

Supersilylsilane R^*SiX_3 : Umwandlung in Disilane $R^*X_2Si-SiX_2R^*$, Silylene R^*XSi , Cyclosilane $(R^*XSi)_n$, Disilene $R^*XSi=SiXR^*$, Tetrasupersilyl-tetrahedro-tetrasilane [1]

Supersilylsilanes R^*SiX_3 : Conversion into Disilanes $R^*X_2Si-SiX_2R^*$, Silylenes R^*XSi , Cyclosilanes $(R^*XSi)_n$, Disilenes $R^*XSi=SiXR^*$, Tetrasupersilyl-tetrahedro-tetrasilane [1]

Nils Wiberg und Wolfgang Niedermayer

Department Chemie der Universität München, Butenandtstraße 5–13 (Haus D), D-81377 München

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. N. Wiberg.
E-mail: <mailto:niw@cup.uni-muenchen.de>

Z. Naturforsch. **55b**, 406–416 (2000); eingegangen am 24. Januar 2000

Silicon, Disilanes, Silylenes

Supersilylmonohalosilanes $R^*RSiHCl$ ($R^* = \text{Supersilyl} = \text{Si}t\text{Bu}_3$) react with Na in C_6H_6 at 65 °C or with $NaC_{10}H_8$ in THF at –78 °C with formation of disupersilyldisilanes $R^*RHSi-SiHRR^*$ in quantitative ($R = H, Me$) or moderate yields ($R = Ph$). In the latter case, R^*PhSiH_2 is obtained additionally at 65 °C (exclusively with Na in THF at 65 °C). Obviously, the supersilylsilanides $NaSiHRR^*$ are generated as intermediates which react with educts $R^*RSiHCl$ with NaCl elimination and formation of $R^*RHSi-SiHRR^*$ ($R = H, Me$) or R^*RSiH_2 and R^*RSi ($R = Ph$). The silylene intermediate R^*PhSi inserts into the SiH-bonds of the educt $R^*PhSiHCl$ and of the product R^*PhSiH_2 with formation of the disupersilyldisilanes $R^*PhSiH-SiClPhR^*$ and $R^*PhSiH-SiHPhR^*$ which are reduced by Na at 65 °C to R^*PhSiH_2 (and by $NaC_{10}H_8$ at low temperatures to give $R^*PhSiH-SiHPhR^*$). The addition of NaR^* to $R^*RSiHCl$ in THF at low temperatures leads with NaCl elimination to R^*_2RSiH ($R = H, Me$) or to $R^*RHSi-SiHRR^*$ ($R = Me$) besides R^*Cl , or to $R^*RHSi-SiClRR^*$ ($R = Ph$) besides R^*H and NaR , whereas the addition of $R^*PhSiHCl$ to NaR^* in THF at low temperatures results in the formation of $NaSiPhR^*_2$ besides R^*H and $NaCl$. In the latter cases ($R = Ph$), NaR^* react with $R^*PhSiHCl$ to release the silylene R^*PhSi , the transitory existence of which could be proven by trapping it with Et_3SiH (formation of $R^*Ph(Et_3Si)-SiH$). Subsequently, R^*PhSi inserts into the SiH bond of $R^*PhSiHCl$ (addition of NaR^* to $R^*PhSiHCl$) or into the NaSi bond of NaR^* (addition of $R^*PhSiHCl$ to NaR^*). – *Supersilyldihalosilanes* R^*SiHCl_2 are converted by Mg in C_6H_6 at 65 °C into cyclosilanes $(R^*SiH)_n$ ($n = 3, 4$) and $R^*PhSiBrCl$ by Na at low temperatures – via the silylene R^*PhSi – into the disilene $R^*PhSi=SiPhR^*$, which is reduced by excess Na to an anion radical. – *Supersilyltrihalosilanes* R^*SiBr_2Cl , R^*SiBr_3 and R^*SiI_3 react with Na, $NaC_{10}H_8$ or NaR^* in THF with formation of tetrasupersilyl-tetrahedro-tetrasilane $(R^*Si)_4$ in quantitative yields, whereas the reactions of R^*SiCl_3 with $LiC_{10}H_8$ in THF at 45 °C lead to $(R^*Si)_4$ only in moderate yields. Obviously, the tetrahedrane is formed from R^*SiHal_3 via R^*SiHal_2Na and $R^*HalSi-SiHalR^*$ as reaction intermediates. The results lead to the following conclusions: (i) Silylenes play a rôle in dehalogenation of “sterically overloaded” supersilylhalosilanes $R^*R_{3-n}SiHal_n$. – (ii) A straight-forward procedure for a high-yield synthesis of $(R^*Si)_4$ from easily available educts consists in supersilanidation of SiH_2Cl_2 with NaR^* , bromination of the formed supersilylsilane R^*SiH_2Cl with Br_2 and dehalogenation of the bromination product R^*SiBr_2Cl with Na.

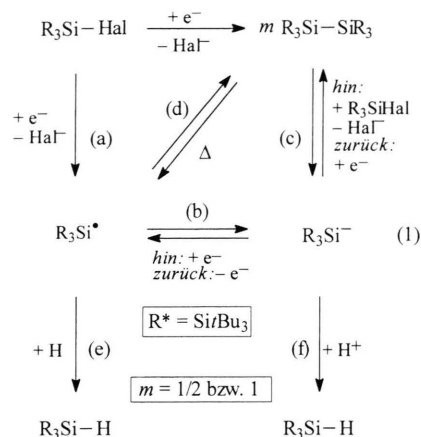
Einleitung

Die in vorstehender Publikation [2] beschriebenen halogenhaltigen Supersilylsilane $R^*R_{3-n}SiHal_n$ ($R^* = \text{Supersilyl} = \text{Si}t\text{Bu}_3$; $R = H, Me, Ph$; $n = 1, 2, 3$) wurden mit dem Ziel ihrer Dehalogenierung zu Verbindungen mit Siliciumclustern syntheti-

siert. Als Dehalogenierungsmittel kamen hierbei – wie in anderen Fällen bereits praktiziert [3–5] – Alkalimetalle in Ab- oder Anwesenheit von Naphthalin, darüber hinaus aktiviertes Magnesium und auch Alkalimetallsupersilanide in Solvenzen wie Alkanen, Aromaten oder Ethern zur Verwendung.

Die zu Disilanen führende Enthalogenerierung eines Halogensilans R_3SiHal (z. B. Me_3SiCl , Ph_3SiCl) mit Alkalimetallen M als Elektronenlieferanten erfolgt nach bisherigen Erkenntnissen im Sinne der Gleichungen (1a, 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 [6]. Die Disilane lassen sich vielfach durch M in Silyl-Anionen R_3Si^- zurückverwandeln (Rückreaktion Gl (1c); z. B. $Ph_6Si_2 + 2e^- \rightarrow 2 Ph_3Si^-$ [6]) oder – bei Vorliegen raumerfüllender Reste R – thermisch in Silyl-Radikale $R_3Si^\bullet$ spalten (Rückreaktion Gl. (1d); z. B. $tBu_6Si_2 \rightleftharpoons 2 tBu_3Si^\bullet$ [5]), wobei sich dann die Anionen bzw. Radikale im Sinne der Gleichungen (1f) oder (1e) gegebenenfalls unter Entzug von Protonen oder Wasserstoffatomen aus der chemischen Umgebung stabilisieren (z. B. $tBu_3Si^- + H^+ \rightarrow tBu_3SiH$; $tBu_3Si^\bullet + H \rightarrow tBu_3SiH$; da eine SiH-Bindung meist schwächer als eine CH-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 [5]). Bei Verwendung aktiver, sehr schnell unter Austausch von Hal gegen M reagierender Enthalogenerierungsmittel 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 (1a) und (1b) auch rascher als deren Weiterreaktion auf dem Wege (1c) erfolgen. Es entstehen dann – in Abwesenheit von Protonendonatoren – Alkalimetallsilanide $MSiR_3$ als Endprodukte der Enthalogenerierung von R_3SiHal mit M (z. B. $R^*Br + 2Na \rightarrow NaR^* + NaBr$ [4, 5]). Die den Silaniden zugrunde liegenden Anionen R_3Si^- können jedoch ihrerseits durch Oxidation auf den Wegen (1b) und (1d) über sich dimerisierende Radikale $R_3Si^\bullet$ in Disilane $R_3Si-SiR_3$ überführt werden (z. B. $2 tBu_3Si^- + TCNE \rightarrow tBu_3Si-Si tBu_3 + TCNE^{2-}$ [5]).

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^- [5], die sich dann gemäß Gl. (1c) in Disilane umwandeln können (ist der Halogen/Metall-Austausch thermodynamisch ungünstig, so kann die Reduktion mit MR^* auch zu sich dimerisierenden Radikalen führen; z. B. $R^*_2AlCl + NaR^* \rightarrow R^*_2Al^\bullet + NaCl + R^*\bullet \rightarrow \frac{1}{2} R^*_2Al-AIR^*_2 + NaCl + \frac{1}{2} R^*-R^*$ [7]).

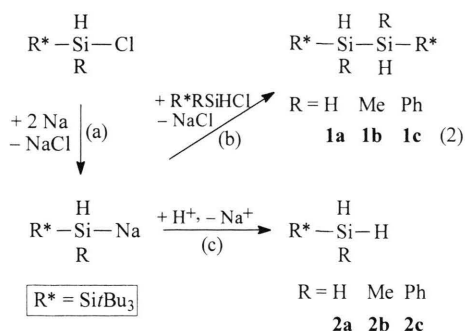
Nachfolgend seien nun Studien der Dehalogenierung von Supersilylsilanen $R^*SiR_{3-n}Hal_n$ mit einem, zwei oder drei Halogenatomen zu den im Titel aufgeführten Verbindungen berichtet (bezüglich vorläufiger Hinweise auf Dehalogenierungen derartiger Silane vgl. [5, 8, 9]). Nachfolgende Publikationen werden sich dann mit Synthesen, Charakterisierung, Strukturen und Dehalogenierungen einiger 1,2-Disupersilyldisilane $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ beschäftigen [10, 11].

2. Dehalogenierungen von Monohalogenisilanen $R^*RSiHHal$ ($R = H, Me, Ph$; $Hal = Cl$)

2.1 Dehalogenierungen mit Natrium

Die Enthalogenerierung von *Chlorsupersilylsilan* R^*SiH_2Cl , *Chlormethylsupersilylsilan* $R^*MeSiHCl$ und *Chlorphenylsupersilylsilan* $R^*PhSiHCl$ – also von Supersilylhalogensilanen $R^*RSiHCl$ mit wachsender sterischer Abschirmung des Si-Atoms – führen in Benzol bei 65 °C mit Natrium quantitativ zu $R^*H_2Si-SiH_2R^*$ (**1a**) sowie zu 2 Diastereomeren von $R^*MeHSi-SiHMeR^*$ (**1b**), aber nur teilweise zu 2 Diastereomeren von $R^*PhHSi-SiHPhR^*$ (**1c**). Im letzten Fall bildet sich zudem

R^*PhSiH_2 (**2c**) (in THF erhält man ausschließlich **2c**).

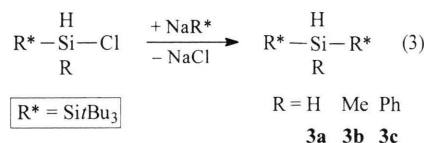


In jedem Reaktionsfall entstehen wohl zunächst gemäß Gleichung (2a) Silanide $NaSiHRR^*$. Die Geschwindigkeit ihrer Weiterreaktion mit $R^*RSiHCl$ nach Gleichung (2b) sollte – wie das Verhalten von NaR^* hinsichtlich $R^*RSiHCl$ beweist (s. unten) – mit wachsender Raumerfüllung von R ($H < Me < Ph$) deutlich abnehmen, so daß eine direkte Bildung von **1c** gemäß (2b) fraglich ist. Im Sinne des nachfolgend Besprochenen wird intermediär erhaltenes Silanid $NaSiHPhR^*$ statt dessen von $R^*PhSiHCl$ gemäß Gleichung (2c) zu **2c** protoniert (für Einzelheiten der Enthalogenierung von $R^*PhSiHCl$ vgl. Abschnitte 2.2 und 2.3). In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß die Reaktion von R^*Ph_2GeCl mit Na in THF bei $80^\circ C$ – sterisch bedingt – nicht zu $R^*Ph_2GeGePh_2R^*$, sondern nur bis zum Germanid $NaGePh_2R^*$ führt [12] (die entsprechende Dehalogenierung von R^*Me_2GeCl liefert erwartungsgemäß $R^*Me_2GeGeMe_2R^*$ [12]).

2.2 Dehalogenierungen mit Supersilylnatrium

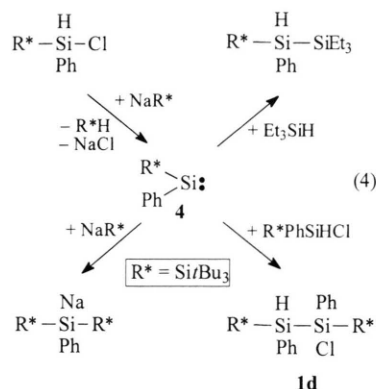
Einen tieferen Einblick in den Ablauf der Enthalogenierungen gewährten Studien der Umsetzungen von $R^*RSiHCl$ ($R = H, Me, Ph$) mit Supersilylnatrium NaR^* : Tropft man eine Lösung von NaR^* in THF zu äquimolaren Mengen an R^*SiH_2Cl oder $R^*MeSiHCl$ in THF bei $-78^\circ C$ oder $25^\circ C$, so bilden sich im Sinne der Gleichung (3) unter Substitution von Cl^- gegen tBu_3Si^- die Disupersilylsilane **3a** in quantitativer und **3b** in hoher Ausbeute. Im letzten Fall entsteht – und zwar mit abnehmender Reaktionstemperatur in wachsender Menge – zusätzlich das Disupersilyldisilan **1b** neben R^*Cl . Hinsichtlich $R^*MeSiHCl$ wirkt

NaR^* somit nicht nur als Silanidierungs-, sondern auch im Sinne von $R^*MeSiHCl + NaR^* \rightarrow R^*MeSiHNa + R^*Cl$ als Reduktionsmittel, wobei gebildetes $NaSiHMeR^*$ gemäß Gl. (2b) in **1b** umgewandelt wird. Erhöht man die Substitutionsgeschwindigkeit durch Erniedrigung der sterischen Abschirmung des Substitutionszentrums (Übergang zu R^*SiH_2Cl), so kommt die Reduktionsreaktion nicht mehr zum Tragen.



Stärker raumerfüllendes $R^*PhSiHCl$ sollte hier nach von NaR^* umgekehrt nicht mehr unter Substitution von Cl^- gegen tBu_3Si^- angegriffen werden. Tatsächlich läßt sich aber das betreffende Supersilylsilan ebenfalls supersilanidieren, sofern man $R^*PhSiHCl$ in THF zu einer auf $-78^\circ C$ gekühlten Lösung von NaR^* in THF tropft (zur vollständigen Umsetzung benötigt man eine doppelt-molare Menge NaR^*). Man erhält hierbei das zu **3c** protolysierbare Silanid $R^*_2PhSiNa$ neben Supersilan R^*H . Gibt man umgekehrt NaR^* in THF zu einer äquimolaren Menge $R^*PhSiHCl$ in THF bei $-78^\circ C$, so bildet sich das Disupersilyldisilan $R^*PhClSi-SiHPhR^*$ (**1d**; 2 Diastereomere) neben R^*H . Da die analoge Umsetzung im Silylenfänger Et_3SiH als Solvens zur Verbindung $R^*PhSiH(SiEt_3)$ führt, ist anzunehmen, daß NaR^* im Sinne der Gleichungen (4) zunächst aus $R^*PhSiHCl$ das Silylen **4** in Freiheit setzt (formal HCl -Eliminierung), das dann in die $SiNa$ -Bindung eines Moleküls R^*Na (Zutropfen von $R^*PhSiHCl$ zu NaR^*) oder in die SiH -Bindung eines Moleküls $R^*PhSiHCl$ bzw. Et_3SiH insertiert (Zutropfen von NaR^* zu $R^*PhSiHCl$; im Prinzip würde die Insertion von **4** in die $SiCl$ -Bindung von $R^*PhSiHCl$ ebenfalls zu **1d** führen, doch erfolgen derartige Reaktionen – laut Berechnungen [13] – bevorzugt in SiH -Bindungen). Hiernach wirkt NaR^* hinsichtlich $R^*PhSiHCl$ erwartungsgemäß (s. oben) nicht als Silanidierungs-, sondern als Reduktionsmittel (keine Bildung von **3c**, sondern von **4** als erstes Reaktionsprodukt).

Analog NaR^* setzen sich offensichtlich andere Silanide $NaSiR_3$ mit $R^*PhSiHCl$ unter Bildung von Silanen R_3SiH und des Silylens R^*PhSi (**4**)



um, wie die Bildung von $t\text{Bu}_2\text{PhSiH}$ und **1d** als Folge der Einwirkung von $\text{NaSi}t\text{Bu}_2\text{Ph}$ auf $R^*\text{PhSiHCl}$ lehrt. Demgemäß sollte das durch Reaktion von $R^*\text{PhSiHCl}$ mit Na bei 65 °C in organischen Medien zunächst entstehende Silanid NaSiHPhR^* (s. oben) mit $R^*\text{PhSiHCl}$ rasch zu $R^*\text{PhSiH}_2$ (**2c**) und **4** abreagieren, wobei das Silylen seinerseits mit **2c** oder mit $R^*\text{PhSiHCl}$ die Disilane $R^*\text{PhHSi-SiHPhR}^*$ (**1c**) oder $R^*\text{PhClSi-SiHPhR}^*$ (**1d**) bilden müßte. Diese Disilane werden – wie überprüft wurde – von Na in THF bei 65 °C in **2c** umgewandelt.

2.3 Dehalogenierungen mit Natriumnaphthalenid

Bessere Einblicke in den Ablauf der Enthalogenerungen gewährten auch Studien der Umsetzungen von $R^*\text{RSiHCl}$ ($R = \text{H, Me, Ph}$) mit $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$, da diese bereits bei wesentlich tieferen Temperaturen als mit Na (s. oben) erfolgen: Tropft man THF-Lösungen von $R^*\text{SiH}_2\text{Cl}$ oder $R^*\text{MeSiHCl}$ zu doppeltmolaren Mengen an $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ in THF bei –78 °C, so entstehen im Zuge des Erwärmens der Lösungen auf Raumtemperatur die Dispersilyldisilane **1a** oder **1b**. Die Bildung der Silanide NaSiHRR^* ($R = \text{H, Me}$) erfolgt hiernach bei tiefen Temperaturen langsamer als ihre Weiterreaktion mit unumgesetzten Edukten $R^*\text{RSiHCl}$. Das unter gleichen Bedingungen aus $R^*\text{PhSiHCl}$ wohl ebenfalls entstehende Silanid NaSiHPhR^* ist unter den Darstellungsbedingungen nicht haltbar. Die aufgefundenen Produkte $R^*\text{PhSiH}_2$ (**2a**) und $R^*\text{PhHSi-SiHPhR}^*$ (**1c**) der Umsetzung von $R^*\text{PhSiHCl}$ und $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ in THF bei –78 °C deuten nämlich daraufhin, daß gebildetes NaSiHPhR^* – wie oben besprochen (vgl. Gl. 4) –

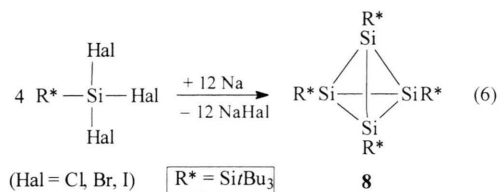
mit $R^*\text{PhSiHCl}$ unter NaCl-Eliminierung zum Silan **2c** und Silylen **4** abreagieren. Tropft man hierbei $R^*\text{PhSiHCl}$ in THF zu $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ in THF, so sollte sich eine gewisse Stationärkonzentration an NaSiHPhR^* aufbauen (ersichtlicherweise reagiert $R^*\text{PhSiHCl}$ deutlich rascher mit $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ als mit $R^*\text{SiH}_2\text{Cl}$ und $R^*\text{MeSiHCl}$). Das Silylen müßte sich dann mit dem Silanid hauptsächlich zum Disilanid $R^*\text{PhHSi-SiNaPhR}^*$ umsetzen, welches unter den Reaktionsbedingungen (Anwesenheit von C_{10}H_8 , $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$) – wie überprüft wurde – in **1c** verwandelt wird. Im Sinne der Summengleichung $3 R^*\text{PhSiHCl} + 4 \text{Na} \rightarrow R^*\text{PhSiH}_2 + R^*\text{PhHSi-SiNaPhR}^* + 3 \text{NaCl}$ sollten dann **2c** und **1c** im Molverhältnis 1 : 1 entstehen (gefundenes Molverhältnis 1 : 1). Tropft man umgekehrt $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ in THF zu $R^*\text{PhSiHCl}$ in THF bei –78 °C, so setzt sich gebildetes Silanid NaSiHPhR^* wohl rasch mit reichlich vorhandenem $R^*\text{PhSiHCl}$ um, wodurch die Stationärkonzentration an Silanid verschwindend bleibt. Als Folge hiervon reagiert dann das Silylen **4** entweder mit $R^*\text{PhSiHCl}$ zum Disilan **1d**, welches unter den Reaktionsbedingungen in **1c** umgewandelt wird, oder mit $R^*\text{PhSiH}_2$ direkt zum Disilan **1c**. Im Sinne der Summengleichungen $3 R^*\text{PhSiHCl} + 2 \text{Na} \rightarrow R^*\text{PhSiH}_2 + R^*\text{PhClSi-SiHPhR}^*$ bzw. $2 R^*\text{PhSiHCl} + 2 \text{Na} \rightarrow R^*\text{PhHSi-SiHPhR}^*$ sollten dann **2c** und **1c** im Molverhältnis 1 : 1 bzw. 0 : 1 entstehen (gefundenes Molverhältnis 0.5 : 1).

Entsprechendes erwartet man im Falle der Enthalogenerung von $R^*\text{PhSiHCl}$ mit Na in organischen Medien bei 65 °C (vgl. Abschnitt 2.1), doch wird gebildetes $R^*\text{PhHSi-SiHPhR}^*$ (**1**) unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen – wie überprüft wurde – in $R^*\text{PhSiH}_2$ übergeführt.

3. Dehalogenierungen von Dihalogensilanen $R^*\text{RSiHal}_2$ ($R = \text{H, Ph; Hal} = \text{Cl, Br}$)

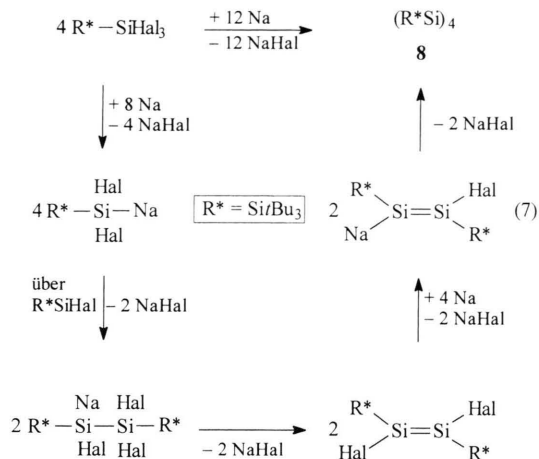
Während Dehalogenierungen von Monohalogen-silanen R_3SiHal – wie besprochen – zu Disilanen führen können, sollten sich Dihalogen-silane R_2SiHal_2 zu Disilenen $\text{R}_2\text{Si=SiR}_2$ oder Cyclosilanen $(\text{R}_2\text{Si})_n$ enthalogenieren lassen. In der Tat entstehen im Falle der 16stündigen Umsetzung von *Dichlor-supersilylsilan* $R^*\text{SiHCl}_2$ mit aktiviertem Magnesium in THF bei 65 °C das Cyclotrisilan **5a** und die Cyclotetrasilane **6a** und **6b** im Molverhältnis 1.0 : 1.5 : 3.6 neben einer größeren Menge des

Stelle [9] bereits diskutierter Produkte wie R^*H , R^*Cl , $(R^*)_2$, $R^*_2SiH_2$, $(R^*SiH_2)_2$, $(-R^*SiH-Si^tBu_2-CMe_2-CH_2-)$, aber kein Tetraeder **8** entsteht [18]).



Der Mechanismus der Bildung von **8** durch Dehalogenierung von R^*SiHal_3 (Hal = Cl, Br, I) ist noch nicht in allen Einzelheiten geklärt. Bisherigen Einsichten zufolge bildet sich das Tetraeder im Zuge der Reaktionsgleichungen (7). Danach führt die Einwirkung von Na (oder NaR^*) auf R^*SiHal_3 zunächst zum Silanid R^*SiHal_2Na . Das hieraus freigesetzte Silylen R^*SiHal vereinigt sich dann mit unzersetztem R^*SiHal_2Na auf dem Wege über das Disilanid $R^*NaHalSi-SiHal_2R^*$ zum Disilen $R^*HalSi=SiHalR^*$, welches durch weiteres Na (bzw. NaR^*) auf dem Wege über das Disilanid $R^*NaSi=SiHalR^*$ zum Tetraeder **8** enthalogeniert wird. Für den postulierten Reaktionsablauf (7) sprechen u.a. Studien der Reaktion von $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ mit NaR^* [5] sowie einige Umsetzungen von R^*SiI_3 mit NaR^* . So reagieren äquimolare Mengen letzterer Edukte in THF bei $-78^\circ C$ unter Bildung eines orangegelben, zu farblosem R^*SiH_2 protolysierbaren Produkts ($NaSiF_2R^*$), das sich beim Erwärmen der Lösung auf $-50^\circ C$ in eine Verbindung umwandelt, bei der es sich – laut Reaktion mit HBr oder $MeOH$ (Bildung von $R^*IHSi-SiI_2R^*$) – um $R^*NaIsi-SiI_2R^*$ handelt und die nach Zugabe von weiterem NaR^* beim Erwärmen in **8** übergeht. In Abwesenheit von überschüssigem NaR^* reagieren die intermediär aus den Disilanen $R^*Hal_2Si-SiHal_2R^*$ und NaR^* über $R^*NaHalSi-SiHal_2R^*$ (Hal = Cl, Br, I) gebildeten und durch Abfangreaktionen nachgewiesenen [11] Disilene $R^*HalSi=SiHalR^*$ nach bisherigen Erkenntnissen mit den Disilenquellen $R^*NaHalSi-SiHal_2R^*$ u.a. zu Cyclotri- und Cyclo-tetrasilanen ab (vgl. hierzu auch [11]). Analoges beobachtet man als Folge der Umsetzung von $GeCl_2 \bullet$ Dioxan mit einer äquimolaren Menge NaR^* in THF, die (wohl über R^*GeCl_2Na , $R^*NaClGe-$

$GeCl_2R^*$, $R^*ClGe=GeClR^*$) zum *cis,trans*-Cyclo-trigerman (R^*GeCl)₃ führt [19].



5. Abschließende Bemerkungen

Die vorstehend beschriebenen Studien der Ent-halogenierung von Halogensilanen $R^*R_{3-n}SiHal_n$ mit der raumerfüllenden Supersilylgruppe R^* , die mit dem Ziel des Aufbaus von Disilanen, Cyclo-silanen, Disilenen und Silatetrahedranen durchge-führt wurden, weisen in vielen Fällen auf Silylene als Reaktionszwischenstufen der Siliciumcluster-bildung. Das eingangs diskutierte Schema mögli-cher Wege zur Knüpfung von SiSi-Bindungen ist somit um weitere Reaktionsfolgen (vgl. die Reak-tionsgleichungen (4), (5) und (7)) zu ergänzen.

Mit den einheitlich zum *tetrahedro*-Tetrasilan **8** führenden Dehalogenierungen konnte des weite-ren die in vorstehender Publikation [2] gestellte Frage nach der Möglichkeit eines direkten Zu-gangs zum Tetraeder aus Supersilylsilanen R^*SiHal_3 positiv beantwortet werden. Eine Kom-bination der dort beschriebenen Methoden zur Darstellung von R^*SiHal_3 mit der Dehalogenie-rung von R^*SiHal_3 ermöglicht sogar ein „Eintopf-verfahren“ zur Gewinnung von **8** aus Halogensila-nen und Supersilanidierungs- sowie Dehalogenie-rungsmitteln 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 [2], bromiert dann gebilde-tes R^*SiH_2Cl nach Ersatz der im Ölpumpenva-kuum (ÖV) flüchtigen Anteile durch Heptan bei $0^\circ C$ mit Br_2 [2] 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 ÖV-flüchtigen Anteilen befreiten festen Reaktionsrückstand läßt sich das in hohen Ausbeuten entstandene, orangefarbene Tetraederan **8** mit Pentan extrahieren und durch Filtration des Extrakts isolieren.

6. Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter strengem Ausschluß von Wasser und Sauerstoff durchgeführt, die Lösungsmittel vor Gebrauch getrocknet. Ölpumpenvakuum = ÖV. Zur Verfügung standen Li, Na, Mg, Et_3SiH , Naphthalin. Nach Literaturvorschriften wurden synthetisiert: $NaSiBu_3 \cdot 2THF$ [4], Li- bzw. Naphthalenid $MC_{10}H_8$ [20], $R^*RSiHCl$ ($R = H, Me, Ph$) [2], R^*HSiCl_2 [2], $R^*PhSiBrCl$ [2], R^*SiHal_3 ($Hal = Cl, Br, I$) [2]. Zur Gewinnung von aktiviertem Magnesium tropft man zu 0.214 g (8.82 mmol) Mg-Spänen und 4–5 Iodkristallen in 10 ml THF 0.2 ml (2.32 mmol) Dibromethan in 5 ml THF und wartet so lange, bis die Ethylen-Entwicklung beendet ist. Die erhaltene Suspension von aktiviertem Mg in $MgBr_2$ -haltigem THF wird als solche verwendet. Phenyl-di-tert-butylsilylan, -bromsilylan und -silylnatrium tBu_2PhSiX ($X = H, Br, Na$) wurden wie folgt dargestellt (in Zusammenarbeit mit H.-W. Lerner): Man erhitzt 150 mmol $PhSiCl_3$ und 480 mmol Li^+tBu^- in 300 ml Heptan 18 h auf $100^\circ C$. Die Destillation liefert bei $85^\circ C/3$ mbar 9.57 g (43.4 mmol; 29%) tBu_2PhSiH (**a**). Nach Lösen der 43.4 mmol tBu_2PhSiH in 50 ml CCl_4 und Zugabe von 43.4 mmol Br_2 führt die Destillation bei $75^\circ C/\text{ÖV}$ zu 10.4 g (34.6 mmol; 80%) $tBu_2PhSiBr$ (**b**). Das erhaltene Bromsilylan in 150 ml Bu_2O , THF, Benzol oder Heptan wandelt sich mit 20 g Na in 18 h bei $80^\circ C$ in $NaSi^+tBu_3Ph^-$ (**c**) um [**a/b/c**: $\delta(^1H, C_6D_6, iTMS)$ für $tBu = 1.063/1.103/1.243$; $\delta(^{29}Si, C_6D_6, eTMS)$: 13.4/33.7/26.4].

Für NMR-Spektren standen Multikerninstrumente zur Verfügung: Jeol FX 90 Q ($^1H/^{13}C/^{29}Si$: 89.55/22.49/17.75 MHz), Jeol GSX-270 ($^1H/^{13}C/^{29}Si$: 270.17/67.94/53.67 MHz), Jeol EX-400 ($^1H/^{13}C/^{29}Si$: 399.78/100.54/79.43 MHz). Die ^{29}Si -NMR-Spektren wurden mit Hilfe eines INEPT- bzw. DEPT-Pulsprogramms mit energetisch optimierten Parametern für die jeweiligen Substituenten aufgenommen. – Für Massenspektren diente ein Gerät Varian CH7. – Die Produkttrennungen erfolgten mit einem Gerät der Firma Waters (Säule 21.2 mm×250 mm; Füllung Zorbax C18;

Fluß 21 ml/min; Detektion UV bei 223 nm, Refraktometrie).

6.1 Enthaloogenierung von Monohalogenisilanen R^*R_2SiHal ($R = H, Me, Ph$; $Hal = Cl$)

a) Umsetzung von R^*SiH_2Cl mit Na (gemeinsam mit Ch. M. M. Finger): (i) Man erwärmt 2.17 g (8.20 mmol) R^*SiH_2Cl und 0.525 g (22.8 mmol) zerkleinertes Na in 50 ml Benzol 16 h auf $65^\circ C$. Laut NMR ausschließliche Bildung von 1,2-Disupersilyldisilan $R^*H_2Si-SiH_2R^*$. Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [10]. – (ii) Man erwärmt 0.057 g (0.22 mmol) R^*SiH_2Cl und 0.218 g (9.48 mmol) Na in 5 ml THF oder Mesitylen 10 h auf $65^\circ C$. Laut NMR quantitative Bildung von $R^*H_2Si-SiH_2R^*$ [10]. – Anmerkung: Nach Zutropfen von 0.101 g (0.381 mmol) R^*SiH_2Cl in 5 ml THF zu 1.0 mmol $NaC_{10}H_8$ in 10 ml THF ($-78^\circ C$), Erwärmen auf $25^\circ C$ und Zugabe von 0.1 ml MeOH enthält die Lösung – laut NMR – ausschließlich $R^*H_2Si-SiH_2R^*$ als R^* -haltige Verbindung. Identifizierung [10].

b) Umsetzung von R^*SiH_2Cl mit NaR^* : Zu 1.51 g (5.71 mmol) R^*SiH_2Cl in 40 ml THF oder Pentan werden 5.72 mmol NaR^* in 10 ml THF getropft. Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile verbleiben 2.38 g (5.55 mmol; 97%) Disupersilylsilan $R^*_2SiH_2$. – Farblose Kristalle, Schmp. 158° . – 1H -NMR ($C_6D_6, iTMS$): $\delta = 1.279$ (s; Si^+tBu_3), 3.193 (s; SiH_2). – $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($C_6D_6, iTMS$): $\delta = 24.33/31.96$ ($3CMe_3/3CMe_3$). – $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR ($C_6D_6, eTMS$): $\delta = -124.84$ (SiH_2 ; bei 1H -Kopplung: t; $J_{SiH} = 152.8$ Hz), 26.20 (Si^+tBu_3). – IR (KBr): $\xi = 2081$ cm^{-1} (SiH). – MS: $m/z = 428$ (M^+ ; 6%), 371 ($M^+ - tBu$; 100%), 199 ($M^+ - R^*SiH_2$; 39%). – $C_{24}H_{56}Si_3$ (429.0): Ber. C 67.20, H 13.16. Gef. 66.61, H 13.23%.

c) Umsetzung von $R^*MeSiHCl$ mit Na: Man erwärmt 0.867 g (3.11 mmol) $R^*MeSiHCl$ und 1.0 g (43 mmol) zerkleinertes Na in 20 ml Benzol, THF oder Mesitylen 16 h zum Sieden. Laut NMR quantitative Bildung von 1,2-Dimethyl-1,2-disupersilyldisilan $R^*MeHSi-SiHMeR^*$ (2 Diastereomere im Molverhältnis 1.00 : 1.15). Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [10]. – Anmerkung: Nach Zutropfen von 0.115 g (0.412 mmol) $R^*MeSiHCl$ in 5 ml THF zu 1.0 mmol $NaC_{10}H_8$ in 10 ml THF ($-78^\circ C$), Erwärmen auf $25^\circ C$ und Zugabe von 0.1 ml MeOH enthält die Lösung – laut NMR – ausschließlich $R^*MeHSi-SiHMeR^*$ (2 Diastereomere im Molverhältnis 1.00 : 1.15) als R^* -haltige Verbindung. Identifizierung [10].

d) Umsetzung von $R^*MeSiHCl$ mit NaR^* : Zu 1.75 g (6.26 mmol) $R^*MeSiHCl$ in 20 ml THF oder

Pentan werden 6.27 mmol NaR^* in 10 ml THF getropft. Laut NMR enthält das Reaktionsgemisch dann *Methyldisupersilylsilan* R^*_2MeSiH und *1,2-Dimethyl-1,2-disupersilyldisilan* $R^*MeHSi-SiHMeR^*$ (2 Diastereomere im Molverhältnis 1.00 : 1.15; vgl. 6.1c) sowie R^*Cl im Molverhältnis ca. 5 : 1 : 1. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in 80 ml Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abkondensieren von Pentan und Lösen des Rückstands in Aceton kristallisieren aus dem Solvens bei $-30^\circ C$ 2.43 g (5.49 mmol; 88%) R^*_2MeSiH . – Farblose Festsubstanz, Schmp. $168-170^\circ C$. – 1H -NMR (C_6D_6 , $iTMS$): $\delta = 0.729$ (d; $^3J_{HH} = 15.9$ Hz; $SiMe$), 1.291 (s; $2Si^iBu_3$), 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 ($6CMe_3/6CMe_3$). – $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , $eTMS$): $\delta = -80.95$ ($SiHMe$; bei 1H -Kopplung: d von q; $^1J_{SiH} = 151.7$ Hz; $^2J_{SiH} = 6.1$ Hz). – IR (KBr): $\xi = 2046\text{ cm}^{-1}$ (SiH). – MS: $m/z = 442$ ($M^+ - 4\%$), 427 ($M^+ - Me$; 2%), 385 ($M^+ - tBu$; 100%), 243 ($M^+ - Si^iBu_3$; 29%), 199 ($M^+ - R^*SiHMe$; 39%). – $C_{25}H_{58}Si_3$ (443.0): Ber. C 67.78, H 13.20, Gef. C 67.03, H 12.29%. – Anmerkung: Abnehmende Reaktionstemperaturen führen zu wachsenden Molverhältnissen von $R^*MeHSi-SiHMeR^*$ zu R^*_2MeSiH .

e) *Umsetzung von $R^*PhSiHCl$ mit Na*: (i) Man erwärmt 0.087 g (0.26 mmol) $R^*PhSiHCl$ und 0.163 g (7.09 mmol) Na in 5 ml Benzol 10 h zum Sieden. Laut NMR Bildung von *1,2-Diphenyl-1,2-disupersilyldisilan* $R^*PhHSi-SiHPhR^*$ (2 Diastereomere im Molverhältnis 1.0 : 1.2) und *Phenylsupersilylsilan* R^*PhSiH_2 im Molverhältnis 2 : 3. Identifizierung der Produkte durch Vergleich mit authentischen Proben [10, 2]. – (ii) Man erwärmt 0.353 g (1.04 mmol) $R^*PhSiHCl$ und 0.23 g (10 mmol) Na in 15 ml THF 70 h zum Sieden. Laut NMR quantitative Bildung von *Phenylsupersilylsilan* R^*PhSiH_2 . Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [2]; vgl. hierzu 6.1f, Anm. 1.

f) *Umsetzung von $R^*PhSiHCl$ mit $NaC_{10}H_8$* : (i) Zu 0.043 g (0.13 mmol) $R^*PhSiHCl$ in 2 ml THF ($-78^\circ C$) werden 0.28 mmol $NaC_{10}H_8$ in 3 ml THF getropft (Verhältnis $R^*PhSiHCl$ zu $NaC_{10}H_8 = 1 : 2$). Laut NMR der erwärmten Lösung haben sich *1,2-Diphenyl-1,2-disupersilyldisilan* $R^*PhHSi-SiHPhR^*$ (2 Diastereomere im Molverhältnis 1.0 : 2.3) und *Phenylsupersilylsilan* R^*PhSiH_2 im Molverhältnis 2 : 1 gebildet (Identifizierung der Verbindungen durch Vergleich mit authentischen Proben [10, 2]). – (ii) Zu 0.41 mmol $NaC_{10}H_8$ in 0.4 ml THF ($-110^\circ C$) werden 0.068 g (0.20 mmol) $R^*PhSiHCl$ in 2 ml THF getropft (Verhältnis $R^*PhSiHCl$ zu $NaC_{10}H_8 = 1 : 2$). Laut NMR der

erwärmten Lösung haben sich *1,2-Diphenyl-1,2-disupersilyldisilan* $R^*PhHSi-SiHPhR^*$ (2 Diastereomere im Verhältnis 1.0 : 1.7) und *Phenylsupersilylsilan* R^*PhSiH_2 im Molverhältnis ca. 1 : 1 gebildet. – Anmerkungen: 1) Nach 20stündigem Erhitzen von 0.098 g (0.16 mmol) $R^*PhHSi-SiHPhR^*$ (Diastereomeregemisch) und 0.174 g (7.57 mmol) Na in 10 ml THF auf $65^\circ C$ enthält die Lösung – laut NMR – ausschließlich R^*PhSiH_2 [2] (eine Disilanspaltung erfolgt offensichtlich nicht mit $NaC_{10}H_8$ in THF bei R. T.). – 2) Nach Zutropfen von 0.43 mmol $NaC_{10}H_8$ in 0.4 ml THF zu 0.136 g (0.21 mmol) $R^*PhClSi-SiHPhR^*$ (2 Diastereomere im Verhältnis 1 : 2.7) in 3 ml THF ($-78^\circ C$) enthält das Reaktionsgemisch nach Erwärmen auf R. T. – laut NMR – nur $R^*PhHSi-SiHPhR^*$ (2 Diastereomere im Verhältnis 1 : 1.7) als R^* -haltige Verbindung.

g) *Umsetzung von $R^*PhSiHCl$ mit NaR^** : (i) Zu 2.81 mmol NaR^* in 3 ml THF ($-78^\circ C$) werden 0.362 g (1.06 mmol) $R^*PhSiHCl$ in 15 ml THF getropft. Nach Zugabe von 1 Tropfen MeOH zur Reaktionslösung kondensiert man alle im ÖV flüchtigen Anteile ab, löst den Rückstand in 20 ml Pentan und filtriert ungelöste Produkte ab. Nach Abkondensieren von Pentan verbleiben 0.451 g (0.893 mmol; 84%) *Phenyldisupersilylsilan* R^*_2PhSiH als farbloser Feststoff. – 1H -NMR (C_6D_6 , $iTMS$): $\delta = 1.243$ (s; $2Si^iBu_3$), 4.668 (s; SiH), 7.01–7.22/7.69–7.99 (m/m; p -, o -/ m -H von Ph). – $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , $iTMS$): $\delta = 25.64/32.67$ ($6CMe_3/6CMe_3$), 126.9 + 127.7/128.4/139.2+139.7/141.1 (m -/ p -/ o -(i -C) von Ph; zum Teil Signalspaltung wegen Rotationsbehinderung). – $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , $eTMS$): $\delta = -66.89$ (SiH ; bei 1H -Kopplung: t von d; $^1J_{SiH} = 153.8$ Hz, $^2J_{SiH} = 5.5$ Hz), 27.98 ($2Si^iBu_3$). – (ii) Zu 1.80 g (5.29 mmol) $R^*PhSiHCl$ in 30 ml THF ($-78^\circ C$) werden 2.63 mmol NaR^* in 5 ml THF getropft. Die auf R. T. erwärmte Lösung enthält dann – laut NMR – tBu_3SiH [5] und *1-Chlor-1,2-diphenyl-1,2-disupersilyldisilan* $R^*PhSiCl-SiHPhR^*$ (2 Diastereomere im Molverhältnis 1.0 : 2.7). Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [10].

h) *Umsetzung von $R^*PhSiHCl$ mit NaR^* in Et_3SiH* : Zu 0.138 g (0.41 mmol) $R^*PhSiHCl$ in 1 ml (6.30 mmol) Et_3SiH werden 0.41 mmol $NaR^* \times 2THF$ in 1 ml (6.3 mmol) Et_3SiH getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R^*PhSiH ($SiEt_3$) neben tBu_3SiH [5]. 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 $80^\circ C$ /Hoch-

vakuum 0.143 g (0.34 mmol; 84%) *Phenylsupersilyltriethylsilylsilan* $R^*PhSiH(SiEt_3)$. – Farbloses Öl. – 1H -NMR (C_6D_6 , $iTMS$): δ = 0.733 (m; $3CH_2CH_3$), 0.955 (t, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz; $3CH_2CH_3$), 1.185 (s; Si^tBu_3), 4.223 (breit; SiH), 7.09–7.12/7.67–7.69 (m/m; m -H/ o -, p -H von Ph). – $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , $iTMS$): δ = 5.48/8.54 ($3CH_2CH_3$ / $3CH_2CH_3$), 24.03/31.88 ($3CMe_3$ / $3CMe_3$), 128.0/128.2/137.2/137.6 (m -/ p -/ o -/ i -C von Ph). – $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , $eTMS$): δ = –67.55 (SiH ; 1H -Kopplung: d von m; $^1J_{SiH}$ = 158.6 Hz), –3.96 ($SiEt_3$; bei 1H -Kopplung: d von m; $^2J_{SiH}$ = 13.3 Hz), 17.95 (Si^tBu_3). – IR (KBr): ξ = 2066 cm^{-1} (SiH). – MS: m/z = 420 (M^+ ; 4%), 405 (M^+ – Me; 1%), 391 (M^+ – Et; 4%), 363 (M^+ – Si^tBu_3 ; 100%), 343 (M^+ – Ph; 7%). – $C_{24}H_{48}Si_3$ (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 Anwesenheit einer 5fach molaren Menge Et_3SiH durch, so bildet sich neben wenig $R^*PhSiH(SiEt_3)$ nur $R^*PhClSi-SiHPhR^*$.

i) *Umsetzung von $R^*PhSiHCl$ mit $NaSi^tBu_2Ph$* : Zu 0.109 g (0.32 mmol) $R^*PhSiHCl$ in 10 ml THF (–78 °C) werden 0.078 g (0.32 mmol) $NaSi^tBu_2Ph$ in 3 ml THF getropft. Die auf R. T. erwärmte Lösung enthält dann – laut NMR – tBu_2PhSiH und *1-Chlor-1,2-diphenyl-1,2-disupersilyldisilan* $R^*PhSiCl-SiHPhR^*$ (2 Diastereomere im Molverhältnis 1.0 : 2.7). Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [10].

6.2 Enthalogenerung von Dihalogensilanen $R^*RSiHal_2$ ($R = H, Ph$; $Hal = Cl, Br$)

a) *Umsetzung von R^*SiHCl_2 mit aktiviertem Magnesium* (gemeinsam mit Ch. M. M. Finger): Man erwärmt 0.548 g (1.83 mmol) R^*SiHCl_2 und 14.7 mmol aktiviertes Magnesium in 10 ml THF 16 h auf 65 °C. Laut NMR bilden sich hierbei *Disupersilylsilan* $R^*_2SiH_2$, *1,2-Disupersilyldisilan* $R^*H_2Si-SiH_2R^*$ (**1a**), *Trisupersilyl-cis,trans-cyclo-trisilan* (R^*SiH)₃ (**4a**) und *Tetrasupersilyl-cis,cis,trans- sowie -trans,trans,trans-cyclotetrasilan* (R^*SiH)₄ (**5a**, **5b**). 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% $tBuOMe$ erfolgt die Produkttrennung durch HPLC. Retentionszeiten: 6 min (3% $R^*_2SiH_2$), 13 min (30% **1a**), 27 min (10% **4a**), 51 min (62% **5a** + **5b**). Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch Vergleich mit authentischen Proben: $R^*_2SiH_2$ (vgl. 6.1b), **1a** (vgl. 6.1a), **4a/5a/5b** [14]. – *Anmerkungen*: 1) Eintägiges Erhitzen von 0.311 mmol R^*SiHCl_2 und

4.87 mmol Na in 1 ml C_6D_6 auf 100 °C liefert 71% R^*H , 6% $R^*_2SiH_2$, 17% **1a** und 6% **4a** (aus unabhängigen Studien folgt, daß **4a** bei 100 °C rasch unter Bildung von R^*H thermolysiert). – 2) Nach Erwärmen einer auf –78 °C gekühlten Lösung von 0.244 mmol R^*SiHCl_2 und 0.252 mmol $NaC_{10}H_8$ in 5 ml THF auf R. T. bilden sich 63% R^*H , 6% $R^*_2SiH_2$, 14% **1a** und 17% **4a**.

b) *Umsetzung von $R^*PhSiCl_2$ mit Na bzw. Li in Ab- und Anwesenheit von Naphthalin* (gemeinsam mit T. Passler und Ch. M. M. Finger): (i) Vierstündiges Erwärmen von $R^*PhSiCl_2$ mit Na in C_6D_6 auf 80 °C führt – laut NMR – zu $R^*PhHSi-SiHPhR^*$ (vgl. 6.1e) neben nicht identifizierten Produkten. – (ii) Als Produkte der Reaktion von $R^*PhSiCl_2$ und $LiC_{10}H_8$ in Et_2O oder in DME (–78 °C) werden u.a. die Disilane $R^*PhHSi-SiHPhR^*$ (vgl. 6.1e) und $R^*PhSiCl-SiClPhR^*$ [10] gebildet, als Produkte der Reaktion von $R^*PhSiCl_2$ und $NaC_{10}H_8$ in DME (25 °C) u. a. das Disilan $R^*PhHSi-SiHPhR^*$ (vgl. 6.1e).

c) *Umsetzung von $R^*PhSiBrCl$ mit Na*: Fünfzehnmündige Reaktion von 0.289 g (0.690 mmol) $R^*PhSiBrCl$ mit 0.102 g (4.44 mmol) Na in 20 ml THF bei R. T. führt zu einer roten Lösung, die laut NMR das Disilan $R^*PhSi-SiPhR^*$ [11, 15] nur in kleiner, laut ESR aber das Radikalanion $[R^*PhSi-SiPhR^*]^-$ [15] in großer Konzentration enthält.

6.3 Enthalogenerung von Trihalogensilanen R^*SiHal_3 ($Hal = Cl, Br, I$)

a) *Umsetzung von R^*SiCl_3 mit $LiC_{10}H_8$* : Man tropft zu 0.126 g (0.377 mmol) R^*SiCl_3 in 5 ml THF und 5 ml DME bei 45 °C 1.17 mmol $LiC_{10}H_8$ in 6 ml THF. Nach Abtrennen fester Bestandteile ($LiCl$), Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile im ÖV und Umkristallisation des Rückstands aus 0.3 ml Benzol erhält man 0.027 g (0.030 mmol; 31%) *Tetrasupersilyl-tetrahydro-tetrasilan* (R^*Si)₄. Identifizierung des Tetrahydrotrans, dessen Ausbeute noch gesteigert werden könnte, durch Vergleich mit authentischer Probe [16].

b) *Umsetzung von R^*SiCl_3 mit Na bzw. NaR^** (gemeinsam mit Ch. M. M. Finger und T. Passler): (i) Nach zehnstündigem Erwärmen von 0.096 g (0.287 mmol) R^*SiCl_3 mit ca. 10 mmol zerkleinertem Na in 1 ml Bu_2O auf 140 °C, Abtrennen von festem Na, Zugabe von 0.1 ml MeOH und Ersatz aller im ÖV flüchtigen Anteile durch C_6D_6 enthält die Lösung – laut NMR – R^*H [5], $R^*H_2Si-SiH_2R^*$ (vgl. 5.1a), $R^*_2SiH_2$ (vgl. 5.1b) und $[-R^*SiH-Si^tBu_2-CMe_2-CH_2-]$ [5]. Identifizierung der Produkte (HPLC-Trennung in MeOH)

durch Vergleich mit authentischen Proben. – (ii) Nach dreitägigem Erwärmen von 0.570 g (1.71 mmol) R^*SiCl_3 und 1.0 g (43.5 mmol) Na in 3 ml Benzol auf 80 °C, Abtrennen von festem Na, Zugabe von 0.1 ml MeOH und Ersatz aller im ÖV flüchtigen Anteile durch C_6D_6 enthält die Lösung – laut NMR – R^*H [5], R^*R^* [20], $R^*_2SiH_2$ (vgl. 5.1b), $R^*H_2Si-SiH_2R^*$ (vgl. 5.1a), $(R^*SiH)_3$ [14], $[-R^*SiH-Si^iBu_2-CMe_2-CH_2-]$ [5] und andere Verbindungen (z. B. $(R^*CH_2)_2C=CH_2$, $R^*_2PhSi_3H_3$). Identifizierung der Produkte (HPLC-Trennung in MeOH) durch Vergleich mit authentischen Proben. – (iii) Zu 0.044 g (0.13 mmol) R^*SiCl_3 in 10 ml THF werden 0.14 mmol NaR^* in 0.3 ml THF getropft. Laut NMR Bildung von R^*H [5], R^*R^* [21], R^*Cl [5] und R^*SiHCl_2 [2] im Molverhältnis ca. 4 : 1 : 1 : 1 neben anderen R^* -haltigen Verbindungen in geringer Ausbeute.

c) *Umsetzung von R^*SiBr_3 oder R^*SiBr_2Cl mit Na:* (i) Man setzt 0.104 g (0.223 mmol) R^*SiBr_3 und 0.086 g (3.74 mmol) zerkleinertes Na in 0.5 ml Benzol bei R. T. um. Laut NMR quantitative Bildung des *Tetrasupersilyl-tetrahydro-tetrasilans* (R^*Si)₄. Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [14]. – (ii) Man setzt 0.068 g (0.20 mmol) R^*SiBr_2Cl und 0.116 g (5.05 mmol) zerkleinertes Na in 5 ml Benzol bei R. T. um. Laut NMR quantitative Bildung des *Tetrasupersilyl-tetrahydro-tetrasilans* (R^*Si)₄. Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [14].

d) *Umsetzung von R^*SiI_3 mit Na, NaR^* oder $NaC_{10}H_8$:* (i) Man setzt 0.324 g (0.530 mmol) R^*SiI_3 und 0.108 g (4.70 mmol) zerkleinertes Na in 0.5 ml Benzol bei R. T. um. Laut NMR quantitative Bildung des *Tetrasupersilyl-tetrahydro-tetra-*

silans (R^*Si)₄. Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [14]. – (ii) Man tropft zu 0.136 g (0.220 mmol) R^*SiI_3 in 10 ml THF (–78 °C) 0.34 mmol NaR^* in 0.5 ml THF (Verhältnis R^*SiI_3 zu $NaR^* = 2 : 3$). Laut NMR der auf R. T. erwärmten Lösung quantitative Bildung des *Tetrasupersilyl-tetrahydro-tetrasilans* (R^*Si)₄ neben R^*I . Identifizierung durch Vergleich mit authentischen Proben [4, 14]. – (iii) Zu 0.198 g (0.326 mmol) R^*SiI_3 in 5 ml THF (–78 °C) tropft man 0.326 mmol R^*Na in 3 ml THF (Bildung von R^*Si_2Na ; Protolyse zu R^*SiHI_2 [2] und erwärmt über Nacht auf –50 °C (Bildung von $R^*NaISi-SiI_2R^*$). Nach Zugabe eines Tropfens MeOH oder von 0.326 mmol HBr, Erwärmen auf 25 °C und Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile im ÖV enthält die Reaktionslösung – laut NMR – $R^*IHSi-SiI_2R^*$ als supersilylhaltige Verbindung. Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [10]. – *Anmerkung:* $R^*I_2Si-SiHIR^*$ entsteht auch aus $R^*SiI_2-SiI_2R^*$ nach Zugabe von R^*Na bei –78 °C und dann von Methanol oder im Zuge der sukzessiven Iodierung von $R^*SiH_2-SiH_2R^*$ [10, 11]. – (iv) Man tropft zu 0.079 g (0.13 mol) R^*SiI_3 in 5 ml THF 0.40 mmol $NaC_{10}H_8$ in 4 ml THF. Laut NMR quantitative Bildung des *Tetrasupersilyl-tetrahydro-tetrasilans* (R^*Si)₄. Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [14].

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung der Arbeiten mit Personal- und Sachmitteln.

- [1] 136. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums. Zugleich 21. Mitteilung über sterisch überladene Verbindungen des Siliciums. 135. (20.) Mitteilung: [2].
- [2] N. Wiberg, W. Niedermayer, H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, K. Polborn, Z. Naturforsch. **55b**, 389 (2000).
- [3] T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, Angew. Chem. **103**, 926 (1991); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **30**, 902 (1991); H. Sekiguchi, H. Sakurai, Adv. Organomet. Chem. **37**, 1 (1995); A. Sekiguchi, S. Nagase, in Z. Rappoport, Y. Apeloig (Herausg.): The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. **2**, S. 199, Wiley, New York (1998).
- [4] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Schuster, H. Nöth, I. Krossing, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, J. Organomet. Chem. **542**, 1 (1997).
- [5] N. Wiberg, Coord. Chem. Rev. **163**, 217 (1997).
- [6] J. Belzner, V. Dehnert, Z. Rappoport, in Z. Zappoport, Y. Apeloig (Herausg.): The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. **2**, S. 779, Wiley, New York (1998).
- [7] N. Wiberg, K. Amelunxen, T. Blank, H. Nöth, J. Knizek, Organometallics **17**, 5431 (1998).
- [8] N. Wiberg, W. Niedermayer, K. Polborn, H. Nöth, J. Knizek, D. Fenske, G. Baum, in N. Auner, J. Weis (Herausg.): Organosilicon Chemistry **IV**, S. 93, Wiley-VCH, Weinheim (1999).
- [9] N. Wiberg, in B. Marciniec, J. Chojnowski (Herausg.): Progress in Organosilicon Chemistry, S. 19, Gordon and Breach, Amsterdam (1995).
- [10] N. Wiberg, H. Auer, W. Niedermayer, H. Nöth, H. Schwenk-Kircher, K. Polborn, J. Organomet. Chem. (2000), im Druck.
- [11] N. Wiberg, H. Auer, W. Niedermayer, K. Polborn, J. Organomet. Chem. (2000), im Druck.
- [12] N. Wiberg, W. Hochmuth, T. Blank, K. Jaser, I. Prahl, unveröffentlicht.
- [13] P. Gaspar, R. West, in Z. Rappoport, Y. Apeloig (Herausg.): The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. **2**, S. 2463, Wiley, New York (1998); M. T. Swihart, R. W. Carr, J. Chem. Phys. **101 A**, 7434 (1997).
- [14] N. Wiberg, Ch. M. M. Finger, H. Auer, K. Polborn, J. Organomet. Chem. **521**, 377 (1996).
- [15] N. Wiberg, W. Niedermayer, K. Polborn, Eur. J. Inorg. Chem., in Vorbereitung.
- [16] N. Wiberg, Ch. M. M. Finger, K. Polborn, Angew. Chem. **105**, 1140 (1993); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **32**, 1034 (1993).
- [17] M. Ichinohe, N. Takahashi, A. Sekiguchi, Chem. Lett. 553 (1999).
- [18] $(R^*Si)_4$ 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).
- [19] $GeCl_2 \cdot$ Dioxan reagiert mit einer äquimolaren Menge NaR^* in THF quantitativ zum Cyclotrimer *cis,trans*- $R^*_3Ge_3Cl_3$ [NMR in C_6D_6 : $\delta(^1H)$ 1.376/1.386 (2 $R^*/1R^*$), $\delta(^{13}C)$ 25.62/26.06/31.76/31.86 (6 $CMe_3/3CMe_3/6CMe_3/3CMe_3$), $\delta(^{29}Si)$ 46.33/48.28 (2 $R^*/1R^*$); Röntgenstrukturanalyse: $Ge-Ge$ -Abstände im Mittel 2.50 Å; vgl. Lit [5] und N. Wiberg, W. Hochmuth, H. Nöth, A. Appel, M. Schmidt-Amelunxen, Angew. Chem. **108**, 1437 (1996); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **35**, 1333 (1996)]. $R^*_3Ge_3Cl_3$ läßt sich photolytisch in das Germen R^*GeCl und das Digermen $R^*ClGe=GeClR^*$ spalten (Nachweis durch Abfangen mit Butadien unter Bildung des [1+4]- und [2+4]-Cycloaddukts). Mit NaR^* bildet $R^*_3Ge_3Cl_3$ das Cyclotrimeren $R^*_4Ge_3$, dessen Photolyse zum *tetrahedro*-Tetragermen $R^*_4Ge_4$ führt [vgl. obige Lit.].
- [20] J. L. Wardell in G. Wilkinson, F. G. Stone (Herausg.): Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. **1**, S. 109, Pergamon, Oxford (1982).
- [21] N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon, K. Peters, Angew. Chem. **98**, 100 (1986); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **25**, 79 (1986) und zit. Lit.