

# Supersilylsilane R\*SiX<sub>3</sub>: Darstellung, Charakterisierung und Strukturen; sterische und van-der-Waals Effekte der Substituenten X [1]

Supersilylsilanes R\*SiX<sub>3</sub>: Syntheses, Characterization and Structures; Steric and van-der-Waals Effects of Substituents X [1]

Nils Wiberg, Wolfgang Niedermayer, Heinrich Nöth<sup>+</sup>, Jörg Knizek<sup>+</sup>, Werner Ponikwar<sup>+</sup> und Kurt Polborn<sup>+</sup>

Department Chemie der Universität München, Butenandtstr. 5-13 (Haus D), D-81377 München  
<sup>+</sup> Röntgenstrukturanalysen

Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. N. Wiberg. E-mail: niw@cup.uni-muenchen.de

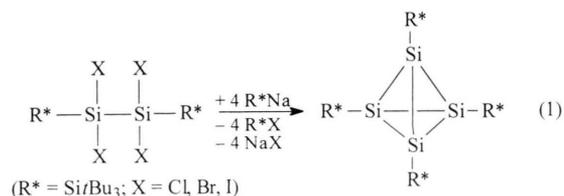
Z. Naturforsch. **55 b**, 389–405 (2000); eingegangen am 24. Januar 2000

Silicon, Supersilylsilanes, Van-der-Waals Effects

Supersilylsilanes R\*SiX<sub>3</sub> (R\* = supersilyl = Si*t*Bu<sub>3</sub>; X = H, Me, *t*Bu, Ph, SiMe<sub>3</sub>, F, Cl, Br, I, OMe, OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) are prepared (i) by reactions of supersilylhalosilanes with supersilyl sodium NaR\* (Hal/R\* exchange), (ii) by reactions of supersilylhalosilanes with hydride H<sup>-</sup> (Hal/H exchange), (iii) by reactions of supersilylsilanes with halogens Hal<sub>2</sub> (H/Hal exchange, R\*/Hal exchange), (iv) by reactions of supersilylhalosilanes with nucleophiles like F<sup>-</sup>, MeO<sup>-</sup> (Hal/F or Hal/OMe exchange) and (v) by reactions of supersilylsilanes with strong acids (H/OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> exchange). NMR chemical shifts δ(<sup>29</sup>Si) of the SiX<sub>3</sub> groups of R\*SiX<sub>3</sub> strongly depends on the nature of X. The supersilylsilanes R\*SiX<sub>3</sub> are in part moisture sensitive (especially compounds with SiX<sub>3</sub>≡SiHHal<sub>2</sub> and SiH<sub>2</sub>Hal), in part sensitive against oxygen (compounds with SiX≡SiBr or SiI), and some of them react with supersilyl sodium by supersilylation (for example R\*SiF<sub>3</sub>, R\*SiH<sub>2</sub>Cl, R\*SiMeHCl) or by reduction (for example R\*SiCl<sub>3</sub>, R\*SiMeBr<sub>2</sub>, R\*SiPhBrCl). X-ray structure analyses of disilanes *t*Bu<sub>3</sub>Si-SiX<sub>3</sub> with SiX<sub>3</sub>≡Si*t*Bu<sub>3</sub>, SiPh<sub>3</sub>, SiI<sub>3</sub>, SiPhCl<sub>2</sub> show a staggered conformation. Due to steric repulsion of the *t*Bu<sub>3</sub>Si and SiX<sub>3</sub> groups as well as van-der-Waals attraction of the substituents *t*Bu and X in *t*Bu<sub>3</sub>Si-SiX<sub>3</sub> the SiSi bonds are longer than 2.34 Å (the normal SiSi single bond length) and the torsion angles are smaller/larger than 60° (the ideal staggered conformation). From the extent of SiSi bond elongation and CSiSiX angle compression it is concluded that the bulkiness of X increases in direction Cl < I < Ph < SiMe<sub>3</sub> < CMe<sub>3</sub> (*t*Bu<sub>3</sub>Si-Si*t*Bu<sub>3</sub> has to date the longest SiSi bond of all disilanes) and the van-der-Waals forces between *t*Bu/X increase in direction *t*Bu/I < *t*Bu/*t*Bu < *t*Bu/Ph.

## 1. Einleitung

Vor einigen Jahren konnten wir mit orangefarbenem Tetrasupersilyl-*tetrahedro*-tetrasilan R\*<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> erstmals eine ungeladene Verbindung mit einem zentralen Cluster aus vier an den Ecken eines Tetraeders lokalisierten Si-Atomen synthetisieren [2].



Die Verbindung entsteht in fast quantitativer Ausbeute gemäß Gleichung (1) durch Reaktion von

Tetrahalogen-1,2-disupersilyldisilan (Halogen = Cl, Br, I) mit Supersilylnatrium in Tetrahydrofuran (THF) und ist – bedingt durch die hohe Sperrigkeit der an das Tetraeder gebundenen Tri-*tert*-butylsilylgruppen **Si*t*Bu<sub>3</sub> = Supersilyl = R\*** (vgl. Abb. 3c) – außerordentlich (bis weit über 300°C) thermostabil.

Da die Disilan-Edukte R\*X<sub>2</sub>Si-SiX<sub>2</sub>R\* zur Bildung von R\*<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> ihrerseits durch dehalogenierende Kopplung geeigneter, aus Silanen SiX<sub>4</sub> zugänglicher Monosilan-Voredukte R\*SiX<sub>3</sub> gewonnen werden, stellte sich die Frage, ob das *tetrahedro*-Tetrasilan gegebenenfalls im Eintopfverfahren aus R\*SiX<sub>3</sub> oder – besser – aus SiX<sub>4</sub> und geeigneten Supersilylierungs- sowie Dehalogenierungsmitteln zugänglich ist. Auch erhofften wir uns von einer Dehalogenierung geeigneter Edukte R\*SiX<sub>3</sub>

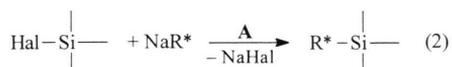
die Bildung weiterer Siliciumcluster. Wir befaßten uns demzufolge eingehend mit der Synthese von Supersilylsilanen R\*SiX<sub>3</sub> (X = H, Me, *t*Bu, Ph, SiMe<sub>3</sub>, F, Cl, Br, I, OMe, OTf = OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)

Nachfolgend sei nun zunächst über Synthesen, dann über Charakterisierung und anschließend über Strukturen der Supersilylsilane R\*SiX<sub>3</sub> – und damit im Zusammenhang über abstoßende sterische und anziehende van-der-Waals Effekte der Substituenten X – berichtet (bezüglich vorläufiger Hinweise auf Synthesen einiger Supersilylsilane R\*SiX<sub>3</sub> vgl. [3 - 5]). Eine nachstehende Veröffentlichung wird sich dann mit der – zu Disilanen, Cyclosilanen, Silylenen, Disilenen und *tetrahedro*-Tetrasilan führenden – Dehalogenierung halogenhaltiger Supersilylsilane R\*SiX<sub>3</sub> und damit zugleich mit der Beantwortung der oben gestellten Frage beschäftigen [6].

## 2. Synthesen der Supersilylsilane R\*SiX<sub>3</sub> (R\* = Si*t*Bu<sub>3</sub>)

Die Supersilylsilane R\*SiX<sub>3</sub> 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\*SiX<sub>3</sub> vielfach bequem gemäß Gleichung (2) im Zuge der Einwirkung von Natrium-supersilanid NaR\* auf Halogensilane in organischen Medien (THF, Benzol, Pentan):

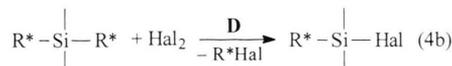
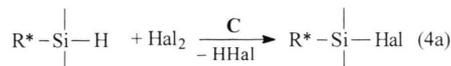
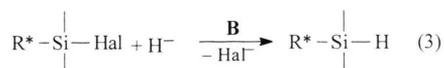


Zunehmende Elektronegativität des zu substituierenden Halogens und abnehmende Sperrigkeit der übrigen siliciumgebundenen Substituenten erleichtern die *Supersilanidierung*. Demgemäß lassen sich etwa mit NaR\* in SiF<sub>4</sub>, SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und MeSiHCl<sub>2</sub> bis zu zwei Halogenatome, in SiCl<sub>4</sub>, Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, PhSiHCl<sub>2</sub> und Ph<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> ein Halogenatom und in SiBr<sub>4</sub> kein Halogenatom gegen R\* austauschen. Anstelle von R\*SiBr<sub>3</sub> bildet sich in letzterem Falle hauptsächlich R\*Br als R\*-haltiges Produkt (SiBr<sub>4</sub> + NaR\* → R\*Br + NaSiBr<sub>3</sub> (→ Folgeprodukte)). Analog verlaufen die Reaktionen von NaR\* mit ClSiBr<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>SiBr<sub>2</sub>, Cl<sub>3</sub>SiBr oder von R\*<sub>2</sub>Mg mit SiBr<sub>4</sub>, wogegen R\*<sub>2</sub>Zn bis 65 °C nicht mit SiBr<sub>4</sub> reagiert. Glatt im Sinne von (2) erfolgt die Supersilanidierung von Me<sub>3</sub>SiCl, *t*Bu<sub>2</sub>MeSiCl,

Ph<sub>2</sub>MeSiCl, Ph<sub>3</sub>SiCl und (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>SiCl. Einen Sonderfall stellt das Silan SiHCl<sub>3</sub> dar, das trotz kleiner Substituenten und elektronegativer Halogenen mit NaR\* nur untergeordnet zu R\*SiHCl<sub>2</sub> reagiert. Tatsächlich deprotoniert NaR\* das Edukt SiHCl<sub>3</sub>, wobei das gemäß SiHCl<sub>3</sub> + NaR\* → Na<sup>+</sup>SiCl<sub>3</sub><sup>-</sup> + R\*H gebildete Anion SiCl<sub>3</sub><sup>-</sup> mit anwesendem SiHCl<sub>3</sub> bzw. NaR\* zu einem Produktgemisch abreagiert. Interessanterweise setzt sich das mit Supersilylnatrium NaSi*t*Bu<sub>3</sub> hinsichtlich seiner Sperrigkeit vergleichbare Trisyllithium LiC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in glatter Reaktion sowohl mit SiBr<sub>4</sub> als auch mit SiHCl<sub>3</sub> unter Alkanidierung um [7]. Bezüglich der u. a. zu R\*SiCl<sub>3</sub> führenden Umsetzung von NaR\* mit Cl<sub>3</sub>Si-SiCl<sub>3</sub> vgl. den Exp. Teil.

Die hohe Sperrigkeit der Supersilylgruppe erlaubt nur *elektrophile*, aber keine *nucleophilen* Substitutionen am Si-Atom der Gruppe. Demgemäß sind zwar Umsetzungen von NaR\* mit HalSiR<sub>3</sub> im Sinne von Gleichung (2) möglich, wogegen NaSiX<sub>3</sub> nicht mit R\*Hal reagiert. Wenig wahrscheinlich sind wohl auch Insertionen von Silylenen SiX<sub>2</sub> in die sterisch behinderte SiX-Bindung von R\*X gemäß R\*X + SiX<sub>2</sub> → R\*SiX<sub>3</sub> (vgl. den Exp. Teil sowie bezüglich der Insertionen von Carbenen in die R\*X-Bindung Lit. [8]). Außer durch nucleophile Substitutionsreaktionen läßt sich der Aufbau von R\*SiX<sub>3</sub> auch auf *radikalischem* Wege bewerkstelligen. Die letzte Methode stellt bisher den einzigen Zugang zu Superdisilan R\*Si*t*Bu<sub>3</sub> ≡ *t*Bu<sub>3</sub>Si-Si*t*Bu<sub>3</sub> dar: 2NaR\* → 2Na<sup>+</sup> + 2R\*• + 2e<sup>-</sup> → 2Na<sup>+</sup> + R\*-R\* + 2e<sup>-</sup>. Als Oxidationsmittel haben sich TCNE und AgNO<sub>3</sub> bewährt [3].

Sind Supersilylsilane durch Supersilanidierung nicht oder aus anderen Gründen schwer zugänglich, so lassen sie sich vielfach durch **Verbindungsumwandlung** in organischen Medien aus Supersilylsilanen R\*SiX<sub>3</sub> gewinnen. So führt die *Hydrierung* mit LiAlH<sub>4</sub> gemäß Gleichung (3) oder die *Halogenierung* mit Hal<sub>2</sub> gemäß Gleichung (4a) bzw. (4b)



Tab. 1. Darstellung und Charakterisierung von Supersilylsilanen R\*SiX<sub>3</sub> (X = H, Organyl, Halogen, OR). Alle gewonnenen Silane sind farblose Feststoffe.

Supersilylmonosilane	Darst. Verf.	Schmp. [°C]	δ( <sup>29</sup> Si) [SiX <sub>3</sub> ]	Reaktionen [d] [e] [f]
<i>Hal-frei:</i>				
R*SiH <sub>3</sub>	<b>A, B</b>	137	-107.1	- - -
R*SiH <sub>2</sub> Me	<b>B</b>	59	-71.55	- - -
R*SiH <sub>2</sub> Ph	<b>B</b>	67	-61.71	- - -
R*SiMe <sub>3</sub> [12]	<b>A</b>	90 [g]	-19.23	- - -
R*Si <i>t</i> Bu <sub>3</sub> [12]	<b>[k]</b>	198	+35.35	- - -
R*SiPh <sub>3</sub> [a]	<b>A</b>	195	-18.53	- - -
R*SiMePh <sub>2</sub> [a]	<b>A</b>	?	-9.19	- - -
R*SiMe <sub>2</sub> <i>t</i> Bu [a]	<b>A</b>	?	-7.84	- - -
R*Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> [a]	<b>A</b>	?	-8.78	- - -
<i>F-haltig</i>				
R*SiF <sub>3</sub>	<b>A</b>	190 [g]	-55.67	+ - S
R*SiMeF <sub>2</sub>	<b>E</b>	218 [g]	-17.96	+ - R
<i>Cl-haltig</i>				
R*SiH <sub>2</sub> Cl [b]	<b>A</b>	145	-28.57	+ - S
R*SiHCl <sub>2</sub>	<b>A, C</b>	191	-0.89	+ - (S)
R*SiCl <sub>3</sub> [c]	<b>A, C</b>	250 [g]	+18.04	+ - R
R*SiHMeCl	<b>A</b>	70	+0.39	- - S, R
R*SiMe <sub>2</sub> Cl	<b>A</b>	?	+24.09	- - -
R*SiMeCl <sub>2</sub>	<b>A, C</b>	148	+35.56	+ - R
R*SiHPhCl	<b>A</b>	76	-1.97	+ - R
R*SiPh <sub>2</sub> Cl [a]	<b>A</b>	?	+6.45	- - -
R*SiPhCl <sub>2</sub> [c]	<b>A</b>	105	+9.70	- - R
<i>Br-haltig</i>				
R*SiH <sub>2</sub> Br	<b>C</b>	?	-42.39	+ + (S)
R*SiHBr <sub>2</sub>	<b>C</b>	?	-7.63	- - (R)
R*SiBr <sub>3</sub>	<b>C</b>	232 [h]	-9.83	- + R
R*SiMeBr <sub>2</sub>	<b>C, D</b>	128	+3.44	- + R
R*SiPhBr <sub>2</sub>	<b>C</b>	136	+12.32	- + R

die Edukte R\*SiX<sub>3</sub> in R\*SiX'<sub>3</sub> 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 konnten etwa R\*SiH<sub>2</sub>Cl, R\*SiHMeCl sowie R\*SiHPhCl (durch Silanidierung aus SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, MeSiHCl<sub>2</sub>, PhSiHCl<sub>2</sub> zugänglich) glatt zu R\*SiH<sub>3</sub>, R\*SiH<sub>2</sub>Me sowie R\*SiH<sub>2</sub>Ph hydriert oder in R\*SiBr<sub>2</sub>Cl, R\*SiMeBrCl sowie R\*SiPhBrCl umgewandelt werden. Auch verwandeln Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> und I<sub>2</sub> das Supersilylsilan R\*SiH<sub>3</sub> über R\*SiH<sub>2</sub>Hal und R\*SiHHal<sub>2</sub> in R\*SiHal<sub>3</sub> und die Supersilylsilane R\*SiH<sub>2</sub>R (R = Me, Ph) über R\*SiHRHal in R\*SiRHal<sub>2</sub>. Da die Überführung von R\*SiH<sub>3</sub> mit Iod in R\*SiI<sub>3</sub> Schwierigkeiten bereitet, stellt man das Triiodsupersilylsilan mit Vor-

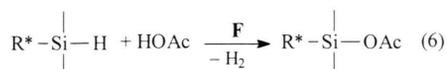
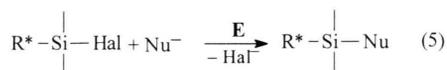
Tab. 1 (Fortsetzung).

Supersilylmonosilane	Darst. Verf.	Schmp. [°C]	δ( <sup>29</sup> Si) [SiX <sub>3</sub> ]	Reaktionen [d] [e] [f]
<i>I-haltig</i>				
R*SiH <sub>2</sub> I	<b>C</b>	[i]	-29.60	+ + (S)
R*SiHI <sub>2</sub>	<b>[I]</b>	[i]	-6.34	+ + (R)
R*SiI <sub>3</sub>	<b>D</b>	330 [h]	-121.2	- + R
<i>Hal'/Hal''-haltig</i>				
R*SiHBrCl	<b>C</b>	?	+3.13	- + R
R*SiMeBrCl	<b>C</b>	142	+3.76	- + R
R*SiPhBrCl	<b>C</b>	146	+17.27	- + R
R*SiBr <sub>2</sub> Cl	<b>C</b>	151 [h]	+1.10	- + R
R*SiHBr <sub>2</sub>	<b>D</b>	[i]	-41.82	- + (R)
R*SiBrI <sub>2</sub>	<b>D</b>	[i]	-79.18	- + (R)
<i>O-haltig</i>				
(R*SiH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	<b>F</b>	?	-23.14	- - -
R*SiH <sub>2</sub> OMe [b]	<b>F</b>	155 [h]	-15.66	- - ?
R*SiH(OMe) <sub>2</sub>	<b>F</b>	[i]	-1.49	- - ?
R*SiPh(OMe) <sub>2</sub>	<b>F</b>	81	-10.04	- - ?
R*SiHMe(OMe)	<b>F</b>	93	5.40	- - ?
R*SiH <sub>2</sub> (OTf)	<b>F</b>	[i]	-3.53	+ - ?
R*SiH(OTf) <sub>2</sub>	<b>F</b>	[i]	-4.17	+ - ?
R*Si(OTf) <sub>3</sub>	<b>F</b>	[i]	?	+ - ?

[a] Gemeinsam mit W. Hochmuth. – [b] Gemeinsam mit Ch. M.M. Finger. – [c] Gemeinsam mit T. Passler. – [d] Hydrolyseempfindlichkeit (bzw. Methanolyseempfindlichkeit). – [e] Oxidationsempfindlichkeit. – [f] Es bedeuten S/R: Silanidierung/Reduktion mit NaR\* (Angaben in Klammern beziehen sich auf vorläufige Ergebnisse). – [g] Sblp. – [h] Zersetzung. – [i] Nicht isoliert. – [k] Durch Oxidation von R\*Na mit TCNE bzw. Ag<sup>+</sup>. – [l] Durch Reaktion von R\*SiI<sub>3</sub> in THF zunächst mit NaR\* (→ R\*SiI<sub>2</sub>Na), dann mit HBr oder MeOH.

teil durch Iodierung von R\*<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> dar. Ein spezifischer wirkendes Halogenierungsmittel stellt GaCl<sub>3</sub> dar [9], mit dem etwa R\*SiH<sub>2</sub>Cl quantitativ in R\*SiHCl<sub>2</sub> verwandelt werden kann, was mit anderen Halogenierungsmitteln wie CCl<sub>4</sub>, CBr<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder PdCl<sub>2</sub> nicht gelingt.

Verwandt mit dem Verfahren **B** sind die im Sinne der Gleichungen (5) bzw. (6) erfolgenden *nucleophilen Substitutionen* von Hal<sup>-</sup> gegen andere Anionen Nu<sup>-</sup> und von H<sup>-</sup> gegen Anionen OAc<sup>-</sup> starker Säuren HOAc:



Beispielsweise reagieren die Verbindungen R\*SiH<sub>2</sub>Hal sowie R\*SiHHal<sub>2</sub> (Hal = Cl, Br) mit dem Nucleophil MeOH unter Bildung von R\*SiH<sub>2</sub>(OMe) sowie R\*SiH(OMe)<sub>2</sub>, die Verbindung R\*SiMeCl<sub>2</sub> mit dem Nucleophil F<sup>-</sup> (aus KHF<sub>2</sub>) unter Bildung von R\*SiMeF<sub>2</sub> und die Verbindung R\*SiH<sub>3</sub> mit CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H = TfOH unter Bildung von R\*SiH<sub>n</sub>(OTf)<sub>3-n</sub> (*n* = 0 - 2).

Die von uns gewonnenen Supersilylsilane R\*SiX<sub>3</sub> sind in Tab. 1 zusammen mit den genutzten Syntheseverfahren (A bis F) aufgeführt. In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, daß auch eine Reihe von Supersilylgermanen, -stannanen und -plumbanen des Typs R\*ER<sub>n</sub>X<sub>3-n</sub> (E = Ge, Sn, Pb; R = Me, Ph; X = Cl, Br) synthetisiert werden konnten [10]. Bezüglich einiger Supersilylmethane R\*CH<sub>n</sub>X<sub>3-n</sub> vgl. Lit. [8] und [11], bezüglich Supersilylbenzol R\*C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> [12].

### 3. Charakterisierung der Supersilylsilane R\*SiX<sub>3</sub> (R = Si*t*Bu<sub>3</sub>)

Einige **Kenndaten** der Supersilylsilane R\*SiX<sub>3</sub> sind der Tab. 1 zu entnehmen (vgl. auch Exp. Teil). Alle Verbindungen stellen *farblose Feststoffe* dar, die bei Vorliegen von SiH-, SiH<sub>2</sub>- oder SiH<sub>3</sub>-Gruppen eine bzw. zwei starke *IR-Absorptionen* im Wellenzahlenbereich um 2100 cm<sup>-1</sup> aufweisen. Die <sup>29</sup>Si-NMR-Signallagen der SiX<sub>3</sub>-Gruppen (Tab. 1) hängen stark, die <sup>1</sup>H-NMR-Signallagen der SiX<sub>3</sub>-Gruppen sowie die <sup>29</sup>Si-NMR-Signallagen der Si*t*Bu<sub>3</sub>-Gruppe weniger auffallend von der Verbindungsart ab (vgl. Exp. Teil).

Beim Übergang R\*SiF<sub>3</sub> → R\*SiCl<sub>3</sub> → R\*SiBr<sub>3</sub> → R\*SiI<sub>3</sub> beobachtet man für das <sup>29</sup>Si-NMR-Signal der SiHal<sub>3</sub>-Gruppe zunächst bis R\*SiCl<sub>3</sub> eine Tieffeld-, dann eine Hochfeldverschiebung (Tab. 1). Einen entsprechenden Gang des <sup>29</sup>Si-NMR-Signals findet man auch in Richtung SiF<sub>4</sub> (-113.7), SiCl<sub>4</sub> (-19.6), SiBr<sub>4</sub> (-93.6), SiI<sub>4</sub> (-351.7) [13]. Der Ersatz eines Halogens in SiHal<sub>4</sub> durch Supersilyl führt in jedem Falle zu einer Tieffeldverschiebung des <sup>29</sup>Si-NMR-Signals. In diesem Zusammenhang deutet die beachtliche <sup>29</sup>Si-NMR-Signal-Tieffeldverschiebung beim Übergang SiI<sub>4</sub> → R\*SiI<sub>3</sub> auf besondere Bindungsverhältnisse im Triiodsupersilylsilan (s. unten; vgl. hierzu auch den Gang der <sup>29</sup>Si-NMR-Supersilylsignale der Verbindungen R\*SiHal<sub>3</sub>, Exp. Teil). Interessanterweise bewirkt der Ersatz aller F-Atome in SiF<sub>4</sub> und R\*SiF<sub>3</sub> gegen H im ersten Fall

eine Tieffeld-, im letzten eine Hochfeldverschiebung des <sup>29</sup>Si-NMR-Signals von SiF<sub>4</sub> bzw. SiF<sub>3</sub>, wobei SiH<sub>4</sub> bezüglich seiner <sup>29</sup>Si-Resonanz (-95.6) mit SiBr<sub>4</sub> [13], R\*SiH<sub>3</sub> eher mit R\*SiI<sub>3</sub> (Tab. 1) vergleichbar ist. Der Ersatz von einem oder zwei H-Atomen in R\*SiH<sub>3</sub> gegen Halogen-Atome oder Organylgruppen führt in den untersuchten Fällen zu einer mehr oder weniger deutlichen Tieffeldverschiebung des <sup>29</sup>Si-NMR-Signals der SiX<sub>3</sub>-Gruppe.

Die vergleichsweise sperrige Supersilylgruppe behindert naturgemäß in Verbindungen R\*SiX<sub>3</sub> = *t*Bu<sub>3</sub>Si-SiX<sub>3</sub> die Gruppenrotationen um die Si-Si- und Si-C-Bindungen. Aus Festkörper-NMR-Spektren von Superdisilan *t*Bu<sub>3</sub>Si-Si*t*Bu<sub>3</sub>, dessen innere Rotationen wegen des hohen Raumbedarfs der *t*Bu-Gruppen deutlich gehemmt sind, konnte der angesprochene Sachverhalt experimentell abgeleitet werden [14].

Tab. 1 informiert darüber hinaus über die **Reaktivität** der Supersilylsilane R\*SiX<sub>3</sub> 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\*SiX<sub>3</sub> → R\*X + SiX<sub>2</sub> (R\*SiI<sub>3</sub> zerfällt erst um 330 °C). Die Reaktivität von R\*SiX<sub>3</sub> gegen Wasser und Luft hängt von der Art der Substituenten X ab. So *hydrolysieren* und *methanolysieren* R\*SiH<sub>2</sub>Hal, R\*SiHHal<sub>2</sub> und R\*SiHRHal im Unterschied zu R\*SiHal<sub>3</sub> und R\*SiRHal<sub>2</sub> (Ausnahme R\*SiF<sub>3</sub>, R\*SiMeF<sub>2</sub>) gemäß Tab. 1 bei Raumtemperatur rasch (vgl. das analoge Verhalten SiH-haltiger und -freier Trisilylhalogensilane (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>CSiX<sub>3</sub> [7]). Bei entsprechend hoher Temperatur lassen sich allerdings auch in R\*SiHal<sub>3</sub> und R\*SiRHal<sub>2</sub> die Halogenatome durch OH- oder OMe-Gruppen ersetzen. Die Substitution von H-Atomen in R\*SiH<sub>3</sub> und R\*SiH<sub>2</sub>R 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\*SiX<sub>3</sub> und R\*SiRX<sub>2</sub> (langsame Bildung von Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>), 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\*SiX<sub>3</sub> besprochen (vgl. Gl. (3) - (6)). Wie dort angedeutet

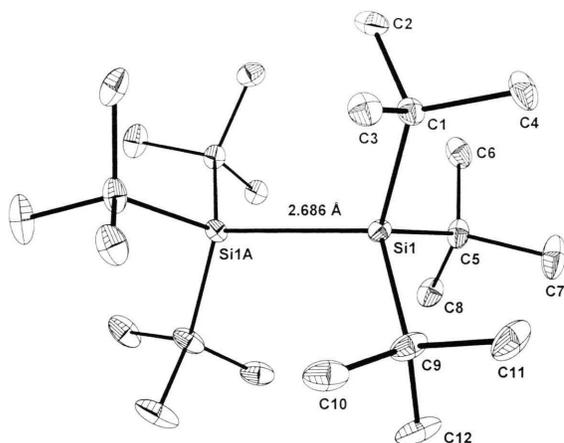


Abb. 1a. Struktur des Moleküls  $t\text{Bu}_3\text{Si-Si}t\text{Bu}_3$  und verwendete Atomnummerierung (Lokalsymmetrie  $\approx D_3$ ; ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 25%; H-Atome unberücksichtigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] mit Standardabweichungen: Si1-Si1A 2.686(1), Si1-C1 / C5 / C9 1.991(2) / 1.991(2) / 1.993(2). – C1 / C5 / C9-Si1-Si1A 111.42(6) / 112.09(6) / 111.63(7), C1-Si1-C5/C1-Si1-C9/C5-Si1-C9 107.24 / 106.90(8) / 107.28(9). – Bezüglich der Torsionswinkel vgl. Abb. 1b.

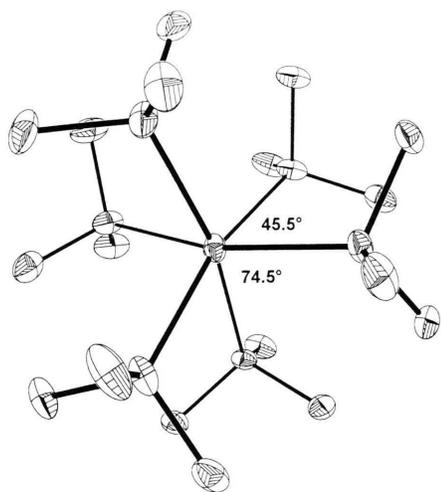


Abb. 1b. Newman-Projektion des Moleküls  $t\text{Bu}_3\text{Si-Si}t\text{Bu}_3$  (vgl. Abb. 1a).

wurde, beschränkt sich die Möglichkeit der *Supersilylanidierung* (1) auf Supersilylhalogensilane mit räumlich kleinen Substituenten und elektronegativen Halogen (vgl. hierzu Tab. 1). Die Einwirkung von Supersilylnatrium auf andere Supersilylhalogensilane führt häufig zu *Reduktionen* (*Dehaloge-*

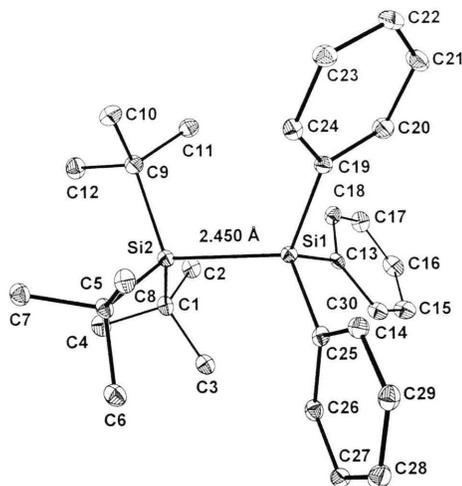


Abb. 2a. Struktur des Moleküls  $t\text{Bu}_3\text{Si-SiPh}_3$  im Kristall und verwendete Atomnummerierung (Lokalsymmetrie  $\approx C_3$ ; 2 unabhängige Moleküle in der Elementarzelle; ORTEP-Plot eines Moleküls; thermische Schwingungsellipsoide 25%; H-Atome unberücksichtigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] mit Standardabweichungen (Werte in eckigen Klammern beziehen sich auf das zweite unabhängige Molekül): Si1-Si2 2.450(2) [2.450(2)], Si1-C13 / C19 / C25 1.907(3) / 1.899(3) / 1.906(4) [1.901(4) / 1.905(4) / 1.900(4)], Si2-C1 / C5 / C9 1.949(3) / 1.957(3) / 1.957(3) [1.957(4) / 1.953(4) / 1.952(4)]. – C13 / C19 / C25-Si1-Si2 112.8(1) / 115.1(1) / 112.0(1) [113.7(1) / 112.2(1) / 111.3(1)], C1 / C5 / C9-Si2-Si1 107.6(1) / 109.0(1) / 109.0(1) [109.4(1) / 107.1(1) / 109.4(1)], C13-Si1-C19 / C13-Si1-C25 / C19-Si1-C25 104.8(2) / 106.4(2) / 105.1(2) [105.5(2) / 106.0(2) / 107.7(2)], C1-Si2-C5 / C1-Si2-C9 / C5-Si2-C9 110.5(2) / 110.6(2) / 110.0(2) [110.6(2) / 110.3(2) / 110.1(2)]. – Bezüglich der Torsionswinkel vgl. Abb. 2b.

*nierungen*) der Verbindungen R\*SiX<sub>3</sub>, auf die in einer nachstehenden Publikation [6] eingegangen wird.

#### 4. Strukturen einiger Supersilylsilane R\*SiX<sub>3</sub> (R\* = Si*t*Bu<sub>3</sub>)

Die Supersilylsilane R\*SiX<sub>3</sub> 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 Tab. 1 aufgeführten Verbindungen strukturell geklärt. Mit Vorteil beschreibt man dabei die Supersilylsilane im Sinne der wiedergegebenen Formel als Disilane  $t\text{Bu}_3\text{Si-SiX}_3$ .

$t\text{Bu}$	$t\text{Bu}$	$t\text{Bu}$	Ph	$t\text{Bu}$	I	$t\text{Bu}$	Cl
$t\text{Bu}$	Si-Si	$t\text{Bu}$	Si-Si	Ph	$t\text{Bu}$	Si-Si	I
$t\text{Bu}$	$t\text{Bu}$	$t\text{Bu}$	Ph	$t\text{Bu}$	I	$t\text{Bu}$	Cl

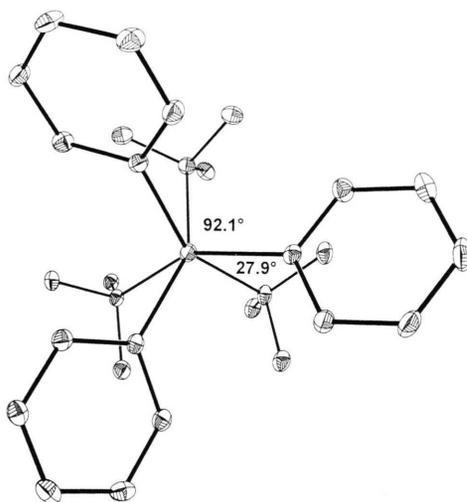


Abb. 2b. Newman-Projektion des Moleküls  $tBu_3Si-SiPh_3$  (vgl. Abb. 2a).

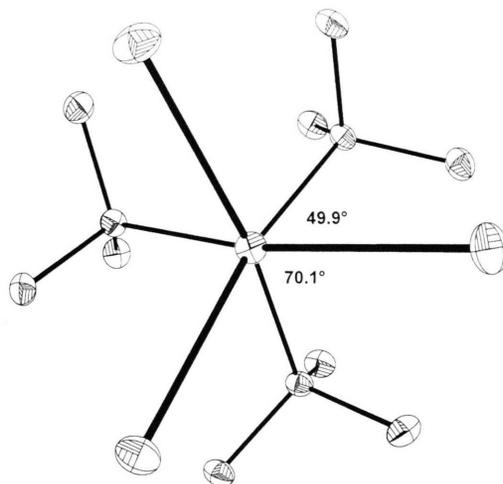


Abb. 3b. Newman-Projektion des Moleküls  $tBu_3Si-SiI_3$  (vgl. Abb. 3a).

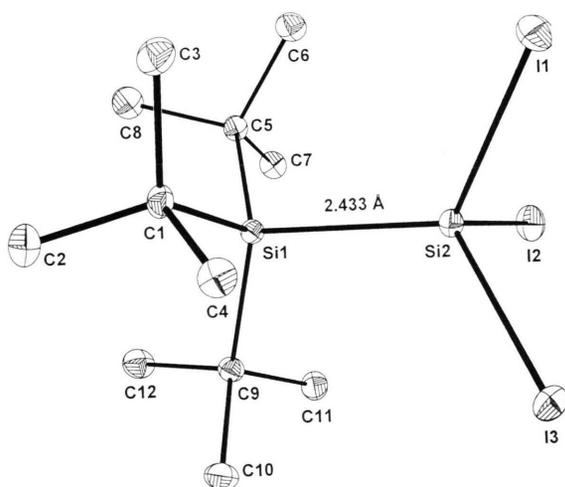


Abb. 3a. Struktur des Moleküls  $tBu_3Si-SiI_3$  im Kristall und verwendete Atomnummerierung (Lokalsymmetrie  $\approx C_3$ ; ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 25%; H-Atome unberücksichtigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] mit Standardabweichungen: Si1-Si2 2.433(2), Si1-C1 / C5 / C9 1.941(4) / 1.947(4) / 1.939(4), Si2-I1 / I2 / I3 2.472(1) / 2.469(1) / 2.481(1). – C1 / C5 / C9-Si1-Si2 105.5(1) / 105.7(1) / 106.0(1), C1-Si1-C5 / C1-Si1-C9 / C5-Si1-C9 112.9(2) / 112.9(2) / 113.0(2), Si1-Si2-I1 / I2 / I3 115.58(5) / 113.17(5) / 115.31(5), I1-Si2-I2 / I1-Si2-I3 / I2-Si2-I3 104.21(4), 103.40(4) / 103.75(4). – Bezüglich der Torsionswinkel vgl. Abb. 3b.

Über die Molekülstrukturen von *1,1,1,2,2,2-Hexa-tert-butyldisilan*  $tBu_3Si-Si^tBu_3$  (farblose Pris-

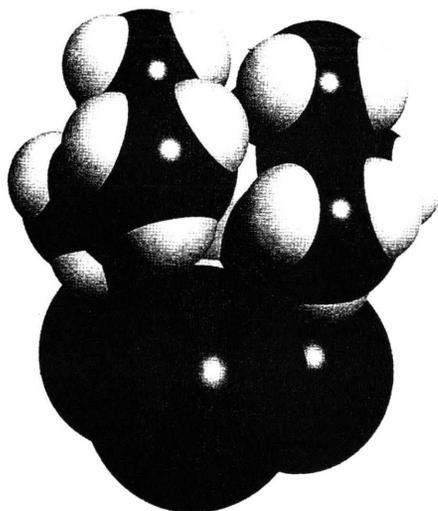


Abb. 3c. Raumerfüllungsmodell des Moleküls  $tBu_3Si-SiI_3$  (vgl. Abb. 3a).

men aus Pentan, orthorhombisch, Ibca), *1,1,1-Tri-tert-butyl-2,2,2-triphenyldisilan*  $tBu_3Si-SiPh_3$  (farblose Prismen aus Benzol; monoklin; P2(1)/m), *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-phenyl-2,2-dichlordisilan*  $tBu_3Si-SiPhCl_2$  (farblose Platten aus Benzol; monoklin, P2(1)/n) informieren die Abb. 1a, 2a, 3a und 4a zusammen mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln (über die Struktur von  $tBu_3Si-Si^tBu_3$  haben wir vor Jahren bereits

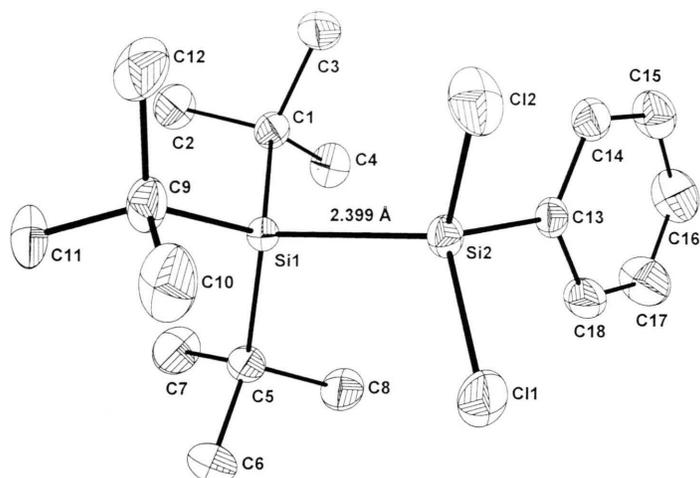


Abb. 4a. Struktur des Moleküls *t*Bu<sub>3</sub>Si-SiPhCl<sub>2</sub> im Kristall und verwendete Atomnummerierung (ORTEP-Plot eines Moleküls; thermische Schwingungsellipsoide 25%; H-Atome unberücksichtigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] mit Standardabweichungen: Si1-Si2 2.399(1) Si1-C1 / C5 / C9 1.935(2) / 1.938(2) / 1.934(2), Si2-C13 1.867(2), Si2-C11 / C12 2.070(1) / 2.067(1), – C11-Si2-C12 104.55(5), C11 / C12-Si2-C13 104.98(8) / 104.60(8), C11 / C12-Si2-Si1 / 110.16(4) / 110.70(4), C13-Si2-Si1 120.55(7), C1 / C5 / C9-Si1-Si2 104.78(7) / 106.53(8) / 107.88(9), C1-Si1-C5 / C1-Si1-C9 / C5-Si1-C9 112.3(1) / 112.4(1) / 112.4(1). – Bezüglich der Torsionswinkel vgl. Abb. 4b.

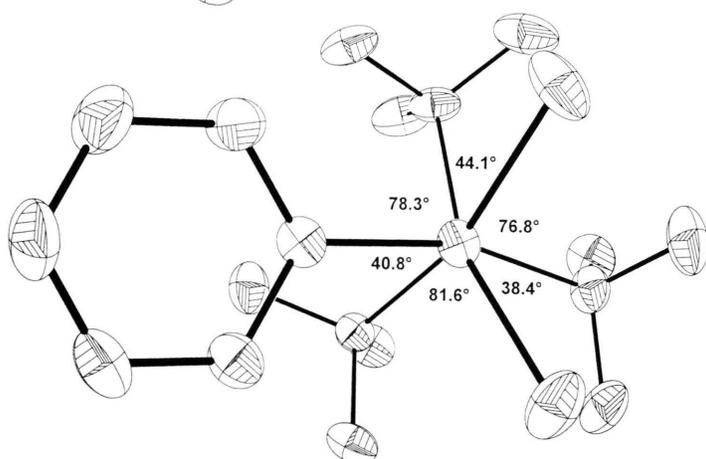


Abb. 4b. Newman-Projektion des Moleküls *t*Bu<sub>3</sub>Si-SiPhCl<sub>2</sub> (vgl. Abb. 4a).

vorläufig berichtet [14]; sie wurde von uns in der Folgezeit nochmals – anhand sehr gut ausgebildeter Kristalle – bestimmt). Die Abb. 1b, 2b, 3b und 4b geben die Disilane in Newman-Projektion wieder, die Abb. 3c veranschaulicht das Kalottenmodell von *t*Bu<sub>3</sub>Si-SiI<sub>3</sub>, aus dem zugleich die Raumerfüllung (Sperrigkeit) der Supersilylgruppe hervorgeht.

Von Interesse ist zunächst der *SiSi-Abstand*, der wesentlich durch **sterische Effekte** der Substituenten bestimmt wird. Er wächst für die untersuchten Disilane R<sup>\*</sup>SiX<sub>3</sub> in Richtung R<sup>\*</sup>SiPhCl<sub>2</sub>, R<sup>\*</sup>SiI<sub>3</sub>, R<sup>\*</sup>SiPh<sub>3</sub>, R<sup>\*</sup>Si*t*Bu<sub>3</sub> an (2.399 / 2.433 / 2.450 / 2.686 Å; Abb. 4a, 3a, 2a, 1a) und übertrifft in jedem Falle den SiSi-Normalabstand (2.32 - 2.34 Å) [15]. Der aufgefundene Gang spricht für zunehmende Sperrigkeit der SiX<sub>3</sub>-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 Raumbef

darfs der Iodatome liegt der SiSi-Abstand in Hexaioddidisilan I<sub>3</sub>Si-SiI<sub>3</sub> (2.323 Å [16]) noch im Normalbereich, während der SiSi-Abstand in Hexaphenyldisilan Ph<sub>3</sub>Si-SiPh<sub>3</sub> mit den etwas sperrigeren Phenylsubstituenten zwischen 2.32 und 2.41 Å liegen soll [17] und somit den SiSi-Abstand in *t*Bu<sub>3</sub>Si-SiPhCl<sub>2</sub> (2.399 Å) nicht erreicht, aber den SiSi-Normalabstand übertrifft. Aus den SiSi-Abständen von Hexakis(trimethylsilyl)disilan (Hyperdisilan) (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>Si-Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (2.388 Å) [18] und Hexa-*tert*-butyldisilan (Superdisilan) (Me<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>Si-Si(CMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (2.686 Å) läßt sich der SiSi-Abstand in (Me<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>Si-Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Tab. 1) zu ca. 2.54 Å abschätzen, wonach Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> zwar überladener als SiPh<sub>3</sub>, aber weniger sperrig als Si(CMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ist: Raumbedarf Ph < SiMe<sub>3</sub> < CMe<sub>3</sub>.

Trotz des besonders langen SiSi-Abstands in Hexa-*tert*-butyldisilan (2.686 Å; bis heute die längste aufgefundene SiSi-Bindung eines Disil-

ans) verhält sich  $t\text{Bu}_3\text{Si-Si}t\text{Bu}_3$  bei Raumtemperatur chemisch vergleichsweise inert und dissoziiert nicht in zwei Supersilylradikale (kein ESR-Signal; keine Reaktion mit  $\text{Cl}_2$  im Dunkeln [3]). Zur Erklärung der Dissoziationsstabilität des Disilans kann man annehmen, daß die sterisch bedingte Schwächung der SiSi-Bindung teilweise durch van-der-Waals-Wechselwirkungen peripherer Methylgruppen kompensiert wird [3]. Tatsächlich erzwingen die zusätzlichen Attraktionen eine Erniedrigung der erwarteten  $D_{3d}$ -Molekül-Symmetrie nach  $\approx D_3$  (s. unten). Erst deutlich oberhalb Raumtemperatur (ab *ca.* 60 °C) erwacht die Reaktivität des Disilans mit der Bildung von Supersilyl-Radikalen gemäß  $t\text{Bu}_3\text{Si-Si}t\text{Bu}_3 \rightleftharpoons 2 t\text{Bu}_3\text{Si}^\bullet$ , welche sich dann unter H-Aufnahme aus der chemischen Umgebung stabilisieren (Bildung von  $t\text{Bu}_3\text{SiH}$  [3]). Anders als das Disilan  $t\text{Bu}_3\text{SiSi}t\text{Bu}_3$  dissoziiert das Hexamesityldisilan  $\text{Mes}_3\text{SiSiMes}_3$  deutlich unterhalb Raumtemperatur (ab *ca.* -60 °C) reversibel in Trimesitylsilyl-Radikale  $\text{Mes}_3\text{Si}^\bullet$ , die sich ab *ca.* -20 °C irreversibel unter H-Aufnahme aus der chemischen Umgebung stabilisieren (Bildung von  $\text{Mes}_3\text{SiH}$  [19]). Offensichtlich ist hiernach die  $\text{Mes}_3\text{Si}$ -Gruppe noch sperriger als die  $t\text{Bu}_3\text{Si}$ -Gruppe (eine Röntgenstrukturanalyse von  $\text{Mes}_3\text{Si-SiMes}_3$  fehlt bisher): Sperrigkeit  $t\text{Bu} < \text{Mes}$ .

Als Folge wachsender Sperrigkeit der  $\text{SiX}_3$ -Gruppen in  $t\text{Bu}_3\text{Si-SiX}_3$  erwartet man eine Vergrößerung der *SitBu-Abstände* und Verkleinerung der *tBusitBu-Winkel*. Experimentell ergaben sich für  $\text{R}^*\text{SiPhCl}_2 / \text{R}^*\text{SiI}_3 / \text{R}^*\text{SiPh}_3 / \text{R}^*\text{Si}t\text{Bu}_3$  im Mittel SiC-Abstände von 1.936 / 1.942 / 1.954 / 1.992 Å und CSiC-Winkel von 112.4 / 112.9 / 110.4 / 107.14° (Normalbereiche 1.94 - 1.95 Å und 110 - 112° [3]). Der vergleichsweise große Winkel CSiC in  $t\text{Bu}_3\text{Si-SiI}_3$  überrascht. Möglicherweise beruht er auf **elektronischen Effekten** wie etwa einer ungewöhnlichen Polarisierung der SiSi-Bindung mit positiviertem  $\text{Si}t\text{Bu}_3$ - und negativiertem  $\text{SiI}_3$ -Ende (im Grenzfall ginge  $t\text{Bu}_3\text{Si-SiI}_3$  mit den Oxidationsstufen III beider Si-Atome in  $t\text{Bu}_3\text{Si}^+\text{SiI}_3^-$  mit den Oxidationsstufen IV sowie II der Si-Atome und einem planaren  $t\text{Bu}_3\text{Si}$ -Kation über; vgl. in diesem Zusammenhang die Verbindung  $t\text{Bu}_3\text{Si-SnBr}_3$ , für die der SiC-Abstand und CSiC-Winkel im Mittel zu 1.918 Å bzw. 115.3° bestimmt wurde [10]). Als Folge der großen CSiC-Winkel in  $t\text{Bu}_3\text{Si-SiI}_3$  sind die SiI-Abstände (im Mittel 2.474 Å), verglichen mit denen in  $\text{I}_3\text{Si-SiI}_3$  (im Mittel 2.426 Å [16]),

groß, die ISiI-Winkel (im Mittel 103.8°), verglichen mit denen in  $\text{I}_3\text{Si-SiI}_3$  (im Mittel 112.5° [16]), klein.

Die Substituenten an den beiden Si-Atomen der untersuchten Disilane nehmen eine gestaffelte Konformation zueinander ein. Allerdings stehen die Gruppen als Folge von **van-der-Waals Effekten** nicht exakt auf Lücke, wie dies etwa für Hexaioddisilan [16] oder Hexaphenyldisilan [17] der Fall ist (ISiSiI- oder CSiSiC-Winkel 60 °C). Hierbei nimmt die Verdrillung in Richtung einer ekliptischen Konformation und damit die van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den  $t\text{Bu}$ - und X-Substituenten für die betreffenden Disilane wie folgt zu (vgl. Abb. 3b, 1b, 4b, 2b; in Klammern ist nachfolgend jeweils der kleine/große Diederwinkel CSiSiX wiedergegeben; Mittelwerte für  $t\text{Bu}_3\text{Si-SiPhCl}_2$ ):  $t\text{Bu}_3\text{Si-SiI}_3$  (49.9/70.1°),  $t\text{Bu}_3\text{Si-Si}t\text{Bu}_3$  (45.5/75.5°),  $t\text{Bu}_3\text{Si-SiPhCl}_2$  (*ca.* 41/79°),  $t\text{Bu}_3\text{Si-SiPh}_3$  (27.9/92.1°). Im Falle der Verbindung  $t\text{Bu}_3\text{Si-SiI}_3$ , für welche die Abweichungen von der idealen Gruppenstaffelung noch am kleinsten sind, weisen die Iodatome auf der einer 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. 3c; Wasserstoffbrücken C-H...I ?). Besonders auffallende Abweichungen von der idealen Gruppenstaffelung findet man für das Disilan  $t\text{Bu}_3\text{Si-SiPh}_3$ ; dieser Sachverhalt spricht für starke Kontakte zwischen den  $t\text{Bu}$ - und Ph-Gruppen der Verbindung.

## 5. Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter strengem Ausschluß von Wasser und Sauerstoff durchgeführt. Ölpumpenvakuum = ÖV. Zur Verfügung standen  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{KHF}_2$ ,  $\text{MeOH}$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  (TfOH),  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{CBr}_2\text{F}_2$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiBr}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{MeSiHCl}_2$ ,  $\text{MeSiCl}_3$ ,  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{PhSiHCl}_2$ ,  $\text{PhSiCl}_3$ ,  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$ ,  $\text{Ph}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{Ph}_2\text{MeSiCl}$ ,  $t\text{Bu}_2\text{MeSiCl}$ ,  $\text{Et}_3\text{SiH}$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{LiH}$ ,  $\text{AgNO}_3$ . Nach Literaturvorschriften wurden synthetisiert:  $\text{NaSi}t\text{Bu}_3 \times 2\text{THF}$  [12],  $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Mg} \times 2\text{THF}$  [20],  $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Zn}$  [21],  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCl}$  [22]. Die Lösungsmittel (Pentan, Benzol, Toluol, Diethylether ( $\text{Et}_2\text{O}$ ), Dibutylether ( $\text{Bu}_2\text{O}$ ),  $t\text{Butylmethyl ether}$  (TBME), Tetrahydrofuran (THF), Dimethoxyethan (DME), Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff) wurden vor Gebrauch getrocknet.

Durch Komproportionierung äquimolarer Mengen  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{SiBr}_4$  in Anwesenheit von  $\text{GaCl}_3$  als Katalysa-

tor bei höheren Temperaturen wurden ClSiBr<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>SiBr<sub>2</sub> und Cl<sub>3</sub>SiBr gewonnen (ohne GaCl<sub>3</sub> kein Umsatz selbst bei 210 °C). % SiCl<sub>4</sub> / SiClBr<sub>3</sub> / SiCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> / SiClBr<sub>3</sub> / SiBr<sub>4</sub> (<sup>29</sup>Si-NMR, *t*TMS):  $\delta = -19.60 / -33.28 / -50.40 / -69.14 / -93.60$ ; 1 h bei 190 °C 40 / 10 / 0 / 10 / 40%; 48 h bei 190 °C 5 / 25 / 40 / 25 / 5%.

Für NMR-Spektren standen Multikerninstrumente zur Verfügung: Jeol FX-90Q (<sup>1</sup>H / <sup>13</sup>C / <sup>29</sup>Si / <sup>19</sup>F: 89.55 / 22.49 / 17.75 / 84.27 MHz), Jeol GSX-270 (<sup>1</sup>H / <sup>13</sup>C / <sup>29</sup>Si: 270.17 / 67.94 / 53.67 MHz) und Jeol EX-400 (<sup>1</sup>H / <sup>13</sup>C / <sup>29</sup>Si / <sup>19</sup>F: 399.78 / 100.54 / 79.43 / 375.97 MHz). Die <sup>29</sup>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 HPLC-Gerät der Firma Waters (Säule 21.2 mm × 250 mm; Füllung Zorbax C18; Fluß 21 ml/min<sup>-1</sup>; Detektion UV bei 223 nm, Refraktometrie).

### 5.1. Darstellung halogenfreier Supersilylsilane R\*SiX<sub>3</sub> (vgl. Tab. 1)

a) *Supersilylsilan R\*SiH<sub>3</sub>*: (i) Zu 0.077 g (1.14 mmol) SiH<sub>3</sub>Cl in 15 ml THF (-78 °C) werden 1.08 mmol NaR\* in 2.3 ml THF getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R\*SiH<sub>3</sub>. Nach Abkondensation aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile (NaCl), Abkondensieren von Pentan liefert die Sublimation des Rückstands bei 40 °C/ÖV 0.198 g (0.860 mmol; 80%) R\*SiH<sub>3</sub>. - Farbloser, wachsartiger Feststoff, Schmp. 134 - 137 °C. - <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS):  $\delta = 1.115$  (s; SiBu<sub>3</sub>), 3.316 (s; SiH<sub>3</sub>); (CDCl<sub>3</sub>, *t*TMS):  $\delta = 1.142$  (s; SiBu<sub>3</sub>), 3.019 (s; SiH<sub>3</sub>). - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS):  $\delta = 22.87 / 30.93$  (3CMe<sub>3</sub> / 3CMe<sub>3</sub>). - <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS):  $\delta = -107.1$  (SiH<sub>3</sub>; bei <sup>1</sup>H-Kopplung: q; <sup>1</sup>J<sub>SiH</sub> = 182.2 Hz), 12.10 (SiBu<sub>3</sub>). - MS: *m/z* = 230 (M<sup>+</sup>; 5%), 199 (M<sup>+</sup>-SiH<sub>3</sub>; 86%), 173 (M<sup>+</sup>-*t*Bu; 100%). - (ii) Man setzt 0.143 g (0.540 mmol) R\*SiH<sub>2</sub>Cl (vgl. 5.3a) in 15 ml THF 12 h bei R. T. mit 0.118 g (3.11 mmol) LiAlH<sub>4</sub> um. Laut NMR vollständige Bildung von R\*SiH<sub>3</sub>. Nach Zugabe von MeOH/H<sub>2</sub>O (Zersetzung von LiAlH<sub>4</sub>), Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in 5 ml Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile und Abkondensieren von Pentan liefern die Sublimation des Rückstands bei 40 °C/ÖV 0.114 g (0.494 mmol; 92%) R\*SiH<sub>3</sub>. - Charakterisierung: Vgl. (i).

b) *Methylsupersilylsilan R\*SiH<sub>2</sub>Me*: Man setzt 0.086 g (0.31 mmol) R\*SiHMeCl (vgl. 5.7 b) in 5 ml THF bei R. T. 12 h mit 0.067 g (1.8 mmol) LiAlH<sub>4</sub> um. Laut NMR quantitative Bildung von R\*SiH<sub>2</sub>Me. Nach Zugabe von etwas H<sub>2</sub>O/MeOH (Zersetzung von LiAlH<sub>4</sub>), Abkondensieren

aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in 5 ml Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile und Abkondensieren von Pentan verbleiben 0.068 g (0.28 mmol; 90%) R\*SiH<sub>2</sub>Me. - Farblos, wachsartiger Feststoff, Schmp. 58 - 59 °C. - <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS):  $\delta = 0.291$  (t; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.0 Hz; SiMe), 1.142 (s; SiBu<sub>3</sub>), 3.812 (q; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.0 Hz; SiH<sub>2</sub>). - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS):  $\delta = -8.92$  (SiMe), 23.18/31.12 (3CMe<sub>3</sub> / 3CMe<sub>3</sub>). - <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS):  $\delta = -71.75$  (SiH<sub>2</sub>; bei <sup>1</sup>H-Kopplung: t von q; <sup>1</sup>J<sub>SiH</sub> = 174.9 Hz, <sup>2</sup>J<sub>SiH</sub> = 6.8 Hz), 7.39 (SiBu<sub>3</sub>). - IR(KBr):  $\nu = 2102$  cm<sup>-1</sup> (SiH). - MS: *m/z* = 244 (M<sup>+</sup>; 9%), 229 (M<sup>+</sup>-Me; 3%), 199 (M<sup>+</sup>-SiH<sub>2</sub>Me; 100%), 187 (M<sup>+</sup>-*t*Bu; 100%). - C<sub>13</sub>H<sub>32</sub>Si<sub>2</sub> (244.6): Ber. C 63.84, H 13.19. Gef. C 62.67, H 13.08%.

c) *Phenylsupersilylsilan R\*SiH<sub>2</sub>Ph*: Man setzt 0.362 g (1.06 mmol) R\*SiHPhCl (vgl. 5.8b) in 14 ml THF bei R. T. 12 h mit 0.068 g (1.8 mmol) LiAlH<sub>4</sub> um. Laut NMR quantitative Bildung von R\*SiH<sub>2</sub>Ph. Nach Zugabe von etwas H<sub>2</sub>O/MeOH (Zersetzung von LiAlH<sub>4</sub>), 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\*SiH<sub>2</sub>Ph. - Farblose, wachsartige Festsubstanz, Schmp. 66 - 67 °C. - <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS):  $\delta = 1.160$  (s; SiBu<sub>3</sub>), 4.529 (s; SiH<sub>2</sub>), 7.09 - 7.13/7.70 - 7.73 (m/m; *m*-H, *o*-, *p*-H von Ph). - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS):  $\delta = 23.49/31.25$  (3CMe<sub>3</sub> / 3CMe<sub>3</sub>), 128.2 / 129.1 / 133.1 / 137.1 (*m*-/*p*-/*o*-/*i*-C von Ph). - <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS):  $\delta = -61.71$  (SiH<sub>2</sub>; bei <sup>1</sup>H-Kopplung: t von t; <sup>1</sup>J<sub>SiH</sub> = 179.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>SiH</sub> = 5.8 Hz), 9.40 (SiBu<sub>3</sub>). - MS: *m/z* = 306 (M<sup>+</sup>; 8%), 249 (M<sup>+</sup>-*t*Bu; 100%) - IR(KBr):  $\nu = 2096$  cm<sup>-1</sup> (SiH). - C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>Si<sub>2</sub> (306.6): Ber. C 70.51, H 11.18. Gef. C 69.75, H 11.03%.

d) *Trimethylsilylsupersilylsilan R\*SiMe<sub>3</sub>* [12]: Zu 0.218 g (2.00 mmol) Me<sub>3</sub>SiCl in 10 ml Pentan werden 2.00 mmol NaR\* in 5 ml THF getropft. Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile, Lösen des Rückstands in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile (NaCl) und Abkondensieren von Pentan erhält man nach Sublimation bei 90 °C/ÖV 0.49 g (1.8 mmol; 90%) R\*SiMe<sub>3</sub> - Farblos, wachsartiger Feststoff. - <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS):  $\delta = 0.293$  (s; SiMe<sub>3</sub>), 1.162 (s; SiBu<sub>3</sub>). - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS):  $\delta = 3.29$  (SiMe<sub>3</sub>), 23.70/31.53 (3CMe<sub>3</sub> / 3CMe<sub>3</sub>). - <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS):  $\delta = -19.23$  (SiMe<sub>3</sub>), 2.31 (SiBu<sub>3</sub>). - C<sub>15</sub>H<sub>36</sub>Si<sub>2</sub> (272.6): Ber. C 66.08, H 13.31. Gef. C 65.94, H 13.36%.

e) *Supersilyltri-tert-butylsilan R\*SiBu<sub>3</sub>* (*Superdisilan tBu<sub>3</sub>Si-SiBu<sub>3</sub>*) [12]: Zu 3.77 g (22.2 mmol) AgNO<sub>3</sub> (wasserfrei) 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. HNO<sub>3</sub> (Lösen von gebildetem Ag), dann

40 ml Pentan, dreimaligem Waschen der organischen Phase mit H<sub>2</sub>O verbleiben nach Abkondensieren von Pentan 3.12 g (7.82 mmol; 70%) *t*Bu<sub>3</sub>Si-Si*t*Bu<sub>3</sub>. – Farblose Kristalle, Schmp. 198 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS): δ = 1.379 (s; 2Si*t*Bu<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS): δ = 27.28/34.63 (6CMe<sub>3</sub> / 6CMe<sub>3</sub>). – <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS): δ = 35.35. – MS: *m/z* = 341 (M<sup>+</sup>-*t*Bu; 3%), 199 (M<sup>+</sup>-Si*t*Bu<sub>3</sub>; 6%). – C<sub>24</sub>H<sub>54</sub>Si<sub>2</sub> (398.8): Ber. C 68.70, H 13.45. Gef. C 66.23, H 13.91%. – Röntgenstrukturanalyse: Vgl. Abb. 1.

f) *Triphenylsupersilylsilan R\*SiPh<sub>3</sub>*: Zu 0.405 g (1.37 mmol) Ph<sub>3</sub>SiCl in 10 ml THF (0 °C) werden 1.37 mmol NaR\* in 2.5 ml THF getropft. Nach einstündiger Reaktion bei R. T., Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile und Abkondensieren von Pentan verbleiben 0.591 g (1.29 mmol; 94%) R\*SiPh<sub>3</sub>. – Farbloser Feststoff, Schmp. 195 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS): δ = 1.255 (s; Si*t*Bu<sub>3</sub>), 7.11 - 7.98 (m; SiPh<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS): δ = 24.16/31.90 (3CMe<sub>3</sub> / 3CMe<sub>3</sub>), 127.9 / 129.3 / 136.6 / 137.5 (*m-lp-lo-li-C* von 3Ph). – <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS): δ = -18.53 (SiPh<sub>3</sub>), 10.53 (Si*t*Bu<sub>3</sub>). – MS: *m/z* = 457 (M<sup>+</sup>; 5%), 401 (M<sup>+</sup>-*t*Bu; 86%), 259 (M<sup>+</sup>-Si*t*Bu<sub>3</sub>; 100%), 199 (M<sup>+</sup>-SiPh<sub>3</sub>; 55%). – C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>Si<sub>2</sub> (458.8): Ber. C 78.53, H 9.23. Gef. C 74.75, H 8.81%. – Röntgenstrukturanalyse: Vgl. Abb. 3.

g) *Methyldiphenylsupersilylsilan R\*SiMePh<sub>2</sub>*: Zu 0.168 g (0.850 mmol) Ph<sub>2</sub>MeSiCl in 1 ml THF werden 0.850 mmol NaR\* in 1.6 ml THF getropft. Nach fünfständiger Reaktion, Zugabe von MeOH (Zersetzung von überschüssigem NaR\*), Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile und Abkondensieren des Pentans verbleiben 0.290 g (0.731 mmol; 86%) R\*SiMePh<sub>2</sub>. – Farbloser Feststoff. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS): δ = 0.513 (s; SiMe), 1.162 (s; Si*t*Bu<sub>3</sub>), 7.10 - 7.90 (m; SiPh<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS): δ = -0.63 (SiMe), 24.11/31.71 (3CMe<sub>3</sub> / 3CMe<sub>3</sub>), 129.6 / 134.1 / 137.6 / 139.0 (*m-lp-lo-li-C* von 2Ph). – <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS): δ = -9.19 (SiMePh<sub>2</sub>), 7.22 (Si*t*Bu<sub>3</sub>). – MS: *m/z* = 396 (M<sup>+</sup>; 4%), 339 (M<sup>+</sup>-*t*Bu; 20%), 197 (M<sup>+</sup>-Si*t*Bu<sub>3</sub>; 26%).

h) *Di-tert-butylmethylsupersilylsilan R\*SiMe*t*Bu<sub>2</sub>*: Zu 0.287 g (1.70 mmol) *t*Bu<sub>2</sub>MeSiCl in 10 ml THF (-78 °C) werden 1.72 mmol NaR\* in 10 ml THF getropft. Nach fünfständiger Reaktion bei R. T., Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile und Abkondensieren von Pentan verbleiben 0.422 g (1.34 mmol; 79%) R\*SiMe*t*Bu<sub>2</sub>. – Farbloser Feststoff. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS): δ = 0.316 (s; SiMe<sub>2</sub>), 1.068 (s; Si*t*Bu), 1.208 (s; Si*t*Bu<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS): δ = 0.13 (SiMe<sub>2</sub>), 20.69/30.14 (CMe<sub>3</sub>/CMe<sub>3</sub>), 23.94/32.23

(3CMe<sub>3</sub> / 3CMe<sub>3</sub>). – <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS): δ = -7.84 (SiMe<sub>2</sub>*t*Bu), 11.41 (Si*t*Bu<sub>3</sub>). – MS: *m/z* = 314 (M<sup>+</sup>; 1%), 299 (M<sup>+</sup>-Me; 5%), 257 (M<sup>+</sup>-*t*Bu; 100%). – C<sub>18</sub>H<sub>42</sub>Si<sub>2</sub> (314.7): Ber. C 68.70, H 13.45. Gef. C 66.23, H 13.31%.

i) *Supersilyltris(trimethylsilyl)silan R\*Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>*: Zu 0.533 g (1.88 mmol) (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>SiCl in 10 ml THF werden 1.90 mmol NaR\* in 13.5 ml THF getropft. Nach zehnstündiger Reaktion, Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen der Rückstands in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile und Abkondensieren von Pentan verbleiben 0.881 g (1.81 mmol; 96%) R\*Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. – Farbloser Feststoff. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS): δ = 0.297 (s; 3SiMe<sub>3</sub>), 1.176 (s; Si*t*Bu<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS): δ = 3.43 (3SiMe<sub>3</sub>), 23.81/31.61 (3CMe<sub>3</sub> / 3CMe<sub>3</sub>). – <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS): δ = -18.97 (3SiMe<sub>3</sub>), -8.78 (Si), 2.57 (Si*t*Bu<sub>3</sub>).

## 5.2. Darstellung fluorhaltiger Supersilylsilane R\*SiX<sub>3</sub> (vgl. Tab. 1)

a) *Trifluorsupersilylsilan R\*SiF<sub>3</sub>*: Zu 0.170 g (1.63 mmol) SiF<sub>4</sub> in 40 ml THF (-96 °C) werden 1.43 mmol NaR\* in 23 ml THF getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R\*SiF<sub>3</sub>. 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\*SiF<sub>3</sub>. – Farblose Kristalle, Schmp. 190 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS): δ = 1.081 (s; Si*t*Bu<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS): δ = 21.94/30.57 (3CMe<sub>3</sub> / 3CMe<sub>3</sub>). – <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS): δ = -55.67 (q; <sup>1</sup>J<sub>SiF</sub> = 388.5 Hz; SiF<sub>3</sub>), 7.36 (q; <sup>2</sup>J<sub>SiF</sub> = 17.6 Hz; Si*t*Bu<sub>3</sub>). – <sup>19</sup>F-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, eCFCl<sub>3</sub> in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = -104.12 (SiF<sub>3</sub>). – MS: *m/z* = 284 (M<sup>+</sup>; 9%), 227 (M<sup>+</sup>-*t*Bu; 45%), 199 (M<sup>+</sup>-SiF<sub>3</sub>; 4%). – C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>F<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> (284.5): Ber. C 50.66, H 9.57. Gef. C 49.92, H 9.48%.

b) *Difluormethylsupersilylsilan R\*SiMeF<sub>2</sub>*: Man erwärmt 0.980 g (3.13 mmol) R\*MeSiCl<sub>2</sub> (vgl. 5.7c) und 0.512 g (6.56 mmol) KHF<sub>2</sub>/0.114 g (1.96 mmol) KF 24 h in 20 ml Heptan auf 70 °C. Laut NMR quantitative Bildung von R\*SiMeF<sub>2</sub>. Nach Abfiltrieren unlöslicher Anteile und Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV verbleiben 0.823 g (2.93 mmol; 94%) R\*SiMeF<sub>2</sub> – Farbloser Feststoff, Sblp. 218 °C/ÖV. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS): δ = 0.346 (t; <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 8.5 Hz; SiMe), 1.132 (t; <sup>5</sup>J<sub>HF</sub> = 0.3 Hz; (Si*t*Bu<sub>3</sub>)). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS): δ = 4.71 (t; <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 10.6 Hz; SiMe), 22.38 (t; <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 1.5 Hz; 3 CMe<sub>3</sub>), 31.09 (t; <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 0.8 Hz; 3 CMe<sub>3</sub>). – <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS): δ = 2.23 (t; <sup>2</sup>J<sub>SiF</sub> = 18.6 Hz; Si*t*Bu<sub>3</sub>), 17.96 (t; <sup>1</sup>J<sub>SiF</sub> = 352.8 Hz; SiF<sub>2</sub>). – <sup>19</sup>F-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, eCFCl<sub>3</sub> in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = 121.9 (q; <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 8.5 Hz; SiF<sub>2</sub>). – MS: *m/z* = 280 (M<sup>+</sup>; 5%), 265 (M<sup>+</sup>-Me; 2%), 223 (M<sup>+</sup>-*t*Bu; 100%), 82 (M<sup>+</sup>-SiMeF<sub>2</sub>; 36%). – C<sub>13</sub>H<sub>30</sub>F<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (280.6): Ber. C

55.66, H 10.78. Gef. C 55.01, H 10.85%. – *Anmerkung:* Nach 7stündiger Reaktion von R\*MeSiCl<sub>2</sub> und KHF<sub>2</sub> in Heptan erkennt man NMR-spektroskopisch sowohl R\*MeSiCl<sub>2</sub> als auch R\*MeSiF<sub>2</sub>, aber nicht R\*MeSiClF.

### 5.3. Darstellung chlorhaltiger Supersilylsilane R\*SiX<sub>3</sub> (vgl. Tab. 1)

a) *Chlorsupersilylsilan R\*SiH<sub>2</sub>Cl:* Zu 0.682 g (6.75 mmol) SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in 2.5 ml Toluol (–78 °C) werden 5.0 mmol NaR\* in 10 ml THF getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R\*SiH<sub>2</sub>Cl. Nach Abkondensieren 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\*SiH<sub>2</sub>Cl und nach Sublimation des Rückstands bei 90 °C/ÖV 1.01 g (3.82 mmol, 77%) R\*SiH<sub>2</sub>Cl. – Farbloser wachsartiger Feststoff, Sblp. 90 °C/ÖV. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *i*TMS): δ = 1.113 (s; Si*t*Bu<sub>3</sub>), 4.989 (s; SiH<sub>2</sub>); (CDCl<sub>3</sub>, *i*TMS): δ = 1.205 (s; Si*t*Bu<sub>3</sub>), 4.828 (s; SiH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *i*TMS): δ = 23.64/30.97 (3CMe<sub>3</sub> / 3CMe<sub>3</sub>). – <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS): δ = –28.57 (SiH<sub>2</sub>; bei <sup>1</sup>H-Kopplung: t; <sup>1</sup>J<sub>SiH</sub> = 204.0 Hz), 5.20 (Si*t*Bu<sub>3</sub>). – MS: *m/z* = 264/266 (M<sup>+</sup>; 46%), 207/209 (M<sup>+</sup>; 90%), 199 (M<sup>+</sup>-SiH<sub>2</sub>Cl; 10%).

b) *Dichlorsupersilylsilan R\*SiHCl<sub>2</sub>:* (i) Zu 0.203 g (1.50 mmol) SiHCl<sub>3</sub> in 15 ml Pentan (–78 °C) werden 1.02 mmol NaR\* in 2.0 ml THF getropft. Nach Erwärmen auf R. T. enthält die Lösung laut <sup>1</sup>H- und <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) neben R\*SiHCl<sub>2</sub> (ca. 12%; s.u.) hauptsächlich Supersilan R\*H (50% [3]), darüber hinaus R\*-R\* (23% [3]), unbekannt (5%). – (ii) Zu 0.223 g (0.842 mmol) R\*SiH<sub>2</sub>Cl (vgl. 5.3a) in 10 ml Benzol werden 0.851 mmol (0.45 ml) wasserfreies GaCl<sub>3</sub> in 5 ml Benzol getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R\*SiHCl<sub>2</sub>. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile (GaHCl<sub>2</sub>) und Abkondensieren von Pentan verbleiben 0.228 g (0.761 mmol, 90%) R\*SiHCl<sub>2</sub>. – Farbloser Feststoff, Schmp. 189–191 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *i*TMS): δ = 1.153 (s; Si*t*Bu<sub>3</sub>), 5.951 (s; SiH). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *i*TMS): δ = 23.60/30.58 (3CMe<sub>3</sub> / 3CMe<sub>3</sub>). – <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS): δ = –0.89 (SiH), 4.19 (Si*t*Bu<sub>3</sub>). – MS: *m/z* = 241/243/245 (M<sup>+</sup>-*t*Bu; 67%), 199 (M<sup>+</sup>-SiHCl<sub>2</sub>; 100%). – *Anmerkungen:* – 1) SiHCl<sub>3</sub> 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 NEt<sub>3</sub> in THF zu einer Lösung von R\*H (bzw. R\*Br) in THF bei 60 °C bildet sich nicht R\*SiHCl<sub>2</sub> (bzw. R\*SiBrCl<sub>2</sub>). – 3) R\*SiCl<sub>3</sub> (vgl. 5.3c) reagiert nicht mit Bu<sub>3</sub>SnH in Benzol bei 130 °C und nicht mit LiH in THF bei 70 °C zu R\*SiHCl<sub>2</sub>. – 4) R\*SiH<sub>2</sub>Cl (vgl. 5.3a) reagiert nicht mit SnCl<sub>4</sub> bei 120 °C und nicht mit PCl<sub>5</sub> in Benzol

bei 130 °C zu R\*SiHCl<sub>2</sub>. Reaktion erfolgt aber mit PdCl<sub>2</sub> in Pentan bei –78 °C (Bildung von R\*SiCl<sub>3</sub>, vgl. 5.3c), mit CBr<sub>2</sub>F<sub>2</sub> bei 130 °C (Bildung von R\*SiHBrCl und R\*SiBr<sub>2</sub>Cl; vgl. 5.6a und 5.6d; keine Reaktion bis 70 °C) und mit CCl<sub>4</sub> bei 65 °C (Bildung von R\*SiHCl<sub>2</sub> und R\*SiCl<sub>3</sub>; vgl. 5.3b und 5.3c).

c) *Trichlorsupersilylsilan R\*SiCl<sub>3</sub>:* (i) Zu 0.356 g (2.10 mmol) SiCl<sub>4</sub> in 20 ml THF werden 1.94 mmol NaR\* in 5 ml THF (–78 °C) getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R\*SiCl<sub>3</sub>. 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\*SiCl<sub>3</sub>. – Farbloser Feststoff, Sblp. 100 °C/ÖV. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *i*TMS): δ = 1.182 (s; Si*t*Bu<sub>3</sub>); (CDCl<sub>3</sub>, *i*TMS): δ = 1.330 (s; Si*t*Bu<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *i*TMS): δ = 24.03/30.84 (3CMe<sub>3</sub> / 3CMe<sub>3</sub>). – <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS): δ = 9.83 (Si*t*Bu<sub>3</sub>); 18.04 (SiCl<sub>3</sub>). – MS: *m/z* = 332 / 334 / 336 / 338 (M<sup>+</sup>; 1%), 275 / 277 / 279 / 281 (M<sup>+</sup>-*t*Bu; 13%), 199 (M<sup>+</sup>-SiCl<sub>3</sub>; 30%). – C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>Cl<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> (333.9): Ber. C 43.17, H 8.15. Gef. C 43.29, H 8.38%. – (ii) Zu 0.394 g (1.71 mmol) R\*SiH<sub>3</sub> (vgl. 5.1a) in 20 ml CCl<sub>4</sub> (0 °C) werden 5.31 mmol Cl<sub>2</sub> in 23.1 ml CCl<sub>4</sub> (0 °C) getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R\*SiCl<sub>3</sub>. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV verbleiben 0.561 g (1.68 mmol; 98%) R\*SiCl<sub>3</sub>. – Charakterisierung: Vgl. (i). – *Anmerkung:* R\*SiCl<sub>3</sub> entsteht auch als Folge der Einwirkung von NaR\* auf Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> in THF bei –30 °C neben R\*Cl (gemeinsam mit Ch. M. M. Finger).

d) *Chlormethylsupersilylsilan R\*SiHMeCl:* Zu 0.354 g (3.08 mmol) MeSiHCl<sub>2</sub> in 10 ml THF (–78 °C) werden 3.0 mmol NaR\* in 4.5 ml THF getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R\*SiHMeCl. 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\*SiHMeCl. – Farbloser Feststoff, Schmp. 68–70 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *i*TMS): δ = 0.663 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.4 Hz; SiMe), 1.149 (s; Si*t*Bu<sub>3</sub>), 5.130 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.4 Hz; SiHCl). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *i*TMS): δ = 3.14 (SiMe), 23.85/31.33 (3CMe<sub>3</sub> / 3CMe<sub>3</sub>). – <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS): δ = 0.39 (SiHCl; bei <sup>1</sup>H-Kopplung: d von q; <sup>1</sup>J<sub>SiH</sub> = 195.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>SiH</sub> = 6.4 Hz), 2.63 (Si*t*Bu<sub>3</sub>). – IR(KBr): ν = 2115 cm<sup>–1</sup> (SiH). – MS: *m/z* = 278/280 (M<sup>+</sup>; 32%), 263/265 (M<sup>+</sup>-Me; 9%), 243 (M<sup>+</sup>-Cl; 2%), 221/223 (M<sup>+</sup>-*t*Bu; 100%), 199 (M<sup>+</sup>-SiMeHCl; 14%). – C<sub>13</sub>H<sub>31</sub>ClSi<sub>2</sub> (279.0): Ber. C 55.96, H 11.20. Gef. C 55.27, H 11.06%.

e) *Chlordimethylsupersilylsilan R\*SiMe<sub>2</sub>Cl:* Zu 0.033 g (0.26 mmol) Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> in 10 ml Pentan (–78 °C) werden 0.23 mmol NaR\* in 0.5 ml THF getropft. Nach Erwärmen und Abkondensieren aller flüchtigen Anteile

le im ÖV, Lösen des Rückstands in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile (NaCl) und Abkondensieren von Pentan verbleiben 0.064 g (0.22 mmol; 94%) R\*SiMe<sub>2</sub>Cl. – Farbloser Feststoff. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS):  $\delta$  = 0.599 (s; SiMe<sub>2</sub>), 1.167 (s; SiBu<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS):  $\delta$  = 8.01 (SiMe<sub>2</sub>Cl), 23.78/31.43 (3CMe<sub>3</sub> / 3CMe<sub>3</sub>). – <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS):  $\delta$  = 1.80 (SiBu<sub>3</sub>), 24.09 (SiMe<sub>2</sub>Cl).

*f) Dichlormethylsupersilylsilan R\*SiMeCl<sub>2</sub>:*

Zu 0.770 g (5.15 mmol) MeSiCl<sub>3</sub> in 20 ml Pentan (–78 °C) werden 5.18 mmol NaR\* in 89 ml THF getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R\*SiMeCl<sub>2</sub>. 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\*SiMeCl<sub>2</sub>. – Farbloser Feststoff, Schmp. 146 - 148 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS):  $\delta$  = 0.855 (s; SiMe), 1.176 (SiBu<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS):  $\delta$  = 12.91 (SiMe), 23.78/31.11 (3CMe<sub>3</sub> / 3CMe<sub>3</sub>). – <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS):  $\delta$  = 4.18 (SiBu<sub>3</sub>), 35.56 (SiCl<sub>2</sub>). – MS: *m/z* = 312/314/316 (M<sup>+</sup>; 2%), 297/299/301 (M<sup>+</sup>-Me; 3%), 255/257/259 (M<sup>+</sup>-*t*Bu; 100%). – C<sub>13</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (313.5): Ber. C 49.81, H 9.65. Gef. C 48.96, H 9.72%. – *Anmerkung:* R\*SiMeCl<sub>2</sub> entsteht auch aus R\*SiH<sub>2</sub>Me (vgl. 5.1b) und Cl<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

*g) Chlorphenylsupersilylsilan R\*SiHPhCl:* Zu 0.940 g (5.31 mmol) PhSiHCl<sub>2</sub> in 30 ml THF (–78 °C) werden 5.31 mmol NaR\* in 12 ml THF getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R\*SiHPhCl nach Erwärmen auf R. T. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in wenig Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile (NaCl) und Abkondensieren von Pentan verbleiben 1.75 g (5.14 mmol; 97%) R\*SiHPhCl. – Farblos, wachsartiger Feststoff, Schmp. 75 - 76 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS):  $\delta$  = 1.185 (s; SiBu<sub>3</sub>), 5.691 (s; SiHCl), 7.07 - 7.14/7.76 - 7.80 (m/m; *p*-, *o*-/*m*-H von Ph). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS):  $\delta$  = 23.88/31.25 (3CMe<sub>3</sub> / 3CMe<sub>3</sub>), 128.3 / 130.2 / 135.8 / 135.9 (*m*-/*l*-/*o*-/*i*-C von Ph). – <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS):  $\delta$  = –1.97 (SiH-Cl; bei <sup>1</sup>H-Kopplung: *d* von *t*; <sup>1</sup>J<sub>SiH</sub> = 199.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>SiH</sub> = 6.1 Hz), 5.63 (SiBu<sub>3</sub>). – IR (KBr):  $\nu$  = 2109 cm<sup>–1</sup> (SiH). – MS: *m/z* = 340/342 (M<sup>+</sup>; 19%), 283/285 (M<sup>+</sup>-*t*Bu; 100%). – C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>ClSi<sub>2</sub> (341.1): Ber. C 63.39, H 9.75. Gef. C 63.14, H 9.81%.

*h) Chlordiphenylsupersilylsilan R\*SiPh<sub>2</sub>Cl:*

Zu 0.215 g (0.850 mmol) Ph<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> in 1 ml THF werden 0.860 mmol NaR\* in 1.6 ml THF getropft. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in wenig Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile und Abkondensieren des Pentans verbleiben 0.315 g (0.839 mmol; 98%) R\*SiPhCl<sub>2</sub>. – Farblos, Feststoff. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS):  $\delta$  = 1.223 (s; SiBu<sub>3</sub>), 7.8 - 8.1 (m; SiPh<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,

*t*TMS):  $\delta$  = 24.24/31.54 (3CMe<sub>3</sub> / 3CMe<sub>3</sub>), 127.9 / 129.6 / 135.4 / 136.8 (*m*-/*l*-/*o*-/*i*-C von Ph). – <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS):  $\delta$  = 6.45 (SiPh<sub>2</sub>Cl), 8.48 (SiBu<sub>3</sub>). – MS: *m/z* = 416/418 (M<sup>+</sup>; 2%), 383 (M<sup>+</sup>-Cl; 4%), 359 (M<sup>+</sup>-*t*Bu; 100%), 217 (M<sup>+</sup>-*t*Bu; 14%). – C<sub>24</sub>H<sub>37</sub>ClSi<sub>2</sub> (417.2): Ber. C 69.10, H 8.94. Gef. C 68.07, H 9.09%.

*i) Dichlorphenylsupersilylsilan R\*SiPhCl<sub>2</sub>:* Zu 0.102 g (0.480 mmol) PhSiCl<sub>3</sub> in 15 ml Pentan (–78 °C) werden 0.480 mmol NaR\* in 1 ml THF getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R\*SiPhCl<sub>2</sub> nach Erwärmen auf R. T. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV und Lösen des Rückstands in wenig Pentan verbleiben 0.157 g (0.420 mmol; 93%) R\*SiPhCl<sub>2</sub>. – Farblos, Feststoff, Schmp. 103 - 105 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS):  $\delta$  = 1.204 (s; SiBu<sub>3</sub>), 6.94 - 7.25/7.61 - 7.98 (m/m; *o*-, *p*-/*m*-H von Ph). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS):  $\delta$  = 24.20/31.25 (3CMe<sub>3</sub> / 3CMe<sub>3</sub>), 127.9 / 130.5 / 134.7 / 137.5 (*m*-/*l*-/*o*-/*i*-C von Ph). – <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS):  $\delta$  = 7.44 (SiBu<sub>3</sub>), 9.70 (SiCl<sub>2</sub>). – MS: *m/z* = 374 / 376 / 378 (M<sup>+</sup>; 1%), 317 / 319 / 321 (M<sup>+</sup>-*t*Bu; 13%), 199 (M<sup>+</sup>-SiCl<sub>2</sub>Ph; 30%). – C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (375.5): Ber. C 57.57, H 8.59. Gef. C 57.31, H 8.16%. – Röntgenstrukturanalyse: Abb. 4. – *Anmerkung:* R\*SiPhCl<sub>2</sub> reagiert bei hohen Temperaturen mit MeOH zu R\*SiPh(OMe)<sub>2</sub> (vgl. 5.7d).

**5.4. Darstellung bromhaltiger Supersilylsilane R\*SiX<sub>3</sub>** (vgl. Tab. 1)

*a) Monobrom- und Dibromsupersilylsilan R\*SiH<sub>2</sub>Br und R\*SiHBr<sub>2</sub>:* Zu 0.252 g (1.09 mmol) R\*SiH<sub>3</sub> (vgl. 5.1a) in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (–15 °C) werden 0.345 g (2.16 mmol) Br<sub>2</sub> in 3 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Laut NMR bildet sich ein Gemisch von R\*SiH<sub>2</sub>Br, R\*SiHBr<sub>2</sub> und R\*SiBr<sub>3</sub> im Molverhältnis *ca.* 1 : 1 : 1, das nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV als farblos, Feststoff verbleibt. Die Charakterisierung von R\*SiH<sub>2</sub>Br und R\*SiHBr<sub>2</sub> erfolgte im Gemisch mit den anderen Silanen R\*SiH<sub>n</sub>Br<sub>3–n</sub> (*n* = 0, 1, 2); bezüglich R\*SiBr<sub>3</sub> vgl. 5.4b. – (i) R\*SiH<sub>2</sub>Br: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS):  $\delta$  = 1.113 (s; SiBu<sub>3</sub>), 4.470 (s; SiH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS):  $\delta$  = 23.72/30.84 (3CMe<sub>3</sub> / 3CMe<sub>3</sub>). – <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS):  $\delta$  = –42.39 (SiH<sub>2</sub>Br; bei <sup>1</sup>H-Kopplung: *t*; <sup>1</sup>J<sub>SiH</sub> = 204.3 Hz), 4.56 (SiBu<sub>3</sub>). – (ii) R\*SiHBr<sub>2</sub>: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS):  $\delta$  = 1.161 (s; SiBu<sub>3</sub>), 5.473 (s; SiH). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS):  $\delta$  = 24.46/30.92 (3 CMe<sub>3</sub> / 3 CMe<sub>3</sub>). – <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS):  $\delta$  = –7.63 (SiHBr<sub>2</sub>; bei <sup>1</sup>H-Kopplung: *d*; <sup>1</sup>J<sub>SiH</sub> = 227.3 Hz), 3.84 (SiBu<sub>3</sub>).

*b) Tribromsupersilylsilan R\*SiBr<sub>3</sub>:* Zu 0.048 g (0.21 mmol) R\*SiH<sub>3</sub> (vgl. 5.1a) in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0 °C) werden 0.102 g (0.638 mmol) Br<sub>2</sub> in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R\*SiBr<sub>3</sub>. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV verbleiben 0.096 g (0.20 mmol; 98%) R\*SiBr<sub>3</sub>. – Farblos

Pulver, Schmp. 232 °C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *i*TMS):  $\delta = 1.234$  (s; Si*t*Bu<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *i*TMS):  $\delta = 25.02/30.89$  (3CMe<sub>3</sub> / 3CMe<sub>3</sub>). – <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS):  $\delta = -9.83$  (SiBr<sub>3</sub>), 9.96 (Si*t*Bu<sub>3</sub>). – MS: *m/z* = 464 / 466 / 468 / 470 (M<sup>+</sup>; 2%), 407 / 409 / 411 / 413 (M<sup>+</sup>-*t*Bu; 31%), 199 (M<sup>+</sup>-SiBr<sub>3</sub>; 90%). – C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>Br<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> (467.2): Ber. C 30.85, H 5.82. Gef. C 30.06, H 5.78%. – *Anmerkungen*: 1) Zutropfen von 0.33 mmol NaR\* in 0.65 ml THF zu 0.116 g (0.330 mmol) SiBr<sub>4</sub> in 2 ml THF (–78 °C) führt zu einem Substanzgemisch, das hauptsächlich R\*Br [3] enthält, darüber hinaus R\*-haltige Verbindungen mit  $\delta$  (<sup>29</sup>Si; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS) = 13.53, 6.22, 5.78, 1.90 (Flächenverhältnis *ca.* 1 : 1 : 1 : 2.5). – 2) Zutropfen von 0.076 g (0.22 mmol) SiBr<sub>4</sub> in 2 ml THF zu 0.55 mmol NaR\* in 5 ml THF (60 °C) führt – laut NMR – zu R\*<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> [2], R\*Br [3] und (R\*)<sub>2</sub> (vgl. 5.1e) als R\*-haltige Substanzen im Molverhältnis von *ca.* 1 : 10 : 5. – 3) Man setzt 0.124 g (0.41 mmol) R\*MgBr [in Gleichgewicht mit R\*<sub>2</sub>Mg und MgBr<sub>2</sub>] mit 0.187 g (0.538 mol) SiBr<sub>4</sub> in 10 ml Lösungsmittel 12 h bei 65 °C (THF) oder 110 °C (Heptan bzw. Toluol) um. Laut NMR nur Bildung von R\*Br [3] als R\*-haltige Verbindung. – 4) Man setzt 0.173 g (0.373 mmol) R\*<sub>2</sub>Zn mit 0.270 g (0.777 mmol) SiBr<sub>4</sub> in 0.5 ml Heptan 12 h bei 65 °C um. Laut NMR keine Reaktion. Nach zwölfstündiger Bestrahlung der Probe bei 25 °C bildet sich ein farbloser Niederschlag. Die Lösung enthält – laut NMR – nunmehr R\*Br [3]. – 5) Viertägiges Umsetzen von 0.181 g (0.295 mmol) R\*<sub>2</sub>SiBr<sub>2</sub> mit 0.156 g (0.449 mmol) SiBr<sub>4</sub> in 0.5 ml Heptan bei 180 °C führt – laut NMR – hauptsächlich zu R\*Br, darüber hinaus zu weiteren R\*-haltigen Substanzen mit  $\delta$  (<sup>29</sup>Si) = 2.51 und 1.64.

*c) Dibrommethylsupersilylsilan R\*SiMeBr<sub>2</sub>*: Zu 0.042 g (0.17 mmol) R\*SiH<sub>2</sub>Me (vgl. 5.1b) in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0 °C) werden 0.060 g (0.38 mmol) Br<sub>2</sub> in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R\*SiMeBr<sub>2</sub>. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV und Umkristallisation des Rückstands aus 5 ml Aceton erhält man 0.064 g (0.16 mmol; 93%) R\*SiMeBr<sub>2</sub>. – Farbloses Pulver, Schmp. 126 – 128 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *i*TMS):  $\delta = 0.280$  (s; SiMe), 1.199 (s; Si*t*Bu<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *i*TMS):  $\delta = 14.05$  (SiMe), 24.29/31.07 (3 CMe<sub>3</sub> / 3 CMe<sub>3</sub>). – <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS):  $\delta = 3.44$  (SiBr<sub>2</sub>), 21.92 (Si*t*Bu<sub>3</sub>). – MS: *m/z* = 400/402/404 (M<sup>+</sup>; 6%), 343/345/347 (M<sup>+</sup>-*t*Bu; 70%), 201/203/205 (M<sup>+</sup>-Si*t*Bu<sub>3</sub>; 12%), 199 (M<sup>+</sup>-SiMeBr<sub>2</sub>; 25%). – C<sub>13</sub>H<sub>30</sub>Br<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (402.4): Ber. C 38.81, H 7.52. Gef. C 37.77, H 7.41%. – *Anmerkung*: R\*SiMeBr<sub>2</sub> entsteht auch aus R\*<sub>2</sub>SiHMe [23] und 2 Br<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur.

*d) Dibromphenylsupersilylsilan R\*SiPhBr<sub>2</sub>*: Zu 0.321 g (1.05 mmol) R\*SiH<sub>2</sub>Ph (vgl. 5.1c) in 15 ml Pentan (0 °C) werden 0.352 g (2.20 mmol) Br<sub>2</sub> in 3 ml Pentan

getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R\*SiPhBr<sub>2</sub>. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV und Umkristallisation des Rückstands aus 10 ml Aceton erhält man 0.468 g (1.01 mmol; 96%) R\*SiPhBr<sub>2</sub>. – Farbloser Feststoff, Schmp. 135 – 136 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *i*TMS):  $\delta = 1.130$  (s; Si*t*Bu<sub>3</sub>), 7.00 – 7.10/8.03 – 8.06 (m/m; *o*-, *p*-/*m*-H von Ph). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *i*TMS):  $\delta = 24.72/31.29$  (3CMe<sub>3</sub> / 3CMe<sub>3</sub>), 128.1 / 130.7 / 135.8 / 136.4 (*p*-/*m*-/*o*-/*i*-C von Ph). – <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS):  $\delta = 7.48$  (Si*t*Bu<sub>3</sub>), 12.32 (SiBr<sub>2</sub>). – MS: *m/z* = 462/464/466 (M<sup>+</sup>; 6%), 405/407/409 (M<sup>+</sup>-*t*Bu; 100%), 199 (M<sup>+</sup>-SiPhBr<sub>2</sub>; 55%). – C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>Br<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (464.4): Ber. C 46.55, H 6.94. Gef. C 45.68, H 7.12%.

### 5.5. Darstellung iodhaltiger Supersilylsilane R\*SiX<sub>3</sub> (vgl. Tab. 1)

*a) Monoiodsupersilylsilan R\*SiH<sub>2</sub>I*: Zu 0.084 g (0.36 mmol) R\*SiH<sub>3</sub> (vgl. 5.1a) in 0.4 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (R. T.) werden 0.263 g (1.04 mmol) I<sub>2</sub> gegeben. Laut NMR 30% Umsatz nach 7 d zu R\*SiH<sub>2</sub>I neben geringen Mengen R\*I [3]. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *i*TMS):  $\delta = 1.128$  (s; Si*t*Bu<sub>3</sub>), 3.631 (s; SiH<sub>2</sub>I). – <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS):  $\delta = -29.60$  (SiH<sub>2</sub>I; bei <sup>1</sup>H-Kopplung:  $t$ , <sup>1</sup>J<sub>SiH</sub> = 193.5 Hz), 3.40 (Si*t*Bu<sub>3</sub>).

*b) Diiodsupersilylsilan R\*SiH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>*: Zu 0.094 g (0.16 mmol) R\*SiI<sub>3</sub> (vgl. 5.5c) 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\*SiH<sub>2</sub>I neben R\*I [3] als supersilylhaltige Verbindungen. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile (einschließlich R\*I) im ÖV und Abfiltrieren aller unlöslichen Anteile (NaBr) aus 15 ml Pentan erhält man 0.068 g (0.14 mmol; 91%) R\*SiH<sub>2</sub>I. – Farbloser Feststoff. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *i*TMS):  $\delta = 1.254$  (s; Si*t*Bu<sub>3</sub>), 5.270 (s; SiH). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *i*TMS):  $\delta = 23.13/31.39$  (3CMe<sub>3</sub> / 3CMe<sub>3</sub>). – <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS):  $\delta = -6.34$  (SiH; bei <sup>1</sup>H-Kopplung:  $d$ ; <sup>1</sup>J<sub>SiH</sub> = 194.5 Hz), 0.43 (Si*t*Bu<sub>3</sub>).

*c) Triiodsupersilylsilan R\*SiI<sub>3</sub>*: 2.04 g (4.75 mmol) R\*<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> [6] und 3.62 g (14.2 mmol) I<sub>2</sub> werden in 5 ml Benzol 1 d auf 40 °C erwärmt. Laut NMR quantitative Bildung von R\*SiI<sub>3</sub> und R\*I [3]. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV und Umkristallisation des Rückstands aus Benzol erhält man 2.22 g (3.65 mmol; 77%) R\*SiI<sub>3</sub>. – Farblose Kristalle, Zers. > 330 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *i*TMS):  $\delta = 1.322$  (s; Si*t*Bu<sub>3</sub>); (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *i*TMS):  $\delta = 1.228$  (s; Si*t*Bu<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *i*TMS):  $\delta = 27.01/31.36$  (3CMe<sub>3</sub> / 3CMe<sub>3</sub>); (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *i*TMS):  $\delta = 24.48/30.35$  (3 CMe<sub>3</sub> / 3 CMe<sub>3</sub>). – <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS):  $\delta = -121.23$  (SiI<sub>3</sub>), 1.22 (Si*t*Bu<sub>3</sub>); (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *e*TMS):  $\delta = -117.13$  (SiI<sub>3</sub>), 3.46 (Si*t*Bu<sub>3</sub>). – MS: *m/z* = 608 (M<sup>+</sup>; 3%), 593 (M<sup>+</sup>-Me; 2%), 551 (M<sup>+</sup>-*t*Bu; 100%), 481 (M<sup>+</sup>-I; 12%), 199 (M<sup>+</sup>-SiI<sub>3</sub>; 40%). –

C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>I<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> (608.2): Ber. C 23.70, H 4.47. Gef. C 23.02, H. 4.41%. – Röntgenstrukturanalyse: Vgl. Abb. 2.

### 5.6. Gemischt-halogenhaltige Supersilylsilane R\*SiX<sub>3</sub> (vgl. Tab. 1)

a) *Bromchlorsupersilylsilan R\*SiHBrCl*: Vereinigt man äquimolare Mengen R\*SiH<sub>2</sub>Cl (vgl. 5.3a) und Br<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei –5 °C, so bilden sich R\*SiBr<sub>2</sub>Cl (s. oben) und R\*SiHBrCl im Molverhältnis 2 : 1. Die Charakterisierung der zweiten Substanz erfolgte im Gemisch. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS): δ = 1.149 (s; Si*t*Bu<sub>3</sub>), 5.770 (s; SiH-BrCl). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS): δ = 24.16/30.90 (3CMe<sub>3</sub> / 3CMe<sub>3</sub>). – <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS): δ = 3.13 (SiHBrCl; bei <sup>1</sup>H-Kopplung: d; <sup>1</sup>J<sub>SiH</sub> = 229.4 Hz), 4.06 (Si*t*Bu<sub>3</sub>). – *Anmerkung*: R\*SiHBrCl entsteht auch bei der Einwirkung von CBr<sub>2</sub>F<sub>2</sub> auf R\*SiH<sub>2</sub>Cl bei 130 °C (vgl. 5.3a).

b) *Bromchlormethylsupersilylsilan R\*SiMeBrCl*: Zu 0.058 g (0.21 mmol) R\*SiHMeCl (vgl. 5.3d) in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0 °C) werden 0.035 g (0.22 mmol) Br<sub>2</sub> in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R\*SiMeBrCl. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV und Umkristallisieren des Rückstands aus 5 ml Aceton erhält man 0.069 g (0.19 mmol; 93%) R\*SiMeBrCl. – Farbloses Pulver, Schmp. 141 – 142 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS): δ = 1.030 (s; SiMe), 1.184 (s; Si*t*Bu<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS): δ = 13.54 (SiMe), 23.94/31.02 (3CMe<sub>3</sub> / 3CMe<sub>3</sub>). – <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS): δ = 3.76 (SiBrCl), 29.44 (Si*t*Bu<sub>3</sub>). – MS: *m/z* = 356/358/360 (M<sup>+</sup>; 6%), 299/301/303 (M<sup>+</sup>-*t*Bu; 54%), 199 (M<sup>+</sup>-SiMeBrCl; 13%). – C<sub>13</sub>H<sub>30</sub>BrClSi<sub>2</sub> (357.9): Ber. C 43.63, H 8.45. Gef. C 43.01, H 8.57%.

c) *Bromchlorphenylsupersilylsilan R\*SiPhBrCl*: Zu 0.282 (0.830 mmol) R\*SiHPhCl (vgl. 5.3g) in 10 ml (0 °C) werden 0.135 g (0.845 mmol) Br<sub>2</sub> getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R\*SiPhBrCl. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV und Umkristallisieren aus 10 ml Aceton erhält man 0.331 g (0.790 mmol; 95%) R\*SiPhBrCl. – Farblose Kristalle, Schmp. 145 – 146 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS): δ = 1.218 (s; Si*t*Bu<sub>3</sub>), 7.03 – 7.13/7.96 – 8.00 (m/m; *o*-, *p*-/*m*-H von Ph). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS): δ = 24.40/31.25 (3CMe<sub>3</sub> / 3CMe<sub>3</sub>), 128.1 / 130.8 / 135.4 / 137.4 (*m*-/*p*-/*o*-/*i*-C von Ph). – <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS): δ = 7.52 (Si*t*Bu<sub>3</sub>), 17.27 (SiBrCl). – MS: *m/z* = 418/420/422 (M<sup>+</sup>; 8%), 361/363/365 (M<sup>+</sup>-*t*Bu; 100%), 199 (M<sup>+</sup>-SiPhBr<sub>2</sub>; 29%). – C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>BrClSi (420.0): Ber. C 51.48, H 7.68. Gef. C 51.15, H 7.78%.

d) *Dibromchlorsupersilylsilan R\*SiBr<sub>2</sub>Cl*: Zu 0.468 g (1.77 mmol R\*SiH<sub>2</sub>Cl (vgl. 5.3a) in 20 ml Methylenchlorid, Benzol oder Heptan (jeweils 0 °C) werden 3.50 mmol (0.18 ml) Br<sub>2</sub> getropft. Laut NMR quantitative Bildung

von R\*SiBr<sub>2</sub>Cl. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV verbleiben 0.726 g (1.72 mmol; 97%) R\*SiBr<sub>2</sub>Cl. – Farbloser Feststoff, Schmp. 151 °C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS): δ = 1.213 (s; Si*t*Bu<sub>3</sub>); (CDCl<sub>3</sub>, *t*TMS): δ = 1.335 (s; Si*t*Bu<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS): δ = 24.63/30.84 (3CMe<sub>3</sub> / 3CMe<sub>3</sub>). – <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS): δ = 1.10 (SiBr<sub>2</sub>Cl), 10.07 (Si*t*Bu<sub>3</sub>). – MS: *m/z* = 420 / 422 / 424 / 426 (M<sup>+</sup>; 3%), 363 / 365 / 367 / 369 (M<sup>+</sup>-*t*Bu; 19%), 199 (M<sup>+</sup>-SiBr<sub>2</sub>Cl; 96%). – C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>Br<sub>2</sub>ClSi<sub>2</sub> (422.8): Ber. C 34.09, H 6.44. Gef. C 33.13, H 6.51%. – *Anmerkungen*: 1) R\*SiBr<sub>2</sub>Cl entsteht auch bei der Einwirkung von CBr<sub>2</sub>F<sub>2</sub> auf R\*SiH<sub>2</sub>Cl (vgl. 5.3a) bei 130 °C und zwar nach 3 d in quantitativer Ausbeute. – 2) R\*SiBrCl<sub>2</sub> und R\*SiBr<sub>2</sub>Cl entstehen nicht durch Einwirkung von NaR\* auf SiBrCl<sub>3</sub> und SiBr<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in THF; es bildet sich jeweils R\*Br (vgl. 5.4b).

e) *Dibromiodsupersilylsilan R\*SiBr<sub>2</sub>I und Bromdiiodsupersilylsilan R\*SiBrI<sub>2</sub>*: 0.386 g (0.490 mmol) R\*SiBr<sub>2</sub> [23] und 0.271 g (1.07 mmol) I<sub>2</sub> werden in 0.4 ml Benzol auf 100 °C erwärmt. Laut NMR Bildung nahezu äquimolarer Mengen an R\*SiBr<sub>2</sub>I, R\*SiBrI<sub>2</sub>, R\*Br [3]. Die Charakterisierung des nach Abkondensieren verbleibenden farblosen Verbindungsgemischs erfolgte ohne Verbindungsisolierung: (i) *R\*SiBr<sub>2</sub>I*: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS): δ = 1.272 (s; Si*t*Bu<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS): δ = 26.40/31.21 (3CMe<sub>3</sub> / 3CMe<sub>3</sub>). – <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS): δ = –41.82 (SiBr<sub>2</sub>I), 7.79 (Si*t*Bu<sub>3</sub>). – (ii) *R\*SiBrI<sub>2</sub>*: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS): δ = 1.299 (s; Si*t*Bu<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS): δ = 27.62/31.33 (3CMe<sub>3</sub> / 3CMe<sub>3</sub>). – <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS): δ = –79.18 (SiBrI<sub>2</sub>), 4.82 (Si*t*Bu<sub>3</sub>).

### 5.7. Darstellung sauerstoffhaltiger Supersilylsilane R\*SiX<sub>3</sub> (vgl. Tab. 1)

a) *Disupersilyldisiloxan (R\*SiH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O*: Nach Zugabe von etwas H<sub>2</sub>O zu R\*SiH<sub>2</sub>Cl (vgl. 5.3a) in Benzol bildet sich – laut NMR – rasch und quantitativ das Siloxan (R\*SiH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O. Es verbleibt nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV als farbloser Feststoff. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS): δ = 1.183 (s; 2 Si*t*Bu<sub>3</sub>), 5.260 (s; 2 SiH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS): δ = 23.17/31.07 (6CMe<sub>3</sub> / 6CMe<sub>3</sub>). – <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS): δ = –23.14 (2SiH<sub>2</sub>; bei <sup>1</sup>H-Kopplung: t; <sup>1</sup>J<sub>SiH</sub> = 187.9 Hz), 2.55 (Si*t*Bu<sub>3</sub>). – MS: *m/z* = 474 (M<sup>+</sup>; 1%), 459 (M<sup>+</sup>-Me; 1%), 417 (M<sup>+</sup>-*t*Bu; 19%). – C<sub>24</sub>H<sub>58</sub>OSi<sub>4</sub> (475.1): Ber. C 60.68, H 12.31. Gef. C 59.46, H 12.26%.

b) *Methoxysupersilylsilan R\*SiH<sub>2</sub>(OMe)*: Nach Zugabe von etwas MeOH zu R\*SiH<sub>2</sub>Cl (vgl. 5.3a) in Benzol bildet sich – laut NMR – rasch und quantitativ das Methoxysilan R\*SiH<sub>2</sub>(OMe). Es verbleibt nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV als farbloser Feststoff, Zersetzung ab 155 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS): δ = 1.198 (s; Si*t*Bu<sub>3</sub>), 3.303 (s; OMe), 5.180 (s; SiH<sub>2</sub>). –

Tab. 2. Ausgewählte Parameter zu den Röntgenstrukturanalysen der in Zeile 1 wiedergegebenen Verbindungen.

	R*Si <i>t</i> Bu <sub>3</sub>	R*SiI <sub>3</sub>	R*SiPh <sub>3</sub>	R*SiPhCl <sub>2</sub>
Formel	C <sub>24</sub> H <sub>54</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> I <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>60</sub> H <sub>84</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
<i>M<sub>r</sub></i>	398.85	608.22	917.63	375.52
T[K]	163(2)	173(2)	163(3)	295(2)
Mo-K <sub>α</sub> [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
System	orthorhomb.	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgr.	Ibca	P2(1)/c	P2(1)/n	P2(1)/n
<i>a</i> [Å]	11.3070(2)	13.7375(1)	18.029(5)	8.845(2)
<i>b</i> [Å]	15.8460(2)	9.2200(1)	18.002(5)	27.264(6)
<i>c</i> [Å]	29.2561(4)	15.4897(1)	18.681(7)	8.882(2)
β [°]	90	90.427(1)	115.15(1)	91.76(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	5241.8(1)	1961.87(3)	5488(3)	2140.9(8)
<i>Z</i>	8	4	4	4
ρ [Mg/m <sup>3</sup> ]	1.011	2.059	1.111	1.165
μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.142	4.886	0.144	0.412
<i>F</i> (000)	1808	1144	2000	808
Bereiche	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -36 ≤ <i>l</i> ≤ 36	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 23, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 29, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 9
2θ [°]	2.78 - 58.68	13.60 - 49.42	2.64 - 58.30	4.82 - 55.94
Reflexe	14347	9116	31496	3178
unabh.	2927	3165	11137	2966
( <i>R</i> <sub>int</sub> )	(0.0416)	(0.0275)	(0.0615)	(0.0213)
beob. <sup>a</sup>	2417	2890	5930	2674
<i>x/y</i> <sup>b</sup>	0.0153/7.3998	0.0132/4.8665	0.0000/7.6976	0.0530/0.8213
GOOF	1.220	1.198	1.257	1.107
<i>R</i> 1 <sup>a</sup>	0.0510	0.0253	0.0662	0.0376
<i>wR</i> 2	0.0929	0.0548	0.1110	0.0985
<i>c</i>	0.310/-0.174	0.454/-0.453	0.310/-0.241	0.296/-0.324

<sup>a</sup>  $F > 4F(F)$ . <sup>b</sup> Gewichtung:  $w^{-1} = F^2 F_o^{-2} + (xP)^2 + yP$  mit  $P = (F_o^{-2} + 2F_c^{-2})/3$ . <sup>c</sup> Max./Min. Restelektronendichte [e<sup>-3</sup>Å<sup>3</sup>].

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *t*TMS): δ = 23.03/31.26 (3CMe<sub>3</sub> / 3CMe<sub>3</sub>), 56.25 (OMe). - <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS): δ = -15.66 (SiH<sub>2</sub>; bei <sup>1</sup>H-Kopplung: q von t; <sup>1</sup>J<sub>SiH</sub> = 187.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>SiH</sub> = 4.7 Hz), 3.83 (Si*t*Bu<sub>3</sub>). - MS: *m/z* = 260 (M<sup>+</sup>; 6%), 203 (M<sup>+</sup>-*t*Bu; 100%). - Anmerkung: R\*SiH<sub>2</sub>(OMe) erhält man auch durch Methanolyse von R\*SiH<sub>2</sub>Br (vgl. 5.4a).

*c*) Dimethoxysupersilylsilan R\*SiH(OMe)<sub>2</sub>: Nach Zugabe von etwas MeOH zu R\*SiHCl<sub>2</sub> (vgl. 5.3b) in Benzol bildet sich - laut NMR - rasch und quantitativ das Methoxysilan R\*SiH(OMe)<sub>2</sub>. Es verbleibt nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV als farbloser Feststoff. - <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *i*TMS): δ = 1.266 (s; Si*t*Bu<sub>3</sub>), 3.449 (s; 2 OMe), 5.250 (s; SiH). - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *i*TMS): δ = 23.03/31.06 (3CMe<sub>3</sub> / 3CMe<sub>3</sub>), 54.11 (OMe). - <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS): δ = 0.22 (Si*t*Bu<sub>3</sub>), -1.49 (SiH; bei <sup>1</sup>H-Kopplung: sept von d; <sup>1</sup>J<sub>SiH</sub> = 194.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>SiH</sub> = 5.3 Hz). - Anmerkung: R\*SiH(OMe)<sub>2</sub> erhält man auch durch Methanolyse von R\*SiHBr<sub>2</sub> (vgl. 5.4a).

*d*) Dimethoxyphenylsupersilylsilan R\*SiPh(OMe)<sub>2</sub>: Erhitzt man R\*SiPhCl<sub>2</sub> (vgl. 5.3i) in Benzol in Anwesenheit von MeOH längere Zeit auf 80 °C, so entsteht

- laut NMR - quantitativ das Silan R\*SiPh(OMe)<sub>2</sub>, das nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV als farbloser, bei 80 - 81 °C schmelzender Feststoff zurückbleibt. - <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *i*TMS): δ = 1.299 (s; Si*t*Bu<sub>3</sub>), 3.435 (s; 2 OMe), 7.17 - 7.27/7.76 - 7.80 (m/m; *p*-, *o*-/*m*-H von Ph). - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *i*TMS): δ = 23.06/31.51 (3CMe<sub>3</sub> / 3CMe<sub>3</sub>), 51.45 (2 OMe), 127.9 / 129.8 / 135.9 / 137.0 (*m*-/*p*-/*o*-/*l*-C von Ph). - <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *e*TMS): δ = -10.04 (Si(OMe)<sub>2</sub>; bei <sup>1</sup>H-Kopplung: sept; <sup>3</sup>J<sub>SiH</sub> = 4.1 Hz), 2.64 (Si*t*Bu<sub>3</sub>). - MS: *m/z* = 366 (M<sup>+</sup>; 4%), 351 (M<sup>+</sup>-Me; 2%), 335 (M<sup>+</sup>-OMe; 2%), 309 (M<sup>+</sup>-*t*Bu; 100%), 289 (M<sup>+</sup>-Ph; 4%). - C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>24</sub> (366.7): Ber. C 65.74, H 10.58%. Gef. C 65.51, H 10.45%. - Anmerkung: Auch die Einwirkung von NaOMe in MeOH auf R\*SiH<sub>2</sub>Ph (vgl. 5.1c) führt zu R\*SiPh(OMe)<sub>2</sub>.

*e*) Methoxymethylsupersilylsilan R\*SiHMe(OMe): Zu 0.102 g (0.366 mmol) R\*MeSiHCl (vgl. 5.3d) in 3 ml THF gibt man einen Tropfen MeOH. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile erhält man 0.097 g (0.354 mmol; 97%) R\*MeSiH(OMe). - Farbloser Feststoff, Schmp. 93 °C. - <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, *i*TMS): δ = 0.484 (d; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.8 Hz; SiMe), 1.225 (s; Si*t*Bu<sub>3</sub>), 3.293 (s;

OMe), 5.248 (q;  $^3J_{\text{HH}} = 3.8$  Hz; SiH). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , *t*TMS):  $\delta = -0.45$  (SiMe), 23.34/31.43 ( $3\text{CMe}_3 / 3\text{CMe}_3$ ), 53.54 (Si(OMe)). –  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , *e*TMS):  $\delta = 1.58$  (Si*t*Bu<sub>3</sub>), 5.40 (SiH; bei  $^1\text{H}$ -Kopplung: d von q von q (XAB<sub>3</sub>C<sub>3</sub>-Spinsystem),  $^1J_{\text{SiH}} = 177.9$  Hz,  $^2J_{\text{SiH}} = 6.9$ ,  $^3J_{\text{SiH}} = 5.5$  Hz).

f) *Supersilylmonotrifatsilan R\*SiH<sub>2</sub>(OTf)*: Zu 0.038 g (0.16 mmol) R\*SiH<sub>3</sub> (vgl. 5.1a) werden 0.14 g (0.96 mmol) TfOH getropft. Nach 2 d bei 25 °C hat sich laut NMR quantitativ das Silan R\*SiH<sub>2</sub>(OTf) gebildet, das nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV als farbloser, hydrolyseempfindlicher Rückstand verbleibt. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , *t*TMS):  $\delta = 0.975$  (s; Si*t*Bu<sub>3</sub>), 5.181 (s; SiH<sub>2</sub>(OTf)). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , *t*TMS):  $\delta = 22.60/30.19$  ( $3\text{CMe}_3 / 3\text{CMe}_3$ ), 118.5 (q;  $^1J_{\text{CF}} = 319.4$  Hz; CF<sub>3</sub>). –  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , *e*TMS):  $\delta = -3.53$  (SiH<sub>2</sub>OTf; bei  $^1\text{H}$ -Kopplung: t;  $^1J_{\text{SiH}} = 209.2$  Hz), 7.22 (Si*t*Bu<sub>3</sub>).

g) *Supersilylbistrifatsilan R\*SiH(OTf)<sub>2</sub>*: Erwärmen des Reaktionsgemischs (5.7e) auf 40 °C führt laut NMR zum Silan R\*SiH(OTf)<sub>2</sub>, das nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV als farbloser, hydrolyseempfindlicher Rückstand verbleibt. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , *t*TMS):  $\delta = 1.0.50$  (s; Si*t*Bu<sub>3</sub>), 5.890 (s; SiH(OTf)<sub>2</sub>). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , *t*TMS):  $\delta = 22.68/30.28$  ( $3\text{CMe}_3 / 3\text{CMe}_3$ ), 118.7 (q;  $^1J_{\text{CF}} = 318.6$  Hz; 2 CF<sub>3</sub>). –  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , *e*TMS):  $\delta = -4.17$  (SiH(OTf)<sub>2</sub>; bei  $^1\text{H}$ -Kopplung: d;  $^1J_{\text{SiH}} = 239.0$  Hz), 9.49 (Si*t*Bu<sub>3</sub>).

h) *Supersilyltrifatsilan R\*Si(OTf)<sub>3</sub>*: Erneutes Erwärmen des Reaktionsgemischs (5.7e) auf 60 °C führt laut NMR quantitativ zum Silan R\*Si(OTf)<sub>3</sub>, das nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile als farbloser, hydrolyseempfindlicher Rückstand verbleibt. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , *t*TMS):  $\delta = 1.158$  (s; Si*t*Bu<sub>3</sub>). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR

( $\text{C}_6\text{D}_6$ , *t*TMS):  $\delta = 23.10/30.40$  ( $3\text{CMe}_3 / 3\text{CMe}_3$ ), 119.2 (q;  $^1J_{\text{CF}} = 317.6$  Hz; 3 CF<sub>3</sub>). –  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , *e*TMS):  $\delta = ?$  (Si(OTf)<sub>3</sub>), 10.47 (Si*t*Bu<sub>3</sub>).

### 5.8. Kristallstrukturen von *t*Bu<sub>3</sub>Si*t*Bu<sub>3</sub>, *t*Bu<sub>3</sub>SiSi<sub>3</sub>, *t*Bu<sub>3</sub>SiSiPh<sub>3</sub>, *t*Bu<sub>3</sub>SiSiPhCl<sub>2</sub>

Für die Strukturbestimmungen von R\*SiPhCl<sub>2</sub> wurde ein Mach 3 Gerät der Fa. Nonius, für die übrigen Verbindungen ein Siemens P4-Gerät mit CCD-Flächendetektor genutzt. Die Strukturlösungen und Verfeinerungen erfolgten im Falle von R\*SiPhCl<sub>2</sub> mit SHELX86 und SHELXL93, im Falle der übrigen Verbindungen mit SHELXTL-Vers. 5, jeweils direkte Methoden mit voller Matrix gegen F<sup>2</sup>. Die Lagen der Nichtwasserstoffatome sind in anisotroper Beschreibung verfeinert, H-Atome in berechneten Lagen und mit dem riding model in die Verfeinerung einbezogen. Die Strukturen der untersuchten Verbindungen geben die Abb. 1–4 wieder, kristallographische Details faßt Tab. 2 zusammen.

Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der Verbindungen wurden als "supplementary publication" No. CCDC-139067 (R\*Si*t*Bu<sub>3</sub>), CCDC-139065 (R\*SiI<sub>3</sub>), CCDC-139066 (R\*SiPh<sub>3</sub>), CCDC-136838 (R\*SiPhCl<sub>2</sub>) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. 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).

### Dank

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

- [1] 135. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums. Zugleich 20. Mitteilung über sterisch überladene Verbindungen des Siliciums. 134. Mitteilung: T. Blank, W. Kaim, B. Schwederski, G. Linti, Eur. J. Inorg. Chem. XXX (2000). 19. Mitteilung: N. Wiberg, H.-W. Lerner, S. Wagner, H. Nöth, T. Seifert, Z. Naturforsch. **54b**, 877 (1999).
- [2] N. Wiberg, Ch. M.M. Finger, K. Polborn, Angew. Chem. **105**, 1140 (1993); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **32**, 1034 (1993).
- [3] N. Wiberg, Coord. Chem. Rev. **163**, 217 (1997).
- [4] 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).
- [5] N. Wiberg, in B. Marciniec, J. Chojnowski (Herausg.): Progress in Organosilicon Chemistry, S. 19, Gordon and Breach, Amsterdam (1995).
- [6] N. Wiberg, W. Niedermayer, Z. Naturforsch. **55b**, 406 (2000), nachstehend.
- [7] S. S. Dua, C. Eaborn, D. A. R. Happer, S. P. Hopper, K. D. Safa, D. R. M. Walton, J. Organomet. Chem. **178**, 75 (1979).
- [8] M. Weidenbruch, H. Peter, R. Streichen, J. Organomet. Chem. **141**, 9 (1977); M. Weidenbruch, H. Flott, B. Ralle, Z. Naturforsch. **38b**, 1962 (1983); M. Weidenbruch, H. Flott, Angew. Chem. **94**, 384 (1982); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **21**, 368 (1982).
- [9] H. Schmidbaur, W. Findeis, E. Gast, Angew. Chem. **77**, 170 (1995); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **4**, 152 (1995).

- [10] N. Wiberg, W. Hochmuth, T. Blank, K. Jaser, I. Prah, unveröffentlicht.
- [11] N. Wiberg, T. Passler, K. Polborn, J. Organomet. Chem. **531**, 47 (1997); N. Wiberg, Ch. M. M. Finger, T. Passler, S. Wagner, K. Polborn, Z. Naturforsch. **51b**, 1744 (1996).
- [12] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Schuster, H. Nöth, I. Krossing, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, J. Organomet. Chem. **542**, 1 (1997).
- [13] SiH<sub>4</sub>: G. Gutekunst, A. G. Brook, J. Organomet. Chem. **C225**, 1 (1982); SiF<sub>4</sub>: F. Uhlig, unveröffentlicht; SiCl<sub>4</sub>: B. K. Hunter, L. W. Reeves, Can. J. Chem. **46**, 1395 (1967) [die wiedergegebene Verschiebung von -63.0 ppm bezieht sich auf Si(OMe)<sub>4</sub> als Standard, das sind -19.60 bzgl. TMS]; SiBr<sub>4</sub>: H. C. Marsmann, H. G. Horn, Chem. Z. **96**, 456 (1972); SiI<sub>4</sub>: V. Niemann, H. C. Marsmann, Z. Naturforsch. **30b**, 202 (1975).
- [14] N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon, K. Peters, Angew. Chem. **98**, 100 (1986); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **25**, 79 (1986) und dort zit. Lit.
- [15] W. S. Sheldrick, in S. Patai, Z. Rappoport (Herausg.): The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. **1**, S. 227, Wiley, New York (1989); M. Kaftory, M. Kapon, M. Botoshansky, in S. Patai, Z. Rappoport (Herausg.): The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. **1**, S. 181, Wiley New York (1989).
- [16] M. Jansen, B. Friede, Acta Crystallogr. **C52**, 1333 (1996).
- [17] N. Kleiner, M. Dräger, J. Organomet. Chem. **279**, 151 (1984).
- [18] F. R. Fronczek, P. D. Lickiss, Acta Crystallogr. **C49**, 331 (1993).
- [19] M. J. S. Guynane, M. F. Lappert, I. P. Riley, P. Riviere, M. Riviere-Bandet, J. Organomet. Chem. **201**, 5 (1980); W. P. Neumann, R.-D. Schultz, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1**, 43 (1982); W. P. Neumann, R.-D. Schultz, R. Vieler, J. Organomet. Chem. **264**, 179 (1984).
- [20] N. Wiberg, H. Schuster, H.-W. Lerner, unveröffentlicht.
- [21] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Nöth, A. Appel, J. Knizek, K. Polborn, Z. Anorg. Allg. Chem. **623**, 1861 (1997).
- [22] K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, Z. Anorg. Allg. Chem. **619**, 1777 (1993) und zit. Lit.
- [23] N. Wiberg, W. Niedermayer, D. Fenske, K. Polborn, Z. Anorg. Allg. Chem., in Vorbereitung.