

Synthese und Eigenschaften partiell Si-fluorierter Aryltrisilane

Karl Hassler*, Wolfgang Köll

Institut für Anorganische Chemie der T.U., Stremayrgasse 16, A-8010 Graz, Austria

Eingegangen 29 April 1996

Abstract

Partially fluorinated aryltrisilanes $F_nSi_3Ar_{8-n}$, $F_nH_mSi_3Ar_{8-n-m}$ or $F_nClH_mSi_3Ar_{7-n-m}$ (Ar = phenyl and/or *p*-tolyl) have been synthesized from $Ph_3SiSiPh_2SiPh_3$, $Ph_3SiSiClHSiPh_3$, $p-Tol_3SiSiPh_2SiPh_3$, $p-Tol_3SiSiPh_2Si-p-Tol_3$ and $Ph_3SiSi-p-Tol_2SiPh_3$ by applying combinations of the reaction sequences CF_3SO_3H/LiX (X = F, Cl) or $CF_3SO_3H/LiAlH_4$. The trifluoromethanesulfonyloxy-substituted trisilanes used as intermediates have been identified with ^{29}Si NMR spectroscopy. The title compounds have been characterized with IR and ^{29}Si NMR spectroscopy as well as with elemental analyses.

Keywords: Silicon; Fluorinated aryltrisilanes

1. Einleitung

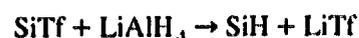
Mit der Einführung der Trifluormethansulfonyloxygruppe (CF_3SO_3- , im Folgenden mit 'Triflatgruppe' bezeichnet) in die Siliziumchemie sind die Bemühungen zur Entwicklung von Verfahren für die gezielte Funktionalisierung von Oligo- und Polysilangerüsten um einen entscheidenden Schritt vorangekommen. Die in der Reihe

$Y = p\text{-anisyl} > \alpha\text{-naphthyl} > p\text{-tolyl} > \text{phenyl} \gg \text{alkyl}$

abgestufte Reaktivität der Si-Y (vgl.z. Lit. [1]) Bindung nach

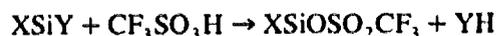


eröffnet einen einfachen Zugang zu selektiv 'triflatisierten' Oligosilanen, die in weiterer Folge mit Alkalimetallhalogeniden oder komplexen Hydriden wie $LiAlH_4$, teilweise sogar unter Erhalt der Konfiguration am betreffenden Si-Atom [2], in Siliciumhalogenide oder Siliziumhydride umgewandelt werden können.



Ein unschätzbare Vorteil der Methode ist es, daß einmal eingeführte Halogen- oder Wasserstoffatome die

nochmalige Reaktion mit Trifluormethansulfonsäure nach



X = F, Cl, Br, I, H) nicht behindern, sondern in vielen Fällen deren Selektivität noch weiter erhöhen.

Unsere Arbeitsgruppe befaßt sich u.a. mit der Synthese und spektroskopischen Charakterisierung halogenierter Di-, Tri- und [3–5] Tetrasilane und deren Vorstufen. Die von uns gewählte Strategie geht i.a. von Arylderivaten, z.B. $Ar_nSi_3H_{8-n}$, als Edukten aus, die in einem weiteren Schritt mit HX zu Halogensilanen wie $X_nSi_3H_{8-n}$ umgesetzt werden. Ein Ziel ist es, partiell fluorierte Trisilane $F_nSi_3X_mH_{8-n-m}$ (X = Cl, Br, I) darzustellen, die neben Wasserstoff und Fluor noch schwerere Halogenatome enthalten. Wir berichten in dieser Arbeit über fluorierte Trisilane $F_nH_mSi_3Ar_{8-n-m}$, $F_nSi_3Ar_{8-n}$ und $F_nClH_mSi_3Ar_{7-n-m}$, die geeignete Vorstufen für die oben genannten partiell fluorierten Trisilane darstellen.

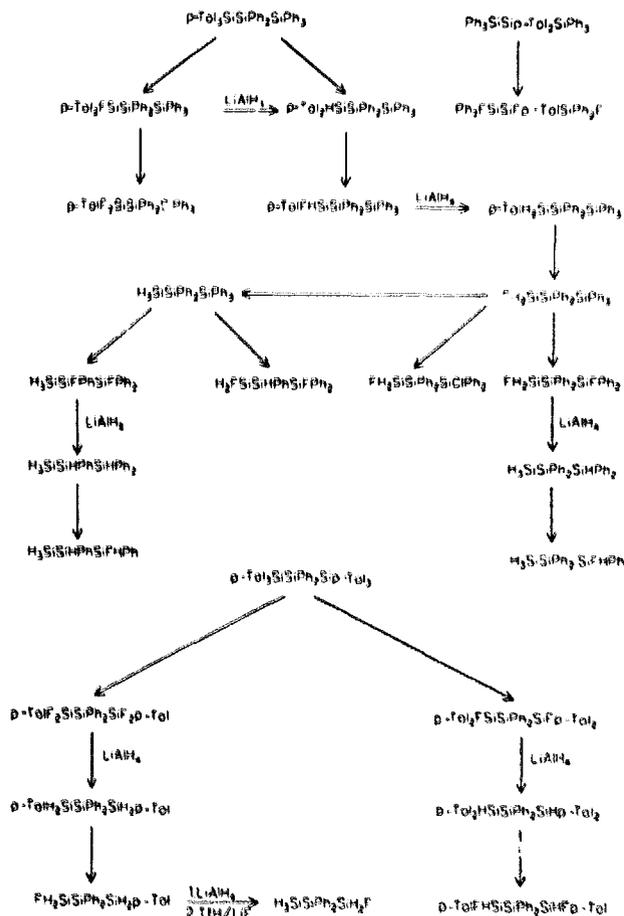
2. Synthesen

In Oligosilanen, die neben Phenylgruppen noch *p*-Tolylgruppen enthalten, lassen sich Letztere mit Trifluormethansulfonsäure gezielt gegen Halogen- oder Wasserstoffatome austauschen. *p*-Tolylphenylsubstituierte Oligosilane können mit gängigen und erprobten Methoden, z.B. Wurtz Kopplungen, in einfacher Weise

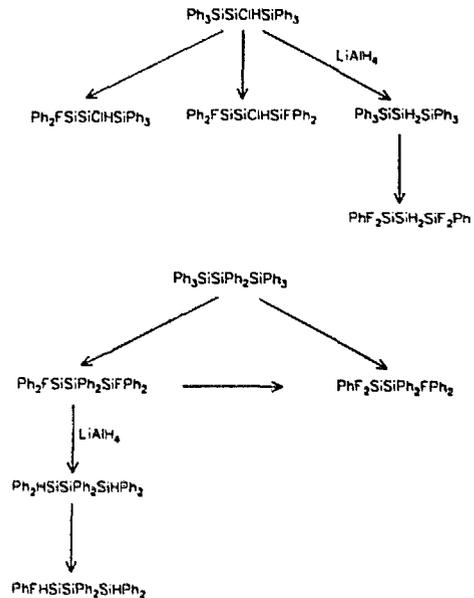
* Corresponding author.

dargestellt werden, die für andere Substituenten wie *p*-Anisyl oder α -Naphthyl nicht mehr zielführend sind. Wir gingen daher bei der Synthese der im Titel genannten fluorierten Trisilane entweder von Phenyltrisilanen oder Phenyl-*p*-tolyltrisilanen aus, die gemäß den nachstehenden Reaktionsschemata 1 und 2 mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}/\text{LiF}$ oder $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}/\text{LiAlH}_4$ umgesetzt wurden. Nicht beschriftete Reaktionspfeile bezeichnen darin immer die Reaktionsfolge $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}/\text{LiF}$ oder $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}/\text{LiAlH}_4$. Die Reinheit der im ersten Schritt gebildeten triflatsubstituierten Trisilane wurde ^{29}Si -NMR spektroskopisch überprüft, auf eine Isolierung und weitere Charakterisierung aber verzichtet.

Frühere Versuche zur Triflatisierung von Oktaphenyltrisilan [6] hatten gezeigt, daß diesem Edukt zwei Nachteile anhaften. Zum einen deaktiviert eine Triflatgruppe das betreffende Si-Atom, sodaß weitere Substitution bevorzugt an einem entfernten Si-Atom stattfindet. Es ist nicht möglich, Derivate wie $\text{TF}_2\text{PhSiPh}_2\text{SiPh}_3$ darzustellen. Zum zweiten ist eine selektive Triflatisierung am mittleren Si-Atom nicht zu erreichen, es werden stets endständige Phenylgruppen ersetzt.

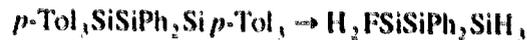


Scheme 1. Ausgehend von $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{Si}(p\text{-Tol})_2$, $p\text{-Tol}_3\text{SiSiPh}_2\text{SiPh}_3$ und $(p\text{-Tol}_3\text{Si})_2\text{SiPh}_3$ synthetisierte, partiell fluorierte Aryltrisilane.



Scheme 2. Ausgehend von $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{SiHCl}$ und $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{SiPh}_2$ synthetisierte, partiell fluorierte Aryltrisilane.

Mit der Einführung der *p*-Tolylgruppe gelingt es, beide Beschränkungen zu umgehen ohne bei der Synthese der Edukte auf bewährte Verfahren verzichten zu müssen. Denn die *p*-Tolylgruppe läßt sich mit Hilfe der Grignardreaktion leicht in phenylierte Monosilane einführen und diese wiederum können mit Alkalimetallen zu Oligosilanen gekoppelt werden. Für *p*-Anisylsilane oder α -Naphthylsilane ist diese Kopplungsmethode nicht anwendbar. Der Reaktivitätsunterschied zwischen Phenyl- und *p*-Tolylgruppe reicht aber aus, Transformationen wie



zu ermöglichen. Durch geschickte Kombination der Reaktionsschritte Triflatisierung/nucleophile Substitution mit X^- ist es auf diese Weise möglich, von wenigen perarylierten Trisilanen ausgehend nahezu jedes gewünschte Substitutionsmuster zu erhalten. Dies schließt ebenso die Synthese von Strukturisomeren $\text{Ar}_n\text{Si}_3\text{X}_{8-n}$ mit festem n ein.

Da die einzelnen Schritte und Reaktionssequenzen aus den Schemata 1 und 2 klar ersichtlich sind, sollen hier nur mehr einige allgemeine Gesichtspunkte kurz erwähnt werden.

Alle 'Triflatisierungen' wurden in Toluol bei Temperaturen von ca. 300 K durchgeführt, indem die stöchiometrische Menge an $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ bei größeren Einsatzmengen tropfenweise, bei kleineren Ansätzen in einem zugegeben wurde. Schwerer lösliche Silane, z.B. Si_3Ph_8 , lassen sich nur dann selektiv triflatisieren, wenn

sie vollständig gelöst vorliegen, weshalb die Triflatisierung bei erhöhter Temperatur (40 °C) durchgeführt wird. Ansonsten bedingt die erhöhte Löslichkeit der im ersten Schritt gebildeten Triflatverbindung eine mehrfache Triflatisierung, die mit dem ersten Reaktionsschritt in Konkurrenz steht. Es ist z.B. nicht möglich, reines $\text{TfPh}_2\text{SiSiPh}_2\text{SiPh}_3$ zu erhalten, wenn von suspendiertem Si_3Ph_8 ausgegangen wird. Die Einführung von *p*-Tolylgruppen bietet hier den zusätzlichen Vorteil, daß *p*-Tolylphenylsilane wesentlich besser löslich sind als perphenylierte Derivate. Aus *p*- $\text{Tol}_3\text{SiPh}_2\text{SiPh}_3$ kann auf diese Weise problemlos *p*- $\text{Tol}_2\text{TfSiSiPh}_2\text{SiPh}_3$ erhalten werden, ohne mit großen Lösungsmittelmengen arbeiten zu müssen.

Die gebildeten triflatisierten Silane wurden in einem zweiten Schritt mit LiX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) bzw. LiAlH_4 umgesetzt, wobei zur besseren Löslichkeit von LiX bzw. LiAlH_4 in Ether (Et_2O oder DME) oder in einem Gemisch aus Ether/Toluol gearbeitet wurde. Während die Reaktionen mit LiX im allgemeinen glatt und ohne Nebenprodukte verlaufen, entstehen bei den Umsetzungen mit LiAlH_4 immer geringe Mengen von nach H_2S riechenden Nebenprodukten, die offensichtlich den Zerfall der gebildeten Arylsilane katalysieren. Es ist daher oft günstiger, wasserstoffhaltige Silane durch Reduktion von Fluor- oder Chlorsilanen darzustellen, weil sie sich bei dieser Vorgangsweise nahezu unbegrenzte Zeit lagern lassen.

Die Reaktion triflatisierter Silane mit LiF kann allerdings nicht zur Einführung von SiF_3 -Gruppen verwendet werden. Setzt man das Strukturelement $\text{Tf}_2\text{SiSiAr}_2$ mit LiF um, so tritt SiSi -Bindungsspaltung auf. Es gelang uns nicht, auch nur Spuren von SiF_3 -Verbindungen nachzuweisen.

Im nachfolgenden experimentellen Teil sind die Synthesen aller Trisilane nach der Reihenfolge ihrer Erwähnung in den Schemata 1 und 2 beschrieben.

Über die Darstellung von *p*- $\text{Tol}_3\text{SiSiPh}_2\text{SiPh}_3$ [7], $\text{Ph}_3\text{SiSi-p-Tol}_2\text{SiPh}_3$ [8], $\text{Ph}_3\text{SiSiPh}_2\text{SiPh}_3$ [9] und $\text{Ph}_3\text{SiSiHClSiPh}_3$ [10] ist in der Literatur bereits berichtet worden, sodaß deren Synthesen im experimentellen Teil nicht mehr beschrieben werden.

3. Experimenteller Teil

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Fluortrisilane sind empfindlich gegen Feuchtigkeit, sodaß sämtliche Operationen unter Inertgas (N_2) durchgeführt wurden. Lösungsmittel wurden über Na-K getrocknet und vor Verwendung unter N_2 destilliert. Trifluormethansulfonsäure der Fa. Merck-Schuchardt wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Ergebnisse der Elementaranalysen für die Fluortrisilane sind zusammen mit den jeweiligen Ausbeuten und den verwendeten Reinigungsmethoden in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Infrarotspektren von Flüssigkeiten wurden kapillar zwischen CsBr -Scheiben im Bereich zwischen 3500 und 250cm^{-1} gemessen, für feste Substanzen wurden Verreibungen in Nujol angefertigt. Als Gerät stand ein Perkin-Elmer 883 Spektrometer zur Verfügung.

Für die Kernresonanzspektroskopie wurden die Trisilane entweder in C_6D_6 gelöst oder benzolische Lösungen mittels einer mit D_2O gefüllten Kapillare mit einem externen Standard versehen. Vorzugsweise wurde die Inept-Pulsfolge verwendet, weil damit auch verdünnte Lösungen, z.B. der Triflatverbindungen, direkt vermessen werden konnten. Sämtliche Spektren wurden mit einem Bruker MSL 300 Gerät registriert.

3.1. 1-Fluorpentaphenyl-1,1-di(*p*-tolyl)trisilan, *p*- $\text{Tol}_2\text{FSiSiPh}_2\text{SiPh}_3$

8.89 g (12.0 mmol) *p*- $\text{Tol}_3\text{SiSiPh}_2\text{SiPh}_3$ werden in 100 mL Toluol gelöst und bei 0 °C tropfenweise mit 1.10 mL (12.5 mmol) TfH ($= \text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) versetzt. Man rührt noch 15 h bei Raumtemperatur und überprüft anschließend die Reinheit des gebildeten *p*- $\text{Tol}_2\text{TfSiSiPh}_2\text{SiPh}_3$ mittels ^{29}Si -NMR Spektroskopie (siehe Sektion 4). Schließlich fügt man 100 mL Diethylether sowie 0.4 g (15 mmol) LiF hinzu und erwärmt für 20 h zur Rückfluß. Danach wird der Diethylether zur Gänze destillativ entfernt, heiß filtriert und das Filtrat soweit eingengt, bis *p*- $\text{Tol}_2\text{FSiSiPh}_2\text{SiPh}_3$ in Form farbloser Kristalle ($\text{Fp.} = 188^\circ\text{C}$) auszufallen beginnt.

3.2. 1,1,1,2,2-Pentaphenyl-3,3-di(*p*-tolyl)trisilan, *p*- $\text{Tol}_2\text{HSiSiPh}_2\text{SiPh}_3$

21.02 g (31.23 mmol) *p*- $\text{Tol}_2\text{FSiSiPh}_2\text{SiPh}_3$ werden in 150 mL Diethylether gelöst und bei 0 °C mit 7.5 mL einer 2.1 M etherischen Lösung von LiAlH_4 (16 mmol) tropfenweise versetzt. Man rührt noch 48 h bei Raumtemperatur und tropft die Reaktionslösung schließlich unter Eiskühlung in 100 mL 1 N H_2SO_4 ein. Man trennt die etherische in einem Scheidetrichter von der wäßrigen Phase, entfernt das Lösungsmittel mit Hilfe eines Rotavapors und kristallisiert den erhaltenen Rückstand aus Toluol um. Die Ausbeute beträgt 19.18 g (= 94% d.Th.).

Elementaranalyse $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{Si}_3$ (653.07) gef./ber.: C 80.90/80.92; H: 6.20/6.17%.

3.3. 1,2,3-Trifluortetraphenyl-2,2-di(*p*-tolyl)trisilan, $\text{Ph}_2\text{FSiSiFp-TolSiFPh}_2$

3.23 g (4.43 mmol) $\text{Ph}_3\text{SiSi-p-Tol}_2\text{SiPh}_3$ werden in 60 mL Toluol gelöst und bei -30°C tropfenweise mit 1.22 mL (13.9 mmol) Trifluormethansulfonsäure versetzt. Man rührt noch 15 h bei Raumtemperatur, gibt 50 mL Diethylether und 0.4 g (15 mmol) getrocknetes LiF zu und erhitzt für weitere 15 h zum Rückfluß.

Tabelle 1
Ergebnisse der Elementaranalysen und Eigenschaften der dargestellten Fluoraryltrisilane

Verbindung	C gef.(ber.) (%)	H gef.(ber.) (%)	Reinigung	Ausb. (%)
Ph ₂ FSi-SiClPh-SiPh ₃ , Si ₃ C ₃₆ H ₃₀ ClF	71,85(71,90)	5,00(5,03)	Umkr. aus Tol.-Hept. 1:1; mp. 107 °C	61
Ph ₂ FSi-SiClH-SiPh ₃ , Si ₃ C ₃₀ H ₂₆ ClF	68,41(68,60)	4,91(4,99)	aus Toluol schmierige Kristalle	64
(Ph ₂ FSi) ₂ SiClH, Si ₃ C ₂₄ H ₂₁ ClF ₂	61,72(61,71)	4,75(4,53)	klares Öl	93
(PhF ₂ Si) ₂ SiH ₂ , Si ₃ C ₁₂ H ₁₂ F ₄	45,62(45,54)	3,90(3,82)	klare, farbl. Flüss., bp. 78–80 °C/0,05 mbar	53
(Ph ₂ FSi) ₂ SiPh ₂ , Si ₃ C ₃₆ H ₃₀ F ₂	73,84(73,93)	5,24(5,17)	Umkrist. aus Toluol, mp. 97 °C	78
PhHFSi-SiPh ₂ -SiHPh ₂ , Si ₃ C ₃₀ H ₂₇ F	73,38(73,41)	5,52(5,54)	Öl das glasig erstarrt	96
PhF ₂ Si-SiPh ₂ -SiFPh ₂ , Si ₃ C ₃₀ H ₂₅ F ₃	68,47(68,40)	4,80(4,78)	Öl das durchkristallisiert	84
(Ph ₂ FSi) ₂ SiF- <i>p</i> -Tol, Si ₃ C ₃₁ H ₂₇ F ₃	68,75(68,85)	5,03(5,03)	Öl das durchkristallisiert	92
<i>p</i> -Tol ₂ FSi-SiPh ₂ -SiPh ₃ , Si ₃ C ₄₄ H ₃₉ F	78,97(78,75)	5,69(5,86)	Umkrist. aus Toluol, mp. 188 °C	86
<i>p</i> -TolF ₂ Si-SiPh ₂ -SiPh ₃ , Si ₃ C ₃₇ H ₃₂ F ₂	74,12(74,20)	5,34(5,38)	klares, farbloses Öl	81
<i>p</i> -TolHFSi-SiPh ₂ -SiPh ₃ , Si ₃ C ₃₇ H ₃₁ F	76,41(76,50)	5,97(5,73)	Umkrist. aus Tol.-Hept. 1:1; mp. 107 °C	97
H ₂ FSi-SiPh ₂ -SiPh ₃ , Si ₃ C ₃₀ H ₂₇ F	73,62(73,41)	5,39(5,54)	Umkrist. aus Toluol; mp. 104 °C	76
H ₂ FSi-SiPh ₂ -SiFPh ₂ , Si ₃ C ₂₄ H ₂₂ F ₂	66,59(66,62)	5,11(5,12)	klares, farbloses Öl	98
H ₂ FSiSiPh ₂ SiClPh ₂ , Si ₃ C ₂₄ H ₂₁ ClF ₂	61,65(61,71)	4,51(4,53)	Umkrist. aus Toluol; mp. 80 °C	57
H ₂ Si-SiHPh-SiFHPH, Si ₃ C ₁₂ H ₁₅ F	54,90(54,90)	5,68(5,76)	klares farbloses Öl	84
(<i>p</i> -Tol ₂ FSi) ₂ SiPh ₂ , Si ₃ C ₄₀ H ₃₈ F ₂	74,86(74,95)	5,97(5,97)	Umkrist. aus Toluol, mp. 108–110 °C	80
(<i>p</i> -TolHFSi) ₂ SiPh ₂ , Si ₃ C ₂₆ H ₂₆ F ₂	67,34(67,78)	5,64(5,69)	Öl das durchkristallisiert	89
(<i>p</i> -TolF ₂ Si) ₂ SiPh ₂ , Si ₃ C ₂₆ H ₂₄ F ₄	62,70(62,87)	4,81(4,87)	klares gelbliches Öl	89
H ₂ FSi-SiPh ₂ -SiH ₂ - <i>p</i> -Tol, Si ₃ C ₁₀ H ₂₁ F	64,61(64,71)	6,02(6,00)	klares farbloses Öl	97
H ₂ FSi-SiPh ₂ -SiH ₃ , Si ₃ C ₁₂ H ₁₅ F	54,73(54,90)	5,69(5,76)	klares farbloses Öl	82

Anschließend wird der Ether destillativ entfernt und heiß filtriert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein hochviskoses farbloses Öl, das nach einiger Zeit kristallisiert.

3.4. 1,1-Difluor-pentaphenyl-1-*p*-tolyltrisilan, *p*-TolF₂SiSiPh₂SiPh₃

1,43 g (2,13 mmol) *p*-Tol₂FSiSiPh₂SiPh₃ werden in 40 mL Toluol gelöst und bei –30 °C tropfenweise mit 0,19 mL (2,2 mmol) Trifluormethansulfonsäure versetzt. Die Lösung trübt sich vorübergehend, ist nach weiterem dreistündigem Rühren aber wieder klar. Der vollständige Umsatz wird wiederum mittels ²⁹Si Kernresonanzspektroskopie überprüft. Anschließend fügt man 40 mL Diethylether und 0,10 g (3,9 mmol) LiF hinzu und erhitzt 8 h zum Rückfluß. Wiederum wird der Diethylether vollständig entfernt, heiß filtriert und eingeengt. Es verbleibt ein klares, farbloses Öl, das auch nach längerem Stehen nicht kristallisiert.

3.5. 1-Fluor-2,2,3,3,3-pentaphenyl-1-*p*-tolyltrisilan, *p*-TolFHSiSiPh₂SiPh₃

1,61 g (2,64 mmol) *p*-Tol₂H₂SiSiPh₂SiPh₃ (Sektion 3.2) werden in 50 mL Toluol gelöst und bei –40 °C tropfenweise mit 0,23 mL (2,6 mmol) CF₃SO₃H versetzt. Man verfährt weiter wie unter Sektion 3.4 beschrieben und erhält nach dem Abziehen der Lösungsmittel ein farbloses, klares Öl, das aus einem Gemisch von Toluol–Heptan 1:1 umkristallisiert wird.

3.6. 1-*p*-Tolyl-2,2,3,3,3-pentaphenyltrisilan, *p*-TolH₂SiSiPh₂SiPh₃

12,77 g (21,98 mmol) *p*-TolF₂SiSiPh₂SiPh₃ werden wie unter Sektion 3.2 beschrieben mit 5,3 mL einer 2,1 M etherischen Lösung von Lithiumaluminiumhydrid versetzt. In völlig identischer Weise wird mit wässriger H₂SO₄ aufgearbeitet und das Rohprodukt aus einem Gemisch von Toluol–Heptan (1:1) umkristallisiert. Man erhält 11,26 g (= 91% d.Th.) *p*-TolH₂SiSiPh₂SiPh₃ in Form farbloser Kristalle. Fp. = 108–110 °C.

Elementaranalyse C₃₇H₃₄Si₃, gef./ber.: C: 78,74/78,94; H: 6,20/6,09%.

3.7. 1-Fluor-2,2,3,3,3-pentaphenyltrisilan, FH₂SiSiPh₂SiPh₃

5,10 g (9,06 mmol) *p*-TolH₂SiSiPh₂SiPh₃ werden in 150 mL Toluol gelöst und bei –25 °C tropfenweise mit 0,87 mL (9,9 mmol) TiH versetzt. Nach dreistündigem Rühren (der vollständige Umsatz wurde durch NMR Spektroskopie überprüft) gibt man 50 mL Diethylether und 0,25 g (9,6 mmol) LiF zu und rührt noch für weitere 15 h bei Raumtemperatur. Wiederum wird der Diethylether durch Destillation zur Gänze entfernt, filtriert und das restliche Toluol bis auf 10 mL abgezogen. Beim langsamen Abkühlen fällt FH₂SiPh₂SiPh₃ in Form farbloser Kristalle aus.

3.8. 1,1,1,2,2-Pentaphenyltrisilan, H₃SiSiPh₂SiPh₃

Etwa 10 mmol FH₂SiPh₂SiPh₃ werden nach Standardmethoden (wie unter Sektion 3.6 oder Sektion 3.2

beschrieben) mit LiAlH_4 umgesetzt und in identischer Weise aufgearbeitet. Man erhält in Ausbeuten von ca. 90% $\text{H}_3\text{SiSiPh}_2\text{SiPh}_3$ in Form farbloser Kristalle, die zur weiteren Reinigung aus Toluol umkristallisiert werden.

Elementaranalyse $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{Si}_3$, gef./ber.: C: 76.05/76.21; H: 6.12/5.97%.

3.9. 1,2-Difluor-1,1,2-triphenyltrisilan, $\text{Ph}_2\text{FSiSiFPhSiH}_3$, und 1,3-Difluor-1,1,2-triphenyltrisilan, $\text{Ph}_2\text{FSiSiHPhSiH}_2\text{F}$

2.86 g (6.05 mmol) $\text{H}_3\text{SiSiPh}_2\text{SiPh}_3$ werden in 70 mL Toluol gelöst und bei 0°C langsam mit 0.56 mL (6.3 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ versetzt. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur erhält man ein äquimolares Gemisch von $\text{H}_3\text{SiSiPhTfSiPh}_3$ und $\text{H}_3\text{SiSiPh}_2\text{SiTfPh}_2$ (^{29}Si -NMR). Das Reaktionsgemisch wird nochmals mit 0.56 mL TfOH versetzt und eine Stunde gerührt. Danach gibt man wieder 50 mL Diethylether und 0.35 g (13 mmol) LiF zu und rührt 72 h bei Raumtemperatur. Der Diethylether wird daraufhin durch Destillation entfernt und die Lösung durch Filtration von den Salzen befreit. Nach dem Abziehen des restlichen Toluols verbleibt ein farbloses Öl, das zu 60% (GC) aus $\text{H}_2\text{FSiSiHPhSiFPh}_2$ und zu 40% aus $\text{H}_3\text{SiSiFPhSiFPh}_2$ besteht. Auch nach längerem Stehen war keine Kristallisation zu beobachten, sodaß auf eine Trennung der beiden Trisilane verzichtet wurde. Ihre Identifizierung mittels ^{29}Si -Kernresonanzspektroskopie ist aufgrund der Kopplungsmuster aber eindeutig (siehe Sektion 4).

3.10. 1-Chlor-3-fluor-1,1,2,2-tetraphenyltrisilan, $\text{ClPh}_2\text{SiSiPh}_2\text{SiH}_2\text{F}$

1.8 g (3.66 mmol) $\text{FH}_2\text{SiSiPh}_2\text{SiPh}_3$ werden in 50 mL Toluol gelöst und bei -30°C mit 0.3 mL (3.45 mmol) TfH versetzt. Man rührt einige Stunden, fügt 20 mL Diethylether und 0.15 g (3.53 mmol) LiCl hinzu und läßt nochmals mehrere Stunden reagieren. Danach wird der Diethylether destillativ entfernt, filtriert und alles Toluol i.V. abgezogen. Man erhält ein klares, farbloses Öl das nach einiger Zeit zu kristallisieren beginnt.

3.11. 1,3-Difluor-1,1,2,2-tetraphenyltrisilan, $\text{FPh}_2\text{SiSiPh}_2\text{SiFH}_2$

5.48 g (9.73 mmol) $p\text{-TolH}_2\text{SiSiPh}_2\text{SiPh}_3$ werden in 150 mL Toluol gelöst und bei 0°C tropfenweise mit 1.79 mL (20.4 mmol) TfH versetzt. Man rührt 4 h, gibt 50 mL Diethylether und 0.62 g (24 mmol) LiF hinzu und setzt das Rühren für weitere 20 h fort. Danach wird der Ether vollständig abdestilliert, von den Salzen filtriert und eingeengt. Man erhält ein klares, farbloses Öl, das auch nach längerem Stehen nicht kristallisiert.

3.12. 1,1,2-Triphenyltrisilan, $\text{Ph}_2\text{HSiSiHPhSiH}_3$

1.94 g (5.44 mmol) $\text{Si}_3\text{Ph}_3\text{F}_2\text{H}_3$ (das Gemisch der beiden unter Sektion 3.9 beschriebenen Isomeren) werden unter Standardbedingungen mit 2.3 mL einer 2.4 M Lösung von LiAlH_4 in Diethylether versetzt und die Reaktionslösung wie unter Sektion 3.6 beschrieben aufgearbeitet. Die Ausbeute beträgt wiederum 90%. Das Trisilan zeigt keinerlei Neigung zur Kristallisation.

Elementaranalyse $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Si}_3$, gef./ber.: C: 67.39/67.43; H: 6.21/6.29%.

3.13. 1,1,2,2-Tetraphenyltrisilan, $\text{Ph}_2\text{HSiSiPh}_2\text{SiH}_3$

4.12 g (9.52 mmol) $\text{H}_2\text{FSiSiPh}_2\text{SiFPh}_2$ (Sektion 3.11) werden wie vorstehend mit der äquivalenten Menge an LiAlH_4 umgesetzt. Nach dem Umkristallisieren aus Toluol erhält man 3.12 g (83% d.Th.) $\text{Ph}_2\text{HSiSiPh}_2\text{SiH}_3$ in Form farbloser Kristalle.

Elementaranalyse $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{Si}_3$, gef./ber.: C: 72.49/72.66; H: 6.29/6.10%.

3.14. 1-Fluor-1,2-diphenyltrisilan, FPhHSiSiHPhSiH_3

0.89 g (2.8 mmol) $\text{H}_3\text{SiSiHPhSiHPh}_2$, gelöst in 50 mL Toluol, werden mit 0.26 mL (3.0 mmol) TfOH versetzt und 1 h gerührt. Danach gibt man 20 mL Diethylether sowie 0.09 g (3 mmol) LiF zu und läßt noch weitere 15 h reagieren. Wiederum wird der Ether durch Destillation entfernt und die Lösung nach dem Abtrennen der Salze eingeengt. Schließlich erhält man 0.61 g eines klaren, farblosen Öles.

3.15. 1-Fluor-1,2,2-triphenyltrisilan, $\text{FHPPhSiSiPh}_2\text{SiH}_3$

2.5 g (6.3 mmol) $\text{HPh}_2\text{SiSiPh}_2\text{SiH}_3$ (Sektion 3.13) werden in 50 mL Toluol gelöst, tropfenweise bei -30°C mit 0.55 mL (6.3 mmol) TfH versetzt und nach etwa 2 h mit 0.16 g (6.3 mmol) LiF unter Zugabe von etwa 20 mL Diethylether zur Reaktion gebracht. Nach weiteren 2 h wird wie unter Sektion 3.14 beschrieben aufgearbeitet, wobei man die gewünschte Substanz als klares, farbloses Öl, das keine Tendenz zur Kristallisation zeigt, gewinnt.

3.16. 2,2-Diphenylhexa(*p*-tolyl)trisilan, $p\text{-Tol}_3\text{SiSiPh}_2\text{Si}p\text{-Tol}_3$

30.0 g (49.75 mmol) Hexa(*p*-tolyl)disilan werden in 500 mL Diethylether mit 6.5 mL Na/K-Legierung versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die so erhaltene Suspension von $p\text{-Tol}_3\text{SiK/Na}$ wird zur Amalgamierung überschüssiger Na/K-Legierung mit Quecksilber versetzt, dekantiert und bei -70°C zu 12.36 g (48.81 mol) Ph_2SiCl_2 , gelöst in 500 mL Dieth-

ylether, langsam zugetropft. Man rührt noch einige Stunden bei Raumtemperatur, entfernt den Ether durch Destillation und setzt statt dessen Toluol zu. Die Salze werden durch Filtration in der Siedehitze entfernt. Beim Erkalten fällt die gewünschte Verbindung als feinkristalliner, farbloser Niederschlag aus, Fp. 228–230°C.

Elementaranalyse $C_{54}H_{52}Si_3$, gef./ber.: C: 82.51/82.58; H: 6.58/6.67%.

^{29}Si -NMR (ppm gegen TMS): –19.1 (Si *p*-Tol₃); –42.5 (SiPh₂). IR (< 1000 cm⁻¹, Nujolverreibung): 997w, 985vw, 971vw, 852w, 804s, 799vs, 738s, 727mw, 712mw, 699s, 680vw, 645s, 629vs, 603mw, 540mw, 529w, 500sh, 495sh, 488vs, 462w, 447w, 437w, 429vw, 419m, 390m, 366w, 356vw, 335m, 300vw, 289vw, 277w.

3.17. 1,1,3,3-Tetrafluor-2,2-diphenyldi(*p*-tolyl)trisilan, *p*-TolF₂SiPh₂SiF₂*p*-Tol

8.97 g (14.0 mmol) (*p*-Tol₂FSi)₂SiPh₂ werden in 100 mL Toluol gelöst und bei 0°C tropfenweise mit 2.56 mL (29.2 mmol) TfH versetzt. Man rührt noch 3 h und gibt 50 mL Diethylether und 0.8 g (31 mmol) LiF hinzu. Nach weiteren 15 h Rührens wird der Ether destillativ entfernt, von den Salzen filtriert und die erhaltene Lösung von allem Toluol befreit. Man erhält ein klares, farbloses Öl das keinerlei Neigung zur Kristallisation zeigt.

3.18. 1,3-Difluor-2,2-diphenyltetra(*p*-tolyl)trisilan, *p*-Tol₂FSiSiPh₂SiF*p*-Tol₂

13.83 g (17.61 mmol) (*p*-Tol₃Si)₂SiPh₂ werden in 200 mL Toluol gelöst und bei 0°C langsam mit 3.25 mL (37.0 mmol) TfH versetzt. Man rührt noch einige Stunden, gibt wiederum etwa 100 mL Diethylether sowie 1.00 g (38.6 mmol) LiF zu und verfährt weiter wie unter Sektion 3.17 angegeben. Das Trisilan wird anschließend aus Toluol umkristallisiert.

3.19. 2,2-Diphenyl-1,3-di(*p*-tolyl)trisilan, *p*-TolH₂SiSiPh₂SiH₂*p*-Tol

Durch Hydrierung von (*p*-TolF₂Si)₂SiPh₂ mit LiAlH₄ erhält man ein klares, farbloses Öl, das nach längerem Stehen kristallisiert.

Elementaranalyse $C_{26}H_{28}Si_3$, gef./ber.: C: 73.48/73.52; H: 6.60/6.64%.

3.20. 2,2-Diphenyl-1,1,3,3-tetra(*p*-tolyl)trisilan, *p*-Tol₂HSiSiPh₂SiH*p*-Tol₂

Wiederum nach der bereits mehrfach beschriebenen Standardmethode wird (*p*-Tol₂FSi)₂SiPh₂ hydriert und das gebildete Trisilan aus einem Gemisch von Toluol-Heptan (1:1) umkristallisiert.

Elementaranalyse $C_{40}H_{40}Si_3$, gef./ber.: C: 79.53/79.41; H: 6.70/6.66%.

3.21. 1-Fluor-2,2-diphenyl-3-*p*-tolyltrisilan, FH₂SiSiPh₂SiH₂*p*-Tol

2.61 g (6.14 mmol) (*p*-TolH₂Si)₂SiPh₂ (Sektion 3.18) werden in 100 mL Toluol vorgelegt und bei 0°C langsam mit 0.57 mL (6.5 mmol) TfH versetzt. Bereits nach 1 h zeigt das ^{29}Si -NMR Spektrum vollständigen Umsatz an, sodaß 50 mL Diethylether und 0.18 g (6.9 mmol) LiF zugegeben werden. Nach weiteren 4 h wird der Ether entfernt und die nach dem Abtrennen der Salze klare Lösung eingeengt. Man erhält 2.10 g eines klaren, farblosen Öles.

3.22. 1-Fluor-2,2-diphenyltrisilan, FH₂SiSiPh₂SiH₃

1.95 g (5.83 mmol) *p*-TolH₂SiSiPh₂SiH₃ (aus FH₂SiSiPh₂SiH₂*p*-Tol mit LiAlH₄ als farbloses Öl erhalten) werden in 50 mL Toluol langsam mit 0.54 mL (6.2 mmol) TfOH versetzt. Nach 1 h werden 50 mL Diethylether und 0.17 g (6.6 mmol) LiF zugegeben. Man rührt noch weitere 20 h und arbeitet wie unter Sektion 3.20 auf. Wiederum erhält man ein klares, farbloses Öl.

3.23. 1,3-Difluor-2,2-diphenyl-1,3-di(*p*-tolyl)trisilan, *p*-TolFHSiSiPh₂SiHF*p*-Tol

7.73 g (12.8 mmol) (*p*-Tol₂HSi)₂SiPh₂, gelöst in 150 mL Toluol, werden bei 0°C langsam mit 2.36 mL (26.9 mmol) TfH versetzt und 3 h gerührt. Wiederum gibt man sodann 100 mL Diethylether und 0.71 g (27 mmol) LiF zu und rührt noch 15 h. Anschließend arbeitet man wie unter Sektion 3.20 angegeben auf. Das zunächst farblose Öl kristallisiert nach einiger Zeit.

3.24. 2-Chlor-1-fluor-1,1,3,3,3-pentaphenyltrisilan, FPh₂SiSiHClSiPh₃

6.36 g (10.9 mmol) (Ph₃Si)₂SiHCl werden in 1000 mL Toluol bei 40°C gelöst und bei dieser Temperatur tropfenweise über einen Zeitraum von 1/2 h mit 1.00 mL (11.4 mmol) TfOH versetzt. Die Reaktion ist nach 1 h vollständig. Man gibt 300 mL Diethylether und 0.31 g (12 mmol) LiF zu und verfährt wie unter Sektion 3.20 angegeben. Schließlich erhält man 3.66 g des gewünschten Trisilans in Form farbloser Kristalle.

3.25. 2-Chlor-1,3-difluor-1,1,3,3-tetraphenyltrisilan, Ph₂FSiSiClHSiFPh₂

14.6 g (25.0 mmol) (Ph₃Si)₂SiHCl werden wie unter Sektion 3.23 mit 4.63 mL (52.8 mmol) TfH und 1.40 g (54.0 mmol) LiF umgesetzt. Die gewünschte Verbindung zeigt keinerlei Neigung zur Kristallisation und fällt daher als klares, viskoses Öl an.

Tabelle 2
Infrarotspektren ($< 1000\text{ cm}^{-1}$) der synthetisierten fluorierten Trisilane

$\text{Ph}_2\text{FSi-SiClPh-SiPh}_3$	996m, 975sh, 917w, 870sh, 855sh, 850sh, 839vs, 830sh, 805sh, 735vs, 715s, 695vs, 690sh, 680sh, 618w, 564s, 555sh, 540w, 500vs, 483vs, 467s, 458mw, 440mw, 383m, 352w, 317s
$\text{Ph}_2\text{FSi-SiClH-SiPh}_3$	2092m, 996m, 970w, 919w, 855sh, 838s, 812sh, 807s, 782w, 736vs(b), 705s, 696vs, 675m, 619vw, 530vs(b), 491vs(b), 453w, 443mw, 411w, 352m(b), 307m, 302m, 280w, 267vw
$(\text{Ph}_2\text{FSi})_2\text{SiClH}$	2122m, 997mw, 971vw, 915sh, 902mw, 838s(b), 740s, 715m, 696vs, 675m, 618m, 550sh, 530s(b), 490s, 484s, 460sh, 430sh, 390mw, 335vw, 301m
$(\text{PhF}_2\text{Si})_2\text{SiH}_2$	2143vs(b), 997mw, 950sh, 910vs, 905vs, 895vs, 875sh, 845vs(b), 740vs, 728w, 707s, 696s, 673s, 631w(b), 617w, 530vs, 517vs(b), 483w, 475mw, 468m, 400mw, 368m(b), 358mw, 350sh, 330vw, 311m, 301mw, 287vw, 280vw, 278vw
$(\text{Ph}_2\text{FSi})_2\text{SiPh}_2$	996m, 973vw, 915w, 890w(b), 855vw, 835w, 822vs, 818vs, 810vs, 737vs, 711s, 695vs, 685s, 679s, 665m, 618mw, 564s, 546m, 515vw, 485vs, 475vs, 455sh, 430m, 386s, 359m, 347mw, 330w, 322m, 289vw, 280w
$\text{PhHFSi-SiPh}_2\text{-SiHPh}_2$	2125s, 997w, 969vw, 916w, 835s, 789vs, 755m, 733vs, 722vs, 696vs, 682sh, 618vw, 510w, 475m, 470mw, 450w, 400mw(b), 380w, 320vw
$\text{PhF}_2\text{Si-SiPh}_2\text{-SiFPh}_2$	996m, 974vw, 916w, 880vs, 853s, 835vs(b), 821vs, 737vs, 712vs, 696vs(b), 685sh, 618vw, 562vs, 555sh, 513w, 480sh, 474vs(b), 455vs, 440sh, 410m(b), 400sh, 390m, 373m, 348s, 343m, 336mw, 300vw, 287vw, 280w
$(\text{Ph}_2\text{FSi})_2\text{SiF-}p\text{-Tol}$	997m, 972vw, 905w(b), 873w, 855sh, 834vs(b), 799s, 739vs, 713s, 697vs, 637w, 628mw, 619w, 571m, 535s, 513m, 490vs(b), 463m, 455m, 448m, 390m(b), 369m, 348m(b), 277vw
$p\text{-Tol}_2\text{FSi-SiPh}_2\text{-SiPh}_3$	996m, 971w, 918vw, 860w, 850m, 935sh, 820vs, 805s, 800s, 795s, 743vs, 735vs, 712sh, 699vs(b), 677mw, 644m, 634m, 615s, 551s, 538m, 492vs, 485vs, 474vs, 457s, 450m, 433w, 420m, 385m, 374vw, 356mw, 340s, 326vw, 289w, 266w
$p\text{-TolF}_2\text{Si-SiPh}_2\text{-SiPh}_3$	997m, 972vw, 950sh, 935s, 918vs, 890s, 884vs, 875vs, 843vs, 830s, 805s, 799s, 745sh, 740s, 734vs, 712vs, 700s, 678m, 640s, 619w, 553s, 538m, 510w, 490vs(b), 475vs, 457s, 430s, 400sh, 394s, 383m, 372w, 365w, 349s, 340m, 320w, 315vw, 301vw, 287vw, 278w
$p\text{-TolHFSi-SiPh}_2\text{-SiPh}_3$	2126s, 2117s, 997m, 974w, 917m, 881w, 850m, 837vs, 814m, 799s, 795m, 776vs, 743sh, 735vs, 697vs, 676w, 638mw, 623m, 553s, 511w, 488vs, 472s, 460m, 445w, 422w, 395w, 370w, 362mw, 349m, 321w, 296vw, 280vw
$\text{H}_2\text{FSi-SiPh}_2\text{-SiPh}_3$	2142m, 996mw, 969w, 932s, 920sh, 862vs, 855sh, 831mw, 743sh, 734vs, 725sh, 697vs, 676vw, 618vw, 563mw, 550vw, 500sh, 492s, 482s, 474s, 446w, 416w, 358s
$\text{H}_2\text{FSi-SiPh}_2\text{-SiFPh}_2$	2151s, 997w, 933s, 897w, 865vs(b), 828vs, 736vs, 710m, 696vs, 683sh, 618vw, 568w, 553w, 533m, 504m, 480s(b), 455sh, 420vw, 368m, 320vw
$\text{H}_2\text{FSi-SiPh}_2\text{-SiClPh}_2$	2171s, 997m, 971vw, 925m, 914m, 895s, 844vs, 827s, 738s, 707sh, 696vs, 685sh, 618vw, 562mw, 533sh, 520m, 503w, 474s, 464sh, 432w, 383vw, 362mw, 335vw, 305w
$\text{H}_3\text{Si-SiHPh-SiFPh}$	2143s, 997w, 927m(b), 917sh, 870vs, 842s, 809w, 786m, 750w, 729s, 685s, 678w, 666vw, 657w, 509w(b), 469w(b), 392w
$(p\text{-Tol}_2\text{FSi})_2\text{SiPh}_2$	996w, 967w, 946vw, 920vw, 890w, 865vw, 855sh, 838w, 824s, 798vs, 770sh, 735s, 725sh, 713w, 700m, 646s, 636m, 616m, 545mw, 536mw, 495m, 487s, 464m, 453m, 430s, 388mw, 376mw, 364mw, 346w, 327vw, 286vw
$(p\text{-TolHFSi})_2\text{SiPh}_2$	2133s, 997w, 935w(b), 865sh, 838vs(b), 810sh, 799s, 771vs(b), 737m, 697s, 681vw, 637vw, 624mw, 505vw, 488s, 460w(b), 450w, 390w(b), 357vw, 320w
$(p\text{-TolF}_2\text{Si})_2\text{SiPh}_2$	997w, 930m, 914w, 889vs(b), 837vs(b), 799vs, 738s, 711w, 697s, 642s, 545m, 491s, 470sh, 457s, 395m, 389m, 365w, 347m, 315vw

Table 2 (continued)

$H_2FSi-SiPh_2-SiH_2 p-Tol$	2135vs(b), 997w, 934s, 917s, 865vs, 847m, 829m, 809m, 772vs, 736s, 696s, 680sh, 618vw, 526mw, 509mw, 485m, 450w, 406w, 365w, 304vw
$H_2FSi-SiPh_2-SiH_3$	2141s(b), 997w, 970sh, 934vs, 925s, 917sh, 875vs, 860vs, 847vs, 827sh, 776m, 735vs, 722sh, 695vs, 685sh, 675sh, 615vw, 546mw, 521vw, 505sh, 497sh, 485s, 462w, 442vw, 405mw, 360w, 288w

3.26. 1,1,3,3-Tetrafluor-1,3-diphenyltrisilan, $PhF_2SiSiH_2SiF_2Ph$

5.39 g (9.82 mmol) $(Ph_3Si)_2SiH_2$, gelöst in 100 mL Toluol, werden mit 3.62 mL (41.2 mmol) TfH und anschließend mit 1.48 g (57.1 mmol) LiF versetzt und die Reaktionslösung wie oben angegeben aufgearbeitet. Der nach dem Abziehen des restlichen Toluols verbleibende Rückstand wird anschließend i.V. fraktioniert, $K_{p0.05} = 78-80^\circ C$.

3.27. 1,3-Difluorhexaphenyltrisilan, $Ph_2-FSiSiPh_2-SiFPh_2$

9.27 g (13.2 mmol) Si_3Ph_8 , gelöst in 200 mL Toluol, werden unter heftigem Rühren tropfenweise mit 2.44 mL

(27.8 mmol) TfH versetzt und während 4h gerührt. Anschließend verdünnt man mit 100 mL Diethylether, gibt 0.75 g (29 mmol) LiF zu und erhitzt für 5h zum Rückfluß. Nach dem Entfernen des Diethylethers wird filtriert und die Lösung eingeeengt, wobei $Si_3F_2Ph_6$ in Form farbloser Kristalle ausfällt.

3.28. 1,1,3-Trifluorpentaphenyltrisilan, $PhF_2-SiSiPh_2-SiFPh_2$

2.05 g (2.92 mmol) Si_3Ph_8 werden wie unter Sektion 3.26 angegeben mit der erforderlichen Menge TfH (0.80 mL = 9.1 mmol) und LiF (0.28 g = 11 mmol) zur Reaktion gebracht. Man erhält ein klares, viskoses Öl das nach einiger Zeit zu kristallisieren beginnt.

Tabelle 3

^{29}Si -NMR Daten der Trifluormethansulfonyloxyverbindungen ($\delta(Si)$ in ppm gegen TMS, Kopplungskonstanten in Hz)

Verbindung	$\delta(Si)$	$\delta(Si^*)$	$\delta(Si^{**})$	$^1J(SiF)$	$^2J(SiF)$	$^1J(SiH)$	$^2J(SiH)$	$^1J(SiH)$
$Ph_2TfOSi-Si^*ClPh-Si^{**}Ph_3$	+7.3	-12.3	-20.2					
$PhTfOSi-Si^*ClH-Si^{**}Ph_3$	+9.4	-28.3	-19.4			198.4 (Si^*H)		
$(Ph_2TfOSi)_2Si^*ClH$	+9.8	-31.4				204.3 (Si^*H)		
$[Ph(TfO)_2Si]_2Si^*H_3$	-4.9	-100.2				210.5 (Si^*H)		
$(Ph_2TfOSi)_3Si^*Ph_3$	+13.7	-45.4						
$PhHTfOSi-Si^*Ph_2-Si^{**}HPh_2$	+9.7	-44.0	-34.3			218.8 (SiH)		6.5 (SiH)
						193.3 (Si^**H)		5.6 (Si^**H)
$Ph(TfO)_2Si-Si^*Ph_2Si^{**}OTfPh_2$	+3.7	-45.3	+13.9					
$PhTfOSi-Si^*Ph_2-Si^{**}FPh_2$	+2.6	-48.8	+7.5	374.0 (SiF)	28.3 (Si^*F)			
				318.5 (Si^**F)				
$(Ph_2TfOSi)_2Si^*OTf p-Tol$	+5.8	+3.3						
$p-Tol_2TfOSi-Si^*Ph_2-Si^{**}Ph_3$	+18.0	-43.3	-18.5					
$p-TolTfOSi-Si^*Ph_2-Si^{**}Ph_3$	-1.0	-44.6	-19.2	371.5 (SiF)	20.0 (Si^*F)			
$p-TolHTfOSi-Si^*Ph_2-Si^{**}Ph_3$	+10.4	-44.0	-19.9			217.3 (SiH)		6.0 (SiH)
$H_2TfOSi-Si^*Ph_2-Si^{**}Ph_3$	-5.4	-44.1	-20.5			221.1 (SiH)		
$H_2TfOSi-Si^*Ph_2-Si^{**}OTfPh_2$	-10.4	-44.5	+12.0			234.4 (SiH)		
$HCITfOSi-Si^*Ph_2-Si^{**}OTfPh_2$	+1.4	-44.3	+12.0			207.8 (SiH)		
$H_3Si-Si^*Ph_2-Si^{**}OTfPh_2$	-96.2	-43.2	+14.3			197.9 (SiH)	5.6 (Si^*H)	
$H_3Si-Si^*OTfPh-Si^{**}Ph_3$	-95.5	+23.5	-22.0			204.7 (SiH)	6.4 (Si^*H)	
$H_3Si-Si^*OTfPh-Si^{**}OTfPh_2$	-94.6	+14.9	+4.2			210.4 (SiH)	6.9 (Si^*H)	
$H_3Si-Si^*HPh-Si^{**}OTfHPh$	-99.8	-69.9	+11.1			201.7 (SiH)	3.6 (SiH)	
						187.1 (Si^*H)		
						221.4 (Si^**H)		
$(p-Tol_2TfOSi)_2Si^*Ph_2$	+14.6	-44.9						
$(p-TolHTfOSi)_2Si^*Ph_2$	+8.7	-45.3				215.1 (SiH)		
$(p-TolFTfOSi)_2Si^*Ph_2$	+7.9	-49.0		366.5 (SiF)	24.5 (Si^*F)			
$H_2TfOSi-Si^*Ph_2-Si^{**}H_2 p-Tol$	-5.0	-43.1	-61.1			222.6 (SiH)		
						197.0 (Si^**H)		
$H_2TfOSi-Si^*Ph_2-Si^{**}H_3$	-4.9	-42.9	-98.7			222.3 (SiH)		
						200.6 (Si^**H)		

Tabelle 4
 ^{29}Si -NMR Daten der synthetisierten Fluortrisilane ($\delta(\text{Si})$ in ppm gegen TMS, Kopplungskonstanten in Hz)

Verbindung	$\delta(\text{Si})$	$\delta(\text{Si}^{\bullet\bullet})$	$\delta(\text{Si}^{\bullet})$	$\delta(\text{Si}^{\bullet\bullet\bullet})$	$^1J(\text{SiF})$	$^2J(\text{SiF})$	$^3J(\text{SiF})$	$^1J(\text{SiH})$
$\text{Ph}_2\text{FSi-Si}^{\bullet}\text{CIPh-Si}^{\bullet\bullet}\text{Ph}_3$	+2,3	-11,3		-20,4	317,7(SiF)	34,5 (Si $^{\bullet}$ F)		193,3 (Si $^{\bullet}$ H)
$\text{Ph}_2\text{FSi-Si}^{\bullet}\text{ClH-Si}^{\bullet\bullet}\text{Ph}_3$	+5,6	-29,3		-19,0	315,2 (SiF)	35,7 (Si $^{\bullet}$ F)		199,7 (Si $^{\bullet}$ H)
$(\text{Ph}_2\text{FSi})_2\text{Si}^{\bullet}\text{ClH}$	+6,3	-33,9			317,6 (SiF)	36,6 (Si $^{\bullet}$ F)	2,4 (SiF)	198,1 (Si $^{\bullet}$ H)
$(\text{PhF}_2\text{Si})_2\text{Si}^{\bullet}\text{H}_2$	-5,0	-122,3			344,4 (SiF)	33,9 (Si $^{\bullet}$ F)		
$(\text{Ph}_2\text{FSi})_2\text{Si}^{\bullet}\text{Ph}_2$	+9,5	-48,4		-33,0	318,0 (SiF)	26,9 (Si $^{\bullet}$ F)		212,6 (SiH)
$\text{PhHFSi-Si}^{\bullet}\text{Ph}_2\text{-Si}^{\bullet\bullet}\text{HPPh}_2$	+10,1	-45,5			320,0 (SiF)	22,1 (Si $^{\bullet}$ F)		189,6 (Si $^{\bullet\bullet}$ H)
$\text{PhF}_2\text{Si-Si}^{\bullet}\text{Ph}_2\text{-Si}^{\bullet\bullet}\text{FPh}_2$	-8,6	-50,2		+8,8	353,6 (SiF)	28,3 (Si $^{\bullet}$ F)		
$(\text{Ph}_2\text{FSi})_2\text{-Si}^{\bullet}\text{FPh-Tol}$	+3,3	+11,3			318,5(Si $^{\bullet\bullet}$ F)			
					315,6 (SiF)	23,4 (SiF)	3,1 (SiF)	
$p\text{-Tol}_2\text{FSi-Si}^{\bullet}\text{Ph}_2\text{-Si}^{\bullet\bullet}\text{Ph}_3$	+10,9	-44,6		-18,1	330,9 (Si $^{\bullet}$ F)	34,5 (Si $^{\bullet}$ F)		
$p\text{-TolF}_2\text{Si-Si}^{\bullet}\text{Ph}_2\text{-Si}^{\bullet\bullet}\text{Ph}_3$	-7,4	-46,3		-19,1	316,3 (SiF)	27,6 (Si $^{\bullet}$ F)		211,4 (SiH)
$p\text{-TolHFSi-Si}^{\bullet}\text{Ph}_2\text{-Si}^{\bullet\bullet}\text{Ph}_3$	+10,7	-45,8		-19,3	355,2 (SiF)	27,7 (Si $^{\bullet}$ F)		212,8 (SiH)
$\text{H}_2\text{FSi-Si}^{\bullet}\text{Ph}_2\text{-Si}^{\bullet\bullet}\text{Ph}_3$	+1,4	-45,1		-19,9	320,1 (SiF)			215,8 (SiH)
$\text{H}_2\text{FSi-Si}^{\bullet}\text{Ph}_2\text{-Si}^{\bullet\bullet}\text{FPh}_2$	-3,6	-52,0		+5,6	316,8 (SiF)	27,5 (Si $^{\bullet}$ F)	2,6 (SiF)	
					314,6 (SiF)	18,5 (Si $^{\bullet}$ F)		
$\text{H}_2\text{FSi-Si}^{\bullet}\text{Ph}_2\text{-Si}^{\bullet\bullet}\text{CIPh}_2$	-3,7	-47,5		+2,0	318,2(Si $^{\bullet\bullet}$ F)	18,5 (Si $^{\bullet}$ F)		253,6 (SiH)
$\text{H}_2\text{FSi-Si}^{\bullet}\text{HPh-Si}^{\bullet\bullet}\text{FPh}_2$	+1,1	-73,3		+11,5	354,4 (SiF)	21,7 (Si $^{\bullet}$ F)	3,0 (Si $^{\bullet}$ F)	220,0 (SiH)
					312,5 (SiF)	28,6 (Si $^{\bullet}$ F)	3,7 (SiF)	178,7 (Si $^{\bullet}$ H)
$\text{H}_3\text{Si-Si}^{\bullet}\text{FPh-Si}^{\bullet\bullet}\text{FPh}_2$	-100,8	+18,8		+2,7	316,2(Si $^{\bullet\bullet}$ F)	19,7 (Si $^{\bullet}$ F)	3,5 (Si $^{\bullet}$ F)	197,3 (SiH)
					332,8 (Si $^{\bullet}$ F)	20,6 (SiF)		
					316,3 (Si $^{\bullet\bullet}$ F)	35,5 (Si $^{\bullet}$ F)		
$\text{H}_3\text{Si-Si}^{\bullet}\text{HPh-Si}^{\bullet\bullet}\text{FPh}$	-100,2/100,1	-72,5/-72,2		+10,7/+11,0	313,7/312,6(SiF)	25,9 (Si $^{\bullet}$ F)	6,1/5,7 (SiF)	198,3 (SiH)
								188,6 (Si $^{\bullet}$ H)
								213,9 (Si $^{\bullet\bullet}$ H)
$(p\text{-Tol}_2\text{FSi})_2\text{Si}^{\bullet}\text{Ph}_2$	+10,1	-48,8			317,0 (SiF)	27,6 (Si $^{\bullet}$ F)		214,5 (SiH)
$(p\text{-TolHFSi})_2\text{Si}^{\bullet}\text{Ph}_2$	+9,9	-48,8			320,8 (SiF)			
$(p\text{-TolF}_2\text{Si})_2\text{Si}^{\bullet}\text{Ph}_2$	-8,9	-52,8			351,9 (SiF)	30,9 (Si $^{\bullet}$ F)	3,5 (SiF)	
$\text{H}_2\text{FSi-Si}^{\bullet}\text{Ph}_2\text{-Si}^{\bullet\bullet}\text{H}_2p\text{-Tol}$	+0,9	-42,0		-60,2	316,1 (SiF)	27,8 (Si $^{\bullet}$ F)	3,2 (Si $^{\bullet}$ F)	213,6 (SiH)
								194,1 (Si $^{\bullet\bullet}$ H)
$\text{H}_2\text{FSi-Si}^{\bullet}\text{Ph}_2\text{-Si}^{\bullet\bullet}\text{H}_3$	+0,7	-44,0		-95,5	314,7 (SiF)	27,7 (Si $^{\bullet}$ F)	3,7 (Si $^{\bullet}$ F)	215,0 (SiH)
$p\text{-Tol}_2\text{Si-Si}^{\bullet}\text{Ph}_2\text{-Si}^{\bullet\bullet}p\text{-Tol}_3$	-19,1	-42,5						194,8 (Si $^{\bullet\bullet}$ H)

3.29. 1-Fluor-1,2,2,3,3-pentaphenyltrisilan, $FPhHSiSiPh_2SiHPh_2$

8.62 g (15.7 mmol) $(Ph_2HSi)_2SiPh_2$ (erhalten durch Hydrierung von $(FPh_2Si)_2SiPh_2$) werden in 200 mL Toluol gelöst und bei 0°C mit 1.38 mL TfH versetzt. Nach 15 h ist die Reaktion vollständig, sodaß wie oben angegeben mit 0.50 g = 19 mmol) LiF fluoriert werden kann. Nach dem Einengen erhält man die Verbindung in Form eines hochviskosen, farblosen Öles das zu einer glasigen Masse erstarrt.

4. ^{29}Si -NMR Spektren und Infrarotspektren

Die Infrarotspektren der in reiner Form isolierten Fluortrisilane sind in Tabelle 2 ohne weitere Zuordnung zusammengefaßt, über die Spektren der in dieser Arbeit beschriebenen Aryltrisilane $Ar_nSi_3H_{8-n}$ wird in Kürze gemeinsam mit den Synthesen weiterer Aryltrisilane berichtet werden [11]. Da die IR-Spektren oberhalb von 1000 cm^{-1} bis auf die SiH-Valenzschwingungen nur lagekonstante Gruppenschwingungen der Phenyl- und *p*-Tolylreste aufweisen, wurde dieser Bereich (ausgenommen νSiH) aus Tabelle 2 ausgeklammert.

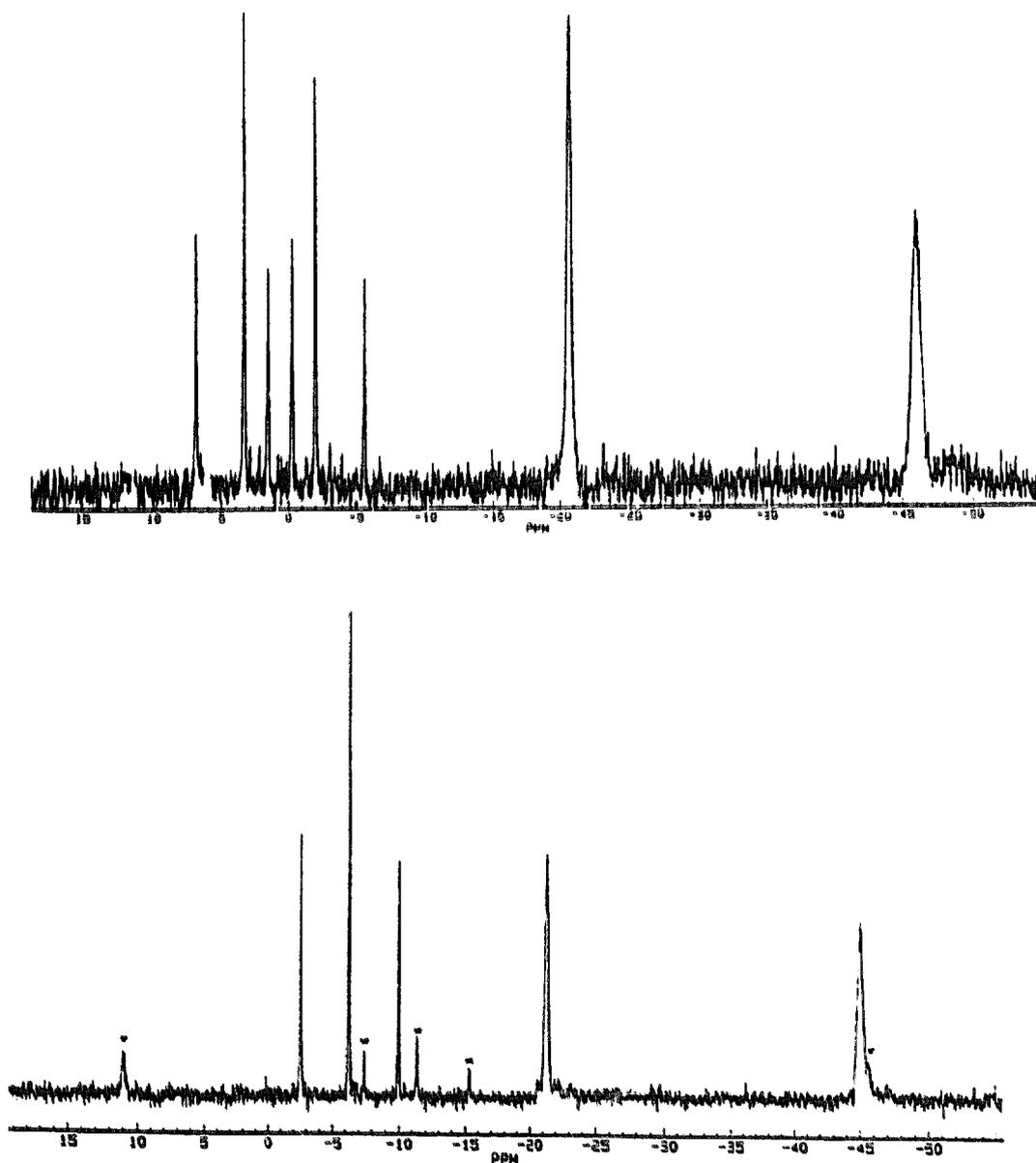


Fig. 1. Gekoppelte ^{29}Si -Kernresonanzspektren von $H_2FSiSiPh_2SiPh_3$ (oben) und $H_2TfSiSiPh_2SiPh_3$ (unten, die mit * gekennzeichneten Linien gehen auf $H_2TfSiSiPh_2SiPh_2Tf$ zurück).

Die Tabelle 3 und 4 fassen die NMR-Parameter (^{29}Si -Verschiebungen und SiH sowie SiF-Kopplungskonstanten) der in dieser Arbeit synthetisierten triflat-substituierten Trisilane (Tabelle 3) sowie der daraus erhaltenen Fluortrisilane (Tabelle 4) zusammen. Durch die wegen der SiF, SiSiF, SiSiSiF, SiH und (teilweise) SiSiH-Kopplungen charakteristische Multiplettstruktur der Signale lassen sich auch die Spektren von Substanzgemischen (z.B. $\text{Ph}_2\text{FSiSiFPhSiH}_3$ und $\text{Ph}_2\text{FSiSiHPhSiH}_2\text{F}$, Sektion 3.9) sicher zuordnen. Aus den protonengekoppelten Spektren konnten in den meisten Fällen $^2\text{SiSiH}$ und $^3\text{SiSiSiH}$ -Kopplungskonstanten nicht entnommen werden, da sie wegen der Signalverbreiterung durch die Arylprotonen nicht aufgelöst werden konnten. Sie sind deshalb in den Tabelle 3 und 4 nicht angegeben. $^3\text{SiSiSiF}$ Kopplungskonstanten waren, sofern groß genug ($> 1.5\text{ Hz}$), aus den entkoppelten Spektren ohne Schwierigkeiten zu entnehmen. Beispielfhaft sind in der Abb. 1 die protonengekoppelten ^{29}Si -Spektren von $\text{H}_2\text{FSiSiPh}_2\text{SiPh}_3$ und $\text{H}_2\text{TfSiSiPh}_2\text{SiPh}_3$ abgebildet, sie sollen für die Verbindungsklasse typische Aufspaltungsmuster illustrieren.

Dank

Die Autoren danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für die Unter-

stützung dieser Arbeit mit Personal- und Sachmittel im Rahmen des Projektes P 9378-CHE.

Literaturverzeichnis

- [1] B.H. Emde, D. Domsch, H. Feger, U. Frick, A. Götz, H.H. Hergott, K. Hofmann, W. Kober, K. Krägeloh, T. Oesterle, W. Steppan, W. West und G. Simchen, *Synthesis*, (1982) 1 sowie C. Tretner, B. Zobel, R. Hummeltenberg und W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.*, 468 (1994) 63 und darin zitierte Arbeiten.
- [2] U. Pöschl, H. Siegl und K. Hassler, *J. Organomet. Chem.*, 506 (1996) 93.
- [3] K. Hassler und M. Pöschl, *J. Organomet. Chem.*, 398 (1990) 225.
- [4] K. Hassler und G. Bauer, *J. Organomet. Chem.*, 460 (1993) 149.
- [5] K. Hassler und U. Katzenbeisser, *J. Organomet. Chem.*, 480 (1994) 173.
- [6] K. Hassler, U. Katzenbeisser und B. Reiter, *J. Organomet. Chem.*, 479 (1994) 193.
- [7] K. Hassler und U. Katzenbeisser, *J. Organomet. Chem.*, 421 (1991) 151.
- [8] K. Hassler, *Monatsh. Chem.*, 119 (1988) 1051.
- [9] H. Gilman, T.C. Wu, H.A. Hartzfeld, G.A. Gute, J.J. Goodman und S.H. Eidt, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 561.
- [10] H. Stüger und P. Lassacher, *J. Organomet. Chem.*, 450 (1994) 193.
- [11] K. Hassler und W. Köll, in Vorbereitung.