

Disupersilyldisilane $R^*X_2Si-SiX_2R^*$: Darstellung, Charakterisierung und Strukturen; sterische Effekte der Substituenten[☆]

N. Wiberg^{*}, H. Auer, W. Niedermayer, H. Nöth¹, H. Schwenk-Kircher¹, K. Polborn¹

Department Chemie der Universität München, Institut für Anorganische Chemie, Ludwig Maximilians Universität München, Butenandtstrasse 5-13, Haus D, D-81377 Munich, Germany

Eingegangen am 17 Mai 2000

Professor Dr. Herbert Schumann zum 65. Geburtstag gewidmet.

Abstract

Disupersilyldisilanes $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ (R^* = supersilyl = $Si(t-Bu)_3$; two diastereomers in case of $R^*XX'Si-SiX'XR^*$) are prepared in organic solvent (i) by dehalogenations of supersilylhalosilanes with Na, $NaC_{10}H_8$ or NaR^* ; (ii) by reactions of disupersilylhalosilanes with H^- (Hal/H exchange); (iii) by reactions of disupersilyldisilanes with Hal_2 (H/Hal exchange); (iv) by reactions of disupersilylhalosilanes first with NaR^* (Hal/Na exchange) then with agents for protonation, alkylation, silylation (Na/H , Na/Me , $Na/SiMe_3$ exchange); or (v) by reactions of disupersilyldisilenes (here $R^*PhSi-SiPhR^*$) with $HHal$ or Hal_2 (formation of addition products). As discussed, (^{29}Si) of the SiX_2 groups of $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ depends strongly on the nature of X. The disupersilyldisilanes are in part moisture sensitive (compounds with $SiX_2 = SiHHal$), in part sensitive against oxygen (compounds with $SiX_2 = SiHal_2$, $SiHHal$; Hal = Br, I). X-ray structure analyses of the disupersilyldisilanes $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ ($X_2 = H_2$, Cl_2 , Br_2 , BrH , IH , $MeBr$, PhH , $PhCl$) as well as $R^*PhClSi-SiHPhR^*$ and $R^*PhBrSi-SiClPhR^*$ show a staggered conformation. Due to steric repulsions of groups $R^*/X/X$, the $SiSi$ bond lengths are longer than 2.34 Å (normal $SiSi$ single bond; exception: $R^*H_2Si-SiH_2R^*$). From the extent of $SiSi$ bond elongation it is concluded that the bulkiness of X increases in direction $H < Cl < Br$, I, and $Br \approx Me < Ph$. *Trans*-configured diastereomers are sterically more crowded than corresponding *gauche*-configured compounds (*trans* and *gauche* refer to the configuration of the heaviest groups after *trans*-configured R^* in the disilanes). Indeed, bromination or iodination of $R^*H_2Si-SiH_2R^*$ leads exclusively to *gauche*- $R^*HalHSi-SiHHalR^*$, but chlorination gives in addition $R^*Cl_2Si-SiH_2R^*$. Hydridation occurs faster with *trans*- $R^*PhClSi-SiHPhR^*$ than with the *gauche*-diastereomer. The R^*/R^* groups of the disupersilyldisilanes occupy exactly *trans* positions in $R^*X_2Si-SiX_2R^*$, *trans*- $R^*XX'Si-SiX'XR^*$ and *trans*- $R^*PhClSi-SiHPhR^*$, whereas they occupy nearly *trans* positions in *gauche*- $R^*XX'Si-SiXX'R^*$ (exception *gauche*- $R^*MeBrSi-SiBrMeR^*$ with R^* exactly *trans*). © 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Schlüsselwörter: Silicon; Disupersilyldisilanes; Steric effects; NMR spectra; X-ray structure analyses

1. Einleitung

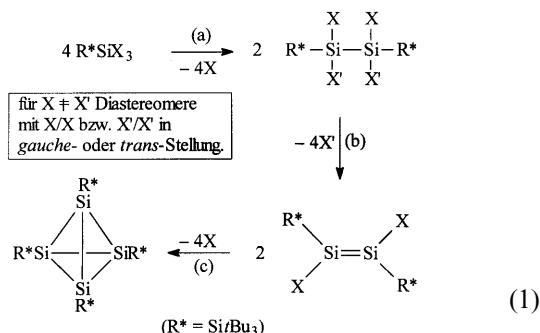
Wie wir in einer vorausgehenden Publikation berichteten [2], führt die Dehalogenierung von Supersilylsilanen R^*SiX_3 (R^* = Supersilyl = $Si(t-Bu)_3$; X = Halogen oder Halogen und H, Me, Ph) mit elektropositiven Metallen M oder Alkalimetallsuperilaniden MR^* vielfach im Sinne der Gl. (1) zunächst zu Disupersilyldisilanen $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ und darüber hinaus zu Disupersilyldisilenen $R^*XS_i-SiXR^*$ sowie

[☆] See Ref. [1].

^{*} Corresponding author. Tel.: +49-89-21807456; fax: +49-89-21807865.

E-mail address: niw@cup.uni-muenchen.de (N. Wiberg).

¹ X-ray structure analyses.

Tetrasupersilyl-tetrahedro-tetrasilan (R^*Si)₄:

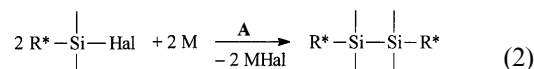
Um die Enthalogenierung (1b) besser studieren zu können, befaßten wir uns im Anschluß an die erwähnten Untersuchungen zunächst eingehend mit Synthesen von Disupersilyldisilanen $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ ($R^* = Si(t-Bu)_3$; $X = H, Me, Ph, SiMe_3, Cl, Br, I$), wobei wir naturgemäß hofften, anschließend durch Dehalogenierung halogenhaltiger Verbindungen $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ gegebenenfalls zu metastabilen, bei Raumtemperatur isolierbaren Disupersilyldisilanen $R^*XSi=SiXR^*$ zu kommen, was in der Tat gelang [3].

Nachfolgend sei nun zunächst über Synthesen, dann über Charakterisierung und schließlich über Strukturen einiger Disupersilyldisilane $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ berichtet (bezüglich vorläufiger Hinweise auf Synthesen einiger Verbindungen $R^*X_2Si-SiX_2R^*$, vgl. Refs. [4–6]). Eine weitere Veröffentlichung wird sich dann mit der — zu Disilanen und möglicherweise Disilinen führenden — Dehalogenierung halogenhaltiger Disupersilyldisilane $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ beschäftigen [3]. Eine weitere Publikation soll Synthesen, Charakterisierung sowie Strukturen einiger Disupersilylsilane $R^*_2SiX_2$ und daraus gewinnbarer, Disupersilyldisilane $R^*_2XSi-SiX_3$ sowie Tetrasupersilyltetrasilane $R^*_2XSi-SiX_2-SiX_2-SiXR^*_2$ zum Inhalt haben [7].

Für das Verständnis nachfolgender Ausführungen ist von Bedeutung, daß von Disupersilyldisilanen $R^*XX'Si-SiX'XR^*$ Diastereomerenpaare existieren (vgl. Gl. (1)), wobei sich die genutzten Bezeichnungen *gauche* und *trans* auf die Konfiguration der nach *trans*-konfiguriertem R^* schwersten Substituenten der Disilane zueinander beziehen (bzgl. der CIP Nomenklatur vgl. Tabelle 1).

2. Synthesen der Disupersilyldisilane $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ ($R^* = Si(t-Bu)_3$)

Die Synthese von Disupersilyldisilanen $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ kann in einigen Fällen gemäß Gl. (2) durch Verbindungsaufbau aus halogenhaltigen Supersilylmonosilanen R^*SiX_3 im Zuge einer dehalogenierenden Kopplung mit Alkalimetallen M (oder auch Alkalimetall-supersilaniden MR^*) in organischen Medien erfolgen [2]:



Beispielsweise entstehen die Disilane $R^*H_2Si-SiH_2R^*$ sowie $R^*MeHSi-SiHMeR^*$ (*gauche*- und *trans*-Diastereomer im Molverhältnis ca. 1:1) in quantitativer Ausbeute durch Einwirkung von Na auf R^*SiH_2Cl und $R^*MeSiHCl$ in Benzol bzw. THF bei 65°C, das Disilan $R^*PhHSi-SiHPhR^*$ (*gauche*- und *trans*-Diastereomer im Molverhältnis ca. 1:1) neben R^*PhSiH_2 durch Einwirkung von Na auf $R^*PhSiHCl$ in Benzol bei 65°C oder von $NaC_{10}H_8$ in THF bei –78°C (in THF bei 65°C bildet sich ausschließlich R^*PhSiH_2) und das Disilan $R^*PhClSi-SiHPhR^*$ (*gauche*- und *trans*-Diastereomer im Molverhältnis ca. 2.7:1) in quantitativer Ausbeute neben R^*H durch Einwirkung von NaR^* auf $R^*PhSiHCl$ in THF bei tiefen Temperaturen. Offensichtlich reagiert Natrium mit den Halogensilanen R_3SiHal wie in anderen Fällen der Disilanbildung [4,8] zunächst zum Natriumsilanid $NaSiR_3$, das sich mit unumgesetzten Halogensilanen R_3SiHal unter nucleophiler Substitution von Halogenid gegen Silanid in das Disilan $R_3Si-SiR_3$ umwandelt (für Einzelheiten vgl. Ref. [2]). Die dehalogenierende Kopplung des Supersilylmonosilans $R^*PhSiHCl$ mit NaR^* erfolgt allerdings nachgewiesenermaßen [2] auf einem anderen Wege über das Silylen R^*PhSi , das gemäß $R^*PhSiHCl + NaR^* \rightarrow R^*PhSi + NaCl + R^*H$ entsteht und gemäß $R^*PhSiHCl + R^*PhSi \rightarrow R^*PhClSi-SiHPhR^*$ weiterreagiert.

Vielfach sind Disupersilyldisilane $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ nicht durch Aufbau aus Supersilylmonosilanen gemäß (2), sondern nur durch **Verbindungsumwandlung** bereits vorliegender Disupersilyldisilane zugänglich. Als ungeeignet hat sich hierbei die — für die Gewinnung von Monosupersilylsilanen R^*SiX_3 bedeutungsvolle [2] — *Supersilanidierung* von Disilanen $X_3Si-SiX_3$ erwiesen. So bilden sich aus Si_2Cl_6 und NaR^* in THF bei –30°C die R^* -haltigen Verbindungen R^*Cl und R^*SiCl_3 . Möglich sollte etwa eine Supersilanidierung von Si_2F_6 zu $R^*F_2Si-SiF_2R^*$ oder von $ClH_2Si-SiH_2Cl$ zu $R^*H_2Si-SiH_2R^*$ sein.

Eine gute Gewinnungsmöglichkeit für $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ besteht dagegen in der Hydrierung von Disupersilyldisilanen mit siliciumgebundenem Halogen gemäß Gl. (3) oder in der Halogenierung von Disupersilyldisilanen mit siliciumgebundenem Wasserstoff gemäß Gl. (4).

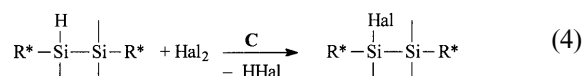
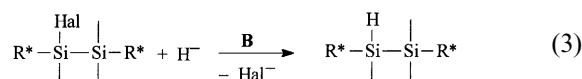


Tabelle 1

Darstellung und Charakterisierung von Disilanen $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ ($R^* = Si-t-Bu_3$; $X = H, Hal, Me, Ph, SiMe_3$) sowie $R^*X_2Si-SiX_3$ ($X = H, I$). Alle gewonnenen Disilane sind farblose Feststoffe (für $R^*XX'Si-SiXX'R^*$ existieren 2 Distereomere)

(Konfig.)	Disupersilyldisilane	^a	Darst.-Verf.	Schmp. [°C]	²⁹ Si-NMR (C ₆ D ₆)			
	R*X ₂ Si–SiX ₂ R*				R*	SiX ₂	SiX ₂	R*
<i>Hal-Frei</i>								
	R*H ₂ Si–SiH ₂ R* ^{b,c}	1	A	253	16.30	–107.40	–107.40	16.30
	R*H ₂ Si–SiH ₃		B	?	16.40	–119.1	–95.0	16.40
(<i>meso</i> -)	R*MeHSi–SiHMeR*	t	A	173 bis	14.31	–66.15	–66.15	14.31
(<i>RR</i> -/ <i>SS</i> -)	R*MeHSi–SiHMeR*	g	A	179 ^d	16.66	–70.82	–70.82	16.66
<i>meso</i>	R*PhHSi–SiHPhR*	7t	B	>400 ^c	19.83	–52.34	–52.34	19.83
(<i>RR</i> -/ <i>SS</i> -)	R*PhHSi–SiHPhR*	7g	B	>400 ^c	16.81	–59.23	–59.23	16.81
(<i>R</i> -/ <i>S</i> -)	R*(Me ₃ Si)HSi–SiH ₂ R*		D	^d	26.72	–117.3	–109.8	22.56
<i>Cl-haltig</i>								
(<i>RR</i> -/ <i>SS</i> -)	R*HClSi–SiClHR*	g	C	^d	14.54	–18.33	–18.33	14.54
	R*Cl ₂ Si–SiH ₂ R*		C	^d	24.47	27.11	–90.71	9.92
(<i>R</i> -/ <i>S</i> -)	R*Cl ₂ Si–SiHClR*		C	^d	22.60	27.03	–19.44	16.21
	R*Cl ₂ Si–SiCl ₂ R* ^c	2	C	299	26.08	20.18	20.18	26.08
(<i>meso</i> -)	R*MeClSi–SiClMeR*	t	C	246 bis	16.64	14.88	14.88	16.64
(<i>RR</i> -/ <i>SS</i> -)	R*MeClSi–SiClMeR*	g	C	253	19.47	12.59	12.59	19.47
(<i>RR</i> -/ <i>SS</i> -)	R*PhClSi–SiHPhR*	8t	A	185 bis	23.16	2.38	–53.22	15.94
(<i>RS</i> -/ <i>SR</i> -)	R*PhClSi–SiHPhR*	8g	A	190	24.02	8.28	–53.84	17.48
(<i>meso</i> -)	R*PhClSi–SiClPhR*	9t	C	290 bis	24.18	7.10	7.10	24.18
(<i>RR</i> -/ <i>SS</i> -)	R*PhClSi–SiClPhR*	9g	C	310 ^c	23.82	3.53	3.53	23.82
<i>Br-haltig</i>								
(<i>R</i> -/ <i>S</i> -)	R*HBrSi–SiH ₂ R*		C	^d	20.02	–29.70	–98.26	10.32
(<i>RR</i> -/ <i>SS</i> -)	R*HBrSi–SiBrHR*	4g	C	180	14.52	–31.61	–31.61	14.52
	R*Br ₂ Si–SiH ₂ R*		C	^d	25.36	7.95	–86.9	9.54
(<i>R</i> -/ <i>S</i> -)	R*Br ₂ Si–SiHBrR*		D	200 ^c	24.43	7.70	–32.04	17.20
(<i>RR</i> -/ <i>SS</i> -)	R*Br ₂ Si–SiBr ₂ R* ^{b,c}	3	C	271	30.98	–0.29	–0.29	30.98
(<i>RS</i> -/ <i>SR</i> -)	R*MeBrSi–SiHMeR* ^f	t	C	^d	21.19	9.84	–62.70	11.19
(<i>meso</i> -)	R*MeBrSi–SiHMeR* ^f	g	C	^d	20.51	6.31	–65.85	10.89
(<i>RR</i> -/ <i>SS</i> -)	R*MeBrSi–SiBrMeR*	6t	C	255 bis	20.82	4.64	4.64	20.82
(<i>R</i> -/ <i>S</i> -)	R*MeBrSi–SiBrMeR*	6g	C	259	19.97	2.11	2.11	19.97
(<i>RS</i> -/ <i>SR</i> -)	R*MeBrSi–SiBr ₂ R*		D	268	24.38	9.38	2.75	25.15
(<i>RR</i> -/ <i>SS</i> -)	R*PhBrSi–SiHPhR*	g	F	229	24.14	–3.25	–52.85	16.54
(<i>RS</i> -/ <i>SR</i> -)	R*PhBrSi–SiBrPhR* ^b	g	F	271	25.82	–3.24	–3.24	25.82
(<i>RR</i> -/ <i>SS</i> -)	R*(Me ₃ Si)HSi–SiHBrR*	t	D	^d	27.88	–105.74	–24.45	16.84
(<i>R</i> -/ <i>S</i> -)	R*(Me ₃ Si)HSi–SiHBrR*	g	D	^d	30.64	–106.50	–28.73	16.86
(<i>RR</i> -/ <i>SS</i> -)	R*H(MeO)Si–SiBr ₂ R*		D	^d	13.24	–0.56	13.12	20.75
	R*H(MeO)Si–Si(OMe)HR*	g	D	^d	11.37	–2.63	–2.63	11.37
<i>I-haltig</i>								
(<i>R</i> -/ <i>S</i> -)	R*HISi–SiH ₂ R*		C	^d	20.83	–69.00	–95.72	9.30
(<i>RR</i> -/ <i>SS</i> -)	R*HISi–SiIHR*	5g	C	214	13.94	–65.91	–65.91	13.94
(<i>R</i> -/ <i>S</i> -)	R*I ₂ Si–SiHIR*		C	^d	25.85	–56.22	–64.36	15.18
	R*I ₂ Si–SiI ₂ R*		C	218 ^c	34.07	–59.93	–59.93	34.07
	R*I ₂ Si–SiI ₃		C	194	25.05	–56.51	?	25.05
<i>Hal/Hal'-haltig</i>								
(<i>meso</i> -)	R*HBrSi–SiHClR* ^f	t	C	^d	15.16	–30.57	–19.00	14.26
(<i>RR</i> -/ <i>SS</i> -)	R*HBrSi–SiHClR* ^f	g	C	^d	16.09	–31.06	–19.29	14.63
(<i>R</i> -/ <i>S</i> -)	R*ClBrSi–SiH ₂ R* ^f		C	^d	25.15	28.94	–87.95	10.05
(<i>R</i> -/ <i>S</i> -)	R*Br ₂ Si–SiBrClR* ^f		C	278 ^c	29.14	2.95	9.23	30.20
(<i>R</i> -/ <i>S</i> -)	R*ClBrSi–SiCl ₂ R* ^f		C	256 ^c	27.94	13.51	18.63	27.94
(<i>RR</i> -/ <i>SS</i> -)	R*ClBrSi–SiBrClR*	g	C	?	28.22	12.15	12.15	28.22
(<i>RS</i> -/ <i>SR</i> -)	R*PhBrSi–SiClPhR*	10t	C	260 ^d	25.26	?	1.48	25.26
(<i>RR</i> -/ <i>SS</i> -)	R*PhBrSi–SiClPhR*	10g	C	260 ^d	24.58	?	–2.31	24.58
(<i>RR</i> -/ <i>SS</i> -)	R*ClBrSi–SiBrHR*	g	C	^d	23.14	16.83	–31.22	16.81

^a **g** und **t** beziehen sich auf das *gauche*- und *trans*-Diastereomere eines Disilans mit *gauche*- oder *trans*-Anordnung der nach *trans*- oder näherungsweise *trans*-konfigurierten R^* Substituenten schwersten Gruppen X. Bei $R^*MeBrSi-SiHMeR^*$ bezieht sich **g** und **t** auf die Stellung der Me-Gruppen.

^b Gemeinsam mit Dr. T. Passler.

^c Gemeinsam mit Dr. Ch. M.M. Finger.

^d Nicht in Reinsubstanz isoliert.

^e Zersetzung.

^f Gemeinsam mit Dr S. Wagner.

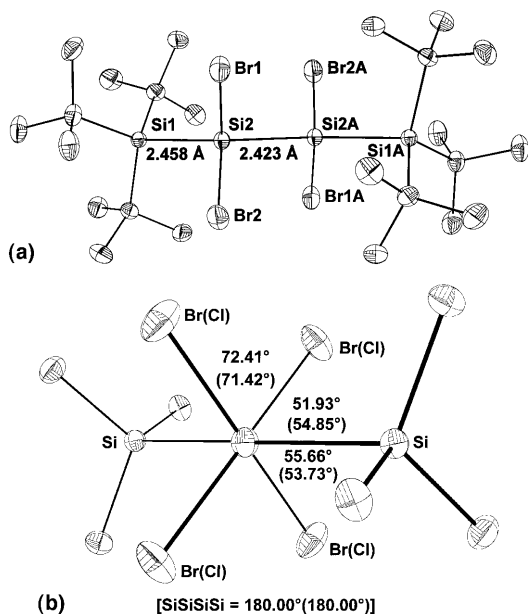
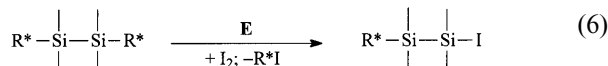
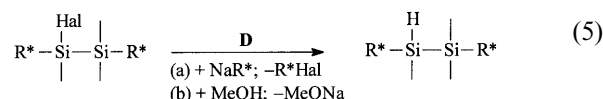


Abb. 1. (a) Struktur von $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ im Kristall (monoklin, $C2/c$; Operator K. Polborn) und verwendete Atomnummerierung (Punktsymmetrie des Disilans $\approx C_{2h}$; H-Atome unberücksichtigt). Analog sind $R^*H_2Si-SiH_2R^*$ im Kristall (orthorhombisch, $Pbca$; H anstelle von Br; Operator K. Polborn) und $R^*Cl_2Si-SiCl_2R^*$ im Kristall (orthorhombisch, $Pbca$; Cl anstelle von Br; Operator K. Polborn) gebaut. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] im Molekül mit Standardabweichungen. $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$: Si1-Si2 2.458(4), Si2-Si2A 2.423(6), Br1-Si2 2.257(3), Br2-Si2 2.244(3), Si-C (Mittelwert) 1.935, Si1-Si2-Si2A 130.2(2), Br1-Si2-Si1 105.5(1), Br2-Si2-Si1 108.8(1), Br1-Si2-Br2 103.7(1), Br1-Si2-Si2A 103.5(2), Br2-Si2-Si2A 102.4(2), C-Si-Si (Mittelwert) 107.2, C-Si-C (Mittelwert) 111.6. Bezüglich der Torsionswinkel vgl. Abb. 1b. $R^*H_2Si-SiH_2R^*$: Si1-Si2 2.369(1), Si2-Si2A 2.332(2), Si-C (Mittelwert) 1.932, Si1-Si2-Si2A 120.64(5), C-Si-Si (Mittelwert) 106.5, C-Si-C (Mittelwert) 112.2. Bezüglich der Torsionswinkel vgl. Abb. 1b. $R^*Cl_2Si-SiCl_2R^*$: Si1-Si2 2.435(1), Si2-Si2A 2.411(1), Cl1-Si2 2.074(1), Cl2-Si2 2.079(1), Si-C (Mittelwert) 1.940, Si1-Si2-Si2A 127.97(4), Cl1-Si2-Si1 108.68(4), Cl2-Si2-Si1 106.35(4), Cl1-Si2-Cl2 104.15(5), Cl1-Si2-Si2A 102.66(5), Cl2-Si2-Si2A 104.82(4), C-Si-Si (Mittelwert) 106.59, C-Si-C (Mittelwert) 112.19. Bezüglich der Torsionswinkel vgl. Abb. 1b. (b) Newman-Projektion des Moleküls $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ (analog ist $R^*Cl_2Si-SiCl_2R^*$ gebaut; Torsionswinkel in Klammern; für $R^*H_2Si-SiH_2R^*$ beträgt der SiSiSi-Torsionswinkel 180.00°). Vgl. auch Abb. 1a.

Auf diese Weise läßt sich etwa $R^*PhClSi-SiHPhR^*$ mit $LiAlH_4$ in THF quantitativ unter Verminderung des Halogenierungsgrades in $R^*PhHSi-SiHPhR^*$ überführen, während $R^*RHSi-SiHRR^*$ ($R = H, Me, Ph$) mit Halogenen (oder halogenliefernden Substanzen wie $CHBr_3$) unter Erhöhung des Halogenierungsgrades in Disilane mit unterschiedlicher Halogenzahl, -position und -art umgewandelt wird. In diesem Zusammenhang ergaben sich zwei interessante Beobachtungen: (i) Von den beiden Disupersilyldisilanen *gauche*- und *trans*- $R^*PhClSi-SiHPhR^*$ im Gemisch (Molverhältnis 2.7:1) wird die *trans*-Form deutlich rascher als die *gauche*-Form — und zwar erwartungsgemäß unter Inversion der betreffenden Si-Substitutionszentren — von $LiAlH_4$ hydriert (vgl. hierzu auch Bromierung von

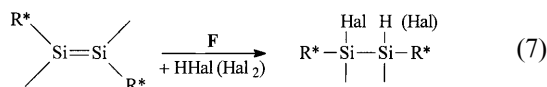
gauche- und *trans*- $R^*MeHSi-SiHMeR^*$, Section 5). (ii) Die Halogenierung von $R^*H_2Si-SiH_2R^*$ mit der doppeltmolaren Menge an Br_2 sowie I_2 führt ausschließlich zu $R^*BrHSi-SiHBrR^*$ sowie $R^*IHSi-SiHIR^*$, während die Chlorierung außer zu $R^*ClHSi-SiHClR^*$ auch zu isomerem $R^*Cl_2Si-SiH_2R^*$ führt. Im Falle von $R^*HalHSi-SiHHalR^*$ entsteht hierbei jeweils nur eines von zwei möglichen Diastereomeren (*gauche*-Form, s. unten).

Dem Austausch von Halogen gegen Wasserstoff entspricht der Ersatz von Halogen zunächst gegen Natrium (Gl. (5a)) und dann von Natrium gegen Wasserstoff (Gl. (5b)), dem Austausch von Wasserstoff gegen Halogen der Ersatz von Supersilylgruppen gegen das Halogen Iod (Gl. (6)):



Nach Gl. (5) kann etwa $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ in $R^*Br_2Si-SiHBrR^*$ sowie $R^*BrHSi-SiH_2R^*$ in $R^*H_2Si-SiH_2R^*$ und nach Gl. (6) $R^*I_2Si-SiI_2R^*$ in $R^*I_2Si-SiI_3$ umgewandelt werden. An die Stelle der Protonierung (Gl. (5b)) kann auch eine Methylierung oder Silylierung treten (z.B. Überführung von $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ in $R^*MeBrSi-SiBr_2R^*$ sowie von $R^*BrHSi-SiH_2R^*$ in $R^*(Me_3Si)HSi-SiH_2R^*$).

Existieren 1,2-Disupersilyldisilene $R^*XSi=SiXR^*$ (z.B. *trans*- $R^*PhSi=SiPhR^*$), so sind halogenierte 1,2-Disupersilyldisilane (z.B. $R^*PhBrSi-SiHPhR^*$, $R^*PhBrSi-SiBrPhR^*$) durch $HHal$ - oder Hal_2 -Addition an die SiSi-Doppelbindung gemäß der Gl. (7) zugänglich (es entsteht jeweils nur eines der beiden denkbaren Diastereomeren, offensichtlich die *gauche*-Form).



Die von uns gewonnenen Disupersilyldisilane $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ sind in Tabelle 1 mit den genutzten Syntheseverfahren (A bis F) aufgeführt. In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, daß auch eine Reihe von Disupersilyldigermanen, -distannanen und -diplymbanen des Typs $R^*X_2E-EX_2R^*$ ($E = Ge, Sn, Pb$; $X = Me, Ph, Cl$) synthetisiert werden konnten [9].

3. Charakterisierung der Disupersilyldisilane $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ ($R^* = Si^t-Bu_3$)

Einige Kenndaten der Disupersilyldisilane $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ sind der Tabelle 1 zu entnehmen. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß für Disilane $R^*XX'Si-SiXX'R^*$

mit unterschiedlichen Substituenten X und X' jeweils 2 Diastereomere existieren können (vgl. hierzu Einleitung; nicht in jedem Falle wurden — wie Tabelle 1 veranschaulicht — beide Formen aufgefunden). Alle Verbindungen stellen *farblose Festsubstanzen* dar, deren *Löslichkeit* in organischen Medien mit wachsendem Halogenierungsgrad abnimmt, so daß Tetrahalogendisupersilyldisilane $R^*Hal_2Si-SiHal_2R^*$ schwer bis fast unlöslich sind. Auch wächst die Unlöslichkeit in Richtung $trans-R^*XX'Si-SiX'XR^* \rightarrow gauche-R^*XX'Si-SiX'XR^*$ deutlich. Bei Vorliegen von SiH- oder SiH₂-Gruppen liefern die Verbindungen eine oder mehrere starke *Infrarotabsorptionen* im Wellenzahlenbereich um 2100 cm⁻¹. Insbesondere die ²⁹Si-NMR-Signallagen der SiX₂-Gruppen hängen stark von der Art der X-Reste ab (Tabelle 1). Wie im Falle der Supersilylmonosilane R^*SiX_3 [2] beobachtet man eine Hochfeldverschiebung der betreffenden Signale beim Übergang von Verbindungen $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ mit X = Cl (i) zu entsprechenden Verbindungen mit X = Br und (in stärkerem Ausmaße) mit X = I sowie (ii) zu Verbindungen mit X = H. Der Übergang von *trans*- zu *gauche*-konfigurierten Disupersilyldisilanen $R^*XX'Si-SiX'XR^*$ ist mit einer Hochfeldverschiebung von $\delta^{29}Si$ verbunden (Tabelle 1). Typischerweise liegen die ²⁹Si-NMR-Signale für die Gruppen $R^*XX'Si$ in folgenden — in Klammern wiedergegebenen — Bereichen: R^*H_2Si (– 100), R^*HClSi (– 20), R^*HBrSi (– 30), R^*HISi

(– 65), R^*Cl_2Si (+ 20), R^*Br_2Si ($\pm$ 0), R^*I_2Si (– 55), R^*MeHSi/R^*PhHSi (– 50) (bzgl. anderer Di- und Tetrasilane vgl. Ref. [10], bzgl. $\delta^{29}Si$ dieser Verbindungen [11]). Die besonders starken sterischen Behinderungen in *trans*-konfigurierten Diastereomeren zeigen sich in verbreiterten NMR-Signalen der Me-Gruppen von R^* sowie in Signalaufspaltungen der Si-gebundenen Ph-Gruppen. Die Kopplungskonstanten $^1J_{SiH}$ liegen für $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ im Bereich 170–180 Hz (vgl. Section 5).

Alle Disupersilyldisilane $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ verhalten sich vergleichsweise *thermostabil*. Nicht- oder perhalogenierte Verbindungen $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ (X = H, Organyl oder Hal) sind gegen *Hydrolyse* oder *Methanolyse* stabil, ansonsten mehr oder weniger instabil (Abnahme der Empfindlichkeit in Richtung wachsender Zahl und Masse des Halogens). Löst man demgemäß ein Gemisch von $R^*Br_{2-n}H_nSi-SiH_nBr_{2-n}R^*$ ($n = 0, 1, 2$) in MeOH, so methanolysieren alle Verbindungen bis auf $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ und $R^*H_2Si-SiH_2R^*$. Oxidationen mit Luft (in Anwesenheit von Wasserspuren) erfolgen im Falle der brom- und iodhaltigen, nicht dagegen der chlorhaltigen Disilane $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ mit bis zu drei Halogenatomen (Bildung von Br₂, I₂). Bezüglich weiterer Reaktionen vgl. das im Zusammenhang mit den Synthesen Besprochene, bezüglich der *Reduktionen* (*Dehalogenierungen*) von $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ zu Disupersilyldisilanen $R^*XXSi-SiXR^*$ vgl. Ref. [3].

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (*r*), Bindungswinkel (α) und SiSiSiSi-Diederwinkel (δ) der röntgenstrukturanalytisch untersuchten Disupersilyldisilane $R^*X_2Si-SiX_2R^* \equiv t\text{-}Bu_3Si-SiX_2-SiX_2-Si\text{-}t\text{-}Bu_3$

Disupersilyldisilane		<i>r</i> (SiSi) [Å]	<i>r</i> (SiR [*]) [Å]	δ (SiSiSi) [°]	α (Si ₄) [°]
Nr. ^a	Formel				
1	$R^*H_2Si-SiH_2R^*$	2.334(2)	2.368(1)	120.6(1)	180
2	$R^*Cl_2Si-SiCl_2R^*$	2.411(1)	2.435(1)	128.0(1)	180
3	$R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$	2.423(6)	2.458(4)	130.2(2)	180
4g	$R^*BrHSi-SiHBrR^*$	2.371(4)	2.403 ^b	123.2 ^b	159.2
5g	$R^*IHSi-SiHIR^*$	2.378(2)	2.403 ^c	122.9 ^c	151.6
6g	$R^*MeBrSi-SiBrMeR^*$	2.423(2)	2.440(2)	125.0(1)	180
t	$R^*MeBrSi-SiBrMeR^* \text{ } ^d_t$	2.423(2)	2.440(2)	125.0(1)	180
7g	$R^*PhHSi-SiHPhR^* \text{ } ^c$	2.402(1)	2.417(1)	121.1(1)	151.4
8g	$R^*PhClSi-SiHPhR^* \text{ } ^c$	2.402(1)	2.423(1)	119.9(1)	151.4
			2.417(1)	121.1(1)	
t	$R^*PhClSi-SiHPhR^* \text{ } ^f$	2.414(2)	2.451(1)	123.8(1)	180
9t	$R^*PhClSi-SiClPhR^*$	2.431(2)	2.470(1)	125.1(1)	180
10t	$R^*PhBrSi-SiClPhR^*$	2.434(2)	2.466(2)	124.5(1)	180

^a g, *gauche*; t, *trans* hinsichtlich der nach R^{*} raumerfüllendsten Gruppen.

^b Mittelwert aus 2.391(4) und 2.395(5) Å sowie 123.4(2) und 123.1(2)°.

^c Mittelwert aus 2.406(2) und 2.399(2) Å sowie 123.14(6) und 122.61(5)°.

^d Die beiden Br-Atome (Me-Gruppen) sind auf den *gauche*- bzw. *trans*-Positionen statistisch im Verhältnis 1:1 verteilt.

^e Mischkristalle aus **7g** und **8g**; Cl-Positionen zu 42% durch H ersetzt. Für **8g** bezieht sich der erste Wert *r*(SiR^{*}) und α (SiSiSi) auf die Gruppierung SiCIR^{*}, der zweite Wert auf die Gruppierung SiHR^{*}.

^f Die Si-gebundenen H- und Cl-Atome sind statistisch auf beide Si-Atome verteilt, was röntgenstrukturanalytisch einen symmetrischen Bau von **8t** vortäuscht. Übertrüge man die Verhältnisse von **8g** auf **8t**, so ergäbe sich folgendes: $r(\text{SiCIR}^*)/r(\text{SiHR}^*) = 2.454/2.448$ sowie $\alpha(\text{SiCIR}^*)/\alpha(\text{SiHR}^*) = 123.2/124.4^\circ$.

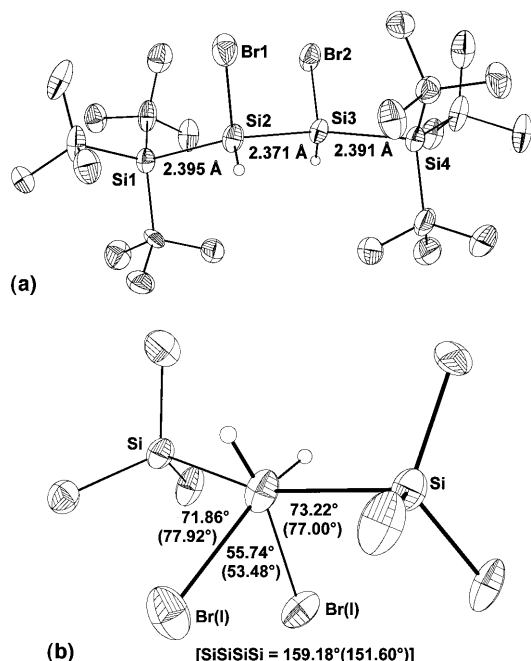


Abb. 2. (a) Struktur von *gauche*-R*BrHSi-SiHBrR* im Kristall (monoklin, $P2_1/n$; Operator K. Polborn) und verwendete Atomnummerierung (Punktsymmetrie des Disilans $\approx C_2$; H-Atome unberücksichtigt). Analog ist R*IHSi-SiHIR* im Kristall (monoklin, $P2_1/c$; I anstelle von Br; Operator K. Polborn) gebaut. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] im Molekül mit Standardabweichungen. *Gauche*-R*BrHSi-SiHBrR*: Si1-Si2/Si3-Si4 2.391(4)/2.395(5), Si2-Si3 2.371(4), Br1-Si2/Br2-Si3 2.239(4)/2.244(4) Si-C (Mittelwert) 1.929, Si3-Si2-Si1/Si2-Si3-Si4 123.4(2)/123.1(2), Br1-Si2-Si3/Br2-Si3-Si2 105.8(1)/105.4(2), Br1-Si2-Si1/Br2-Si3-Si4 110.8(2)/110.3(1), C-Si-Si (Mittelwert) 106.0, C-Si-C (Mittelwert) 112.7. Bezüglich der Torsionswinkel vgl. Abb. 2b. *Gauche*-R*IHSi-SiHIR*: Si1-Si2/Si3-Si4 2.406(2)/2.399(2), Si2-Si3 2.378(2), I1-Si2/I2-Si3 2.483(2)/2.479(1), Si-C (Mittelwert) 1.946, Si3-Si2-Si1/Si2-Si3-Si4 123.14(6)/122.61(6), I1-Si2-Si3/I2-Si3-Si2 105.83(5)/105.07(5), I1-Si2-Si1/I2-Si3-Si4 111.95(3)/113.44(6), C-Si-Si (Mittelwert) 106.3, C-Si-C (Mittelwert) 112.4. Bezüglich der Torsionswinkel vgl. Abb. 2b. (b) Newman-Projektion des Moleküls *gauche*-R*BrHSi-SiHBrR* (analog ist R*IHSi-SiHIR* gebaut: Torsionswinkel in Klammern). Vgl. auch Abb. 2a.

4. Strukturen einiger Disupersilyldisilane R*X₂Si-SiX₂R* (R* = Si-*t*-Bu₃)

Die zwölf in Tabelle 2 aufgeführten Disupersilyldisilane (genauer: Hexa-*tert*-butyltetrasilane) R*X₂Si-SiX₂R* wurden röntgenstrukturanalytisch aufgeklärt (von **6g/6t** und von **7g/8g** kamen Mischkristalle zur Untersuchung). Über die Molekülstrukturen von **1/2/3**, von **4g/5g**, von **6g/6t**, von **7g/8g**, von **8t** und von **9t/10t** in Kristallen informieren die Abb. 1a, 2a, 3a, 4a, 5a und 6a zusammen mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln (vgl. hierzu auch Tabelle 3; **g** = *gauche* und **t** = *trans* weist auf die räumliche Anordnung der nach *trans*- oder näherungsweise *trans*-konfigurierten R*-Substituenten — raumerfüllendsten Gruppen im Disilan). Die Abb. 1b, 2b, 3b, 4b, 5b und 6b geben

Newman-Projektionen der betreffenden Verbindungen wieder, die Abb. 4c und 5c veranschaulichen Kalottenmodelle der Verbindungen **8g** und **8t**, aus denen zugleich die Raumerfüllung (Sperrigkeit) der Supersilylgruppe hervorgeht.

In einer vorausgehenden Publikation [2] konnte gezeigt werden, daß sterische Effekte, d.h. der Raumbedarf der Si-gebundenen Gruppen, wesentlich den SiSi-Abstand in Disilanen bestimmen. Für Supersilylsilane *t*-Bu₃Si-SiX₃ wächst dieser — wie gefunden wurde [2] — von 2.399 Å (SiX₃ = SiCl₂Ph) über 2.433 Å (SiI₃) und 2.450 Å (SiPh₃) bis 2.697 Å (Si-*t*-Bu₃; *t*-Bu₃Si-Si-*t*-Bu₃ weist den bisher längsten aufgefundenen SiSi-Abstand in Disilanen auf; SiSi-Normalabstand 2.34 Å [10]), so daß also der Raumbedarf der Si-gebundenen Gruppen in Richtung Cl < I < Ph < *t*-Bu steigt.

Entsprechende Verhältnisse findet man für Disupersilyldisilane *t*-Bu₃Si-SiX₂-SiX₂-Si-*t*-Bu₃, wobei sich allerdings der wachsende Raumbedarf von X weniger deutlich auf die SiSi-Bindungslängen auswirkt als im Falle von *t*-Bu₃Si-SiX₃, da der sterische Druck von X zusätzlich durch SiSiSi-Winkelaufweitungen ausgeglichen werden kann. Demgemäß wachsen die SiSi- und SiR*-

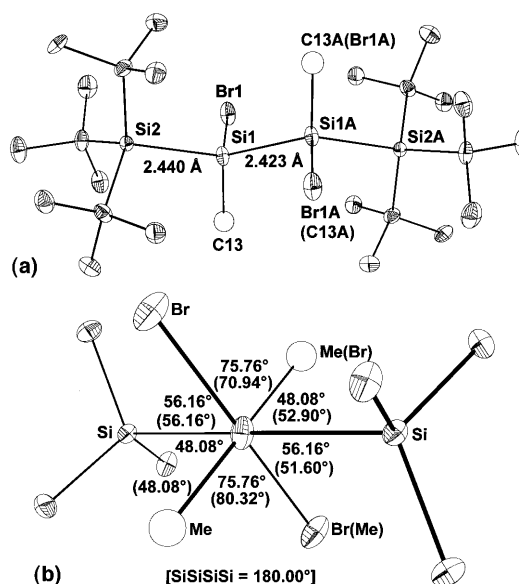


Abb. 3. (a) Struktur von *gauche*- und *trans*-R*MeBrSi-SiBrMeR* (triklin, $P-1$; die beiden Me-Gruppen und beiden Br-Atome sind auf den *gauche*- bzw. *trans*-Positionen statistisch im Verhältnis 1:1 verteilt. Operatoren H. Nöth, H. Schwenk-Kircher) und verwendete Atomnummerierung (Punktsymmetrie C_2 (*gauche*) und C_i (*trans*); H-Atome unberücksichtigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in den Molekülen mit Standardabweichungen (erster/zweiter Wert bezieht sich auf das eine/das andere Molekül): Si1-Si1A 2.423(2)/2.423(2), Si1-Si2 2.440(2)/2.440(2), Si1-Br1 2.170(2)/2.154(2), Si1-C13 1.79(5)/1.77(5), Si-C (Mittelwert) 1.952, Si2-Si1-Si1A 125.01(8)/125.01(8), Br1-Si1-C13 97(3)/97(3), Br1-Si1-Si2 108.61(7)/105.74(7), Br1-Si1-Si1A 106.76(9)/105.81(8), C13-Si1-Si2 106.0(4)/108.0(3), C13-Si1-Si1A 111.0(3)/110.0(4), C-Si2-Si1 (Mittelwert) 107.7, C-Si2-C (Mittelwert) 111.1. Bezüglich der Torsionswinkel vgl. Abb. 3b. (b) Newman-Projektion der Moleküle *gauche*- und *trans*-R*MeBrSi-SiBrMeR*. Vgl. auch Abb. 3a.

Tabelle 3

Ausgewählte Parameter zu den Röntgenstrukturanalysen der in Zeile 1 wiedergegebenen Verbindungen (vgl. Tabelle 2)

	1	2	3	4g	5g	6g/6t	7g/8g·C ₆ H ₆	8t·0.5 C ₆ H ₆	9t·C ₆ H ₅ CH ₃	10t
Formel	C ₂₄ H ₅₈ Si ₄	C ₂₄ H ₅₄ Cl ₄ Si ₄	C ₂₄ H ₅₄ Br ₄ Si ₄	C ₂₄ H ₅₆ Br ₂ Si ₄	C ₂₄ H ₅₆ I ₂ Si ₄	C ₂₆ H ₆₀ Br ₂ Si ₄	^a	C ₄₂ H ₇₁ ClSi ₄	C ₄₃ H ₇₁ Cl ₂ Si ₄	C ₃₆ H ₆₄ BrClSi ₄
<i>M_r</i>	459.06	596.83	774.67	616.87	710.85	644.92	709.20	723.80	771.26	724.59
Habitus ^b	Platten (P)	Platten (P)	Platten (T)	Platten (M)	Oktaeder (B)	Platten (B)	Platten (B)	Stäbchen (B)	Platten (To)	Platten (B)
<i>T</i> (K)	293(2)	293(2)	293(2)	296(2)	294(2)	293(2)	293(2)	293(2)	193	293(2)
Mo–K _α	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
System	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin	monoklin	monoklin	triklin	monoklin	triklin	triklin	monoklin
Raumgr.	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>	<i>C2/c</i>	<i>P21/n</i>	<i>P21/c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P21/n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C2/c</i>
<i>a</i> (Å)	14.785(2)	14.406(3)	9.715(3)	14.351(4)	15.337(2)	8.4185(3)	14.070(3)	9.627(1)	9.663(5)	21.216(6)
<i>b</i> (Å)	13.898(2)	9.116(4)	13.926(5)	14.024(5)	13.694(2)	8.5019(3)	13.966(5)	11.407(1)	11.424(7)	9.270(2)
<i>c</i> (Å)	15.022(2)	25.012(3)	25.324(5)	17.553(6)	15.938(2)	13.0010(5)	22.860(7)	12.242(1)	12.352(7)	21.016(4)
α (°)	90.00(2)	90.00(2)	90.00(3)	90.00(2)	90.00(1)	93.187(1)	90.00(3)	107.490(7)	107.88(1)	90.00(2)
β (°)	90.00(2)	90.00(1)	99.45(2)	113.08(2)	90.51(1)	101.302(1)	97.46(2)	102.06(1)	101.68(1)	100.34(2)
γ (°)	90.00(2)	90.00(2)	90.00(3)	90.00(2)	90.00(1)	112.189(1)	90.00(2)	112.257(9)	112.74(1)	90.00(2)
<i>V</i> (Å ³)	3086.7(7)	3284(2)	3379(2)	3250(2)	3347.2(8)	832.25(5)	4454(2)	1104.6(2)	1114(1)	4067(2)
<i>Z</i>	4	4	4	4	4	1	4	1	1	4
ρ (g cm ^{−3})	0.988	1.207	1.523	1.261	1.411	1.287	1.058	1.088	1.150	1.184
μ (mm ^{−1})	0.201	0.519	4.918	2.652	2.033	2.593	0.194	0.221	0.281	1.217
<i>F</i> (000)	1032	1288	1576	1304	1448	342	1557	396	419	1552
Bereiche (°)	0 ≤ <i>h</i> ≤ 16 0 ≤ <i>k</i> ≤ 15 0 ≤ <i>l</i> ≤ 16	−16 ≤ <i>h</i> ≤ 0 0 ≤ <i>k</i> ≤ 10 −28 ≤ <i>l</i> ≤ 0	0 ≤ <i>h</i> ≤ 10 0 ≤ <i>k</i> ≤ 15 −27 ≤ <i>l</i> ≤ 27	−15 ≤ <i>h</i> ≤ 14 0 ≤ <i>k</i> ≤ 15 0 ≤ <i>l</i> ≤ 9	−18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 0 ≤ <i>k</i> ≤ 16 0 ≤ <i>l</i> ≤ 18	−10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 −8 ≤ <i>k</i> ≤ 10 −15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	0 ≤ <i>h</i> ≤ 15 0 ≤ <i>k</i> ≤ 15 −24 ≤ <i>l</i> ≤ 25	−10 ≤ <i>h</i> ≤ 9 0 ≤ <i>k</i> ≤ 12 −13 ≤ <i>l</i> ≤ 12	−11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 −14 ≤ <i>k</i> ≤ 13 −14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	−23 ≤ <i>h</i> ≤ 23 −10 ≤ <i>k</i> ≤ 0 −23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
θ (°)	2.43–22.98	2.77–23.98	2.58–23.00	2.12–22.97	2.36–24.97	1.62–20.57	2.31–25.17	3.02–22.97	1.86–27.14	2.53–23.03
Reflexe	2147	2582	2518	3152	6102	4246	6474	3240	4702	5636
unabh.	1902	2181	2357	2982	5866	3174	6211	3064	3069	2826
(<i>R</i> _{int})	0.0000	0.0655	0.0257	0.0347	0.0258	0.0477	0.0179	0.0204	0.0415	0.0345
beob. ^c	2147	2156	2357	2982	4844	2450	4590	2492	2807	2054
<i>x/y</i> ^d	0.0674/1.5132	0.0377/1.7993	0.1477/8.5980	0.0946/169.5980	0.0763/4.0940	0.1030/2.0714	0.0305/2.9820	0.1289/3.0236	0.0942/1.7897	0.0432/4.1646
GOOF	1.051	1.067	0.925	1.105	0.999	1.158	1.051	0.679	1.120	1.109
<i>R</i> ₁ ^c	0.0397	0.0333	0.0663	0.078	0.0317	0.0595	0.0502	0.0475	0.0542	0.0424
<i>wR</i> ₂	0.1157	0.0777	0.1972	0.2201	0.1060	0.1836	0.0939	0.1370	0.1612	0.0866
Max/Min.	0.286/−0.152	0.363/−0.239	1.158/−0.724	0.645/−0.991	0.883/−1.103	0.465/−0.461	0.216/−0.186	0.458/−0.225	0.881/−0.528	0.473/−0.207
Restelektronen dichte (e Å ^{−3})										

^a C₄₂H_{71.37}Cl_{0.58}Si₄.^b In Klammern Solvens, aus welchem die Kristalle gewonnen wurden (P = Pentan, B = Benzol, To = Toluol, T = Tetrahydrofuran, M = Methylenchlorid).^c *F* > 4σ(*F*).^d Gewichtung: $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.

und **5g**; auch führt die Synthese von $R^*PhClSi-SiHPhR^*$ aus $R^*PhSiHCl$ und NaR^* in THF bevorzugt zum *gauche*-Diastereomeren **8g**. Interessanterweise wird jedoch ‘gespannteres’ (energiereicheres) **8t** rascher von $LiAlH_4$ hydriert als **8g**, was damit zusammenhängen kann, daß das Si-Substitutionszentrum von **8t** dem Nucleophil H^- auf der dem Nucleofug Cl^- abgewandten Seite mehr Platz bietet als das von **8g** (vgl. Abb. 4c und 5c). Der Sachverhalt ließe sich auch damit erklären, daß die Substitutionsaktivierungsenergie für energiereicheres **8t** kleiner als die von **8g** sein muß, sofern den Substitutionsübergangsstufen vergleichbarer Energieinhalt zukommt.

Die Substituenten R^* , X, X nehmen an den beiden zentralen Si-Atomen der untersuchten Disupersilyldisilane eine gestaffelte Konformation zueinander ein, wobei die raumerfüllenderen Supersilylgruppen R^* im Falle

aller Verbindungen $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ mit vier gleichen oder räumlich vergleichbaren Gruppen X (**1**, **2**, **3** oder **6t**, **6g** in Tabelle 2) sowie im Falle aller *trans*-konfigurierten Verbindungen $R^*XX'Si-SiX'XR^*$ (**6t**, **8t**, **9t**, **10t**) exakt *trans*-positioniert ($SiSiSiSi$ -Winkel = 180°), im Falle aller *gauche*-konfigurierten Verbindungen $R^*XX'Si-SiX'XR^*$ mit räumlich deutlich verschiedenen Gruppen X und X' nicht mehr exakt *trans*-positioniert sind ($SiSiSiSi$ -Winkel um 155° , vgl. Tabelle 2; bezüglich der Bedeutung von *gauche*- und *trans*- $R^*XX'Si-SiX'XR^*$, vgl. Section 1 und Tabelle 1). Die Ebenen der Ph-Gruppen in *gauche*- $R^*PhXSi-SiXPhR^*$ verlaufen praktisch parallel (Winkel zwischen den Flächennormalen = 4.6° in $R^*PhClSi-SiHPhR^*$); in *trans*- $R^*PhXSi-SiXPhR^*$ stehen sie näherungsweise senkrecht auf den $SiSiSiSi$ -Ebenen (Winkel zwischen den Flächennormalen = 92.3° in $R^*PhClSi-SiHPhR^*$).

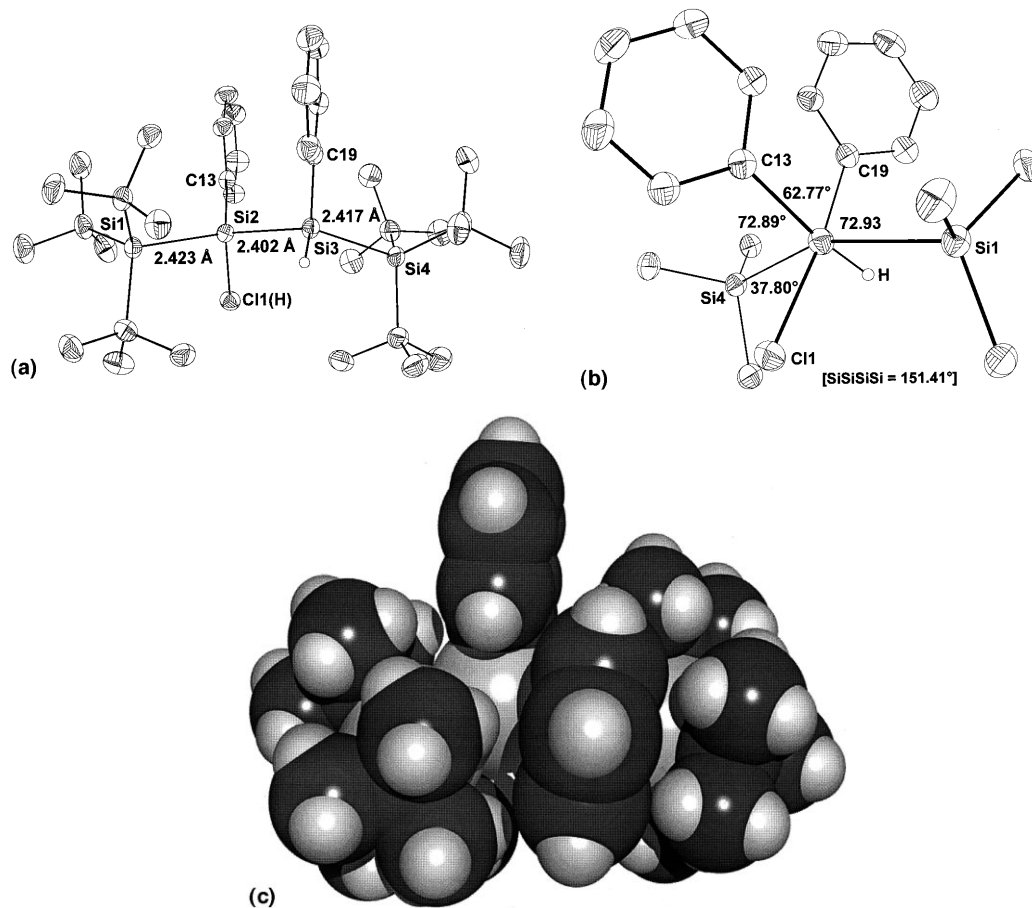


Abb. 5. (a) Struktur von *gauche*- $R^*PhClSi-SiHPhR^*$ und $R^*PhHSi-SiHPhR^*$ (kristallisiert aus dem aus $R^*PhClSi-SiHPhR^*$ mit $LiAlH_4$ in THF bei $25^\circ C$ gewonnenen Gemisch mit 58/42% der Verbindungen) im Kristall (monoklin, $P2_1/n$; Cl-Position zu 42% durch H ersetzt; Operator K. Polborn) und verwendete Atomnummerierung (H-Atome unberücksichtigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] im Molekül mit Standardabweichungen: Si2–Si3 2.402(1), Si1–Si2/Si3–Si4 2.423(1)/2.417(1), Si2–Cl1 2.098(2), Si2–C13/Si3–C19 1.891(3)/1.894(3), Si1–C/Si4–C (Mittelwert) 1.941. C13–Si2–Cl1 102.6(1), C13–Si2–Si3 109.51(9), C13–Si2–Si1 114.74(9), C19–Si3–Si2 108.21(9), C19–Si3–Si4 114.9(1), Cl1–Si2–Si3 107.5(1), Cl1–Si2–Si1 100.47(6), Si3–Si2–Si1 119.88(5), Si2–Si3–Si4 121.09(5), C–Si1–Si/C–Si4–Si (Mittelwert) 107.4, C–Si1–C/C–Si4–C (Mittelwert) 111.5. Bezüglich der Torsionswinkel vgl. Abb. 5b. (b) Newman-Projektion von *gauche*- $R^*PhClSi-SiHPhR^*$ (Cl-Position zu 42% durch H ersetzt). Vgl. auch Abb. 5a. (c) Raumerfüllungsmodell von *gauche*- $R^*PhClSi-SiHPhR^*$.

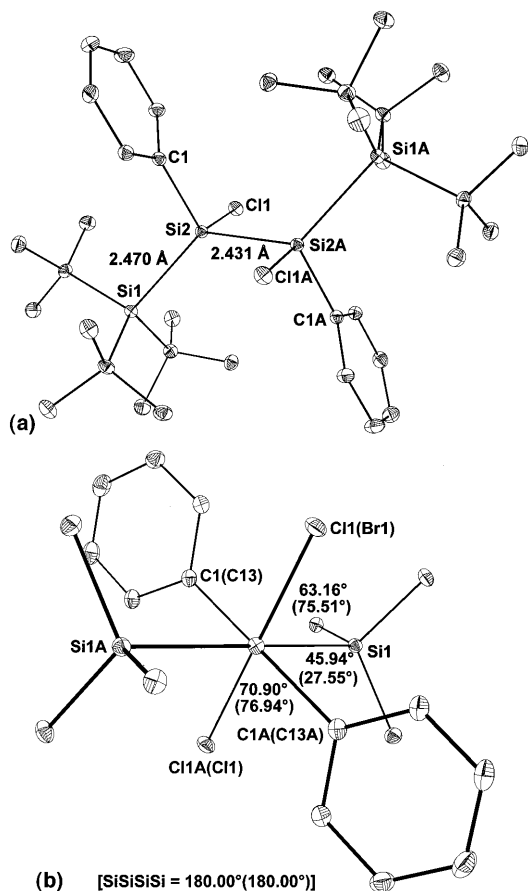


Abb. 6. (a) Struktur von $R^*\text{PhClSi-SiCIPhR}^*$ im Kristall (triklin, $P\bar{1}$; Operator H. Nöth) und verwendete Atomnumerierung (Punktsymmetrie $\approx C_i$; H-Atome unberücksichtigt). Analog ist $R^*\text{PhBrSi-SiCIPhR}^*$ im Kristall gebaut (monoklin, $C2/c$; Punktsymmetrie $\approx C_i$; Operator K. Polborn). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] im Molekül mit Standardabweichungen. *Trans*- $R^*\text{PhClSi-SiCIPhR}^*$: Si1–Si2 2.470(1), Si2–Si2A 2.431(2), Cl1–Si2 2.117(2), Si2–C1 1.901(4), Si1–C (Mittelwert) 1.951, Si1–Si2–Si2A 125.10(7), C1–Si2–Si2A 108.2(1), C1–Si2–Si1 111.2(1), Cl1–Si2–C1 103.8(1), Cl1–Si2–Si1 103.95(6), Cl1–Si2–Si2A 102.06(6), C–Si1–Si2 (Mittelwert) 107.6, C–Si1–C (Mittelwert) 111.6(2). Bezüglich der Torsionswinkel vgl. Abb. 6b. *Trans*- $R^*\text{PhBrSi-SiCIPhR}^*$: Si1–Si2 2.446(2), Si2–Si2A 2.434(2), Br1–Si2 2.282(6), Cl1A–Si2A 2.09(2), Si2–C13 1.895(4), Si1–C (Mittelwert) 1.947, Si1–Si2–Si2A 124.49(6), C13–Si2–Si2A 106.5(1), C13–Si2–Si1 112.4(1), Br1–Si2–C13/Cl1A–Si2A–C13A 101.5(2)/106.1(5), Br1–Si2–Si1/Cl1A–Si2A–Si1A 103.4(2)/105.7(5), Br1–Si2–Si2A/Cl1A–Si2A–Si2 105.9(2)/99.5(4). Bezüglich der Torsionswinkel vgl. Abb. 6b. (b) Newman-Projektion des Moleküls *trans*- $R^*\text{PhClSi-SiCIPhR}^*$ (analog ist *trans*- $R^*\text{PhBrSi-SiCIPhR}^*$ gebaut; Torsionswinkel in Klammern). Vgl. auch Abb. 6a.

5. Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter strengem Ausschluß von Wasser und Sauerstoff durchgeführt. Zur Verfügung standen: Cl_2 , Br_2 , I_2 , Na, Li, PCl_5 , LiAlH_4 , *N*-Bromsuccinimid, Me_2SO_4 , $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$, C_{10}H_8 . Nach Literaturvorschriften wurden synthetisiert: $\text{NaSi}t\text{-Bu}_3 \times 2\text{THF}$ [8], $R^*\text{SiH}_2\text{Cl}$ [2], $R^*\text{MeSiHCl}$ [2], $R^*\text{PhSiHCl}$ [2]. ÖV = Ölpumpenvakuum.

HBr wurde wie folgt bereit: Zu Toluol (-78°C) wird Br_2 getropft. Im Zuge des Erwärms wird HBr im ÖV in einen mit flüssigem N_2 gekühlten Kolben kondensiert. Die Lösungsmittel (Et_2O , THF, CCl_4 , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , Benzol, Pentan, Aceton) wurden vor Gebrauch getrocknet.

Für *NMR-Spektren* standen Multikerninstrumente zur Verfügung: Jeol FX-90Q ($^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{29}\text{Si}$: 89.55/22.49/17.75 MHz), Jeol GSX-270 ($^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{29}\text{Si}$: 270.17/67.94/53.67 MHz) und Jeol EX-400 ($^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{29}\text{Si}$: 399.78/100.54/79.43 MHz). Die ^{29}Si -NMR-Spektren wurden vorwiegend mit Hilfe eines INEPT-bzw. DEPT-Pulsprogramms mit empirisch optimierten Parametern für die Substituenten aufgenommen. Für *Massenspektren* diente ein Gerät Varian CH7. Die *Produkttrennungen* erfolgten mit einem HPLC-Gerät der Firma Waters (Säule 21.2×250 mm; Füllung Zorbax C18; Fluß 21 ml min^{-1} ; Detektion UV bei 223 nm, Refraktometrie).

5.1. Darstellung halogenfreier Disupersilyldisilane

$R^*\text{X}_2\text{Si-SiX}_2R^*$ und von $R^*\text{H}_2\text{Si-SiH}_3$ (vgl. Tabelle 1)

5.1.1. 1,2-Disupersilyldisilan $R^*\text{H}_2\text{Si-SiH}_2R^*$

Man erwärmt 2.17 g (8.20 mmol) $R^*\text{SiH}_2\text{Cl}$ und 5.23 g (22.7 mmol) zerkleinertes Na in 50 ml Benzol, Mesitylen oder THF 16 h auf 65°C . Laut NMR ausschließlich Bildung von $R^*\text{H}_2\text{Si-SiH}_2R^*$. Nach Abfiltrieren ungelöster Anteile, Abkondensieren flüchtiger Anteile im ÖV und Umkristallisieren des Rückstands aus *t*-BuOMe erhält man 1.34 g (2.92 mmol; 71%) $R^*\text{H}_2\text{Si-SiH}_2R^*$. Farblose Kristalle, Schmp. $251-253^\circ\text{C}$. ^1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.234$ (s; $2\text{Si}t\text{-Bu}_3$), 3.462 (s; 2SiH_2); (CDCl_3 , iTMS): $\delta = 1.172$ (s; $2\text{Si}t\text{-Bu}_3$), 3.082 (s; 2SiH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 23.80/31.40$ ($6\text{CMe}_3/6\text{CMe}_3$). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -107.40$ (2SiH_2 ; bei ^1H -Kopplung: t mit $^1J_{\text{SiH}} = 171.7$ Hz), 16.30 ($2\text{Si}t\text{-Bu}_3$). IR (KBr): $\nu = 2097, 2105$ cm^{-1} (SiH). MS: $m/z = 458$ (M^+ ; 1%), 401 ($\text{M}^+ - t\text{-Bu}$; 33%). Analyse ($\text{C}_{24}\text{H}_{58}\text{Si}_4$, $M_r = 459.1$): Ber. C, 62.79; H, 12.73. Gef. C, 62.04; H, 12.81%. Röntgenstrukturanalyse: Vgl. Abb. 1 (Kristalle aus Pentan). *Anmerkung*: $R^*\text{H}_2\text{Si-SiH}_2R^*$ entsteht neben anderen Produkten bei der Reaktion von $R^*\text{SiCl}_3$ mit Na in Bu_2O bei 140°C bzw. in Benzol bei 80°C [2].

5.1.2. Supersilyldisilan $R^*\text{H}_2\text{Si-SiH}_3$

Man setzt 0.008 g — $R^*\text{I}$ -haltiges — $R^*\text{I}_2\text{Si-SiI}_3$ (vgl. Section 5.4.5) in 0.5 ml Et_2O 3 h bei 60°C mit 0.030 g (0.76 mmol) LiAlH_4 um, gibt zur Reaktionslösung bei Raumtemperatur etwas MeOH (zur Entfernung von überschüssigem LiAlH_4) und ersetzt Et_2O durch C_6D_6 . Laut NMR quantitativer Umsatz zu $R^*\text{H}_2\text{Si-SiH}_3$; $R^*\text{I}$ [8] wird unter diesen Bedingungen nicht hydriert. Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile, Lösen des Rückstands in Pentan,

Abfiltrieren unlöslicher Anteile und Abkondensieren von Pentan erfolgt die Reinigung des Rückstands durch HPLC mit 85% MeOH–15% *t*-BuOMe. Retentionszeit: 9.9 min ($R^*H_2Si-SiH_3$). 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): δ = 1.119 (s; Si -Bu₃), 3.593 (t; $^3J_{HH}$ = 3.8 Hz; SiH_3), 3.176 (q; $^3J_{HH}$ = 3.8 Hz; SiH_2). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): δ = ?/31.2 ($3CMe_3/3CMe_3$). $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): δ = 16.4 (Si -Bu₃), –95.0 (SiH_3 ; bei 1H -Kopplung: q mit $^1J_{SiH}$ = 192.6 Hz), –119.1 (SiH_2 ; bei 1H -Kopplung: t mit $^1J_{SiH}$ = 174.0 Hz).

5.1.3. 1,2-Dimethyl-1,2-disupersilyldisilan $R^*MeHSi-SiHMeR^*$

Man erwärmt 0.867 g (3.11 mmol) $R^*MeSiHCl$ und 1.0 g (43 mmol) zerkleinertes Na in 20 ml THF, Mesitylen oder Benzol 16 h auf 65°C. Laut NMR quantitative Bildung von $R^*MeHSi-SiHMeR^*$. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile, Lösen des Rückstands in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abkondensieren von Pentan und Umkristallisieren aus 20 ml Aceton erhält man 0.736 g (1.51 mmol, 97%) $R^*MeHSi-SiHMeR^*$ in Form von zwei Diastereomeren im Molverhältnis 1.00:1.15 (Zuordnung zu *gauche* und *trans* aufgrund des Vergleichs von $\delta(^{29}Si)$ mit $\delta(^{29}Si)$ von $R^*PhHSi-SiHPhR^*$). Charakterisierung des farblosen Diastereomerengemischs: Schmp. 173–179°C; IR (KBr): ν = 2086, 2058 cm^{-1} ; MS: m/z = 486 (M^+ ; 2%), 471 ($M^+ - Me$; 2%), 429 ($M^+ - t-Bu$; 100%), 287 ($M^+ - Si$ -Bu₃; 2%). Analyse ($C_{26}H_{62}Si_4$, M_r = 487.1): Ber. C, 64.11; H, 12.83. Gef. C, 63.19; H, 12.80%. *Gauche*- $R^*MeHSi-SiHMeR^*$: 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): δ = 0.555 (pseudo-d; M-Teil eines $AA'M_3M'_3$ -Spinsystems; $^3J_{HH}$ = 5.2 Hz; 2SiMe), 1.247 (s; 2Si-Bu₃), 4.009 (pseudo-q; A-Teil eines $AA'M_3M'_3$ -Spinsystems; $^3J_{HH}$ = 5.2 Hz; 2SiH). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): δ = –6.70 (2SiMe), 24.06/31.79 ($6CMe_3/6CMe_3$). $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): δ = –70.82 (2SiH; bei 1H -Kopplung: d von m; X-Teil eines $XAA'M_3M'_3$ -Spinsystems; $^1J_{SiH}$ = 159.1 Hz), 16.66 (2Si-Bu₃). *Trans*- $R^*MeHSi-SiHMeR^*$: 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): δ = 0.694 (d von d; M-Teil eines $AA'M_3M'_3$ -Spinsystems; $^3J_{HH}$ = 5.3; $^4J_{HH}$ = 0.2 Hz; 2SiMe), 1.241 (s; 2 Si-Bu₃), 3.883 (d von q von q; A-Teil eines $AA'M_3M'_3$ -Spinsystems; $^3J_{HH(Si)}$ = 4.0; $^3J_{HH(C)}$ = 5.3; $^4J_{HH(C)}$ = 0.2 Hz; 2SiH). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): δ = –1.77 (2SiMe), 24.16/31.83 ($6CMe_3/6CMe_3$). $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): δ = –66.15 (2SiH; bei 1H -Kopplung: d von q; X-Teil eines $XAA'M_3M'_3$ -Spinsystems; $^1J_{SiH}$ = 168.1; $^2J_{SiH}$ = 4.6 Hz), 14.31 (2Si-Bu₃).

5.1.4. 1,2-Diphenyl-1,2-disupersilyldisilan $R^*PhHSi-SiHPhR^*$

(i) Man setzt 0.076 g (0.12 mmol) Diastereomerengemisch $R^*PhClSi-SiHPhR^*$ (vgl. Section 5.2.4 und Tabelle 2; **8g:8t** = 2.7:1) in 10 ml THF 12 h bei

Raumtemperatur mit 0.011 g (0.28 mmol) $LiAlH_4$ um. Laut NMR quantitativer Umsatz von Edukt-diastereomer **8t** zu Produktdiastereomer $R^*PhHSi-SiHPhR^*$ (**7g**), kein Umsatz von Edukt-diastereomer **8g**. Nach Zugabe von Methanol zur Reaktionslösung (Zersetzung überschüssigen Alanats), Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abkondensieren des Pentans und Lösen des Gemischs in Benzol erhält man im Laufe von 14 Tagen Mischkristalle aus Edukt-diastereomer **8g** und Produktdiastereomer **7g** im Molverhältnis 1.00:0.74. Identifizierung: Vgl. unten. (ii) Man setzt wie oben geschildert um, aber 2.5 h bei 120°C. Laut NMR quantitativer Umsatz von **8g** und **8t** (Molverhältnis 1:2.7) zu **7t** und **7g** (Molverhältnis 2.7:1). Aufarbeitung wie oben geschildert. Nach Abkondensieren des Pentans verbleiben 0.109 g (0.178 mmol; 87%) $R^*PhHSi-SiHPhR^*$ als Diastereomerengemisch. Charakterisierung: Schmp. > 400°C; IR (KBr): ν = 2090, 2084 cm^{-1} (SiH); MS: m/z = 610 (M^+ ; 6%), 553 ($M^+ - t-Bu$; 100%), 411 ($M^+ - Si$ -Bu₃; 95%). Analyse ($C_{36}H_{66}Si_4$, M_r = 611.3): Ber. C, 70.74; H, 10.88. Gef. C, 71.55; H, 11.52%. *Gauche*- $R^*PhHSi-SiHPhR^*$ (**7g**): 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): δ = 1.154 (s; 2Si-Bu₃), 4.696 (s; 2SiH), 7.80–7.89 (m; 2SiPh). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, iTMS): δ = 23.92/31.33 ($6CMe_3/6CMe_3$), 127.2/128.3/135.7/138.8 (*m*-/*p*-/*i*-/*o*-C von 2 Ph; Signale für *m*-/*o*-C breit wegen Rotationshemmung). $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): δ = –59.23 (2SiH; bei 1H -Kopplung: t von d; X-Teil eines $XAA'B_2B'_2C_2C'_2DD'$ -Spinsystems mit symmetriebedingter Aufspaltungsvereinfachung: $^1J_{SiH}$ = 169.7; $^3J_{SiH}$ = 4.8 Hz), 16.81 (2Si-Bu₃). Röntgenstrukturanalyse: Vgl. Abb. 5 (Kristalle von **7g** im Gemisch mit **8g** aus Benzol). *Trans*- $R^*PhHSi-SiHPhR^*$ (**7t**): 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): δ = 1.076 (s; 2 Si-Bu₃), 4.676 (s; 2 SiH) 7.10–7.89 (2SiPh). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): δ = 24.92/31.43 ($6CMe_3/6CMe_3$), 127.7/128.8/137.8/138.6 (*m*-/*p*-/*i*-/*o*-C von 2 Ph; Signale für *m*-/*o*-C breit wegen Rotationshemmung). $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): δ = –52.34 (2SiH; bei 1H -Kopplung: d breit; X-Teil eines $XAA'B_2B'_2C_2C'_2DD'$ -Spinsystems mit nicht auflösbaren Kopplungen XC und XD; $^1J_{SiH}$ = 167.4 Hz), 19.83 (2Si-Bu₃). Anmerkungen: (1) **7g** entsteht neben anderen Produkten auch bei der Umsetzung von $R^*PhSiCl_2$ mit Na in Benzol bei 80°C sowie mit Li- und Na-Naphthalenid in DME bei –78°C [2]. (2) Bezüglich der Umsetzung von $R^*PhSiHCl$ mit Na in Benzol bei 65°C zu **7g** und **7t** (Molverhältnis 1.2:1), vgl. Ref. [2]. (3) **7g** und **7t** (Molverhältnis 1.7:1.0) entstehen im Zuge des Erwärmens einer auf –78°C gekühlten Lösung von 0.21 mmol $R^*PhSiCl-SiHPhR^*$ (*gauche:trans* = 2.7:1.0) und 0.43 mmol $NaC_{10}H_8$ in 3.5 ml THF (–78°C).

5.1.5. 1,2-Supersilyl-1-trimethylsilyldisilan

$R^*(Me_3Si)HSi-SiH_2R^*$

Zu 0.03 g (0.05 mmol) $R^*BrHSi-SiH_2R^*$ (vgl. Section 5.3.1) in 10 ml THF ($-78^\circ C$) werden 0.11 mmol NaR^* in 5 ml THF getropft. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV bei Raumtemperatur, Kühlen des Rückstands mit flüssigem Stickstoff, Zugabe eines Tropfens Me_3SiCl in 0.5 ml $[D_8]$ -Toluol und Erwärmen auf Raumtemperatur enthält das Reaktionsgemisch nach 12 h laut NMR neben R^*Br [8] und Me_3SiCl das Disilan $R^*(Me_3Si)HSi-SiH_2R^*$, das nicht isoliert wurde. 1H -NMR ($C_6D_5CD_3$, iTMS): $\delta = 0.401$ (s; $SiMe_3$), 1.233/1.251 (s/s; $Sit-Bu_3/Sit-Bu_3$), 2.966 (d von d; A-Teil eines AMN-Spinsystems: $^3J_{HH} = 4.5/4.0$ Hz; SiH von $SiH(SiMe_3)$), 3.444 (d von d; M-Teil eines AMN-Spinsystems: $^2J_{HH} = 5.7$; $^3J_{HH} = 4.5$ Hz; SiH von SiH_2), 3.490 (d von d; N-Teil eines AMN-Spinsystems: $^2J_{HH} = 5.7$; $^3J_{HH} = 4.0$ Hz; SiH von SiH_2). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($C_6D_5CD_3$, iTMS): $\delta = 2.99$ ($SiMe_3$), 24.06/31.89 ($Sit-Bu_3$), 24.17/32.03 ($Sit-Bu_3$). $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR ($C_6D_5CD_3$, eTMS): $\delta = -117.3$ (SiH ; bei 1H -Kopplung: d mit $^1J_{SiH} = 159.9$ Hz), -109.8 (SiH_2 ; bei 1H -Kopplung: t mit $^1J_{SiH} = 164.2$ Hz), -7.46 ($SiMe_3$), 22.56 ($Sit-Bu_3$), 26.72 ($Sit-Bu_3$).

5.2. Darstellung chlorhaltiger Disupersilyldisilane

$R^*X_2Si-SiX_2R^*$ (vgl. Tabelle 1)

5.2.1. 1,1-Dichlor-, 1,2-Dichlor-,

1,1,2-Trichlor-1,2-disupersilyldisilane $R^*Cl_2Si-SiH_2R^*$, $R^*ClHSi-SiHClR^*$, $R^*Cl_2Si-SiHClR^*$

Zu 0.182 g (0.400 mmol) $R^*H_2Si-SiH_2R^*$ (vgl. Section 5.1.1) in 20 ml CH_2Cl_2 ($-10^\circ C$) werden im Dunkeln 2.51 mmol Cl_2 in 6.6 ml CCl_4 getropft. Nach 10 Min kondensiert man alle im ÖV flüchtigen Anteile bei $-10^\circ C$ ab und löst den Rückstand in C_6D_6 . Laut NMR Bildung von 39% $R^*Cl_2Si-SiH_2R^*$, 29% $R^*ClHSi-SiHClR^*$ und 32% $R^*Cl_2Si-SiHClR^*$, aber kein $R^*ClHSi-SiH_2R^*$ und kein $R^*Cl_2Si-SiCl_2R^*$. Die Produkte konnten nicht voneinander getrennt werden; ihre Charakterisierung erfolgte im Gemisch. $R^*Cl_2Si-SiHClR^*$: 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.279/1.329$ (s/s; $Sit-Bu_3/Sit-Bu_3$), 5.542 (SiH). $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -19.44$ ($SiHCl$; bei 1H -Kopplung: d mit $^1J_{SiH} = 180.0$ Hz), 27.03 ($SiCl_2$), 16.21/22.60 ($Sit-Bu_3/Sit-Bu_3$). $R^*Cl_2Si-SiH_2R^*$: 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.231/1.335$ ($Sit-Bu_3/Sit-Bu_3$), 3.830 (SiH_2). $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -90.71$ (SiH_2 ; bei 1H -Kopplung: t mit $^1J_{SiH} = 168.4$ Hz), ? ($SiCl_2$), 9.92/24.47 ($Sit-Bu_3/Sit-Bu_3$). $R^*ClHSi-SiHClR^*$ (es entsteht nur eines von zwei möglichen Diastereomeren; es ist wohl wie $R^*BrHSi-SiHBrR^*$ oder $R^*IHSi-SiHIR^*$ *gauche*-konfiguriert): 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.266$ (s; 2 $Sit-Bu_3$), 5.46 (s; 2 $SiHCl$). $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -18.33$ (2 $SiHCl$; bei 1H -Kopplung: d von d mit $^1J_{SiH} = 181.6$ und $^2J_{SiH} = 14.7$ Hz), 14.54 (2 $Sit-Bu_3$).

5.2.2. Tetrachlor-1,2-disupersilyldisilan

$R^*Cl_2Si-SiCl_2R^*$

Zu 0.160 g (0.350 mmol) $R^*H_2Si-SiH_2R^*$ (vgl. Section 5.1.1) in 20 ml CH_2Cl_2 ($0^\circ C$) werden im Dunkeln 1.48 mmol Cl_2 in 4 ml CCl_4 getropft. Laut NMR der auf Raumtemperatur erwärmten Lösung quantitative Bildung von $R^*Cl_2Si-SiCl_2R^*$. Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile verbleiben 0.19 g (0.32 mmol; 92%) $R^*Cl_2Si-SiCl_2R^*$. Farblose, in CCl_4 , Pentan, Benzol schlecht lösliche Festsubstanz, Schmp. $295-299^\circ C$. 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.337$ (s; 2 $Sit-Bu_3$). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 25.01/31.70$ (6 CMe_3 /6 CMe_3). $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 20.18$ (2 $SiCl_2$), 26.08 (2 $Sit-Bu_3$). Analyse ($C_{24}H_{54}Cl_4Si_4$, $M_r = 596.9$): Ber. C, 48.30; H, 9.12. Gef. C, 48.26; H, 9.20%. Röntgenstrukturanalyse: Vgl. Abb. 1 (farblose Platten aus Benzol). Anmerkung: Nach Zutropfen von 4.70 mmol NaR^* in 8 ml THF zu 0.2 ml (1.16 mmol) $Cl_3Si-SiCl_3$ in 30 ml THF ($-30^\circ C$) enthält die Lösung nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur — laut NMR — an supersilylhaltigen Verbindungen hauptsächlich R^*Cl und R^*SiCl_3 (Molverhältnis ca 2:1), darüber hinaus vergleichsweise wenig $R^*_2SiCl_2$ und zwei unbekannte Produkte, aber nicht $R^*Cl_2Si-SiCl_2R^*$ (gemeinsam mit Ch. M.M. Finger).

5.2.3. 1,2-Dichlor-1,2-dimethyl-1,2-disupersilyldisilan

$R^*MeClSi-SiClMeR^*$

Man erwärmt 0.139 g (0.290 mmol) Diastereomerengemisch $R^*R^*MeHSi-SiHMeR^*$ (vgl. Section 5.1.3; *trans:gauche* = 1:1.15) und 0.153 g (0.730 mmol) PCl_5 in 20 ml CCl_4 15 h auf $70^\circ C$. Laut NMR quantitative Bildung von *trans*- und *gauche*- $R^*MeClSi-SiClMeR^*$ im Molverhältnis 1:1.15 (Zuordnung aufgrund der unveränderten Diastereomerenanteile). Nach Zugabe von 0.5 ml H_2O , dann $NaHCO_3$ zur Reaktionslösung (Hydrolyse von PCl_5 , Neutralisation), Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in 15 ml Pentan, Abfiltrieren ungelöster Anteile und Umkristallisieren aus 10 ml Aceton erhält man 0.147 g (0.260 mmol; 93%) $R^*MeClSi-SiClMeR^*$. Charakterisierung des farblosen Diastereomerengemischs: Schmp. $246-253^\circ C$; MS: $m/z = 554/556/558$ (M^+ ; 1%), 539/541/543 ($M^+ - Me$; 2%), 497/499/501 ($M^+ - t-Bu$; 100%), 319/321/323 ($M^+ - Sit-Bu_3$; 22%). Analyse ($C_{26}H_{60}Cl_2Si_4$, $M_r = 556.0$): Ber. C, 56.17; H, 10.88. Gef. C, 55.31; H, 10.69%. *Trans*- $R^*MeClSi-SiClMeR^*$ (**6t**): 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.976$ (s; 2 $SiMe$), 1.301 (s; 2 $Sit-Bu_3$). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 7.84$ (2 $SiMe$), 24.61/32.62 (6 CMe_3 /6 CMe_3). $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 14.88$ (2 $SiCl$), 19.64 (2 $Sit-Bu_3$). *Gauche*- $R^*MeClSi-SiClMeR^*$ (**6g**): 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.975$ (s; 2 $SiMe$), 1.297 (s; 2 $Sit-Bu_3$). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 7.65$ (2 $SiMe$), 24.53/32.62 (6 CMe_3 /6 CMe_3). $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 12.59$ (2 $SiCl$), 19.47 (2 $Sit-Bu_3$).

5.2.4. 1-Chlor-1,2-diphenyl-1,2-disupersilyldisilan R*PhClSi–SiHPhR*

Zu 1.80 g (5.27 mmol) R*PhSiHCl in 30 ml THF (–78°C) werden 2.63 mmol NaR* in 5 ml THF getropft. Die auf Raumtemperatur erwärmte Lösung enthält dann — laut NMR — *trans*- und *gauche*-R*PhClSi–SiHPhR* im Molverhältnis 1:2.7 (Zuordnung durch Röntgenstrukturanalyse; pro Mol R*PhHSi–SiHPhR* entsteht zusätzlich 1 Mol R*H [8]). Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile (auch R*H) im Hochvakuum und Umkristallisieren des Rückstands aus 30 ml Aceton erhält man 1.50 g (2.32 mmol; 88%) R*PhClSi–SiHPhR*. Charakterisierung des farblosen Diastereomerengemischs: Schmp. 185–190°C; IR (KBr): $\nu = 2084, 2069, 2054 \text{ cm}^{-1}$ (SiH); MS: $m/z = 644/646$ (M^+ ; 2%), 629/631 ($M^+ - \text{Me}$; 1%), 609 ($M^+ - \text{Cl}$), 587/589 ($M^+ - t\text{-Bu}$; 100%), 445/447 ($M^+ - \text{Sit-Bu}_3$; 12%); Analyse ($\text{C}_{36}\text{H}_{65}\text{ClSi}_4$, $M_r = 645.7$): Ber. C, 66.96; H, 10.15. Gef. C, 66.18; H, 10.24%. *Trans*-R*PhClSi–SiHPhR* (**8t**): $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.031$ (s; Sit-Bu₃), 1.118 (s; Sit-Bu₃), 4.891 (s; SiH), 7.10/7.81/8.16 (*m/m/m*; 2 Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , iTMS): $\delta = 23.86/31.39$ ($3\text{CMe}_3/3\text{CMe}_3$), 24.69/32.29 ($3\text{CMe}_3/3\text{CMe}_3$), 127.2/128.1/136.3/138.9 (*m-p-o-i-C* von Ph), 127.2 + 127.5/128.6/135.4 + 135.5/139.8 (*m-p-o-i-C* von Ph; z.T. wegen Rotationsbehinderung aufgespalten). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -53.22$ (SiH; bei ^1H -Kopplung: d mit $^1J_{\text{SiH}} = 163.7 \text{ Hz}$), 2.38 (SiCl), 15.94 (Sit-Bu₃), 23.16 (Sit-Bu₃). Röntgenstrukturanalyse: Vgl. Abb. 4 (Kristalle von **8t** aus Benzol). *Gauche*-R*PhClSi–SiHPhR* (**8g**): $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.131$ (s; Sit-Bu₃), 1.194 (breit; Sit-Bu₃), 4.901 (s; SiH), 7.21/7.49/8.00 (*m/m/m*; 2 Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 23.83/31.46$ ($3\text{CMe}_3/3\text{CMe}_3$), 24.96/31.51 (breit/breit; $3\text{CMe}_3/3\text{CMe}_3$), 127.2/128.8/136.2/138.6 (*m-p-o-i-C* von Ph), 126.8 + 127.6/128.9/134.9 + 136.3/140.4 (*m-p-o-i-C*; z.T. wegen Rotationsbehinderung aufgespalten). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -53.84$ (SiH; bei ^1H -Kopplung: d mit $^1J_{\text{SiH}} = 168.0 \text{ Hz}$), 8.28 (SiCl), 17.48 (Sit-Bu₃), 24.02 (Sit-Bu₃). Röntgenstrukturanalyse: Vgl. Abb. 5 (Kristalle von **8g** im Gemisch mit **7g** aus Benzol). Anmerkungen: (1) *Trans*- und *gauche*-R*PhClSi–SiHPhR* bilden sich im ‘Eintopfverfahren’ durch Zutropfen von NaR* in THF zu PhSiHCl₂ in THF oder Pentan (–78°C) im Molverhältnis 1:2.7. (2) Setzt man PhSiHCl₂ in THF (–78°C) mit der doppeltmolaren Menge NaR* um, so verbleibt ein halbes Äquivalent NaR* unumgesetzt. (3) Bei der Hydrierung von *trans/gauche*-R*PhClSi–SiHPhR* mit LiAlH₄ in THF bei 25°C verbleibt quantitativ *gauche*-R*PhClSi–SiHPhR*; es bildet sich aus *trans*-R*PhClSi–SiHPhR* *gauche*-R*PhHSi–SiHPhR* (vgl. Section 5.1.4). (4) Bezüglich der Reaktion von **8g/8t** mit NaC₁₀H₈ in THF vgl. Section 5.1.3.

5.2.5. 1,2-Dichlor-1,2-diphenyl-1,2-disupersilyldisilan R*PhClSi–SiClPhR*

Zu 0.783 g (1.21 mmol) Diastereomerengemisch R*PhClSi–SiHPhR* (vgl. Section 5.2.4; *trans:gauche* = 1:2.7) in 10 ml CCl₄ (–5°C) werden 1.30 mmol Cl₂ in 11 ml CCl₄ getropft. Laut NMR quantitative Bildung von *trans*- und *gauche*-R*PhClSi–SiClPhR* im Molverhältnis 1:2.7 (Zuordnung aufgrund der unveränderten Diastereomerenanteile und Röntgenstrukturanalyse). Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile und Umkristallisieren des Rückstands aus 15 ml Aceton erhält man 0.791 g (1.16 mmol, 98%) R*PhClSi–SiClPhR*. Charakterisierung des Diastereomerengemischs: Schmp. 290–310°C (Zers.); MS: $m/z = 678/680/682$ (M^+ ; 1%), 663/665/667 ($M^+ - \text{Me}$; 1%), 621/623/625 ($M^+ - t\text{-Bu}$; 17%), 479/481/483 ($M^+ - \text{Sit-Bu}_3$; 1%); Analyse ($\text{C}_{36}\text{H}_{64}\text{Cl}_2\text{Si}_4$, $M_r = 680.2$): Ber. C, 63.57; H, 9.48. Gef. C, 62.91; H, 9.55%. *Gauche*-R*PhClSi–SiClPhR* (fast unlöslich in Benzol): $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.088$ (s; 2 Sit-Bu₃), 7.08–7.20/7.77–7.82/7.93–7.96 (*m/m/m*; *p-o-m-H* von 2Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 24.88/31.51$ ($6\text{CMe}_3/6\text{CMe}_3$), 127(breit)/129.1/136.0/136.9(breit) (*m-p-i-o-C* von 2Ph; Signalverbreiterung wegen Rotationshemmung). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 3.53$ (2SiCl), 24.18 (2Sit-Bu₃). *Trans*-R*PhClSi–SiClPhR* (schwerlöslich in Benzol): $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.132$ (2Sit-Bu₃), 7.24–7.26/7.74–7.77/8.25–8.28 (*m/m/m*; *p-o-m-H* von 2Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 25.19/31.72$ ($6\text{CMe}_3/6\text{CMe}_3$), 126.5(breit)/129.4/136.1/138.1(breit) (*m-p-i-o-C* von 2Ph; Signalverbreiterung wegen Rotationshemmung). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 7.10$ (2SiCl), 23.82 (2Sit-Bu₃). Röntgenstrukturanalyse: Vgl. Abb. 6 (Kristalle von **9t** aus Toluol).

5.3. Darstellung bromhaltiger Disupersilyldisilane R*X₂Si–SiX₂R* (vgl. Tabelle 1)

5.3.1. 1-Brom-1,2-disupersilyldisilan R*BrHSi–SiH₂R*

Zu 0.153 g (0.334 mmol) R*H₂Si–SiH₂R* (vgl. Section 5.1.1) in 10 ml CH₂Cl₂ (0°C) werden im Dunkeln 0.33 mmol Br₂ in 5 ml CH₂Cl₂ getropft. Nach 30 Min enthält die Reaktionslösung — laut NMR — 5% R*H₂Si–SiH₂R* (Edukt), 88% R*BrHSi–SiH₂R* und 8% R*BrHSiO–SiHBrR* (vgl. Section 5.3.2). Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile und Lösen des Rückstands in 2.0 ml CH₂Cl₂ kristallisierten bei 0°C 90% R*BrHSi–SiH₂R* (56% Ausbeute) neben 10% R*BrHSi–SiHBrR* aus. Farbloser Feststoff, Schmp. 172–176°C. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.235/1.287$ (s/s; Sit-Bu₃ an SiH₂/Sit-Bu₃ an SiHBr), 3.763 (d von d; $^3J_{\text{HH}} = 8.4$; $^2J_{\text{HH}} = 4.5 \text{ Hz}$; SiH von SiH₂), 3.955 (d mit $^2J_{\text{HH}} = 4.5 \text{ Hz}$; SiH von SiH₂), 4.820 (d; $^3J_{\text{HH}} = 8.4 \text{ Hz}$; SiH von SiHBr). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 23.63/31.41$ ($3\text{CMe}_3/3\text{CMe}_3$), 24.73/

31.50 (3CMe₃/3CMe₃). ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): $\delta = -98.26$ (SiH₂; bei ¹H-Kopplung: t von d mit ¹J_{SiH} = 171.3 und ²J_{SiH} = 7.8 Hz), -29.70 (SiHBr; bei ¹H-Kopplung: d von d mit ¹J_{SiH} = 185.5 Hz mit ²J_{SiH} = 10.3 Hz), 10.32 (Sit-Bu₃ an SiH₂), 20.02 (Sit-Bu₃ an SiHBr). IR (KBr): $\nu = 2093, 2105\text{ cm}^{-1}$ (SiH). MS: $m/z = 479/481$ (M⁺ – *t*-Bu; 100%). Anmerkung: R*BrHSi–SiH₂R* reagiert mit NaR* zum Disilanid R*HNaSi–SiH₂R*, das sich zu R*H₂Si–SiH₂R* (vgl. Section 5.1.1) protonieren und zu R*(Me₃Si)HSi–SiH₂R* (vgl. Section 5.1.5) silylieren läßt.

5.3.2. 1,2-Dibrom-1,2-disupersilyldisilan R*BrHSi–SiHBrR*

Zu 0.694 g (1.51 mmol) R*H₂Si–SiH₂R* (vgl. Section 5.1.1) in 25 ml CH₂Cl₂ (0°C) werden im Dunkeln 3.02 mmol Br₂ in 10 ml CH₂Cl₂ getropft. Laut NMR nach 30 Min Bildung von 86% R*BrHSi–SiHBrR* und 14% R*Br₂Si–SiHBrR* (vgl. Section 5.3.4). Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile und Lösen des Rückstands in 10 ml CH₂Cl₂ kristallisieren bei -25°C 0.455 g (0.738 mmol; 49%) reines R*BrHSi–SiHBrR*. Es bildet sich nur eines von zwei möglichen Diastereomeren, nämlich das bzgl. H/H bzw. Br/Br *gauche*-konfigurierte. Farblose Kristalle, Schmp. 178–180°C. ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 1.278$ (s; 2Sit-Bu₃), 5.026 (s; 2SiHBr). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 24.77/31.70$ (6CMe₃/6CMe₃). ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): $\delta = -31.61$ (2SiHBr; bei ¹H-Kopplung: d von d mit ¹J_{SiH} = 180.8 und ²J_{SiH} = 14.3 Hz), 14.52 (2Sit-Bu₃). IR (KBr): $\nu = 2108\text{ cm}^{-1}$ (SiH). MS: $m/z = 614/616/618$ (M⁺; 3%), 557/559/561 (M⁺ – *t*-Bu; 100%). Analyse (C₂₄H₅₆Br₂Si₄, M_r = 616.9): Ber. C, 46.73; H, 9.15. Gef. C, 46.34; H, 8.97%. Röntgenstrukturanalyse: Vgl. Abb. 2 (Kristalle aus CH₂Cl₂).

5.3.3. 1,1-Dibrom-1,2-disupersilyldisilan R*Br₂Si–SiH₂R*

Im Zuge des 2 stündigen Umsatzes von 0.040 g (0.087 mmol) R*H₂Si–SiH₂R* (vgl. Section 5.1.1) mit 0.031 g (0.17 mmol) *N*-Bromsuccinimid in 10 ml CH₂Cl₂ beim Raumtemperatur entstehen — laut NMR — 3% R*BrHSi–SiH₂R* (vgl. Section 5.3.1) 14% R*Br₂Si–SiH₂R*, 66% R*BrHSi–SiHBrR* (vgl. Section 5.3.2) und 17% R*Br₂Si–SiHBrR* (vgl. Section 5.3.4). Die Charakterisierung von R*Br₂Si–SiH₂R* erfolgte im Gemisch mit den anderen Produkten. ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 1.248/1.367$ (s/s; Sit-Bu₃/Sit-Bu₃), 4.173 (s; SiH₂). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 23.55/31.63$ (3CMe₃/3CMe₃), 25.80/32.70 (3CMe₃/3CMe₃). ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): $\delta = -86.9$ (SiH₂; bei ¹H-Kopplung: t mit ¹J_{SiH} = 168.4 Hz), 7.95 (SiBr₂), 9.54/25.36 (Sit-Bu₃/Sit-Bu₃). Anmerkungen: (1) Die 20stündige Reaktion von 0.06 mmol R*H₂Si–SiH₂R* mit 10 ml CHBr₃ bei Raumtemperatur ergibt — laut NMR — 42% R*H₂Si–SiH₂R* (Edukt), 43% R*BrHSi–SiH₂R*, 7%

R*Br₂Si–SiH₂R*, 8% R*BrHSi–SiHBrR*. (2) Nach Zugabe von 0.2 mmol NaR* in 0.4 ml THF zu 0.10 mmol R*Br₂Si–SiHBrR* (vgl. Section 5.3.4) in 50 ml THF (-78°C), Aufkondensieren von HBr (Überschuß) und Erwärmen des Reaktionsgemischs auf Raumtemperatur läßt sich — laut NMR — die Bildung von 80% R*BrHSi–SiHBrR* neben 10% R*Br₂Si–SiH₂R* und 10% R*BrHSi–SiH₂R* nachweisen.

5.3.4. Tribrom-1,2-disupersilyldisilan R*Br₂Si–SiHBrR*

Zu 0.420 g (0.540 mmol) R*Br₂Si–SiBr₂R* (vgl. Section 5.3.5) in 90 ml THF (-78°C) werden 0.90 mmol NaR* in 10 ml THF getropft, dann — nach Kühlung der Mischung mit flüssigem Stickstoff — HBr (Überschuß) zukondensiert. Von der auf Raumtemperatur erwärmten Reaktionslösung kondensiert man alle im ÖV flüchtigen Anteile ab und extrahiert den Rückstand mit 5.0 ml Pentan (es verbleibt ein rötlicher Schleim). Nach Abkondensieren des Extraktpentans und Umkristallisieren des Rückstands aus 5 ml *t*-BuOMe erhält man 0.237 g (0.340 mmol; 63%) R*Br₂Si–SiHBrR*. Farblose Festsubstanz, Zers. ab 200°C. ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 1.308/1.363$ (s/s; Sit-Bu₃/Sit-Bu₃), 5.101 (s; SiHBr). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 24.61/31.78$ ((3CMe₃/3CMe₃ an SiHBrR*), 25.79/31.82 (3CMe₃/3CMe₃ an SiBr₂R*). ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): $\delta = -32.04$ (SiHBr; bei ¹H-Kopplung: d mit ¹J_{SiH} = 177.7 Hz), 7.70 (SiBr₂), 17.20 (Sit-Bu₃ an SiHBr), 24.43 (Sit-Bu₃ an SiBr₂). IR(KBr): $\nu = 2104\text{ cm}^{-1}$ (SiH). Anmerkung: Die Reaktion von 0.30 mmol Br₂ mit 0.10 mmol R*H₂Si–SiH₂R* (vgl. Section 5.1.1) bzw. 0.30 mmol R*BrHSi–SiHBrR* (vgl. Section 5.3.2) in CH₂Cl₂ führt nach sechsständiger Reaktion bei Raumtemperatur im Dunkeln — laut NMR — zu R*BrHSi–SiHBrR* (Produkt im ersten, Edukt im letzten Falle), R*Br₂Si–SiHBrR* und R*Br₂Si–SiBr₂R* (vgl. Section 5.3.5) im Molverhältnis ca. 3:5:2. Das Gemisch ließ sich durch HPLC unter analytischen Bedingungen in 80% MeOH–20% *t*-BuOMe trennen: Retentionszeiten 16 Min (30% R*BrHSi–SiHBrR*; *gauche*-Diastereomer), 19 Min (50% R*Br₂Si–SiHBrR*), 26 Min (20% R*Br₂Si–SiBr₂R*).

5.3.5. Tetrabrom-1,2-disupersilyldisilan R*Br₂Si–SiBr₂R*

Zu 0.300 g (0.653 mmol) R*H₂Si–SiH₂R* (vgl. Section 5.1.1) in 25 ml Pentan (0°C) werden im Dunkeln 0.3 ml (5.8 mmol) Br₂ getropft. Laut NMR der auf Raumtemperatur erwärmten Lösung quantitative Bildung von R*Br₂Si–SiBr₂R*. Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile verbleiben 0.506 g (0.653 mmol; 100%) R*Br₂Si–SiBr₂R*. Farbloser Feststoff, Schmp. 268–271°C. Analyse (C₂₄H₅₄Br₄Si₄, M_r = 774.7): Ber. C, 37.21; H, 7.03. Gef. C, 37.19; H, 7.15%. ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 1.403$ (s; 2Sit-Bu₃). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 26.03/32.25$ (6CMe₃/6CMe₃). ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆,

eTMS): $\delta = -0.29$ (2SiBr₂), 30.98 (2Si t -Bu₃). MS: $m/z = 770/772/774/776$ (M⁺; 1%), 713/715/717/719 (M⁺ – t -Bu; 5%), 199 (Si t -Bu₃⁺; 100%). Röntgenstrukturanalyse: Vgl. Abb. 1 (Kristalle aus THF). *Anmerkung*: R*Br₂Si–SiBr₂R* reagiert mit NaR* zum Disilanid R*Br₂Si–SiBrNaR*, das sich bei tiefen Temperaturen zu R*Br₂Si–SiHBrR* (vgl. Section 5.3.4) protonieren und mit Me₂SO₄ zu R*Br₂Si–SiBrMeR* (vgl. Section 5.3.7) methylieren läßt.

5.3.6. 1-Brom-1,2-dimethyl-1,2-disupersilyldisilan R*MeBrSi–SiHMeR*

Zu 0.059 g (0.12 mmol) R*MeHSi–SiHMeR* (vgl. Section 5.1.3; Diastereomerengemisch; *trans:gauche* = 1:1.15) in 10 ml CH₂Cl₂ (–25°C) werden im Dunkeln 0.019 g (0.12 mmol) Br₂ in 5 ml CH₂Cl₂ getropft. Nach Abkondensieren aller bei –25°C im ÖV flüchtigen Anteile und Lösen des Rückstands in C₆D₆ bei Raumtemperatur enthält die Benzollösung laut NMR R*MeBrSi–SiHMeR* [*trans:gauche* (bezüglich der Me-Stellung) ca. 1:1.2] sowie R*MeHSi–SiHMeR* (ausschließlich *trans*) und R*MeBrSi–SiBrMeR* (*trans:gauche* ca. 1:1.2). Die Charakterisierung von *trans*- und *gauche*-R*MeBrSi–SiHMeR* (Zuordnung der Diastereomeren aufgrund der Diastereomerenanteile) erfolgte im Verbindungsgemisch: Farbloser Festsubstanzen; MS: $m/z = 564/566$ (M⁺; 1%), 547/551 (M⁺ – Me; 2%), 507/509 (M⁺ – t -Bu; 100%), 365/367 (M⁺ – Si t -Bu₃; 70%); IR (KBr): $\nu = 2089$ cm^{–1} (SiH). *Trans*-R*MeBrSi–SiHMeR*: ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 1.269/1.300$ (s/s; Si t -Bu₃/Si t -Bu₃), 0.863 (d; ³J_{HH} = 4.8 Hz; SiMe), 1.160 (s; SiMe), 4.158 (q, ³J_{HH} = 4.8 Hz; SiH). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = -3.54/9.61$ (SiMe/SiMe), 24.18/25.21 (3CMe₃/3CMe₃), 31.86/32.04 (3CMe₃/3CMe₃). ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): $\delta = -62.70$ (SiH; bei ¹H-Kopplung: d mit ¹J_{SiH} = 175.2 Hz), 9.84 (SiBr), 11.19/21.19 (Si t -Bu₃/Si t -Bu₃). *Gauche*-R*MeBrSi–SiHMeR*: ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 1.211/1.308$ (s/s; Si t -Bu₃/Si t -Bu₃), 0.564 (d; ³J_{HH} = 5.0 Hz; SiMe), 1.157 (s; SiMe), 4.263 (q, ³J_{HH} = 5.0 Hz; SiH). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = -3.78/6.12$ (SiMe/SiMe), 23.88/25.20 (3CMe₃/3CMe₃), 31.81/32.02 (3CMe₃/3CMe₃). ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): $\delta = -65.85$ (SiH; bei ¹H-Kopplung: d mit ¹J_{SiH} = 167.6 Hz), 6.31 (SiBr), 10.89/20.51 (Si t -Bu₃/Si t -Bu₃).

5.3.7. 1,2-Dibrom-1,2-dimethyl-1,2-disupersilyldisilan R*MeBrSi–SiBrMeR*

Zu 0.785 g (1.61 mmol) Diastereomerengemisch R*MeHSi–SiHMeR* (vgl. Section 5.1.3; *trans:gauche* = 1:1.15) in 10 ml Pentan werden 0.523 g (3.27 mmol) Br₂ in 2 ml Pentan getropft. Laut NMR quantitative Bildung von *trans*- und *gauche*-R*MeBrSi–SiBrMeR* im Molverhältnis 1:1.15 (Zuordnung aufgrund der unveränderten Diastereomerenanteile). Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV und

Umkristallisieren aus 20 ml Aceton erhält man 1.02 g (1.59 mmol; 98%) R*MeBrSi–SiBrMeR*. Charakterisierung des farblosen Diastereomerengemischs: Schmp. 255–259°C; MS: $m/z = 642/644/646$ (M⁺; 1%), 627/629/631 (M⁺ – Me; 2%), 585/587/589 (M⁺ – t -Bu; 100%), 443/445/447 (M⁺ – Si t -Bu₃; 2%); Analyse (C₂₆H₆₀Br₂Si₄, M_r = 644.9): Ber. C, 48.42; H, 9.38. Gef. C, 48.38; H, 9.31%. *Trans*-R*MeBrSi–SiBrMeR*: ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 1.217$ (s; 2SiMe), 1.323 (s; 2Si t -Bu₃). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 7.74$ (2SiMe), 25.25/32.30 (6CMe₃/6CMe₃). ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): $\delta = 4.64$ (2SiBr), 20.82 (2Si t -Bu₃). *Gauche*-R*MeBrSi–SiBrMeR*: ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 1.131$ (s; 2SiMe), 1.313 (s; 2Si t -Bu₃). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 7.12$ (2SiMe), 25.15/32.24 (6CMe₃/6CMe₃). ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): $\delta = 2.11$ (2SiBr), 19.97 (2Si t -Bu₃). Röntgenstrukturanalyse: Vgl. Abb. 3 (farblose Plättchen des Diastereomerengemischs aus Benzol).

5.3.8. 1,2,2-Tribrom-1-methyl-1,2-disupersilyldisilan R*MeBrSi–SiBr₂R*

Zu 0.636 g (0.821 mmol) R*Br₂Si–SiBr₂R* (vgl. Section 5.3.5) in 1.00 ml THF (–78°C) werden 1.65 mmol NaR* in 3 ml THF getropft. Nach Zutropfen von 0.95 ml (10 mmol) Me₂SO₄, langsamem Erwärmen des Reaktionsgemischs auf Raumtemperatur, Abziehen aller flüchtigen Anteile im Hochvakuum, Lösen des Rückstands in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile und Abkondensieren des Pentans verbleiben 0.533 g (0.751 mmol; 91%) R*MeBrSi–SiBr₂R*. Farblose Festsubstanz, Schmp. 265–268°C (Zers.). ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 1.345/1.377$ (s/s; Si t -Bu₃/Si t -Bu₃), 1.294 (s; SiMe). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 7.29$ (SiMe), 25.09/31.97 (3CMe₃/3CMe₃), 25.68/32.19 (3CMe₃/3CMe₃). ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): $\delta = 9.38$ (SiMe), ? (SiBr₂), 24.38/25.15 (Si t -Bu₃/Si t -Bu₃). Analyse (C₂₅H₅₇Br₃Si₄, M_r = 709.8): Ber. C, 42.30; H, 8.09. Gef. C, 40.22; H, 8.25%.

5.3.9. 1-Brom-1,2-diphenyl-1,2-disupersilyldisilan R*PhBrSi–SiHPhR*

Trans-R*PhSi–SiPhR* (0.072 g, 0.12 mmol) [4] in 0.4 ml C₆D₆ werden in einer HBr-Atmosphäre geschüttelt. Laut NMR quantitative Bildung von R*PhBrSi–SiHPhR*. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV verbleiben 0.079 g (0.11 mmol, 97%) R*PhBrSi–SiHPhR* in Form eines von zwei möglichen Diastereomeren (gemäß ¹H-NMR der *gauche*-Form von R*PhClSi–SiHPhR* entsprechend). Farblose Festsubstanz, Schmp. 228–229°C. ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 1.130$ (s; Si t -Bu₃ an SiH), 1.203 (breit; Si t -Bu₃ an SiBr), 4.952 (s; SiH), 7.03–8.11 (Multipletts; CH von 2 Ph). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 25.0$ (breit)

+23.90/31.5 (breit) + 31.66 (3CMe₃/3CMe₃/3CMe₃/3CMe₃ Signalverbreiterung wegen Rotationsbehinderung), 127.3 + 127.7 (breit)/128.8 + 129.9/134.3 + 135.6/137.1 + 140.1 (breit) (*m*-/*p*-/*i*-/*o*-C von Ph + Ph; Signalverbreiterung wegen Rotationsbehinderung). ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = −52.85 (SiH; bei ¹H-Kopplung: t von d mit ¹J_{SiH} = 166.4 und ³J_{SiH} = 5.3 Hz), −3.25 (SiBr), 16.54 (Sit-Bu₃), 24.14 (Sit-Bu₃). IR (KBr): ν = 2072 cm^{−1} (SiH). MS: *m/z* = 690/692 (M⁺; 1%), 633/635 (M⁺ − *t*-Bu; 23%), 609 (M⁺ − Br; 100%), 491/493 (M⁺ − Sit-Bu₃; 77%). Analyse (C₃₆H₆₅BrSi₄, *M_r* = 690.2): Ber. C, 62.65; H, 9.49. Gef. C, 62.32; H, 9.61%.

5.3.10. 1,2-Dibrom-1,2-diphenyl-1,2-disupersilyldisilan R*PhBrSi–SiBrPhR*

Zu 0.139 g (0.230 mmol) *trans*-R*PhSi–SiPhR* [3] in 10 ml Pentan (−5°C) werden 0.018 g (0.23 mmol) Br₂ in 3 ml Pentan getropft. Laut NMR quantitative Bildung von R*PhBrSi–SiBrPhR*. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV und Waschen des Rückstands mit Aceton verbleiben 0.173 g (0.220 mmol; 99%) R*PhBrSi–SiBrPhR* in Form eines von zwei möglichen Diastereomeren (*gauche*-konfiguriert, s. Anmerkung). Farblose Festsubstanz, Schmp. 270–271°C. ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.132 (s; 2 Sit-Bu₃), 7.18–7.40/7.90–7.93/8.39–8.42 (*m/m/m*; *o*-, *p*-, *m*-H von 2 Ph; Signalverbreiterung wegen Rotationshemmung). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 24.79/31.53 (6CMe₃/6CMe₃), 128.6(breit)/129.4/134.9/136.4(breit) (*m*-/*p*-/*i*-/*o*-C von 2 Ph; Signalverbreiterung wegen Rotationshemmung). ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = −3.24 (2SiBr), 25.82 (2Sit-Bu₃). MS: *m/z* = 766/768/770 (M⁺; 1%), 751/753/755 (M⁺ − Me; 1%), 709/711/713 (M⁺ − *t*-Bu; 22%), 689/691 (M⁺ − Br; 1%), 567/569/571 (M⁺ − Sit-Bu₃; 2%). Analyse (C₄₈H₆₄Br₂Si₄, *M_r* = 769.1): Ber. C, 56.22; H, 8.39. Gef. C, 55.63; H, 8.48%. *Anmerkung*: *Gauche*-R*PhHSi–SiHPhR* (vgl. Section 5.1.4) reagiert in CCl₄ bei 0°C mit Br₂ glatt zu einem der beiden möglichen Diastereomeren von R*PhBrSi–SiBrPhR*, bei dem es sich um das *gauche*-konfigurierte handeln muß (vgl. Chlorierung von R*PhHSi–SiHPhR*). Laut NMR hat es die gleiche Konfiguration wie das aus R*PhSi–SiPhR* gewonnene.

5.3.11. 2-Brom-1,2-disupersilyl-1-trimethylsilyldisilan R*(Me₃Si)HSi–SiHBrR*

Zu 0.028 g (0.045 mmol) R*BrHSi–SiHBrR* (vgl. Section 5.3.2) in 10 ml THF (−100°C) tropft man 0.068 mmol NaR* in 5 ml THF. Zur tiefviolettten festen Reaktionslösung (−198°C) wird 0.1 mmol Me₃SiOSO₂CF₃ kondensiert. Man erwärmt auf Raumtemperatur (ab −100°C Bildung einer farblosen Lösung), kondensiert alle im ÖV flüchtigen Anteile ab und löst den Rückstand in C₆D₆. Laut ¹H-NMR bilden sich 4% R*H₂Si–SiH₂R* (vgl. Section 5.1.1), 30%

R*BrHSi–SiH₂R* (vgl. Section 5.3.1; Protolyse von R*NaHSi–SiHBrR*), 6% R*(Me₃Si)HSi–SiH₂R* (vgl. Section 5.1.5) und 60% R*(Me₃Si)HSi–SiHBrR* (2 Diastereomere im Molverhältnis ca. 1:1). Die Charakterisierung der Diastereomeren **a** (wohl *gauche*) und **b** (wohl *trans*; Zuordnung aufgrund der ²⁹Si-NMR-Signale) erfolgte im Substanzgemisch: ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS; **b/a**): δ = 0.452/0.508 (s/s; SiMe₃/SiMe₃), 1.261/1.318 (s/s; 2Sit-Bu₃/2Sit-Bu₃), verdeckt (SiH/SiH), 5.037/5.220 (s/s; jeweils breit; SiHBr/SiHBr). ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS, **b/a**): δ = −106.50 sowie −105.75 (SiH sowie SiH; bei ¹H-Kopplung: d mit ¹J_{SiH} = 156.9 Hz sowie d mit ¹J_{SiH} = 153.9 Hz), −28.73 sowie −24.45 (SiHBr sowie SiHBr; bei ¹H-Kopplung: d von d mit ¹J = 169.7 und ²J_{SiH} = 5.2 Hz sowie d von d mit ¹J_{SiH} = 176.0 und ²J_{SiH} = 5.3 Hz), 16.84/16.86 (Sit-Bu₃/Sit-Bu₃ an SiH), 27.88/30.64 (Sit-Bu₃/Sit-Bu₃ an SiHBr).

5.3.12. 2,2-Dibrom-1-methoxy-1,2-disupersilyldisilan R*(MeO)HSi–SiBr₂R* und 1,2-Dimethoxy-1,2-disupersilyldisilan R*(MeO)HSi–SiH(OMe)R*

Zu 0.136 g R*Br₂Si–SiBr₂R* (verunreinigt mit R*BrHSi–SiBr₂R*, vgl. Sections 5.3.4 und 5.3.5) in 25 ml THF (−100°C) tropft man 0.170 mmol NaR* in 5 ml THF. Nach Zugabe von 0.5 ml MeOH (Entfärbung der gelben Lösung), Erwärmen auf Raumtemperatur, Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile und Lösen des Rückstands in C₆D₆ enthält die Lösung laut NMR neben R*Br [8], R*H [8] und R*SiH(OMe)₂ [2] die Disilane R*(MeO)HSi–SiBr₂R* und R*(MeO)HSi–SiH(OMe)R* im Molverhältnis 6:1. R*(MeO)HSi–SiBr₂R*: ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.296/1.363 (s/s; Sit-Bu₃ an SiH(OMe)/SiBr₂), 3.422 (s; OMe), 6.016 (s; SiH). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 23.74/31.71 und 25.63/31.93 (je 3CMe₃/3CMe₃ von Sit-Bu₃ an SiH(OMe) und SiBr₂), 56.85 (OMe). ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = −0.56 (SiH; bei ¹H-Kopplung: d von q mit ¹J_{SiH} = 168.2 Hz und ³J_{SiH} = 4.5 Hz), 13.12 (SiBr₂), 13.24/20.75 (Sit-Bu₃/Sit-Bu₃).— R*(MeO)HSi–SiH(OMe)R* (nur ein Diastereomer): ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.291 (s; 2Sit-Bu₃), 3.483 (s; 2OMe), 5.762 (s; 2SiH). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 23.73/31.71 (6CMe₃/6CMe₃), 56.45 (2OMe). ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = −2.63 (2SiH; bei ¹H-Kopplung: d von d von q mit ¹J_{SiH} = 170.8, ²J_{SiH} = 16.0 und ³J_{SiH} = 4.9 Hz), 11.37 (2Sit-Bu₃).

5.4. Darstellung von iodhaltigen Disupersilyldisilanen R*X₂Si–SiX₂R* und von R*I₂Si–SiI₃ (vgl. Tabelle 1)

5.4.1. Iod-1,2-disupersilyldisilan R*IHSi–SiH₂R*

Man beläßt 0.080 g (0.174 mmol) R*H₂Si–SiH₂R*

(vgl. Section 5.1.1) und 0.088 g (0.348 mmol) I_2 in 0.5 ml CH_2Cl_2 4 Tage bei Raumtemperatur. Laut NMR enthält die Lösung dann noch 1% Edukt, 79% $R^*IHSi-SiH_2R^*$ und 20% $R^*IHSi-SiHIR^*$ (vgl. Section 5.4.2). Die Charakterisierung von $R^*IHSi-SiH_2R^*$ erfolgte im Gemisch. 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.243/1.306$ (s/s; $Sit-Bu_3/Sit-Bu_3$), 3.809 (d von d; X-Teil eines AMX-Spinsystems; $^2J_{HH} = 8.4$; $^3J_{HH} = 1.0$ Hz; SiH von SiH_2), 4.013 (d von d; M-Teil eines AMX-Spinsystems; $^2J_{HH} = 8.4$; $^3J_{HH} = 4.2$ Hz; SiH von SiH_2), 4.445 (d von d; A-Teil eines AMX-Spinsystems; $^3J_{HH} = 4.2/1.0$ Hz; SiH von SiHI). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 23.88/31.64$ ($3CMe_3/3CMe_3$), 25.23/31.81 ($3CMe_3/3CMe_3$). $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -95.72$ (SiH_2 ; bei 1H -Kopplung: t von d mit $^1J_{SiH} = 172.4$ und $^2J_{SiH} = 6.1$ Hz), -69.00 (SiHI; bei 1H -Kopplung: d von d mit $^1J_{SiH} = 183.3$ und $^2J_{SiH} = 8.9$ Hz), 9.30/20.83 ($Sit-Bu_3/Sit-Bu_3$).

5.4.2. 1,2-Diod-1,2-disupersilyldisilan $R^*IHSi-SiHIR^*$

Man erwärmt 0.080 g (0.174 mmol) $R^*H_2Si-SiH_2R^*$ (vgl. Section 5.1.1) und 0.134 g (0.528 mmol) I_2 in 0.6 ml CH_2Cl_2 2.5 h auf $70^\circ C$. Laut NMR hat sich dann $R^*IHSi-SiHIR^*$ in hoher Ausbeute neben etwas R^*I [8] und $R^*I_2Si-SiHIR^*$ (vgl. Section 5.4.3) gebildet (Molverhältnis ca. 35:1:5). Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile erhält man nach Umkristallisieren des Rückstands aus 0.4 ml Benzol 0.045 g (0.063 mmol; 36%) reines $R^*IHSi-SiHIR^*$ in Form eines Diastereomeren. Farblose Nadeln, Schmp. $210-214^\circ C$. 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.299$ (s; 2 $Sit-Bu_3$), 4.314 (s; 2SiHI). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 25.21/31.93$ ($6CMe_3/6CMe_3$). $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -65.91$ (2SiHI; bei 1H -Kopplung: d von d mit $^1J_{SiH} = 178.7$ und $^2J_{SiH} = 12.4$ Hz), 13.94 (2 $Sit-Bu_3$). IR(KBr): $\nu = 2111\text{ cm}^{-1}$ (SiH). Röntgenstrukturanalyse: Vgl. Abb. 2 (Kristalle aus Benzol).

5.4.3. 1,1,2-Triod-1,2-disupersilyldisilan $R^*I_2Si-SiHIR^*$

Man erwärmt 0.440 g (0.958 mmol) $R^*H_2Si-SiH_2R^*$ (vgl. Section 5.1.1) und 1.46 g (5.75 mmol) I_2 in 20 ml Benzol 1 h auf $120^\circ C$. Laut 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS) liegen dann $R^*IHSi-SiHIR^*$ (vgl. Section 5.4.2), $R^*I_2Si-SiHIR^*$ (s/s; $Sit-Bu_3/Sit-Bu_3$) und $R^*I_2Si-SiI_2R^*$ (vgl. Section 5.4.4) im Molverhältnis 3:3:1 neben R^*I [8] vor. Die Charakterisierung von $R^*I_2Si-SiHIR^*$ erfolgte im Gemisch. 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.370/1.434$ (s/s; $Sit-Bu_3/Sit-Bu_3$), 4.507 (s; SiHI). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 25.32/32.46$ ($3CMe_3/3CMe_3$), 27.20/32.51 ($3CMe_3/3CMe_3$). $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -64.36$ (SiHI; bei 1H -Kopplung: d mit $^1J_{SiH} = 173.4$ Hz), -56.22 (SiI_2), 15.18/25.85 ($Sit-Bu_3/Sit-Bu_3$). MS: $m/z = 836$ (M^+ ; 79%), 779 ($M^+ - t-Bu$; 100%), 709 ($M^+ - I$; 15%), 636 ($M^+ - R^*H$; 35%), 510 ($M^+ - R^*I$; 100%). An-

merkung: $R^*I_2Si-SiHIR^*$ entsteht auch durch Protonierung von $R^*I_2Si-SiNaIR^*$ (aus $R^*I_2Si-SiI_2R^*$ [3] bzw. R^*SiI_3 [2] und äquimolarer Menge NaR^* in THF bei $-78^\circ C$) mit MeOH oder HBr.

5.4.4. Tetraiod-1,2-disupersilyldisilan $R^*I_2Si-SiI_2R^*$

Man erwärmt 0.120 g (0.262 mmol) $R^*H_2Si-SiH_2R^*$ und 0.326 g (1.28 mmol) I_2 in 0.6 ml C_6D_6 in einem Bombenrohr (abgeschmolzenes NMR-Rohr) zunächst 60 Min auf $100^\circ C$ und dann 20 Min auf $110^\circ C$ (laut NMR praktisch quantitative Bildung von $R^*IHSi-SiHIR^*$). Dann wird unter mehrmaliger NMR-Kontrolle insgesamt vier Stunden lang auf $115^\circ C$ und noch ca. zwei Stunden auf $120^\circ C$ erhitzt (die Reaktion wird unterbrochen, wenn bei der 1H -NMR-Kontrolle der Mutterlauge nur noch sehr wenig $R^*I_2Si-SiHIR^*$ vorliegt; längere Thermolyse führt bereits zur Umwandlung von $R^*I_2Si-SiI_2R^*$ in R^*I und $R^*ISi-SiI_3$ und erhöht deshalb die Ausbeute nicht weiter). Beim Abkühlen des Ansatzes auf Raumtemperatur fällt die Hauptmenge des Produkts $R^*I_2Si-SiI_2R^*$ aus. Nach Entfernen der Mutterlauge wird der Niederschlag mit 0.3 ml *n*-Heptan gewaschen, dann von ihm im ÖV alles noch überschüssige Iod entfernt. Man erhält 0.076 g (0.070 mmol; 30%) reines $R^*I_2Si-SiI_2R^*$. Farblose Festsubstanz, Schmp. $218-218.5^\circ C$ (Zers.). 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.486$ (s; 2 $Sit-Bu_3$). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 27.44/33.02$ ($6CMe_3/6CMe_3$). $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -59.93$ (SiI_2), 34.07 (2 $Sit-Bu_3$). MS: $m/z = 962$ (M^+ ; 0.5%), 905 ($M^+ - t-Bu$; 23%), 636 ($M^+ - t-Bu_3SiI$; 100%), 579 ($M^+ - t-Bu_3SiI - t-Bu$; 60%), 510 ($M^+ - t-Bu_3SiI - I$; 15%). Analyse ($C_{24}H_{54}I_4Si_2$, $M_r = 962.7$): Ber. C, 29.94; H, 5.65. Gef. C, 29.06; H, 4.68%. Anmerkung: Die Mutterlauge der Umkristallisation enthält neben $R^*I_2Si-SiI_2R^*$ viel $R^*I_2Si-SiI_3$ und R^*I .

5.4.5. Pentaiodsupersilyldisilan $R^*I_2Si-SiI_3$

Man erwärmt 0.181 g (0.394 mmol) $R^*H_2Si-SiH_2R^*$ (vgl. Section 5.1.1) und 0.60 g (2.4 mmol) I_2 in 1 ml Benzol 20 h auf $140^\circ C$. Laut NMR vollständiger Umsatz zu $R^*I_2Si-SiI_3$ und R^*I [8]. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV, Lösen des Rückstands in 1 ml Heptan, Abkondensieren von Heptan (Wiederholung bis alles I_2 entfernt ist) und Umkristallisieren des Rückstands aus 1 ml CH_2Cl_2 bei $-78^\circ C$ erhält man 0.189 g $R^*I_2Si-SiI_3 + R^*I$ im Molverhältnis ca. 1. Hellgraue Festsubstanz, Schmp. $192-194^\circ C$. 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.312$. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 26.29/32.12$ ($3CMe_3/3CMe_3$). $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -56.51$ (SiI_2), ? (SiI_3), 25.05 ($Sit-Bu_3$). Anmerkung: $R^*I_2Si-SiI_3$ entsteht auch bei zehntägigem Erwärmen von $R^*I_2Si-SiI_2R^*$ (vgl. Section 5.4.4) mit I_2 in Benzol auf $110^\circ C$ neben R^*I .

5.5. Darstellung von gemischt-halogenhaltigen Disupersilyldisilanen $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ (vgl. Tabelle 1)

5.5.1. 1-Brom-2-chlor-1,2-disupersilyldisilan und 1-Brom-1-chlor-1,2-disupersilyldisilan $R^*HBrSi-SiClHR^*$ und $R^*BrClSi-SiH_2R^*$

Zu 0.339 g (0.630 mmol) $R^*HBrSi-SiH_2R^*$ (vgl. Section 5.3.1) in 20 ml CH_2Cl_2 ($-10^\circ C$) werden im Dunkeln 0.63 mmol Cl_2 in 5 ml CCl_4 getropft. Nach Ersatz aller im ÖV flüchtigen Anteile durch C_6D_6 enthält die Lösung laut NMR 9% *trans*- $R^*HBrSi-SiClHR^*$, 44% *gauche*- $R^*HBrSi-SiClHR^*$ und 47% $R^*BrClSi-SiH_2R^*$ (die Zuordnung zur *trans*- und *gauche*-Konfiguration erfolgte aufgrund des Sachverhalts, daß sich offensichtlich das *gauche*-Isomere leichter bildet als das *trans*-Isomere). Die Charakterisierung der Produkte erfolgte in der Mischung. *Gauche*- $R^*HBrSi-SiClHR^*$: 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.285/1.288$ (s/s; *Sit-Bu*₃/*Sit-Bu*₃), 4.940 (breit; SiHBr), 5.594 (breit; SiHCl). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 24.44/24.69$ ($3CMe_3/3CMe_3$), 31.67–31.84 ($3CMe_3/3CMe_3$). $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -31.06$ (SiHBr; bei 1H -Kopplung: d mit $^1J_{SiH} = 178.7$ Hz), -19.29 (SiHCl; bei 1H -Kopplung: d mit $^1J_{SiH} = 179.3$ Hz), 14.63–16.09 (*Sit-Bu*₃/*Sit-Bu*₃). *Trans*- $R^*HBrSi-SiClHR^*$: 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.273/1.279$ (s/s; *Sit-Bu*₃/*Sit-Bu*₃), 4.928 (d; $^3J_{HH} = 0.67$ Hz; SiHBr), 5.636 (d; $^3J_{HH} = 0.67$ Hz; SiHCl). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 24.49/24.75$ ($3CMe_3/3CMe_3$), 31.63/31.74 ($3CMe_3/3CMe_3$). $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -30.57$ (SiHBr; bei 1H -Kopplung: d von d mit $^1J_{SiH} = 180.9$ Hz und $^2J_{SiH} = 15.7$ Hz), -19.00 (SiHCl; bei 1H -Kopplung: d von d mit $^1J_{SiH} = 181.3$ Hz und $^2J_{SiH} = 15.4$ Hz), 14.26/15.16 (*Sit-Bu*₃/*Sit-Bu*₃). $R^*BrClSi-SiH_2R^*$: 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.243/1.354$ (s/s; *Sit-Bu*₃/*Sit-Bu*₃ an $SiH_2/SiBrCl$), 3.919/4.109 (d/d; $^2J_{HH} = 4.68$, SiH/SiH von SiH_2). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 23.64/25.39$ ($3CMe_3/3CMe_3$), 31.63 ($6CMe_3$). $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -87.95$ (SiH_2 ; bei 1H -Kopplung: d von d mit $^1J_{SiH} = 166.6$ und $^1J_{SiH} = 167.3$ Hz), 28.94 (SiBrCl; bei 1H -Kopplung: t mit $^2J_{SiH} = 10.4$ Hz), 10.05/25.15 (*Sit-Bu*₃/*Sit-Bu*₃ an $SiH_2/SiBrCl$).

5.5.2. 1,1,2-Tribrom-2-chlor-1,2-disupersilyldisilan $R^*Br_2Si-SiBrClR^*$

Zu 0.058 g (0.08 mmol) $R^*Br_2Si-SiBrHR^*$ (vgl. Section 5.3.5) in 5 ml CH_2Cl_2 ($0^\circ C$) werden 0.16 mmol Cl_2 in 0.2 ml CCl_4 getropft. Laut NMR quantitative Bildung von $R^*Br_2Si-SiBrClR^*$. Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile verbleiben 0.055 g (0.08 mmol; 100%) $R^*Br_2Si-SiBrClR^*$. Farblose Festsubstanz, Schmp. 273–278°C (Zers.). 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.379/1.389$ (s/s; *Sit-Bu*₃/*Sit-Bu*₃). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 25.49/32.01$ ($3CMe_3/3CMe_3$), 25.86/32.04 ($3CMe_3/3CMe_3$). $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 ,

eTMS): $\delta = 2.95$ ($SiBr_2$), 9.23 ($SiBrCl$), 29.14/30.20 (*Sit-Bu*₃/*Sit-Bu*₃). Analyse ($C_{24}H_{54}Br_3ClSi_4$, $M_r = 730.2$): Ber. C, 39.48; H, 7.45. Gef. C, 39.61; H, 7.50%.

5.5.3. 1-Brom-1,2,2-trichlor-1,2-disupersilyldisilan $R^*BrClSi-SiCl_2R^*$

Zu 0.339 g (0.630 mmol) $R^*HBrSi-SiH_2R^*$ (vgl. Section 5.3.1) in 20 ml CH_2Cl_2 ($0^\circ C$) werden im Dunkeln 2.20 mmol Cl_2 in 12 ml CH_2Cl_2 geropft. Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile und Umkristallisieren des Rückstands aus Toluol und Methylenchlorid erhält man 0.231 g (0.360 mmol; 57%) $R^*BrClSi-SiCl_2R^*$. Farbloser Feststoff, Schmp. 257°C (Zers.). 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.352/1.361$ (s/s; *Sit-Bu*₃/*Sit-Bu*₃). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 25.19/25.25$ ($3CMe_3/3CMe_3$), 31.91–31.94 ($3CMe_3/3CMe_3$). $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 13.51/18.63$ ($SiBrCl/SiCl_2$), 27.94 (*2Sit-Bu*₃). MS: $m/z = 638/640/642$ (M^+ ; 7%), 623/625/627 ($M^+ - Me$; 11%), 581/583/585 ($M^+ - t-Bu$; 100%).

5.5.4. 1,2-Dibrom-1,2-dichlor-1,2-disupersilyldisilan $R^*ClBrSi-SiBrClR^*$

Zu 0.100 g (0.162 mmol) *gauche*- $R^*BrHSi-SiHBrR^*$ (vgl. Section 5.3.2) in 10 ml CH_2Cl_2 ($0^\circ C$) werden 0.380 mmol Cl_2 in 1 ml CCl_4 getropft. Laut NMR quantitative Bildung des Disilans $R^*ClBrSi-SiBrClR^*$. Nach Abkondensieren aller im ÖV aller flüchtigen Anteile verbleiben 0.103 g (0.150 mmol; 94%) *gauche*- $R^*ClBrSi-SiBrClR^*$ (es entsteht nur eines von zwei möglichen Diastereomeren; vgl. Section 5.5.3). Farblose Festsubstanz, Schmp. 269–273°C. 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.364$ (s; *2Sit-Bu*₃). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 25.43/31.89$ ($6CMe_3/6CMe_3$). $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 12.15$ (*2SiBrCl*), 28.22 (*2Sit-Bu*₃). Analyse ($C_{24}H_{54}Br_2Cl_2Si_4$, $M_r = 685.8$): Ber. C, 42.04; H, 7.94. Gef. C, 41.93; H, 8.08%.

5.5.5. 1-Brom-2-chlor-1,2-diphenyl-1,2-disupersilyldisilan $R^*PhBrSi-SiClPhR^*$

Zu 3.167 g (4.900 mmol) Diastereomerengemisch $R^*PhClSi-SiHPhR^*$ (vgl. Section 5.2.4; *trans:gauche* = 1:2.7) in 150 ml Pentan ($0^\circ C$) werden 0.792 g (5.00 mmol) Br_2 in 3 ml Pentan getropft. Laut NMR quantitative Bildung von *trans*- und *gauche*- $R^*PhBrSi-SiClPhR^*$ im Molverhältnis 1:2.7 (Zuordnung aufgrund der unveränderten Diastereomerenanteile). Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im ÖV und Aufschlännen des Rückstands in Heptan verbleiben 3.487 g (4.81 mmol; 98%) $R^*PhBrSi-SiClPhR^*$. Die Charakterisierung bezieht sich auf das farblose, in Pentan, Benzol, Et_2O und THF schwerlösliche Diastereomerengemisch: MS: $m/z = 724/726/728$ (M^+ ; 1%), 709/711/713 ($M^+ - Me$; 2%), 667/669/671 ($M^+ - t-Bu$; 27%), 525/527/529 ($M^+ - Sit-Bu_3$; 3%); Analyse ($C_{36}H_{64}BrClSi_4$, $M_r = 724.6$): Ber. C, 59.67; H, 8.90.

Gef. C, 58.88; H, 9.03%. *Trans*-R*PhBrSi–SiClPhR* (**9t**) (Schmp. 259–260°C): ^1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.130$ (s; *Sit*-Bu₃), 1.140 (breit; *Sit*-Bu₃), 7.1–8.4 (Multipletts, CH von 2 Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 25.10/31.49$ ($3\text{CMe}_3/3\text{CMe}_3$), 25.48 (breit)/32.03 ($3\text{CMe}_3/3\text{CMe}_3$), 126.7–138.4 (C von 2 Ph). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 1.48$ (SiCl), ? (SiBr), 25.26 (2*Sit*-Bu₃). Röntgenstrukturanalyse: Vgl. Abb. 5 (Kristalle von **9t** aus Benzol). *Gauche*-R*PhBrSi–SiClPhR* (**9g**): ^1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.128$ (breit; 2*Sit*-Bu₃), 7.1–8.4 (Multipletts, CH von 2 Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 24.96/31.85$ ($3\text{CMe}_3/3\text{CMe}_3$), 25.34 (breit)/31.89 ($3\text{CMe}_3/3\text{CMe}_3$), 126.7–138.4 (C von 2 Ph). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -2.31$ (SiCl), ? (SiBr), 24.58 (2*Sit*-Bu₃).

5.5.6. 1,2-Dibrom-1-chlor-1,2-disupersilyldisilan R*ClBrSi–SiBrHR*

Zu 0.032 g (0.052 mmol) *gauche*-R*BrHSi–SiHBrR* (vgl. Section 5.3.2) in 10 ml CH_2Cl_2 (0°C) tropft man 0.040 mmol Cl_2 in 1 ml CCl_4 . Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile und Lösen des Rückstands in C_6D_6 enthält die Lösung laut NMR 30% Edukt R*BrHSi–SiHBrR* und 70% *gauche*-R*ClBrSi–SiBrHR* (es bildet sich nur ein Diastereomer; vgl. Section 5.5.3). Die Charakterisierung erfolgte im Gemisch. ^1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.299/1.348$ (s/s; *Sit*-Bu₃ an SiHBr/SiBrCl), 5.036 (s; SiHBr). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -31.22$ (SiH; bei ^1H -Kopplung: d mit $^1J_{\text{SiH}} = 177.8$ Hz), 16.83 (SiBrCl), 16.81/23.14 (*Sit*-Bu₃/*Sit*-Bu₃ an SiHBr/SiBrCl).

5.6. Kristallstrukturen der Verbindungen 1–10 (Tabelle 2)

Für die Strukturbestimmungen von **1**, **2**, **3**, **4g**, **5g**, **7g/8g**, **8t**, **10t** wurde ein Mach 3 Gerät der Firma Nonius, für **6g/6t** und **9t** ein Siemens P4-Gerät mit CCD-Flächendetektor genutzt. Die Strukturösungen und Verfeinerungen erfolgten im Falle ersterer Verbindungen mit SHELX-86 und SHELXL-93, im Falle letztere Verbindungen mit SHELXL-93 und SHELXTL-Vers. 5, jeweils direkte Methoden mit voller Matrix gegen F^2 . Die Lagen der Nichtwasserstoffatome sind in anisotroper Beschreibung verfeinert (Ausnahme Me in **6**), H-Atome in berechneten Lagen und mit dem riding model in die Verfeinerung einbezogen. Die Strukturen der untersuchten Verbindungen geben die Abb. 1–6 wieder, kristallographischen Daten faßt Tabelle 3 zusammen.

6. Supplementary material

Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der Verbindungen wurden als 'supplementary publication' no. CCDC-138952 (**1**), CCDC-138955 (**2**), CCDC-138954 (**3**), CCDC-138953 (**4g**), CCDC-138956 (**5g**), CCDC-139121 (**6**), CCDC-137851 (**7g/8g**), CCDC-138949 (**8t**), CCDC-138885 (**9t**), CCDC-138950 (**10t**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: +44-1223-336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Anerkennung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung der Untersuchungen.

Literatur

- [1] 137. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums. Zugleich 22. Mitteilung über sterisch überladene Verbindungen des Siliciums. 136. (21.) bzw. 135. (20.) Mitteilung: Ref. [2].
- [2] N. Wiberg, W. Niedermayer, Z. Naturforsch. 55b (2000) 406.
- [3] (a) N. Wiberg, H. Auer, S. Wagner, K. Polborn, G. Kramer, J. Organomet. Chem. xxx (2000) xxx, nachfolgend. (b) N. Wiberg, W. Niedermayer, K. Polborn, Eur. J. Inorg. Chem. (2000) xxx, in Vorbereitung.
- [4] N. Wiberg, Coord. Chem. Rev. 163 (1997) 217.
- [5] N. Wiberg, ChM.M. Finger, H. Auer, K. Polborn, J. Organomet. Chem. 521 (1996) 377.
- [6] (a) N. Wiberg, in: B. Marciniec, J. Chojnowski (Eds.), Progress in Organosilicon Chemistry, Gordon and Breach, Amsterdam 1995, p. S19. (b) N. Wiberg, in: N. Auner, J. Weis (Eds.), Organosilicon Chemistry II, VCH, Weinheim, 1996, p. S367. (c) N. Wiberg, H. Auer, Ch. M.M. Finger, K. Polborn, in: N. Auner, J. Weis (Eds.), Organosilicon Chemistry III, VCH, Weinheim 1998, p. S296. (d) N. Wiberg, W. Niedermayer, K. Polborn, H. Nöth, J. Knizek, D. Fenske, G. Baum, in: N. Auner, J. Weis (Eds.), Organosilicon Chemistry IV, Wiley-VCH, Weinheim, 2000, p. S93.
- [7] N. Wiberg, W. Niedermayer, H. Nöth, K. Polborn, Z. Anorg. Allg. Chem. (in Druck).
- [8] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Schuster, H. Nöth, I. Krossing, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, J. Organomet. Chem. 542 (1997) 1.
- [9] N. Wiberg, W. Hochmuth, T. Blank, K. Jaser, I. Prahl, unveröffentlicht.
- [10] (a) W.S. Sheldrick, in: S. Patai, Z. Rappoport (Eds.), The Chemistry of Organic Silicon Compounds, vol. 1, Wiley, New York, 1989, p. S227. (b) M. Kaftory, M. Kapon, M. Botoshansky, in: Z. Rappoport, Y. Apeloig (Eds.), The Chemistry of Organic Silicon Compounds, vol. 2, Wiley, New York, 1998, p. 181.
- [11] (a) J.D. Kennedy, W. McFarlane, in: R.K. Harris, B.E. Mann (Eds.), NMR and the Periodic Table, Academic Press, New York, 1978. (b) J.D. Kennedy, W. McFarlane, in: J. Mason (Eds.), Multinuclear NMR, Plenum Press, New York, 1987.