$ Hz), 36.43 (2 Si*t*Bu₃).

MS: m/z = 458 (M^+ ; 12%), 443 ($M^+ - Me$; 8%), 401 ($M^+ - tBu$; 100%), 345 ($M^+ - tBu - C_4H_8$; 16%), 259 ($M^+ - tBu_3Si$; 37%).

Versuch 113: Umsetzung von $R^*_2MeSi-SiH_2Cl$ mit $LiAlH_4$

0.338 g (0.666 mmol) $R^*_2MeSi-SiH_2Cl$ (vgl. Versuch 128) werden mit 0.150 g (3.95 mmol) $LiAlH_4$ in 20 mL THF über Nacht gerührt. Nach Zugabe von 1 mL MeOH und 5 Tropfen H_2O (Vernichtung von überschüssigem $LiAlH_4$), Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile im ÖV, Abfiltrieren aller Unlöslichen aus 40 mL Pentan und Abkondensieren des Lösungsmittels erhält man 0.297 g (0.628 mmol; 94%) in Form eines farblosen Feststoffs.

1,1,1,3,3,3-Hexa-*tert*-butyl-2-methyl-2-silyl-trisilan: Farbloser Feststoff, Schmp. 120°C.

1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.862$ (SiMe), 1.313 (s; 2 Si*t*Bu₃), 4.069 (s; SiH₃).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.13$ (SiMe), 25.46/32.72 (6 CMe₃/6 CMe₃).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -73.94$ (SiH₃; 1H -gek.: q v. q; $^1J_{SiH} = 184.0$ Hz, $^3J_{SiH} = 6.0$ Hz),
-78.93 (SiMe; 1H -gek.: q v. q; $^2J_{SiH} = 6.2$ Hz, $^2J_{SiH} = 5.5$ Hz), 34.11 (2 Si*t*Bu₃).

IR (KBr): $\nu = 2081, 2135$ cm⁻¹ (SiH).

MS: m/z = 429 ($M^+ - C_3H_7$; 24%), 415 ($M^+ - tBu$; 100%), 371 ($M^+ - tBu - C_3H_6 - H_2$; 21%), 359 ($M^+ - tBu - C_4H_8$; 14%),
273 ($M^+ - tBu_3Si$; 12%).

EA: C₂₅H₆₀Si₄ (473.1): Ber. C 63.47, H 12.78%. Gef. C 62.31, H 12.68%.

Versuch 114: Umsetzung von $R^*_2HSi-SiH_2Cl$ mit $LiC_{10}H_8$ und Methanolyse

Zu 49.7 mg (0.100 mmol) $R^*_2HSi-SiH_2Cl$ (vgl. Versuch 127) in 5 mL THF ($-78^\circ C$) tropft man 0.205 mmol $LiC_{10}H_8$ in 1 mL THF, rührt für 10 min, gibt einen Tropfen H_2O zu und kondensiert alle flüchtigen Bestandteile im ÖV ab. Laut NMR quantitative Bildung von $R^*_2HSi-SiH_3$ [Versuch 112].

Versuch 115: Umsetzung von $R^*_2HSi-SiH_2Cl$ mit Na

0.683 g (1.38 mmol) $R^*_2HSi-SiH_2Cl$ (vgl. Versuch 127) werden mit 0.4 g (ca. 17 mmol) Na in 20 mL Heptan, Benzol oder THF 2 d gerührt. Laut NMR neben $R^*_2HSi-SiH_3$ (10%) (vgl. Versuch 112) Bildung von $(R^*_2HSi-SiH_2)_2$. Nach Umkristallisation aus 4 mL Benzol erhält man 0.526 g (0.574 mmol; 83%) $(R^*_2HSi-SiH_2)_2$ als farbloses Pulver.

1,1,1,6,6,6-Hexa-tert-butyl-2,5-bis-(tri-tert-butylsilyl)-hexasilan: Farbloser Feststoff, Schmp. $228^\circ C$ (Zers.).

1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.384$ (s; 4 Si/ tBu_3), 3.323 (m⁵⁸); 2 SiH), 4.269 (m⁵⁸); 2 SiH₂).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 25.76/33.18$ (12 $CMe_3/12 CMe_3$).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -123.28$ (2 SiH; 1H -gek.: d(br.)⁵⁹); $^1J_{SiH} = 152.1$ Hz),
-75.66 (2 SiH₂; 1H -gek.: t(br.); $^1J_{SiH} = 179.4$ Hz), 37.18 (4 Si/ tBu_3).

IR (KBr): $\nu = 2156, 2053$ cm^{-1} (SiH).

MS(FD⁺): m/z = 937.8 ($M^+ + Na$; 46%), 913.9 ($M^+ - H$; 11%), 857.8 ($M^+ - tBu$; 14%), 737.6 ($M^+ + Na - tBu_3SiH$; 9%),
715.6 ($M^+ - tBu_3SiH$; 100%), 659.5 ($M^+ - C_4H_8$; 6%), 198.9 (tBu_3SiH^+ ; 37%).

EA: $C_{48}H_{114}Si_8$ (916.1): Ber. C 62.93, H 12.54%. Gef. C 62.61, H 12.47%.

Röntgenstrukturanalyse: S. Abb. 67 (Allg. Teil).

Anmerkung: Bei der Aufnahme eines EI-MS ist ein Signal $M^+ - H_2$ (24%) zu beobachten.

Versuch 116: Umsetzung von $R^*_2MeSi-SiH_2Cl$ mit Na

0.139 g (0.274 mmol) $R^*_2MeSi-SiH_2Cl$ werden mit 0.3 g Na (ca. 13 mmol) in 20 mL Heptan 2 d gerührt. Laut NMR Bildung von R^*_2MeSiH (vgl. Versuch 110), neben vielen weiteren, nicht identifizierten Substanzen.

⁵⁸) AA'BB'CC'-Spinsystem; Aufspaltung (NMR-270 MHz) zu gering, um Simulation zur Ermittlung der Kopplungskonstanten durchführen zu können.

⁵⁹) X-Teil eines XAA'BB'CC'-Spinsystems.

Versuch 117: Umsetzung von $R^*_2MeSi-SiH_2Cl$ mit $LiC_{10}H_8$

a) Methanolyse bei $-78^\circ C$: Zu 36.2 mg (71.3 μ mol) $R^*_2MeSi-SiH_2Cl$ (vgl. Versuch 128) in 5 mL THF ($-78^\circ C$) tropft man 0.144 mmol $LiC_{10}H_8$ in 1 mL THF, rührt für 10 min, gibt einen Tropfen H_2O zu und kondensiert alle flüchtigen Bestandteile im ÖV ab. Laut NMR quantitative Bildung von $R^*_2MeSi-SiH_3$ [Versuch 113].

b) Zugabe von TCNE: Zu 54.1 mg (0.101 mmol) $R^*_2MeSi-SiH_2Cl$ (vgl. Versuch 128) in 10 mL THF ($-78^\circ C$) tropft man 0.22 mmol $LiC_{10}H_8$ in 2 mL THF und anschließend 7.1 mg (55 μ mol) TCNE. Nach Erwärmen auf RT laut NMR Bildung von R^*_2MeSiH (60%) [Versuch 110], R^*H 10% und weiteren, unbekanntenen Substanzen.

3.6.2 Darstellung fluorhaltiger Disupersilylsilane

Versuch 118: Fluordisupersilylsilan R^*_2SiHF

a) Protonierung von R^*_2SiFLi : Zu 0.342 mmol R^*_2SiLiF (vgl. Versuch 159) in 5 mL THF tropft man 0.1 mL (2.47 mmol) MeOH. Nach Tausch des Lösungsmittels gegen 15 mL Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile, Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV und Umkristallisation aus 2.5 mL Aceton erhält man 0.131 g (0.293 mmol; 86%) R^*_2SiHF .

1,1,1,3,3,3-Hexa-*tert*-butyl-2-fluorsilan: Farbloser Feststoff, Schmp. $190-191^\circ C$.

1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.299$ (s; 2 Si*t*Bu₃), 6.555 (d; $^2J_{HF} = 29.8$ Hz; SiH).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 24.36/31.80$ (d; $^3J_{CF} = 1.0$ Hz; 6 CMe₃/d; $^4J_{CF} = 1.2$ Hz; 6 CMe₃).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 20.02$ (d; $^1J_{SiF} = 334.0$ Hz; 1H -gek.: d v. d; $^1J_{SiH} = 160.1$ Hz; SiHF),
20.61 (d; $^2J_{SiF} = 13.4$ Hz; 2 Si*t*Bu₃).

^{19}F -NMR (C_6D_6 , eCFCl₃ in $(CD_3)_2CO$): $\delta = -215.92$ (d; $^2J_{FH} = 29.8$ Hz; SiHF).

IR (KBr): $\nu = 2073, 2062$ cm^{-1} (SiH).

MS: $m/z = 446$ (M^+ ; 5%), 431 ($M^+ - Me$; 2%), 389 ($M^+ - tBu$; 100%), 333 ($M^+ - tBu - C_3H_6$; 6%),
347 ($M^+ - tBu - C_4H_8$; 17%), 291 ($M^+ - tBu - 2C_4H_8$; 8%), 191 ($M^+ - tBu_3Si$; 10%).

EA: $C_{24}H_{55}FSi_3$ (464.9): Ber. C 64.50, H 12.40%. Gef. C 63.92, H 12.53%.

b) Fluoridierung von R^*_2SiHBr : 0.056 g (0.11 mmol) R^*_2SiHBr (vgl. Versuch 133) werden in 5 mL Heptan mit 0.022 g (0.282 mmol) KHF_2 und 0.014 g (0.24 mmol) KF 2 Tage gerührt. Laut NMR quantitative Umsetzung zu R^*_2SiHF (vgl. a)).

Versuch 119: Difluordisupersilylsilan $R^*_2SiF_2$

Zu 2.08 g (7.32 mmol) $R^*_2SiF_3$ (vgl. Versuch 6) in 50 mL Pentan oder THF ($-78^\circ C$) tropft man 7.32 mmol R^*Na in 10 mL THF. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in 30 mL Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile (NaF) und Abkondensieren von Pentan erhält man 3.33 g (7.16 mmol; 98%) $R^*_2SiF_2$.

1,1,1,3,3,3-Hexa-*tert*-butyl-2,2-difluortrisilan: Farbloser Feststoff, Schmp. $185-186^\circ C$.

1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.294$ (s; 2 Si/ tBu_3).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 24.41/32.00$ (t; $^3J_{CF} = 1.0$ Hz; 6 CMe_3 /t; $^4J_{CF} = 1.0$ Hz; 6 CMe_3).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 16.60$ (t; $^2J_{SiF} = 15.9$ Hz; 2 Si/ tBu_3), 43.80 (t; $^1J_{SiF} = 400.4$ Hz; SiF_2).

^{19}F -NMR (C_6D_6 , $eCFCl_3$ in $(CD_3)_2CO$): $\delta = -106.76^{(60)}$ (SiF_2).

MS: $m/z = 464$ (M^+ ; 24%), 449 ($M^+ - Me$; 3%), 407 ($M^+ - tBu$; 18%), 351 ($M^+ - tBu - C_4H_8$; 3%), 246 (tBu_3SiSiF^+ ; 100%), 199 (tBu_3Si^+ ; 63%).

EA: $C_{24}H_{54}F_2Si_3$ (464.9): Ber. C 62.00, H 11.71%. Gef. C 61.25, H 11.65%.

Röntgenstrukturanalyse: S. Abb. 63 (Allg. Teil).

Versuch 120: Fluor-methyl-disupersilylsilan R^*_2MeSiF

0.086 g (0.16 mmol) $R^*_2MeSiBr$ (vgl. Versuch 135) werden mit 0.028 g (0.35 mmol) KHF_2 und 0.012 g (0.21 mmol) KF in 20 mL Heptan 36 h bei RT und 5 h bei $60^\circ C$ gerührt. Nach Abfiltrieren unlöslicher Anteile (KF/KBr), Abkondensieren flüchtiger Anteile im ÖV und Umkristallisieren aus 3 mL Aceton erhält man 0.071 g (0.15 mmol; 94%) R^*_2MeSiF .

1,1,1,3,3,3-Hexa-*tert*-butyl-2-fluor-2-methyltrisilan: Farbloser Feststoff, Schmp. $197-198^\circ C$.

1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.853$ (d; $^3J_{HF} = 6.6$ Hz; $SiFMe$), 1.303 (s; 2 Si/ tBu_3).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 11.72$ (d; $^2J_{CF} = 8.9$ Hz; $SiFMe$),

24.78/32.48 (d; $^3J_{CF} = 1.0$ Hz; 6 CMe_3 /d; $^4J_{CF} = 1.1$ Hz; 6 CMe_3).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 20.09$ (d; $^2J_{SiF} = 16.1$ Hz; 2 Si/ tBu_3), 50.13 (d; $^1J_{SiF} = 339.6$ Hz; $SiFMe$).

MS: $m/z = 460$ (M^+ ; 5%), 445 ($M^+ - Me$; 2%), 403 ($M^+ - tBu$; 100%), 347 ($M^+ - tBu - C_4H_8$; 17%), 261 ($M^+ - tBu_3Si$; 23%).

EA: $C_{25}H_{57}FSi_3$ (461.0): Ber. C 65.14, H 12.46%. Gef. C 64.03, H 12.35%.

Versuch 121: Umsetzung von R^*MeSiF_2 mit R^*Na

Zu 0.533 g (1.90 mmol) R^*MeSiF_2 (vgl. Versuch 7) in 10 mL THF ($-78^\circ C$) tropft man 1.90 mmol R^*Na in 2 mL THF. Nach Erwärmen auf RT laut NMR Bildung einer Vielzahl von unbekanntem Verbindungen, nicht jedoch R^*_2MeSiF .

Versuch 122: Umsetzung von R^*_2HSiNa mit SiF_4

Zu 0.140 g (1.35 mmol) SiF_4 in 20 mL Pentan und 10 mL THF ($-100^\circ C$) tropft man 0.506 g (1.12 mmol) R^*_2HSiNa . Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in 30 mL Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile (NaF) und Abkondensieren von Pentan erhält man 0.959 g (5.55 mmol; 85%) $R^*_2HSi-SiF_3$.

1,1,1-tri-tert-butyl-3,3,3-trifluor-2-tri-tert-butylsilyl-trisilan: Farbloser Feststoff, Schmp. 215-216°C.

1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.271$ (s; 2 Si/ tBu_3), 3.026 (q; $^3J_{HF} = 4.1$ Hz; SiH).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 25.63/32.66$ (6 $Me_3/6 Me_3$).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -148.40$ (q; $^2J_{SiF} = 7.7$ Hz; SiH; 1H -gek.: d v q; $^1J_{SiH} = 134.7$ Hz),
 -42.69 (q; $^1J_{SiF} = 376.2$ Hz; SiF_3 ; 1H -gek.: q v. d; $^2J_{SiH} = 7.4$ Hz), 44.04 (q; $^3J_{SiF} = 2.2$ Hz; 2 Si/ tBu_3).

^{19}F -NMR (C_6D_6 , eCFCl₃ in $(CD_3)_2CO$): $\delta = -497.05$ (d^{61}); $^3J_{FH} = 4.1$ Hz; SiF_3).

MS: m/z = 512 (M^+ ; 2%), 455 ($M^+ - tBu$; 100%), 427 ($M^+ - SiF_3$; 4%), 399 ($M^+ - tBu - C_4H_8$; 18%),
 313 ($M^+ - tBu_3Si$; 31%), 199 (tBu_3Si^+ ; 10%).

EA: $C_{24}H_{55}F_3Si_4$ (513.0): Ber. C 56.19, H 10.81%. Gef. C 55.23, H 10.73%.

Anmerkung: Auch bei Verwendung eines Überschusses an R^*_2HSiNa erfolgt nur die Monosubstitution (im Gegensatz zu R^*Na , vgl. Versuch 119).

⁶⁰⁾ ^{29}Si -Satelliten mit 400.4 Hz.

⁶¹⁾ ^{29}Si -Satelliten mit 376.2 Hz.

3.6.3 Darstellung chlorhaltiger Disupersilylsilane

Versuch 123: Chlordisupersilylsilan R^*_2SiHCl

Zu 83.1 mg (0.469 mmol) $GaCl_3$ in 5 mL Benzol ($5^\circ C$) tropft man 0.203 g (0.450 mmol) R^*_2SiHNa (vgl. Versuch 152) in 3 mL Benzol. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in 10 mL Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile ($GaCl_{3-x}$) und Abkondensieren von Pentan erhält man 0.176 g (0.380 mmol; 84%) R^*_2SiHCl .

1,1,1,3,3,3-Hexa-tert-butyl-2-chlortrisilan: Farbloser Feststoff, Schmp. 178-179°C.

1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.329$ (s; 2 Si/ Bu_3), 5.600 (s; SiHCl).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 25.30/32.16$ (6 $Me_3/6 CMe_3$).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -22.25$ (SiHCl; 1H -gek.: d; $J_{SiH} = 160.6$ Hz), 25.80 (2 Si/ Bu_3).

MS: m/z = 462/464 (M^+ ; 17%), 405/407 ($M^+ - Bu$; 55%), 349/351 ($M^+ - Bu - C_4H_8$; 7%),
263/265 ($M^+ - Bu_3Si$; 15%), 199 (Bu_3Si^+ ; 100%).

EA: $C_{24}H_{55}ClSi_3$ (463.4): Ber. C 62.20, H 11.96%. Gef. C 61.92, H 12.08%.

Versuch 124: Dichlordisupersilylsilan $R^*_2SiCl_2$

Zu 1.89 g (4.41 mmol) $R^*_2SiH_2$ (vgl. Versuch 109) in 10 mL CCl_4 ($0^\circ C$) tropft man 9.12 mmol Cl_2 in 50 mL CCl_4 . Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV und Umkristallisation aus 15 mL Aceton erhält man 2.06 g (4.14 mmol; 94%) $R^*_2SiCl_2$.

1,1,1,3,3,3-Hexa-tert-butyl-2,2-dichlortrisilan: Farbloser Feststoff, Schmp. 159-160°C.

1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.376$ (s; 2 Si/ Bu_3).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 26.11/32.58$ (6 $Me_3/6 CMe_3$).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 26.00$ ($SiCl_2$), 27.96 (2 Si/ Bu_3).

MS: m/z = 496/498/500 (M^+ ; 30%), 439/441/443 ($M^+ - Bu$; 100%), 383/385/387 ($M^+ - Bu - C_4H_8$; 55%),
341/343/345 ($M^+ - Bu - C_4H_8 - C_4H_8$; 39%).

EA: $C_{24}H_{54}Cl_2Si_3$ (498.0): Ber. C 57.90, H 10.93%. Gef. C 56.98, H 11.16%.

Röntgenstrukturanalyse: S. Abb. 65 (Allg. Teil).

Versuch 125: Chlor-methyl-disupersilylsilan $R^*_2MeSiCl$

0.234 g (0.528 mmol) R^*_2MeSiH (vgl. Versuch 110) und 0.147 g (0.706 mmol) PCl_5 werden in 15 mL CCl_4 5 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von einem Tropfen H_2O und ca.

0.05 g $NaHCO_3$ (Vernichtung von überschüssigem PCl_5 und Neutralisation), Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abkondensation flüchtiger Komponenten im ÖV und Umkristallisation aus 4 mL Aceton erhält man 0.237 g (0.496 mmol; 94%) $R^*_2SiMeCl$.

1,1,1,3,3,3-Hexa-tert-butyl-2-chlor-2-methyltrisilan: Farbloser Feststoff, Schmp. 180-182°C.

1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.960$ (s; SiMe), 1.333 (s; 2 Si*t*Bu₃).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 11.25$ (SiMe), 26.02/32.64 (6 *C*Me₃/6 *C*Me₃).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 14.76$ (SiCl), 24.86 (2 Si*t*Bu₃).

MS: $m/z = 476/478$ (M^+ ; 30%), 461/463 (M^+ -Me; 1%), 419/421 (M^+ -*t*Bu; 100%), 383 (M^+ -*t*Bu-HCl; 10%),
363/365 (M^+ -*t*Bu-C₄H₈; 17%), 307/309 (M^+ -*t*Bu-2C₄H₈; 8%), 277/279 (M^+ -*t*Bu₃Si; 17%).

EA: C₂₅H₅₇ClSi₃ (477.4): Ber. C 62.89, H 12.03%. Gef. C 61.66, H 11.94%.

Versuch 126: Umsetzung von $R^*_2HSi^-$ mit SiH_2Cl_2 in Toluol

a) R^*_2HSiNa : Zu ca. 80 mg einer 28%-igen Lösung von SiH_2Cl_2 in Toluol (0.22 mmol) und 10 mL THF (-78°C) tropft man 91.5 mg (0.203 mmol) R^*_2HSiNa in 5 mL THF. Laut NMR Bildung von $R^*_2SiH_2$ (vgl. Versuch 109) und $R^*_2HSi-SiH_2Cl$ (vgl. Versuch 127) im Verhältnis 7 : 1.

b) R^*_2HSiLi : Zu ca. 80 mg einer 28%-igen Lösung von SiH_2Cl_2 in Toluol (0.22 mmol) und 10 mL THF (-78°C) tropft man 79.8 mg (0.183 mmol) R^*_2HSiLi in 5 mL THF. Laut NMR ausschließliche Bildung von $R^*_2SiH_2$ (vgl. Versuch 109).

c) $(R^*_2HSi)_2Mg$: Zu ca. 160 mg einer 28%-igen Lösung von SiH_2Cl_2 in Toluol (0.44 mmol) und 10 mL THF (-78°C) tropft man 0.152 g (0.183 mmol) $(R^*_2HSi)_2Mg$ in 5 mL THF. Laut NMR ausschließliche Bildung von $R^*_2SiH_2$ (vgl. Versuch 109).

d) $(R^*_2HSi)_2Zn$: Zu ca. 160 mg einer 28%-igen Lösung von SiH_2Cl_2 in Toluol (0.44 mmol) und 10 mL THF (-78°C) tropft man 0.159 g (0.173 mmol) $(R^*_2HSi)_2Zn$ in 5 mL THF. Laut NMR Reaktion erst nach Bestrahlung mit einer UV-Lampe unter Bildung einer Vielzahl von verschiedenen, nicht identifizierten Produkten.

Versuch 127: Umsetzung von R^*_2HSiNa mit SiH_2Cl_2 in Benzol

Zu 2.63 g einer 25%-igen Lösung von SiH_2Cl_2 in Benzol (6.52 mmol) und 50 mL Pentan (-78°C) tropft man 2.40 g (5.33 mmol) R^*_2HSiNa (vgl. Versuch 152) in 30 mL THF. Laut NMR Bildung

von $R^*_2SiH_2$ (vgl. Versuch 109), $R^*_2HSi-SiH_3$ (vgl. Versuch 112), R^*_2HSiCl (vgl. Versuch 123) und $R^*_2HSi-SiH_2Cl$ (vgl. Versuch 127) im Verhältnis 10 : 1 : 1 : 8. Man tauscht das Lösungsmittel gegen 30 mL Pentan, frittet von unlöslichen Bestandteilen (NaCl) ab und kristallisiert aus 10 mL Aceton um. Man erhält 0.920 g (1.86 mmol; 35%) $R^*_2HSi-SiH_2Cl$.

1,1,1,3,3,3-Hexa-tert-butyl-2-chlorsilyl-trisilan: Farbloser, hydrolyseempfindlicher Feststoff, Schmp. 81-84°C.

1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.287$ (s; 2 Si*t*Bu₃), 3.219 (t; $^3J_{HH} = 0.8$ Hz; SiH), 5.600 (d; $^3J_{HH} = 0.8$ Hz; SiH₂Cl).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 25.53/32.73$ (6 *CMe*₃/6 *CMe*₃).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -125.01$ (SiH; 1H -gek.: t v. d; $^1J_{SiH} = 213.0$ Hz, $^2J_{SiH} = 5.7$ Hz),
-10.13 (SiH₂Cl; 1H -gek.: d v. t; $^1J_{SiH} = 149.9$ Hz, $^2J_{SiH} = 10.6$ Hz), 39.44 (2 Si*t*Bu₃).

IR (KBr): $\nu = 2186, 2073$ cm⁻¹ (SiH).

MS: m/z = 492/494 (M^+ ; 4%), 477/479 (M^+ -Me; 2%), 435/437 (M^+ -*t*Bu; 100%), 379/381 (M^+ -*t*Bu-C₄H₈; 3%),
293/295 (M^+ -*t*Bu₃Si; 2%), 237/239 (M^+ -*t*Bu₃Si-C₄H₈; 7%), 199 (*t*Bu₃Si⁺; 10%).

EA: C₂₄H₅₇ClSi₄ (493.5): Ber. C 58.41, H 11.64%. Gef. C 57.89, H 11.76%.

Versuch 128: Umsetzung von $R^*_2MeSiNa$ mit SiH_2Cl_2

Zu 4.56 g einer 28%-igen Lösung von SiH_2Cl_2 in Toluol oder Benzol (12.6 mmol) und 30 mL Pentan (im Falle von Benzol) (-78°C) tropft man 4.52 g (10.0 mmol) $R^*_2MeSiNa$ (vgl. Versuch 156) in 30 mL THF. Man tauscht das Lösungsmittel gegen 50 mL Pentan und frittet von unlöslichen Bestandteilen (NaCl) ab. Man erhält 4.49 g (8.84 mmol; 88%) $R^*_2MeSi-SiH_2Cl$.

1,1,1,3,3,3-Hexa-tert-butyl-2-methyl-2-chlorsilyl-trisilan: Farbloser, hydrolyseempfindlicher Feststoff,
Schmp. 95°C (Zers.).

1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.876$ (s; SiMe), 1.280 (s; 2 Si*t*Bu₃), 5.541 (s; SiH₂Cl).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = -0.38$ (SiMe), 26.75/33.18 (6 *CMe*₃/6 *CMe*₃).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -74.89$ (SiMe; 1H -gek.: t v. q; $^2J_{SiH} = 5.3$ Hz, $^2J_{SiH} = 10.8$ Hz),
-13.22 (SiH₂Cl; 1H -gek.: t v. q; $^1J_{SiH} = 207.7$ Hz, $^2J_{SiH} = 6.3$ Hz), 36.20 (2 Si*t*Bu₃).

IR (KBr): $\nu = 2170, 2153$ cm⁻¹ (SiH).

MS: m/z = 506/508 (M^+ ; 1%), 495/497 (M^+ -Me; 2%), 477/479 (M^+ -C₂H₅; 3%), 463/465 (M^+ -C₃H₇; 4%),
449/451 (M^+ -*t*Bu; 100%), 441 (M^+ -SiH₂Cl; 2%), 413 (M^+ -*t*Bu-HCl; 3%), 393/395 (M^+ -*t*Bu-C₄H₈; 4%),
385 (M^+ -*t*Bu-HCl-C₂H₄; 17%), 307/309 (M^+ -*t*Bu₃Si; 8%).

EA: C₂₅H₅₉ClSi₄ (493.5): Ber. C 59.16, H 11.72%. Gef. C 58.31, H 11.74%.

Versuch 129: Umsetzung von $R^*_2MeSiNa$ mit $SiCl_4$

Zu 82.3 mg (0.483 mmol) $SiCl_4$ in 10 mL THF ($-78^\circ C$) tropft man 0.117 g (0.252 mmol) $R^*_2MeSiNa$ (vgl.) in 2 mL THF. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV laut NMR ausschließliche Bildung von $R^*_2MeSiCl$ (Versuch 125) als supersilylhaltige Verbindung.

Versuch 130: Umsetzung von R^*_2SiHNa mit $PhSiCl_2H$

Zu 78.9 mg (0.445 mmol) $PhSiCl_2H$ in 10 mL THF ($-78^\circ C$) tropft man 0.183 g (0.406 mmol) R^*_2SiHNa (vgl. Versuch 152) in 5 mL THF. Nach Erwärmen auf RT – laut NMR – nur Bildung von $R^*_2SiH_2$ neben einer Vielzahl von Ph-haltigen Verbindungen.

Versuch 131: Umsetzung von $(R^*_2HSi-SiH_2)_2$ mit $2 Cl_2$

Zu 0.177 g (0.193 mmol) $(R^*_2HSi-SiH_2)_2$ (vgl. Versuch 115) in 20 mL CH_2Cl_2 ($-15^\circ C$) tropft man 0.39 mmol Cl_2 in 4 mL CCl_4 . Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile bereits in der Kälte laut NMR quantitative Bildung von $(R^*_2HSi-SiHCl)_2$.

1,1,1,6,6,6-Hexa-tert-butyl-4,5-dichlor-2,5-bis-(tri-tert-butylsilyl)-hexasilan: Farbloser Feststoff,

Schmp. $235^\circ C$ (Zers.).

1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.389, 1.406$ (s, s; 2, 2 Si-tBu₃), 3.366 (s; 2 SiH), 6.161 (s; 2 SiHCl).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 23.17$ (br.)/31.07(br.) (12 CMe₃/12 CMe₃).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -118.60$ (2 SiH; 1H -gek.: m^{62}); $^1J_{SiH} = 144.6$ Hz, $^2J_{SiH} = 19.2$ Hz, $^3J_{SiH} = 4.7$ Hz),
-2.86 (2 SiHCl; 1H -gek.: m^{62}); $^1J_{SiH} = 201.0$ Hz, $^2J_{SiH} = 16.8$ Hz, $^3J_{SiH} = 0.5$ Hz), 40.36, 43.41 (2, 2 Si-tBu₃).

MS: $m/z = 982/984$ (M^+ ; 5%), 925/927 (M^+ -tBu; 7%), 783/785 (M^+ -tBu₃Si; 22%),

725/727 (M^+ -tBu-tBu₃SiH; 26%), 690/692 (M^+ -tBu-tBu₃SiH-HCl; 17%),

549/551 (M^+ -tBu₃Si-tBu₃SiCl; 100%).

EA: $C_{48}H_{112}Cl_2Si_8$ (985.0): Ber. C 58.53, H 11.46%. Gef. C 57.97, H 11.32%.

Versuch 132: Umsetzung von $(R^*_2HSi-SiH_2)_2$ mit $4 Cl_2$

Zu 0.331 g (0.361 mmol) $(R^*_2HSi-SiH_2)_2$ (vgl. Versuch 115) in 40 mL CH_2Cl_2 ($0^\circ C$) tropft man 1.4 mmol Cl_2 in 10 mL CCl_4 . Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile und Umkristallisation aus 2 mL Benzol erhält man 0.323 g (0.306 mmol; 89%) $(R^*_2ClSi-SiHCl)_2$.

⁶²⁾ X-Teil eines XAA'BB'-Spinsystems.

1,1,1,6,6,6-Hexa-tert-butyl-2,3,4,5-tetrachlor-2,5-bis-(tri-tert-butylsilyl)-hexasilan: Farbloser Feststoff,

Schmp. 200°C (Zers.).

 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.443, 1.459$ (s; 2, 2 Si*t*Bu₃), 6.490 (s; 2 SiHCl). **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (C_6D_6 , iTMS): $\delta = (27.32, 27.71)/(33.39, 33.61)$ (6, 6 CMe₃/6, 6 CMe₃). **$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR** (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -18.12$ (2 SiHCl; 1H -gek.: d v. d; $^1J_{SiH} = 200.3$ Hz, $^2J_{SiH} = 15.6$ Hz),3.23 (2 SiCl; 1H -gek.: d; $^2J_{SiH} = 14.0$ Hz), 40.79, 42.38 (2, 2 Si*t*Bu₃).**MS:** $m/z = 1050/1052/1054$ (M^+ ; 2%), 993/995/997 ($M^+ - tBu$; 10%), 853/855/857 ($M^+ - tBu_3Si$; 6%),797/799/801 ($M^+ - tBu - tBu_3SiH$; 30%), 761/763/765 ($M^+ - tBu - tBu_3SiH - HCl$; 23%),617/619/621 ($M^+ - tBu_3Si - tBu_3SiCl$; 62%), 199 (tBu_3Si^+ ; 100%).**EA:** $C_{48}H_{110}Cl_4Si_8$ (1073.9): Ber. C 54.70, H 10.52%. Gef. C 53.98, H 10.59%.**Anmerkungen:** 1) Eine Umsetzung mit weiterem Chlor führt nicht zu einer Weiterchlorierung, vielmehr beginnt die vollständige Zersetzung, wobei neben R^*Cl eine Vielzahl nicht identifizierter Verbindungen entsteht.2) Die Umsetzung von $(R^*_2HSi-SiH_2)_2$ mit NCS führt nicht zu $(R^*_2ClSi-SiHCl)_2$, sondern zu einer Vielzahl von Verbindungen, von denen nur R^*Cl identifiziert werden konnte.**3.6.4 Darstellung bromhaltiger Disupersilylsilane****Versuch 133: Bromdisupersilylsilan R^*_2SiHBr** **a) Protonierung von $R^*_2SiBrLi$:** Zu 9.87 mmol einer Suspension von $R^*_2SiBrLi$ (vgl. Versuch 161) in 100 mL Pentan, 50 mL Et₂O und 150 mL THF (-130°C) tropft man 0.5 mL MeOH (12.4 mmol). Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in 50 mL Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile (LiOMe, LiBr), Abkondensieren von Pentan und Umkristallisation aus 15 mL Aceton erhält man 4.57 g (9.00 mmol; 91%) R^*_2SiHBr .**2-Brom-1,1,1,3,3,3-hexa-tert-butyltrisilan:** Farbloser Feststoff, Schmp. 202-203°C. **1H -NMR** (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.348$ (s; 2 Si*t*Bu₃), 4.863 (s; SiHBr). **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 25.77/32.44$ (6 CMe₃/6 CMe₃). **$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR** (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -36.25$ (SiHBr; 1H -gek.: d; $^1J_{SiH} = 160.1$ Hz), 26.01 (2 Si*t*Bu₃).**MS:** $m/z = 506/508$ (M^+ ; 30%), 463/465 ($M^+ - C_3H_7$; 7%), 449/451 ($M^+ - tBu$; 100%), 407/409 ($M^+ - tBu - C_3H_6$; 17%),395/397 ($M^+ - tBu - C_4H_8$; 6%), 307/309 ($M^+ - tBu_3Si$; 17%), 199 (tBu_3Si^+ ; 97%).

EA: $C_{24}H_{55}BrSi_3$ (507.9): Ber. C 56.76, H 10.92%. Gef. C 56.50, H 11.18%.

Anmerkung: Bei der Methanolzugabe ist genau der Zeitpunkt abzuwarten, bis auch ausgeflocktes Lithiumnaphthalenid vollständig abreagiert hat. Zum allgemeinen Wohlbefinden bzw. zur Beruhigung der Nerven und somit auch zur Ausbeuterverbesserung bei diesem insgesamt schwierigen und etwas längerwierigem Ansatz empfiehlt sich abends die orale Einnahme von gekühlter Hopfenkaltschale^[209].

b) Bromierung von $R^*_2SiH_2$: 1) Zu 16 mg (0.037 mmol) $R^*_2SiH_2$ (vgl. Versuch 109) in 25 mL CH_2Cl_2 ($-17^\circ C$) kondensiert man innerhalb von 5 h 6 mg (0.04 mmol) Br_2 in 5 mL CH_2Cl_2 . Laut NMR Bildung von $R^*_2SiBr_2$ [Versuch 134] (57%), R^*_2SiHBr (vgl. unter a)) (23%), $R^*_2SiH_2$ [Versuch 109] (20%).

2) Zu 0.017 g (0.04 mmol) $R^*_2SiH_2$ in 25 mL CH_2Cl_2 ($-100^\circ C$) tropft man 6 mg (0.04 mmol) Br_2 in 5 mL CH_2Cl_2 und taut über Nacht auf. Laut NMR Bildung von $R^*_2SiBr_2$ [Versuch 134] (19%), R^*_2SiHBr (vgl. unter a)) (26%), $R^*_2SiH_2$ [Versuch 109] (55%).

Versuch 134: Dibromdisupersilylsilan $R^*_2SiBr_2$

Zu 4.03 g (9.40 mmol) $R^*_2SiH_2$ (vgl. Versuch 109) in 20 mL Pentan oder CH_2Cl_2 ($0^\circ C$) tropft man 3.09 g (19.4 mmol) Br_2 . Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV und Umkristallisation aus 40 mL Aceton erhält man 5.34 g (9.10 mmol; 97%) $R^*_2SiBr_2$.

1,1,1,3,3,3-Hexa-tert-butyl-2,2-dibromtrisilan: Farbloser Feststoff, Schmp. 245-246°C.

1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.411$ (s; 2 Si/ tBu_3).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 26.03/32.25$ (6 $Me_3/6 CMe_3$).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 25.92$ ($SiBr_2$), 29.86 (2 Si/ tBu_3).

MS: $m/z = 584/586/588$ (M^+ ; 7%), 527/529/531 ($M^+ - tBu$; 33%), 305/307 ($M^+ - tBu_3Si-HBr$; 37%),

249/251 ($M^+ - tBu_3Si-HBr - C_4H_8$; 15%), 199 (tBu_3Si^+ ; 100%).

EA: $C_{24}H_{54}Br_2Si_3$ (585.8): Ber. C 49.13, H 9.28%. Gef. C 48.34, H 9.35%.

Versuch 135: Brom-methyl-disupersilylsilan $R^*_2MeSiBr$

Zu 0.893 g (2.02 mmol) R^*_2MeSiH (vgl. Versuch 110) in 10 mL Pentan ($-5^\circ C$) tropft man 0.325 g (2.03 mmol) Br_2 . Nach Abkondensation aller flüchtigen Komponenten im ÖV und Umkristallisation aus 10 mL Aceton erhält man 1.01 g (1.93 mmol; 96%) $R^*_2SiMeBr$.

2-Brom-1,1,1,3,3,3-hexa-*tert*-butyl-2-methyltrisilan: Farbloser Feststoff, Schmp. 190°C (Zers.).

1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.113$ (s; SiMe), 1.356 (s; 2 Si*t*Bu₃).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 10.16$ (SiMe), 26.66/32.95 (6 CMe₃/6 CMe₃).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 12.20$ (SiBr; 1H -gek.: q; $^2J_{SiH} = 11.4$ Hz), 24.90 (2 Si*t*Bu₃).

MS: m/z = 520/522 (M^+ ; 27%), 505/507 (M^+ -Me; 2%), 477/479 (M^+ -C₃H₇; 7%), 463/465 (M^+ -*t*Bu; 100%),
407/409 (M^+ -*t*Bu-C₄H₉; 10%), 383 (M^+ -*t*Bu-HBr; 10%), 321/323 (M^+ -*t*Bu₃Si; 9%),
241 (M^+ -*t*Bu₃Si-HBr; 28%), 199 (M^+ -*t*Bu₃Si-HBr-C₃H₇/*t*Bu₃Si⁺; 76%).

EA: C₂₅H₅₇BrSi₃ (521.9): Ber. C 57.54, H 11.01%. Gef. C 56.79, H 10.94%.

Anmerkung: Bei Br₂-Überschuß bzw. höheren Reaktionstemperaturen besteht die Gefahr der Abspaltung von R*Br unter Bildung von R*MeSiBr₂ (vgl. Versuch 136).

Versuch 136: Umsetzung von R*₂MeSiBr mit Br₂

Zu 0.188 (0.360 mmol) R*₂MeSiBr (vgl. Versuch 135) in 10 mL CH₂Cl₂ tropft man 60.4 mg (0.378 mmol) Br₂. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile laut NMR Bildung von R*Br und R*MeSiBr₂ [Versuch 21].

Versuch 137: Umsetzung von R*₂SiBr₂ mit MeLi

Zu 0.106 g (0.181 mmol) R*₂SiBr₂ (vgl. Versuch 134) in 10 mL THF (-78°C) tropft man 0.12 mL einer 1.6 M Lösung von MeLi in Et₂O (0.19 mmol). Nach Erwärmen auf RT laut NMR Bildung von R*Br neben einer Vielzahl von unbekanntem Verbindungen.

Anmerkung: Ein ähnliches Resultat erhält man bei der Umsetzung mit *tert*-Butyllithium bzw. Phenyllithium.

Versuch 138: Umsetzung von R*₂MeSi-SiH₃ mit 3 Br₂

Zu 0.284 g (0.600 mmol) R*₂MeSi-SiH₃ in 20 mL CH₂Cl₂ (0°C) tropft man 0.288 g (1.80 mmol) Br₂ und rührt 5 min. Nach Abkondensieren alle flüchtigen Bestandteile im ÖV erhält man ein Gemisch aus nicht-, mono- und dihalogenierten Verbindungen des Typs R*₂MeSi-SiH_{3-n}Br_n im ungefähren Verhältnis 1 : 2 : 1. Die Charakterisierung erfolgte aus dem Gemisch.

1) 1-Brom-3,3,3-tri-*tert*-butyl-2-methyl-2-(tri-*tert*-butylsilyl)-trisilan: Farbloser Feststoff, M_r = 552.0.

1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.959$ (SiMe), 1.344 (s; 2 Si*t*Bu₃), 5.143 (s; SiH₂Br).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.42$ (SiMe), 26.95/30.95 (6 CMe₃/6 CMe₃).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -41.57$ (SiMe), -22.13 (SiH₂Br; 1H -gek.: t v. q; $^1J_{SiH} = 207.3$ Hz, $^3J_{SiH} = 6.8$ Hz), 36.39 (2 Si/Bu₃).

2) 1,1-Dibrom-3,3,3-tri-tert-butyl-2-methyl-2-(tri-tert-butylsilyl)-trisilan: Farbloser Feststoff, $M_r = 665.3$.

1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.006$ (SiMe), 1.363 (s; 2 Si/Bu₃), 6.601 (s; SiHBr₂).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.59$ (SiMe), 27.33/32.73 (6 CMe₃/6 CMe₃).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -35.68$ (SiMe), 4.83 (SiHBr₂; 1H -gek.: d v. q; $^1J_{SiH} = 238.7$ Hz, $^3J_{SiH} = 9.5$ Hz), 41.49 (2 Si/Bu₃).

MS: $m/z = 429$ ($M^+ - C_3H_7$; 24%), 415 ($M^+ - tBu$; 100%), 371 ($M^+ - tBu - C_3H_6 - H_2$; 21%), 359 ($M^+ - tBu - C_4H_8$; 14%), 273 ($M^+ - tBu_3Si$; 12%).

Anmerkungen: 1) Eine Bromierung in Pentan (um Chloreintragungen zu vermeiden) führt zu vermehrter Zersetzung und zu Nebenprodukten.

2) Der Versuch einer weiteren Halogenierung durch höhere Temperaturen bzw. eine längere Reaktionszeit führt zu vollständiger Zersetzung.

Versuch 139: Umsetzung von $(R^*_2HSi-SiH_2)_2$ mit 2 Br₂

Zu 0.396 g (0.432 mmol) $(R^*_2HSi-SiH_2)_2$ (vgl. Versuch 115) in 150 mL CH₂Cl₂ (0°C) tropft man 0.143 g (0.895 mmol) Br₂ in 2 mL CH₂Cl₂. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile und Umkristallisation aus 2 mL Benzol erhält man 0.398 g (0.371 mmol; 86%) $(R^*_2HSi-SiHBr)_2$.

3,4-Dibrom-1,1,1,6,6,6-hexa-tert-butyl-2,5-bis-(tri-tert-butylsilyl)-hexasilan: Farbloser Feststoff,

Schmp. 210°C (Zers.).

1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.388$, 1.412 (s; 2, 2 Si/Bu₃), 3.664 (m; 2 SiH), 5.693 (m; 2 SiHBr).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = (25.83, 26.62)/(33.24, 33.50)$ (6, 6 CMe₃/6, 6 CMe₃).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -117.16$ (2 SiH; 1H -gek.: m⁶³); $^1J_{SiH} = 145.3$ Hz, $^2J_{SiH} = 10.4$ Hz, $^3J_{SiH} = 4.6$ Hz, $^4J_{SiH} = 1.4$ Hz), -13.31 (2 SiHBr; 1H -gek.: m⁶³); $^1J_{SiH} = 199.9$ Hz, $^2J_{SiH} = 15.3$ Hz, $^3J_{SiH} = 1.3$ Hz), 40.92, 43.64 (2, 2 Si/Bu₃).

MS: $m/z = 1070/1072/1074$ (M^+ ; 1%), 1013/1015/1017 ($M^+ - tBu$; 6%), 871/873/875 ($M^+ - tBu_3Si$; 2%),

829/831/833 ($M^+ - tBu_3Si - C_3H_6$; 3%), 815/817/819 ($M^+ - tBu - tBu_3SiH$; 24%),

⁶³) X-Teil eines XAA'BB'-Spinsystems.

759/761/763 ($M^+ - tBu - tBu_3SiH - C_4H_8$; 5%), 673/675/677 ($M^+ - tBu_3Si - tBu_3SiH$; 36%),

617/619/621 ($M^+ - tBu_3Si - tBu_3SiH - C_4H_8$; 46%), 593/595 ($M^+ - tBu_3Si - tBu_3SiH - HBr$; 80%).

EA: $C_{48}H_{112}Br_2Si_8$ (1073.9): Ber. C 53.68, H 10.51%. Gef. C 52.98, H 10.44%.

Röntgenstrukturanalyse: S. Abb. 69 (Allg. Teil).

Anmerkung: Die Umsetzung von $(R^*_2HSi-SiH_2)_2$ mit NBS führt nicht zu $(R^*_2HSi-SiHBr)_2$, sondern zu einer Vielzahl von Verbindungen, von denen nur R^*Br identifiziert werden konnte.

Versuch 140: Umsetzung von $(R^*_2HSi-SiHBr)_2$ mit $2 Br_2$

Zu 0.132 g (0.123 mmol) $(R^*_2HSi-SiHBr)_2$ (vgl. Versuch 139) in 40 mL CH_2Cl_2 ($0^\circ C$) tropft man 0.040 g (0.250 mmol) Br_2 in 2 mL CH_2Cl_2 . Eine Entfärbung tritt erst nach 2 h ein. Laut NMR keine Bildung von höher bromierten Stufen, vielmehr zeigt sich die Bildung einer Vielzahl von nicht identifizierten Verbindungen, die auf eine Zersetzung hindeuten (u.a. R^*Br).

3.6.5 Darstellung iodhaltiger Disupersilylsilane

Versuch 141: Iod-disupersilylsilan R^*_2SiHI und Diiod-disupersilylsilan $R^*_2SiI_2$

0.096 g (0.22 mmol) $R^*_2SiH_2$ (vgl. Versuch 109) werden mit 0.214 g (0.844 mmol) I_2 in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr in 0.5 mL CD_2Cl_2 5 h auf $65^\circ C$ erwärmt. Laut NMR Bildung von R^*_2SiHI . Nach weiterem Erwärmen zeigt sich, noch bevor das Edukt vollständig verbraucht ist, die Bildung von $R^*_2SiI_2$, das dann seinerseits wieder in $R^*I^{[197]}$ und R^*SiI_3 [Versuch 26] zerfällt.

1) 1,1,1,3,3,3-Hexa-tert-butyl-2-iod-trisilan (R^*_2SiHI): Farbloser Feststoff, $M_r = 554.9$.

1H -NMR (CD_2Cl_2 , iTMS): $\delta = 1.345$ (s; 2 Si/ tBu_3), 3.571 (s; SiH).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , iTMS): $\delta = 26.22/32.53$ (6 $CMe_3/6 CMe_3$).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , eTMS): $\delta = -73.67$ (SiHI; 1H -gek.: d; $^1J_{SiH} = 156.8$ Hz), 26.54 (2 Si/ tBu_3).

2) 1,1,1,3,3,3-Hexa-tert-butyl-2,2-diiodtrisilan ($R^*_2SiI_2$): Farbloser Feststoff, $M_r = 680.8$.

1H -NMR (CD_2Cl_2 , iTMS): $\delta = 1.455$ (s; 2 Si/ tBu_3).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , iTMS): $\delta = 27.04/31.14$ (6 $CMe_3/6 CMe_3$).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , eTMS): $\delta =$ n. b. (SiI_2), 34.61 (2 Si/ tBu_3).

3.6.6 Darstellung gemischt halogenhaltiger Disupersilylsilane

Versuch 142: Umsetzung von $R^*_2MeSi-SiH_2Cl$ mit 2 Br_2

Zu 0.855 g (1.69 mmol) $R^*_2MeSi-SiH_2Cl$ (vgl. Versuch 128) in 15 mL CCl_4 ($0^\circ C$) tropft man 0.538 g (3.37 mmol) Br_2 . Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile und Umkristallisation des Rückstands aus 5 mL Heptan ($-25^\circ C$) erhält man 0.654 g (1.03 mmol; 61%) $R^*_2MeSi-SiBrCl_2$ und $R^*_2MeSi-SiBr_2Cl$ als Gemisch im ungefähren Verhältnis 3 : 2 in Form eines farblosen Feststoffs. Die Charakterisierung erfolgte aus dem Gemisch.

1) 1,1-Dibrom-3,3,3-tri-*tert*-butyl-1-chlor-2-methyl-2-(tri-*tert*-butylsilyl)-trisilan: Farbloser Feststoff, $M_r = 665.3$.

1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.016$ (s; SiMe), 1.327 (s; 2 Si*t*Bu₃).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 4.30$ (SiMe), 27.77/34.15 (6 *C*Me₃/6 *C*Me₃).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -19.33$ (SiBr₂Cl; 1H -gek.: q; $^3J_{SiH} = 5.6$ Hz), 19.97 (SiMe; 1H -gek.: q; $^2J_{SiH} = 11.0$ Hz), 53.87 (2 Si*t*Bu₃).

MS (DEI⁺): m/z = 605/607/609 ($M^+ - tBu$; 24%), 549/551/553 ($M^+ - tBu - C_4H_8$; 11%),
507/509/511 ($M^+ - tBu - C_3H_6 - C_4H_8$; 13%), 427/429/431 ($M^+ - tBu_3Si - HCl$; 23%),
383/385/387⁶⁴⁾ ($M^+ - tBu_3Si - HBr$; 100%).

MS (CEI⁺): m/z = 662/664/666 (M^+ ; 14%), 647/649/651 ($M^+ - Me$; 13%), 627/629/631 ($M^+ - Cl$; 19%),
605/607/609 ($M^+ - tBu$; 7%), 469⁶⁴⁾ ($(tBu_3Si)_2MeSi - Si^+$; 100%).

2) 1-Brom-3,3,3-tri-*tert*-butyl-1,2-dichlor-2-methyl-2-(tri-*tert*-butylsilyl)-trisilan: Farbloser Feststoff, $M_r = 620.9$.

1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.010$ (s; SiMe), 1.320 (s; 2 Si*t*Bu₃).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 3.39$ (SiMe), 27.68/34.05 (6 *C*Me₃/6 *C*Me₃).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -25.62$ (SiBrCl₂; 1H -gek.: q; $^3J_{SiH} = 5.7$ Hz), 12.66 (SiMe; 1H -gek.: q; $^2J_{SiH} = 11.5$ Hz), 52.76 (2 Si*t*Bu₃).

MS (DEI⁺): m/z = 583/585/587 ($M^+ - Cl$; 4%), 561/563/565 ($M^+ - tBu$; 73%), 525/527/529 ($M^+ - tBu - HCl$; 21%),
483/485/487 ($M^+ - tBu - C_3H_6 - HCl$; 17%), 383/385/387⁶⁴⁾ ($M^+ - tBu_3Si - HBr$; 100%).

MS (CEI⁺): m/z = 618/620/622 (M^+ ; 9%), 583/585/587 ($M^+ - Cl$; 35%), 561/563/565 ($M^+ - tBu$; 34%),
539/541/543 ($M^+ - Br$; 88%), 469⁶⁴⁾ ($(tBu_3Si)_2MeSi - Si^+$; 100%).

Anmerkung: Führt man die Reaktion in anderen Lösungsmitteln wie etwa CH_2Cl_2 oder Pentan durch, so kommt es noch vor vollständiger Halogenierung zur Zersetzung dieser Verbindungen.

⁶⁴⁾ Peak kann von beiden Molekülen stammen ($R^*_2MeSi-SiBr_2Cl$ und $R^*_2MeSi-SiBrCl_2$)

Versuch 143: Umsetzung von $(R^*_2HSi-SiHBr)_2$ mit $2 Cl_2$

Zu 0.178 g (0.166 mmol) $(R^*_2HSi-SiHBr)_2$ (vgl. Versuch 139) in 30 mL CCl_4 ($0^\circ C$) tropft man 0.35 mmol Cl_2 in 1 mL CCl_4 und rührt 30 min. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile und Umkristallisation aus 1.5 mL Benzol erhält man 43.6 mg (38.2 μ mol; 23%) $(R^*_2SiCl-SiHBr)_2$.

4,5-Dibrom-1,1,1,6,6,6-hexa-tert-butyl-2,3-dichlor-2,5-bis-(tri-tert-butylsilyl)-hexasilan: Farbloser Feststoff, Schmp. $160^\circ C$ (Zers.).

1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.458, 1.464$ (s; 2, 2 Si*t*Bu₃), 6.007 (s; 2 SiHBr).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = (27.44, 27.83)/(33.55, 33.63)$ (6, 6 CMe₃/6, 6 CMe₃).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -25.72$ (2 SiHBr; 1H -gek.: d v. d; $^1J_{SiH} = 198.7$ Hz, $^2J_{SiH} = 14.1$ Hz), 4.01 (2 SiCl; 1H -gek.: d; $^2J_{SiH} = 14.1$ Hz), 40.78, 43.49 (2, 2 Si*t*Bu₃).

MS: $m/z = 1138/1140/1142/1144$ (M^+ ; 1%), 1081/1083/1085/1087 ($M^+ - tBu$; 3%), 939/941/943/945 ($M^+ - tBu_3Si$; 10%), 705/707/709 ($M^+ - tBu_3Si - tBu_3SiCl$; 76%).

EA: $C_{48}H_{110}Br_2Cl_2Si_8$ (1142.8): Ber. C 50.45, H 9.70%. Gef. C 49.48, H 9.77%.

Anmerkungen: 1) Eine kürzere Reaktionszeit bzw. tiefere Temperaturen führen zu einem Gemisch an Verbindungen unterschiedlicher Halogenierungsgrade. Die geringe Ausbeute ist auf eine bereits massive Zersetzung der Verbindung bei diesen Reaktionsbedingungen zurückzuführen.

2) Eine Umsetzung mit zwei weiteren Äquivalenten Chlor führt nicht zu einer Halogenierung der beiden verbleibenden Wasserstoffe, sondern vielmehr zur vollständigen Zersetzung der Verbindung (Hauptsignal im 1H -NMR: R^*Cl).

3.6.7 Darstellung sauerstoffhaltiger Dispersilylsilane

Versuch 144: Dispersilyltriflatsilan $R^*_2SiH(OTf)$

Zu 0.108 g (0.252 mmol) $R^*_2SiH_2$ (vgl. Versuch 109) in 5 mL Benzol gibt man 38.3 mg (0.255 mmol) CF_3SO_2OH und rührt für 2 h (H_2 -Entwicklung!). Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile im ÖV erhält man 0.142 g (0.246 mmol; 98%) $R^*_2SiH(OTf)$.

1,1,1,3,3,3-Hexa-tert-butyl-2-triflattrisilan: Farbloser, hydrolyseempfindlicher Feststoff, $M_r = 577.0$.

1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.265$ (s; 2 Si*t*Bu₃), 6.672 (s; SiH(OTf)).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 25.30/32.36$ (6 CMe₃/6 CMe₃), 119.11 (q; $^1J_{CF} = 319.5$ Hz; CF₃).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 25.44$ (SiH(OTf); 1H -gek.: d; $^1J_{SiH} = 165.9$ Hz), 32.58 (2 Si*t*Bu₃).

^{19}F -NMR (C_6D_6 , $eCFCl_3$ in $(CD_3)_2CO$): $\delta = -73.93$ (CF_3).

Versuch 145: Disupersilylditriflatsilan $R^*_2Si(OTf)_2$

Zu 0.133 g (0.310 mmol) $R^*_2SiH_2$ (vgl. Versuch 109) in 5 mL Benzol gibt man 95.6 mg (0.637 mmol) CF_3SO_2OH und rührt für 6 h ($30^\circ C$) (H_2 -Entwicklung!). Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile im ÖV erhält man 0.221 g (0.305 mmol; 98%) $R^*_2Si(OTf)_2$.

1,1,1,3,3,3-Hexa-tert-butyl-2,2-ditriflattrisilan: Farbloser, hydrolyseempfindlicher Feststoff, $M_r = 725.1$.

1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.273$ (s; 2 Si/ tBu_3).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 25.33/32.45$ (6 $CMe_3/6 CMe_3$), 119.19 (q; $^1J_{CF} = 318.8$ Hz; CF_3).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 27.65$ (Si(OTf) $_2$), 32.81 (2 Si/ tBu_3).

^{19}F -NMR (C_6D_6 , $eCFCl_3$ in $(CD_3)_2CO$): $\delta = -74.41$ (CF_3).

Versuch 146: Disupersilylmethyltriflatsilan $R^*_2MeSi(OTf)$

Zu 59.5 mg (0.134 mmol) R^*_2MeSiH (vgl. Versuch 110) in 0.5 mL Benzol gibt man 19.5 mg (0.130 mmol) CF_3SO_2OH , worauf sofort Gasentwicklung eintritt (H_2). Laut NMR quantitative Bildung einer neuen Verbindung. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile im ÖV erhält man 76.7 mg (0.130 mmol; 97%) $R^*_2MeSi(OTf)$ als farbloser Feststoff.

1,1,1,3,3,3-Hexa-tert-butyl-2-methyl-2-triflat-trisilan: Farbloser Feststoff, $M_r = 591.1$.

1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.273$ (s; 2 Si/ tBu_3), 1.441 (s; SiMe).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 11.89$ (SiMe), 26.18/32.68 (6 $CMe_3/6 CMe_3$), 119.06 (q; $^1J_{CF} = 319.8$ Hz; CF_3).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 29.49$ (2 Si/ tBu_3), 63.30 (SiMe(OTf)); 1H -gek.: q; $^2J_{SiH} = 4.6$ Hz).

Anmerkung: Die Verbindung zerfällt bei RT in Lösung mit einer Halbwertszeit von ca. 24 h neben $R^*OTf^{[200]}$ in eine Vielzahl, bisher unbekannter Verbindungen.

Versuch 147: Disupersilylsilanol $R^*_2SiH(OH)$

Zu 0.114 g (0.469 mmol) $R^*_2SiH(OTf)$ (vgl. Versuch 144) in 0.5 mL Benzol gibt man einen Tropfen H_2O . Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV erhält man 84.3 mg (0.189 mmol; 96%) $R^*_2SiH(OH)$.

1,1,1,3,3,3-Hexa-tert-butyl-trisilan-2-ol: Farbloser Feststoff, $M_r = 445.0$.

1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.301$ (s; 2 Si/ tBu_3), 6.173 (s; SiH), n. b. (OH).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 24.67/32.29$ (6 $OMe_3/6 CMe_3$).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -9.93$ (SiH(OH)); 1H -gek.: d; $^1J_{SiH} = 153.5$ Hz, 18.65 (2 Si*t*Bu₃).

MS: $m/z = 443$ ($M^+ - H$; 12%), 429 ($M^+ - Me$; 6%), 401 ($M^+ - C_3H_7$; 52%), 387 ($M^+ - tBu$; 100%), 331 ($M^+ - tBu - C_4H_8$; 20%).

Versuch 148: Disupersilylsilandiol $R^*_2Si(OH)_2$

Zu 0.187 g (0.258 mmol) $R^*_2Si(OTf)_2$ (vgl. Versuch 145) in 0.5 mL Benzol gibt man einen Tropfen H_2O . Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV erhält man 0.114 g (0.247 mmol; 96%) $R^*_2Si(OH)_2$.

1,1,1,3,3,3-Hexa-*tert*-butyl-2-trisilan-2,2-diol: Farbloser Feststoff, $M_r = 461.0$.

1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.308$ (s; 2 Si*t*Bu₃), n. b. (OH).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 24.47/32.51$ (6 $OMe_3/6 CMe_3$).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 22.35$ (Si(OH)₂), 18.75 (2 Si*t*Bu₃).

MS: $m/z = 442$ ($M^+ - H_2O$; 33%), 417 ($M^+ - C_3H_7$; 25%), 403 ($M^+ - tBu$; 100%), 385 ($M^+ - H_2O - tBu$; 53%).

Versuch 149: Umsetzung von $R^*_2HSi-SiH_2Cl$ mit H_2O

Zu einer Probe von 15.6 mg (31.6 μ mol) $R^*_2HSi-SiH_2Cl$ (vgl. Versuch 127) gibt man 0.01 mL H_2O . Nach Abkondensieren flüchtiger Bestandteile erhält man 13.9 mg (14.9 μ mol; 94%) ($R^*_2HSi-SiH_2$)₂O.

Bis-(1,1,1,3,3,3-Hexa-*tert*-butyl-trisilyl)-siloxan: Farbloser Feststoff, Schmp. 210°C (Zers.).

1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.335$ (s; 4 Si*t*Bu₃), 2.986 (s; 2 SiH), 5.753 (s; 2 SiH₂).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 25.57/32.99$ (12 $OMe_3/12 CMe_3$).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -131.11$ (2 SiH; 1H -gek.: t v. d; $^1J_{SiH} = 145.6$ Hz, $^2J_{SiH} = 12.9$ Hz),
-7.67 (2 SiH₂; 1H -gek.: d v. t; $^1J_{SiH} = 200.1$ Hz, $^2J_{SiH} = 4.0$ Hz), 37.93 (4 Si*t*Bu₃).

MS: $m/z = 930$ (M^+ ; 2%), 873 ($M^+ - tBu$; 100%), 731 ($M^+ - tBu_3Si$; 68%), 503 ($M^+ - (tBu_3Si)_2SiH$; 26%).

EA: $C_{48}H_{114}OSi_8$ (932.1): Ber. C 61.85, H 12.33%. Gef. C 61.65, H 12.26%.

3.7 Alkalimetalldisupersilylsilanide MSiXR*₂

3.7.1 Alkalimetalldisupersilylsilanide MSiXR*₂ (M = Li, Na, K; X = H, Me, Ph)

Versuch 150: Disupersilylsilyllithium R*₂HSiLi

0.207 g (0.408 mmol) R*₂SiHBr (vgl. Versuch 133) werden mit 17.6 mg (2.54 mmol) Li in 10 mL THF 3 d gerührt. Nach Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile (LiBr) aus 20 mL Pentan, Einengen der Lösung auf 1 mL, Abdekantieren der Restlösung und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im ÖV erhält man 0.160 g (0.276 mmol; 68%) R*₂HSiLi • 2 THF.

1,1,1,3,3,3-Hexa-*tert*-butyl-lithiumtrisilanid-Tetrahydrofuran(1/2): Rotbrauner (THF-Addukt), hyd.- und ox.-empfindlicher Feststoff, Schmp. 90°C (Zers.)⁶⁵.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = n. b. (SiH), 1.512 (s; 2 Si*t*Bu₃), 1.422/3.627 (2 -CH₂-CH₂-O-/2 -CH₂-CH₂-O-);
([D₈]-THF, iTMS): δ = 0.661 (s; SiH), 1.209 (s; 2 Si*t*Bu₃).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 25.16/33.45 (6 CMe₃/6 CMe₃), 25.48/68.50 (2 -CH₂-CH₂-O-/2 -CH₂-CH₂-O-);
([D₈]-THF, iTMS): δ = 24.92/33.13 (6 CMe₃/6 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -172.07 (SiHLi; ¹H-gek.: d; ¹J_{SiH} = 105.6 Hz), 33.51 (2 Si*t*Bu₃);
([D₈]-THF, eTMS): δ = -175.49 (SiHLi; ¹H-gek.: d; ¹J_{SiH} = 94.6 Hz), 35.54 (2 Si*t*Bu₃).

Anmerkungen: 1) Gibt man zur Lösung einen Tropfen H₂O oder MeOH, so erhält man neben Bildung von NaOH/MeONa quantitativ R*₂SiH₂ [Versuch 109].

2) Die beiden gebundenen THF-Moleküle lassen sich im Gegensatz zum Benzoladdukt selbst im HV nicht entfernen (vgl. R*Na • 2 THF).

Versuch 151: Umsetzung von R*₂HSiBr mit R*Na

Zu 0.075 g (0.15 mmol) R*₂SiHBr (vgl. Versuch 133) gibt man 0.16 mmol R*Na in 1 mL THF, entfernt alle flüchtigen Bestandteile im ÖV und nimmt den Rest in 0.5 mL C₆D₆ auf. Laut NMR neben Bildung von R*Br quantitative Umsetzung zu R*₂SiHNa • 2 THF (vgl. Versuch 152).

R*₂HSiNa • 2 THF:

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.685 (s; SiH), 1.531 (s; 2 Si*t*Bu₃), 1.285/3.312 (2 -CH₂-CH₂-O-/2 -CH₂-CH₂-O-).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 25.30/33.51 (6 CMe₃/6 CMe₃), 25.40/68.16 (2 -CH₂-CH₂-O-/2 -CH₂-CH₂-O-).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -174.33⁶⁶ (SiHNa; ¹H-gek.: d; ¹J_{SiH} = 106.7 Hz), 34.23 (2 Si*t*Bu₃).

⁶⁵) THF-Addukt.

⁶⁶) Die ²⁹Si-Verschiebungen zeigen konzentrationsabhängige Schwankungen.

Versuch 152: Disupersilylsilylnatrium R*₂HSiNa

a) In THF: 0.382 g (0.752 mmol) R*₂SiHBr (vgl. Versuch 133) werden mit ca. 1 g (ca. 43 mmol) Na in 10 mL THF umgesetzt. Laut NMR nach 5 h quantitative Umsetzung zu R*₂SiHNa • 2 THF.

b) In Benzol: 0.141 g (0.278 mmol) R*₂SiHBr (vgl. Versuch 133) werden mit ca. 1 g (ca. 43 mmol) Na in 10 mL Benzol umgesetzt. Laut NMR nach 10 h quantitative Umsetzung zu R*₂SiHNa • 2 C₆H₆.

c) In Heptan: 6.32 g (12.4 mmol) R*₂SiHBr (vgl. Versuch 133) werden mit ca. 2.3 g (ca. 100 mmol) Na in 30 mL Heptan umgesetzt. Laut NMR ist nach 24 h kein Edukt mehr vorhanden. Nach Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile, deren Eluierung mit insgesamt 100 mL Benzol und Abkondensieren des LSM erhält man 5.19 g (11.5 mmol; 93%) farbloses R*₂HSiNa.

1,1,1,3,3,3-Hexa-tert-butyl-natriumtrisilanid: oranger (THF-Addukt) / gelber (Benzol-Addukt) /

farbloser (donorfrei), hyd.- und ox.-empfindlicher Feststoff, Schmp. 80°C (Zers.)⁶⁷⁾; M_r = 451.0.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = n. b. (s; SiH), 1.581 (s; 2 Si/Bu₃).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 25.09/33.28 (br.; 6 Me₃/br.: 6 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -174.18⁶⁸⁾ (SiHNa; ¹H-gek.: d; ¹J_{SiH} = 99.7 Hz), 34.38 (2 Si/Bu₃).

(THF, eTMS): δ = -173.86⁶⁸⁾ (SiHNa), 35.17 (2 Si/Bu₃).

(Heptan, eTMS): δ = -243.53⁶⁹⁾ (SiHNa), 28.44 (2 Si/Bu₃).

Anmerkungen: 1) Gibt man zur Lösung einen Tropfen H₂O oder MeOH, so erhält man neben Bildung von NaOH/MeONa quantitativ R*₂SiH₂ [Versuch 109].

2) Von Toluol wird R*₂SiHNa selbst bei -130°C spontan zu R*₂SiH₂ protoniert.

3) Die donorhaltigen Silanide sind gegenüber Hydrolyse empfindlicher als die donorfreen, dafür aber nicht pyrophor.

4) Die Löslichkeit nimmt vom THF- über das Benzol-Addukt zum praktisch unlöslichen donorfreen Silanid ab.

5) Benzol, als schlechter Donor, läßt sich bei 15 Pa gut abziehen, was man an der Entfärbung der Substanz leicht sehen kann. THF (2 Moleküle pro Silanid) ist zu gut gebunden, um es im HV

⁶⁷⁾ Addukte.

⁶⁸⁾ Die ²⁹Si-Verschiebungen zeigen konzentrationsabhängige Schwankungen.

⁶⁹⁾ Silanid praktisch unlöslich, so daß auch nach 4-tägigem Pulsen kein gutes Signal-/Rauschverhältnis.

vollständig entfernen zu können (vgl. R*Na). Gibt man zum farblosen, donorfreien Silanid Benzol, so ist bei leichter Erwärmung Gelbverfärbung, bei THF-Zugabe unter stärkerer Erwärmung Rotbraunverfärbung festzustellen.

Versuch 153: Disupersilylsilylkalium R*₂HSiK

0.248 g (0.488 mmol) R*₂SiHBr (vgl. Versuch 133) werden mit ca. 0.5 g (ca. 13 mmol) K in 10 mL Benzol 12 h umgesetzt. Nach Tausch des Lösungsmittels gegen 10 mL Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile, deren Extraktion mit insgesamt 15 mL Benzol und Abkondensation flüchtiger Komponenten im ÖV erhält man 0.172 g (0.368 mmol; 75%) R*₂SiHK.

1,1,1,3,3,3-Hexa-*tert*-butyl-kaliumtrisilanid: Oranger (Benzol), brauner (THF), hyd.- und ox.-empfindlicher Feststoff, Schmp. 70°C (Zers.)⁷⁰⁾.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.050 (s; SiH), 1.497 (s; 2 Si*t*Bu₃); ([D₈]-THF, iTMS): δ = n. b. (s; SiH), 1.540 (s; 2 Si*t*Bu₃).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 25.40/33.62 (br.; 6 CMe₃/br.; 6 CMe₃);

([D₈]-THF, iTMS): δ = 25.68/33.62 (6 CMe₃/br.; 6 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -171.62 (br.: SiHK; ¹H-gek.: d; ¹J_{SiH} = 92.5 Hz), 34.93 (br.; 2 Si*t*Bu₃);

([D₈]-THF, eTMS): δ = -171.17 (SiHK; ¹H-gek.: d; ¹J_{SiH} = 92.0 Hz), 35.09 (br.; 2 Si*t*Bu₃).

Röntgenstrukturanalyse: S. Abb. 73 (Allg. Teil).

Anmerkung: Gibt man zu einer Lösung von R*₂SiHK einen Tropfen H₂O oder MeOH, so erhält man neben Bildung von NaOH/MeONa quantitativ R*₂SiH₂ [Versuch 109].

Versuch 154: Methyldisupersilylsyllithium R*₂MeSiLi

0.344 g (0.659 mmol) R*₂MeSiBr (vgl. Versuch 135) werden mit ca. 0.120 g (ca. 17 mmol) Li in 20 mL Heptan 3 d gerührt. Laut NMR quantitative Bildung von R*₂MeSiLi. Nach Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile erhält man 0.284 g (0.633 mmol; 96%).

1,1,1,3,3,3-Hexa-*tert*-butyl-2-methyl-lithiumtrisilanid: Farbloser (Heptan) / oranger (Benzol), rotbrauner (THF), hyd.- und ox.-empfindlicher Feststoff, M_r = 448.9.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.119 (s; SiMe), 1.446 (s(br.); 2 Si*t*Bu₃).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.48 (SiMe), 26.26/33.97 (6 CMe₃/6 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -49.29 (SiMeNa; ¹H-gek.: q; ²J_{SiH} = 4.0 Hz), 27.62 (2 Si*t*Bu₃).

⁷⁰⁾ Benzol-Addukt.

Anmerkungen: 1) Gibt man zur Lösung einen Tropfen H₂O oder MeOH, so erhält man quantitativ R*₂MeSiH [Versuch 110].

2) Benzol als Donor läßt sich im ÖV unter Entfärbung leicht abkondensieren, nicht jedoch THF.

Versuch 155: Umsetzung von R*₂MeSiBr mit R*Na

Zu 66.5 mg (0.127 mmol) R*₂MeSiBr (vgl. Versuch 135) gibt man 0.130 mmol R*Na in 1 mL THF, entfernt alle flüchtigen Bestandteile im ÖV und nimmt den Rest in 0.5 mL C₆D₆ auf. Laut NMR neben Bildung von R*Br quantitative Umsetzung zu R*₂MeSiNa • THF (vgl. Versuch 156).

R*₂MeSiNa • THF:

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.025 (s; SiMe), 1.523 (s; 2 Si*t*Bu₃), 1.286/3.334 (2 -CH₂-CH₂-O-/2 -CH₂-CH₂-O-).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.34 (SiMe), 25.30/33.95 (6 CMe₃/6 CMe₃), 26.46/67.86 (2 -CH₂-CH₂-O-/2 -CH₂-CH₂-O-).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -35.08⁷¹⁾ (SiMeNa; ¹H-gek.: q; ²J_{SiH} = 4.2 Hz), 35.45 (2 Si*t*Bu₃).

Versuch 156: Methyldisupersilylsilylnatrium R*₂MeSiNa

a) In THF: 0.863 g (1.65 mmol) R*₂MeSiBr (vgl. Versuch 135) werden mit ca. 1 g (ca. 43 mmol) Na in 10 mL THF umgesetzt. Laut NMR nach 5 h quantitative Umsetzung zu R*₂SiMeNa.

b) In Benzol: 0.049 g (0.093 mmol) R*₂MeSiBr (vgl. Versuch 135) werden mit ca. 1 g (ca. 43 mmol) Na in 10 mL Benzol umgesetzt. Laut NMR nach 24 h quantitative Umsetzung zu R*₂MeSiNa.

c) In Heptan: 4.67 g (8.95 mmol) R*₂MeSiBr (vgl. Versuch 135) werden mit ca. 1.8 g (ca. 80 mmol) Na in 35 mL Heptan umgesetzt. Laut NMR nach 48 h kein Edukt mehr vorhanden. Nach Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile und deren Eluierung mit Benzol erhält man 3.72 g (8.01 mmol; 89%) R*₂MeSiNa.

1,1,1,3,3,3-Hexa-*tert*-butyl-2-methyl-natriumtrisilanid: Oranger (THF-Addukt) / roter (Benzol-Addukt) / gelbgrüner (donorfrei), hyd.- und ox.-empfindlicher Feststoff, Schmp. 60°C (Zers.)⁷²⁾; M_r = 465.0.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.930 (s; SiMe), 1.454 (s; 2 Si*t*Bu₃).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.44 (SiMe), 26.19/33.74 (6 CMe₃/6 CMe₃).

⁷¹⁾ Die ²⁹Si-Verschiebungen zeigen konzentrationsabhängige Schwankungen.

⁷²⁾ Donorfrei.

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -37.42⁽⁶⁸⁾ (SiMeNa; ¹H-gek.: q; ²J_{SiH} = 4.0 Hz), 28.94 (2 Si/Bu₃).

Anmerkungen: 1) Gibt man zur Lösung einen Tropfen H₂O oder MeOH, so erhält man quantitativ R*₂MeSiH [Versuch 110].

2) Toluol protoniert R*₂MeSiNa, jedoch bei niedrigeren Temperaturen deutlich langsamer.

3) Die donorhaltigen Silanide sind gegenüber Hydrolyse empfindlicher als das donorfrem; diese ist allerdings im Gegensatz zu den donorhaltigen pyrophor.

4) Die Löslichkeit nimmt vom THF- über das Benzol-Addukt zum schwerlöslichen donorfrem Silanid ab.

5) Benzol als schlechter Donor läßt sich bei 15 Pa gut abziehen, was man an der Gelbfärbung der Substanz leicht sehen kann. THF ist zu gut gebunden, um es im HV vollständig entfernen zu können (vgl. R*Na, es verbleiben 2 THF pro Silanid). Gibt man zum grüngelben, donorfrem Silanid Benzol, so ist bei leichter Erwärmung Orangeverfärbung, bei THF-Zugabe unter stärkerer Erwärmung Rotverfärbung festzustellen.

Versuch 157: Methyldisupersilylsilylkalium R*₂MeSiK

2.24 g (4.28 mmol) R*₂MeSiBr (vgl. Versuch 135) werden mit ca. 1.0 g (ca. 26 mmol) K in 20 mL Heptan 24 h umgesetzt. Nach Abfiltrieren unlöslicher Anteile, deren Extraktion mit insgesamt 40 mL Benzol und Abkondensation flüchtiger Komponenten im ÖV erhält man 1.72 g (3.57 mmol; 83%) R*₂MeSiK.

1,1,1,3,3,3-Hexa-*tert*-butyl-2-methyl-kaliumtrisilanid: Zitronengelber (donorfrem) / rotoranger (Benzol-Addukt) / roter (THF-Addukt) Feststoff, Schmp. ab 60°C (Zers.).

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.925. (s; SiMe), 1.490 (s; 2 Si/Bu₃).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.37 (SiMe), 26.54/33.86 (br.; 6 CMe₃/br.; 6 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -19.47 (SiMeK; ¹H-gek.: q; ²J_{SiH} = 7.5 Hz), 30.38 (2 Si/Bu₃).

Röntgenstrukturanalyse: S. Abb. 75 (Allg. Teil).

Anmerkungen: 1) Gibt man zu einer Lösung von R*₂MeSiK einen Tropfen H₂O oder MeOH, so erhält man quantitativ R*₂MeSiH [Versuch 110].

2) Benzol als Donor, nicht jedoch THF läßt sich im ÖV unter Farbaufhellung leicht abkondensieren.

Versuch 158: Phenylidisupersilylsilylnatrium R*₂PhSiNa

Zu 0.838 mmol R*Na in 2 mL THF (-78°C) tropft man 0.130 g (0.381 mmol) R*PhSiHCl (vgl. Versuch 14) in 25 mL THF (-78°C). Nach Ersatz des Lösungsmittels gegen 20 mL Pentan und Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile erhält man – laut NMR – praktisch quantitativ R*₂PhSiNa als THF-Addukt, neben unverbrauchtem R*Na.

1,1,1,3,3,3-Hexa-*tert*-butyl-2-phenyl-natriumtrisilanid • THF: Leuchtend roter, hyd.- und ox.-empfindlicher Feststoff,
M_r = 527.0.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.414 (s; Si/Bu₃), 3.380/1.284 (m/m; 2 -CH₂-CH₂-O-/2 -CH₂-CH₂-O-),
6.95-7.39/7.63-8.05 (m/m; p-, o-/m-H v. Ph).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 26.62/33.99 (6 CMe₃/6 CMe₃), 25.50/68.04 (2 -CH₂-CH₂-O-/2 -CH₂-CH₂-O-),
125.3/(126.1, 127.1)⁷³/(138.9, 140.7)⁷³/151.2 (p-/m-/o-/i-C v. Ph).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -20.90 (SiPh), 29.39 (Si/Bu₃).

Anmerkung: Gibt man zu einer Lösung von R*₂PhSiNa einen Tropfen H₂O oder MeOH, so erhält man quantitativ R*₂PhSiH (vgl. Versuch 111).

3.7.2 Darstellung der Silylenoide R*₂SiXLi (X = F, Cl, Br)

Versuch 159: Fluor-disupersilylsilyllithium R*₂SiFLi

5.5 mg (0.79 mmol) Li, 0.185 g (0.398 mmol) R*₂SiF₂ (vgl. Versuch 119) und 0.3 mg (2 μmol) Naphthalin werden in 5 mL THF 5 min. gerührt. Laut NMR quantitative Bildung von R*₂SiFLi. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV, Abfiltrieren unlöslicher aus 5 mL Pentan verbleibt R*₂SiFLi (THF-Addukt) als roter, in Alkanen, Benzol und THF löslicher, sich bei RT langsam zersetzender, oxidations- und hydrolyseempfindlicher Feststoff.

1,1,1,3,3,3-Hexa-*tert*-butyl-2-fluor-2-lithiumtrisilanid: Roter, oxidations u. hydrolyseempfindlicher,
thermolabiler⁷⁴ Feststoff, M_r = 452.9.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.222 (s; 2 Si/Bu₃).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 26.08/33.74 (6 CMe₃/6 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = n. b. (SiFLi), 24.90 (d; ²J_{SiF} = 19.4 Hz; 2 Si/Bu₃).

⁷³) Signalaufspaltung wegen Rotationshemmung.

⁷⁴) Vgl. Versuch 109.

¹⁹F-NMR (C₆D₆, eCFCl₃ in (CD₃)₂CO): δ = -203.8 (br.; SiLiF).

Anmerkung: R*₂SiFLi reagiert nicht mit Et₃SiH, jedoch mit MeOH (vgl. Versuch 118).

Versuch 160: Umsetzung von R*₂SiCl₂ mit LiC₁₀H₈

Zu 0.114 g (0.229 mmol) R*₂SiCl₂ (vgl. Versuch 124) in 10 mL THF (-78°C) werden 0.23 mmol LiC₁₀H₈ in 3 mL THF getropft. Nach Erwärmen auf RT laut NMR Bildung von -SiR*H-Si*t*Bu₂-CMe₂-CH₂- [Versuch 181] und R*₂SiH₂ [Versuch 109] im Verhältnis 6 : 1.

Versuch 161: Brom-disupersilylsilyllithium R*₂SiBrLi

Zu einer Suspension von 6.08 g (10.4 mmol) R*₂SiBr₂ (vgl. Versuch 134) in 100 mL Pentan und 50 mL Et₂O (-130°C) tropft man 20.7 mmol Lithiumnaphthalenid in 180 mL THF. Das rotbraune Silanid, das praktisch quantitativ entsteht, liegt bei diesen Temperaturen als Suspension vor, ist bei -130°C metastabil und kann weiter umgesetzt werden (vgl. Versuch 133).

Versuch 162: Umsetzung von R*₂SiBr₂ mit Reduktionsmitteln

a) Li: 0.159 g (0.271 mmol) R*₂SiBr₂ (vgl. Versuch 134) werden mit 0.030 (4.32 mmol) Li in 5 mL THF gerührt. Laut NMR Bildung von -SiR*H-Si*t*Bu₂-CMe₂-CH₂- [Versuch 181] und R*₂SiH₂ [Versuch 109] im Verhältnis 6 : 1.

b) Na: 0.154/0.118/0.162/0.122/0.107 g (0.262/0.201/0.276/0.208/0.182 mmol) R*₂SiBr₂ (vgl. Versuch 134) werden jeweils mit ca. 0.2 (ca. 9 mmol) Na in 5/3/0.6/5/5 mL THF/Et₃SiH/C₆D₆/Mesitylen/*cis*-Buten⁷⁵⁾ 12 h gerührt. Laut NMR in allen fünf Fällen Bildung von -SiR*H-Si*t*Bu₂-CMe₂-CH₂- [Versuch 181] und R*₂SiH₂ [Versuch 109] im Verhältnis 6 : 1.

c) R*Na: Zu 0.181 (0.308 mmol) R*₂SiBr₂ (vgl. Versuch 134) in 10 mL THF (-78°C) tropft man 0.308 mmol R*Na in 1 mL THF. Nach Erwärmen auf RT laut NMR Bildung von -SiR*H-Si*t*Bu₂-CMe₂-CH₂- [Versuch 181] und R*₂SiH₂ [Versuch 109] im Verhältnis 6 : 1.

⁷⁵⁾ Reaktion bei -10°C.

3.7.3 Darstellung und Reaktivität der Silanide (R*₂HSi)₂M (M = Mg, Zn, Cd, Hg)

Versuch 163: Bis-(dispersilsilyl)-magnesium (R*₂HSi)₂Mg

a) Umsetzung von R*₂HSiNa mit MgBr₂ • 4 THF: Zu 0.233 g (0.517 mmol) R*₂HSiNa (vgl. Versuch 152) in 20 mL Benzol und 10 mL Pentan (0°C) tropft man 0.244 g (0.521 mmol) MgBr₂ • 4 THF in 10 mL THF. Nach Tausch des Lösungsmittels gegen 40 mL Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile (NaBr) und Abkondensieren von Pentan erhält man 0.221 g (0.251 mmol; 97%) (R*₂HSi)₂Mg.

Bis-(1,1,1,3,3,3-Hexa-*tert*-butyl-trisilyl)-magnesium: Farbloser Feststoff⁷⁶⁾, Schmp. ab 90°C (Zers.), M_r = 880.2.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.460 (s; 4 Si/Bu₃), 1.825 (s; 2 SiH).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 24.18/31.75 (12 CMe₃/12 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -162.70 (2 SiH; ¹H-gek.: d; ¹J_{SiH} = 116.7 Hz), 35.88 (4 Si/Bu₃).

Anmerkung: Gibt man zu einer Probe von (R*₂HSi)₂Mg einen Tropfen H₂O oder MeOH, so erhält man quantitativ R*₂SiH₂ [Versuch 109].

b) Umsetzung von R*₂HSiBr mit Mg: 0.122 g (0.240 mmol) R*₂HSiBr (vgl. Versuch 133) werden 2 Wochen mit 0.438 g (18.0 mmol) Mg-Spänen in 10 mL THF gerührt. Laut NMR quantitative Bildung von (R*₂HSi)₂Mg (s.o.).

Versuch 164: Bis-(dispersilsilyl)-zink (R*₂HSi)₂Zn

Zu 0.768 g (1.70 mmol) R*₂HSiNa (vgl. Versuch 152) in 10 mL Benzol und 5 mL Pentan (0°C) tropft man 0.241 g (1.77 mmol) ZnCl₂ in 10 mL THF, wobei eine leichte Graufärbung zu beobachten ist (Abscheidung von elementarem Zink). Nach Tausch des Lösungsmittels gegen 40 mL Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile (NaBr) und Abkondensieren von Pentan erhält man 0.741 g (0.804 mmol; 97%) (R*₂HSi)₂Zn.

Bis-(1,1,1,3,3,3-Hexa-*tert*-butyl-trisilyl)-zink: Farbloser Feststoff, Schmp. 232-233, M_r = 921.3.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.368 (s; 4 Si/Bu₃), 2.631 (s; 2 SiH).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = (25.04, 24.95)/(37.32, 39.32) (6, 6 CMe₃/6, 6 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -142.02 (2 SiH; ¹H-gek.: d; ¹J_{SiH} = 133.5 Hz), 37.32, 39.32 (2, 2 Si/Bu₃).

IR (KBr): ν = 2193 cm⁻¹ (SiH).

⁷⁶⁾ Als Benzoladdukt rosafarben.

MS: $m/z^{77} = 918/920/922$ (M^+ ; 6%), $861/863/865$ ($M^+ - tBu$; 62%), $805/807/809$ ($M^+ - tBu - C_4H_8$; 11%),
 $719/721/723$ ($M^+ - tBu_3Si$; 100%), $663/665/667$ ($M^+ - tBu_3Si - C_4H_8$; 8%).

Röntgenstrukturanalyse: S. Abb. 77 (Allg. Teil).

Anmerkungen: 1) Setzt man eine in Benzol gelöste Probe von $(R^*_2HSi)_2Zn$ der Laboratmosphäre aus, so ist selbst nach 3 d weder Oxidation noch Hydrolyse festzustellen.

2) Setzt man $(R^*_2HSi)_2Zn$ über längere Zeit einer UV-Quelle aus, so scheidet sich elementares Zink ab, wobei eine Vielzahl von nicht identifizierten Verbindungen entsteht.

Versuch 165: Bis-(disupersilylsilyl)-cadmium $(R^*_2HSi)_2Cd$

Zu 0.453 g (1.01 mmol) R^*_2HSiNa (vgl. Versuch 152) in 10 mL THF ($-5^\circ C$) tropft man 0.184 g (0.50 mmol) CdI_2 in 5 mL THF, wobei eine leichte Graufärbung (Cd-Abscheidung) zu beobachten ist. Nach Tausch des Lösungsmittels gegen 20 mL Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile (NaI), Abdampfen von Pentan und Umkristallisation aus 7 mL Toluol ($-25^\circ C$) erhält man 0.419 g (0.433 mmol; 86%) $(R^*_2HSi)_2Cd$.

Bis-(1,1,1,3,3,3-Hexa-*tert*-butyl-trisilyl)-cadmium: Farbloser, lichtempfindlicher Feststoff,

Schmp. $> 205^\circ C$ (Zers.), $M_r = 968.3$.

1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.381, 1.372$ (s, s; 2, 2 Si tBu_3), 2.700 (s; 2 SiH).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = (33.39)/(25.07, 25.05)$ (12 $CMe_3/6, 6 CMe_3$).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -133.49$ (2 SiH; 1H -gek.: d; $^1J_{SiH} = 136.2$ Hz), 38.69, 37.69 (2, 2 Si tBu_3).

IR (KBr): $\nu = 2023$ cm^{-1} (SiH).

MS: $m/z^{78} = 968$ (M^+ ; 7%), 911 ($M^+ - tBu$; 47%), 855 ($M^+ - tBu - C_4H_8$; 7%), 799 ($M^+ - tBu - 2C_4H_8$; 4%),
 769 ($M^+ - tBu_3Si$; 100%), 713 ($M^+ - tBu_3Si - C_4H_8$; 18%).

Röntgenstrukturanalyse: S. Abb. 79 (Allg. Teil).

⁷⁷⁾ Zn-Isotopenmuster bei allen Peaks.

⁷⁸⁾ Cd-Isotopenmuster bei allen Peaks.

Versuch 166: Bis-(dispersilylsilyl)-quecksilber (R*₂HSi)₂Hg

Zu 0.619 g (1.37 mmol) R*₂HSiNa (vgl. Versuch 152) in 5 mL THF und 5 mL Pentan (0°C) tropft man 0.186 g (0.686 mmol) HgCl₂ in 5 mL THF (-5°C), wobei eine leichte Graufärbung (Hg-Abscheidung) auftritt. Nach Tausch des Lösungsmittels gegen 25 mL Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile (NaCl) und Einengen des Pentans auf 5 mL erhält man 0.593 g (0.561 mmol; 82%) (R*₂HSi)₂Hg.

Bis-(1,1,1,3,3,3-Hexa-*tert*-butyl-trisilyl)-quecksilber: Farbloser, leicht lichtempfindlicher Feststoff,

Schmp. >252°C (Zers.), M_r = 1056.5.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.367, 1.375 (s, s; 2, 2 Si*t*Bu₃), 3.674 (s; 2 SiH).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = (25.18, 25.21)/(33.17, 33.18) (6, 6 CMe₃/6, 6 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -76.58 (2 SiH; ¹H-gek.: d; ¹J_{SiH} = 141.1 Hz), 43.98, 44.85 (2, 2 Si*t*Bu₃).

IR (KBr): ν = 2034 cm⁻¹ (SiH).

MS: m/z⁷⁹⁾ = 1056 (M⁺; 4%), 999 (M⁺-*t*Bu; 39%), 943 (M⁺-*t*Bu-C₄H₈; 5%), 857 (M⁺-*t*Bu₃Si; 100%),
801 (M⁺-*t*Bu₃Si-C₄H₈; 3%).

Röntgenstrukturanalyse: S. Abb. 81 (Allg. Teil).

Versuch 167: Umsetzung von R*₂MeSiNa mit ZnCl₂

Zu 34.6 mg (0.254 mmol) ZnCl₂ in 5 mL THF (-78°C) tropft man 0.229 g (0.493 mmol) R*₂MeSiNa (vgl. Versuch 156) in 2 mL THF. Laut NMR Bildung von R*₂MeSiH (20%), R*H (20%) und einer Vielzahl von unbekanntem Verbindungen. Ein Signal δ(¹H) = 1.356 (10%) könnte der Verbindung (R*₂MeSi)₂Zn zuzuordnen sein.

⁷⁹⁾ Hg-Isotopenmuster bei allen Peaks.

3.7.4 Reaktivität der Silanide R*₂XSiM (X = H, Me; M = Na, K)

Versuch 168: Umsetzung von R*₂HSiNa mit Si₂Cl₆

Zu 0.119 g (0.443 mmol) Si₂Cl₆ in 5 mL THF (-78°C) tropft man 0.131 g (0.290 mmol) R*₂HSiNa (vgl. Versuch 152) in 5 mL THF. Nach Erwärmen auf RT laut ¹H-NMR nur Bildung von R*₂HSiCl (vgl. Versuch 123).

Versuch 169: Umsetzung von R*₂HSiNa mit SnCl₂

Zu 57.3 mg (0.302 mmol) SnCl₂ in 5 mL THF (-78°C) tropft man 0.129 g (0.286 mmol) R*₂HSiNa (vgl. Versuch 152) in 5 mL THF. Ab ca. -60°C Abscheidung von elementarem Zinn aus der braunen Lösung. Nach Erwärmen auf RT laut ¹H-NMR nur Bildung von R*₂HSiCl (vgl. Versuch 123).

Versuch 170: Umsetzung von R*₂MeSiK mit P₄

Zu 13.3 mg (0.107 mmol) P₄ in 10 mL THF (-78°C) tropft man 0.103 g (0.215 mmol) KSiMeR*₂ (Versuch 157) in 5 mL THF. Nach Erwärmen auf RT und Austausch des Lösungsmittels gegen 0.5 mL [d₈]-THF laut NMR Bildung des Dikaliumtetraphosphendiids neben anderen nicht identifizierten, anionischen Phosphorclustern.

Dikalium-1,4-bis-(bis-(tri-*tert*-butylsilyl)silyl)-tetraphosphen-(2)-diid: Roter, hydrolyse- und oxidationsempfindlicher Feststoff, M_r = 1086.1.

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, eH₃PO₄): δ = -6.1/406.6 (m/m⁸⁰); ¹J_{P1P2} = -504.78 Hz, ¹J_{P1P3/P2P4} = -451.70 Hz,
²J_{P1P4/P2P3} = -30.83 Hz, ³J_{P3P4} = 118.20 Hz; P3, P4 / P1, P2).

Anmerkungen: 1) Aufgrund der Schwerlöslichkeit und der vielen Kopplungen, wurde auf ¹H-, ¹³C- bzw. ²⁹Si-NMR-Spektren verzichtet.

2) Die Zuordnung der Signale erfolgt analog der von Na₂P₄R*₂ [158].

3) Kopplungskonstanten ¹J_{PP} wurden als negativ, ²J_{PP} als positiv angenommen [208].

⁸⁰) AA'XX'-Spinsystem.

3.8 Silylene R*XSi

3.8.1 Darstellung und Nachweis der Silylene R*RSi (R = H, Hal, Me, Ph)

Versuch 171: Thermolyse von R*₂SiH₂ in Anwesenheit von Butadien

34.2 mg (74.2 μmol) R*₂SiH₂ (vgl. Versuch 109) werden mit 0.5 mmol Butadien in 0.5 mL C₆D₆ 6 d auf 170°C erwärmt. Laut NMR Bildung des [1+4]-Cycloaddukts (neben Butadienpolymeren).

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.147 (s; Si/Bu₃), 1.748 (m⁸¹); CHH), 4.186 (t v. t; ³J_{HH} = 6.6 Hz, ³J_{HH} = 5.1 Hz; SiH), 5.754 (m⁸²); =CH).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 16.23 (CH₂), 23.28/31.28 (3 CMe₃/3 CMe₃), 132.05 (=CH).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -30.20 (SiH; ¹H-gek.: d v. m; ¹J_{SiH} = 169.7 Hz), 6.73 (Si/Bu₃).

MS: m/z = 281 (M⁺-H; 58%), 225 (M⁺-tBu; 21%), 169 (M⁺-tBu-C₄H₈; 11%), 115 (M⁺-tBu-C₄H₈-C₄H₆; 100%).

Anmerkung: Führt man die Thermolyse in Anwesenheit von Butadien und Et₃SiH durch, so kommt es zur Bildung beider Abfangprodukte.

Versuch 172: Thermolyse von R*₂SiH₂ in Anwesenheit von S₈

0.119 g (0.261 mmol) R*₂SiH₂ (vgl. Versuch 109) werden mit 0.013 g (50.7 μmol) S₈ in 0.5 mL C₆D₆ in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr 3 d auf 140°C erwärmt. Laut NMR ausschließliche Bildung von R*SH^[210].

Versuch 173: Thermolyse von R*₂SiH₂ in Anwesenheit von N₂O

0.010 g (0.261 mmol) R*₂SiH₂ (vgl. Versuch 109) werden mit 0.12 mmol N₂O in 0.5 mL C₆D₆ in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr 3 d auf 140°C erwärmt. Laut NMR Bildung einer Vielzahl von Verbindungen (δ(¹H) = 1.2-1.4, δ(²⁹Si) = 0-17).

⁸¹) 2 Signale (A, B), mit jeweils AA'BB'MXX'-Spinsystem.

⁸²) X-Teil eines AA'BB'MXX'-Spinsystems.

Versuch 174: Thermolyse von R*₂SiH₂ in Et₃SiH

0.129 mg (0.301 mmol) R*₂SiH₂ (vgl. Versuch 109) werden mit 0.4 mL (2.52 mmol) Et₃SiH 30 d auf 170°C erhitzt. Nach Abziehen aller flüchtigen Komponenten im ÖV und Sublimation bei 110°C (HV) erhält man 86.1 mg (0.249 mmol; 83%) R*(SiEt₃)SiH₂.

1,1,1-Tri-*tert*-butyl-3,3,3-triethyltrisilan: Farbloses Öl, Sdp. 110°C (HV).

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.803 (q; ³J_{HH} = 7.9 Hz; Si(CH₂CH₃)₃), 1.054 (t; ³J_{HH} = 7.9 Hz; Si(CH₂CH₃)₃),
1.190 (s; Si*t*Bu₃), 3.017 (s; SiH₂).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 5.76/8.07 (3 CH₂CH₃/3 CH₂CH₃), 22.93/31.20 (3 CMe₃/3 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -121.14 (SiH₂; ¹H-gek.: t; ¹J_{SiH} = 159.5 Hz), -1.63 (SiEt₃; ¹H-gek.: m), 20.82 (Si*t*Bu₃).

IR (KBr): ν = 2150 cm⁻¹ (SiH).

MS: m/z = 344 (M⁺; 1%), 315 (M⁺-Et; 2%), 287 (M⁺-*t*Bu; 100%), 259 (M⁺-*t*Bu-C₂H₄; 3%), 245 (M⁺-*t*Bu-C₃H₆; 6%),
231 (M⁺-*t*Bu-C₄H₈; 18%), 203 (M⁺-*t*Bu-2C₃H₆; 7%), 189 (M⁺-*t*Bu-C₄H₈-C₃H₆; 11%),
145 (M⁺-*t*Bu₃Si; 14%).

EA: C₁₈H₄₄Si₃ (344.8): Ber. C 62.70, H 12.86%. Gef. C 61.89, H 12.77%.

Versuch 175: Thermolyse von R*₂MeSiH in Et₃SiH

0.148 mg (0.334 mmol) R*₂MeSiH (vgl. Versuch 110) werden mit 0.4 mL (2.52 mmol) Et₃SiH 20 d auf 160°C erhitzt. Nach Abziehen aller flüchtigen Komponenten im ÖV und Sublimation bei 110°C (HV) erhält man 96.0 mg (0.268 mmol; 80%) R*(SiEt₃)MeSiH.

1,1,1-Tri-*tert*-butyl-3,3,3-triethyl-2-methyltrisilan: Farbloses Öl, Sdp. 110°C (HV).

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.407 (d; ³J_{HH} = 5.5 Hz; SiMe), 0.807 (q; ³J_{HH} = 7.8 Hz; Si(CH₂CH₃)₃),
1.064 (t; ³J_{HH} = 7.8 Hz; Si(CH₂CH₃)₃), 1.196 (s; Si*t*Bu₃), 3.636 (q; ³J_{HH} = 5.5 Hz; SiH).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = -6.74 (SiMe), (5.15/8.49 (3 CH₂CH₃/3 CH₂CH₃), 23.69/31.68 (3 CMe₃/3 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -82.06 (SiH₂; ¹H-gek.: d v. m; ¹J_{SiH} = 156.0 Hz), -2.41 (SiEt₃; ¹H-gek.: m),
16.99 (Si*t*Bu₃).

IR (KBr): ν = 2142, 2054 cm⁻¹ (SiH).

MS: m/z = 385 (M⁺; 2%), 343 (M⁺-Me; 1%), 329 (M⁺-Et; 2%), 301 (M⁺-*t*Bu; 100%), 245 (M⁺-*t*Bu-C₄H₈; 17%),
245 (M⁺-*t*Bu-C₄H₈; 18%), 159 (M⁺-*t*Bu-2C₄H₈; 12%).

EA: C₁₉H₄₆Si₃ (358.8): Ber. C 63.60, H 12.92%. Gef. C 62.91, H 12.74%.

Versuch 176: Thermolyse von R*₂PhSiH in Et₃SiH

58.3 mg (0.115 mmol) R*₂PhSiH (vgl. Versuch 111) werden mit 0.4 mL (2.52 mmol) Et₃SiH 10 d auf 160°C erhitzt. Laut NMR quantitative Bildung von R*Ph(SiEt₃)SiH [Versuch 177].

Versuch 177: Umsetzung von R*PhSiHCl mit NaR* in Et₃SiH

Zu 0.138 g (0.41 mmol) R*PhSiHCl (vgl. Versuch 14) in 1 mL (6.30 mmol) Et₃SiH werden 0.41 mmol NaR* • 2 THF in 1 mL (6.3 mmol) Et₃SiH getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R*PhSiH(SiEt₃) neben R*H. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in 10 mL Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile und Abkondensieren von Pentan liefert die Sublimation des Rückstands bei 80°C/HV 0.143 g (0.34 mmol; 84%) Phenylsupersilyltriethylsilylsilan R*Ph(SiEt₃)SiH.

1,1,1-Tri-*tert*-butyl-3,3,3-triethyl-2-phenyltrisilan: Farbloses Öl, Sdp: 80°C (HV).

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.733 (m; 3CH₂CH₃), 0.955 (t; ³J_{HH} = 7.6 Hz; 3CH₂CH₃), 1.185 (s; Si*t*Bu₃), 4.223 (br.; SiH), 7.09-7.12/7.67-7.69 (m/m; m-H/o-, p-H v. Ph).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 5.48/8.54 (3 CH₂CH₃/3 CH₂CH₃), 24.03/31.88 (3 CMe₃/3 CMe₃), 128.0/128.2/137.2/137.6 (m-/p-/o-/i-C v. Ph).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -67.55 (SiH; ¹H-gek.: d v. m; ¹J_{SiH} = 158.6 Hz), -3.96 (SiEt₃; ¹H-gek.: d v. m; ²J_{SiH} = 13.3 Hz), 17.95 (Si*t*Bu₃).

IR (KBr): ν = 2066 cm⁻¹ (SiH).

MS: m/z = 420 (M⁺; 4%), 405 (M⁺-Me; 1%), 391 (M⁺-Et; 4%), 363 (M⁺-Si*t*Bu₃; 100%), 343 (M⁺-Ph; 7%).

EA: C₂₄H₄₈Si₃ (420.9): Ber. C 68.49, H 11.49%. Gef. C 67.88, H 11.56%.

Anmerkung: Führt man die Umsetzung von R*PhSiHCl und NaR* in THF und in Anwesenheit einer 5fach molaren Menge Et₃SiH durch, so bildet sich neben wenig R*PhSiH(SiEt₃) nur R*PhSiH-SiClPhR* (vgl. Versuch 64).

Versuch 178: Thermolyse von R*₂SiHBr in Et₃SiH

0.203 g (0.400 mmol) R*₂SiHBr (vgl. Versuch 133) werden in 0.5 mL (3.1 mmol) Et₃SiH auf 170°C erhitzt. Nach 4 Tagen – laut NMR – neben Bildung von Et₃SiBr, R*H die eines Gemischs aus R*(Et₃Si)SiHBr [s.u.], R*₂SiH₂ [Versuch 109], und R*(Et₃Si)SiH₂ [Versuch 174] im Verhältnis 1.6 : 2.2 : 1.0.

2-Brom-1,1,1-tri-*tert*-butyl-3,3,3-triethyltrisilan: Farbloses Öl, $M_r = 423.7$.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 0.811$ (m; Si(CH₂CH₃)₃), 1.023 (t; ³J_{HH} = 7.8 Hz; Si(CH₂CH₃)₃),
1.217 (s; Si*t*Bu₃), 4.477 (s; SiH).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 5.79/8.51$ (3 CH₂CH₃/3 CH₂CH₃), 24.28/31.55 (3 CMe₃/3 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): $\delta = -32.04$ (SiH; ¹H-gek.: 7 v. d.; ¹J_{SiH} = 176.2 Hz, ³J_{SiH} = 3.1 Hz),
2.77 (SiEt₃), 13.66 (Si*t*Bu₃).

MS: $m/z = 422/424$ (M⁺; 2%), 393/395 (M⁺-Et; 4%), 365/367 (M⁺-*t*Bu; 100%), 309/311 (M⁺-*t*Bu-C₄H₈; 26%).

Versuch 179: Thermolyse von R*₂SiBr₂ in Et₃SiH

0.287 g (0.489 mmol) R*₂SiBr₂ (vgl. Versuch 134) werden in 0.5 mL (3.1 mmol) Et₃SiH auf 170°C erhitzt. Nach 6 Tagen – laut NMR – neben Bildung von Et₃SiBr, R*Br die eines Gemischs aus R*₂SiHBr [Versuch 133], R*(Et₃Si)SiHBr [Versuch 178], R*₂SiH₂ [Versuch 109], und R*(Et₃Si)SiH₂ [Versuch 174] im Verhältnis 2.4 : 3.5 : 1.0 : 1.2.

Versuch 180: Thermolyse von R*₂SiF₂ in Et₃SiH

0.117 g (0.252 mmol) R*₂SiF₂ (vgl. Versuch 119) werden in 0.5 mL (3.1 mmol) Et₃SiH auf 210°C erhitzt. Laut NMR selbst nach 3 Wochen keine Umsetzung.

3.8.2 Darstellung und Nachweis des Silylens R*₂Si

Versuch 181: Erwärmen von R*₂SiBrLi auf RT

Eine gemäß Versuch 161 hergestellte Suspension von 0.232 mmol R*₂SiBrLi in 20 mL Pentan, 10 mL Et₂O und 40 mL THF (-130°C) wird langsam auf RT erwärmt, wobei sich die Lösung ab ca. -120°C zu entfärben beginnt. Nach Tausch des Lösungsmittels gegen 50 mL Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile, laut NMR Bildung von -SiR*H-Si*t*Bu₂-CMe₂-CH₂- [s.u.] und R*₂SiH₂ [Versuch 109] im Verhältnis 6 : 1. Nach zweimaliger Umkristallisation aus je 5 mL Aceton erhält man 0.065 g (0.152 mmol; 66%) -SiR*H-Si*t*Bu₂-CMe₂-CH₂-.

1-Tri-*tert*-butylsilyl-2,2-di-*tert*-butyl-3,3-dimethyl-1,2-disilacyclobutan: Farbloser Feststoff, Schmp. 245-246°C.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 1.119$ (s; CH, CH), 1.240 (s; Si*t*Bu₃ + *t*Bu), 1.317 (s; *t*Bu), 1.377 (s; CH₃), 1.506 (s; CH₃),
4.262 (d v. d.; ³J_{HH} = 5.42 Hz, ³J_{HH} = 9.84 Hz; SiH).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 22.98 (Si(CMe₃)₂ + Si(CMe₃)₂), 23.95 (Si(CMe₃)₃), 30.33 (CH₂), 31.31, 31.39 (Si(CMe₃)₂, Si(CMe₃)₂), 31.81 (Si(CMe₃)₃), 31.91, 32.02 (SiCMe₂ + SiCMe₂), 36.87 (CMe₂).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -69.98 (SiH; ¹H-gek.: d v. t⁸³⁾; ¹J_{SiH} = 150.5 Hz, ²J_{SiH} = 5.5 Hz), 17.23 (Si*t*Bu₂), 39.45 (Si*t*Bu₃).

MS: m/z = 426 (M⁺; 4%), 411 (M⁺-Me; 15%), 369 (M⁺-*t*Bu; 100%), 327 (M⁺-*t*Bu-C₃H₆; 37%), 313 (M⁺-*t*Bu-C₄H₈; 20%), 199 (*t*Bu₃Si⁺; 18%).

EA: C₂₄H₅₄Si₃ (426.9): Ber. C 67.52, H 12.75%. Gef. C 66.79, H 12.68%.

Anmerkung: Setzt man eine Probe der Laboratmosphäre aus, so kommt es zu einer Oxidation bzw. Hydrolyse unter Ringöffnung, und es entsteht praktisch quantitativ (HO)SiR*H-Si*t*Bu₂-CMe₂-CH₂-OH als farbloser Feststoff.

2,2,4,4,8,8-Hexamethyl-3,6-dihydroxy-3,7,7-tri-*tert*-butyl-3,6,7-trisila-nonan: Farbloser Feststoff, Schmp. 80-81°C.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.079 (s; CH₂), 1.245 (s; Si*t*Bu₃), 1.282 (s; Si*t*Bu₂), 1.322 (s; CMe₂), 3.203 (s; SiH).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 22.99 (CMe₂), 23.96 (Si(CMe₃)₃), 24.40 (br.: Si(CMe₂)₂), 31.40 (br.; CMe₂), 31.83 (Si(CMe₃)₃), 31.96 (br.; Si(CMe₂)₂), 36.87 (CH₂(OH)).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 24.16 (SiH(OH)), 33.14 (Si*t*Bu₂), 46.90 (Si*t*Bu₃).

MS: m/z = 460 (M⁺; 4%), 445 (M⁺-Me; 4%), 443 (M⁺-OH; 4%), 403 (M⁺-*t*Bu; 100%), 347 (M⁺-*t*Bu-C₄H₈; 9%).

IR (KBr): ν = 2081 cm⁻¹ (SiH).

Versuch 182: Erwärmen von R*₂SiFLi

Eine Probe von R*₂SiFLi (vgl. Versuch 159) in Benzol wird nach 4 Wochen Lagerung bei RT erneut vermessen. Laut NMR vollständiges Verschwinden des Edukts neben der Bildung von -SiR*H-Si*t*Bu₂-CMe₂-CH₂- [Versuch 181] und R*₂SiH₂ [Versuch 109] im Verhältnis 6 : 1.

⁸³⁾ XAB-Spinsystem, wobei ²J_{SiA} und ²J_{SiB} praktisch gleich sind, so daß ein Triplett entsteht.

3.9 Auf dem Wege zu einem Disilin

3.9.1 Mes₃Si als Schutzgruppe

Versuch 183: Trimesitylsilan Mes₃SiH

Zu 10.0 g (1.44 mol) Li in 400 mL Et₂O (0°C) tropft man 143 g (0.720 mol) MesBr. Nach 2 d Rühren tropft man zu der Suspension (10°C) 55.0 g (406 mmol) SiHCl₃. Nach Erwärmen auf RT kondensiert man flüchtige Bestandteile ab, fügt 600 mL Benzol zu und tropft 350 mmol einer Suspension von MesLi in 100 mL Et₂O zu, kondensiert den Ether ab und erhitzt 36 h unter Rückfluß zum Sieden. Nach Abfiltrieren von unlöslichen Bestandteilen (LiCl, LiBr) aus 300 mL Pentan und Entfernen des LSM liefert die Sublimation bei 186°C/HV 111 g (287 mmol); 82% Mes₃SiH^[41].

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 2.097 (s; p-Me), 2.291 (s; 2 o-Me), 6.092 (s; SiH), 6.733 (s; 2 H v. 3 Ph).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 21.00 (p-Me), 23.56 (br.; 2 o-Me), 129.6/131.6/139.3/145.0 (m-/p-/o-/i-C v. Ph).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -43.82 (SiH; ¹H-gek.: d; ¹J_{SiH} = 194.6 Hz).

Versuch 184: Trimesitylbromsilan Mes₃SiBr

Zu 9.36 g (24.2 mmol) Mes₃SiH (vgl. Versuch 183) in 100 mL CH₂Cl₂ oder Pentan (0°C) tropft man 4.00 g (25.0 mmol) Br₂. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile und Umkristallisation aus 30 ml CH₂Cl₂ erhält man 10.9 g (23.3 mmol; 96%) Mes₃SiBr.

Tris-(2,4,6-trimethylphenyl)-bromsilan: Farbloser, leicht hydrolyseempfindlicher Feststoff, Schmp. >320 (Zers.).

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 2.056 (s; p-Me), 2.387 (s(br.); 2 o-Me), 6.698 (s; 2 H v. 3 Ph).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 20.83 (p-Me), 25.64 (br.; 2 o-Me),
130.4/133.2/140.0/145.4 (m(br.)-/p-/i-/o(br.)-C v. 3 Ph).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -7.60 (SiBr).

MS: m/z = 466/468 (M⁺; 3%), 425/427 (M⁺-C₃H₅; 3%), 423/425 (M⁺-C₃H₅-H₂; 3%), 407/409 (M⁺-C₃H₅-H₂-CH₄; 1%),
385 (M⁺-Br; 5%), 383 385 (M⁺-Br- H₂; 8%), 369 (M⁺-Br-CH₄; 1%), 347/349 (M⁺-Mes; 100%),
331/333 (M⁺-Mes-CH₄; 28%), 265 (M⁺-Mes-HBr; 27), 235 (M⁺-Mes-HBr-C₂H₆; 78%),
227/229 (M⁺-Mes-MesH; 67%), 221 (M⁺-Mes-HBr-C₃H₈; 23%).

EA: C₂₇H₃₃BrSi (465.6): Ber. C 69.60, H 7.14%. Gef. C 69.08, H 7.06%.

Anmerkungen: 1) Aufgrund der Signalverbreiterung der o-Me von Mes₃SiBr im ¹H-NMR wurden Hoch- bzw. Tieftemperaturspektren zur Bestimmung der Rotationsbarriere aufgenommen. Der Äquivalenzpunkt liegt bei 15°C, die Rotationsbarriere beträgt somit 55.67 ± 61 × 10⁻³ kJ mol⁻¹.

2) Der Versuch $\text{Mes}_2(\text{tBu})\text{SiH}$ (um Löslichkeitsprobleme (s.u.) zu entschärfen) zu bromieren führt mit elementarem Brom sowie mit NBS, auch bei niedrigen Reaktionstemperaturen, nicht zum monobromierten Produkt, vielmehr entstehen Substanzgemische, deren Hauptbestandteile MesBr und $\text{Mes}(\text{tBu})\text{SiBr}_2$ sind. Dieses Ergebnis ist um so erstaunlicher, als sich tBu_3SiH bzw. Mes_3SiH ohne Probleme, selbst mit elementarem Brom, glatt halogenieren lassen. Vermutlich verhindert die sterische Abschirmung von Mes_3SiBr bzw. tBu_3SiBr den Angriff von weiterem Brom bzw. HBr . Analog verhält sich $\text{tBu}_2\text{MesSiH}$ bei der Bromierung, wie später auch gezeigt werden konnte^[211].

3) Rautenförmige, optisch einwandfreie Kristalle konnten leicht aus verschiedenen Fraktionen und Lösungsmitteln gewonnen werden, jedoch waren sie stets röntgenamorph.

Versuch 185: Umsetzung von Mes_3SiBr mit Reduktionsmitteln bei RT

a) Na: 93.6 mg (0.20 mmol) Mes_3SiBr (vgl. Versuch 184) werden mit 50 mg (2.2 mmol) Na in 0.4 mL C_6D_6 geschüttelt. Die Untersuchung der rotbraunen Lösung mittels NMR zeigt im ^{13}C Signale bei 20.80, 21.01, 23.57, 25.06, 25.11, 129.5, 130.0, 131.6, 139.3, 145.0, 145.2, 145.3 ppm, im ^1H -NMR ebenfalls mehrere Signale, während im ^{29}Si -NMR nur ein Signal zu finden ist, dessen Lage und $^1J_{\text{SiH}}$ -Kopplungskonstante identisch ist mit der von Mes_3SiH [Versuch 183].

b) Li: 83.1 mg (0.178 mmol) Mes_3SiBr (vgl. Versuch 184) werden mit 10.0 mg (1.44 mmol) Li in 0.4 mL $[\text{D}_8]\text{THF}$ mit Ultraschall behandelt. Laut NMR gleiches Ergebnis wie unter a).

c) R*Na: 35.0 mg (75.2 μmol) Mes_3SiBr (vgl. Versuch 184) werden mit 76.0 μmol R^*Na in 0.4 mL C_6D_6 zur Reaktion gebracht. Laut NMR neben Bildung von R^*Br gleiches Ergebnis wie unter a).

d) K in Heptan: 52.0 mg (0.112 mmol) Mes_3SiBr (vgl. Versuch 184) werden mit 0.3 g (7 mmol) K in 20 mL Heptan 36 h gerührt. Es bildet sich ein grauer Niederschlag, der die gesamte Substanz enthält. Frittet man von Heptan ab und eluiert den Niederschlag mit Benzol, so zeigt sich kurzfristig eine Rotfärbung, die aber sofort ins Rotbraune übergeht. Laut NMR gleiches Ergebnis wie unter a).

Anmerkung: Die Zugabe von Me_3SnCl zum grauen Niederschlag zeigt keinen Hinweis auf eine zinnhaltige Siliciumverbindung.

Versuch 186: Tieftemperaturumsetzung von Mes_3SiBr mit Reduktionsmitteln in Anwesenheit von SiH_2Cl_2

a) Li: 95.0 mg (0.204 mmol) Mes_3SiBr (vgl. Versuch 184) werden mit 70.4 mg (10.1 mmol) Li und 0.3 mmol SiH_2Cl_2 in 30 mL THF (-78°C) gerührt. Nach langsamem Auftauen laut NMR gleiches Ergebnis wie Versuch 185.

b) R*Na: Zu 39.7 mg (85.2 μmol) Mes_3SiBr (vgl. Versuch 184) in 10 mL THF (-78°C) tropft man 90.2 μmol R*Na in 2 mL THF. Nach 2-stündigem Rühren kondensiert man 0.1 mmol SiH_2Cl_2 ein. Nach Erwärmen auf RT laut NMR nur Bildung von $\text{R}^*\text{SiH}_2\text{Cl}$ [Versuch 8].

Versuch 187: Umsetzung von Mes_3SiBr mit $\text{LiC}_{10}\text{H}_8$ bei -135°C

Zu 3.09 g (6.65 mmol) Mes_3SiBr (vgl. Versuch 184) in 100 mL Pentan und 50 mL Et_2O (-135°C) tropft man 13.8 mmol $\text{LiC}_{10}\text{H}_8$ in 115 mL THF. Es bildet sich sofort das rotbraune Silanid Mes_3SiLi (wohl als THF-Addukt), welches bis ca. -120°C metastabil ist. Bei höheren Temperaturen lagert es sich inter- oder intramolekular um (s. Versuch 185).

Tris-(2,4,6-trimethylphenyl)-lithiumsilanid: Rotbrauner Feststoff, Zers. $> -115^\circ\text{C}$, $M_r = 392.6$.

Anmerkung: Gibt man zu der wie oben hergestellten Suspension einen Tropfen H_2O oder MeOH, so erhält man quantitativ Mes_3SiH .

Versuch 188: Umsetzung von Mes_3SiLi mit SiH_2Cl_2

Zu 3.34 mmol einer analog Versuch 187 hergestellten Suspension von Mes_3SiLi in 50 mL Pentan, 25 mL Et_2O und 60 mL THF (-135°C) tropft man 1.30 g einer 28%-igen Lösung von SiH_2Cl_2 in Toluol (3.61 mmol). Nach Erwärmen auf RT, Abkondensieren flüchtiger Bestandteile, Abfritten unlöslicher Bestandteile (LiBr, LiCl) aus 50 mL Pentan und Abkondensieren des Lösungsmittels erhält man 1.43 g (3.16 mmol; 93%) $\text{Mes}_3\text{Si-SiH}_2\text{Cl}$.

1-Chlor-2,2,2-tris-(2,4,6-trimethylphenyl)-disilan: Farbloser, hydrolyseempfindlicher Feststoff, Schmp. $76-79^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 2.056$ (s; p-Me), 2.242 (s; 2 o-Me), 5.155 (s; SiH_2), 6.693 (s; 2 H v. 3 Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 20.86$ (p-Me), 24.73 (2 o-Me), 130.0/131.6/139.5/145.2 (m-/p-/i-/o-C v. 3 Ph).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -30.24$ (SiMes_3 ; ^1H -gek.: t; $^2J_{\text{SiH}} = 12.9$ Hz), -19.23 (SiH_2Cl ; ^1H -gek.: t; $^1J_{\text{SiH}} = 212.9$ Hz).

IR (KBr): $\nu = 2155, 2143$ cm^{-1} (SiH).

MS: $m/z = 450/452$ (M^+ ; 3%), 385 ($M^+ - SiH_2Cl$; 100%), 347 ($M^+ - SiH_2Cl - C_3H_7$; 10%), 329/331 ($M^+ - H - MesH$; 3%), 301/303 (Mes_2SiCl^+ ; 12%), 265 ($M^+ - SiH_2Cl - MesH$; 30%).

EA: $C_{27}H_{35}ClSi_2$ (451.2): Ber. C 71.87, H 7.82%. Gef. C 71.63, H 7.98%.

Versuch 189: Umsetzung von $Mes_3Si-SiH_2Cl$ mit $LiAlH_4$

64.1 mg (0.142 mmol) $Mes_3Si-SiH_2Cl$ (vgl. Versuch 188) werden mit 25 mg (0.66 mmol) $LiAlH_4$ in 10 mL THF 8 h gerührt. Laut NMR quantitative Bildung von Mes_3SiH [Versuch 183].

Versuch 190: Umsetzung von $Mes_3Si-SiH_2Cl$ mit $LiC_{10}H_8$ und MeOH

Zu 0.185 g (0.410 mmol) $Mes_3Si-SiH_2Cl$ (vgl. Versuch 188) in 15 mL Pentan ($-135^\circ C$) tropft man 0.830 mmol $LiC_{10}H_8$ in 6 mL THF. Nach Zugabe eines Tropfens MeOH, Abkondensieren flüchtiger Bestandteile im ÖV, Abfiltrieren Unlöslicher aus 15 mL Pentan und Abkondensieren des Lösungsmittels erhält man 0.159 g (0.382 mmol; 93%) $Mes_3Si-SiH_3$.

1,1,1-Tris-(2,4,6-trimethylphenyl)-disilan: Farbloser Feststoff, Schmp. $90-92^\circ C$.

1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 2.078$ (s; p-Me), 2.260 (s; 2 o-Me), 3.902 (s; SiH_3), 6.707 (s; 2 H v. 3 Ph).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 20.86$ (p-Me), 24.79 (2 o-Me), 129.9/133.7/139.1/145.0 (m-/p-/i-/o-C v. Ph).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -70.82$ (SiH_3 ; 1H -gek.: q; $^1J_{SiH} = 186.9$ Hz), -33.67 ($SiMes_3$).

MS: $m/z = 416$ (M^+ ; 4%), 385 ($M^+ - SiH_3$; 100%), 295 ($M^+ - H - MesH$; 6%), 267 (Mes_2Si^+ ; 12%), 265 ($M^+ - SiH_3 - MesH$; 25%).

EA: $C_{27}H_{36}Si_2$ (416.8): Ber. C 77.82, H 8.17%. Gef. C 76.98, H 8.86%.

Versuch 191: Umsetzung von $Mes_3Si-SiH_2Cl$ mit Metallierungsmitteln

a) Li/Na: 36.4/43.2 mg (80.7/95.7 μ mol) $Mes_3Si-SiH_2Cl$ (vgl. Versuch 188) werden 1 d mit 23.8/50 mg (3.43/2.2 mmol) Li/Na in 5 mL THF gerührt. Es zeigt sich ausschließlich die Bildung von $Mes_3Si-SiH_3$ (vgl. Versuch 190).

b) R*Na: Zu 41.8 mg (92.6 μ mol) $Mes_3Si-SiH_2Cl$ (vgl. Versuch 188) in 5 mL THF tropft man 46.3 μ mol R*Na in 0.5 mL THF. Laut NMR Bildung einer Vielzahl von nicht identifizierten Verbindungen.

c) LiC₁₀H₈: Zu 0.637 g (1.41 mmol) Mes₃Si-SiH₂Cl (vgl. Versuch 188) in 10 mL THF (0°C) tropft man 2.83 mmol LiC₁₀H₈ in 25 mL THF. Nach Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile zeigt die Lösung nur ein „dünnere“ Spektrum von Mes₃SiH und Mes₃Si-SiH₃. Der Rückstand wird je zweimal mit H₂O/CH₂Cl₂ gewaschen. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile aus der CH₂Cl₂-Suspension erhält man 0.349 g (0.420 mmol; 60%) Mes₃Si-SiH₂-SiH₂-SiMes₃.

1,1,1,4,4,4-Hexakis-(2,4,6-trimethylphenyl)-tetrasilan: Farbloser, extrem schwerlöslicher Feststoff,

Schmp. 360°C (Zers.).

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 2.061 (s; p-Me), 2.293 (s; 2 o-Me), 3.692 (s; SiH₂), 6.676 (s; 2 H v. 6 Ph).

IR (KBr): ν = 2133, 2117 cm⁻¹ (SiH).

EA: C₅₄H₇₀Si₄ (831.5): Ber. C 78.00, H 8.49%. Gef. C 77.28, H 8.38%.

Anmerkungen: 1) Die Verbindung ist in allen gängigen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Bereits die Messung des ¹H-NMR-Spektrums erforderte aufgrund der niedrigen Probenkonzentration erhöhte Pulszahlen.

2) Der Versuch, ein Pulverdiffraktogramm aufzunehmen, brachte keinen großen Erfolg, da die Substanz praktisch amorph vorlag.

3) Ein Massenspektrum zeigt neben dem Mes₃Si-Bruchstück keine charakteristischen Peaks (analog (Mes₃Si-SiBr₂)₂, s.u.).

Versuch 192: Umsetzung von (Mes₃Si-SiH₂)₂ mit 4 Br₂

Zu 0.269 g (0.324 mmol) (Mes₃Si-SiH₂)₂ (vgl. Versuch 191c) in 10 mL Pentan (0°C) werden 0.206 g (1.29 mmol) Br₂ getropft. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile verbleibt ein Rückstand, der im IR-Spektrum keine Si-H-Schwingung mehr zeigt. NMR-Spektren sind aufgrund der faktischen Unlöslichkeit in allen gängigen Solvenzien nicht möglich.

Versuch 193: Umsetzung von (Mes₃Si-SiBr₂)₂ mit 2 R*Na

Zu einer Suspension von 0.144 g (0.126 mmol) (Mes₃Si-SiBr₂)₂ (vgl. Versuch 192) in 10 mL THF (-78°C) tropft man 0.23 mmol R*Na in 1 mL THF, wobei sich die Suspension rotbraun verfärbt. Nach Erwärmen auf RT und Ersatz des Lösungsmittels gegen 0.4 mL C₆D₆ erhält man ein ¹H-NMR-Spektrum, das neben R*Br nur leicht über dem Grundrauschen liegende, sich im Laufe der Zeit verändernde „Signalhügel“ erkennen läßt.

3.9.2 R₂HSi als Schutzgruppe

Versuch 194: Umsetzung von (R₂HSi-SiHBr)₂ mit R^{*}Na

Zu 0.123 g (0.115 mmol) (R₂HSi-SiHBr)₂ (vgl. Versuch 139) in 10 mL THF (-78°C) tropft man 0.115 mmol R^{*}Na in 1 mL THF. Die anfänglich grüne Lösung verfärbt sich ab ca. -20°C leuchtend gelb. Nach Austausch des Lösungsmittels gegen 10 mL Pentan, Abfiltrieren von unlöslichen Substanzen und Auskristallisieren aus 0.5 mL Pentan erhält man 64.2 mg (70.2 μmol; 61%) R₂HSi-HSi=SiH-SiHR^{*}₂ in Form eines gelben Feststoffs.

1,1,1,6,6,6-Hexa-*tert*-butyl-2,5-bis-(tri-*tert*-butylsilyl)-hexasil-(3)-en: Gelber, oxidations- und hydrolyseempfindlicher Feststoff, M_r = 914.1.

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 141.32 (=SiH; ¹H-gek.; ¹J_{SiH} = 149.8 Hz, ²J_{SiH} = 0.9 Hz).

Anmerkungen: 1) Alle Manipulationen wurden bei ca. -20°C durchgeführt, da sich das Produkt sonst zersetzt (vgl. Versuch 195).

2) Aussagekräftige NMR-Spektren konnten aufgrund der Schwerlöslichkeit der Substanz bei -20°C in den gängigen Lösungsmitteln nicht erhalten werden (bei höheren Temperaturen tritt Zersetzung ein, vgl. Versuch 195).

3) In Form weniger roter Kristalle konnte bei dieser Umsetzung auch ein 1,2,3,4-Tetrasupersilylcyclotetrasilan gewonnen werden, wovon eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden konnte, deren Ergebnis in Abb. 89 im Allg. Teil zu sehen ist.

Versuch 195: Umlagerung von R₂HSi-HSi=SiH-SiHR^{*}₂ bei RT

0.13 mmol R₂HSi-HSi=SiH-SiHR^{*}₂ (vgl. Versuch 194) werden in 0.5 mL C₆D₆ 2 Tage bei RT belassen. Nach Einengen des Lösungsmittels auf 0.1 mL erhält man 0.103 g (0.113 mmol; 87%) des intramolekularen Umlagerungsprodukts in Form farbloser Kristalle.

1,1-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-4-(3,3,3-tri-*tert*-butyl-2-(tri-*tert*-butylsilyl)-trisilyl)-5-(tri-*tert*-butylsilyl)-1,4,5-trisilacyclopentan: Farbloser Feststoff, Schmp. > 350°C.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.325, 1.359, 1.400 (s, s, s; 1, 1, 1 SiBu₃), 1.342, 1.352 (s, s; 1, 1 SiBu), 1.384, 1.388 (s, s; 1, 1 Me), 1.454, 1.481 (s, s; 1, 1 CH), 2.890 (d; ²J_{HH} = 9.0 Hz, SiH), 3.276 (d v. d v. d; ³J_{HH} = 6.1 Hz, ⁴J_{HH/H'} = 0.8/0.3 Hz; SiH), 4.104 (d v. d v. d; ^xJ_{HH} = 6.1 Hz, 2.8, 0.4 Hz; 1 H), 4.261-4.145 (m; 2 H).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = (24.62, 25.95, 26.21) (3, 3, 3 CMe₃), 23.77, 25.07, 26.01 (CMe₃, CMe₃, CMe₂CH₂), (32.23, 33.38, 33.39) (3, 3, 3 CMe₃), 30.13, 30.93, 31.64, 31.80, 32.41 (CMe₃, CMe₃, Me, Me, CH₂).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -130.09$ (SiH; ^1H -gek.: d v. d v. d v. d⁸⁴); $^1J_{\text{SiH}} = 164.0$ Hz, $^2J_{\text{SiH/H}'} = 6.0/6.2$ Hz, $^3J_{\text{SiH}} = 1.5$ Hz), -127.02 (SiH; ^1H -gek.: d v. d⁸³); $^1J_{\text{SiH}} = 164.0$ Hz; $^2J_{\text{SiH}} = 6.3$ Hz), -80.16 (SiHH'; ^1H -gek.: m v. d v. d; $^1J_{\text{SiH/H}'} = 179.6/179.0$ Hz, $^2J_{\text{SiH}} = 3.7, 8.0$ Hz, $^3J_{\text{SiH}} = 2.1, 1.0, 1.0$ Hz), -49.05 (SiHCH₂; ^1H -gek.: m v. d⁸³); $^1J_{\text{SiH}} = 179.7$ Hz), (30.52, 31.96, 36.34, 37.61) (Si*t*Bu₃/Si(*t*Bu)₂(CMe₂-CH₂)).

MS(DCI⁺): $m/z = 912/913$ ($\text{M}^+/\text{M}^+ + \text{H}$; 56%), 856 ($\text{M}^+ + \text{H}$ -*t*Bu; 62%), 799 ($\text{M}^+ - \text{t}$ -Bu-C₄H₈; 22%), 741 ($\text{M}^+ - \text{t}$ -Bu-C₄H₈-H₂; 17%), 713 ($\text{M}^+ - \text{t}$ -Bu₃Si; 100%).

Röntgenstrukturanalyse: S. Abb. 87 (Allg. Teil).

Versuch 196: Umsetzung von $\text{R}^*_2\text{HSi}-\text{HSi}=\text{SiH}-\text{SiHR}^*_2$ mit MeOH

Zu 0.105 mmol $\text{R}^*_2\text{HSi}-\text{HSi}=\text{SiH}-\text{SiHR}^*_2$ (vgl. Versuch 194) in 5 mL THF gibt man einen Tropfen MeOH. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile im ÖV, Abfiltrieren aller Unlöslichen aus 10 mL Pentan, Abkondensieren des Lösungsmittels und Umkristallisation aus 0.3 mL Aceton erhält man 69.0 mg (72.9 μmol ; 69%) $\text{R}^*_2\text{HSi}-\text{H}_2\text{Si}-\text{SiH}(\text{OMe})-\text{SiHR}^*_2$.

1,1,1,6,6,6-Hexa-*tert*-butyl-4-methoxy-2,5-bis-(tri-*tert*-butylsilyl)-hexasilan: Farbloser Feststoff, Schmp. 178°C (Zers.).

^1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.419, 1.401, 1.390, 1.375$ (s, s, s, s; 1, 1, 1, 1 Si*t*Bu₃), 3.204 (br.⁸⁵; SiH-SiH(OMe)), 3.281 (d v. d⁸⁵); $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz; SiH-SiHH'), 3.489 (s; OMe), 4.126/4.228 (m/m⁸⁵; SiHH'), 6.337 (d v. d v. d v. d⁸⁵); $^3J_{\text{HH}} = 3.3, 2.8, 1.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz; SiH(OMe)).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -124.79$ (SiH-SiHH'); ^1H -gek.: d v. d⁸⁶); $^1J_{\text{SiH}} = 150.6$ Hz, $^2J_{\text{SiH/SiH}'} = 6.1$ Hz), -119.33 (SiH-SiH(OMe); ^1H -gek.: d v. d⁸⁶); $^1J_{\text{SiH}} = 147.9$ Hz, $^2J_{\text{SiH}} = 12.4$ Hz), -79.87 (SiHH'; ^1H -gek.: d v. d v. m⁸⁶); $^1J_{\text{SiH/SiH}'} = 170.0/177.1$ Hz, $^2J_{\text{SiH}} = 15.7/3.6$ Hz, $^3J_{\text{SiH}} = 1.1$ Hz), 12.68 (SiH(OMe); ^1H -gek.: d v. m⁸⁶); $^1J_{\text{SiH}} = 186.9$ Hz, $^2J_{\text{SiH}} = 9.2/6.9/2.6$ Hz, $^3J_{\text{SiH}} = 2.2$ Hz, $^3J_{\text{SiH(OMe)}} = 1.6$ Hz), 36.17, 37.20, 37.39, 39.68 (1, 1, 1, 1 Si*t*Bu₃).

MS: $m/z = 944$ (M^+ ; <1%), 887 ($\text{M}^+ - \text{t}$ -Bu; 13%), 855 ($\text{M}^+ - \text{MeOH}$; 6%), 745 ($\text{M}^+ - \text{t}$ -Bu₃Si; 69%), 689 ($\text{M}^+ - \text{t}$ -Bu₃Si-C₄H₈; 83%), 545 ($\text{M}^+ - \text{t}$ -Bu₃Si-*t*-Bu₃SiH; 100%), 515 ($\text{M}^+ - \text{t}$ -Bu₃Si-*t*-Bu₃SiH-C₂H₆; 72%), 489 ($\text{M}^+ - \text{t}$ -Bu₃Si-*t*-Bu₃SiH-C₄H₈; 80%).

EA: C₄₉H₁₁₆OSi₈ (946.1): Ber. C 62.20, H 12.36%. Gef. C 61.11, H 12.25%.

⁸⁴) X-Teil eines XABCDEFG-Spinsystems, Feinaufspaltungen z.T. nicht aufgelöst.

⁸⁵) ABCDE₃F-Spinsystem, Feinaufspaltungen z.T. nicht aufgelöst.

⁸⁶) X-Teil eines XABCDEFG₃-Spinsystems, Feinaufspaltungen z.T. nicht aufgelöst.

Anmerkungen: 1) Bei der Umsetzung mit Ph_2CO erhält man ein gelbes Produkt, bei dem es sich um das [2+4]-Cycloaddukt handeln könnte (vgl. Versuch 104), das sich jedoch innerhalb von Tagen undefiniert zersetzt.

2) Die Umsetzung mit S_8 führt zu einem farblosen, schwerlöslichen Produkt, bei dem es sich laut MS um das zweifache Insertionsprodukt handelt (vgl. Versuch 94).

$\delta(^1\text{H}) = 1.399, 1.464$ (s, s; 2, 2 Si*t*Bu₃), 3.463 (d; $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz; 2 (iBu₃Si)₂Si*H*-SiH), 4.729 (d; $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz; 2 (iBu₃Si)₂SiH-Si*H*); $\delta(^{13}\text{C}) = 25.46/33.15$ (6 CMe₃/6 CMe₃), 25.63/33.21 (6 CMe₃/6 CMe₃); $\delta(^{29}\text{Si}) = 39.05, 39.41$ (2, 2 Si*t*Bu₃). – MS(DEI⁺): m/z 944 (M⁺-S; 9%), 919 (M⁺-iBu; 19%), 777 (M⁺-iBu₃Si; 21%), 744 (M⁺-S-iBu₃Si; 20%).

Versuch 197: Umsetzung von R*₂ClSi–SiHBr–SiHBr–SiClR*₂ mit 2 NaR*

0.116 g (0.102 mmol) R*₂ClSi–SiHBr–SiHBr–SiClR*₂ (vgl. Versuch 143) und 0.204 mmol NaR* • 2 THF werden in 0.5 mL C₆D₆ zur Reaktion gebracht, wobei sich die zunächst rote Lösung langsam entfärbt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt die Bildung von *endo-exo*-1,2,3,4-Tetra-supersilylbicyclo[1.1.0]cyclotetrasilan und R*Br neben einigen, nicht identifizierten Verbindungen. Nach Einengen des Lösungsmittels auf 0.1 mL und Abdekantieren der überstehenden Lösung erhält man 26.3 mg (28.8 μmol; 28%) des Bicyclosilans (Charakterisierung vgl. auch Lit.^[55]).

1,2,3,4-Tetrasupersilylbicyclo[1.1.0]cyclotetrasilan: Farbloser Feststoff, M_r = 912.1.

¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 1.349$ (s; Si*t*Bu₃), 1.379 (s; Si*t*Bu₃), 1.387 (s; 2 Si*t*Bu₃),
2.846 (d; $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, SiH), 3.707 (d; $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, SiH).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 24.33/32.09$ (3 CMe₃/3 CMe₃), 24.58/32.47 (3 CMe₃/3 CMe₃), 24.89/32.49 (6 CMe₃/6 CMe₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): $\delta = -187.69$ (inneres Si), -126.80 (SiH; ¹H-gek.: d v. d; $^1J_{\text{SiH}} = 168.0$ Hz, $^2J_{\text{SiH}} = 14.3$ Hz),
-101.29 (SiH; ¹H-gek.: d v. d; $^1J_{\text{SiH}} = 161.2$ Hz; $^2J_{\text{SiH}} = 25.2$ Hz),
27.00, 33.86, 39.96 (Si*t*Bu₃, Si*t*Bu₃, 2 Si*t*Bu₃).

MS(DEI⁺)⁸⁷: m/z 910 (M⁺; 9%), 853 (M⁺-iBu; 6%), 711 (M⁺-iBu₃Si; 71%), 710 (M⁺-iBu₃SiH; 63%),
682 (M⁺-SiH(Si*t*Bu₃); 100%).

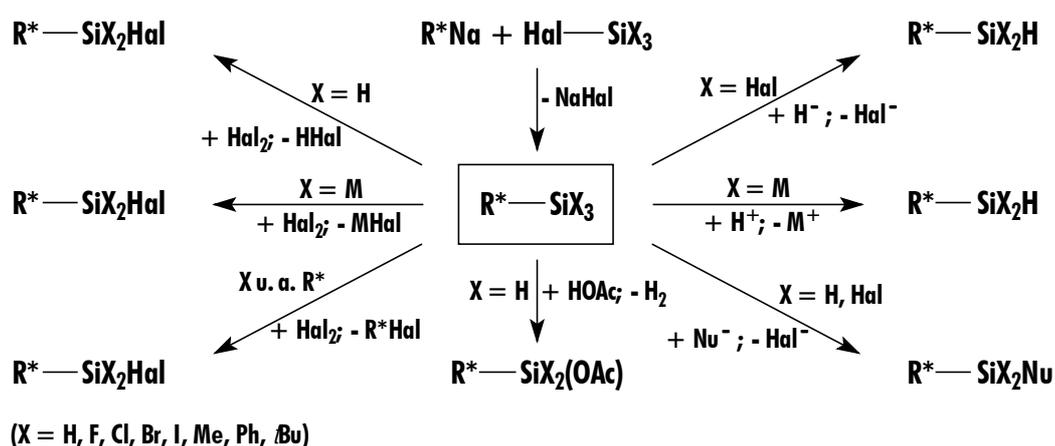
Anmerkung: Die selbe Verbindung erhält man bei der Umsetzung von R*BrHSi–SiBr₂SiR* mit 1.5 Äquivalenten NaR*^[55].

⁸⁷) Durch Luftkontakt beim Abfüllen der Probe auch Peaks (und Zerfallsreihen) von M + O bzw. M + O₂.

D Zusammenfassung

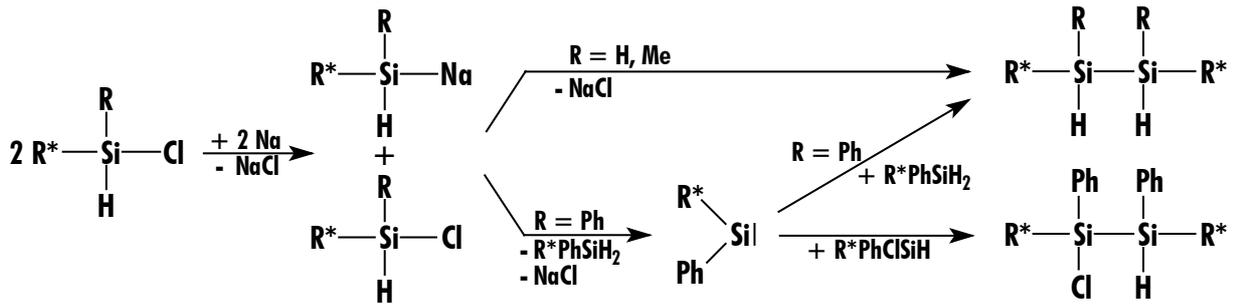
Synthese, Struktur und Enthalogenerung von Monosupersilylsilanen; Disilene, Cyclosilane, *tetrahedro*-Silane

Die als Vorstufen sperrig substituierter Disilane $R^*X_2Si-SiX_2R^*$, Disilene $R^*XSi=SiXR^*$ und Disilene $R^*Si\equiv SiR^*$ wichtigen **Monosupersilylsilane** R^*SiX_3 ($R^* = Si\textit{t}Bu_3 = \textit{Supersilyl}$; $X = H, F, Cl, Br, I, Me, Ph, \textit{t}Bu, OR, OTf$) lassen sich durch *Verbindungsaufbau* (Austausch von Hal in Halogensilanen gegen R^*) und durch *Verbindungsumwandlung* (z.B. Austausch von Hal oder H in Disilanen gegen H, Hal, Nucleophil Nu), darstellen:

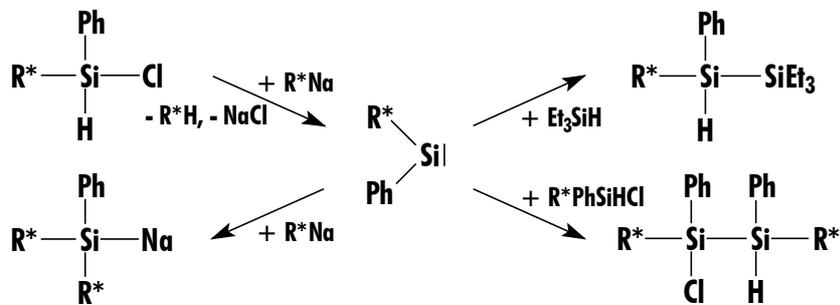


Laut Röntgenstrukturanalysen von $R^*SiPhCl_2$, R^*SiI_3 , R^*SiPh_3 und $R^*Si\textit{t}Bu_3$ sind die Si-Si-Bindungslängen – sterisch bedingt – vergleichsweise groß (239.9, 243.3, 245.0 und 268.6 pm), wächst die Sperrigkeit der Substituenten in Richtung $Cl < I < Ph < \textit{t}Bu$ und nehmen die van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen $\textit{t}Bu$ und X in der Reihenfolge $I < \textit{t}Bu < Ph$ zu.

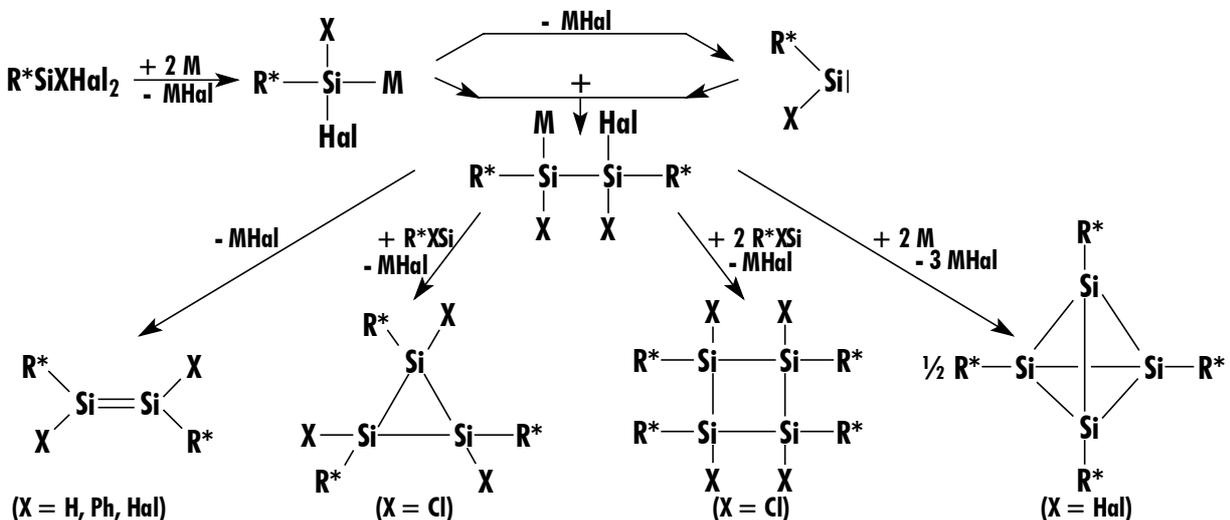
Die *Enthalogenerung* von **Supersilylmonohalogenasilanen** $R^*RHSiCl$ ($R = H, Me, Ph$) mit Alkalimetallen führt – wohl auf dem Wege über Silanide – unter Salzabspaltung zu den Disilanen $R^*H_2Si-SiH_2R^*$, $R^*MeHSi-SiHMeR^*$ und R^*PhSiH_2 . Das unterschiedliche Verhalten von $R^*PhHSiCl$ beruht darauf, daß Basen wie z.B. $R^*PhHSiNa$ aus dem Edukt das Silylen R^*PhSi in Freiheit setzen, das seinerseits wieder in Si-H-Bindungen insertiert.



Die Umsetzung von R^*RClSiH ($\text{R} = \text{H, Me, Ph}$) mit R^*Na führt für $\text{R} = \text{H}$ quantitativ zu R^*_2SiH_2 , für $\text{R} = \text{Me}$ in hohen Ausbeuten zu R^*_2MeSiH (z.T. erfolgt Reduktion zu $\text{R}^*\text{MeHSi-SiHMeR}$) und für $\text{R} = \text{Ph}$ zu $\text{R}^*_2\text{PhSiNa}$ (NaR^* vorgelegt) bzw. zu $\text{R}^*\text{PhClSi-SiHPhR}$ ($\text{R}^*\text{PhHSiCl}$ vorgelegt). In letzterem Falle tritt wiederum das Silylen R^*PhSi (abgefangen mit Et_3SiH bzw. $\text{R}^*\text{PhClSiH}$) als Zwischenstufe auf:

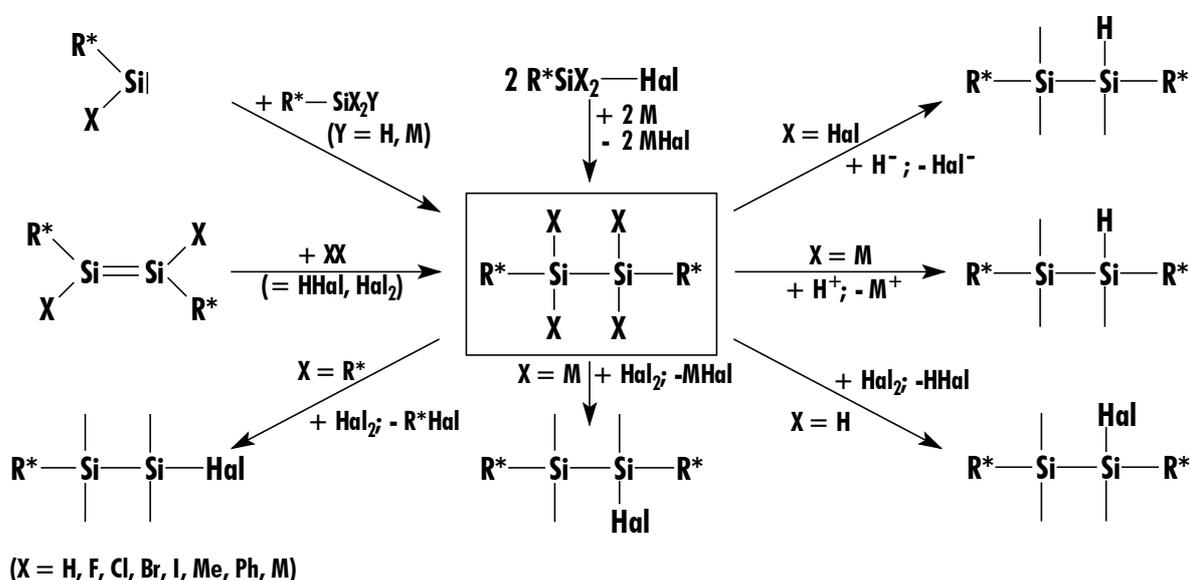


Die *Enthalogenierung* von **Supersilyldi-** bzw. **Trihalogensilanen** $\text{R}^*\text{XSiHal}_2$ ($\text{X} = \text{H, Me, Ph, Hal}$) liefert über Silylenoide $\text{R}^*\text{XSiHalM}$ bzw. Silylene R^*XSi , die in Si-H bzw. Si-M-Bindungen insertieren (im letzten Fall bis zu dreimal) Disilane bzw. Di-, Tri- und Tetrasilanide. Als Endprodukte entstehen etwa das Disilen $\text{R}^*\text{PhSi}=\text{SiPhR}^*$ ($\text{X} = \text{Ph}$) und Cyclotri- bzw. -tetrasilane $(\text{R}^*\text{XSi})_n$ ($n = 3, 4; \text{X} = \text{H, Hal}$). Überschüssiges Enthalogenierungsmittel liefert Tetrasupersilyl-*tetrahedro*-tetrasilan R^*_4Si_4 .



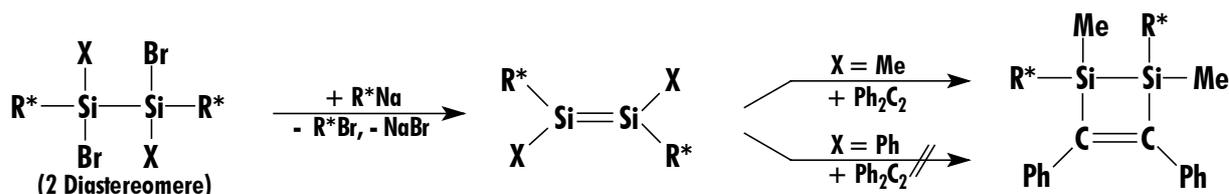
Synthese, Struktur und Enthalo-genierung von 1,2-Disupersilyldisilanen; Disilene

Der Zugang zu 1,2-Disupersilyldisilanen $R^*XX'Si-SiXX'R^*$ ($X/X' = H, Cl, Br, I, CN, Me, Ph$; Diastereomere für $X \neq X'$), den Vorstufen für Disilene (Disilene?), erfolgt durch *Verbindungs-aufbau* (Kopplung von Monosupersilylsilanen bzw. Insertion von Supersilylsilylenen in Si-H / Si-Na-Bindungen von Supersilylsilanen / -silaniden) oder durch *Verbindungsumwandlung* (Austausch von H/Hal, Hal/H, R^*/Hal , oder Addition von HHal bzw. Hal_2 an $>Si=Si<$).



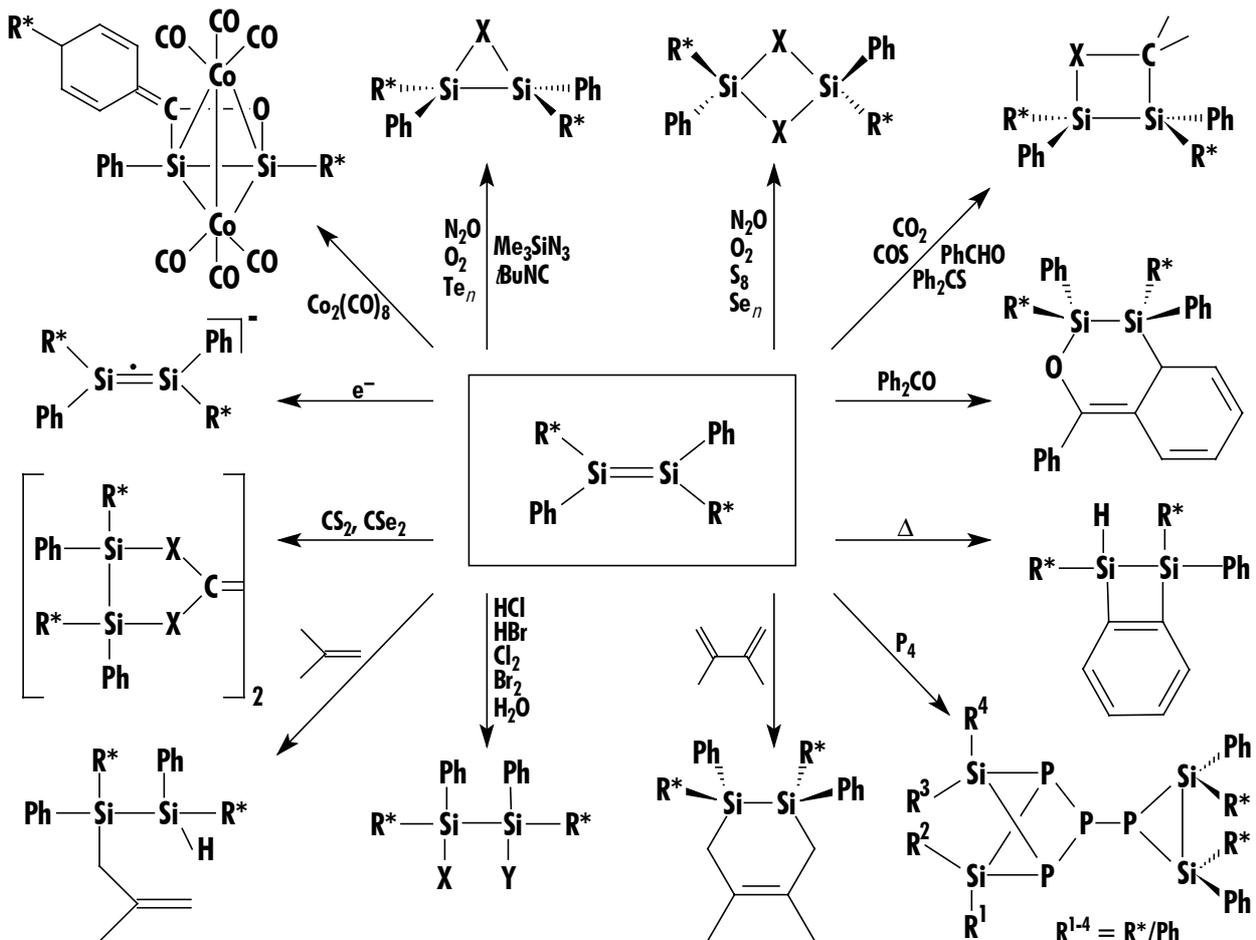
Die Röntgenstrukturanalysen von $R^*MeBrSi-SiBrMeR^*$, $R^*PhHSi-SiHPhR^*$, $R^*PhClSi-SiHPhR^*$ (jeweils zwei Diastereomere), *trans*- $R^*PhClSi-SiClPhR^*$, *trans*- $R^*PhBrSi-SiClPhR^*$ und *gauche*- $R^*Ph(CN)Si-Si(CN)PhR^*$ zeigen *trans*-ständige Gruppen R^* , aufgeweitete Si-Si-Bindungen (um 242 pm) und aufgeweitete Si-Si-Si-Winkel (um 123°).

Die *Enthalo-genierung* von Disupersilyldihalogenendisilanen $R^*RBrSi-SiBrRR^*$ ($R = Me, Ph$) führt über $R^*RBrSi-SiNaRR^*$ zum Disilen $R^*RSi=SiRR^*$, das (für $R = Me$ mit Diphenylacetylen abgefangen wurde und für $R = Ph$ isolierbar ist).



Orangerotes *trans*- $R^*PhSi=SiPhR^*$ ist planar gebaut (Si=Si-Abstand 218.2 pm). Es reagiert mit HCl, Cl_2 , HBr, Br_2 und H_2O unter 1,2-*syn*-Addition, mit O_2 , S_8 und Se_n unter Insertion,

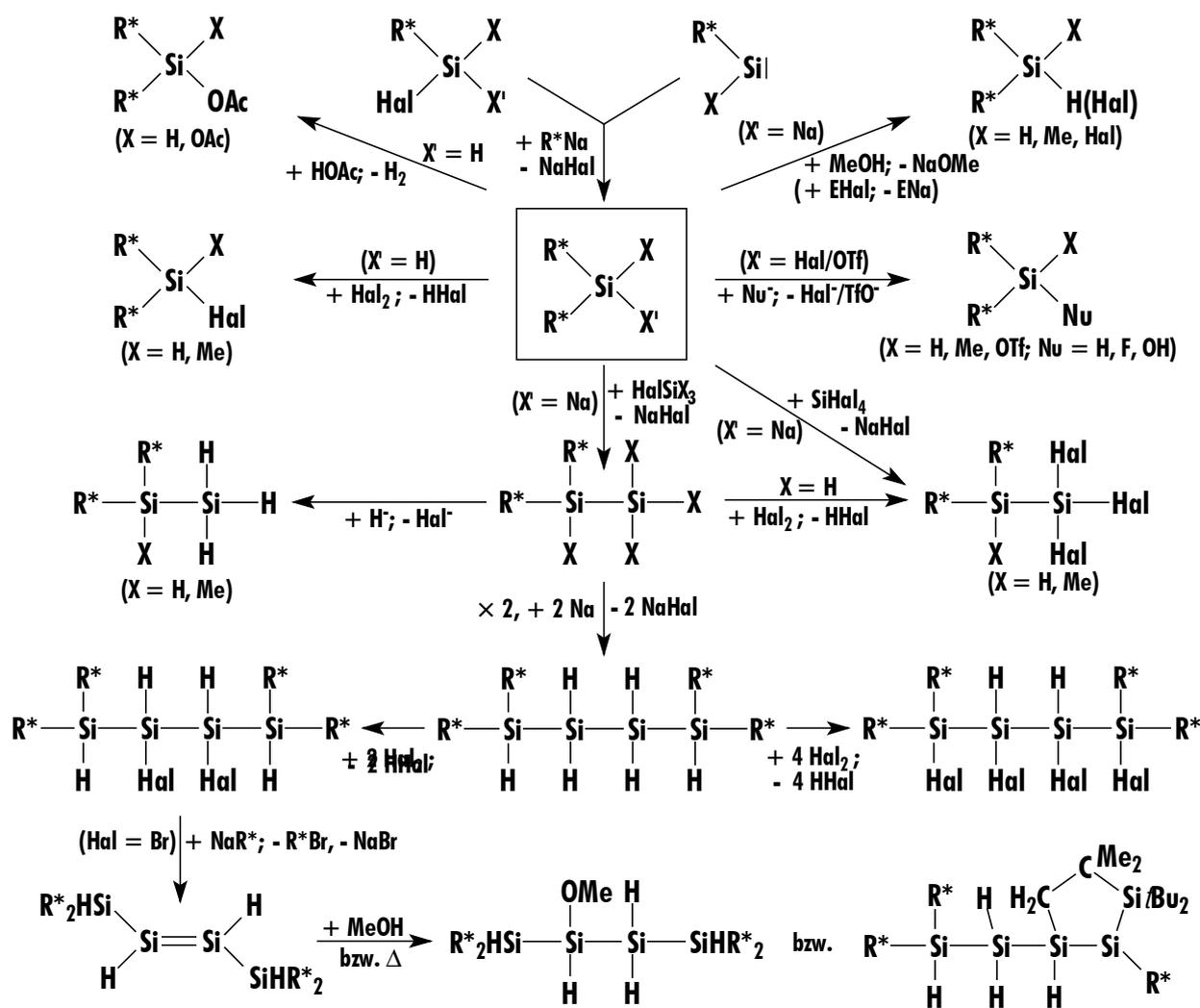
mit Isobuten unter En-Reaktion und mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ unter Bildung eines neuartigen Grundkörpers. Beispiele für [2+1]-Cycloadditionen liefern Reaktionen mit N_2O , O_2 , Te , Me_3SiN_3 , $t\text{BuNC}$. Beispiele für [2+2]-Cycloadditionen sind Reaktionen mit PhCHO , Ph_2CS , CO_2 , COS , Beispiele für [2+3]-Cycloadditionen Reaktionen mit CS_2 und CSe_2 und Beispiele für [2+4]-Cycloadditionen Reaktionen mit DMB und Ph_2CO . Die Produkte der Umsetzungen mit Chalkogenen, COS , CS_2 , $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, Ph_2CO konnten strukturell geklärt werden.



Synthese und Struktur von 1,1-Disupersilylsilanen sowie -disilanen und von 1,1,4,4-Tetrasupersilyltetrasilanen; Disilene

1,1-Disupersilylsilane R^*_2SiX_2 ($\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{Me}, \text{Ph}, \text{OH}, \text{OTf}$) sind durch *Verbindungs Aufbau* (Hal/R^* -Austausch in Supersilylhalogensilanen R^*SiX_3 , durch Insertion von Supersilylsilylenen R^*XSi in die Si-Na-Bindungen von Supersilylnatrium NaR^* bzw. durch

Verbindungs-umwandlung von $R^*_2SiX_2$ (Austausch von X gegen X') gewinnbar, **1,1-Disupersilyl-disilane** $R^*_2XSi-SiX_3$ durch Umsetzung der Silanide $NaSiXR^*_2$ ($X = H, Me$) mit Halogensilanen $HalSiX_3$ oder ebenfalls durch Verbindungs-umwandlung, **1,1,4,4-Tetrasupersilyltetrasilane** $R^*_2XSi-SiX_2-SiX_2-SiXR^*_2$ durch Kopplung der Halogendisilane $R^*_2XSi-SiH_2Cl$ mit Na und Halogenierung von gebildetem $R^*_2XSi-SiX_2-SiX_2-SiXR^*_2$ (H/Hal-Austausch).

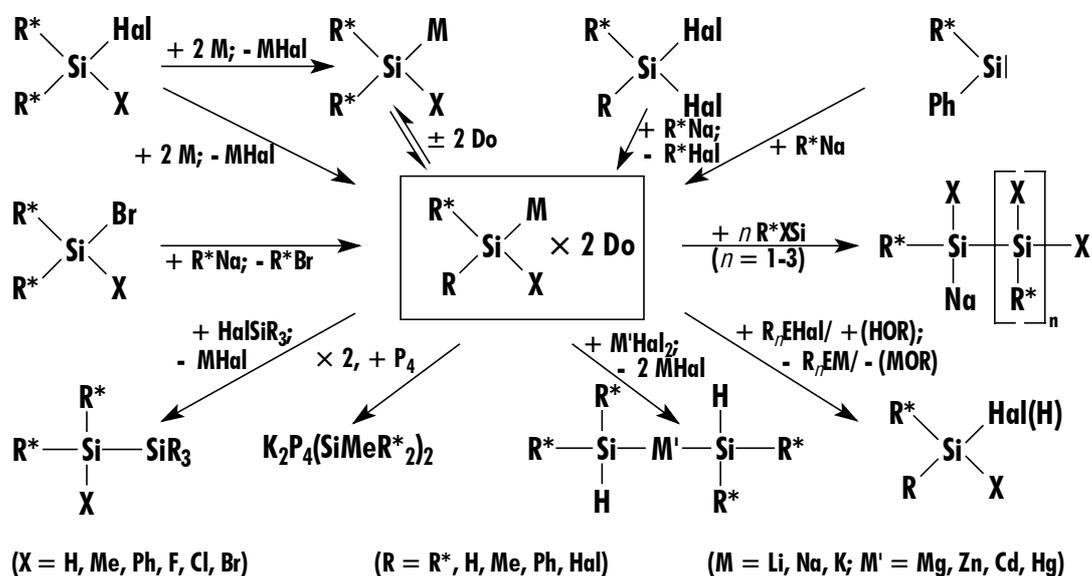


Die Verbindungen $R^*_2SiX_2$ ($X = H, F, Cl$), $(R^*_2HSi-SiH_2)_2$ und $(R^*_2HSi-SiHBr)_2$ konnten strukturell geklärt werden (Si-Si-Abstände um 245-250 pm; R^*-Si-R^* -Winkel im Mittel 142°). $R^*_2HSi-SiHBr-SiHBr-SiHR^*_2$ läßt sich mit NaR^* zum gelben Disilen $(R^*_2HSi)HSi=SiH(SiHR^*_2)$ enthalogenieren: erstes Disilen mit H-Atomen an den ungesättigten Si-Atomen, dessen Existenz durch Abfangreaktionen mit MeOH bzw. durch röntgenstrukturanalytische Aufklärung des Thermo-lyseprodukts (Bildung ab ca. $-20^\circ C$) nachgewiesen werden konnte.

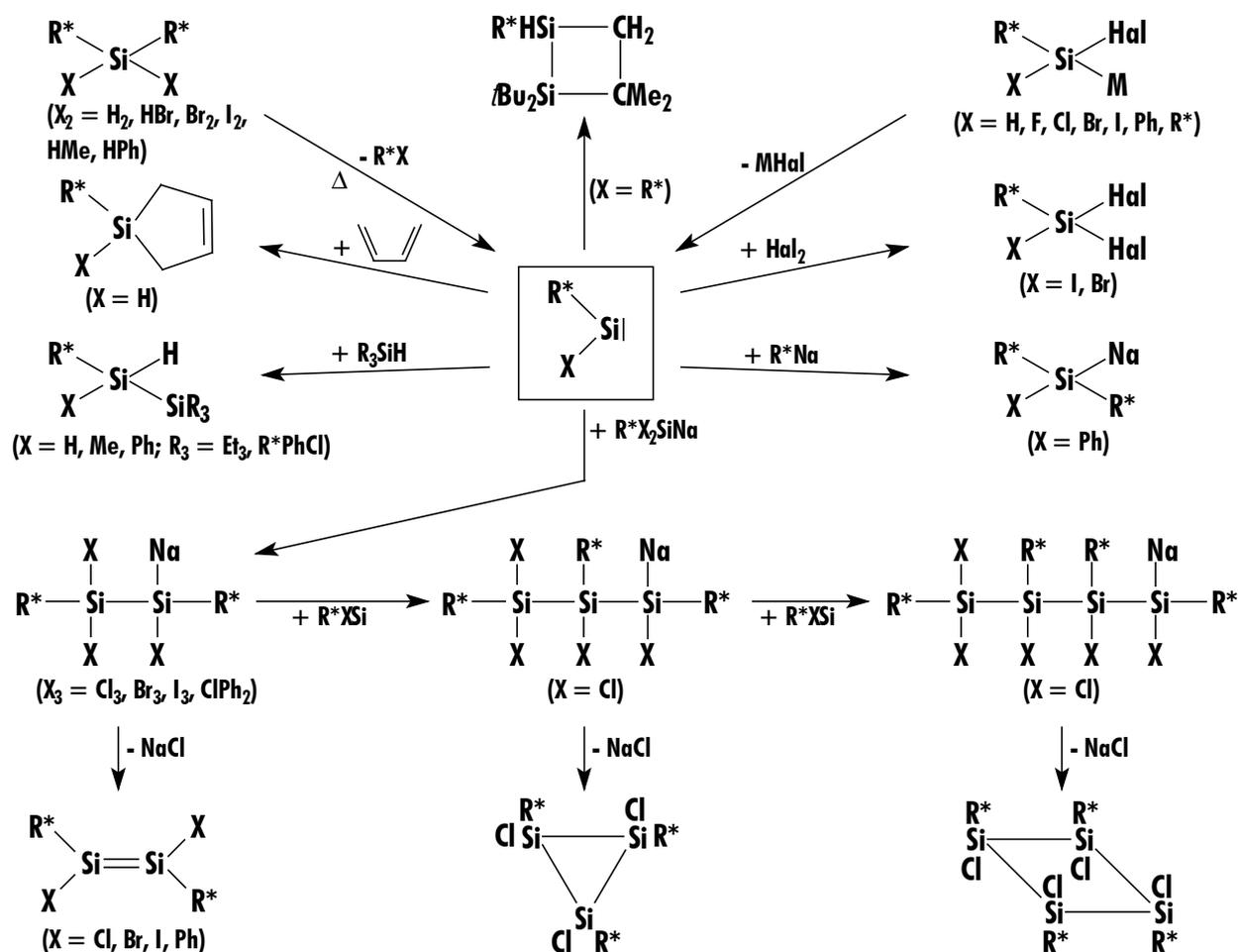
Supersilylgruppenhaltige Alkalimetallsilanide, Alkalimetalldisilanide und Silylene

Alkalimetalldisupersilylsilanide MSiXR^*_2 ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$; $\text{X} = \text{H, Me, Ph, Hal}$) und **Natriummonosupersilylsilanide** NaSiHalXR^* ($\text{X} = \text{H, Me, Ph, Hal}$; $\text{Hal} = \text{Cl, Br, I}$), lassen sich durch Reaktion von $\text{R}^*_2\text{XSiHal}$ bzw. $\text{R}^*\text{XSiHal}_2$ mit Alkalimetallen M bzw. Supersilylnatrium R^*Na donorfrei, als Benzoladdukte oder als THF-Addukte gewinnen, darüber hinaus durch Insertion eines Silylens in die Si-Na-Bindung von R^*Na , oder durch Umsetzung von $\text{R}^*_2\text{SiHal}_2$ ($\text{Hal} = \text{F, Cl, Br}$) mit $\text{LiC}_{10}\text{H}_8$ bei tiefen Temperaturen. **Alkalimetall-1,2- und -1,1-disupersilyldisilanide** $\text{R}^*_2\text{Si-SiXNaR}^*$ ($\text{X} = \text{H, Me, Ph, Hal}$) bzw. $\text{R}^*_2\text{XSi-SiH}_2\text{Li}$ ($\text{X} = \text{H, Me}$) sind durch Reaktion von $\text{R}^*_2\text{Si-SiXHalR}^*$ mit NaR^* bzw. $\text{R}^*_2\text{XSi-SiH}_2\text{Hal}$ mit $\text{LiC}_{10}\text{H}_8$ zugänglich. Der Bau von $(\text{C}_6\text{D}_6)_2\text{KSiXR}^*_2$ ($\text{X} = \text{H, Me}$) konnte röntgenstrukturanalytisch geklärt werden (monomere Einheiten in welchen K Kontakte mit C_6D_6 und Wasserstoffen betätigt).

Alle Silanide reagieren spontan mit O_2 , H_2O , MeOH (NaSiHR^*_2 sogar mit Toluol) unter Oxidation bzw. Protonierung. Die Silanide MXSiR^*_2 ($\text{X} = \text{H, Me}$) setzen sich mit Halogensilanen R_3SiHal zu Disilanen $\text{R}^*_2\text{XSi-SiR}_3$ um, bauen P_4 unter Bildung von $\text{K}_2\text{P}_4(\text{SiMeR}^*_2)_2$ nucleophil ab, reagieren in einigen Fällen mit Verbindungen des Typs $\text{R}'_n\text{EHal}$ unter Na/Hal -Austausch und bilden für $\text{X} = \text{H}$ mit $\text{M}'\text{Hal}_2$ ($\text{M}' = \text{Mg, Zn, Cd, Hg}$) Silanide $(\text{R}^*_2\text{HSi})_2\text{M}'$, die – laut Röntgenstrukturanalyse – die bisher längsten Si-M-Abstände, und Si-M-Si-Winkel um 170° aufweisen. Monosupersilylsilanide MSiHalXR^* ($\text{X} = \text{Ph, Hal}$) können zudem mit Silylenen R^*XSi unter Insertion in die Si-M-Bindung zu Di- Tri- und Tetrasilaniden abreagieren.



Monosupersilylierte Silylene R^*XSi ($X = H, Me, Ph, Hal$) bilden sich durch thermische Eliminierung von R^*Y aus Silanen R^*_2XSiY bzw. $MHal$ aus den Alkalimetallsilaniden $MSiHalXR^*$, das **Disupersilylsilylen** R^*_2Si durch $MHal$ -Eliminierung aus $R^*_2SiHalM$.

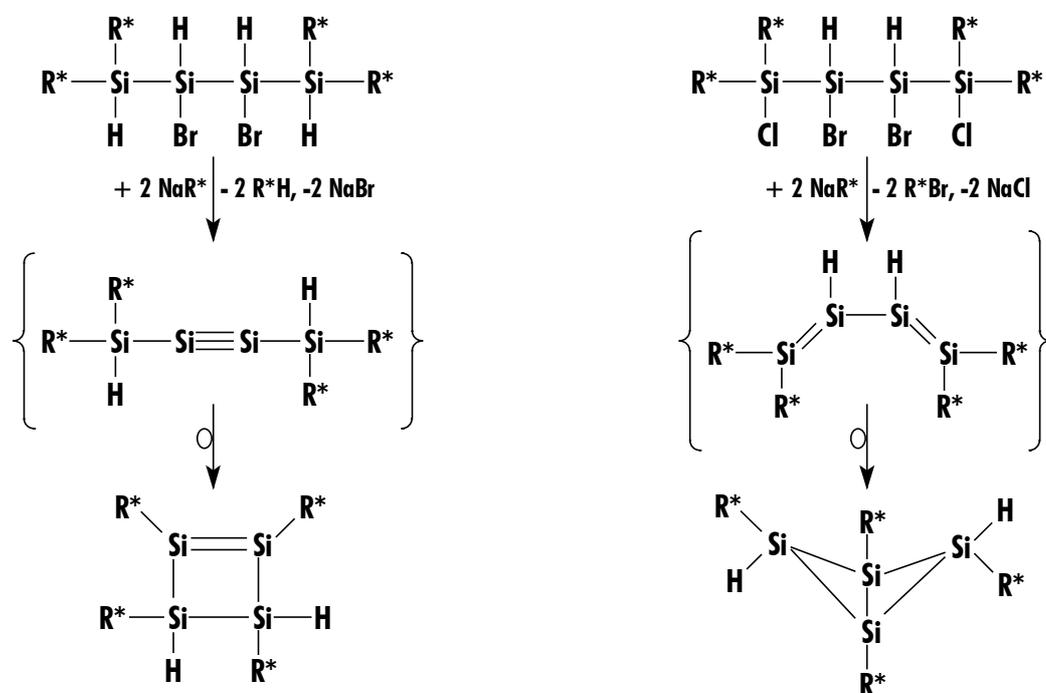


Während sich die Monosupersilylsilylene R^*XSi durch Insertionsreaktionen in Si-H-Bindungen von Et_3SiH ($X = H, Me, Ph, Br$) und von $R^*PhClSiH$ ($X = Ph$), durch (z.T. mehrfache) Insertion in Si-Na-Bindungen von NaR^* und $R^*PhSiClNa$ ($X = Ph$) und von $Na(SiXR^*)_nSiX_2R^*$ ($n = 0, 1, 2; X = Cl, Br, I$), durch [1+4]-Cycloaddition an Butadien ($X = H$) bzw. durch Addition von Hal_2 ($X = Br, I$) nachweisen lassen, konnte R^*_2Si bisher nicht abgefangen werden; vielmehr stabilisiert es sich durch Insertion in eine C-H-Bindung einer eigenen tBu -Gruppe unter Bildung eines Disilacyclobutans. Laut Berechnungen sollte es sich bei R^*_2Si um das erste Tripletsilylen handeln.

Supersilylierte Disilene, Tetrasilabutadiene und *tetrahedro-*Tetrasilane

Ein Disilin $R-Si\equiv Si-R$ als metastabiles Produkt zu gewinnen ist bisher noch nicht gelungen. So verwandelt sich das Silan R^*SiHal_3 in Anwesenheit von genügend NaR auf dem Wege über Silylene, Disilanide, Disilene letztendlich quantitativ in $R^*_4Si_4$ (s.o.). Ob dabei das Disilin $R^*Si\equiv SiR^*$ als Zwischenprodukt der Umwandlung von $R^*HalSi=SiHalR^*$ in $R^*_4Si_4$ auftritt, ist noch unklar. Doch schützt offensichtlich der Supersilylsubstituent R^* das Disilin nicht vor seiner Dimerisierung, wie es die hohe Thermostabilität von $R^*_4Si_4$ andeutet.

Erst Silylgruppen, die wie R^*_2HSi wesentlich raumerfüllender als R^* sind, können dies bewirken, wie aus den unten stehenden Reaktionsfolgen hervorgeht: Sie unterbinden Dimerisierungen, nicht aber intramolekulare Umwandlungen, die über das Disilin $R^*_2HSi-Si\equiv Si-SiHR^*_2$ bzw. Tetrasilabutadiene laufen könnten. Da die Disilinvorstufe $R^{**}Hal_2Si-SiHal_2R^{**}$ ($R^{**} = R^*_2HSi$ bzw. R^*_2MeSi) aus sterischen Gründen nicht zugänglich ist, kann ein Disilin $R^{**}Si\equiv SiR^{**}$ auf diesem Wege nicht gewonnen werden. Eine mögliche, gerade noch synthetisierbare Vorstufe für das betreffende Disilin stellt aber das Silan $R^{**}SiBr_2Cl$ dar ($R^{**}SiBr_3$ ist bereits nicht mehr synthetisierbar). Seine Enthalogenerung mit NaR^* oder Na muß nun eingehend studiert werden.



E Anhang

1 Ausgewählte Parameter zu den Röntgenstrukturanalysen

Tabelle 27. Ausgewählte Parameter zu den Röntgenstrukturen (g = gauche, t = trans).

Substanz	R*-R*	R*Si ₃	R*PhSiCl ₂	(R*MeBrSi) ₂ (g) + (t)	R*PhClSi-SiHPhR*(g) + C ₆ H ₆	R*PhClSi-SiHPhR*(t) + C ₆ H ₆	(R*PhClSi) ₂ (t) + C ₇ H ₈
Formel	C ₂₄ H ₅₄ Si ₂	C ₁₂ H ₂₇ I ₃ Si ₂	C ₁₈ H ₃₂ Cl ₂ Si ₂	C ₂₆ H ₆₀ Br ₂ Si ₄	C ₄₂ H _{71.37} Cl _{0.58} Si ₄	C ₄₂ H ₇₁ ClSi ₄	C ₄₃ H ₇₁ Cl ₂ Si ₄
M _r	398.85	608.22	375.52	644.92	709.20	723.80	771.26
Habitus ⁸⁸⁾	Prismen (B)	Prismen (M)	Platten (B)	Platten (B)	Platten (B)	Stäbchen (B)	Platten (To)
T [K]	163(2)	173(2)	295(2)	293(2)	293(2)	293(2)	193(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
System	orthorhomb.	monoklin	monoklin	triklin	monoklin	triklin	triklin
Raumgr.	lbca	P2(1)/c	P2(1)/n	P-1	P2(1)/n	P-1	P-1
a [Å]	11.3070(2)	13.7375(1)	8.845(2)	8.4185(3)	14.070(3)	9.627(1)	9.663(5)
b [Å]	15.8460(2)	9.2200(1)	27.264(6)	8.5019(3)	13.966(5)	11.407(1)	11.424(7)
c [Å]	29.2561(4)	15.4897(1)	8.882(2)	13.0010(5)	22.860(7)	12.242(1)	12.352(7)
α [°]	90.00	90.00	90.00	8.418(1)	90.00(3)	107.490(7)	107.88(1)
β [°]	90.00	90.427(1)	91.76(2)	101.302(1)	97.46(2)	102.06(1)	101.68(1)
γ [°]	90.00	90.00	90.00	112.189(1)	90.00(2)	112.257(9)	112.74(1)
V [Å ³]	5241.8(1)	1961.87(3)	2140.9(8)	832.25(5)	4454(2)	1104.6(2)	1114(1)
Z	8	4	4	1	4	1	1
ρ [g cm ⁻³]	1.011	2.059	1.165	1.287	1.058	1.088	1.150
μ [mm ⁻¹]	0.142	4.886	0.412	2.593	0.194	0.221	0.281
F(000)	1808	1144	808	342	1557	396	419
Bereiche [°]	-14 ≤ h ≤ 14 -20 ≤ k ≤ 20 -36 ≤ l ≤ 36	-16 ≤ h ≤ 16 -10 ≤ k ≤ 10 -18 ≤ l ≤ 18	-9 ≤ h ≤ 9 0 ≤ k ≤ 29 0 ≤ l ≤ 9	-10 ≤ h ≤ 10 -8 ≤ k ≤ 10 -15 ≤ l ≤ 15	0 ≤ h ≤ 15 0 ≤ k ≤ 15 -24 ≤ l ≤ 25	-10 ≤ h ≤ 9 0 ≤ k ≤ 12 -13 ≤ l ≤ 12	-11 ≤ h ≤ 11 -14 ≤ k ≤ 13 -14 ≤ l ≤ 14

⁸⁸⁾ In Klammern Solvens, aus welchem die Kristalle gewonnen wurden (P = Pentan, B = Benzol, To = Toluol, T = THF, M = Methylenechlorid).

Θ [°]	1.39-29.34	6.8-24.71	2.41-27.97	1.62-28.57	2.31-25.17	3.02-22.97	1.86-27.14
Reflexe	14347	9116	3178	4246	6474	3240	4702
unabh.	2927	3165	2966	3174	6211	3064	3069
(R_{int})	(0.0416)	(0.0275)	(0.0213)	(0.0477)	(0.0179)	(0.0204)	(0.0415)
beob.	2417	2890	2674	2450	4590	2492	2807
x/y ⁸⁹⁾	0.0153/ 7.3998	0.0000/ 4.8665	0.0530/ 0.8213	0.1030/ 2.0714	0.0305/ 2.9820	0.1289/ 3.0236	0.0942/ 1.1897
GOOF	1.220	1.198	1.107	1.158	1.051	0.679	1.120
R1	0.0510	0.0253	0.0376	0.0595	0.0502	0.0475	0.0542
wR2	0.0929	0.0548	0.0985	0.1836	0.0939	0.1370	0.1612
⁹⁰⁾	0.310/-0.174	0.454/-0.453	0.296/-0.324	0.465/-0.461	0.216/-0.186	0.458/-0.225	0.881/-0.528
Operator	W. Ponikwar	J. Knizek	K. Polborn	H. Schwenk	K. Polborn	K. Polborn	H. Nöth
CCDC-Nr. ^[212]	139067	139065	136838	139121	137851	138949	138885

Tabelle 28. Ausgewählte Parameter zu den Röntgenstrukturen.

Substanz	R*PhBrSi-SiClPhR*(<i>l</i>)	(R*PhCl(H)Si) ₂ (<i>l</i>) + C ₆ H ₆	(R*MeSi) ₂ × Ph ₂ C ₂	R* ₂ SiH ₂	R* ₂ SiF ₂	R* ₂ SiCl ₂	R*PhSi=SiPhR*
Formel	C ₃₆ H ₆₄ BrClSi ₄	C ₄₂ H _{71.31} Cl _{0.69} Si ₄	C ₄₀ H ₇₀ Si ₄	C ₂₄ H ₅₆ Si ₃	C ₂₄ H ₅₄ F ₂ Si ₃	C ₂₄ H ₅₄ Cl ₂ Si ₃	C ₃₆ H ₆₄ Si ₄
M_r	724.59	713.12	663.32	428.96	464.95	497.84	609.34
Habitus ⁸⁸⁾	Platten (B)	Platten (B)	Platten (B)	Stäbchen (B)	Plättchen (B)	Plättchen (B)	Stäbchen (P)
T [K]	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	200(2)	200(2)	293(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
System	monoklin	monoklin	orthorhomb.	monoklin	hexagonal	monoklin	monoklin
Raumgr.	C2/c	P21/n	Pbcn	C2/c	P6(5)22	Cc	P21/n
a [Å]	21.216(6)	14.104(4)	22.177(4)	22.313(17)	8.738(1)	15.419(3)	8.8865(9)
b [Å]	9.270(2)	13.911(2)	15.885(4)	8.839(4)	8.738(1)	8.578(2)	19.509(3)
c [Å]	21.016(4)	22.868(5)	11.782(3)	15.034(7)	64.976(10)	23.561(5)	11.577(2)
α [°]	90.00(2)	90.00(2)	90.00(2)	90.00(4)	90.00	90.00(2)	90.000(11)
β [°]	100.34(2)	97.26(2)	90.00(2)	100.04(5)	90.00	108.85(3)	105.449(9)
γ [°]	90.00(2)	90.00(2)	90.00(2)	90.00(5)	120.00	90.00(2)	90.000(10)
V [Å³]	4067(2)	4451(2)	4150.6(17)	2919.5(29)	4296(1)	2949.1(11)	1934.6(4)
Z	4	4	4	4	6	4	2
ρ [g cm³]	1.184	1.064	1.062	0.976	1.078	1.121	1.046

⁸⁹⁾ Gewichtung: $w^1 = \Phi^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP$ mit $P = (F_o^2 + 2 F_c^2)/3$.

⁹⁰⁾ Max./Min. Restelektronendichte [eÅ⁻³]

μ [mm ⁻¹]	1.217	0.201	0.168	0.170	0.188	0.352	0.175
F(000)	1552	1564	1464	968	1548	1096	672
Bereiche [°]	-23 ≤ h ≤ 23 -10 ≤ k ≤ 0 -23 ≤ l ≤ 23	0 ≤ h ≤ 16 0 ≤ k ≤ 15 -26 ≤ l ≤ 25	0 ≤ h ≤ 25 -18 ≤ k ≤ 0 0 ≤ l ≤ 13	-25 ≤ h ≤ 25 -10 ≤ k ≤ 0 -17 ≤ l ≤ 17	-6 ≤ h ≤ 9 -10 ≤ k ≤ 10 -79 ≤ l ≤ 80	-13 ≤ h ≤ 20 -7 ≤ k ≤ 11 -31 ≤ l ≤ 30	-9 ≤ h ≤ 9 -21 ≤ k ≤ 0 -12 ≤ l ≤ 0
Θ [°]	2.53-23.03	2.61-23.98	2.56-23.97	2.48-23.98	1.88-26.01	3.05-28.04	2.58-22.98
Reflexe	5636	7259	3247	4555	5895	6576	2831
unabh.	2826	6945	3240	2281	2823	4714	2681
(R _{int})	(0.0345)	(0.0126)	(0.0144)	(0.0372)	(0.0316)	(0.0393)	(0.0290)
beob.	2054	5126	2301	1851	?	?	2046
x/y ⁸⁹⁾	0.0432/ 4.1646	0.0633/ 2.0196	0.0452/ 2.6990	0.0923/ 2.8148	0.045800/ 0.368869	0.071500/ 0.270300	0.051100/ 0.979100
GOOF	1.109	1.090	1.054	1.097	1.021	1.094	1.080
R1	0.0424	0.0520	0.0495	0.0659	0.0286	0.0309	0.0474
wR2	0.0866	0.1251	0.1035	0.1758	0.0729	0.0820	0.1072
⁹⁰⁾	0.473/-0.207	0.337/-0.245	0.257/-0.200	0.285/-0.323	0.166/-0.157	0.287/-0.284	0.211/-0.190
Operator	K. Polborn	K. Polborn	K. Polborn	K. Polborn	G. Baum	G. Baum	K. Polborn
CCDC-Nr. ^[212]	138950	-	141109	148474	150261	150262	-

Tabelle 29. Ausgewählte Parameter zu den Röntgenstrukturen.

Substanz	Thermolyse v. R*PhSi= SiPhR* ⁹¹⁾ , [213]	R*PhSi-(O) ₂ - SiPhR*	R*PhSi-(S) ₂ - SiPhR* + C ₆ H ₆	R*PhSi- (Se) ₂ - SiPhR*	R*PhSi- (Se) ₂ - SiPhR*	(R*PhSi) ₂ × CS ₂	(R*PhSi) ₂ × Ph ₂ CO + Ph ₂ CO
Formel	C ₃₆ H ₆₄ Si ₄	C ₃₆ H ₆₄ O ₂ Si ₄	C ₄₂ H ₇₀ S ₂ Si ₄	C ₃₆ H ₆₄ Se ₂ Si ₄	C ₃₆ H ₆₄ TeSi ₄	C ₈₀ H ₁₃₄ S ₄ Si ₈	C ₆₂ H ₈₄ O ₂ Si ₄
M _r	609.34	641.23	751.46	845.26	736.83	1448.83	973.65
Habitus ⁸⁸⁾	Plättchen (B)	Block (B)	Parallel- epiped (B)	Säule (B)	Stäbchen (B)	Plättchen (B)	Stäbchen (B)
T [K]	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
System	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgr.	P21/n	P21/n	C2/c	C2/c	P21/n	P-1	P21/c
a [Å]	9.588(8)	8.8853(10)	14.5203(10)	14.579(3)	8.866(3)	11.447(8)	17.791(4)
b [Å]	18.750(10)	19.694(9)	19.937(4)	20.084(4)	20.910(6)	12.632(8)	26.691(7)
c [Å]	21.257(8)	11.6209(9)	16.385(4)	16.301(2)	21.468(6)	17.284(6)	12.169(5)

⁹¹⁾ Kristalle stark fehlgeordnet, so daß genauere Angaben über Bindungswinkel und Atomabstände nicht exakt möglich sind.

α [°]	90.00(4)	90.000(9)	90.00(2)	90.000(13)	90.00(2)	73.99(4)	90.00(3)
β [°]	93.35(5)	106.505(8)	108.828(11)	108.122(13)	93.39(2)	78.74(4)	99.52(3)
γ [°]	90.00(6)	90.000(11)	90.000(11)	90.00(2)	90.00(3)	70.53(5)	90.00(2)
V [Å ³]	3815(4)	1949.7(4)	4489.6(13)	4536.5(13)	3973(2)	2202.1(22)	5699(9)
Z	4	2	4	4	4	1	4
ρ [g cm ⁻³]	1.061	1.092	1.112	1.238	1.232	1.093	1.135
μ [mm ⁻¹]	0.178	0.180	0.252	1.762	0.891	0.255	0.145
$F(000)$	1344	704	1640	1784	1552	790	2112
Bereiche [°]	-10 ≤ h ≤ 10 0 ≤ k ≤ 20 0 ≤ l ≤ 23	-9 ≤ h ≤ 9 -21 ≤ k ≤ 0 0 ≤ l ≤ 12	-15 ≤ h ≤ 15 -21 ≤ k ≤ 0 -17 ≤ l ≤ 17	-14 ≤ h ≤ 16 -22 ≤ k ≤ 0 -17 ≤ l ≤ 16	0 ≤ h ≤ 8 0 ≤ k ≤ 20 -20 ≤ l ≤ 20	-13 ≤ h ≤ 0 -14 ≤ k ≤ 13 -19 ≤ l ≤ 19	-19 ≤ h ≤ 19 -29 ≤ k ≤ 0 0 ≤ l ≤ 13
Θ [°]	2.90-22.94	2.56-18.05	2.43-22.98	2.42-22.99	2.14-20.02	2.38-24.04	2.57-22.99
Reflexe	5384	2860	6228	6974	4022	7268	8346
unabh.	5191	2711	3120	3133	3710	6874	7910
(R_{int})	(0.2156)	(0.0103)	(0.0208)	(0.0144)	(0.0756)	(0.0372)	(0.0345)
beob.	2886	2215	2441	4567	2831	5041	4727
$x/y^{99)}$	0.2202/ 11.7415	0.0387/ 0.9851	0.076400/ 9.106400	0.0414/ 15.7768	0.1233/ 77.7375	0.0408/ 1.2815	0.0913/ 65.1956
GOOF	1.125	1.068	1.046	1.113	1.087	1.096	1.096
$R1$	0.1472	0.0374	0.0483	0.0402	0.0944	0.0465	0.1365
$wR2$	0.3534	0.0861	0.1320	0.0954	0.2426	0.0748	0.3189
⁹⁰⁾	1.051/-0.748	0.173/-0.196	1.202/-0.342	1.192/-0.429	1.247/-1.229	0.279/-0.210	0.772/-0.506
Operator	K. Polborn	K. Polborn	K. Polborn	K. Polborn	K. Polborn	K. Polborn	K. Polborn
CCDC-Nr. ^[212]	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 30. Ausgewählte Parameter zu den Röntgenstrukturen.

Substanz	(R [*] ₂ HSi-SiH ₂) ₂	(R [*] ₂ HSi-SiHBr) ₂	Thermolyse v. (R [*] ₂ HSi-SiH) ₂	(R [*] ₂ HSi) ₂ Zn + C ₆ H ₆	(R [*] ₂ HSi) ₂ Cd	(R [*] ₂ HSi) ₂ Hg	-R [*] Si = SiR [*] - -(SiHR [*]) ₂ - × 2 THF
Formel	C ₄₈ H ₁₁₄ Si ₈	C ₄₈ H ₁₁₂ Br ₂ Si ₈	C ₄₈ H ₁₁₁ Si ₈	C ₅₄ H ₁₁₆ Si ₆ Zn	C ₄₈ H ₁₁₀ CdSi ₆	C ₄₈ H ₁₁₀ HgSi ₆	C ₅₆ H ₁₂₆ O ₂ Si ₈
M_r	458.06	1073.92	913.09	999.38	968.30	1056.49	1056.29
Habitus ⁸⁸⁾	Prisma (B)	Prisma (B)	Nadel (B)	Quader (B)	Block (B)	Block (B)	rot. Prisma (T)
T [K]	173(2)	173(2)	193(2)	173(2)	173(2)	173(2)	188(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
System	triklin	orthorhomb.	orthorhomb.	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgr.	P-1	Pbcn	P2(1)2(1)2(1)	P21/n	P21/c	P21/c	C2/c

a [Å]	9.302(5)	21.1843(4)	11.8978(6)	23.502(3)	12.199(1)	12.2026(7)	23.565(5)
b [Å]	11.528(5)	16.8525(3)	21.7072(10)	17.391(2)	29.950(4)	29.785(2)	12.970(3)
c [Å]	14.422(6)	17.3841(3)	23.1304(1)	31.659(4)	17.124(2)	110.341(5)	24.145(5)
α [°]	85.40(1)	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00
β [°]	88.76(1)	90.00	90.00	104.220(10)	110.399(7)	110.3415	114.447(4)
γ [°]	72.82(2)	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00
V [Å ³]	1472.8(12)	6206.27	5973.8(5)	12543(3)	5864(1)	5837.7(9)	6718(3)
Z	2	4	4	8	4	4	4
ρ [g cm ⁻³]	1.033	1.149	1.015	1.058	1.097	1.202	1.044
μ [mm ⁻¹]	0.211	1.489	0.208	0.537	0.523	2.787	0.195
$F(000)$	514	2328	2044	4432	2120	2248	2360
Bereiche [°]	-10 $\leq h \leq$ 10 -13 $\leq k \leq$ 13 -16 $\leq l \leq$ 16	-23 $\leq h \leq$ 28 -21 $\leq k \leq$ 21 -21 $\leq l \leq$ 21	-13 $\leq h \leq$ 13 -22 $\leq k \leq$ 22 -25 $\leq l \leq$ 25	-30 $\leq h \leq$ 29 -21 $\leq k \leq$ 21 -39 $\leq l \leq$ 39	-14 $\leq h \leq$ 14 -36 $\leq k \leq$ 36 -20 $\leq l \leq$ 20	-15 $\leq h \leq$ 15 -37 $\leq k \leq$ 37 -21 $\leq l \leq$ 21	-24 $\leq h \leq$ 24 -16 $\leq k \leq$ 16 -31 $\leq l \leq$ 31
Θ [°]	6.81-24.71	1.54-29.30	1.76-23.26	0.97-27.25	1.86-25.35	1.78-27.27	1.83-27.40
Reflexe	6964	33968	26823	186332	86664	74674	15154
unabh.	3767	6671	8361	26075	10738	12084	5692
(R_{int})	(0.0234)	(0.0469)	(0.0786)	(0.1687)	(0.1527)	(0.1432)	(0.0507)
beob.	3249	5258	6514	11897	7754	7264	3852
$x/y^{89)}$	0.0000/ 4.6649	0.016700/ 4.979200	0.0448/ 0.0000	0.1376/ 40.1217	0.0514/ 58.885017	0.0437/ 14.5396	0.0913/ 24.5164
GOOF	1.160	1.157	1.027	1.003	1.150	1.002	1.059
$R1$	0.0607	0.0441	0.0482	0.1075	0.1072	0.0603	0.0732
$wR2$	0.1452	0.0699	0.0892	0.2475	0.2073	0.1009	0.1810
⁹⁰⁾	0.503/-0.293	0.310/-0.281	0.505/-0.272	1.118/-1.282	1.828/-1.142	2.052/-1.398	1.265/-0.383
Operator	W. Ponikvar	J. Knizek	M. Warchhold	M. Bolte	M. Bolte	M. Bolte	M. Warchhold
CCDC-Nr. ^[212]	148497	148498	156779-	100001	100002	100003	156923

Tabelle 31. Ausgewählte Parameter zu den Röntgenstrukturen.

Substanz	Co-Cluster + C ₆ H ₆	(R*PhSi) ₂ × COS + 0.5 C ₆ H ₆	R*Ph(CN)Si- Si(CN)PhR*(g) + C ₆ H ₆	R* ₂ HSiK • 2 C ₆ H ₆	R* ₂ MeSiK • 2 C ₆ H ₆
Formel	C ₄₉ H ₇₀ Co ₂ O ₇ Si ₄	C ₄₀ H ₆₇ OSSi ₄	C ₄₄ H ₇₀ N ₂ Si ₄	C ₃₆ H ₆₇ KSi ₃	C ₃₇ H ₆₉ KSi ₃
M_r	1001.27	708.37	739.38	623.27	637.29
Habitus ⁸⁸⁾	Nadel (B)	Prisma (B)	Platte (B)	gelb. Prisma (B)	rote Platte (B)
T [K]	193(2)	200(3)	293(2)	188(2)	188(2)

λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
System	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	orthorhomb.
Raumgr.	P2(1)/n	P21/c	C2/c	C2/c	Pnma
a [Å]	20.4350(18)	23.1021(15)	21.196(2)	19.8960(12)	17.3931(11)
b [Å]	8.8391(7)	8.6239(4)	9.372(3)	12.3368(7)	18.6476(12)
c [Å]	29.663(3)	21.5323(14)	23.054(4)	17.3073(11)	12.3705(7)
α [°]	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00
β [°]	104.2970(1)	105.157(8)	99.80(2)	112.5470(1)	90.00
γ [°]	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00
V [Å ³]	5191.9(8)	4141.1(4)	4513(2)	3923.4(4)	4012.2(4)
Z	4	4	4	4	4
ρ [g cm ⁻³]	1.281	1.136	1.088	1.055	1.055
μ [mm ⁻¹]	0.778	0.223	0.162	0.248	0.244
$F(000)$	2120	1548	1616	1376	1408
Bereiche [°]	$-2 \leq h \leq 22$ $-9 \leq k \leq 9$ $-32 \leq l \leq 32$	$-27 \leq h \leq 28$ $-8 \leq k \leq 10$ $-26 \leq l \leq 26$	$-23 \leq h \leq 24$ $-10 \leq k \leq 0$ $-26 \leq l \leq 0$	$-26 \leq h \leq 25$ $-12 \leq k \leq 15$ $-22 \leq l \leq 22$	$-20 \leq h \leq 20$ $-21 \leq k \leq 21$ $-14 \leq l \leq 14$
Θ [°]	1.39-23.26	1.93-25.87	2.87-23.98	1.49-29.00	1.98-24.71
Reflexe	21201	22097	3642	11131	19395
unabh.	7292	7792	3542	3855	3518
(R_{int})	(0.1190)	(0.0665)	(0.0811)	(0.0303)	(0.0750)
beob.	4048	4576	1866	2815	2378
x/y ⁸⁹⁾	0.0352/ 4.3465	0.0592/ 0.000	0.0795/ 19.7479	0.057500/ 1.425000	0.422/ 2.2273
GOOF	1.018	0.861	1.131	1.044	1.027
$R1$	0.0672	0.0509	0.1076	0.0396	0.0505
$wR2$	0.1047	0.1082	0.2160	0.1005	0.1019
⁹⁰⁾	0.399/-0.414	0.981/-0.645	0.596/-0.331	0.232/-0.274	0.183/-0.203
Operator	M. Warchhold	P. Mayer	K. Polborn	M. Warchhold	M. Warchhold
CCDC-Nr. ^[212]	-	-	-	150225	150226

F Literaturverzeichnis

- [1] N. Wiberg, E. Kühnel, K. Schurz, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 1075.
- [2] G. Reber, J. Riede, N. Wiberg, K. Schurz, G. Müller, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44b*, 786.
- [3] P. Karampatses, Dissertation München, **1985**.
- [4] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343.
- [5] Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, **101. Auflage**, DeGruyter, Berlin, **1995**, S. 133.
- [6] M. M. Hühn, R. D. Amos, R. Kobayashi, N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 7107.
- [7] B. T. Colegrove, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5593.
- [8] K. Kobayashi, S. Nagase, *Organometallics* **1997**, *16*, 2489.
- [9] K. Kobayashi, S. Nagase, *Organometallics* **2001**, *20*, 234.
- [10] N. Wiberg, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 217.
- [11] N. Wiberg, W. Niedermayer, H. Nöth, J. Knizek, D. Fenske, G. Baum in *Organosilicon Chemistry IV* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, **2000**, S. 93.
- [12] N. Wiberg, W. Niedermayer, H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, K. Polborn, *Z. Naturforsch.* **2000**, *55b*, 389.
- [13] N. Wiberg, W. Niedermayer, *Z. Naturforsch.* **2000**, *55b*, 406.
- [14] N. Wiberg, H. Auer, W. Niedermayer, H. Nöth, H. Schwenk-Kircher, K. Polborn, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *612*, 141.
- [15] N. Wiberg, W. Niedermayer, K. Polborn, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *XX*, XXX.
- [16] N. Wiberg, W. Niedermayer, K. Polborn, *Eur. J. Inorg. Chem.*, in Vorbereitung.
- [17] N. Wiberg, W. Niedermayer, D. Fenske, G. Baum, H. Nöth, W. Ponikwar, J. Knizek, K. Polborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *XX*, XXX.
- [18] N. Wiberg, W. Niedermayer, H. Nöth, M. Warchhold, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *XX*, XXX.
- [19] N. Wiberg, W. Niedermayer, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *XX*, XXX.
- [20] N. Wiberg, W. Niedermayer, in Vorbereitung.
- [21] N. Wiberg, W. Niedermayer, H.-W. Lerner, M. Bolte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *XX*, XXX.
- [22] N. Wiberg, W. Niedermayer, H. Nöth, M. Warchhold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *XX*, XXX.
- [23] N. Wiberg, W. Niedermayer, P. Mayer, K. Polborn, in Vorbereitung.
- [24] N. Wiberg, Ch. M. M. Finger, K. Polborn, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1140; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1034.
- [25] S. S. Dua, C. Eaborn, D. A. R. Happer, S. P. Hopper, K. D. Safa, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *178*, 75.
- [26] M. Weidenbruch, H. Peter, R. Streichen, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *141*, 9.
- [27] M. Weidenbruch, H. Flott, B. Ralle, *Z. Naturforsch.* **1983**, *38b*, 1962.

- [28] M. Weidenbruch, H. Flott, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 384; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 368.
- [29] N. Wiberg, W. Hochmuth, T. Blank, K. Jaser, I. Prahl, unveröffentlicht; W. Hochmuth, Dissertation München, in Vorbereitung.
- [30] N. Wiberg, T. Passler, K. Polborn, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *531*, 47.
- [31] N. Wiberg, Ch. M. M. Finger, T. Passler, S. Wagner, K. Polborn, *Z. Naturforsch.* **1996**, *51b*, 1744.
- [32] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Schuster, H. Nöth, I. Krossing, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *542*, 1.
- [33] SiH₄: G. Gutekunst, A. G. Brook, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *C225*, 1; SiF₄: F. Uhlig, unveröffentlicht; SiCl₄: B. K. Hunter, L. W. Reewes, *Can. J. Chem.* **1967**, *46*, 1395 [die wiedergegebene Verschiebung von -63.0 ppm bezieht sich auf Si(OMe)₄ als Standard, das sind -19.60 bzgl. TMS]; SiBr₄: H. C. Marsmann, H. G. Horn, *Chem. Z.* **1972**, *96*, 456; SiI₄: V. Niemann, H. C. Marsmann, *Z. Naturforsch.* **1975**, *30b*, 202.
- [34] N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon, K. Peters, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 79 und dort zit. Lit..
- [35] Ch. M. M. Finger, Dissertation München, **1995**.
- [36] T. Passler, Dissertation München, **1993**.
- [37] W. S. Sheldrick in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, **1989**, S. 227; M. Kaftory, M. Kapon, M. Botoshansky in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, **1998**, S. 181.
- [38] M. Jansen, B. Friede, *Acta Cryst.* **1996**, *C52*, 1333.
- [39] N. Kleiner, M. Dräger, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *279*, 151.
- [40] F. R. Fronczek, P. D. Lickiss, *Acta Cryst.* **1993**, *C49*, 331.
- [41] M. J. S. Guynane, M. F. Lappert, I. P. Riley, P. Riviere, M. Riviere-Baudet, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *202*, 5.
- [42] W. P. Neumann, P. Wilhelm, K.-D. Schulz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, *1*, 43.
- [43] W. P. Neumann, K.-D. Schultz, R. Vieler, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *264*, 179.
- [44] T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 926; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 902.
- [45] H. Sekiguchi, H. Sakurai, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *37*, 1.
- [46] A. Sekiguchi, S. Nagase in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, New York, **1998**, S. 199.
- [47] J. Belzner, V. Dehnert in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, New York, **1998**, S. 779.
- [48] N. Wiberg, K. Amelunxen, T. Blank, H. Nöth, J. Knizek, *Organometallics* **1998**, *17*, 5431.
- [49] P. Gaspar, R. West in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, New York, **1998**, S. 2463.
- [50] M. T. Swihart, R. W. Carr, *J. Chem. Phys.* **1997**, *101 A*, 7434.
- [51] N. Wiberg in *Progress in Organosilicon Chemistry* (Hrsg.: B. Marciniec, J. Chojnowski), Gordon and Breach, Amsterdam, **1995**, S. 19.

- [52] N. Wiberg, Ch. M. M. Finger, H. Auer, K. Polborn, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 377.
- [53] M. Ichinohe, N. Takahashi, A. Sekiguchi, *Chem. Lett.* **1999**, 553.
- [54] $(R^*Si)_4$ setzt sich mit Li bzw. Na in THF und Anwesenheit von Naphthalin bereits bei $-78^\circ C$ unter Bildung des Silandiids $R^*_4Si_4Na_2$ um, das zum *exo,exo*-Bicyclotetrasilan $R^*_4Si_4H_2$ protolysierbar ist (langsame Umwandlung in *exo-endo*- $R^*_4Si_4H_2$ möglicherweise über das Cyclotrisilen $R^*_3Si_3(SiH_2R^*)$) (Untersuchungen gemeinsam mit H. Auer).
- [55] N. Wiberg, H. Auer, S. Wagner, T. Habereeder, K. Polborn, G. Kramer, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *XX*, XXX.
- [56] J. D. Kennedy, W. McFarlane in *NMR and the periodic Table* (Hrsg.: R. K. Harris, B. E. Mann), Acad. Press, New York, **1978**; J. D. Kennedy, W. McFarlane in *Multinuclear NMR* (Hrsg.: J. Mann), Plenum Press, New York, **1987**.
- [57] Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Auflage*, DeGruyter, Berlin, **1995**, S. 1842.
- [58] J. Belzner, H. Ihmels, B. O. Kneisel, R. Herbst-Irmer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, *17*, 1989.
- [59] K. Tamao, K. Nagata, M. Asahara, A. Kawachi, Y. Ito, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11592.
- [60] E. Goldish, K. Hedberg, V. Shoemaker, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2714.
- [61] F. S. Kipping, J. E. Sands, *J. Chem. Soc.* **1921**, *119*, 830.
- [62] M. Weidenbruch, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 275.
- [63] R. Okazaki, R. West, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 231.
- [64] L. A. Leites, S. S. Bukalov, I. A. Garbuzova, R. West, J. Mangette, H. Spitzner, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *536-537*, 425.
- [65] B. D. Shepherd, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* **1989**, *8*, 2664.
- [66] T. A. Schmedake, M. Haaf, Y. Apeloig, T. Müller, S. Bukalov, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9480.
- [67] M. Ichinohe, T. Matsuno, A. Sekiguchi, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2331; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2194.
- [68] M. Kira, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10303.
- [69] N. Wiberg, H. Auer, H. Nöth, J. Knizek, K. Polborn, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3030; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2869.
- [70] M. J. Fink, M. J. Michalczyk, K. J. Haller, R. West, J. Michl, *Organometallics* **1984**, *3*, 793.
- [71] M. J. Fink, M. J. Michalczyk, K. J. Haller, R. West, J. Michl, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, *18*, 1010.
- [72] M. Wind, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* **1996**, *15*, 5772.
- [73] H. Watanabe, K. Takeuchi, N. Fukawa, M. Kato, M. Goto, Y. Nagai, *Chem. Lett.* **1987**, 1341.
- [74] R. S. Archibald, Y. van den Winkel, A. J. Millevolte, J. M. Desper, R. West, *Organometallics* **1992**, *11*, 3276.
- [75] S. Masamune, S. Murakami, J. T. Snow, H. Tobita, D. J. Williams, *Organometallics* **1984**, *3*, 333.

- [76] M. Kira, T. Maruyama, C. Kabuto, K. Ebata, H. Sakurai, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1489.
- [77] A. Sekiguchi, M. Ichinohe, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10231.
- [78] H. Suzuki, N. Tokitoh, R. Okazaki, J. Harada, K. Ogawa, S. Tomoda, M. Goto, *Organometallics* **1995**, *14*, 1016.
- [79] N. Tokitoh, H. Suzuki, R. Okazaki, K. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10428.
- [80] M. Kira, S. Ohya, T. Iwamoto, C. Kabuto, *Organometallics* **2000**, *19*, 1817.
- [81] M. Weidenbruch, S. Willms, W. Saak, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *36*, 2503.
- [82] A. Grybat, M. Weidenbruch, unveröffentlicht.
- [83] A. Grybat, M. Weidenbruch, unveröffentlicht.
- [84] A. Grybat, S. Willms, M. Weidenbruch, unveröffentlicht.
- [85] R. Okazaki, *Pure, Appl. Chem.* **1996**, *68*, 895.
- [86] H. Suzuki, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 2471.
- [87] H. Spitzner, R. West, unveröffentlicht.
- [88] M. J. Fink, D. J. De Young, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1070.
- [89] H. B. Yokelson, D. A. Siegel, A. J. Millevolte, J. Maxka, R. West, *Organometallics*, **1990**, *9*, 1005.
- [90] H. Teramae, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4140.
- [91] K. Polborn, Pers. Mitteilung.
- [92] D. J. de Young, M. J. Fink, J. Michl, R. West, *Main Group Met. Chem.* **1987**, *1*, 19.
- [93] S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1150.
- [94] H. Spitzner, R. West, unveröffentlicht.
- [95] D. N. Roark, G. J. D. Peddle, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5837.
- [96] M. Takahashi, T. Veszpremi, B. Hajgato, M. Kira, *Organometallics* **2000**, *19*, 4660.
- [97] H. Sakurai in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, New York, **1998**, S. 827.
- [98] Y. Apeloig, M. Nakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9798.
- [99] T. Iwamoto, H. Sakurai, M. Kira, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 2741.
- [100] A. D. Fanta, D. J. DeYoung, J. Belzner, *Organometallics* **1991**, *10*, 3466.
- [101] H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, G. R. Gillette, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6865.
- [102] R. West, D. J. DeYoung, K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4942.
- [103] R. P. Tan, G. R. Gillette, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* **1991**, *10*, 546.
- [104] K. L. McKillop, G. R. Gillette, D. R. Powell, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5203.
- [105] H. Sohn, R. P. Tan, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* **1994**, *13*, 1390.
- [106] M. J. Michalczyk, M. J. Fink, R. West, J. Michl, *Organometallics* **1986**, *5*, 531.
- [107] A. J. Millevolte, D. R. Powell, S. G. Johnson, R. West, *Organometallics* **1992**, *11*, 1091.

- [108] N. Takeda, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Chem. Lett.* **2000**, *3*, 244.
- [109] M. Weidenbruch, A. Pellmann, S. Pohl, W. Saak, H. Marsmann, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 935.
- [110] A. Wörner, Dissertation, München **1989**.
- [111] H. Suzuki, N. Tokitoh, R. Okazaki, S. Nagase, M. Goto, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *120*, 11096.
- [112] W. Wojnowski, K. Peters, D. Weber, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *519*, 134.
- [113] W. E. von Schklower, Y. T. Strutschkow, L. E. Guselnikow, W. W. Wolkowa, W. G. Awakyan, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *501*, 153.
- [114] M. Haaf, A. Schmiedl, T. A. Schmedake, D. R. Powell, A. J. Millevolte, M. Denk, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *120*, 12714.
- [115] M. Weidenbruch, L. Kirmaier, E. Kroke, W. Saak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1277.
- [116] B. Gerhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 211.
- [117] W. Noll, *Chemistry and Technology of Silicones*, Academic Press, New York, **1968**.
- [118] N. Wiberg, W. Niedermayer, unveröffentlicht.
- [119] M. J. Fink, K. J. Haller, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 822.
- [120] T. Kudo, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2589.
- [121] B. Y. Bachrach, A. J. Streitwieser Jr, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1186.
- [122] B. Y. Yokelson, A. J. Millevolte, B. R. Adams, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4116.
- [123] E. D. Jemmis, P. N. V. P. Kumar, N. R. Kumar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 271.
- [124] A. Somogyi, J. Tamas, *J. Chem. Phys.* **1990**, *94*, 5554.
- [125] J. Ma, S. Inagaki, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 8989.
- [126] G. R. Gilette, R. West, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 45.
- [127] H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, K. J. Haller, R. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, *21*, 1605.
- [128] H. Sakurai, Y. Nakaidaira, T. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 487.
- [129] K. Kabeta, D. R. Powell, J. Hanson, R. West, *Organometallics* **1991**, *10*, 827.
- [130] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1984**.
- [131] G. R. Gilette, J. Maxka, R. West, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 90; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 54.
- [132] A. Krebs, H. Kimling, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 540; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 509.
- [133] A. Krebs, H. Kimling, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 2074.
- [134] E. Kroke, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, H. Marsmann, *Organometallics*, **1995**, *14*, 5695.
- [135] T. Iwamoto, H. Sakurai, M. Kira, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 2741.
- [136] a) P. Boudjouk, B.-H. Han, K. R. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4992.
b) P. Boudjouk, *Nachr. Chem., Tech. Lab.* **1983**, *31*, 798.

- [137] A. Schäfer, M. Weidenbruch, S. Pohl, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *282*, 305.
- [138] A. D. Fanta, J. Belzner, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* **1993**, *12*, 2177.
- [139] A. D. Fanta, R. P. Tan, N. M. Comerlato, M. Driess, D. R. Powell, R. West, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198-200*, 733.
- [140] P. D. Lickiss, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 271.
- [141] E. K. Pham, R. West, *Organometallics* **1990**, *9*, 1517.
- [142] D. Hong, N. H. Damrauer, P. J. Carroll, *Organometallics* **1993**, *12*, 3698.
- [143] D. H. Berry, J. Chey, H. S. Zipin, P. J. Carroll, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1189.
- [144] D. H. Berry, J. Chey, H. S. Zipin, P. J. Carroll, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 452.
- [145] C. Zybilla, R. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 857.
- [146] R. H. Heyn, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1917.
- [147] C. Eschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart, **1990**.
- [148] M. Weidenbruch, K. Kramer, *Z. Naturforsch.* **1985**, *40b*, 601.
- [149] S. Bourg, B. Boury, F. H. Carre, R. J. P. Corriu, *Organometallics* **1998**, *17*, 167.
- [150] M. Weidenbruch, K. Kramer, A. Schäfer, J. K. Blum, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 107.
- [151] T. Passler, Dissertation, München, **1993**.
- [152] W. Ponikvar, Pers. Mitteilung.
- [153] J. Belzner, V. Dehnert, Z. Rappoport in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, New York, **1998**, S. 779.
- [154] a) K. Tamao, A. Kawachi, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *38*, 1 und dort zit. Lit.;
b) P. D. Lickiss, C. M. Smith, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 75 und dort zit. Lit..
- [155] H. Bürger, R. Eujen, H. C. Marsmann, *Z. Naturforsch.* **1974**, *B 29*, 149.
- [156] D. M. Roddick, R. H. Heyn, T. D. Tilley, *Organometallics* **1989**, *8*, 324.
- [157] R. West in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1989**, S. 1207.
- [158] N. Wiberg, A. Wörner, K. Karaghiosoff, D. Fenske, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 135.
- [159] K. W. Klinkhammer, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1418.
- [160] J. S. Thayer, *Adv. Organomet. Chem.* **1975**, *13*, 1.
- [161] E. Wiberg, O. Stecher, H.-J. Andraschek, L. Kreuzbichler, E. Staude, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 516; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 507.
- [162] L. Rösch, H. Müller, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 620.
- [163] L. Rösch, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *133*, 1.
- [164] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Nöth, A. Appel, J. Knizek, K. Polborn *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1861.
- [165] D. Bravo-Zhivotovskii, M. Yuzefovich, M. Bendikov, K. Klinkhammer, Y. Apeloig, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1169; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1100.
- [166] J. Arnold, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2106.
- [167] K. W. Klinkhammer, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1209.

- [168] K. Amelunxen, Dissertation München 1997.
- [169] P. Bleckmann, M. Soliman, K. Reuter, W. P. Neumann, *J. Organomet. Chem.* 1976, **108**, C18.
- [170] N. L. Pickett, O. Just, D. G. VanDerveer, S. W. Rees Jr., *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 2000, **C56**, 412.
- [171] W. H. Ilsley, E. A. Sadurski, T. F. Schaaf, M. J. Albright, T. J. Anderson, M. D. Glick, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* 1980, **190**, 257.
- [172] M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 9722.
- [173] Reviews über Silylene: [a] P. P. Gaspar in *Reaktive Intermediates, Vol. 1, Vol. 2, Vol. 3* (Hrsg.: M. Jones Jr, R. A. Moss), Wiley, New York, 1978, S. 229, 1981, S. 335, 1985, S. 333. – [b] Y.-N. Tang in *Reaktive Intermediates, Vol. 2* (Hrsg.: R. A. Abramovitch), Plenum Press, New York, 1982, S. 297. – [c] C.-S. Liv, T.-H. Hwang, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1985, **29**, 1. – [d] E. A. Chernyshev, N. G. Komalenkova, *Russ. Chem. Rev.* 1990, **59**, 531. – [e] M. Weidenbruch, *Coord. Chem. Rev.* 1994, **130**, 275. – [f] P. P. Gaspar, R. West in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol 2* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, 1998, S. 2463 und dort zit. Lit.. – [g] M. Haaf, T. A. Schmedake, R. West, *Acc. Chem. Res.* 2000, **33**, 704.
- [174] P. P. Gaspar, A. M. Beatty, T. Chen, T. Haik, D. Lei, W. R. Winchester, J. Braddock-Wilkin, N. P. Rath, W. T. Klooster, T. Koetzle, S. A. Mason, A. Albinati, *Organometallics* 1999, **18**, 3921.
- [175] M. C. Holthäuser, W. Koch, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 2623.
- [176] H. Lischka, H.-J. Köhler, *Chem. Phys. Lett.* 1982, **85**, 467.
- [177] H.-J. Köhler, H. Lischka, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, **104**, 5884.
- [178] R. S. Grev, H. F. Schaefer III, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, **113**, 5638.
- [179] N. Takeda, H. Suzuki, N. Tokitoh, R. Okazaki, , *J. Am. Chem. Soc.* 1997, **119**, 1456.
- [180] P. P. Gaspar, Pers. Mitteilung.
- [181] N. Wiberg, B. Neruda, *Chem. Ber.* 1966, **99**, 740.
- [182] J. B. Lambert, Y. Zhao, *Angew. Chem.* 1997, **109**, 389; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, **36**, 400.
- [183] T. Blank, Pers. Mitteilung.
- [184] R. J. Boetcher, D. Gust, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* 1973, **95**, 7157.
- [185] M. R. Kates, J. D. Andose, P. Finocchiaro, D. Gust, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* 1975, **97**, 1772.
- [186] S. Corell, Pers. Mitteilung.
- [187] P. Jutzi, *Angew. Chem.* 2000, **112**, 3953; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, **39**, 3797.
- [188] R. Pietschnik, R. West, D. R. Powell, *Organometallics* 2000, **19**, 2724.
- [189] M. Weidenbruch in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 3* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, 2001, S. XXX.
- [190] T. Iwamoto, M. Tamura, C. Kabuto, M. Kira, *Science* 2000, **290**, 504.
- [191] A. Schäfer, W. Saak, M. Weidenbruch, H. Marsmann, G. Henkel, *Chem. Ber/Recl.* 1997, **130**, 1733.

- [192] N. Wiberg, T. Blank, W. Kaim, B. Schwederski, G. Linti, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1475.
- [193] Programmsystem SHELXTL-PLUS 4.0 Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison/Wisconsin (USA) **1989**.
- [194] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarone, C. Giacovazzo; A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna: SIR-97: a new tool for crystal structure determination and refinement; *J Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115.
- [195] Resview Programmsystem, H. Schwenk-Kircher, Universität München **1997**.
- [196] G. M. Sheldrick, Programmsystem SHELXL-93 / SHELXL-97, Universität Göttingen **1993 / 1997**.
- [197] M. Weidenbruch, H. Pesel, W. Peter, R. Streichen, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *141*, 9.
- [198] C. T. West, M. P. Doyle, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3777.
- [199] K. Schurz, Dissertation München, **1988**.
- [200] H. Schuster, Dissertation, München, **1991**.
- [201] HBr wurde wie folgt bereitet: Zu Toluol wird Br₂ getropft. Nach Kühlung auf -78°C wird HBr im ÖV in einen mit flüssigem N₂ gekühlten Kolben kondensiert.
- [202] J. L. Wardell in *Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol.1* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. Stone), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 109.
- [203] Spende von AK Klapötke.
- [204] Oae; *Organic Chemistry of Sulfur*, Plenum, New York, **1977**, S. 189.
- [205] H. W. Lerner, Pers. Mitteilung.
- [206] H. W. Lerner, Dissertation München **1993**.
- [207] K. Polborn, Pers. Mitteilung.
- [208] K. Karaghiosoff in *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance, Vol. 6* (Hrsg.: D. M. Grant, R. K. Harris), Wiley, Chichester, **1996**, S. 3621 und dort zit. Lit..
- [209] August Iner, *Lagerbier Hell* **1328**.
- [210] E. Kühnel, Dissertation Saarbrücken **1988**.
- [211] T. Blank, Pers. Mitteilung.
- [212] Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [213] K. Polborn, Pers. Mitteilung.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name:	Wolfgang Niedermayer
Anschrift:	Hofmillerstr. 16, 81245 München
Geburtsdatum / -ort:	14. November 1966 in München
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	ledig
Eltern:	Johann Anton Ludwig Niedermayer (Dipl. Ing.) Ingeborg Niedermayer (Dipl. Verw. Wirt. (FH))

Ausbildung:

1973 – 1977	Grundschule an der Oselstraße in München
1977 – 1986	Max-Planck-Gymnasium in München
05/1986	Abitur
10/1986 – 12/1987	Grundwehrdienst
Ab 10/1987	Studium der Chemie an der LMU München
02/1991	Diplomvorprüfung
02/1994	Diplomhauptprüfung
04/1994 – 12/1994	Diplomarbeit (Cyclosiloxane; Vorstufen und Reaktivität) am Institut für Anorganische Chemie der LMU München unter Anleitung von Prof. Dr. Nils Wiberg
01/1995 – 11/2000	Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. Nils Wiberg
Ab 09/1998	Beginn eines wirtschaftswissenschaftlichen Aufbaustudiums an der Fernuniversität Hagen

Tätigkeiten:

04/1994 – 12/1994	Studentische Hilfskraft an der LMU
Ab 01/1995	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der LMU München