

Synthese und Eigenschaften chlorierter und bromierter Aryltrisilane und Aryltetrasilane

Karl Hassler*, Wolfgang Köll

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

Eingegangen 2 Oktober 1996

Abstract

Chlorinated and brominated aryltrisilanes $\text{Cl}_n\text{Si}_3\text{Ar}_{8-n}$ and $\text{Br}_n\text{Si}_3\text{Ar}_{8-n}$ (Ar = phenyl, p-tolyl) as well as tetrasilanes (Ar = phenyl) have been synthesized. In a first step, $\text{Ph}_3\text{SiSiPh}_2\text{SiPh}_3$, $\text{Ph}_3\text{SiSiClPhSiPh}_3$, $p\text{-Tol}_3\text{SiSiPh}_2\text{SiPh}_3$, $\text{Ph}_3\text{SiSi}p\text{-Tol}_2\text{SiPh}_3$, $\text{Cl}_3\text{SiSiCl}_2\text{SiPh}_3$ or $\text{H}(\text{SiPh}_2)_4\text{H}$ have been prepared, and subsequently treated with trifluoromethanesulfonic acid ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$), followed by a nucleophilic substitution of the triflate substituent ($\text{CF}_3\text{O}_2\text{SO}$) with X^- (X = Cl, Br, H). The physical properties of the resulting compounds, which are valuable precursors for the synthesis of aryltrisilanes $\text{H}_n\text{Si}_3\text{Ar}_{8-n}$ and aryltetrasilanes $\text{H}_n\text{Si}_4\text{Ar}_{10-n}$, have been described and their IR and ^{29}Si NMR spectra have been reported.

Keywords: Silicon; Silanes; Aryltrisilanes; Aryltetrasilanes

1. Einleitung

Bereits vor einiger Zeit hatten wir über die Eigenschaften mehrerer chlorierter, bromierter und iodierter Aryltrisilane berichtet [1,2], wobei als genereller Syntheseweg die Umsetzung arylierter Trisilane wie Si_3Ph_8 mit flüssigen Halogenwasserstoffen unter Druck gewählt worden war. Dieser Vorgangsweise haften einige Nachteile an wie z.B. die Handhabung von flüssigem Chlor-, Brom- und Iodwasserstoff oder die Bildung von Gemischen aus Arylhalogentrisilanen mit verschiedenem Substitutionsgrad, die nur schwer aufzutrennen sind. Bei Umsetzungen mit den gasförmigen Halogenwasserstoffen unter gleichzeitiger Aluminiumtrihalogenidkatalyse, die üblicherweise in benzolischer Lösung ausgeführt werden, entfällt zwar die Handhabung von Bombenrohren oder Autoklaven, die Reaktion führt aber im allgemeinen zur Substitution aller Phenylgruppen durch Halogenatome. Der Ersatz von Si_3Ph_8 durch $p\text{-TolPh}_2\text{SiPh}_2\text{SiPh}_2p\text{-Tol}$ ermöglichte es uns zwar, mit HBr selektiv die endständigen $p\text{-Tolyl}$ gruppen gegen Bromatome auszu-

tauschen [3], jedoch erwies sich die Reaktion als nicht immer zuverlässig reproduzierbar.

Die Einführung der Triflatmethode kann einem Quantensprung in den Bemühungen zur selektiven Funktionalisierung von Oligosilanen gleichgesetzt werden, erlaubt sie es doch, Organosubstituenten abgestufter Reaktivitäten nacheinander selektiv gegen den Triflatrest ($\text{CF}_3\text{O}_2\text{SO} = \text{Tf}$) zu tauschen und diesen wiederum nucleophil gegen Halogen- oder Wasserstoffatome zu substituieren. Die dabei in Abhängigkeit vom organischen Substituenten erzielbaren Selektivitäten sind erstaunlich und erlauben es, ansonsten nicht oder nur unter größten Mühen zugängliche Siliziumverbindungen in relativ einfacher Weise zu synthetisieren. Wegen der Fülle der in den letzten Jahren mit dieser Methode dargestellten Verbindungen kann hier nur auf die entsprechende Literatur [4–6] verwiesen werden.

Si-halogenierte Arylloigosilane stellen z.Z. die einzigen Edukte dar, die sich in selektiver Weise in halogenierte Oligosilane $\text{Si}_n\text{H}_m\text{X}_p$ mit X = Cl, Br und I transformieren lassen. Man geht dabei so vor, daß das entsprechende halogenierte Arylsilan zuerst mit LiAlH_4 zu $\text{Si}_n\text{H}_m\text{Ar}_p$ reduziert und dann mit den flüssigen Halogenwasserstoffen HX zum gewünschten Halogensilan umgesetzt wird. Bei richtiger Wahl der Reaktionsbe-

* Corresponding author.

dingungen erhält man auf diese Weise nur geängstigt durch Nebenprodukte verunreinigte Silane. Gegenüber der direkten Halogenierung von Silanen $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ bietet diese Vorgangsweise eine Reihe von Vorteilen, u.a. den der deutlich erhöhten Sicherheit.

Durch die Einführung der 'Triflatmethode' ist die gezielte Synthese von arylierten Disilanen, Trisilanen oder Cyclosilanen mit einem vorgegebenen Substitutionsmuster möglich geworden. In Kombination mit auf klassischen Wegen dargestellten neuen Edukten ist, zumindest für Disilane oder Trisilane, jedes gewünschte Zielmolekül $\text{Si}_2\text{H}_n\text{X}_{6-n}$ und $\text{Si}_3\text{H}_n\text{X}_{8-n}$ zugänglich.

Wir berichten in dieser Arbeit über einige neue chlorierte und bromierte Aryltrisilane und Aryltetrasilane, die als Vorstufen für Halogentri- und tetrasilane dienen können.

2. Synthesen

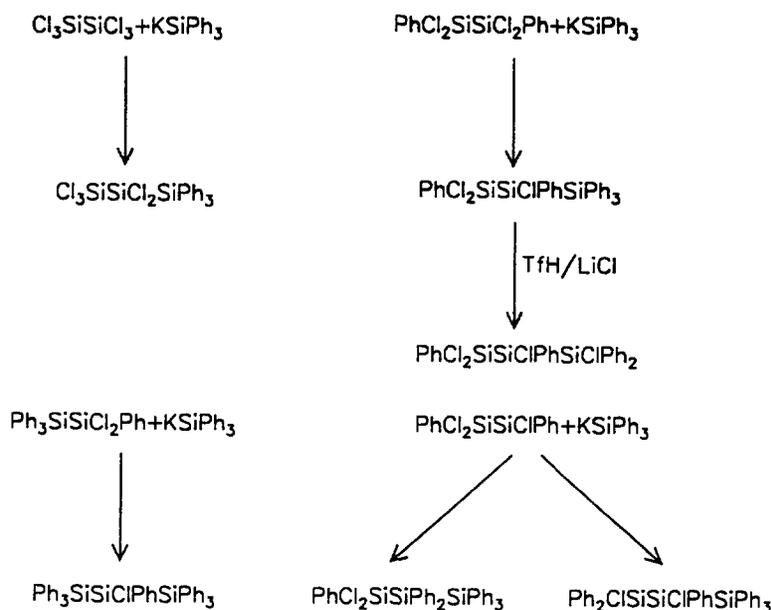
Die in dieser Arbeit beschriebenen Synthesen sind in den Reaktionsschemata 1, 2 und 3 zusammengefaßt. Durch Reaktion von chlorierten Disilanen (Schema 1) mit KSiPh_3 gelingt es, 'asymmetrische' Trisilane wie $\text{PhCl}_2\text{SiSiClPhSiPh}_3$, $\text{PhCl}_2\text{SiSiPh}_2\text{SiPh}_3$, $\text{Ph}_2\text{ClSiSiClPhSiPh}_3$, aber auch $\text{Cl}_3\text{SiSiCl}_2\text{SiPh}_3$ darzustellen. Die Reaktionsbedingungen bei Umsetzungen mit Hexachlordisilan und Arylchloriddisilanen sind allerdings so zu wählen, daß auch die letzten Reste etherischer Lösungsmittel vor der Umsetzung entfernt werden müssen, um die quantitative Bildung von Siloxanen

oder SiOC -Verbindungen zu vermeiden. Die auf diese Weise erhaltenen, endständig SiPh_3 substituierten Trisilane können in weiteren Schritten den Reaktionsfolgen $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H/LiX}$ oder $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H/LiAlH}_4$ unterworfen werden, womit weitere asymmetrisch substituierte Aryltrisilane erhalten werden können. Eine zweite Synthesestrategie macht sich die unterschiedliche Reaktivität von Phenyl- und p-Tolylgruppen zunutze. Stets werden p-Tolylgruppen vor Phenylgruppen durch den Triflatrest ersetzt und es gelingt auf diese Weise, endständige p-Tolylgruppen quantitativ abzuspalten und gegen H oder Cl zu ersetzen. Aber auch mittelständige Si-Atome, z.B. von $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{Si}(\text{p-Tol})_2$ können aktiviert werden. Schema 2 faßt diese Ergebnisse zusammen.

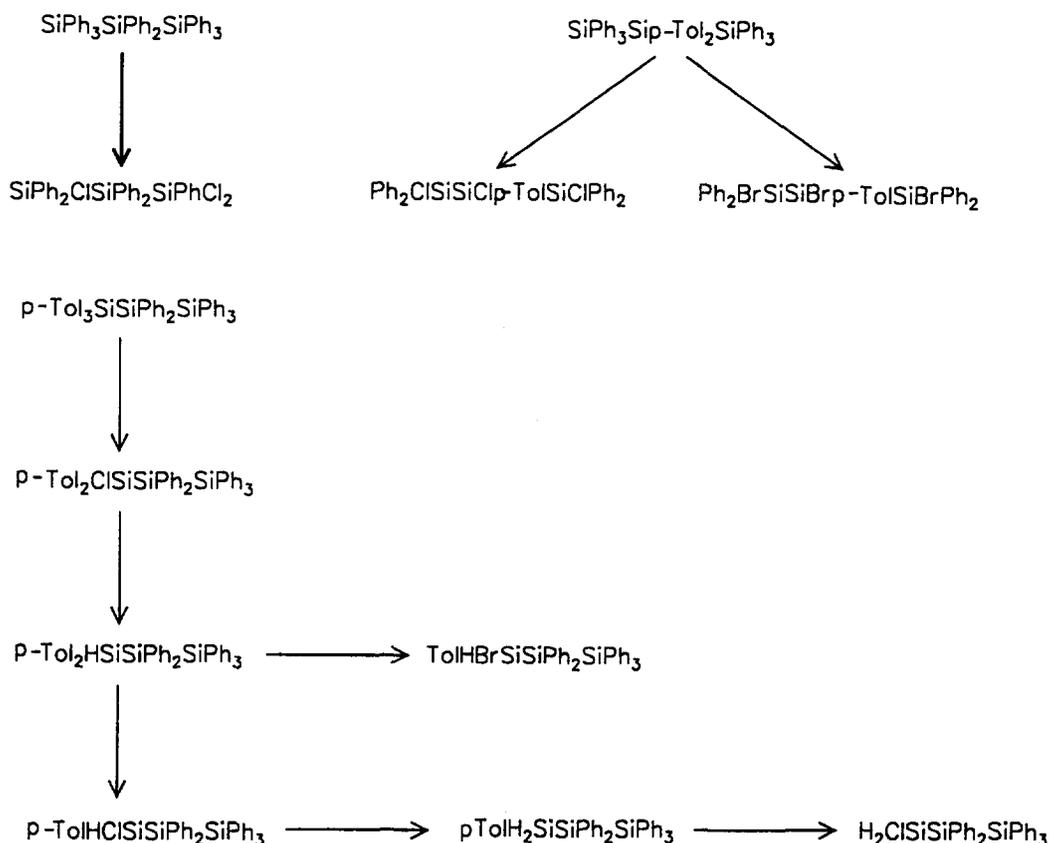
Die Reaktionssequenz $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H/LiX}$ kann auch auf arylierte Tetrasilane übertragen werden, wie dies am Beispiel von 1,1,2,2,3,3,4,4-Oktaphenyltetrasilan in Schema 3 gezeigt ist. Oktaphenyl-n-tetrasilan wurde als Nebenprodukt bei der Umsetzung eines Gemisches von $\text{Ph}_2\text{SiHCl/Ph}_2\text{SiHBr}$ mit Magnesium erhalten, es ist auf diesem Wege leichter zugänglich als über die Spaltung von Octaphenylcyclotetrasilan mit Cl_2 und anschließende Hydrierung.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die in dieser Arbeit beschriebenen Silane wiederum triflatiert und halogeniert werden können. Auf diese Weise sind weitere Derivate bequem zugänglich. Durch Kombination der in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionen

- Einführung von SiPh_3 -Gruppen in halogenierte Aryllogosilane
- Aktivierung einzelner Si-Atome durch Einführen von p-Tolylgruppen



Schema 1. Mit KSiPh_3 synthetisierte chlorierte Aryltrisilane.



Schema 2. Durch Triflatisierung und anschließende Umsetzung mit LiCl bzw. LiBr synthetisierte chlorierte und bromierte Aryltrisilane.

– Triflatisierung
 – Nucleophile Substitution des Triflatrestes mit X^- ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) oder H^- läßt sich für nahezu jedes gewünschte Oligosilan $\text{Ar}_n\text{Si}_m\text{X}_{2m+2-n}$ eine Synthese entwerfen. Der über mehrere SiSi-Bindungen hinweg wirksame dirigistische Effekt der Triflatgruppe ist dafür

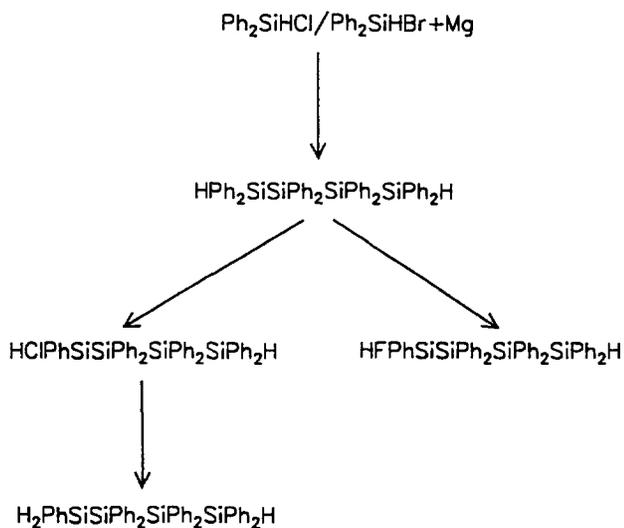
aber Voraussetzung. Die Auslotung seiner maximalen Reichweite bleibt zukünftigen Untersuchungen überlassen. Die hier beschriebenen Reaktionen mit Tetrasilanen stellen nur einen ersten Schritt in diese Richtung dar.

3. Experimenteller Teil

Die beschriebenen Chlor- und Bromtrisilane sind empfindlich gegen Feuchtigkeit, sodaß sämtliche Operationen unter Inertgas (N_2) ausgeführt werden müssen. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden über Na/K getrocknet und unmittelbar vor ihrer Verwendung unter N_2 destilliert. Trifluormethansulfonsäure der Fa. Merck-Schuchardt wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Ergebnisse der Elementaranalysen für alle beschriebenen Verbindungen sind zusammen mit den jeweiligen Ausbeuten und den angewendeten Reinigungsmethoden in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die Infrarotspektren (Tabelle 2) im Bereich von 3500 bis 250 cm^{-1} wurden als Nujolverreibungen gemessen. Da sich oberhalb von 1000 cm^{-1} nur lagekonstante Schwingungen der Arylgruppen finden, ist lediglich der langwellige Bereich angegeben.

Zur Aufnahme von Kernresonanzspektren wurden



Schema 3. In dieser Arbeit synthetisierte Aryltetrasilane.

die Silane in C_6D_6 gelöst. Stets wurde die INEPT-Pulsfolge verwendet, weil damit auch verdünnte Lösungen von schwerer löslichen Silanen bzw. der als Zwischenprodukte dienenden triflatsubstituierten Silane vermessen werden konnten.

3.1. 1,1,1,2,2-Pentachlortriphenyltrisilan, $SiCl_3SiCl_2SiPh_3$

9.80 g (18.9 mmol) Hexaphenyldisilan werden in 250 mL Diethylether suspendiert, mit 2.5 mL K/Na-Legierung (3:1, 45 mmol) versetzt und während 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension verfärbt sich dabei nach dunkelbraun. Überschüssige Na/K-Legierung wird sodann mit Quecksilber amalgamiert. Nach dem Abtrennen des Amalgams wird der Ether bis zur Trockene abgezogen und der braune Rückstand mit 100 mL Toluol aufgenommen. Die so erhaltene Suspension tropft man bei $-40^\circ C$ innerhalb von zwei Stunden zu 15.3 g (56.9 mmol) Si_2Cl_6 , gelöst in 150 mL Toluol. Anschließend rührt man noch 20 h bei Raumtemperatur, erhitzt kurz zum Rückfluß und filtriert heiß über eine Umkehrfritte. Vom klaren Filtrat wird das Lösungsmittel abgezogen. Es verbleibt ein gelbliches Öl, das langsam zu kristallisieren beginnt. Zur weiteren Reini-

gung wird aus einem Gemisch von Heptan/Toluol (10:1) umkristallisiert. Man erhält 14.42 g (77%) $Cl_3SiSiCl_2SiPh_3$ in Form farbloser Kristalle. Fp. $99-102^\circ C$.

3.2. 1,1,2-Trichlorpentaphenyltrisilan, $PhCl_2SiSiClPh-SiPh_3$

7.51 g (14.5 mmol) Hexaphenyldisilan werden wie oben beschrieben mit 1.65 mL K/Na-Legierung zu Triphenylsilylkalium umgesetzt. Wiederum wird nach beendeter Reaktion der Ether vollständig entfernt und durch Toluol ersetzt. Die erhaltene tiefbraune Suspension tropft man bei $-70^\circ C$ langsam zu einer Lösung von 10.19 g (28.9 mmol) $PhCl_2SiSiCl_2Ph$ (dargestellt aus Si_2Ph_6 und $CF_3SO_3H/LiCl$ [7]) in 200 mL Toluol. Man rührt noch einige Zeit bei Raumtemperatur, erhitzt sodann zum Sieden und filtriert heiß von den entstandenen Salzen. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel i.V. entfernt und man erhält ein schwach gelblich gefärbtes, hochviskoses Öl, das auch nach längerem Stehen keine Neigung zur Kristallisation zeigt. 1,1,2-Trichlorpentaphenyltrisilan läßt sich aus gängigen Lösungsmitteln nicht umkristallisieren, fällt aber bei der beschriebenen Reaktionführung analysenrein an.

Tabelle 1

Elementaranalysen (gef.ber.) in % und Ausbeuten der in dieser Arbeit synthetisierten Chlor- und Bromtrisilane und -tetrasilane

Verbindung	C	H	Reinigung	Ausb. (%)
$Cl_3Si-SiCl_2-SiPh_3$ $Si_3C_{18}H_{15}Cl_5$	43,71(43,87)	3,10(3,07)	Umkr. aus Hept./Tol. 10:1; mp. $99-102^\circ C$	77
$PhCl_2Si-SiClPh-SiPh_3$ $Si_3C_{30}H_{25}Cl_3$	62,48(62,54)	4,19(4,37)	zähfl. Öl	96
$PhCl_2Si-SiClPh-SiClPh_2$ $Si_3C_{24}H_{20}Cl_4$	53,53(53,93)	3,73(3,77)	leicht gelbl., klares Öl	96
$Ph_3Si-SiClPh-SiPh_3$ $Si_3C_{42}H_{35}Cl$	76,42(76,50)	5,38(5,35)	mp. $226-228^\circ C$	67
$PhCl_2Si-SiPh_2-SiPh_3$ $Si_3C_{36}H_{30}Cl_2$	69,83(69,99)	4,72(4,89)	Umkr. aus Toluol	25
$PhCl_2Si-SiPh_2-SiClPh_2$ $Si_3C_{30}H_{25}Cl_3$	62,21(62,54)	4,38(4,37)	zäher Rückstand Umkr. aus Tol./Hept.	95
$Ph_2ClSi-SiClp-Tol-SiClPh_2$ $Si_3C_{31}H_{27}Cl_3$	62,98(63,09)	4,62(4,61)	1:3; mp. $80-82^\circ C$ Umkr. aus Hept./Tol.	93
$Ph_2BrSi-SiBrp-Tol-SiBrPh_2$ $Si_3C_{31}H_{27}Br_3$	51,28(51,46)	3,62(3,76)	15:1; mp. $90-91^\circ C$ Umkr. aus Toluol	74
$p-Tol_2ClSi-SiPh_2-SiPh_3$ $Si_3C_{44}H_{39}Cl$	76,67(76,87)	5,68(5,72)	mp. $215-218^\circ C$ Umkr. aus Toluol	95
$p-TolHBrSi-SiPh_2-SiPh_3$ $Si_3C_{37}H_{33}Br$	69,09(69,24)	5,16(5,18)	mp. $136-138^\circ C$ Umkr. aus Toluol	93
$p-TolHClSi-SiPh_2-SiPh_3$ $Si_3C_{37}H_{33}Cl$	74,32(74,39)	5,56(5,57)	mp. $129-130^\circ C$ Umkr. aus Toluol	96
$H_2ClSi-SiPh_2-SiPh_3$ $Si_3C_{30}H_{27}Cl$	70,81(71,03)	5,26(5,36)	mp. $117-119^\circ C$ Umkr. aus Tol./Hept.	96
$PhHClSi-SiPh_2-SiPh_2-H$ $Si_4C_{42}H_{37}Cl$	72,99(73,16)	5,42(5,41)	1:2, mp. $137-138^\circ C$ Umkr. aus Tol./Hept.	88
$PhHFSi-SiPh_2-SiPh_2-H$ $Si_4C_{42}H_{37}F$	75,12(74,94)	5,65(5,54)	1:1, mp. $140^\circ C$	82

3.3. 1,1,2,3-Tetrachlortetraphenyltrisilan, $\text{PhCl}_2\text{SiSiClPhSiClPh}_2$

6.84 g (11.9 mmol) $\text{PhCl}_2\text{SiSiClPhSiPh}_3$ werden in 200 mL Toluol vorgelegt und bei 0 °C langsam mit 1.10 mL (12.5 mmol) Trifluormethansulfonsäure versetzt. Man rührt zur Vervollständigung der Reaktion noch weitere 15 h bei Raumtemperatur, fügt 200 mL Diethylether sowie 0.6 g (14 mmol) LiCl hinzu und rührt für weitere drei Stunden, wobei gleichzeitig zum Rückfluß erhitzt wird. Anschließend wird der Diethylether vollständig abdestilliert und von den Salzen filtriert. Nach dem Abziehen des Toluol erhält man wiederum ein schwach gelblich gefärbtes, viskoses Öl, das auch nach längerem Stehen nicht kristallisiert.

3.4. 2-Chlorheptaphenyltrisilan, $\text{Ph}_3\text{SiSiClPhSiPh}_3$

7.69 g (14.8 mmol) Si_2Ph_6 werden wie unter 3.1 angegeben zu Triphenylsilylkalium umgesetzt und die erhaltene Suspension bei –60 °C zu einer Lösung von 12.90 g (29.62 mmol) $\text{Cl}_2\text{PhSiSiPh}_3$ in 400 mL Toluol langsam zugetropft. Man rührt noch 72 h bei Raumtemperatur, erhitzt für einige Stunden zum Rückfluß und

filtriert anschließend in der Siedehitze. Beim Einengen des Filtrates fällt 2-Chlorheptaphenyltrisilan bereits in feinkristalliner Form aus, es wird durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Toluol gereinigt.

3.5. 1,1-Dichlorhexaphenyltrisilan, $\text{PhCl}_2\text{SiSiPh}_2\text{SiPh}_3$, und 1,2-Dichlorhexaphenyltrisilan, $\text{Ph}_2\text{ClSiSiClPhSiPh}_3$

5.82 g (11.2 mmol) Si_2Ph_6 werden wie beschrieben mit 1.5 mL (27 mmol) K/Na-Legierung umgesetzt und der Ether anschließend wiederum durch Toluol ersetzt. Die so erhaltene Suspension von Ph_3SiK wird bei –50 °C zu einer Lösung von 8.83 g (22.4 mmol) $\text{Cl}_2\text{PhSiSiClPh}_2$ (aus Si_2Ph_6 und $3\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H/LiCl}$ [7]) in 100 mL Toluol zugetropft. Man rührt noch 20 h bei Raumtemperatur, erhitzt kurz zum Rückfluß und filtriert heiß. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein zähes, gelbliches Öl, das zu 60% aus $\text{PhCl}_2\text{SiSiPh}_2\text{SiPh}_3$ und zu 40% aus $\text{Ph}_2\text{ClSiSiClPhSiPh}_3$ besteht. Löst man das Öl in der Hitze in wenig Toluol, so fällt bevorzugt 1,1-Dichlorhexaphenyltrisilan aus, das durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Toluol gereinigt wird.

Tabelle 2

Infrarotspektren ($< 1000\text{ cm}^{-1}$) der in dieser Arbeit synthetisierten Chlor- und Bromtrisilane und -tetrasilane

$\text{Cl}_3\text{Si-SiCl}_2\text{-SiPh}_3$	997m, 974vw, 855vw, 739vs, 710vs, 696vs, 678w, 618w, 600sh, 588vs, 573vs, 547s, 515sh, 505sh, 490s, 477vs, 458sh, 440sh, 430m, 400vw, 363m, 285vw, 280w, 271 mw
$\text{PhCl}_2\text{Si-SiClPh-SiPh}_3$	997w, 972vw, 917vw, 852w, 804mw, 735vs, 727vs, 703s, 694vs, 677w, 667vw, 619w, 570sh, 563s(b), 537w, 505m, 495s, 480m, 464s, 430mw, 383m, 357vw, 334m, 325sh, 277w
$\text{PhCl}_2\text{Si-SiClPh-SiClPh}_2$	997w, 916vw, 849w(b), 736s, 715w, 704m, 694vs, 677sh, 619w, 568s(b), 530s, 509m, 494w, 464s, 440sh, 385m, 357vw, 335m
$\text{Ph}_3\text{Si-SiClPh-SiPh}_3$	997mw, 974w, 936vw, 918w, 853w, 804w, 736vs, 722s, 703sh, 696vs, 677m, 619mw, 580w, 553s, 543m, 512m, 490s, 483vs, 467s, 453m, 442m, 437m, 428mw, 375m, 360sh, 320m, 285w
$\text{PhCl}_2\text{Si-SiPh}_2\text{-SiPh}_3$	997m, 974vw, 920vw, 858w, 850vw, 736vs, 693vs(b), 677m, 619mw, 568s, 545vs, 484s, 475s, 464s, 441m, 431m, 382m, 332m, 280mw, 263mw
$\text{PhCl}_2\text{Si-SiPh}_2\text{-SiClPh}_2$	997mw, 918vw, 850w, 735vs, 694vs, 619w, 561vs(b), 521s, 492m, 472sh, 466vs, 440sh, 381m, 342m
$\text{Ph}_2\text{ClSi-SiClp-Tol-SiClPh}_2$	996mw, 974w, 925vw, 917w, 854w, 843vw, 801s, 735vs, 720w, 709s, 694vs, 679sh, 665vw, 628m, 619w, 566m, 560m, 529vs, 487vs, 471m, 461s, 445w, 435m, 393vw, 373m, 353mw, 333s, 286vw, 276w
$\text{Ph}_2\text{BrSi-SiBrp-Tol-SiBrPh}_2$	996m, 973vw, 968vw, 924w, 917w, 874w(b), 853mw, 842w, 819vw, 801vs, 736vs(b), 719w, 709vs, 693vs, 680sh, 668sh, 638vw, 625m, 619mw, 557s, 529s, 504s, 488vs(b), 480sh, 469s, 456s, 439s, 421s, 395w, 367s, 358w, 344s, 322vs, 301w, 288vw, 278m
p-Tol ₂ ClSi-SiPh ₂ -SiPh ₃	996mw, 971vw, 860w, 849w, 805sh, 800s, 742vs, 734vs, 701vs, 694vs, 676mw, 642m, 633m, 617m, 600vw, 554s, 546s, 505s, 490s, 482s, 473vs, 453m, 427w, 416m, 390vw, 378m, 356w, 334s, 300vw, 287w
p-TolHBrSi-SiPh ₂ -SiPh ₃	2134m, 997mw, 972vw, 916w(b), 850sh, 843s(b), 801s, 767m, 735vs, 705vs, 697vs, 677w, 638sh, 633m, 618w, 552s, 538m, 490vs, 483vs, 475vs, 465sh, 453sh, 440m, 381m, 335s, 251m
p-TolHClSi-SiPh ₂ -SiPh ₃	2130m, 2120mw, 996mw, 982vw, 973w, 917vw, 890w(b), 854mw(b), 812m, 803w, 775vw, 769s, 756vs, 743s, 734vs, 723sh, 696vs, 675mw, 668w, 623m, 553w, 538s, 517vw, 495sh, 485vs, 470s, 459m, 437w, 419mw, 383w, 359m, 342s, 313w
$\text{H}_2\text{ClSi-SiPh}_2\text{-SiPh}_3$	2155m, 2139m, 997mw, 973w, 926s(b), 866w, 858vw, 830w, 807vs, 740sh, 734s, 697vs, 677m, 670sh, 618w, 564mw, 539m, 484vs, 470m, 458sh, 439w, 420w, 415mw, 390vw, 361s
$\text{HClPhSi(SiPh}_2)_3\text{H}$	2127m, 2118m, 997mw, 914vw, 848w, 787s, 759s, 732vs, 725s, 696vs, 683sh, 619vw, 530mw(b), 515w, 492m, 471s(b), 453sh, 445sh, 420w, 385mw, 352vw, 348mw(b), 301w
$\text{HFPhSi(SiPh}_2)_3\text{H}$	2143m, 2124s, 997mw, 974vw, 914vw, 857mw, 851mw, 837vs, 802s, 788vs, 762s, 733s, 726vs, 696vs, 681sh, 618w, 558vw, 509mw, 469vs, 458m, 450m, 442mw, 421mw, 401w, 381mw, 344m, 317vw, 301m, 288m, 271vw
$\text{H}_2\text{PhSi(SiPh}_2)_3\text{H}$	2119s(b), 997mw, 985vw, 969w, 915s(b), 862w, 850w, 791vs(b), 757s, 734vs, 721vs, 696vs, 680sh, 619vw, 502m, 472s, 450sh, 421w, 384mw, 355w, 345mw, 313mw

3.6. *1,1,3-Trichlorpentaphenyltrisilan, PhCl₂SiSiPh₂SiClPh₂*

13.35 g (21.61 mmol) 1,3-Dichlorhexaphenyltrisilan (dargestellt aus Si₃Ph₈ und CF₃SO₃H/LiCl [7]) werden in 250 mL Toluol gelöst und bei 0 °C langsam mit 2.00 mL (22.8 mmol) CF₃SO₃H versetzt. Nach drei Stunden fügt man 100 mL Diethylether sowie 1.02 g (24.1 mmol) LiCl zu und rührt weitere drei Stunden bei Raumtemperatur. Anschließend destilliert man den Ether vollständig ab, filtriert und entfernt das restliche Lösungsmittel i.V. Es verbleibt ein klarer, honigzäher Rückstand der keinerlei Neigung zur Kristallisation zeigt, aber spektroskopisch reines Trichlorpentaphenyltrisilan darstellt.

1,1,3-Trichlorpentaphenyltrisilan kann auch in einem Schritt aus Oktaphenyltrisilan mit drei Äquivalenten Trifluormethansulfonsäure und LiCl erhalten werden.

3.7. *1,1,1-Trichlorpentaphenyltrisilan, Cl₃SiSiPh₂SiPh₃, und 1,2,2-Trichlorpentaphenyltrisilan, Ph₂ClSiSiCl₂SiPh₃*

3.85 g (7.42 mmol) Hexaphenylidisilan werden mit 1.0 mL K/Na-Legierung umgesetzt und die erhaltene Suspension von Ph₃SiK bei –50 °C zu einer Lösung von 5.23 g (14.8 mmol) Cl₃SiSiClPh₂ (dargestellt aus Cl₃SiSiPh₃ mit CF₃SO₃H/LiCl [7]) in 100 mL Toluol langsam zugetropft. Nach dem Aufarbeiten analog zu 3.6 verbleibt ein honigzäher Rückstand, der zu 60% aus Cl₃SiSiPh₂SiPh₃ und zu 40% aus Ph₂ClSiSiCl₂SiPh₃ besteht. Eine Trennung durch fraktionierte Kristallisation gelang uns nicht.

3.8. *1,2,3-Trichlortetraphenyl-2-p-tolyltrisilan, Ph₂ClSiSiClp-TolSiClPh₂*

8.40 g (11.5 mmol) (Ph₃Si)₂Sip-Tol₂ [8] werden in 150 mL Toluol gelöst und bei –30 °C tropfenweise mit 3.18 mL (36.2 mmol) CF₃SO₃H versetzt. Nach 15-stündigem Rühren bei Raumtemperatur gibt man 50 mL Diethylether und 1.6 g (38 mmol) LiCl zu und erhitzt für fünf Stunden zum Rückfluß. Anschließend destilliert man den Ether vollständig ab und filtriert heiß von den Salzen. Nach dem Abziehen des Toluols verbleibt ein farbloses, hochviskoses Öl, das aus Toluol/Heptan (1:3) umkristallisiert wird.

3.9. *1,2,3-Tribromtetraphenyl-2-p-tolyltrisilan, Ph₂BrSiSiBrp-TolSiBrPh₂*

9.03 g (12.4 mmol) (Ph₃Si)₂Sip-Tol₂ werden wie unter 3.8 angegeben mit 3.42 mL (39.0 mmol) Trifluormethansulfonsäure versetzt und danach mit LiBr umgesetzt. Wiederum erhält man nach dem Abziehen des

Toluols vorerst ein viskoses Öl, das aus Heptan/Toluol (15:1) umkristallisiert werden kann.

3.10. *1-Chlorpentaphenyl-1,1-di(p-tolyl)trisilan, (p-Tol)₂ClSiSiPh₂SiPh₃*

24.38 g (32.80 mmol) p-Tol₃SiSiPh₂SiPh₃ [9], gelöst in 300 mL Toluol, werden bei 0 °C mit 3.02 mL (34.4 mmol) CF₃SO₃H versetzt und anschließend 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Man fügt 200 mL Diethylether sowie 1.5 g (35.4 mmol) LiCl zu und erhitzt das Reaktionsgemisch für fünf Stunden zum Rückfluß. Anschließend wird der Ether vollständig abdestilliert, filtriert, und das Filtrat eingengt. Dabei fällt die gewünschte Verbindung in Form farbloser Kristalle aus, die zur weiteren Reinigung nochmals aus Toluol umkristallisiert werden.

3.11. *1,1,1,2,2-Pentaphenyl-3,3-di(p-tolyl)trisilan, (p-Tol)₂HSiSiPh₂SiPh₃*

21.47 g (31.23 mmol) (p-Tol)₂ClSiSiPh₂SiPh₃, gelöst in einem Gemisch aus 150 mL Diethylether und 100 mL Toluol, werden mit 7.5 mL einer 2.1 M Lösung von LiAlH₄ in Diethylether tropfenweise versetzt und 48 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird das Reaktionsgemisch vorsichtig unter Eiskühlung in 100 mL 1 N H₂SO₄ eingetropft und die etherische Phase im Scheidetrichter abgetrennt. Der nach dem Entfernen des Ethers verbleibende farblose Rückstand wird anschließend aus Toluol umkristallisiert. Man erhält 19.18 g (94% d.Th.) (p-Tol)₂HSiSiPh₂SiPh₃, Fp. 172 °C.

Elementaranalyse C₄₄H₄₀Si₃, ber./gef.: C, 80.92/80.90; H, 6.17/6.20%.

IR (bis auf νSiH < 1000 cm⁻¹, Nujolverreibung): 2084m, 997mw, 969vw, 860vw, 849w, 821w, 812m, 803sh, 798m, 771s, 748vs, 743s, 736vs, 725sh, 699vs(b), 677w, 644vw, 632vw, 627w, 616vw, 609vw, 549m, 549sh, 494sh, 490vs, 484vs, 473vs, 462m, 442vw, 432vw, 422mw, 398m, 385vw, 361m, 357m, 338m, 326mw, 288vw, 279w.

3.12. *1-Brom-2,2,3,3,3-pentaphenyl-1-p-tolyltrisilan, (p-Tol)HBrSiSiPh₂SiPh₃*

15.19 g (23.26 mmol) (p-Tol)₂HSiSiPh₂SiPh₃ werden in 200 mL Toluol gelöst und bei 0 °C tropfenweise mit 2.15 mL (24.5 mmol) Trifluormethansulfonsäure versetzt. Man rührt noch drei Stunden bei Raumtemperatur, fügt 100 mL Diethylether sowie 2.5 g LiBr hinzu und setzt das Rühren für weitere 15 h fort. Danach wird der Ether abdestilliert, die Lösung von den Salzen befreit und das Filtrat auf etwa 15 ml eingengt. Beim Erkalten fällt die gewünschte Verbindung in Form farbloser Kristalle aus, sie kann durch nochmaliges Kristallisieren aus Toluol gereinigt werden.

3.13. 1-Chlor-2,2,3,3,3-pentaphenyl-1-p-tolyltrisilan,
(p-Tol)HClSiSiPh₂SiPh₃

18.70 g (28.63 mmol) (p-Tol)₂HSiSiPh₂SiPh₃ werden wie unter 3.12 angegeben mit 2.64 mL (30.1 mmol) CF₃SO₃H versetzt und die gebildete Triflatverbindung mit LiCl umgesetzt (1.4 g, 33.0 mmol). Der nach dem Abziehen des Toluols verbleibende Rückstand wird zur weiteren Reinigung nochmals aus Toluol umkristallisiert.

3.14. 1,1,1,2,2-pentaphenyl-3-p-tolyltrisilan,
p-TolH₂SiSiPh₂SiPh₃

13.13 g (21.98 mmol) p-TolHClSiSiPh₂SiPh₃ werden unter den in 3.11 genannten Bedingungen mit 5.3 mL einer 2.1 M Lösung von LiAlH₄ in Diethylether umgesetzt und das Reaktionsgemisch in identischer Weise aufgearbeitet. Das Rohprodukt wird aus Toluol/Heptan (1:1) umkristallisiert, Fp. 136–138 °C.

Elementaranalyse C₃₇H₃₄Si₃, ber./gef.: C, 78.94/78.74; H, 6.09/6.20%.

IR (bis auf νSiH < 1000 cm⁻¹, Nujolverreibung): 2140m, 2134m, 2117s, 996m, 970w, 915m, 908s, 868w, 853vw, 848vw, 843vw, 818s, 805sh, 792m, 778vs, 725sh, 699vs(b), 677vw, 618w, 549m, 507m, 490m, 483vs, 468s, 447w, 438vw, 430vw, 412m, 373w, 342s, 311w, 280w.

3.15. 1-Chlor-2,2,3,3,3-pentaphenyltrisilan,
ClH₂SiSiPh₂SiPh₃

6.10 g (10.8 mmol) p-TolH₂SiSiPh₂SiPh₃ werden in 150 mL Toluol gelöst und bei -25 °C langsam mit 1.00 mL (11.4 mmol) Trifluormethansulfonsäure versetzt. Man rührt noch drei Stunden bei Raumtemperatur, fügt 100 mL Diethylether sowie 0.5 g (12 mmol) LiCl hinzu und rührt für weitere 8 h. Danach wird der Ether destillativ entfernt, filtriert, und der nach dem Abziehen des Toluols verbleibende Rückstand aus Toluol umkristallisiert.

Auf vollständig analogem Wege kann auch 1-Iod-2,2,3,3,3-pentaphenyltrisilan, IH₂SiSiPh₂SiPh₃, erhalten werden, dessen Eigenschaften hier ebenfalls angegeben werden sollen.

Elementaranalyse C₃₀H₂₇ISi₃, ber./gef.: C, 60.18/59.97; H, 4.55/4.65%.

²⁹Si-NMR (ppm gegen TMS): -74.5 (SiH₂I); -46.1 (SiPh₂); -21.3 (SiPh₃); ¹J(SiH) = 214.4 Hz.

3.16. 1,1,2,2,3,3,4,4-Oktaphenyltetrasilan,
HPh₂SiSiPh₂SiPh₂SiPh₂H

Bei der Synthese von Ph₂HSiSiHPh₂ aus Ph₂SiHCl mit Magnesium [10] bildet sich in Ausbeuten von etwa 7-10% auch HPh₂SiSiPh₂SiPh₂SiPh₂H, das leicht isoliert werden kann. Dazu werden 342 g (1.51 mol) Ph₂SiHCl (das stets einen Anteil von bis zu 20%

Tabelle 3

²⁹Si-NMR-Verschiebungen aller bekannten Arylchlor- und Arylbromtrisilane Si₃X_nAr_{8-n} (X = Cl, Br; n = 1–7; Ar = Ph, p-Tol; δ in ppm gegen TMS)

Si ₃ Cl _n Ar _{8-n}	Formel	δ(Si)	δ(Si*)	δ(Si**)
Si ₃ ClAr ₇	Ph ₃ Si-Si*ClPh-SiPh ₃	-20,3	-6,2	
	Tol ₂ ClSi-Si*Ph ₂ -S**Ph ₃	+3,8	-42,4	-19,1
Si ₃ Cl ₂ Ar ₆	Ph ₂ ClSi-Si*Ph ₂ -SiClPh ₂	+2,3	-43,4	
	Ph ₃ Si-Si*Cl ₂ -SiPh ₃ [9]	-20,0	+23,0	
	Ph ₂ ClSi-Si*ClPh-Si**Ph ₃	-1,9	-10,0	-20,3
	PhCl ₂ Si-Si*Ph ₂ -S**Ph ₃	+17,0	-39,8	-19,7
Si ₃ Cl ₃ Ar ₅	Ph ₂ ClSi-Si*ClTol-SiClPh ₂	-2,5	-13,2	
	PhCl ₂ Si-Si*Ph ₂ -S**ClPh ₂	+15,2	-41,6	+0,6
	PhCl ₂ Si-Si*ClPh-Si**Ph ₃	+10,2	-11,2	-20,7
	Ph ₂ ClSi-Si*Cl ₂ -S**Ph ₃	-5,1	+16,4	-19,5
	Cl ₃ Si-Si*Ph ₂ -S**Ph ₃	+14,7	-35,8	-20,9
Si ₃ Cl ₄ Ar ₄	PhCl ₂ Si-Si*ClPh-SiClPh ₂	+8,6	-15,4	-3,6
	PhCl ₂ Si-SiPh ₂ -SiCl ₂ Ph [9]	+13,7	-40,3	
Si ₃ Cl ₅ Ar ₃	Cl ₃ Si-Si*Cl ₂ -S**Ph ₃	0,0	+7,1	-19,9
	PhCl ₂ Si-SiClPh-SiCl ₂ Ph [9]	+7,5	-16,9	
Si ₃ Br _n Ar _{8-n}	Formel	δ(Si)	δ(Si*)	δ(Si**)
Si ₃ BrAr ₇	Ph ₂ BrSi-Si*Ph ₂ -S**Ph ₃ [3]	+1,2	-42,2	-19,1
Si ₃ Br ₂ Ar ₆	Ph ₃ Si-Si*Br ₂ -SiPh ₃ [3]	-20,6	+8,3	
	Ph ₂ BrSi-Si*Ph ₂ -SiBrPh ₂ [3]	-0,95	-43,1	
Si ₃ Br ₃ Ar ₅	Ph ₂ BrSi-Si*Brp-Tol-SiBrPh ₂	-6,5	-21,9	
Si ₃ Br ₅ Ar ₃	p-TolBr ₂ Si-Si*BrPh-S**Br ₂ Ph [1]	-4,9	-25,8	-4,8
Si ₃ Br ₆ Ar ₂	PhBr ₂ Si-Si*Br ₂ -SiBr ₂ Ph [3]	-10,2	-18,0	

Ph_2SiHBr aufweist, wenn es aus HSiCl_3 mit PhMgBr hergestellt wird) in 1500 mL THF gelöst und nach Zugabe von 18.4 g (0.76 mol) Magnesium sowie 0.5 mL Methyljodid 72 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch auf 1000 mL eisgekühlte 1 M Schwefelsäure gegossen, die wäßrige Phase mehrmals mit Diethylether ausgeschüttelt und die vereinigten Etherphasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Ethers erhält man einen breiigen Rückstand, der in der Hitze in Petrolether gelöst wird. Beim Abkühlen erhält man 20–25 g (7–10%) 1,1,2,2,3,3,4,4-Oktaphenyltetrasilan in Form farbloser Kristalle. Die Ausbeute ließe sich durch Verwendung eines Gemisches von $\text{Ph}_2\text{SiHCl}/\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$ sicherlich weiter steigern. In der Mutterlauge findet sich neben $\text{Ph}_2\text{HSiSiHPh}_2$ auch noch $\text{Ph}_2\text{HSiOSiHPh}_2$ (1:1), das durch Reduktion mit LiAlH_4 in Ph_2SiH_2 überführt werden kann. Nach dem Abdestillieren des Diphenylsilans verbleibt weitgehend reines 1,1,2,2-Tetraphenylidisilan, das sich vom Disiloxan durch Kristallisation nur schwer trennen läßt.

1,1,2,2,3,3,4,4-Oktaphenyltetrasilan kann auch durch Spaltung von Oktaphenylcyclotetrasilan erhalten werden (vgl. z.B. [11]), diese Verfahrensweise ist aber bedeutend zeitaufwendiger.

3.17. 1-Chlor-1,2,2,3,3,4,4-heptaphenyltetrasilan, $\text{HClPhSiSiPh}_2\text{SiPh}_2\text{SiPh}_2\text{H}$, und 1-Fluor-1,2,2,3,3,4,4-heptaphenyltetrasilan, $\text{HFPhSiSiPh}_2\text{SiPh}_2\text{SiPh}_2\text{H}$

4.49 g (6.14 mmol) $\text{Ph}_2\text{HSiSiPh}_2\text{SiPh}_2\text{SiPh}_2\text{H}$ werden in 50 mL Toluol gelöst und bei 0°C mit 0.56 mL

(6.4 mmol) Trifluormethansulfonsäure versetzt. Nach vier Stunden hat sich quantitativ $\text{TfPhHSiSiPh}_2\text{SiPh}_2\text{SiPh}_2\text{H}$ gebildet (Tf = $\text{CF}_3\text{O}_2\text{SO}$), wie NMR-spektroskopisch leicht überprüft werden kann. Man fügt 50 mL Diethylether und 0.2 g (7.7 mmol) LiF oder 0.33 g (7.7 mmol) LiCl hinzu und rührt weitere 15 h bei Raumtemperatur. Danach wird der Diethylether durch Destillation entfernt, filtriert und die Filtrate eingengt. Beide Tetrasilane werden durch Umkristallisieren aus Toluol/Heptan (1:1 für das Fluor-, 1:2 für das Chlorderivat) gereinigt.

3.18. 1,2,2,3,3,4,4-Heptaphenyltetrasilan, $\text{H}_2\text{PhSiSiPh}_2\text{SiPh}_2\text{SiPh}_2\text{H}$

10.80 g (15.66 mmol) $\text{ClHPhSiSiPh}_2\text{SiPh}_2\text{SiPh}_2\text{H}$ werden in 100 mL Toluol und 200 mL Diethylether gelöst und mit 3.3 mL einer 2.4 M Lösung von LiAlH_4 (7.9 mmol) versetzt. Man kocht 15 h unter Rückfluß, zersetzt überschüssiges LiAlH_4 mit 1 N H_2SO_4 und zieht die Lösungsmittel im Vakuum ab. Es verbleibt ein zähes Öl, das keinerlei Tendenzen zur Kristallisation zeigt.

Elementaranalyse $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{Si}_4$, gef./ber.: C, 76.59/77.00; H, 5.83/5.85%.

4. Infrarot- und Kernresonanzspektren

Ohne weitere Zuordnung sind in Tabelle 2 die Infrarotspektren aller synthetisierten Arylhalogensilane in der Reihenfolge ihrer Erwähnung im experimentellen

Tabelle 4

^{29}Si -NMR-Daten von Arylchlor- und Arylbromtrisilanen $\text{Si}_3\text{X}_n\text{Ar}_m\text{H}_{8-n-m}$ (X = Cl, Br; Ar = Ph, p-Tol; δ in ppm gegen TMS; J in Hertz) und -tetrasilanen sowie der nicht isolierten Triflatverbindungen (Tf = CF_3SO_3)

Verbindung	$\delta(\text{Si})$	$\delta(\text{Si}^*)$	$\delta(\text{Si}^{**})$	$\delta(\text{Si}^{***})$	$^1\text{J}(\text{SiH})$
p-TolHClSi-Si*Ph ₂ -Si**Ph ₃	-5,4	-44,1	-21,1		209,2
HCl ₂ Si-Si*Ph ₂ -Si**Ph ₃	-25,5	-42,5	-19,9		216,5
p-TolHBrSi-Si*Ph ₂ -Si**Ph ₃	-14,1	-43,1	-20,1		213,7
Ph ₃ Si-Si*BrH-SiPh ₃ [3]	-19,8	-36,9			185,8
Ph ₂ HSi-Si*Ph ₂ -Si**Ph ₂ -SiHPh ₂	-32,3	-38,5			190,9
PhFHSi-Si*Ph ₂ -Si**Ph ₂ -Si***HPh ₂	+8,7	-42,8	-39,8	-33,1	213,4 (SiH) 190,2 (Si***H) $^1\text{J}(\text{SiF})$: 321,0 $^2\text{J}(\text{Si}^*\text{F})$: 19,4
PhClHSi-Si*Ph ₂ -Si**Ph ₂ -Si***HPh ₂	-7,2	-39,6	-39,5	-33,1	216,5 (SiH) 190,5 (Si***H)
PhH ₂ Si-Si*Ph ₂ -Si**Ph ₂ -Si***HPh ₂	-58,2	-39,7	-39,3	-33,0	191,0 (SiH) 189,2 (Si***H)
PhCl ₂ Si-Si*ClPh-Si**TfPh ₂	+7,7	-16,6	+8,9		
PhTf ₂ Si-Si*Ph ₂ -Si**TfPh ₂	+3,7	-45,3	+13,9		
PhClTfSi-Si*Ph ₂ -Si**ClPh ₂	+2,1	-42,1	+0,8		
Ph ₂ TfSi-Si*Tfp-Tol-SiTfPh ₂	+5,8	+3,3			
p-Tol ₂ TfSi-Si*Ph ₂ -Si**Ph ₃	+18,0	-43,3	-18,5		
p-TolHTfSi-Si*Ph ₂ -Si**Ph ₃	+10,4	-44,0	-19,9		217,3
H ₂ TfSi-Si*Ph ₂ -Si**Ph ₃	-5,4	-44,1	-20,5		221,1
PhHTfSi-Si*Ph ₂ -Si**Ph ₂ -Si***HPh ₂	+9,4	-39,8	-39,0	-32,7	221,7 (SiH) 190,6 (Si***H)

Teil angegeben. Jene der Aryltrisilane $Ar_nSi_3H_{8-n}$ finden sich nachstehend [12]. Feste Substanzen wurden

als Nujolverreibungen, flüssige kapillar als Film vermessen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist jeweils nur der langwellige Teil $< 1000\text{ cm}^{-1}$ angegeben, da oberhalb dieses Bereiches bis auf νSiH nur lagekonstante Banden der Arylgruppen liegen. Diese sind weitgehend ohne diagnostischen Wert.

Die aus den ^{29}Si -Kernresonanzspektren entnommenen Verschiebungen (auch der als Zwischenprodukte dienenden Triflatverbindungen) und Kopplungskonstanten finden sich in den Tabelle 3 und 4. Die Daten fügen sich nahtlos in das für diese Substanzgruppe bekannte Bild (vgl. z.B. [13]) ein, sodaß auf eine eingehende Diskussion verzichtet werden kann.

Dank

Die Autoren danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für die Unterstützung dieser Arbeit mit Personal- und Sachmittel im Rahmen des Projektes P 9378 CHE.

Literaturverzeichnis

- [1] K. Hassler und U. Katzenbeisser, *J. Organomet. Chem.*, 421 (1991) 151.
- [2] K. Hassler, U. Katzenbeisser und B. Reiter, *J. Organomet. Chem.*, 479 (1994) 193.
- [3] K. Hassler und M. Pöschl, *J. Organomet. Chem.*, 385 (1990) 201.
- [4] 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).
- [5] W. Uhlig, *Chem. Ber.*, 124 (1992) 47.
- [6] W. Uhlig, *Chem. Ber.*, 129 (1996) 733.
- [7] W. Köll, *Dissertation*, T.U. Graz, 1995.
- [8] K. Hassler, *Monatsh. Chem.*, 119 (1988) 561.
- [9] K. Hassler und U. Katzenbeisser, *J. Organomet. Chem.*, 421 (1991) 151.
- [10] H. Söllradl und E. Hengge, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) 257.
- [11] H. Gilman und R.A. Tomasi, *J. Organomet. Chem.*, 9 (1967) 223.
- [12] K. Hassler und W. Köll, 538 (1997) 145.
- [13] H. Marsmann, ^{29}Si -NMR Spectroscopic Results, in *NMR-Basic Principles and Progress*, Springer Verlag, Heidelberg, 1981.