

Dipl.-Ing. Christoph Walkner

# **Funktionalisierung höherer Hydrosilane**

## **DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der technischen Wissenschaften

erreicht an der

**Technischen Universität Graz**

in Zusammenarbeit mit der  
Evonik Industries AG

Ao. Univ. Prof. Dr. Harald Stüger  
Institut für Anorganische Chemie  
Technische Universität Graz

2011

## **Danke!**

Mein Dank gilt zuallererst meinem Betreuer, Herrn Professor Harald Stüger, für die Überlassung dieses hochinteressanten Themas, vor allem aber dafür, dass er für meine Fragen und Anliegen stets ein offenes Ohr hatte und mir mit Rat und Tat zur Seite stand.

Außerdem möchte ich allen meinen Kolleginnen und Kollegen am Institut für Anorganische Chemie meinen Dank aussprechen, die nicht nur durch ihre Hilfsbereitschaft, ihre Ideen und ihre konstruktive Kritik zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen, sondern auch abseits der Arbeit dafür gesorgt haben, dass ich immer gerne an meine Zeit am Institut zurückdenken werde. Ganz besonders möchte ich Frau Birgit Ehmann für die Durchführung zahlreicher Synthesen, Herrn Dr. Thomas Mitterfellner für die vielen Diskussionen, in denen er sein profundes Fachwissen eingebracht hat, sowie beiden für ihre unermüdliche Hilfsbereitschaft danken.

Frau Monika Filzwieser danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen, Herrn Professor Jörg Albering und Herrn Dr. Roland Fischer gebührt mein Dank für die Aufklärung der Kristallstrukturen.

Weiters danke ich Frau Ing. Josefine Hobisch für die Durchführung der thermischen Analysen und Frau Ing. Karin Bartl für die Durchführung der HRMS-Messungen meiner Proben, sowie Herrn Professor Gregor Trimmel und Herrn Professor Robert Saf für die Bereitstellung der Messgeräte.

Zu guter Letzt gebührt mein Dank dem Institut für Anorganische Chemie für die Bereitstellung von Institutsmitteln sowie der Evonik Industries AG, vormals Degussa GmbH, für die Finanzierung dieses Forschungsprojekts.

# Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Problemstellung .....	7
2.	Literaturübersicht.....	11
2.1.	Synthese höherer Hydrosilane.....	11
2.1.1.	Durch saure Hydrolyse von Siliziden.....	11
2.1.2.	Durch Einwirkung von Energie auf SiH <sub>4</sub> .....	12
2.1.3.	Durch Hydrierung von Chlorsilanen .....	14
2.1.4.	Weitere Synthesemethoden .....	15
2.2.	Derivate der höheren Hydrosilane.....	16
2.2.1.	Halogenderivate.....	16
2.2.1.1.	Durch Substitution von Si-H-Bindungen .....	16
2.2.1.2.	Durch Substitution von Si-Elementbindungen .....	19
2.2.1.3.	Weitere Methoden .....	21
2.2.2.	Derivate mit Elementen der VI. Hauptgruppe.....	22
2.2.2.1.	Sauerstoffderivate .....	22
2.2.2.2.	Schwefel- und Selenderivate .....	23
2.2.3.	Derivate mit Elementen der V. Hauptgruppe .....	23
2.2.3.1.	Stickstoffderivate.....	23
2.2.3.2.	Phosphorderivate .....	25
2.2.3.3.	Arsenderivate.....	25
2.2.4.	Germaniumderivate .....	26
2.2.5.	Bor derivate .....	26
2.2.6.	Alkalimetallderivate .....	27
2.2.6.1.	Ausgehend von höheren Silanen .....	27
2.2.6.2.	Ausgehend von Monosilan .....	28
2.2.7.	Übergangsmetallderivate .....	29
3.	Synthese und Diskussion .....	30
3.1.	Oligosilylphosphane.....	30
3.1.1.	Katalytische dehydrierende Kupplung .....	30
3.1.2.	Photochemie .....	31
3.1.2.1.	Photochemische Darstellung oligomerer Phenylsilylphosphane.....	32
3.1.2.2.	Cyclopentasilan .....	33

3.2.	Derivatisierung von Cyclopentasilan .....	35
3.2.1.	Synthese von monohalogenierten Cyclopentasilanen .....	35
3.2.1.1.	Bromierung mit Bortribromid .....	35
3.2.1.2.	Chlorierung mit Zinntetrachlorid.....	36
3.2.1.3.	Indirekte Synthese .....	38
3.2.1.4.	Eigenschaften der Halogencyclopentasilane .....	40
3.2.2.	Derivatisierung von Halogencyclopentasilanen .....	41
3.2.2.1.	Derivatisierung mit Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffnukleophilen .....	41
3.2.2.2.	Derivatisierung mit Phosphornukleophilen .....	51
3.3.	Derivatisierung von Neopentasilan .....	55
3.3.1.	Untersuchungen zur Synthese von Neopentasilan.....	55
3.3.1.1.	Synthese von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ aus höheren Perchlorsilanen.....	55
3.3.1.2.	Alternative Katalysatoren .....	57
3.3.2.	Photooligomerisierung von Neopentasilan.....	60
3.3.3.	Isotetrasilanylmethylverbindungen.....	61
3.3.4.	Isotetrasilan- und Neopentasilanderivate.....	65
3.3.4.1.	Derivatisierung mit Kohlenstoff- und Siliziumelektrophilen.....	66
3.3.4.2.	Aufbau höherer Hydrosilane .....	71
3.3.4.3.	Derivatisierung mit Phosphorverbindungen .....	74
3.4.	Synthesen weiterer Silylphosphane.....	76
3.4.1.	Synthesen mit Alkalimetallphosphiden .....	76
3.4.1.1.	NMR-Spektroskopie .....	77
3.4.1.2.	Kristallstruktur .....	82
3.4.1.3.	Thermische Analyse .....	85
3.4.2.	Synthesen durch Hydrierung von Chlorsilylphosphanen .....	87
4.	Experimenteller Teil .....	90
4.1.	Arbeitstechnik und Analysemethoden .....	90
4.1.1.	Allgemeine Arbeitstechnik .....	90
4.1.2.	Analysen .....	90
4.2.	Darstellung der Ausgangsmaterialien .....	94
4.2.1.	Phenylsilan-Oligomer .....	94
4.2.2.	Mesityllithium .....	95
4.2.3.	Phenyllithium.....	95
4.2.4.	4-t-Butyl-2,6-dimethylphenyllithium $\text{LiOSiMe}_2\text{t-Bu}$ .....	96

4.2.5.	t-Butyldimethylsilanol t-BuMe <sub>2</sub> SiOH .....	96
4.2.6.	Lithium-t-butyldimethylsilanolat t-BuMe <sub>2</sub> SiOLi .....	97
4.2.7.	Dodecachlorneopentasilan (Cl <sub>3</sub> Si) <sub>4</sub> Si .....	98
4.2.8.	Neopentasilan (H <sub>3</sub> Si) <sub>4</sub> Si .....	98
4.2.9.	Lithiumdihydrogenphosphid-DME-Komplex .....	99
4.2.10.	t-Butylchlorsilan t-BuSiH <sub>2</sub> Cl.....	100
4.3.	Darstellung neuer Verbindungen und alternative Synthesen bekannter Verbindungen .....	101
4.3.1.	Dehydrierende Kupplung eines Gemisches von Phenylsilan mit Diphenylphosphan .....	101
4.3.2.	Photochemische Umsetzung eines Gemisches von Phenylsilan–Oligomer mit Phenylphosphan.....	102
4.3.3.	Photochemische Umsetzung eines Gemisches von Cyclopentasilan und Phenylphosphan.....	103
4.3.4.	Bromierung von Cyclopentasilan .....	104
4.3.5.	Chlorierung von Cyclopentasilan und Synthese von n-Butylcyclopentasilan n- BuSi <sub>5</sub> H <sub>9</sub> .....	105
4.3.6.	Nonachlormesitylcyclopentasilan MesSi <sub>5</sub> Cl <sub>9</sub> .....	106
4.3.7.	Nonachlorphenylcyclopentasilan PhSi <sub>5</sub> Cl <sub>9</sub> .....	107
4.3.8.	(4-t-Butyl-2,6-dimethylphenyl)nonachlorcyclopentasilan DmtSi <sub>5</sub> Cl <sub>9</sub> .....	107
4.3.9.	Mesitylcyclopentasilan MesSi <sub>5</sub> H <sub>9</sub> .....	108
4.3.10.	Phenylcyclopentasilan PhSi <sub>5</sub> H <sub>9</sub> .....	109
4.3.11.	(4-t-Butyl-2,6-dimethylphenyl)cyclopentasilan DmtSi <sub>5</sub> H <sub>9</sub> .....	110
4.3.12.	Chlorcyclopentasilan Si <sub>5</sub> H <sub>9</sub> Cl.....	111
4.3.13.	Bromcyclopentasilan Si <sub>5</sub> H <sub>9</sub> Br .....	112
4.3.14.	Cyclopentasilanyltrifluormethansulfonat Si <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> .....	112
4.3.15.	t-Butyldimethylsiloxycyclopentasilan Si <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OSiMe <sub>2</sub> t-Bu .....	113
4.3.16.	Bis(trimethylsilyl)aminocyclopentasilan Si <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	114
4.3.17.	Photooligomerisierung von Neopentasilan.....	115
4.3.18.	Isotetrasilanylkalium KSi <sub>4</sub> H <sub>9</sub> .....	116
4.3.19.	Synthese von Isotetrasilanylolithium LiSi <sub>4</sub> H <sub>9</sub> mittels Lithium-t-butanolat.....	116
4.3.20.	Synthese von Isotetrasilanylolithium LiSi <sub>4</sub> H <sub>9</sub> mittels Lithiumdiisopropylamid 117	
4.3.21.	2-Methylisotetrasilan MeSi(SiH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	117

4.3.22.	Silylierung von $\text{KSi}(\text{SiH}_3)_3$ mit $\text{PhMe}_2\text{SiCl}$ .....	118
4.3.22.1.	Zugabe von $\text{PhMe}_2\text{SiCl}$ zu $\text{KSi}_4\text{H}_9$ .....	118
4.3.22.2.	Zugabe von $\text{KSi}_4\text{H}_9$ zu $\text{PhMe}_2\text{SiCl}$ .....	119
4.3.23.	Silylierung von $\text{KSi}(\text{SiH}_3)_3$ mit $\text{PhH}_2\text{SiCl}$ .....	120
4.3.24.	1,1,1-Triphenylneopentasilan $\text{Ph}_3\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_3$ .....	122
4.3.25.	Bromneopentasilan $\text{Si}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ .....	123
4.3.26.	Neopentasilanyltrifluormethansulfonat $\text{Si}_5\text{H}_{11}\text{OSO}_2\text{CF}_3$ .....	124
4.3.27.	Tris(phenylsilyl)phosphan $(\text{PhH}_2\text{Si})_3\text{P}$ .....	124
4.3.28.	Tris(tert-butylsilyl)phosphan $(\text{t-BuH}_2\text{Si})_3\text{P}$ .....	126
4.3.29.	Diethyl(trichlorsilyl)phosphan $\text{Et}_2\text{PSiCl}_3$ und Dichlorbis(diethylphosphino)silan $(\text{Et}_2\text{P})_2\text{SiCl}_2$ .....	128
4.3.30.	Diethylsilylphosphan $\text{Et}_2\text{PSiH}_3$ .....	129
4.3.31.	Bis(diethylphosphino)silan $(\text{Et}_2\text{P})_2\text{SiH}_2$ .....	130
5.	Zusammenfassung .....	131
6.	Literaturverzeichnis .....	134
7.	Lebenslauf.....	139

# 1. Einleitung und Problemstellung

Traditionell wird die Chemie der Siliziumwasserstoffverbindungen, der Silane, vor allem unter dem Gesichtspunkt der Analogie zu den Kohlenwasserstoffen betrachtet. Gerade die unsubstituierten Silane, in Abgrenzung zu ihren Derivaten wie den Organosilanen auch als Hydrosilane bezeichnet, zeigen allerdings auch besonders deutlich die Unterschiede zwischen Silizium und Kohlenstoff<sup>1,2</sup>: Während die analogen Kohlenstoffverbindungen, die Alkane, chemisch weitestgehend inert sind, sind Hydrosilane hochreaktive Verbindungen, und kürzerkettige Silane reagieren mit Luftsauerstoff unter spontaner Selbstentzündung.

Ein Grund für dieses gänzlich andere Verhalten zeigt sich schon bei einer Betrachtung der Elektronegativitäten, die (nach *Allred* und *Rochow*) für Kohlenstoff 2,50, für Silizium 1,74 und für Wasserstoff 2,20 betragen. Damit ergibt sich für Silizium im Vergleich zu Kohlenstoff eine umgekehrte Polarität der Element-Wasserstoffbindung, nämlich  $\text{Si}^{\delta+}\text{-H}^{\delta-}$  im Vergleich zu  $\text{C}^{\delta-}\text{-H}^{\delta+}$ . Daraus folgt wiederum, dass die Si-H-Bindung im Gegensatz zur C-H-Bindung durch nukleophilen Angriff auf das Siliziumatom gespalten werden kann.

Dazu kommt noch die Tatsache, dass Silizium im Gegensatz zu Kohlenstoff im tetravalenten Zustand als koordinativ ungesättigt angesehen werden kann. Die Tendenz, mit geeigneten Donoren hypervalente Verbindungen bzw. Addukte zu bilden, sorgt dafür, dass nukleophile Substitutionen vom  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Typ am Silizium besonders rasch ablaufen.

Außerdem ist aufgrund der unterschiedlichen kovalenten Radien (Kohlenstoff: 77 pm; Silizium: 117 pm) die Si-Si-Bindung im Vergleich zur C-C-Bindung wesentlich schwächer. Bindungen zu elektronegativen Elementen wie Halogenen, Stickstoff oder Sauerstoff hingegen sind bei Silizium deutlich stärker als bei Kohlenstoff; die Si-F-Bindung ist eine der stärksten bekannten Einfachbindungen überhaupt. Für die Reaktivität der Siliziumverbindungen bedeutet dies, dass wenn möglich Si-Halogen- oder Si-O-Bindungen auf Kosten der schwächeren Si-Si-, Si-C-, Si-N- oder Si-H-Bindungen gebildet werden.

In Anbetracht dieser Tatsachen ist es nicht verwunderlich, dass sich die Siliziumchemie in der Vergangenheit vor allem auf die Synthese und Reaktivität von Organosilanen konzentrierte, also solchen, bei denen alle Valenzen am Silizium - abgesehen von Bindungen zu anderen Siliziumatomen oder zu funktionellen Gruppen - mit organischen Resten wie etwa Methylgruppen abgesättigt sind. Höhere Hydrosilane dagegen, vor allem solche, die darüber

---

<sup>1</sup> J. Y. Corey, in: S. Patai, Z. Rappoport (Ed.): *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, John & Sons, Inc. **1989**, 1

<sup>2</sup> R. Janoschek, *Chem. unserer Zeit*, **1988**, 22, 128

hinaus noch mit funktionellen Gruppen verknüpft sind, waren lange Zeit hauptsächlich Gegenstand theoretischer Untersuchungen. Wichtige Ausnahmen bildeten unter anderem einerseits die von *F. Fehér* an der Universität Köln, andererseits die an diesem Institut durchgeführten Arbeiten, auf die in der folgenden Literaturübersicht noch näher eingegangen wird.

In jüngster Zeit erlebte das Interesse an Hydrosilanen und deren Derivaten allerdings einen sprunghaften Anstieg durch eine Entwicklung im Bereich der Halbleitertechnik, die unter dem Begriff der „Makroelektronik“ zusammengefasst wird. Im Gegensatz zur Mikroelektronik, deren vorrangiges Ziel die Vergrößerung der Zahl der auf einem Chip integrierten Transistoren bzw. die Verkleinerung von Geräten bei gegebener Leistung darstellt, sind die Anforderungen hier grundlegend andere: Elektronische Schaltungen vergleichsweise geringer Komplexität sollen hier entweder - wie bei den derzeit erfolgreichsten kommerziellen Anwendungen, Flachbildschirmen und Solarzellen - auf möglichst große Flächen ausgedehnt, auf verschiedenste, auch flexible Substrate übertragen oder einfach drastisch verbilligt werden<sup>3</sup>.

In dieser Hinsicht bietet die Abscheidung von Halbleitermaterialien aus der Flüssigphase, die bisher hauptsächlich auf dem Gebiet der organischen Elektronik eingesetzt wurde, auch für siliziumbasierte Systeme großes Potential. Im Vergleich zu konventionellen Methoden der Siliziumabscheidung wie der CVD (chemical vapour deposition) könnten die Kosten durch effizientere Nutzung des Materials, geringeren Energieverbrauch und Vereinfachung des Herstellungsprozesses und der benötigten Fertigungsanlagen deutlich gesenkt werden.

Ein besonders vielversprechender Ansatz, der in Abbildung 1 schematisch dargestellt ist, geht von einem Precursormaterial auf Basis von Cyclopentasilan ( $\text{Si}_5\text{H}_{10}$ ) aus<sup>4</sup>. Cyclopentasilan kann durch UV-Bestrahlung in einer ringöffnenden Oligomerisierung zu einem Gemisch von Silanen mit einer mittleren Molmasse ( $M_w$ ) von ca. 2600 g/mol umgesetzt werden. Dieses ist zwar in organischen Lösungsmitteln weitgehend unlöslich, kann aber sowohl in Cyclopentasilan als auch in einer Mischung aus Cyclopentasilan und organischen Lösungsmitteln, wie etwa Toluol, gelöst werden. Das somit erhaltene „liquid silicon material“ lässt sich nun mithilfe gebräuchlicher Beschichtungstechniken, wie Spincoating oder Tintenstrahldruck, auf das Substrat aufbringen und durch Pyrolyse bei 300 – 450 °C in amorphes Silizium umwandeln. Durch Kristallisation unter Laserbestrahlung kann dieses

---

<sup>3</sup> R. H. Reuss, B. R. Chalamala, in: D. Mitzi (ed.), *Solution Processing of Inorganic Materials*, Wiley, John & Sons, Inc. **2009**, 1

<sup>4</sup> T. Shimoda, Y. Matsuki, M. Furusawa, T. Aoki, I. Yudasaka, H. Tanaka, H. Iwasawa, D. Wang, M. Miyasaka, Y. Takeuchi, *Nature* **2006**, 440, 783



schließlich in polykristallines Silizium umgewandelt werden, das günstigere elektronische Eigenschaften aufweist.

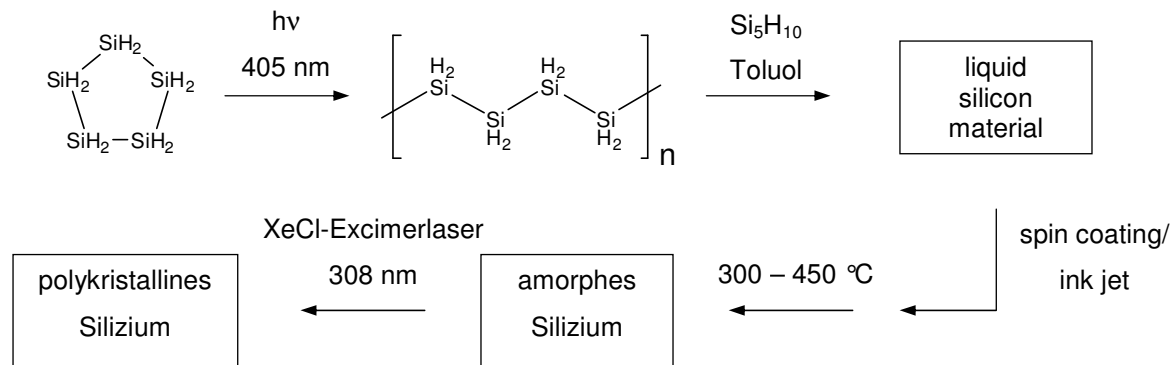


Abbildung 1: Herstellung von Siliziumschichten ausgehend von  $\text{Si}_5\text{H}_{10}$

Zur Herstellung von n- bzw. p-dotiertem Silizium werden gegenwärtig Phosphor- bzw. Borverbindungen, beispielsweise weißer Phosphor ( $\text{P}_4$ ) zum Cyclopentasilan zugegeben und zusammen mit diesem bestrahlt (Co-Oligomerisierung)<sup>5</sup>. Es hat sich allerdings gezeigt, dass die auf diese Weise eingebrachten Dotierelemente letztendlich nur zu einem relativ geringen und oft schlecht reproduzierbaren Anteil in die entstehende Siliziumschicht eingebaut werden, während der Rest sich vermutlich entweder verflüchtigt oder an Grenzflächen anreichert und somit unwirksam wird. Angesichts dieser Beobachtung ist die - in letzter Zeit auch in einer ganzen Reihe von Patenten<sup>6,7,8,9</sup> vertretene - Annahme recht naheliegend, dass die Verwendung von Dotierstoffen, in denen Phosphor bzw. Bor bereits kovalent an Silizium gebunden ist, den Einbau der Dotierelemente deutlich erleichtern könnte.

Darüber hinaus werden an einen Dotierstoff vor allem folgende Anforderungen gestellt: Möglichst hohe Molmassen und damit verbunden geringe Flüchtigkeit, um die Dotierung gegebenenfalls erst nach der Oligomerisierung vornehmen zu können, definierter Dotierelement- sowie möglichst geringer Kohlenstoffgehalt. Oligomere Hydrosilane mit funktionellen Gruppen, die Phosphor bzw. Bor enthalten, würden demnach ideale Voraussetzungen für derartige Anwendungen besitzen.

<sup>5</sup> H. Tanaka, H. Iwasawa, D. Wang, N. Toyoda, T. Aoki, I. Yudasaka, Y. Matsuki, T. Shimoda, M. Furusawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, 46, L886

<sup>6</sup> Y. Matsuki **2001**, EP1092755

<sup>7</sup> V. K. Dioumaev **2007**, US2007/0078252

<sup>8</sup> F. Zürcher, W. Guo, J. Rockenberger, V. K. Dioumaev, B. Ridley, K. Kunze, J. M. Cleaves **2008**, US 7314513 B1

<sup>9</sup> D. Schulz, X. Dai, K. J. Nelson, P. Boudjouk **2009**, WO 2009/148878 A2

Wie bereits erwähnt ist die Chemie der höheren Hydrosilane, vor allem was Verbindungen mit mehr als zwei Siliziumatomen betrifft, nach wie vor ein relativ überschaubares Gebiet. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Möglichkeiten zur Einbringung funktioneller Gruppen in verschiedene oligomere Silane zu untersuchen und auf dieser Basis Synthesewege für als Dotierstoffe geeignete Verbindungen zu finden. Die auf diese Weise erhaltenen funktionellen Hydrosilane sollen so weit wie möglich charakterisiert und erste Versuche zur Abschätzung ihrer Eignung als Dotierstoffe durchgeführt werden. Der Fokus soll vor allem auf die Synthese von mit Phosphor derivatisierten Silanen gerichtet werden, da die Ausgangslage hinsichtlich der vorhandenen Literatur hier günstiger erscheint als bei entsprechenden Borderivaten. Mindestens ebenso wichtig ist allerdings die Überprüfung der allgemeinen Anwendbarkeit der gefundenen Methoden für die Synthese weiterer funktioneller Hydrosilane.

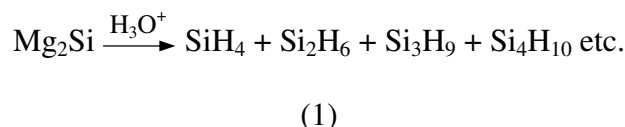
## 2. Literaturübersicht

### 2.1. Synthese höherer Hydrosilane

Die Synthese höherer Hydrosilane stellt ein Problem dar, für das nach wie vor keine vollaufzufriedenstellende Lösung gefunden wurde; aus der Fachliteratur ist eine Reihe von Methoden bekannt, von denen allerdings bis heute keine im technischen Maßstab umgesetzt wurde. Aus diesem Grund und angesichts der in Aussicht stehenden Anwendungen im Bereich der Halbleitertechnik wird das Gebiet gerade in jüngerer Zeit relativ intensiv beforscht, ohne dass allerdings ein entscheidender Durchbruch erzielt worden wäre. Im Folgenden soll ein Überblick über die vorliegende Literatur geboten werden, wobei kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben wird. Vorwiegend werden Arbeiten zitiert, die entweder für die vorliegende Arbeit oder für die Chemie der Silane im Allgemeinen von besonderer Relevanz sind; eine umfassendere Aufstellung vor allem auch der neueren Literatur findet sich an anderer Stelle<sup>10</sup>.

#### 2.1.1. Durch saure Hydrolyse von Siliziden

Bereits 1902 konnten *Moisson* und *Smiles*<sup>11,12</sup> als erstes höheres Hydrosilan Disilan ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) neben Monosilan ( $\text{SiH}_4$ ) in dem aus der Zersetzung von Magnesiumsilizid mit wässriger HCl (Gleichung (1)) erhaltenen Produktgemisch nachweisen.



*Lebeau* fand heraus, dass das auf diese Weise erhaltene Disilan mit höheren Silanen verunreinigt war, hielt diese allerdings fälschlicherweise für Disilan ( $\text{Si}_2\text{H}_4$ )<sup>13</sup>. *Stock* führte

---

<sup>10</sup> C. Walkner, *Diplomarbeit*, Graz 2007

<sup>11</sup> H. Moisson, S. Smiles, *Compt. Rend.* **1902**, 134, 569

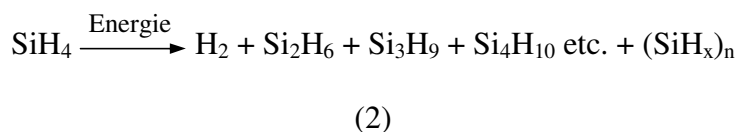
<sup>12</sup> H. Moisson, S. Smiles, *Compt. Rend.* **1902**, 134, 1549

weitere umfassende Untersuchungen der Reaktion durch und konnte die Silane bis zum Tetrasilan ( $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ ) isolieren und charakterisieren sowie Pentasilan ( $\text{Si}_5\text{H}_{12}$ ) und Hexasilan ( $\text{Si}_6\text{H}_{14}$ ) nachweisen<sup>14,15,16</sup>. *Johnson* stellte fest, dass die Verwendung einer Lösung von  $\text{NH}_4\text{Br}$  in flüssigem Ammoniak anstelle von wässriger  $\text{HCl}$  die Ausbeute an Silanen deutlich erhöht, den Anteil höherer Silane im Produktgemisch allerdings erheblich verringert<sup>17,18</sup>.

Der Einsatz der präparativen Gaschromatographie ermöglichte es, die Silane bis zum Octasilan ( $\text{Si}_8\text{H}_{20}$ ) einschließlich einer Reihe von verzweigten Isomeren aufzutrennen und zu identifizieren<sup>19</sup>. *Fehér* beschäftigte sich intensiv mit der Weiterentwicklung der Hydrolyse von  $\text{Mg}_2\text{Si}$  unter Verwendung wässriger Schwefel- oder Phosphorsäure. Die Umsetzung wurde auch in halbtechnischem Maßstab durchgeführt, um größere Mengen an höheren Silanen, deren Anteil am entstehenden Silangemisch sehr gering ist, zu erhalten; dadurch konnten die Silane bis zum Pentadecasilan ( $\text{Si}_{15}\text{H}_{32}$ ) identifiziert werden<sup>20,21,22</sup>. Die unverzweigten Silane bis zum Heptasilan ( $\text{Si}_7\text{H}_{16}$ ) sowie die verzweigten Verbindungen 2-Silyltrisilan, 2-Silyltetrasilan und 2-Silylpentasilan wurden isoliert und charakterisiert<sup>23,24</sup>.

### 2.1.2. Durch Einwirkung von Energie auf $\text{SiH}_4$

Eine weitere Möglichkeit der Synthese höherer Silane besteht in der Einwirkung verschiedener Formen von Energie auf Monosilan, wodurch es unter Abspaltung von Wasserstoff zum Aufbau längerer Silanketten kommt:




---

<sup>13</sup> P. Lebeau, *Compt. Rend.* **1909**, 148, 43

<sup>14</sup> A. Stock, C. Somieski, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1916**, 49, 111

<sup>15</sup> A. Stock, P. Stiebeler, F. Zeidler, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1923**, 56, 1695

<sup>16</sup> A. Stock, *Z. Electrochem.* **1926**, 32, 341

<sup>17</sup> W. C. Johnson, T. R. Hogness, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 56, 1252

<sup>18</sup> W. C. Johnson, S. Isenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 1349

<sup>19</sup> K. Borer, C.S.G. Phillips, *Proc. Chem. Soc.* **1959**, 189

<sup>20</sup> F. Fehér, G. Kuhlorsch, H. Luhlrich, *Z. anorg. allgem. Chem.* **1960**, 303, 283

<sup>21</sup> F. Fehér, D. Schinkitz, J. Schaaf, *Z. anorg. allgem. Chem.* **1971**, 383, 303

<sup>22</sup> F. Fehér, H. Baier, B. Enders, M. Krancher, J. Laakmann, F. J. Ocklenburg, D. Skrodski, *Z. anorg. Allgem. Chem.* **1985**, 530, 191

<sup>23</sup> F. Fehér, P. Hädicke, H. Frings, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1973**, 9, 931

<sup>24</sup> F. Fehér, D. Skrodzki, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1974**, 10, 577

Auch die Umsetzung von Di- oder Trisilan zu noch höheren Silanen ist möglich. Der Vorteil dieser Methoden liegt darin, dass keine weiteren Reagenzien benötigt werden, wodurch im Vergleich zu anderen Methoden weniger Verunreinigungen im Produktgemisch zu erwarten sind. Allerdings werden im Allgemeinen polymere Siliziumsubhydride bzw. amorphes Silizium als Nebenprodukte gebildet.

Die einfachste Möglichkeit besteht darin, die Energie thermisch zuzuführen: Bereits 1952 gelang es *Fritz*, durch Pyrolyse von Monosilan Disilan zu erhalten<sup>25</sup>. Unter Verwendung von Disilan als Ausgangsmaterial konnte Trisilan und durch Pyrolyse von Trisilan wiederum Tetrasilan hergestellt werden<sup>26</sup>. Kinetische Untersuchungen der Pyrolyse von Mono-<sup>27</sup> Di-<sup>28</sup> und Trisilan<sup>29</sup> führten zur Formulierung von Reaktionsmechanismen, die die intermediäre Bildung von Silylen ( $\text{SiH}_2$ ) und dessen anschließende Insertion in Si-H-Bindungen unter Bildung höherer Silane beinhalten. Für die Zersetzung von Monosilan wurde auf der Basis von Experimenten unter Verwendung von Gemischen aus Monosilan und deuteriertem Monosilan ( $\text{SiD}_4$ ) allerdings auch ein radikalischer Mechanismus postuliert<sup>30</sup>.

Eine weitere Möglichkeit der Energiezufuhr besteht darin, Monosilan in einem Ozonisator einer stillen elektrischen Entladung auszusetzen, wodurch ebenfalls ein Gemisch aus Di- und Trisilan sowie geringen Mengen an höheren Silanen erhalten werden kann<sup>31,32</sup>. Aus einem Gemisch aus Mono- und Disilan konnten unter ähnlichen Bedingungen höhere, hauptsächlich verzweigte Silane mit bis zu sieben Siliziumatomen gewonnen und gaschromatographisch aufgetrennt werden<sup>33</sup>. Eine ähnliche Methode wurde verwendet, um - in Hinblick auf Anwendungen in der Halbleitertechnik - hochreines Di- und Trisilan herzustellen<sup>34</sup>.

Schließlich kann Monosilan auch photochemisch zu höheren Silanen umgesetzt werden, beispielsweise wurden unter Verwendung von Quecksilber als Photosensibilisator ebenfalls Di- und Trisilan neben geringen Mengen an höheren Silanen erhalten<sup>35</sup>. Auch durch Bestrahlung im Infrarotbereich mittels eines gepulsten TEA- $\text{CO}_2$ -Lasers konnten Gemische von höheren Silanen hergestellt werden<sup>36</sup>. Experimente, in denen Gemische aus  $\text{SiH}_4$  und  $\text{SiD}_4$  photochemisch sowie unter Einwirkung von elektrischen Entladungen umgesetzt

---

<sup>25</sup> G. Fritz, *Z. Naturforsch. B* **1952**, 7, 507

<sup>26</sup> E. M. Tebben, M. A. Ring, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1787

<sup>27</sup> J. H. Purnell, R. Walsh, *Proc. Roy. Soc. A* **1966**, 293, 543

<sup>28</sup> M. Bowrey, J. H. Purnell, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2594

<sup>29</sup> A. J. Vanderwielen, M. A. Ring, H. E. O'Neal, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 993

<sup>30</sup> M. A. Ring, M. J. Puentes, H. E. O'Neal, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 4845

<sup>31</sup> E. J. Spanier, A. G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 432

<sup>32</sup> S. D. Gokhale, J. E. Drake, W. L. Jolly, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, 27, 1911

<sup>33</sup> T. D. Andrews, C. S. G. Phillips, *J. Chem. Soc. A*, **1966**, 1, 46

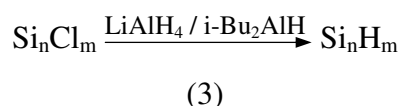
<sup>34</sup> M. Akhtar, *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1986**, 16, 729

<sup>35</sup> H. Niki, G. J. Mains, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 304

<sup>36</sup> P. A. Longeway, F. W. Lampe, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6813

wurden, führten ebenfalls zur Formulierung eines Reaktionsmechanismus unter Beteiligung von Silylen<sup>37</sup>, allerdings konnte auch ein radikalischer Mechanismus nicht ausgeschlossen werden<sup>30</sup>.

### 2.1.3. Durch Hydrierung von Chlorsilanen



Die Umsetzung von Chlorsilanen mit verschiedenen Hydrierungsmitteln stellt einen besonders einfachen Zugang zu den entsprechenden Hydrosilanen dar, ist allerdings einerseits durch die Verfügbarkeit der chlorierten Vorstufen, andererseits gerade bei höheren Silanen durch das Auftreten von Nebenreaktionen unter Spaltung von Si-Si-Bindungen limitiert. Erstmals wurde eine derartige Synthese 1947 von *Schlesinger* durchgeführt, der unter anderem Hexachlordisilan ( $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ ) mit Lithiumaluminiumhydrid ( $\text{LiAlH}_4$ ) zu Disilan umsetzte<sup>38</sup>. In analoger Weise wurde später aus Octachlortrisilan ( $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ ) Trisilan hergestellt<sup>39</sup>. n-Tetrasilan wurde aufgrund der mangelnden Verfügbarkeit der Vorstufe n- $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$  in reiner Form durch Hydrierung von 1,4-Dibromsilan mit  $\text{LiAlH}_4$  hergestellt<sup>40</sup>.

*Höfler* erhielt durch Hydrierung von Dodecachlorneopentasilan ( $((\text{SiCl}_3)_4\text{Si})$ ), das durch katalytische Umlagerung von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  oder  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  zugänglich ist<sup>41</sup>, mit  $\text{LiAlH}_4$  Neopentasilan ( $((\text{SiH}_3)_4\text{Si})$ )<sup>42</sup>. Die Ausbeuten waren allerdings gering, da bei der Reaktion mit  $\text{LiAlH}_4$  durch Spaltung von Si-Si-Bindungen große Mengen an Nebenprodukten gebildet wurden. *Hengge* konnte mit Cyclopentasilan ( $\text{Si}_5\text{H}_{10}$ )<sup>43,44</sup> und Cyclohexasilan ( $\text{Si}_6\text{H}_{12}$ )<sup>45</sup> erstmals zyklische Silane darstellen; hierbei konnten deutlich höhere Ausbeuten erzielt werden, da es bei der Hydrierung von zyklischen Halogensilanen kaum zur Spaltung von Si-Si-Bindungen kommt. Allerdings ist die Synthese der Ausgangsmaterialien nicht unproblematisch, da hierfür

<sup>37</sup> M. A. Ring, G. D. Beverly, F. H. Koester, R. P. Hollandsworth, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 2033

<sup>38</sup> A. E. Finhold, A. C. Bond, Jr., K. E. Wilzbach, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 2692

<sup>39</sup> P. P. Gaspar, C. A. Levy, G. M. Adair, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 1272

<sup>40</sup> A. Haaland, K. Rypdal, H. Stüger, H. V. Volden, *Acta Chem. Scand.* **1994**, 48, 46

<sup>41</sup> G. Urry, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, 26, 409

<sup>42</sup> F. Höfler, R. Jannach, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1973**, 9, 723

<sup>43</sup> E. Hengge, G. Bauer, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 304

<sup>44</sup> E. Hengge, G. Bauer; *Monatsh. Chem.* **1975**, 106, 503

<sup>45</sup> E. Hengge, D. Kovar; *Angew. Chem.* **1977**, 89, 417

zunächst  $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$  bzw.  $\text{Si}_6\text{Ph}_{12}$  durch Kupplung von  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  mit Alkalimetallen hergestellt und dann zu  $\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$  oder  $\text{Si}_5\text{Br}_{10}$  bzw.  $\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$  halogeniert werden müssen.

Einen einfacheren Zugang zu  $\text{Si}_6\text{H}_{12}$  bietet ein von *Boudjouk* entwickelter, alternativer Syntheseweg für  $\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$ <sup>46</sup>: Durch Disproportionierung von Trichlorsilan in Gegenwart von Pentaethyldiethylentriamin (pedeta) bildet sich der Komplex  $[\text{pedeta}\cdot\text{H}_2\text{SiCl}^+]_2[\text{Si}_6\text{Cl}_{14}^{2-}]$ . Das Anion  $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$ , ein Komplex aus  $\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$  und zwei Chloridionen, kann mit  $\text{LiAlH}_4$  in guten Ausbeuten zu  $\text{Si}_6\text{H}_{12}$  umgesetzt werden.

Eine entscheidende Verbesserung der Synthese von Neopentasilan konnte erreicht werden, indem Diisobutylaluminiumhydrid anstelle von  $\text{LiAlH}_4$  verwendet wurde, das die Hydrierung praktisch ohne Nebenreaktionen ermöglicht<sup>47</sup>.

#### 2.1.4. Weitere Synthesemethoden

Neben den bereits genannten wurden in der Literatur noch einige weitere Methoden zur Synthese höherer Hydrosilane vorgeschlagen, die allerdings auf vergleichsweise geringe Resonanz gestoßen sind.

Ein japanisches Patent aus dem Jahr 1962 beschreibt die Direktsynthese von Silanen aus den Elementen Silizium und Wasserstoff in Gegenwart schwefelhaltiger Katalysatoren<sup>48</sup>. Durch Umsetzung von  $\text{SiO}$  mit wässriger HF konnte ein Gemisch von Monosilan und höheren Silanen erhalten werden<sup>49</sup>; auch die Behandlung von polymerem  $(\text{SiF}_2)_n$  mit HF führte zu ähnlichen Ergebnissen<sup>50</sup>. Die katalytische dehydrierende Kupplung von organosubstituierten Monosilanen ist eine weit verbreitete Methode zur Darstellung von oligomeren und polymeren Organosilanen; sie wurde ebenfalls für die Synthese von höheren Hydrosilanen durch Oligomerisierung von  $\text{SiH}_4$  eingesetzt<sup>51,52</sup>. Schließlich kann auch die in Abschnitt 2.2.6.2 beschriebene Reaktion von Monosilan mit Natrium oder Kalium zu höheren Alkalimetallsilaniden für den Aufbau höherer Silane genutzt werden.

<sup>46</sup> S. B. Choi, B. K. Kim, P. Boudjouk, D. G. Grier, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8117

<sup>47</sup> J. P. Cannady, X. Zhou **2008**, WO/2008/051328

<sup>48</sup> K. Tachiki, Y. Yamashita (Showa) **1961**, JP 36021507

<sup>49</sup> P. L. Timms, C. S. G. Phillips, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 606

<sup>50</sup> P. L. Timms, R. A. Kent, T. C. Ehlert, J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2824

<sup>51</sup> Y. Okumura, K. Takatsuna, J. Yagihashi (Tonen Sekiyukagaku KK) **1990**, JP 0218451

<sup>52</sup> N. Brausch, A. Ebbers, G. Stochniol, M. Trocha, Y. Önal, J. Sauer, B. Stützel, D. Wolf, H. Stüger **2010**, WO/2010/003729 A1

## 2.2. Derivate der höheren Hydrosilane

Die Anzahl der bekannten Derivate der höheren Hydrosilane – als solche werden im Folgenden Verbindungen verstanden, die Si-H- und Si-Si-, aber keine Si-C-Bindungen enthalten – ist nach wie vor relativ überschaubar. Die Gründe dafür liegen neben der begrenzten Verfügbarkeit der höheren Silane vor allem in ihrer Reaktivität: Einerseits können die Si-H-Bindungen im Gegensatz zu C-H- oder Si-C-Bindungen keinesfalls als inert betrachtet werden, andererseits ist die Möglichkeit von Spaltungen der Si-Si-Bindungen gegeben. Dies bedeutet in der Praxis, dass viele aus der Chemie der Organosilane bekannte Methoden für die Arbeit mit Hydrosilanen nicht oder nur unter sorgfältig gewählten Bedingungen anwendbar sind und oft weniger sauber und mit geringeren Ausbeuten verlaufen.

Im folgenden Abschnitt soll ein möglichst vollständiger Überblick über die bislang verfügbaren Arbeiten zur Derivatisierung höherer Hydrosilane sowie die bekannten Verbindungen gegeben werden.

### 2.2.1. Halogenderivate

#### 2.2.1.1. Durch Substitution von Si-H-Bindungen

Die klassischen Methoden zur Darstellung von teilweise halogenierten Hydrosilanen beruhen auf dem Austausch eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch Halogen. Dabei werden in aller Regel Gemische von ein- und mehrfach halogenierten Produkten erhalten, deren Auftrennung, wenn überhaupt, nur mit einigem Aufwand möglich ist.

- **Halogenierung mit elementaren Halogenen:** *Fehér* erhielt durch Umsetzung von Di-, Tri- und Tetrasilan mit elementarem Jod jeweils Gemische von ein- und mehrfach jodierten Verbindungen, von denen einige gaschromatographisch isoliert werden konnten<sup>53</sup>. Bei niedrigen Temperaturen und in stark verdünnten Lösungen wurden auch die analogen Umsetzungen mit Chlor und Brom erfolgreich durchgeführt. Bei

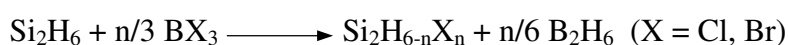
---

<sup>53</sup> F. Fehér, P. Plichta, R. Guillery, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 3028



allen Umsetzungen mit elementaren Halogenen kommt es allerdings auch zu einem gewissen Grad zur Spaltung von Si-Si-Bindungen<sup>54</sup>. Die Bromierung<sup>55</sup> und Jodierung<sup>56,57</sup> von Di- und Trisilan kann bei tiefen Temperaturen auch in Abwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt werden.

- **Halogenierung mit HX / AlX<sub>3</sub>:** Bereits *Stock* untersuchte das Reaktionsverhalten der von ihm hergestellten Silane mit verschiedenen Reagenzien; so konnte er Disilan mit HCl bzw. HBr in Gegenwart von Aluminiumchlorid bzw. -bromid zu einem Gemisch unterschiedlich hoch halogenerter Produkte umsetzen<sup>58</sup>. *MacDiarmid* konnte aus dem durch Reaktion von Disilan und Jodwasserstoff mit Aluminiumjodid als Katalysator erhaltenen Produktgemisch Monojoddisilan isolieren<sup>59</sup>. In analoger Weise konnten auch Monochlor- und Monobromdisilan<sup>60</sup> sowie 1,1-Dichlordisilan und 1,1,2-Trichlordisilan<sup>61</sup> in reiner Form erhalten werden.
- **Halogenierung mit Bortrihalogeniden:**



(4)

Disilan reagiert mit Bortrichlorid zu Diboran und einem Gemisch aus Mono- Di- und Trichlordisilan<sup>62</sup>; mit Bortribromid entstehen Mono- bis Tetrabromdisilan<sup>63</sup>. Auch die Umsetzung von Bortrichlorid und -bromid mit Trisilan wurden untersucht<sup>64,65</sup>.

<sup>54</sup> F. Fehér, P. Plichta, R. Guillery, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 606

<sup>55</sup> T. C. Geisler, C. G. Cooper, A. D. Norman, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 1710

<sup>56</sup> F. Fehér, B. Mostert, A. G. Wronka, G. Betzen, *Monatsh. Chem.* **1972**, 103, 959

<sup>57</sup> F. Fehér, A. G. Wronka, B. Mostert, *Monatsh. Chem.* **1973**, 104, 360

<sup>58</sup> A. Stock, K. Somieski, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1920**, 53, 759

<sup>59</sup> L. G. L. Ward, A. G. MacDiarmid, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 2151

<sup>60</sup> M. Abedini, C. H. Van Dyke, A. G. MacDiarmid, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1963**, 25, 307

<sup>61</sup> R. P. Hollandsworth, M. A. Ring, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 1635

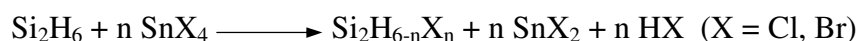
<sup>62</sup> C. H. Van Dyke, A. G. MacDiarmid, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1963**, 25, 1503

<sup>63</sup> J. E. Drake, J. Simpson, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1966**, 2, 219

<sup>64</sup> J. E. Drake, N. Goddard, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1968**, 4, 385

<sup>65</sup> J. E. Drake, N. Goddard, N. P. C. Westwood, *J. Chem. Soc. (A)*, **1971**, 3305

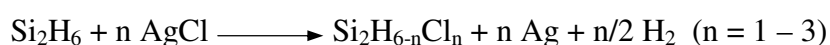
- **Halogenierung mit Zinntetrahalogeniden:**



(5)

Durch Umsetzung von Disilan mit einem Äquivalent Zinntetrachlorid wurden Monochlordisilan und 1,2-Dichlordisilan, jedoch keine höher chlorierten Produkte und kein 1,1-Dichlordisilan erhalten. Die Reaktion mit Trisilan ergab 1- und 2-Monochlortrisilan sowie 1,3-Dichlortrisilan<sup>66</sup>. Auch die Reaktionen von n- und iso-Tetrasilan, n-Pentasilan<sup>67</sup> und Cyclohexasilan<sup>9</sup> mit SnCl<sub>4</sub> führten hauptsächlich zu verschiedenen ein- und zweifach chlorierten Produkten. Zinntetrabromid reagierte mit Disilan zu Monobromdisilan sowie 1,2- und Spuren von 1,1-Dibromdisilan<sup>68</sup>.

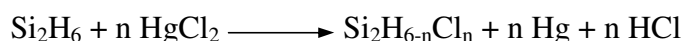
- **Chlorierung mit Silberchlorid:**



(6)

Disilan reagiert in einer Gas-Festphasenreaktion mit AgCl zu Monochlordisilan und höher chlorierten Produkten<sup>69,61,70</sup>; die Umsetzung von gasförmigem Trisilan mit AgCl bei erhöhten Temperaturen ergab unter anderem 2-Chlortrisilan<sup>65</sup>. Durch Reaktion von Cyclohexasilan mit AgCl in Dichlormethan wurden Mono- und Dichlorcyclohexasilan erhalten<sup>9</sup>.

- **Chlorierung mit Quecksilberchlorid:**



(7)

---

<sup>66</sup> J. E. Bentham, S. Craddock, E. A. V. Ebsworth, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1971**, 7, 1077

<sup>67</sup> F. Fehér, F. Ocklenburg, *Z. anorg. allg. Chem.* **1984**, 515, 36

<sup>68</sup> N. S. Hosmane, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1974**, 10, 1077

<sup>69</sup> R. P. Hollandsworth, W. M. Ingle, M. A. Ring, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 844

<sup>70</sup> A. J. Vanderwielen, M. A. Ring, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 246

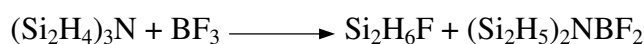
Die Reaktivität von  $\text{HgCl}_2$  in der Chlorierung von Silanen ist mit der von  $\text{SnCl}_4$  vergleichbar, wie Versuche unter Verwendung von Di-, Tri-, Tetra-, Penta- und iso-Tetrasilan<sup>67</sup> sowie Cyclohexasilan<sup>9</sup> ergaben.

- **Chlorierung mit  $\text{CHCl}_3$  /  $\text{AlCl}_3$ :** Stock erhielt bereits 1923 durch Umsetzung von Trisilan in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Chloroform ein Gemisch von unterschiedlich hoch chlorierten Derivaten<sup>71</sup>.

### 2.2.1.2. Durch Substitution von Si-Elementbindungen

Eine sehr viel größere Selektivität lässt sich mit Hilfe von Methoden erzielen, bei denen von bereits substituierten Silanen einzelne Gruppen unter Halogenierung abgespalten werden; limitierend ist hierbei naturgemäß die Verfügbarkeit der Ausgangsmaterialien in reiner Form.

- **Halogenaustausch:** Durch Umsetzung von Monojoddisilan mit  $\text{AgBr}$  konnte Monobromdisilan  $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Br}$  erstmals in reiner Form isoliert werden<sup>72</sup>; die analoge Umsetzung mit  $\text{AgCl}$  ergab Monochlordisilan<sup>73</sup>. 1,1-Dichlordisilan und 1,1,1-Trichlordisilan wurden mit Antimotrifluorid zu 1,1-Difluordisilan und 1,1,1-Trifluordisilan umgesetzt<sup>74</sup>. Aus 1-Chlortrisilan wurde entsprechend 1-Fluortrisilan erhalten, während 1,3-Dichlortrisilan nicht das erwartete 1,3-Difluortrisilan, sondern durch Isomerisierung 1,1-Difluortrisilan ergab<sup>65</sup>.
- **Spaltung von Si-Elementbindungen mit Borhalogeniden:** Tris(disilyl)amin bildet mit Bortrifluorid ein Addukt, das unter Bildung von Monofluordisilan zerfällt<sup>75</sup>:



(8)

<sup>71</sup> A. Stock, P. Stiebeler, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1923**, 56, 1087

<sup>72</sup> L. G. L. Ward, A. G. MacDiarmid, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, 20, 345

<sup>73</sup> A. D. Craig, J. V. Urenovitch, A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc.* **1962**, 548

<sup>74</sup> J. E. Drake, N. Goddard, *J. Chem. Soc. (A)*, **1970**, 2587

<sup>75</sup> M. Abedini, A. G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 608

Bis(disilanyl)ether reagiert in ähnlicher Weise mit Bortrichlorid, wobei beide Si-O-Bindungen gespalten werden<sup>76</sup>:



(9)

- **Abspaltung von Arylgruppen mit HX / AlX<sub>3</sub>:** *Fehér* erhielt die verzweigten Bromsilane  $\text{BrSiH}_2\text{SiH}(\text{SiH}_3)_2$ ,  $\text{BrSiH}_2\text{Si}(\text{SiH}_3)_3$  und  $\text{BrSiH}_2\text{Si}(\text{SiH}_3)_2\text{SiH}_2\text{SiH}_3$  aus den entsprechenden Phenylderivaten durch Behandlung mit flüssigem  $\text{HBr}$ <sup>77</sup>. Die Umsetzung von 1,2-Diphenyldisilan mit  $\text{HCl}$  in Gegenwart von Aluminiumchlorid führte durch  $\text{AlCl}_3$ -katalysierte Äquilibrierungsreaktionen zu einem Gemisch verschiedener chlorierter Disilane; außerdem verhinderte die Bildung von Azeotropen die Entfernung des entstehenden Benzols aus dem Produktgemisch durch Destillation<sup>78</sup>. Diese Schwierigkeiten können allerdings durch Verwendung von *p*-Tolyl-, Mesityl- oder  $\alpha$ -Naphthyl- anstatt Phenylgruppen bzw. durch die Durchführung der Reaktion in Druckgefäßen ohne Katalysatorzugabe umgangen werden. *Hassler* konnte durch Anwendung dieser Varianten die gesamte Reihe von Brom- und Jod- sowie eine Reihe von Chlordisilanen<sup>79,80,81,82</sup>, eine Vielzahl von Chlor-, Brom- und Jodtrisilanen und einige Chlor-, Brom- und Jodtetrasilane synthetisieren<sup>83,84</sup>. Durch Umsetzung von 1,4-Diphenyltetrasilan mit flüssigem Halogenwasserstoff bei tiefen Temperaturen in Abwesenheit von Katalysatoren stellte *Stüger* 1,4-Dichlor- und 1,4-Dibromtetrasilan her<sup>85</sup>. 2,3-Dibromtetrasilan sowie 1,4-Dibrom-2,3-bis(bromsilyl)tetrasilan wurden ebenso aus den entsprechenden Phenylsilanen erhalten; die Synthesen von 2,3-Dichlortetrasilan und 1,4-Dichlor-2,3-bis(chlorsilyl)tetrasilan wurden unter Druck im Autoklaven durchgeführt<sup>86,87</sup>.

<sup>76</sup> C. H. Van Dyke, A. G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 747

<sup>77</sup> F. Fehér, R. Freund, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1973**, 9, 937

<sup>78</sup> H. Söllradl, E. Hengge, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 243, 257

<sup>79</sup> K. Hassler, M. Pöschl, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 398, 225

<sup>80</sup> K. Schenzel, K. Hassler, *Spectrochim. Acta* **1994**, 50A, 139

<sup>81</sup> K. Hassler, W. Köll, K. Schenzel, *J. Mol. Struct.* **1995**, 348, 353

<sup>82</sup> A. Gupper, K. Hassler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2007

<sup>83</sup> K. Hassler, U. Katzenbeisser, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 480, 173

<sup>84</sup> K. Hassler, W. Köll, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 540, 113

<sup>85</sup> H. Stüger, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 433, 11

<sup>86</sup> H. Stüger, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 458, 1

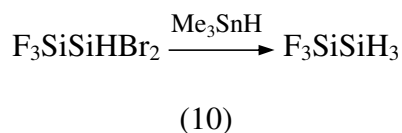
<sup>87</sup> H. Stüger, P. Lassacher, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 450, 79

- **Substitution von Triflatgruppen:** Auch durch Behandlung mit Trifluormethansulfonsäure, die im Gegensatz zu Halogenwasserstoffen stöchiometrisch eingesetzt werden kann, können Arylgruppen vom Siliziumgerüst abgespalten werden. Durch Umsetzung der erhaltenen Silyltrifluormethansulfonate (kurz „-triflate“) mit Triethylammoniumchlorid können die entsprechenden Chlorsilane erhalten werden. Auf diese Weise wurden unter anderem die unsymmetrischen Chlordisilane  $\text{H}_3\text{SiSiCl}_3$  und  $\text{H}_3\text{SiSiHCl}_2$  dargestellt<sup>88</sup>.

### 2.2.1.3. Weitere Methoden

Daneben wurden in der Literatur noch einige weitere Methoden zur Synthese von teilweise halogenierten Hydrosilanen beschrieben, die allerdings entweder nur in Spezialfällen Anwendung finden oder generell nur von beschränktem Nutzen für die präparative Chemie sind.

- **Selektive Hydrierung von Si-Cl- und Si-Br-Bindungen:**



Mittels  $\text{Me}_3\text{SnH}$  können Si-Cl- und Si-Br-Bindungen selektiv hydriert werden, während Si-F-Bindungen nicht angegriffen werden, was für die Synthese fluoriertes Silane genutzt werden kann. Allerdings können in Gegenwart von  $\text{Me}_3\text{SnH}$  Austauschreaktionen zwischen Fluor und Chlor oder Brom in den Ausgangsmaterialien beschleunigt ablaufen<sup>89</sup>.

- **Durch elektrische Entladung:** Durch Einwirkung von stillen elektrischen Entladungen auf Fluor-, Chlor- und Bromderivate des Monosilans, allein oder im Gemisch mit  $\text{SiH}_4$ , wurden ebenfalls Gemische von halogenierten Di- und Trisilanen erhalten<sup>90,65</sup>.

<sup>88</sup> W. Uhlig, *Z. anorg. allg. Chem.* **1993**, 619, 1479

<sup>89</sup> J. J. D'Errico, K. G. Sharp, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2886

<sup>90</sup> J. E. Drake, N. P. C. Westwood, *J. Chem. Soc. (A)*, **1971**, 3300

- **Durch Reaktion von SiF<sub>2</sub> mit Wasserstoffverbindungen:** SiF<sub>2</sub>, das durch Reaktion von SiF<sub>4</sub> mit elementarem Silizium bei hohen Temperaturen generiert wird, setzt sich mit verschiedenen wasserstoffhaltigen Verbindungen, wie H<sub>2</sub>S<sup>91</sup>, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub><sup>92</sup>, HBr<sup>93,94</sup> oder PH<sub>3</sub><sup>95,96</sup> zu komplexen Produktgemischen um, die unter anderem fluoridierte Silane wie H<sub>3</sub>SiSiF<sub>3</sub>, HSiF<sub>2</sub>SiF<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>Si(SiF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> enthalten.

## 2.2.2. Derivate mit Elementen der VI. Hauptgruppe

### 2.2.2.1. Sauerstoffderivate

*MacDiarmid* konnte durch Hydrolyse von Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I erstmals Bis(disilanyl)ether (1,2-Disilyldisiloxan, (Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O) herstellen<sup>59</sup>; außerdem synthetisierte er 1-Silyldisiloxan Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OSiH<sub>3</sub><sup>76</sup> und Methoxydisilan Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>3</sub><sup>97</sup>. Durch photochemische Umsetzung von Trisilan, n- und iso-Tetrasilan und n-Pentasilan mit Aceton erhielt *Fehér* Isopropoxyderivate, die gaschromatographisch isoliert und durch saure Hydrolyse zu entsprechenden Bissilylethern umgesetzt werden konnten<sup>98</sup>.

1,2-Bis(trifluormethansulfonyloxy)disilan (TfOSiH<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>OTf, OTf = OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), das als Ausgangsmaterial für die Synthese verschiedenster 1,2-disubstituierter Disilane von großer Bedeutung ist, und 1,1,2,2-Tetrakis(trifluormethansulfonyl)disilan ((TfO)<sub>2</sub>SiHSiH(OTf)<sub>2</sub>) wurden erstmals von *Hassler* durch Reaktion von 1,2-Diphenyldisilan bzw. 1,1,2,2-Tetraphenyldisilan mit Trifluormethansulfonsäure hergestellt<sup>99</sup>.

Durch Umsetzung der Disilanylleisenverbindungen CpFe(CO)<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>SiH<sub>3</sub> (Cp = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) und Cp<sup>\*</sup>Fe(CO)<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>SiH<sub>3</sub> (Cp<sup>\*</sup> = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) mit Dimethyldioxiran konnten die Dihydroxydisilanylkomplexe CpFe(CO)<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub>SiH<sub>3</sub> und Cp<sup>\*</sup>Fe(CO)<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub>SiH<sub>3</sub> synthetisiert werden<sup>100</sup>.

<sup>91</sup> K. G. Sharp, J. L. Margrave, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 2655

<sup>92</sup> D. Solan, A. B. Burg, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 1253

<sup>93</sup> K. G. Sharp, J. F. Bald, jr., *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 2553

<sup>94</sup> J. F. Bald, jr., K. G. Sharp, A. G. MacDiarmid, *J. Fluorine Chem.* **1973/74**, 3, 433

<sup>95</sup> G. R. Langford, D. C. Moody, J. D. Odom, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 134

<sup>96</sup> J. C. Thompson, A. P. G. Wright, *Can. J. Chem.* **1979**, 57, 994

<sup>97</sup> C. H. Van Dyke, A. G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1071

<sup>98</sup> F. Fehér, I. Fischer, D. Skrodzki, *Z. anorg. allg. Chem.* **1980**, 466, 29

<sup>99</sup> K. Hassler, E. Hengge, F. Schrank, *Spectrochim. Acta* **1991**, 47A, 57

<sup>100</sup> W. Malisch, H. Jehle, S. Möller, C. Saha-Möller, W. Adam, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1585

### 2.2.2.2. Schwefel- und Selenderivate

Aus Joddisilan  $\text{Si}_2\text{H}_5\text{I}$  konnte durch Umsetzung mit Quecksilbersulfid  $\text{HgS}$  Bis(disilanyl)sulfid hergestellt werden<sup>101</sup>; die Reaktion des Methylthioaluminats  $\text{LiAl}(\text{SMe})_4$  mit  $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Br}$  ergab Methylthiodisilan  $\text{Si}_2\text{H}_5\text{SCH}_3$ <sup>102</sup>. 1,2-Dichlordisilan reagiert mit Disilathian und Disilaselan zu 1,4-Dithiatetrasilacyclohexan bzw. 1,4-Diselatetrasilacyclohexan; entsprechende Umsetzungen mit Monochlordisilan führen je nach Stöchiometrie zu  $(\text{Si}_2\text{H}_5)_2\text{E}$  oder  $\text{Si}_2\text{H}_5\text{ESiH}_3$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ )<sup>103</sup>. Aus 1,2-Dibromdisilan und 1,3-Dibromtrisilan und Lithiumthiophenolat wurden 1,2-Bis(phenylthio)disilan und 1,3-Bis(phenylthio)trisilan dargestellt<sup>104</sup>.

### 2.2.3. Derivate mit Elementen der V. Hauptgruppe

#### 2.2.3.1. Stickstoffderivate

*MacDiarmid* synthetisierte aus  $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Br}$  bzw.  $\text{Si}_2\text{H}_5\text{I}$  und Ammoniak, Methyl- und Dimethylamin die Disilanylamine der Reihe  $(\text{Si}_2\text{H}_5)_n\text{N}(\text{CH}_3)_{3-n}$  ( $n = 1 - 3$ ) sowie  $\text{SiH}_3\text{SiH}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ <sup>101,75,97</sup>. *Schmidbaur* erhielt durch Umsetzung von  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  mit primären Aminen in Gegenwart von  $\text{NaNH}_2$  als Katalysator lediglich nicht auftrennbare Gemische verschiedenster Polysilanylamine<sup>105</sup>. Durch Umsetzung von Hexachlordisilan mit sekundären Aminen und anschließende Hydrierung konnten die Disilanderivate 1,1-Bis(diethylamino)disilan, 1,1,2,2-Tetrakis(diethylamino)disilan, (Diisopropylamino)disilan und 1,2-Bis(diisopropylamino)disilan synthetisiert werden<sup>106</sup>.

*Stüger* konnte die Verbindungen  $\text{R}_2\text{NH}_2\text{Si}(\text{SiH}_2)\text{SiH}_2\text{NR}_2$ ,  $\text{H}_3\text{SiSiHNR}_2\text{SiHNR}_2\text{SiH}_3$ ,  $\text{R}_2\text{NH}_2\text{SiSiH}_2\text{SiH}_2\text{SiH}_2\text{NR}_2$  und  $(\text{R}_2\text{NH}_2\text{Si})_2\text{SiHSiH}(\text{SiH}_2\text{NR}_2)_2$  ( $\text{R} = \text{Et}, \text{SiMe}_3$ ) aus den entsprechenden Bromsilanen und Diethylamin bzw. Lithiumbis(trimethylsilyl)amid ( $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ ) herstellen<sup>107</sup>. Ausgehend von  $\text{Si}_2\text{Cl}_5\text{NR}_2$  ( $\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{SiMe}_2\text{Ph}$ ) konnte er

<sup>101</sup> L. G. L. Ward, A. G. MacDiarmid, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, 21, 287

<sup>102</sup> J. W. Anderson, J. E. Drake, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1971**, 7, 1007

<sup>103</sup> A. Haas, R. Sülentrup, C. Krüger, *Z. anorg. allg. Chem.* **1993**, 619, 819

<sup>104</sup> F. Uhlig, B. Stadelmann, A. Zechmann, P. Lassacher, H. Stüger, E. Hengge, *Phosph. Sulfur and Silicon*, **1994**, 90, 29

<sup>105</sup> H. Schmidbaur, H. Schuh, *Z. Naturforsch. B* **1990**, 45, 1679

<sup>106</sup> H. Schuh, T. Schlosser, P. Bissinger, H. Schmidbaur, *Z. anorg. allg. Chem.* **1993**, 619, 1347

<sup>107</sup> H. Stüger, P. Lassacher, *Monatsh. Chemie*, **1994**, 125, 615

neben  $\text{Si}_2\text{H}_5\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  und  $(\text{SiMe}_3)_2\text{NSiH}_2\text{SiH}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  einige gemischt substituierte Disilane synthetisieren, darunter  $t\text{-BuSiH}_2\text{SiH}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  und  $\text{CpCO}_2\text{FeH}_2\text{SiH}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ <sup>108</sup>. Die Umsetzung der perchlorierten linearen Silane  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ ,  $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$  und  $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  mit  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  und anschließende Hydrierung der erhaltenen Aminochlorsilane ergab die Trisilanderivate  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}(\text{SiH}_2)_2\text{SiH}_3$  und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}(\text{SiH}_2)_3\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ , die Tetrasilanderivate  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}(\text{SiH}_2)_3\text{SiH}_3$  und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}(\text{SiH}_2)_4\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  sowie das Pentasilanderivat  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}(\text{SiH}_2)_5\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ <sup>109</sup>.

Schmidbaur nutzte 1,2-Bis-(trifluormethylsulfonyloxy)disilan als Ausgangsmaterial für die Synthese einer ganzen Reihe von offenkettigen und zyklischen 1,1- und 1,2-Diaminodisilanen<sup>110</sup>. Mit Tetraaminosilanen erhielt er weitere mono- und spirozyklische Verbindungen, darunter ein zyklisches Silylammoniumtriflat<sup>111</sup>, mit N,N- und N,N'-Dimethylhydrazin die entsprechenden zyklischen Derivate (siehe Abbildung 2)<sup>112</sup>.

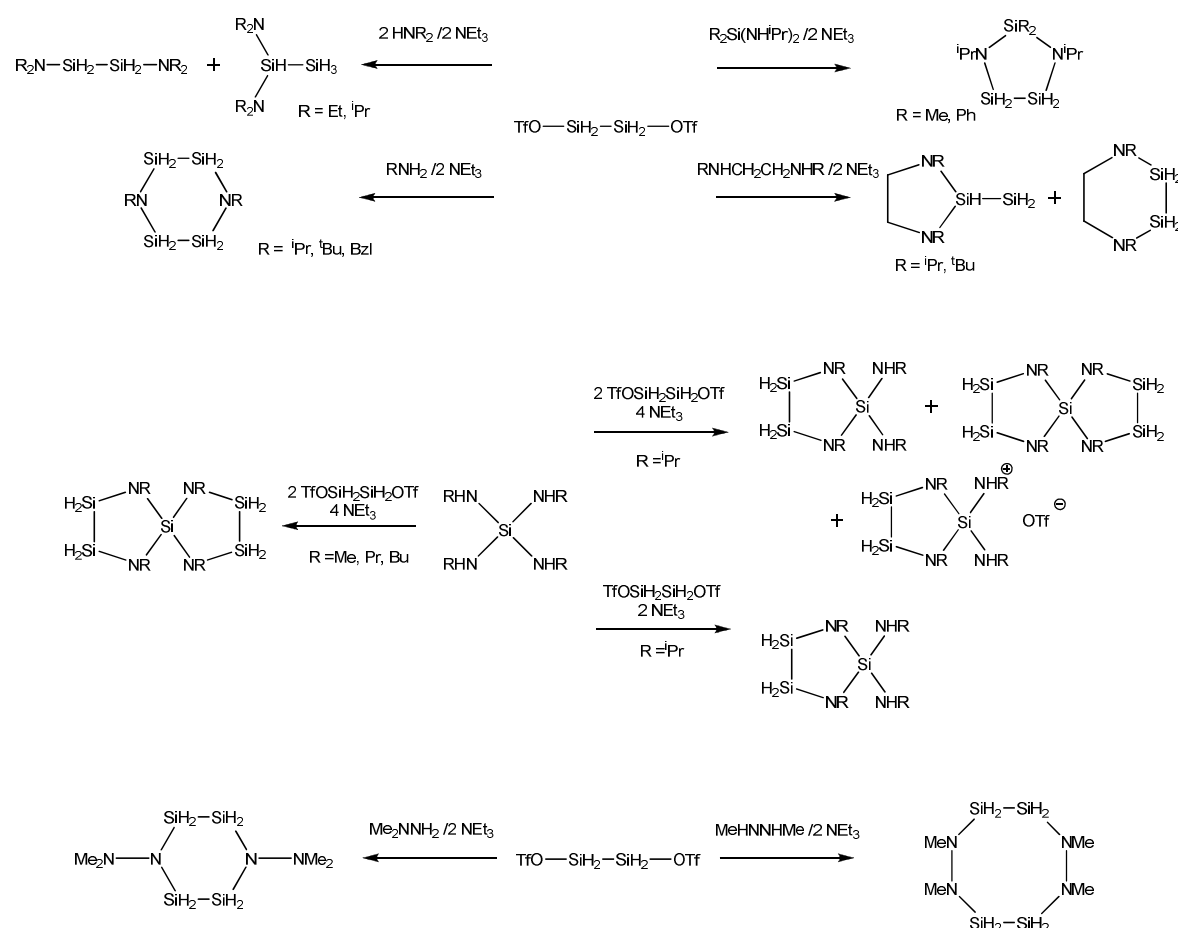


Abbildung 2: Synthesen von Aminosilanen ausgehend von 1,2-Bis-(trifluormethylsulfonyloxy)disilan

<sup>108</sup> H. Stüger, P. Lassacher, E. Hengge, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 547, 227

<sup>109</sup> W. Gollner, K. Renger, H. Stüger, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 4579

<sup>110</sup> M. Söldner, A. Schier, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1758

<sup>111</sup> M. Söldner, A. Schier, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 510

<sup>112</sup> M. Söldner, J. Riede, A. Schier, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 601



### 2.2.3.2. Phosphorderivate

Disilanylphosphan  $\text{Si}_2\text{H}_5\text{PH}_2$  wurde erstmals in geringen Mengen aus dem durch Reaktion von Monosilan und Phosphan im Ozonisor entstandenen Produktgemisch gaschromatographisch isoliert<sup>113</sup>; bessere Ergebnisse wurden durch Umsetzung von Disilan mit Phosphan erzielt<sup>114</sup>. Durch eine Äquilibrierungsreaktion von Monosilylphosphan  $\text{H}_3\text{SiPH}_2$  und Monochlordisilan<sup>115</sup> sowie durch Reaktion von Monobromdisilan und  $\text{LiAl}(\text{PH}_2)_4$ <sup>116</sup> konnte ebenfalls Disilanylphosphan erhalten werden. Eine durch Diboran katalysierte Umverteilungsreaktion von Disilanylphosphan führte neben Phosphan unter anderem zu Tris(disilanyl)phosphan<sup>117,118</sup>.

$\text{LiAlH}[\text{P}(\text{SiH}_3)_2]_3$ , das aus  $\text{LiAlH}_4$  und Trisilylphosphan  $\text{P}(\text{SiH}_3)_3$  erhalten wurde, reagierte mit Monobromdisilan zu  $\text{Si}_2\text{H}_5\text{P}(\text{SiH}_3)_3$ <sup>119</sup>. Aus 1,2-Dijoddisilan und  $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$  konnte 1,2-Bis[bis(trimethylsilyl)phosphino]disilan  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{PSiH}_2\text{SiH}_2\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$  dargestellt werden<sup>120</sup>.

In einer Patentschrift wird die Synthese von Phosphacyclohexasilan  $\text{Si}_5\text{H}_{11}\text{P}$  durch Cokondensation von  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  und  $\text{PCl}_3$  mit Lithium, chlorierende Abspaltung der Phenylgruppen und Hydrierung beschrieben<sup>121</sup>. Ein weiteres Patent beinhaltet unter anderem die Synthese von Phenylphosphacyclopentasilan  $\text{Si}_4\text{H}_8\text{PPh}$  aus Nonaphenylphosphacyclopentasilan  $\text{Si}_4\text{Ph}_8\text{PPh}$ , ebenfalls durch Chlorierung und Hydrierung<sup>8</sup>. Diese Reaktion konnte in eigenen Untersuchungen allerdings nicht reproduziert werden, stattdessen wurden bei der Umsetzung von  $\text{Si}_4\text{Ph}_8\text{PPh}$  mit  $\text{HCl} / \text{AlCl}_3$  die Si-P-Bindungen quantitativ unter Bildung von Phenylphosphan und 1,4-Dichlorooctaphenyltetrasilan gespalten.

### 2.2.3.3. Arsenderivate

Analog zum Disilanylphosphan kann auch Disilanylarsan  $\text{Si}_2\text{H}_5\text{AsH}_2$  entweder durch Äquilibrierung von Monosilylarsan  $\text{H}_3\text{SiAsH}_2$  und Monochlordisilan<sup>115</sup> oder Umsetzung von Monobromdisilan mit  $\text{LiAl}(\text{AsH}_2)_4$ <sup>122</sup> synthetisiert und durch fraktionierendes Umkondensieren im Vakuum isoliert werden.

<sup>113</sup> S. D. Gokhale, W. L. Jolly, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1141

<sup>114</sup> S. D. Gokhale, W. L. Jolly, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 596

<sup>115</sup> J. E. Drake, N. Goddard, J. Simpson, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1968**, 4, 361

<sup>116</sup> A. D. Norman, *Chem. Comm.* **1968**, 812

<sup>117</sup> J. E. Drake, N. Goddard, *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 4, 662

<sup>118</sup> D. E. Wingelet, A. D. Norman, *Phosph. Sulfur and Silicon* **1988**, 39, 123

<sup>119</sup> J. W. Anderson, J. E. Drake, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 13, 2246

<sup>120</sup> K. Hassler, U. Katzenbeisser, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 399, C18

<sup>121</sup> H. Shiho, H. Kato, **2003**, *EP1284306A2*

<sup>122</sup> J. W. Anderson, J. E. Drake, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 18, 3131

## 2.2.4. Germaniumderivate

Durch Zersetzung einer Magnesium-Silizium-Germanium-Legierung mit Flusssäure analog zu der klassischen Methode der Silansynthese (siehe Abschnitt 2.1.1) konnte ein Gemisch verschiedener Silizium-Germanium-Hydride hergestellt und eine Reihe dieser Verbindungen gaschromatographisch aufgetrennt und isoliert werden, darunter  $\text{Si}_3\text{GeH}_{10}$ ,  $\text{Si}_2\text{Ge}_2\text{H}_{10}$ ,  $\text{Si}_4\text{GeH}_{12}$  und  $\text{Si}_5\text{GeH}_{14}$ . Durch Pyrolyse eines Gemisches von Disilan und Digerman ( $\text{Ge}_2\text{H}_6$ ) wurde unter anderem  $\text{Si}_2\text{GeH}_8$ , aus Trisilan und Digerman  $n\text{-Si}_3\text{GeH}_{10}$  und  $n\text{-Si}_3\text{Ge}_2\text{H}_{12}$  erhalten<sup>123</sup>. Die beiden Isomere der Verbindung  $\text{Si}_2\text{GeH}_8$  konnten neben anderen Produkten durch Umsetzung eines Gemisches von Monosilan und Monogerman ( $\text{GeH}_4$ ) unter Einwirkung stiller elektrischer Entladungen hergestellt und gaschromatographisch isoliert werden<sup>33</sup>; eine Reihe von höhermolekularen Silizium-Germanium-Hydriden wurde unter Verwendung von Gemischen aus Mono- und Disilan und Monogerman erhalten, darunter die Verbindungen  $\text{neo-Si}_4\text{GeH}_{12}$ ,  $\text{neo-Si}_3\text{Ge}_2\text{H}_{12}$ ,  $\text{neo-Si}_2\text{Ge}_3\text{H}_{12}$ ,  $\text{iso-Si}_4\text{Ge}_2\text{H}_{14}$ ,  $n\text{-Si}_4\text{Ge}_2\text{H}_{14}$  sowie  $n\text{-}$  und  $\text{iso-Si}_3\text{Ge}_3\text{H}_{14}$ <sup>124</sup>. Aus 1,2-Bis(trifluormethansulfonyloxy)disilan und 1,2-Bis(nonafluorbutansulfonyloxy)disilan konnte durch Umsetzung mit  $\text{KGeH}_3$  1,2-Digermyldisilan  $\text{H}_3\text{Ge}(\text{SiH}_2)_2\text{GeH}_3$  synthetisiert werden, wobei die isomere Verbindung  $(\text{H}_3\text{Ge})_2\text{SiHSiH}_3$  als Nebenprodukt entstand<sup>125</sup>.

## 2.2.5. Borderivate

Durch Umsetzung von  $\text{LiB}_5\text{H}_8$  mit  $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Cl}$  konnten drei Isomere von Disilanylpentaboran(9) synthetisiert werden<sup>126</sup>. Ein Patent beschreibt die Synthese von Boracyclohexasilan  $\text{Si}_5\text{H}_{11}\text{B}$  durch Cokondensation von  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  und  $\text{BCl}_3$  mit Lithium, chlorierende Abspaltung der Phenylgruppen und Hydrierung<sup>121</sup>. Diese Syntheseroute erscheint allerdings wenig glaubhaft, da Si-B-Bindungen bekanntermaßen sowohl durch  $\text{HCl}$  als auch durch  $\text{LiAlH}_4$  gespalten werden können.

<sup>123</sup> P. L. Timms, C. C. Simpson, C. S. G. Phillips, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1467

<sup>124</sup> K. M. Mackay, S. T. Hosfield, S. R. Stobart, *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 19, 2937

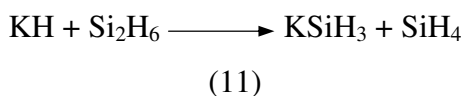
<sup>125</sup> A. V. G. Chizmeshya, C. J. Ritter, C. Hu, J. B. Tice, J. Tolle, R. A. Nieman, I. S. T. Tsong, J. Kouvetakis, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6919

<sup>126</sup> T. C. Geisler, N. P. Soice, A. D. Norman, *Phosph. Sulfur and Silicon* **1998**, 132, 123

## 2.2.6. Alkalimetallderivate

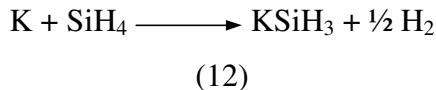
### 2.2.6.1. Ausgehend von höheren Silanen

Verbindungen der höheren Hydrosilane mit Alkalimetallen konnten erstmals 1964 indirekt nachgewiesen werden. *Ring* et al. stellten fest, dass Silylkalium ( $\text{KSiH}_3$ ), das durch Umsetzung von Kaliumhydrid mit Disilan nach

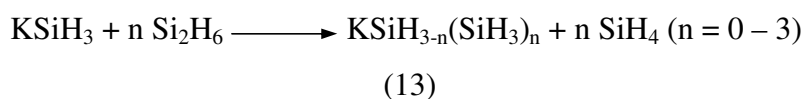


erhalten wurde, mit überschüssigem Disilan unter Bildung von Monosilan und Feststoffen weiterreagierte, die nach Behandlung mit HCl neben größeren Mengen an unlöslichen Polysilanen Di- und Trisilan bildeten, woraus auf die Bildung von  $\text{KSi}_2\text{H}_5$  und  $\text{KSi}_3\text{H}_8$  geschlossen wurde<sup>127</sup>.

*Fehér* setzte Silylkalium, das durch die Reaktion von Monosilan mit K/Na-Legierung nach



hergestellt wurde, mit Di- und Trisilan um. In den erhaltenen Produktgemischen konnten die Kaliumsilanide  $\text{KSi}_2\text{H}_5$ ,  $\text{KSi}_3\text{H}_7$  und  $\text{KSi}_4\text{H}_9$  NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden:

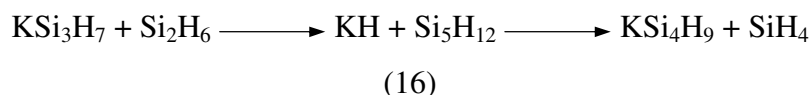
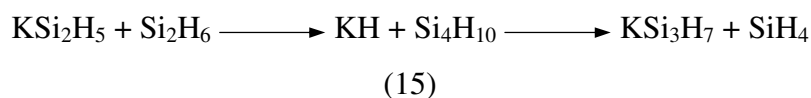
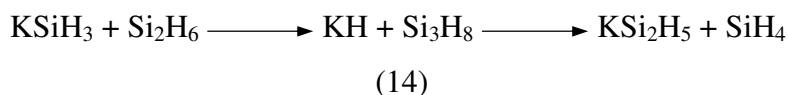


Durch Umsetzung der Silanide mit Phenylchlorsilan und gaschromatographische Isolierung der erhaltenen Produkte konnte gezeigt werden, dass auf diese Weise größere Siliziumgerüste aufgebaut werden können; außerdem konnte das Silanid  $\text{KSi}(\text{SiH}_3)_2\text{Si}_2\text{H}_5$  indirekt nachgewiesen werden<sup>128</sup>. Als Mechanismus wurde eine Folge von nukleophilen Substitutionen am Silizium angenommen, bei denen intermediär Kaliumhydrid und ein höheres Silan gebildet werden, das unter Abspaltung von  $\text{SiH}_4$  weiterreagiert<sup>129</sup>:

<sup>127</sup> M. A. Ring, L. P. Freeman, A. P. Fox, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1200

<sup>128</sup> F. Fehér, R. Freund, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1974**, 10, 561

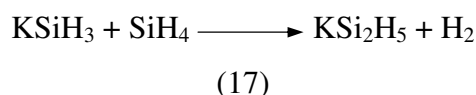
<sup>129</sup> F. Fehér, M. Krancher, *Z. Naturforsch. B* **1985**, 40, 1010



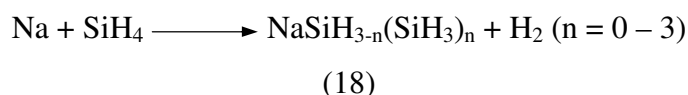
Durch sorgfältige Wahl von Stöchiometrie und Reaktionsbedingungen konnte die Reaktion so weit optimiert werden, dass  $\text{KSi}_2\text{H}_5$ ,  $\text{KSiH}(\text{SiH}_3)_2$  und  $\text{KSi}(\text{SiH}_3)_3$  jeweils in über 90 % Reinheit erhalten wurden<sup>130</sup>.

### 2.2.6.2. Ausgehend von Monosilan

Unter geeigneten Reaktionsbedingungen reagiert  $\text{KSiH}_3$  auch mit Monosilan unter Bildung von höheren Kaliumsilaniden; daneben wird Wasserstoff gebildet:



Neben  $\text{KSi}_2\text{H}_5$  wurden  $\text{KSi}_3\text{H}_7$  sowie Spuren von  $\text{KSi}_4\text{H}_9$  nachgewiesen; außerdem entstanden Kaliumhydrid und unlösliche polymere Produkte. Durch Umsetzung von Monosilan mit fein dispergiertem Natrium wurden die entsprechenden Natriumsilanide erhalten<sup>131</sup>:



Unter Verwendung eines speziellen Begasungsreaktors konnten aus Natrium- oder Kaliumdispersion und Monosilan Gemische von Silaniden, die auch präparativ nutzbare Mengen an  $\text{Na/KSi}(\text{SiH}_3)_3$  enthielten, gewonnen werden<sup>132</sup>. Auch bei dieser Reaktion kann

<sup>130</sup> F. Fehér, M. Krancher, *Z. Naturforsch. B* **1985**, 40, 1301

<sup>131</sup> F. Fehér, M. Krancher, M. Fehér, *Z. anorg. allg. Chem* **1991**, 606, 7

<sup>132</sup> T. Lobreyer, J. Oeler, W. Sundermeyer, H. Oberhammer, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 665

die Produktverteilung bis zu einem gewissen Grad durch Variation der Reaktionsbedingungen beeinflusst werden. Die auf diese Weise erhaltenen Silanide wurden mit verschiedenen Elektrophilen umgesetzt, unter anderem konnten durch Silylierung mit  $C_4F_9SO_3SiH_3$  bzw. Protonierung mit  $PhSO_3H$  entsprechende Silane sowie durch Methylierung mit  $p\text{-TolSO}_3Me$  Methylsilane erhalten und gaschromatographisch isoliert werden<sup>133</sup>.

## 2.2.7. Übergangsmetallderivate

Disilan bildet durch oxidative Addition an Übergangsmetallkomplexe wie  $PtH_2[P(C_6H_{11})_3]_3$ <sup>134</sup>,  $Ir(CO)Cl(PEt_3)_2$ <sup>135</sup>,  $IrH(CO)(PPh_3)_3$ <sup>136</sup> oder  $cis\text{-}(dcpe)PtH_2$ <sup>137</sup> ( $dcpe = 1,2\text{-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan}$ ) Disilanylkomplexe, die spektroskopisch nachgewiesen und in einigen Fällen auch isoliert werden konnten. Mit  $cis\text{-}(dcpe)PtH_2$  entsteht neben dem Disilanylkomplex  $(dcpe)Pt(Si_2H_5)_2$  auch die verbrückte zweikernige Verbindung  $[(dcpe)Pt]_2(\mu\text{-}SiH_2SiH_2)_2$ .

Durch Umsetzung von  $Br(SiH_2)_nBr$  ( $n = 3,4$ ) mit  $NaFe(CO)_2Cp$  wurden die entsprechenden Derivate  $Cp(CO)_2Fe(SiH_2)_nFe(CO)_2Cp$  erhalten. Aus  $TfO(SiH_2)_2OTf$  und  $KMo(CO)_3Cp'$  ( $Cp' = MeCp$ ) konnte die Molybdänverbindung  $Cp'(CO)_3Mo(SiH_2)_2Mo(CO)_3Cp'$  synthetisiert werden<sup>138</sup>. Die analoge Reaktion von  $TfO(SiH_2)_nOTf$  ( $n = 2,3$ ) mit  $KW(CO)_3Cp'$  ergab  $Cp'(CO)_3W(SiH_2)_nW(CO)_3Cp'$ <sup>139</sup>.

Die Bindung von Metallfragmenten an  $Si_2Cl_6$  und anschließende Hydrierung mit  $LiAlH_4$  führte zu den Komplexen  $Cp(CO)_2Fe(SiH_2)_2Fe(CO)_2Cp$ <sup>138</sup>,  $L(CO)_2MSi_2H_5$  ( $L = Cp, Cp^*$ ,  $M = Fe, Ru$ )<sup>140</sup> und  $L(CO)_2PMe_3MSi_2H_5$  ( $M = Mo, W$ ;  $L = Cp, Cp^*$ )<sup>141</sup>; ausgehend von  $Si_2Cl_5N(SiMe_3)_2$  wurde die Verbindung  $CpCO_2FeH_2SiH_2N(SiMe_3)_2$  erhalten<sup>108</sup>.

<sup>133</sup> T. Lobreyer, W. Sundermeyer, H. Oberhammer, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 2111

<sup>134</sup> E. A. V. Ebsworth, V. M. Marganian, F. J. S. Reed, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 9, 1164

<sup>135</sup> E. A. V. Ebsworth, T. E. Fraser, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 12, 1960

<sup>136</sup> E. A. V. Ebsworth, T. E. Fraser, S. G. Henderson, D. M. Leitch, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 4, 1010

<sup>137</sup> M. J. Michalzyk, C. A. Recatto, J. C. Calabrese, M. J. Fink, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7955

<sup>138</sup> B. Stadelmann, P. Lassacher, H. Stüger, E. Hengge, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 482, 201

<sup>139</sup> A. Zechmann, E. Hengge, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 508, 227

<sup>140</sup> W. Malisch, H. Jehle, S. Möller, G. Thum, J. Reising, A. Gbureck, V. Nagel, C. Fickert, W. Kiefer, M. Nieger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1597

<sup>141</sup> W. Malisch, R. Lankat, W. Seelbach, J. Reising, M. Noltemeyer, R. Pikel, U. Posset, W. Kiefer, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1109

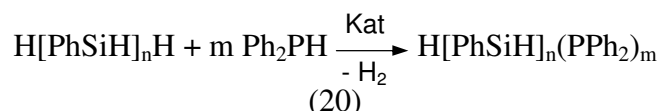
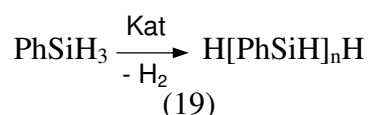
## 3. Synthese und Diskussion

### 3.1. Oligosilylphosphane

#### 3.1.1. Katalytische dehydrierende Kupplung

Die dehydrierende Kupplung in Gegenwart von Übergangsmetallkatalysatoren bietet eine Möglichkeit, Si-Si- und Si-Element-Bindungen ohne den für klassische Salzeliminierungsreaktionen typischen Einsatz hochreaktiver Reagenzien und ohne den Anfall stöchiometrischer Mengen an Salzen als Nebenprodukt zu knüpfen. Auch der Einsatz der katalytischen dehydrierenden Kupplung zur Kupplung von Silanen mit Phosphanen ist bereits aus der Literatur bekannt<sup>142,143,144</sup>.

Darauf aufbauend wurde die Herstellung von Oligosilanen aus Monoorganosilanen mit anschließender Kupplung der Produkte an Phosphane in einer Eintopfreaktion untersucht. Hierfür wurde Phenylsilan mit einem Titanocendichlorid-Butyllithium-Katalysator (Negishi-Katalysator<sup>145</sup>) oligomerisiert und anschließend dem Reaktionsgemisch Diphenylphosphan (10 Mol % bezogen auf Phenylsilan) zugegeben:



Nach 24 h war das eingesetzte Diphenylphosphan ( $\delta^{31}\text{P} = -41$  ppm) laut  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie (siehe Abbildung 3) vollständig umgesetzt. Neben Tetraphenyldiphosphan ( $\delta^{31}\text{P} = -13,7$  ppm) entstand ein Gemisch von oligomeren Silanen mit  $\text{Ph}_2\text{P}$ -Gruppen (breite Signale bei ca. -60 ppm). Die hohe Reaktivität der Si-P-Bindungen verhindert allerdings eine

<sup>142</sup> R. Shu, L. Hao, J. F. Harrod, H. G. Woo, E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12988

<sup>143</sup> V. P. W. Böhm, M. Brookhart, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4832

<sup>144</sup> A. J. Roering, S. N. MacMillan, J. M. Tanski, R. Waterman, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 6855

<sup>145</sup> E. Negishi, F. E. Cederbaum, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 2829

Abtrennung der Katalysatorreste durch Filtration über Florisil<sup>TM</sup>; dabei werden die Si-P-Bindungen vollständig unter Bildung von Phenylphosphan gespalten.

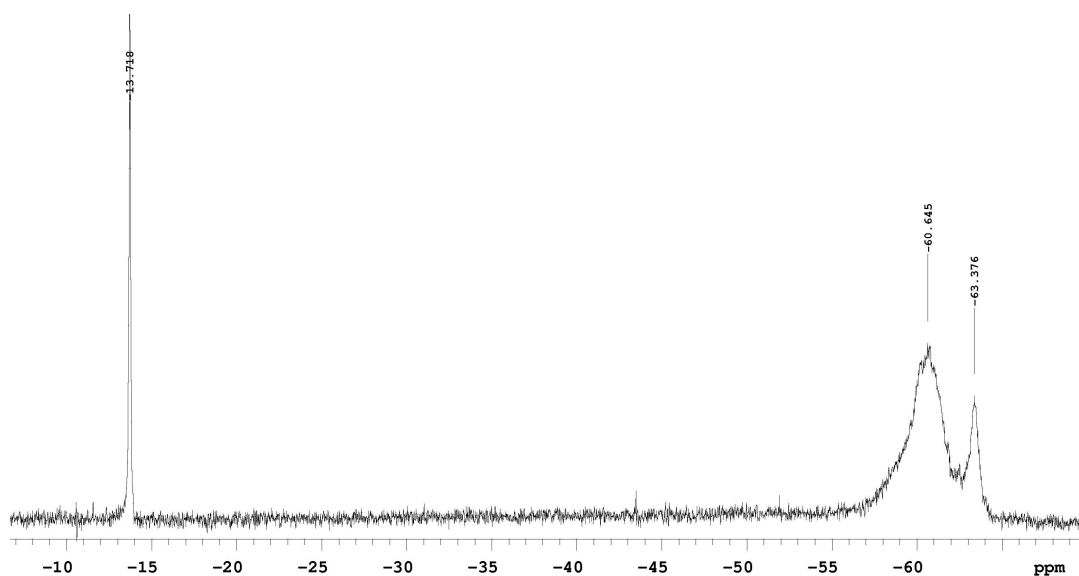


Abbildung 3: <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des Produktgemisches der Kupplung zwischen H[PhSiH]<sub>n</sub>H und Ph<sub>2</sub>PH

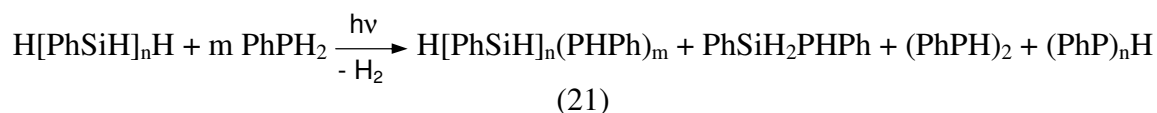
### 3.1.2. Photochemie

Die photochemische Darstellung von phosphorsubstituierten Oligosilanen nach Gleichung (21) bzw. (23) umgeht nicht nur den Einsatz von Übergangsmetallkatalysatoren, deren Entfernung aus dem Produkt wie erwähnt problematisch ist, sondern bietet auch eine Möglichkeit, die Vorgänge bei der Co-Oligomerisierung von Cyclopentasilan mit Phosphorverbindungen, die quasi den Stand der Technik darstellt, näher zu untersuchen.

Hierfür wurden einerseits Cyclopentasilan, andererseits durch katalytische dehydrierende Kupplung hergestelltes Phenylsilan-Oligomer zusammen mit Phenylphosphan mit UV-Licht (Hg-Niederdrucklampe,  $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$ ) bestrahlt. Die Versuche wurden entweder mittels einer Tauchlampe in stark verdünnter Lösung in Hexan, um eine gute Durchlässigkeit des Reaktionsgemisches zu gewährleisten, oder unverdünnt in einem Quarzkolben unter Bestrahlung von außen durchgeführt, wobei beide Versuchsanordnungen zu ähnlichen Ergebnissen führten.

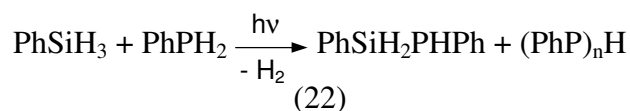
### 3.1.2.1. Photochemische Darstellung oligomerer Phenylsilylphosphate

Das verwendete Gemisch von Phenylsilan-Oligomeren ( $\text{H}[\text{PhSiH}]_n\text{H}$ ) wurde wie in Gleichung (19) beschrieben hergestellt. Tabelle 1 enthält die Daten zur Molmassenverteilung, die aus der Untersuchung mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) erhalten wurden (die Kalibration wurde wie üblich mit Polystyrolstandards durchgeführt, weswegen die erhaltenen Absolutwerte mit einem gewissen Vorbehalt zu betrachten sind). Anschließend wurde ein Überschuss an Phenylphosphan zugegeben, vier Stunden lang bestrahlt und das Produktgemisch mittels NMR-Spektroskopie und GPC untersucht.



Laut  $^{31}\text{P}$ -NMR lag der Umsatz von Phenylphosphan im Bereich einiger Prozent. Als Hauptprodukte wurden anhand der Kopplungsmuster, wie in Abbildung 4 gezeigt, das erwartete Phenyl[oligo(phenylsilyl)]phosphan sowie in geringerem Ausmaß Phenyl(phenylsilyl)phosphan gefunden. Daneben konnten auch noch Diphenyldiphosphan ( $\delta^{31}\text{P} = -64,8 / -67,8$  ppm, rac- und meso-Form) sowie Oligophosphate der Form  $(\text{PhP})_n\text{H}$  (typische Signalgruppen zwischen 0 und -5 ppm) nachgewiesen werden. Offensichtlich sind also vor allem die Spaltung von P-H- und Si-Si-Bindungen von Bedeutung, wobei sich Auf- und Abbau der Ketten in etwa die Waage halten: Wie aus der GPC-Untersuchung hervorgeht, bleibt die Kettenlänge im Rahmen der Messgenauigkeit relativ konstant, allenfalls eine Verbreiterung der Verteilung ist festzustellen. Im Gegensatz zur Verwendung von Cyclopentasilan kann also nicht von einer Co-Oligomerisierung gesprochen werden. Insgesamt ist der Einbau von Phosphor wenig effizient; mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie unter Verwendung von Triphenylphosphan als internem Standard wurde ein Phosphorgehalt des Produktgemisches von ca. 0,3 % ermittelt.

Zum Vergleich wurde ein Gemisch von Phenylphosphan und monomerem Phenylsilan unter denselben Bedingungen bestrahlt.





Hier entstanden erst nach einer Bestrahlungszeit von zehn Stunden geringe Mengen an Phenyl(phenylsilyl)phosphan; Hauptprodukte waren die bereits erwähnten Oligophosphane. Außerdem lieferten die  $^1\text{H}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren keinerlei Hinweise auf die Bildung von höheren Silanen.

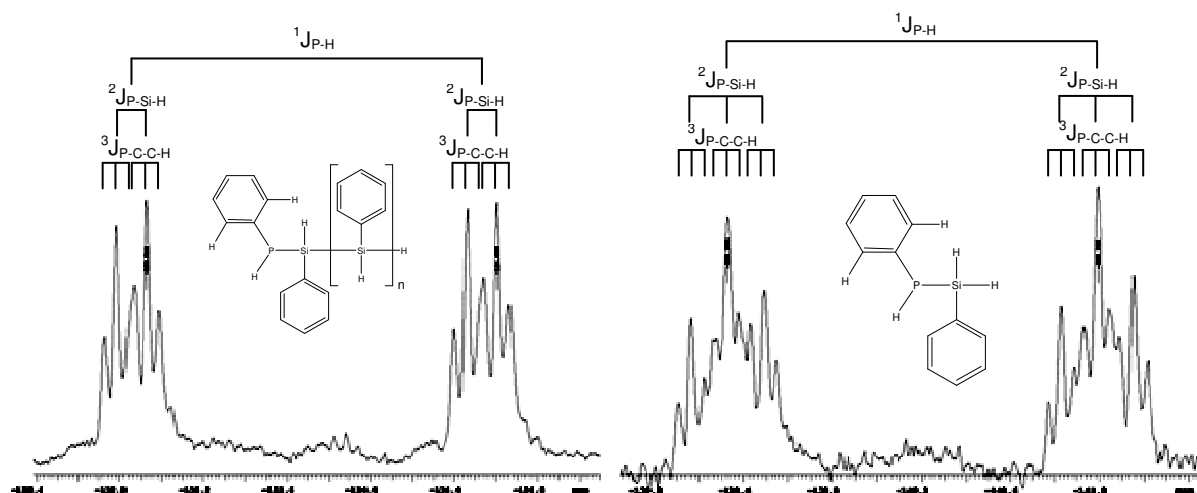


Abbildung 4:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Produkte der photochemischen Umsetzung von  $\text{H}[\text{PhSiH}]_n\text{H}$  und  $\text{PhPH}_2$  (Ausschnitte mit den Signalen der Silylphosphane, zur Veranschaulichung der Kopplungsmuster gespreizt)

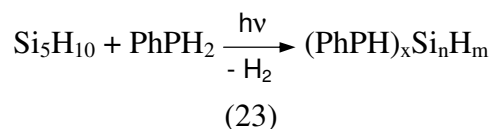
Tabelle 1: Ergebnisse der Bestimmung der Molmassenverteilungen mittels GPC

		$\text{H}[\text{PhSiH}]_n\text{H}$	$\text{H}[\text{PhSiH}]_n\text{H} / \text{PhPH}_2$	$\text{Si}_5\text{H}_{10} / \text{PhPH}_2$
Zahlenmittel $M_n$	[g/mol]	687	670	563
Gewichtsmittel $M_w$	[g/mol]	729	799	711
Zentrifugenmittel $M_z$	[g/mol]	790	1170	1150
Polydispersität D	[]	1,06	1,19	1,26
Polymerisationsgrad $P_n$	[]	6,5 <sup>a</sup>	6,3 <sup>a</sup>	18,8 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> $P_n = M_n/M_0$  mit:  $M_0 = 106$  g/mol (-PhSiH-); <sup>b</sup> $P_n = M_n/M_0$  mit:  $M_0 = 30$  g/mol (-SiH<sub>2</sub>-)

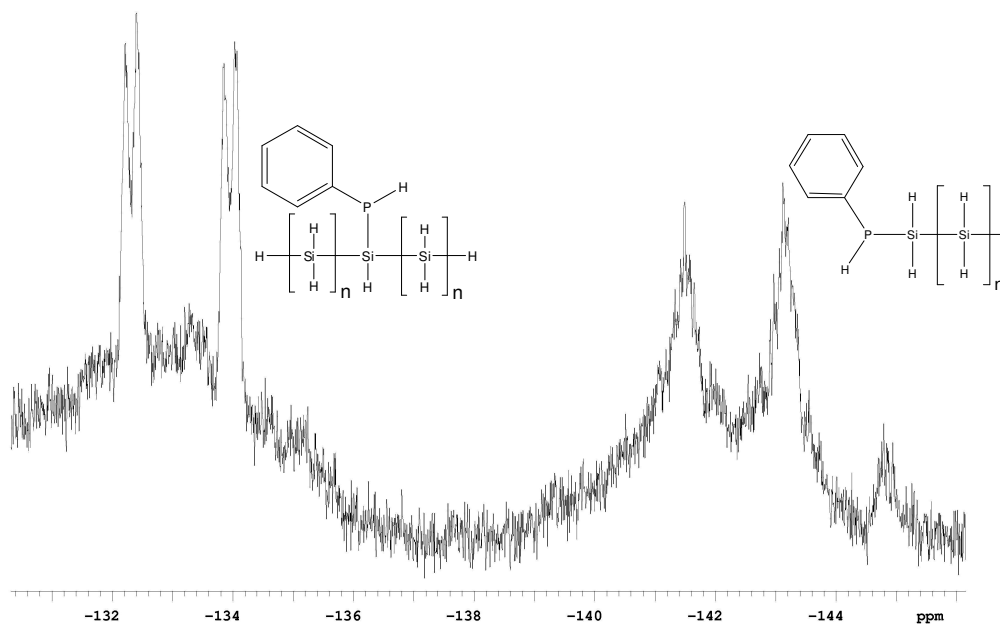
### 3.1.2.2. Cyclopentasilan

Die photochemische Kupplung von Cyclopentasilan und Phenylsilan erwies sich als deutlich effektiver. Die Umsetzung von Cyclopentasilan mit 20 Molprozent Phenylphosphan ergab nach vier Stunden einen Umsatz des Phenylphosphans von 10 – 20 %.



An Produkten wurden mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie fast ausschließlich die in Abbildung 5 gezeigten Verbindungen, oligomere Silane mit end- bzw. mittelständigen Phenylphosphinogruppen, gefunden; Oligophosphane wurden dagegen kaum gebildet. Der Phosphorgehalt des erhaltenen Produktgemisches wurde mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie auf ca. 0,7 % (Masse) bestimmt. Tabelle 1 enthält die Daten zur Molmassenverteilung, die mittels GPC gewonnen wurden; demnach liegen Oligomere vor, die aus durchschnittlich etwa 20 Siliziumatomen bzw. vier  $\text{Si}_5\text{H}_{10}$ -Einheiten bestehen.

Insgesamt bestätigen die erhaltenen Ergebnisse die Vermutung, dass im Zuge der Co-Oligomerisierung von Cyclopentasilan mit Phosphanen nur relativ wenige Si-P-Bindungen geknüpft werden. Umso mehr Interesse kommt insofern der Synthese und Erprobung von Dotieragentien, die bereits Si-P-Bindungen enthalten, zu.



**Abbildung 5:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Produkte der photochemischen Umsetzung von  $\text{Si}_5\text{H}_{10}$  und  $\text{PhPH}_2$  (Ausschnitte mit den Signalen der Silylphosphane, zur Veranschaulichung der Kopplungsmuster gespreizt)

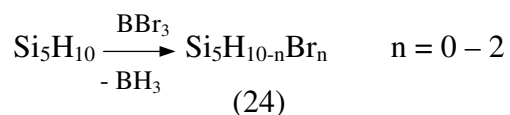
## 3.2. Derivatisierung von Cyclopentasilan

### 3.2.1. Synthese von monohalogenierten Cyclopentasilanen

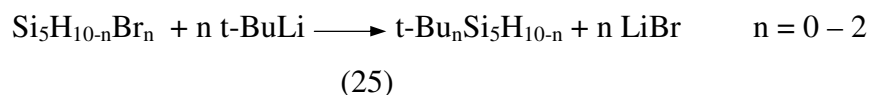
Angesichts der Aufgabe, höhere Silane mit phosphorhaltigen Substituenten zu synthetisieren, bildete Cyclopentasilan einen naheliegenden Ausgangspunkt. Der einfachste Weg, um Cyclopentasilan für die klassische präparative Chemie zugänglich zu machen, besteht darin, mittels geeigneter Reagenzien ein Wasserstoff- durch ein Halogenatom zu substituieren und so ein Ausgangsmaterial für weitere Substitutionsreaktionen zu erhalten.

#### 3.2.1.1. Bromierung mit Bortribromid

Zunächst wurde die schematisch nach Gleichung (24) ablaufende Bromierung mit Bortribromid<sup>63</sup> untersucht:



Aufgrund der enormen Sauerstoff- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit sowie der geringen thermischen Stabilität der halogenierten Produkte wurden diese mit t-Butyllithium derivatisiert (Gleichung (25)) und hydrolytisch aufgearbeitet, um eine Analyse des erhaltenen Produktgemisches mittels GC/MS zu ermöglichen. Zumindest das einfach bromierte Cyclopentasilan  $\text{Si}_5\text{H}_9\text{Br}$  konnte jedoch auch direkt mittels  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie detektiert werden.



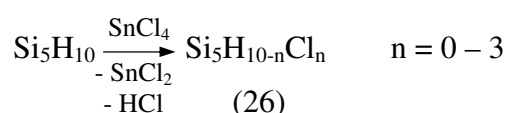
Das erhaltene Produktgemisch bestand in allen Fällen hauptsächlich aus  $\text{t-BuSi}_5\text{H}_9$  und  $\text{Si}_5\text{H}_{10}$ , wobei das Molverhältnis zwischen 1:1 und 2:1 lag; außerdem wurden stets geringe Mengen (unter 5 %)  $\text{t-Bu}_2\text{Si}_5\text{H}_8$  nachgewiesen. Daraus ergeben sich molare Ausbeuten an  $\text{t-BuSi}_5\text{H}_9$  von durchschnittlich etwa 30 %, wobei keine weiteren Anstrengungen hinsichtlich einer Isolierung des Produktes unternommen wurden.

Um Nebenreaktionen zu vermeiden, wurden die Umsetzungen jeweils bei niedriger Temperatur und in stark verdünnter Lösung durchgeführt. Bessere Ergebnisse wurden auch mit frisch destilliertem  $\text{BBr}_3$  erzielt, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass bei längerer Lagerung von  $\text{BBr}_3$  elementares Brom gebildet wird, das mit Cyclosilanen unter Ringspaltung reagiert<sup>146</sup>. Die durchgehend geringen Ausbeuten (die Masse des Produktgemisches beträgt nach Abtrennung unlöslicher Anteile durchschnittlich nur 70 % der Masse des Ausgangsmaterials) sowie die bei der Hydrolyse der Ansätze nach der Derivatisierung auftretenden unlöslichen, flockigen weißen Niederschläge deuten jedoch darauf hin, dass auch unter optimierten Bedingungen ein Teil des Ausgangsmaterials Ringspaltungs- und in weiterer Folge Polymerisationsreaktionen eingeht.

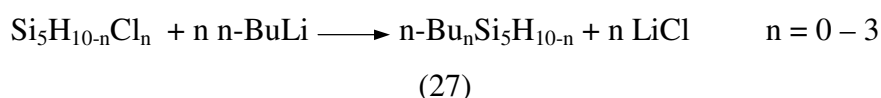
Die Ergebnisse deuten weiters darauf hin, dass unter den gegebenen Bedingungen tatsächlich nicht wie in Gleichung (33) angegeben drei Bromidionen je Äquivalent  $\text{BBr}_3$  zur Verfügung stehen. Insofern kann auch nicht mit Sicherheit davon ausgegangen werden, dass sich das eingesetzte  $\text{BBr}_3$  quantitativ in Form von  $\text{BH}_3$  bzw.  $\text{B}_2\text{H}_6$  aus dem Reaktionsgemisch verflüchtigt, weswegen stets ein leichter Überschuss an  $t\text{-BuLi}$  zur Derivatisierung eingesetzt wurde, um Verluste durch Reaktion mit verbleibenden Borverbindungen zu kompensieren.

### 3.2.1.2. Chlorierung mit Zinntetrachlorid

Als vorteilhafter erwies sich die Chlorierung von Cyclopentasilan mit Zinntetrachlorid<sup>66</sup>:



Auch hierbei wurde in den meisten Fällen das Produktgemisch weiter derivatisiert, um die Analytik zu erleichtern:



Aufgrund der einfacheren Handhabung wurde  $n$ -Butyllithium verwendet, da in vorhergehenden Versuchen unter Verwendung von  $t$ -Butyllithium nicht wie erhofft eine Steigerung der Kristallisationstendenz erreicht wurde. Im Vergleich zur Bromierung mit  $\text{BBr}_3$

<sup>146</sup> E. Hengge, R. Janoschek, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1495

läuft die Chlorierung mit  $\text{SnCl}_4$  einerseits sauberer ab, was die Tendenz zu Nebenreaktionen, vor allem durch Ringspaltung betrifft, andererseits entstehen als Nebenprodukte nur unlösliches  $\text{SnCl}_2$  sowie  $\text{HCl}$ . Außerdem ist die Reaktivität von  $\text{SnCl}_4$  eindeutig höher, was sich sowohl in einem höheren Umsatz von  $\text{Si}_5\text{H}_{10}$  als auch in der verstärkten Bildung von mehrfach substituierten Produkten niederschlägt. Die Produktgemische enthielten nach Derivatisierung mit *n*-Butyllithium, hydrolytischer Aufarbeitung und Abtrennen der flüchtigen Bestandteile hauptsächlich *n*- $\text{BuSi}_5\text{H}_9$  und *n*- $\text{Bu}_2\text{Si}_5\text{H}_8$ , wobei das Verhältnis zwischen ca. 2:1 und 3:1 schwankte, sowie geringe Mengen an verbliebenem  $\text{Si}_5\text{H}_{10}$  und *n*- $\text{Bu}_3\text{Si}_5\text{H}_7$ . In einem Fall wurde auch *n*- $\text{Bu}_4\text{Si}_5\text{H}_6$  mittels GC/MS nachgewiesen. Bei den Produkten mit mindestens zwei Butylgruppen wurden außerdem mehrere Isomere beobachtet, wobei allerdings aufgrund der identischen Massenspektren keine eindeutige Zuordnung vorgenommen werden konnte.

Durch Einsatz einer leicht unter- bzw. überstöchiometrischen Menge an Zinntetrachlorid kann die Produktverteilung in einem gewissen Rahmen zugunsten von *n*- $\text{BuSi}_5\text{H}_9$  bzw. *n*- $\text{Bu}_2\text{Si}_5\text{H}_8$  beeinflusst werden.

Die Gesamtmasse der Produktgemische betrug (bei stöchiometrischem Einsatz) nach Abtrennung unlöslicher Bestandteile durchschnittlich 75 % der Masse des Ausgangsmaterials; daraus ergibt sich eine molare Ausbeute an *n*- $\text{BuSi}_5\text{H}_9$  von etwa 40 %.

Generell wird die praktische Anwendbarkeit der beschriebenen direkten Halogenierungsmethoden durch die Tatsache limitiert, dass stets Gemische unterschiedlich hoch substituierter Verbindungen erhalten werden. Offensichtlich senkt eine einmalige Halogenierung des Cyclopentasilans die Reaktivität gegenüber einer weiteren nicht, bzw. nicht in ausreichendem Maße, um eine selektive Umsetzung zu erlauben. Vermutlich kann diese Aussage auch auf weitere Halogenierungsreagenzien verallgemeinert werden.

Aufgrund ihrer ähnlichen Flüchtigkeit und geringen thermischen Belastbarkeit sind die erhaltenen Produktgemische destillativ nicht trennbar. Durch fraktionierendes Umkondensieren unter vermindertem Druck konnte allenfalls eine Anreicherung erreicht werden. Der synthetische Nutzen der direkten Halogenierung zeigt sich jedoch darin, dass sie auf relativ unkomplizierte Weise Ausgangsmaterial für weitere Derivatisierungen bereitstellt. Dies gilt allerdings nur unter der Voraussetzung, dass für diese Derivate praktikable Reinigungsmethoden existieren. So lässt sich z. B. *n*- $\text{BuSi}_5\text{H}_9$  aus einem Gemisch mit  $\text{Si}_5\text{H}_{10}$  und *n*- $\text{Bu}_2\text{Si}_5\text{H}_8$  durch Umkondensieren im Vakuum bei leicht erhöhter Temperatur (40 °C) isolieren (vergleiche Kapitel 3.2.2.1).

### 3.2.1.3. Indirekte Synthese

Mit den oben genannten Methoden ist es nicht möglich, monohalogenierte Cyclopentasilane in reiner Form zu synthetisieren. Deshalb wurde eine Methode entwickelt, die einen selektiven Zugang zu Monochlor- bzw. Monobromcyclopentasilan erlaubt. Diese im Folgenden als „indirekte Synthese“ bezeichnete Syntheseroute ist in Abbildung 6 gezeigt.

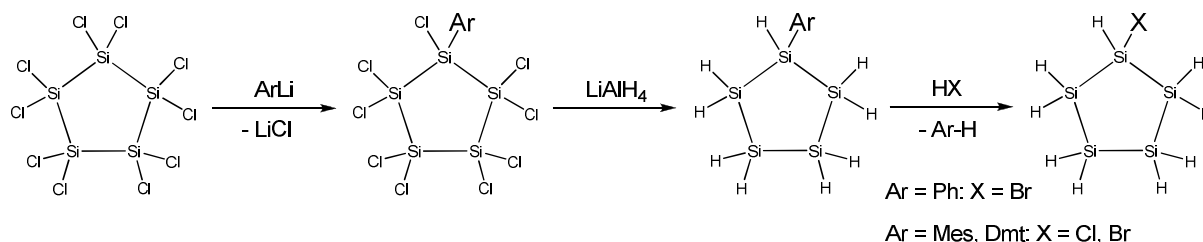


Abbildung 6: Syntheseroute zur selektiven Darstellung monohalogenierter Cyclopentasilane

Die Sequenz beginnt mit der Umsetzung von Decachlorocyclopentasilan mit dem entsprechenden Aryllithiumreagenz, um noch vor der Hydrierung zu Cyclopentasilan eine Schutzgruppe einzuführen. Verwendet wurden die Phenyl-, die 2,4,6-Trimethylphenyl-, (Mesityl-, abgekürzt Mes) sowie die 4-t-Butyl-2,6-dimethylphenylgruppe (abgekürzt Dmt). Da Decachlorocyclopentasilan als starke Lewisäure in der Lage ist Ether zu spalten, muss die Reaktion heterogen in einem unpolaren Lösungsmittel durchgeführt werden, was zu sehr langen Reaktionszeiten (mehrere Tage) führt. Auch die Aryllithiumverbindungen müssen in etherfreier Form eingesetzt werden. Ein quantitativer Umsatz war in akzeptabler Zeit nicht zu erreichen, allerdings wurden bei stöchiometrischem Einsatz auch keine disubstituierten Produkte gefunden; lediglich bei der Umsetzung von  $\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$  mit einem 1,3 Äquivalenten Phenyllithium wurde  $\text{Ph}_2\text{Si}_5\text{Cl}_8$  als Nebenprodukt gebildet, wie eine Analyse mittels GC/MS nach der Hydrierung des Produktgemisches ergab.

Da die Selektivität der gesamten Syntheseroute allerdings vom Vorliegen eines reinen Monoarylcyclopentasilans abhängt, kommt der Reinigung der Produkte entscheidende Bedeutung zu. Die Kristallisation der reinen Verbindung gelang nur bei Nonachlormesityl- und (4-t-Butyl-2,6-dimethylphenyl)nonachlorcyclopentasilan in einer relativ langwierigen Prozedur und mit geringen Ausbeuten (siehe auch Abschnitt 3.2.2.1). Als praktikabler erwies es sich, die erhaltenen Gemische aus  $\text{ArSi}_5\text{Cl}_9$  und  $\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$  ohne weitere Trennung zu hydrieren und anschließend das gebildete unsubstituierte Cyclopentasilan im Vakuum zu entfernen, wobei das gewünschte Produkt ( $\text{ArSi}_5\text{H}_9$ ) zurückbleibt.

Für die halogenierende Abspaltung der Arylgruppe wurde der entsprechende wasserfreie Halogenwasserstoff bei Temperaturen knapp unter dem Siedepunkt in flüssiger Form kondensiert, das Monoarylcyclopentasilan in Pentan gelöst zugegeben und für die Dauer der Reaktion weiter gekühlt<sup>85</sup>. Bei der Abspaltung der Mesityl- und der 4-t-Butyl-2,6-dimethylphenylgruppe sowohl mit HBr als auch mit HCl konnte bereits nach ca. 1 h mittels <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie ein quantitativer Umsatz festgestellt werden. Die Phenylgruppe ließ sich unter denselben Bedingungen mit HBr ebenfalls quantitativ entfernen, mit HCl wurde hingegen kein Umsatz festgestellt.

Hinsichtlich der Isolierung der Produkte erwies sich die Mesitylgruppe allerdings als Hindernis, da das bei der Abspaltung entstehende Mesitylen eine Flüchtigkeit sehr ähnlich der der Monohalogencyclopentasilane aufweist, wodurch eine Entfernung unter vermindertem Druck nicht möglich ist. Auch die Verwendung der Phenyl- und der 4-t-Butyl-2,6-dimethylphenylgruppe, die zu einem leichter bzw. einem schwerer flüchtigen Aromaten als Nebenprodukt führen, führte nicht zu der erhofften Steigerung der Trennwirkung.

Daneben wurden in den durch Umsetzung mit Halogenwasserstoffen erhaltenen Produktgemischen in den meisten Fällen geringe Mengen an Si<sub>5</sub>H<sub>10</sub> NMR-spektroskopisch nachgewiesen, auch wenn spektroskopisch reine Ausgangsmaterialien eingesetzt wurden. Es ist unklar, welche Reaktionen zur Bildung von Si<sub>5</sub>H<sub>10</sub> führen; eine mögliche Erklärung wären Umverteilungsreaktionen der Monohalogencyclopentasilane zu Cyclopentasilan und mehrfach halogenierten Produkten, deren Vorliegen jedoch nicht spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Für weitere Derivatisierungsreaktionen stellt die Anwesenheit der Aromaten wie auch des Cyclopentasilans jedoch in der Regel kein Problem dar.

Alternativ dazu wurde die Abspaltung der 4-t-Butyl-2,6-dimethylphenyl- und der Mesitylgruppe mittels Trifluormethansulfonsäure erprobt, die bei tiefen Temperaturen ebenfalls weitgehend sauber erfolgt. Der Vorteil dieser Methode im Vergleich zur Abspaltung mittels Halogenwasserstoffen liegt im deutlich geringeren apparativen Aufwand; allerdings muss das entstehende Cyclopentasilyltrifluormethansulfonat aufgrund der geringen Stabilität jeweils vor der weiteren Umsetzung frisch hergestellt werden<sup>88</sup>. Die Umsetzung des erhaltenen Trifluormethansulfonats mit n-Butyllithium führte wie bei den Chlor- und Bromderivaten zum erwarteten n-Butylcyclopentasilan.

### 3.2.1.4. Eigenschaften der Halogencyclopentasilane

Die halogenierten Verbindungen Monochlorcyclopentasilan und Monobromcyclopentasilan zeichnen sich durch extreme Reaktivität aus: Ebenso wie Cyclopentasilan reagieren sie mit Luftsauerstoff unter spontaner Selbstentzündung, dazu kommt noch eine enorme Hydrolyseempfindlichkeit. Unter Schutzgas erfolgt bei Raumtemperatur innerhalb von Tagen Zersetzung zu undefinierbaren Silangemischen; bei  $-70\text{ °C}$  sind die Verbindungen zumindest für einige Wochen stabil. Eine destillative Reinigung der Halogencyclopentasilane verbietet sich aufgrund ihrer thermischen Empfindlichkeit. Versuche einer Untersuchung mittels Gaschromatographie schlugen ebenfalls fehl, daher konnten die halogenierten Cyclopentasilane nur mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie analysiert werden. Cyclopentasilyltrifluormethansulfonat wurde wie bereits erwähnt aufgrund der bekannten Instabilität derartiger Verbindungen nicht über längere Zeit gelagert.

Tabelle 2 enthält die NMR-Daten der Brom-, Chlor- und Trifluormethansulfonylderivate. Die Signale der substituierten Silizium- und der daran gebundenen Wasserstoffatome zeigen die erwartete ausgeprägte Tieffeldverschiebung, die in der Reihenfolge Chlor - Brom - Triflat (Sauerstoff), also mit steigender Elektronegativität des Substituenten, zunimmt. Die dazugehörige Si-H-Kopplungskonstante ist dagegen bei  $\text{Si}_5\text{H}_9\text{Cl}$  am größten; der Einfluss des Substituenten auf die restlichen Signale ist im Vergleich dazu relativ gering.

**Tabelle 2: NMR-Daten der Cyclopentasilanderivate  $\text{Si}_5\text{H}_9\text{X}$  (X = Br, Cl, OTf); Chemische Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten in Hz**

		$\text{Si}_5\text{H}_9\text{Br}$	$\text{Si}_5\text{H}_9\text{Cl}$	$\text{Si}_5\text{H}_9\text{OTf}$
$^1\text{H}$	$\delta$ (XSiH)	4,51	5,22	6,25
	$\delta$ (SiH <sub>2</sub> )	3,1 – 3,5	3,2 – 3,6	3,6 – 4,1
$^{29}\text{Si}$	$\delta$ (XSiH)	-29,3	-12,7	20,5
	$^1\text{J}$ (Si-H)	224,5	231,3	226
	$\delta$ (SiH <sub>2</sub> )	-101,1	-100,9	-104,9
	$^1\text{J}$ (Si-H)	204,6	205,1	205
	$\delta$ (SiH <sub>2</sub> )	-109,3	-108,7	-109,6
	$^1\text{J}$ (Si-H)	202,2	203,9	204

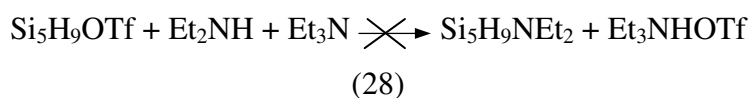


## 3.2.2. Derivatisierung von Halogencyclopentasilanen

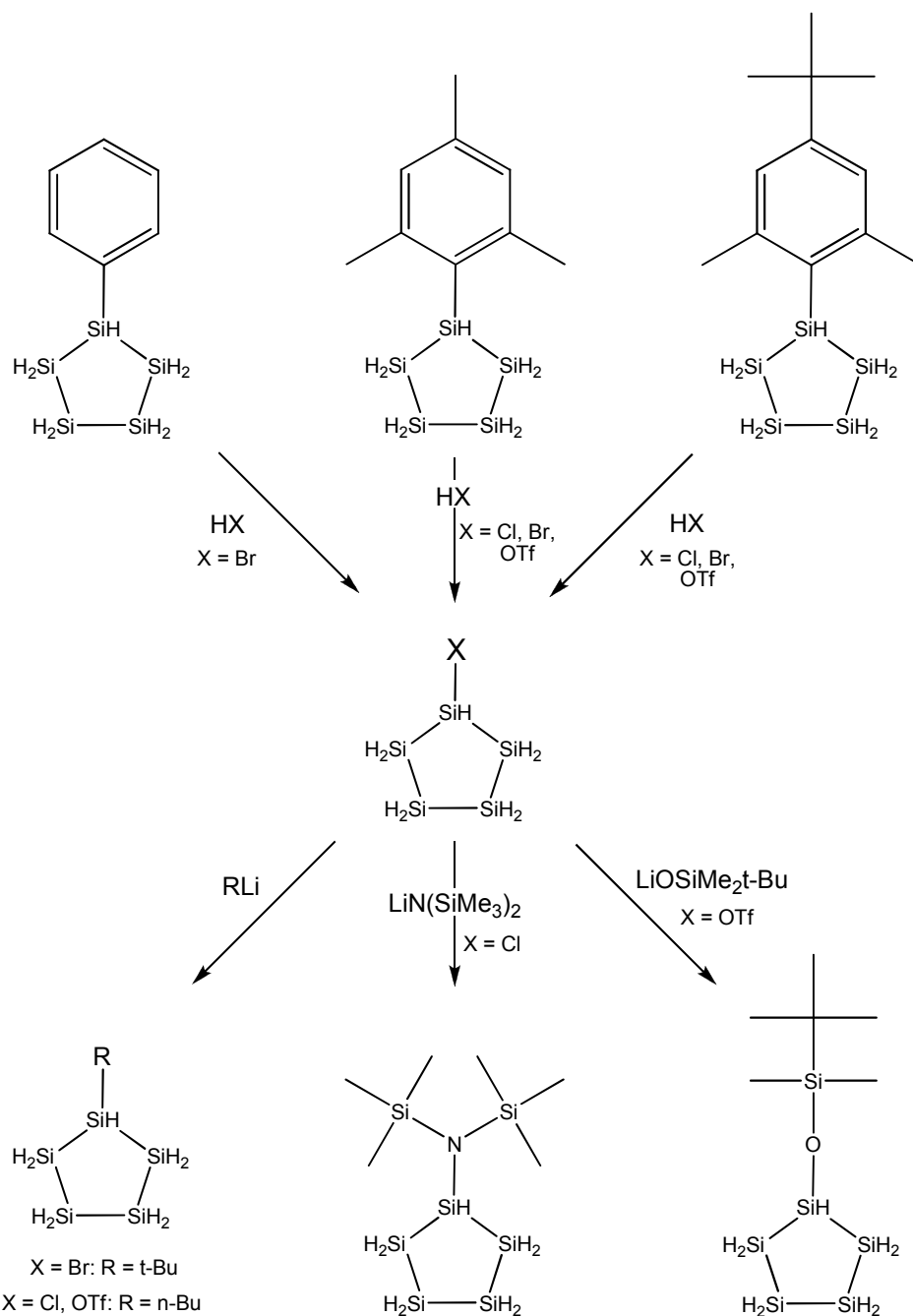
### 3.2.2.1. Derivatisierung mit Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffnukleophilen

Die Umsetzung der Monohalogencyclopentasilane mit Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffnukleophilen führt wie erwartet zu den entsprechenden Cyclopentasilanderivaten; Abbildung 7 gibt einen Überblick über die erfolgreich hergestellten Verbindungen.

Aufgrund der für höhere Hydrosilane typischen Neigung zu Nebenreaktionen, zu der beim Cyclopentasilan noch die Möglichkeit von ringöffnenden Reaktionen kommt, gibt es allerdings einige Einschränkungen hinsichtlich der Reaktionsbedingungen. Die Umsetzungen müssen bei tiefen Temperaturen und in stark verdünnten Lösungen durchgeführt werden; weiters ist die Verwendung unpolarer Lösungsmittel essentiell, sämtliche Experimente unter Verwendung von etherischen Lösungsmitteln waren nicht erfolgreich. Die gebildeten Produkte müssen außerdem gegen Hydrolyse stabil sein, um die Entfernung verbliebener Reagenzien aus dem Reaktionsgemisch durch hydrolytische Aufarbeitung zu ermöglichen. Schließlich führten nur Reaktionen, bei denen unlösliche Lithiumsalze gebildet werden, zu den gewünschten Produkten, während die Umsetzung von Cyclopentasilanyltriflat mit Diethylamin in Gegenwart von Triethylamin als Säurefänger nicht zum erwarteten Diethylaminocyclopentasilan führte:

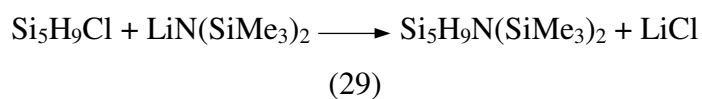


Stattdessen wurde laut NMR-Spektroskopie ein Gemisch verschiedener, vermutlich polymerer Hydrosilane gebildet.

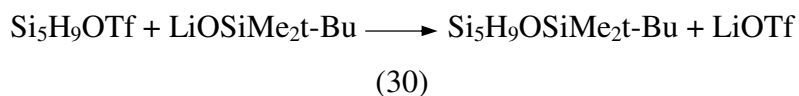


**Abbildung 7: Synthesen von Cyclopentasilanderivaten**

Neben der bereits erwähnten Derivatisierung der Halogenderivate mit n- oder t-Butyllithium wurden Umsetzungen mit Stickstoff- und Sauerstoffnucleophilen durchgeführt. Durch Umsetzung von Monochlorcyclopentasilan, das über die indirekte Syntheseroute erhalten wurde, mit  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  wurde erwartungsgemäß Bis(trimethylsilyl)aminocyclopentasilan erhalten:



Ebenso wurde Cyclopentasilanyltrifluormethansulfonat mit Lithium-t-butyldimethylsilanolat zu t-Butyldimethylsiloxycyclopentasilan umgesetzt:

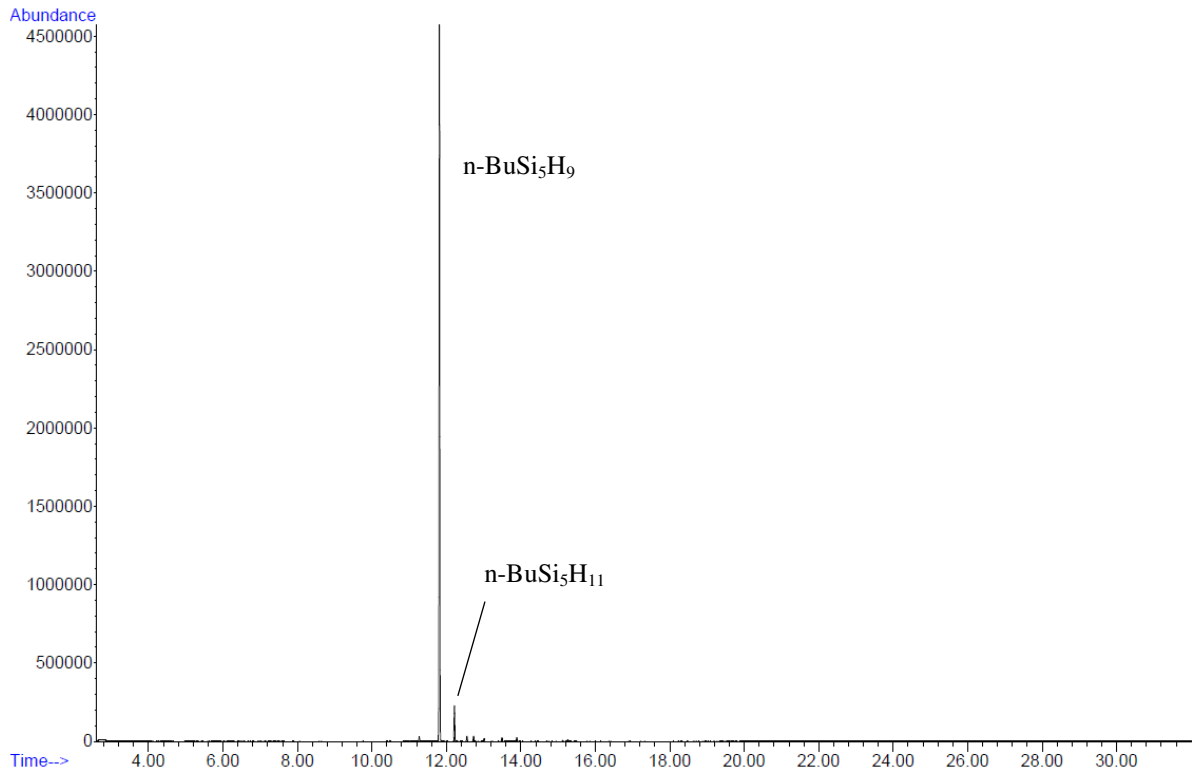


Allerdings werden in allen Fällen neben den gewünschten monosubstituierten Cyclopentasilanen Nebenprodukte erhalten, deren Abtrennung teilweise nicht möglich ist. Aufgrund der begrenzten thermischen Stabilität der monosubstituierten Cyclopentasilane ist eine Reinigung durch Destillation nicht möglich. Auch die Derivate mit den leichtesten Resten, n-BuSi<sub>5</sub>H<sub>9</sub> und t-BuSi<sub>5</sub>H<sub>9</sub>, zersetzen sich im Vakuum bereits bei Temperaturen von ca. 70°C, noch vor Erreichen des Siedepunkts. Versuche, die Cyclopentasilanderivate bei tiefen Temperaturen zur Kristallisation zu bringen, verliefen ebenfalls nicht erfolgreich.

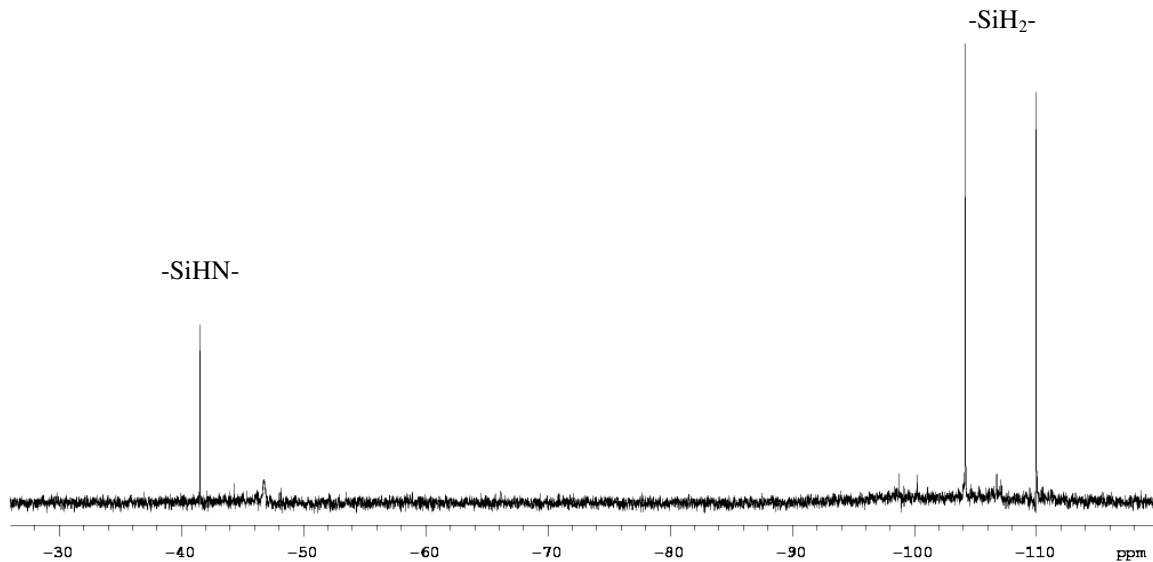
n-BuSi<sub>5</sub>H<sub>9</sub> konnte allerdings durch Umkondensieren bei leicht erhöhter Temperatur (40 °C) im Vakuum von den Nebenprodukten Si<sub>5</sub>H<sub>10</sub> und n-Bu<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>H<sub>8</sub> abgetrennt werden. Auf diese Weise wurde die Verbindung laut Analyse mittels GC/MS (siehe Abbildung 8) in einer Reinheit von 96 % erhalten, die daneben enthaltene offenkettige Verbindung n-BuSi<sub>5</sub>H<sub>11</sub> konnte aufgrund ihrer ähnlichen Flüchtigkeit nicht entfernt werden.

Die schwerer flüchtigen Derivate Si<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Si<sub>5</sub>H<sub>9</sub>OSiMe<sub>2</sub>t-Bu sind dagegen ebenso wie die Monoarylcyclopentasilane PhSi<sub>5</sub>H<sub>9</sub>, MesSi<sub>5</sub>H<sub>9</sub> und DmtSi<sub>5</sub>H<sub>9</sub> nach Entfernen aller flüchtigen Nebenbestandteile lediglich als Sumpfprodukte zugänglich.

Si<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> enthält laut NMR-spektroskopischer Untersuchung (siehe Abbildung 9) nach Abtrennung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum noch Verunreinigungen; möglicherweise handelt es sich auch in diesem Fall um die entsprechende offenkettige Verbindung Si<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Eine Analyse des Produktes mittels GC/MS führte zu keinem klaren Ergebnis, da sich Si<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> unter diesen Bedingungen offenbar größtenteils zersetzte; als Zersetzungsprodukte wurden unter anderem Si<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Si<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> identifiziert.



**Abbildung 8:** Gaschromatogramm der durch Umkondensieren im Vakuum erhaltenen n-BuSi<sub>5</sub>H<sub>9</sub>-Fraktion



**Abbildung 9:** <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum (INEPT, <sup>1</sup>H-entkoppelt) von Si<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> nach Hydrolyse und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile; das Signal für die Siliziumatome der SiMe<sub>3</sub>-Gruppen ist aufgrund der auf <sup>1</sup>J<sub>Si-H</sub>-Kopplungen optimierten INEPT-Pulsfolge nicht sichtbar

Ähnliches gilt für Si<sub>5</sub>H<sub>9</sub>OSiMe<sub>2</sub>t-Bu; auch in diesem Fall liegt das gewünschte Produkt nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile in ca. 90 % Reinheit vor. Bei den nicht abtrennbaren Nebenprodukten handelt es sich laut Analyse mittels GC/MS (siehe Abbildung 10) auch in

diesem Fall um die offenkettige Verbindung  $\text{Si}_5\text{H}_{11}\text{OSiMe}_2\text{t-Bu}$  sowie möglicherweise um  $\text{Si}_4\text{H}_9\text{OSiMe}_2\text{t-Bu}$ .

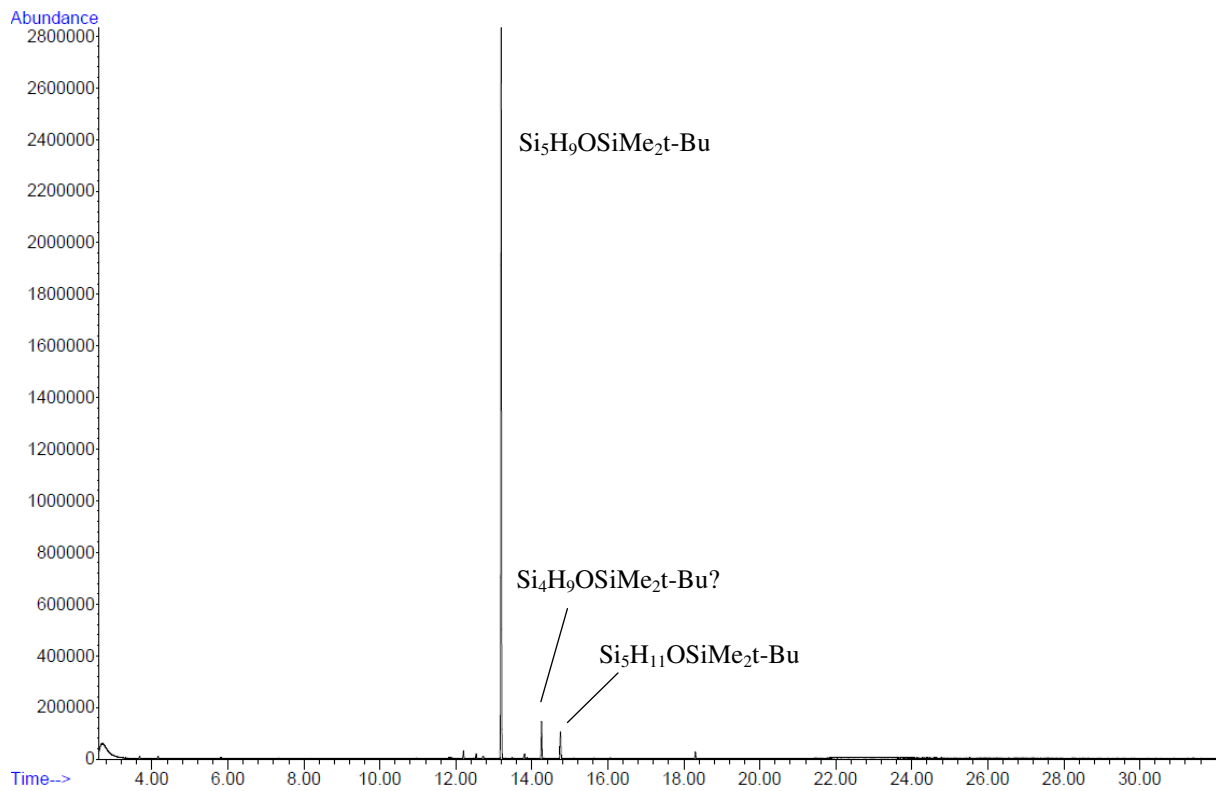


Abbildung 10: Gaschromatogramm des aus der Umsetzung von  $\text{Si}_4\text{H}_9\text{OTf}$  mit  $\text{LiOSiMe}_2\text{t-Bu}$  nach Hydrolyse und Entfernen der flüchtigen Bestandteile erhaltenen Produktgemischs

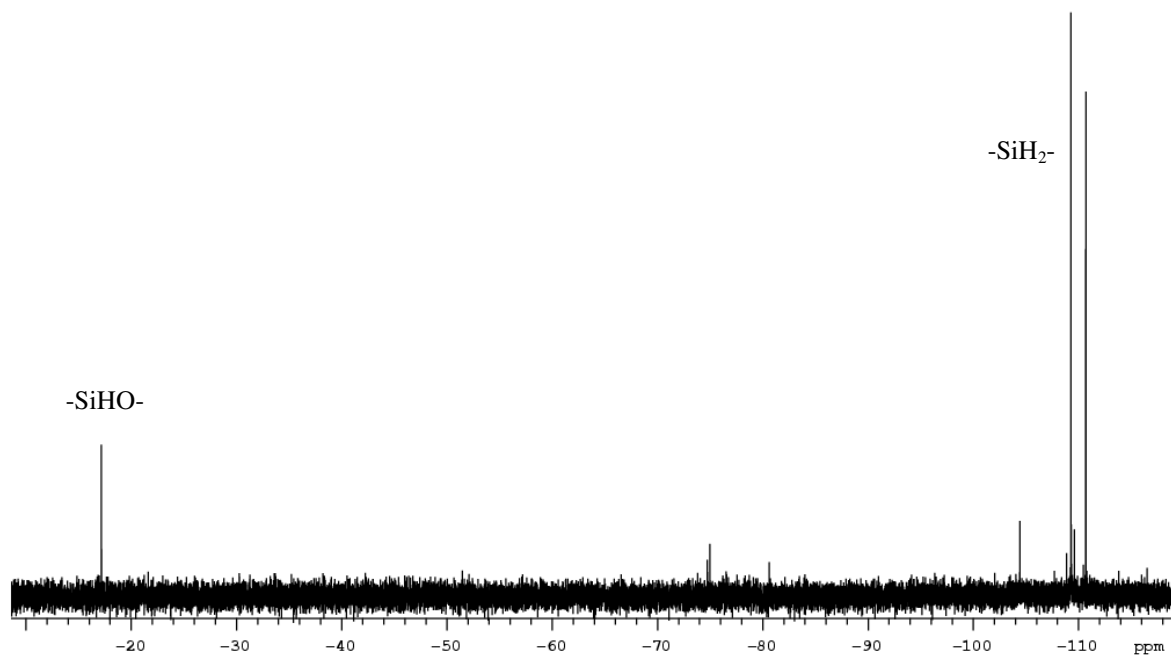


Abbildung 11:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum (INEPT,  $^1\text{H}$ -entkoppelt) von  $\text{Si}_5\text{H}_9\text{OSiMe}_2\text{t-Bu}$  nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile; das Siliziumatom der  $\text{SiMe}_2\text{t-Bu}$ -Gruppe ist aufgrund der auf  $^1\text{J}_{\text{Si-H}}$ -Kopplungen optimierten INEPT-Pulsfolge nicht sichtbar

Durch Hydrierung von  $\text{ArSi}_5\text{Cl}_9$  (vgl. Kapitel 3.2.1.3) konnten  $\text{MesSi}_5\text{H}_9$  und  $\text{DmtSi}_5\text{H}_9$  laut Analyse mittels NMR-Spektroskopie in reiner Form erhalten werden (siehe Abbildung 12 bzw. Abbildung 13).

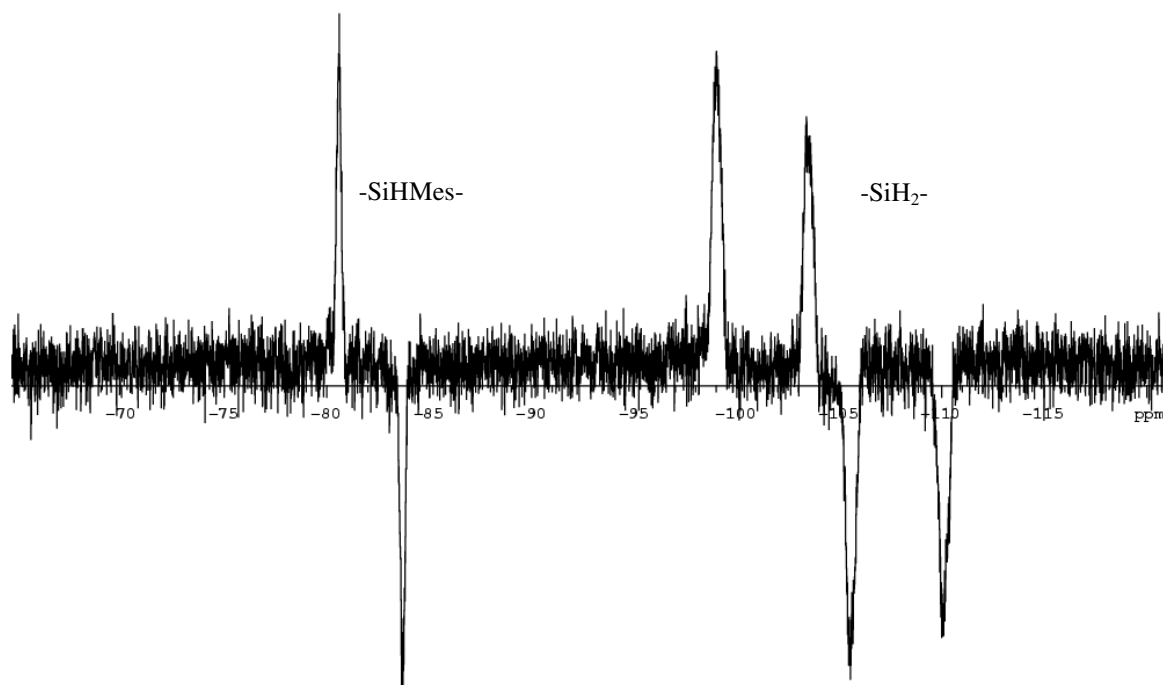


Abbildung 12:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum (INEPT) von  $\text{MesSi}_5\text{H}_9$

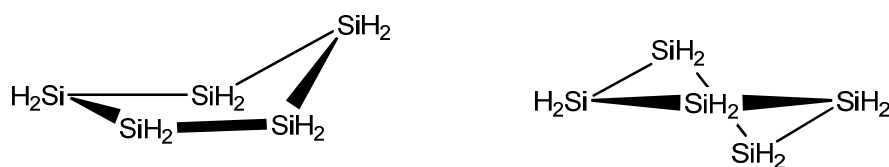


Abbildung 13:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum (INEPT) von  $\text{DmtSi}_5\text{H}_9$

Untersuchungen mittels GC/MS zeigten daneben jeweils noch geringe Mengen an  $\text{Si}_5\text{H}_{10}$  und Mesitylen bzw. 1-t-Butyl-3,5-dimethylbenzol, die allerdings wahrscheinlich erst im Zuge der Analyse gebildet wurden; durch Senken der Injektortemperatur von 250 auf 200 °C konnte die Intensität der entsprechenden Signale deutlich verringert werden.  $\text{PhSi}_5\text{H}_9$  verbleibt dagegen, da das Ausgangsmaterial  $\text{PhSi}_5\text{Cl}_9$  nicht durch Kristallisation gereinigt werden konnte, nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile laut GC/MS im Gemisch mit ca. 14 %  $\text{Ph}_2\text{Si}_5\text{H}_9$ , das in vier verschiedenen isomeren Formen vorliegt.

Ebenso wie die Stammverbindung  $\text{Si}_5\text{H}_{10}$  sind wie erwartet alle hergestellten Derivate mit organischen Resten ( $\text{RSi}_5\text{H}_9$  mit  $\text{R} = \text{t-Bu}, \text{n-Bu}, \text{Ph}, \text{Mes}, \text{Dmt}$ ) gegen Wasser in Abwesenheit von Basen und Sauerstoff stabil. Dies gilt ebenfalls für das Trissilylamin  $\text{Si}_5\text{H}_9\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  und das Siloxan  $\text{Si}_5\text{H}_9\text{OSiMe}_2\text{t-Bu}$ . Im Gegensatz zu  $\text{Si}_5\text{H}_{10}$  sind die genannten Verbindungen an der Luft vermutlich aufgrund des verminderten Dampfdrucks auch nicht pyrophor. Bei längerem Kontakt mit Luft tritt allerdings sehr wohl Oxidation zu polymeren sauerstoffhaltigen Verbindungen ein.

Wie erwähnt konnten von keiner der monosubstituierten Verbindungen Kristalle erhalten werden. Dies spiegelt einen generellen Trend der Cyclopentasilane wider und kann mit der hohen Flexibilität des Cyclopentasilanringes in Bezug auf Konformationsänderungen erklärt werden, die aus theoretischen Arbeiten bekannt ist<sup>147</sup>: Das Molekül wechselt relativ ungehindert zwischen zwei energetisch nahezu äquivalenten Konformationen, der Twist- und der Envelope-Konformation (siehe Abbildung 14).



**Abbildung 14: Envelope- (links) und Twist-Konformation des Cyclopentasilans**

Nonachlormesityl- und (4-t-Butyl-2,6-dimethylphenyl)nonachlorcyclopentasilan, die im Zuge der indirekten Syntheseroute hergestellt wurden, stellen in dieser Hinsicht positive Ausnahmen dar, da sie im Gegensatz zum analogen Nonachlorphenylcyclopentasilan in einer für die Röntgenstrukturanalyse ausreichenden Qualität kristallisierten. Die ermittelten Kristallstrukturen sind in Abbildung 15 und Abbildung 16 dargestellt, einige relevante Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3 bzw. Tabelle 5 zusammengefasst. Auch von der unsubstituierten Verbindung, Decachlorcyclopentasilan, ist noch keine Kristallstruktur

<sup>147</sup> V. S. Mastyukov, M. Hofmann, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 5581

bekannt, lediglich die Brom- und Jodanalogen Verbindungen konnten strukturell charakterisiert werden<sup>148</sup>. Ähnlich wie diese liegt  $\text{Si}_5\text{Cl}_9\text{Mes}$  in einer Konformation vor, die der Envelope-Konformation sehr nahe kommt. Die Konformation von  $\text{Si}_5\text{Cl}_9\text{Dmt}$  ist im Vergleich dazu leicht verzerrt - der Torsionswinkel  $\text{Si}2\text{-Si}3\text{-Si}4\text{-Si}5$  beträgt hier  $9,2^\circ$  im Gegensatz zu  $5,36^\circ$  bei  $\text{Si}_5\text{Cl}_9\text{Mes}$  – und kann damit eher als Twist-Konformation betrachtet werden, wie in Abbildung 16 unten verdeutlicht; hier zeigt sich wiederum die Flexibilität der Cyclopentasilane in Bezug auf Konformationsänderungen.

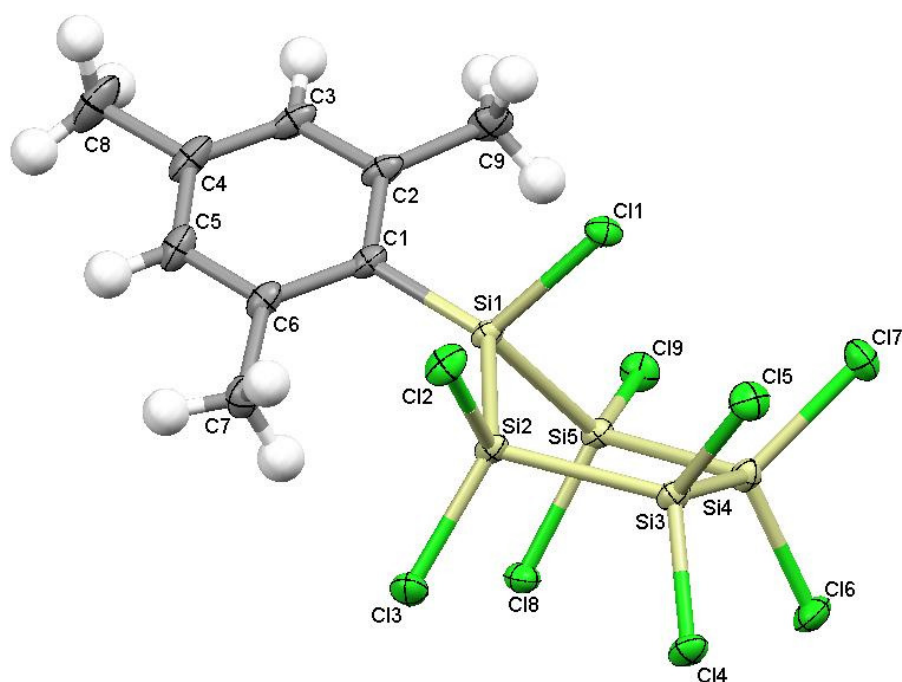


Abbildung 15: Kristallstruktur von  $\text{Si}_5\text{Cl}_9\text{Mes}$

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von  $\text{Si}_5\text{Cl}_9\text{Mes}$

Si(1) – C(1)	1.867	Si(1) – Cl(1)	2.1226
Si(1) – Si(2)	2.3649	Si(2) – Cl(2)	2.0546
Si(2) – Si(3)	2.3668	Si(3) – Si(4)	2.3598
Cl(1) – Si(1) – C(1)	113.45	Si(2) – Si(1) – C(1)	126.04
Si(2) – Si(1) – Cl(1)	91.76	Si(2) – Si(1) – Si(5)	98.66
Si(3) – Si(2) – Si(1)	103.15	Si(2) – Si(3) – Si(4)	106.42

<sup>148</sup> C. Kratky, E. Hengge, H. Stüger, A. L. Rheingold, *Acta Crystallogr.* **1985**, C41, 824.



**Tabelle 4: Kristallographische Daten von MesSi<sub>5</sub>Cl<sub>9</sub>**

---

Summenformel	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Si <sub>5</sub> Cl <sub>9</sub>	
Molekulare Masse	578.68	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 <sub>1</sub> /c	
Zelldimensionen	a = 11.8326(8) (6) Å	α = 90°
	b = 22.145(2) Å	β = 92.067(2)°
	c = 8.6689(6) Å	γ = 90°
Volumen	2270.01 Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.693 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1.37 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1152.0	
Kristalldimensionen	0.32 x 0.41 x 0.6 mm <sup>3</sup>	
Θ Bereich	33.33 °	
Indexbereich	-18 ≤ h ≤ 18, -29 ≤ k ≤ 34, -13 ≤ l ≤ 13	
Anz. Refl. ges. / unabh.	59338 / 8735 [R(int) = 0.0723]	
Max. und min. Transmission	0.6228 / 1.000	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	7309 / - / 211	
Goodness-of-fit von F <sup>2</sup>	1.038	
R-Werte [F <sup>2</sup> > 2 σ(F <sup>2</sup> ) / alle Daten]	0.0343 / 0.0434	
Gewichteter R-Wert wR <sub>2</sub>	0.0928	
Restelektronendichten	0.88 and -0.57 e.Å <sup>-3</sup>	

---

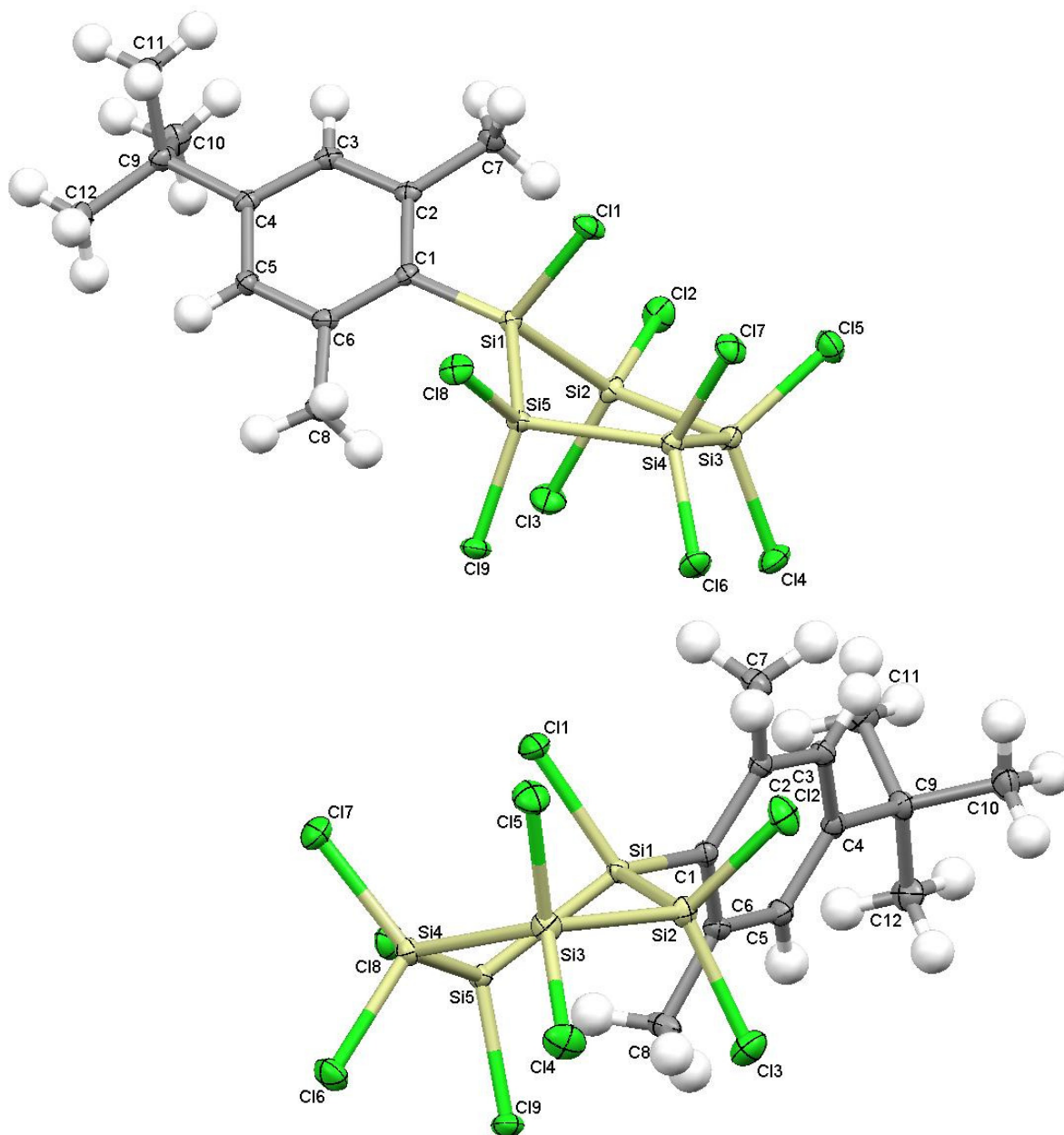


Abbildung 16: Kristallstruktur von  $\text{Si}_5\text{Cl}_9\text{Dmt}$

**Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von  $\text{Si}_5\text{Cl}_9\text{Dmt}$**

Si(1) – C(1)	1.862	Si(1) – Cl(1)	2.085
Si(1) – Si(2)	2.339	Si(2) – Cl(2)	2.042
Si(2) – Si(3)	2.361	Si(3) – Si(4)	2.367
Cl(1) – Si(1) – C(1)	113.37	Si(2) – Si(1) – C(1)	125.32
Si(5) – Si(1) – Cl(1)	92.89	Si(2) – Si(1) – Si(5)	99.20
Si(3) – Si(2) – Si(1)	105.21	Si(2) – Si(3) – Si(4)	106.18

**Tabelle 6: Kristallographische Daten von DmtSi<sub>5</sub>Cl<sub>9</sub>**

---

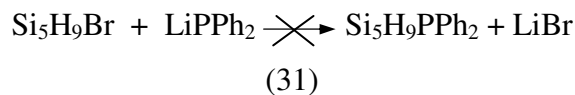
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> Si <sub>5</sub> Cl <sub>9</sub>
Molekulare Masse	620.76
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, R $\bar{1}$
Zelldimensionen	a = 9.2711(3) Å $\alpha$ = 66.415° b = 11.4701(4) Å $\beta$ = 84.353(1)° c = 13.3919(5) Å $\gamma$ = 84.666(1)°
Volumen	1296.56(8) Å <sup>3</sup>
Z	2
Dichte (berechnet)	1.590 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.203 mm <sup>-1</sup>
F(000)	624
Kristalldimensionen	0.64 x 0.59 x 0.56 mm <sup>3</sup>
$\Theta$ Bereich	1.94 to 29.00°
Indexbereich	-12 $\leq$ h $\leq$ 12, -14 $\leq$ k $\leq$ 15, -18 $\leq$ l $\leq$ 18
Anz. Refl. ges. / unabh.	26211 / 6869 [R(int) = 0.0273]
Vollständigkeit bis $\Theta_{\max}$ = 29.00	99.5 %
Max. und min. Transmission	0.5522 and 0.5131
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6869 / 0 / 241
Goodness-of-fit von F <sup>2</sup>	1.121
R-Werte [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0224, wR2 = 0.0566
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0249, wR2 = 0.0582
Extinktionskoeffizient	0.0017(4)
Restelektronendichten	0.659 and -0.251 e.Å <sup>-3</sup>

---

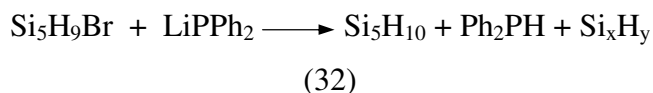
### 3.2.2.2. Derivatisierung mit Phosphornukleophilen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit kommt der Synthese von höheren Hydrosilanen mit phosphorhaltigen funktionellen Gruppen entscheidende Bedeutung zu. Aufbauend auf die Arbeiten zur Synthese von monohalogenierten Cyclopentasilanderivaten wurde daher die Möglichkeit der Einführung von Phosphinogruppen in Cyclopentasilan untersucht. Die klassische Methode zur Knüpfung von Si-P-Bindungen besteht in der Salzeliminierung

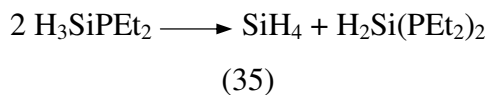
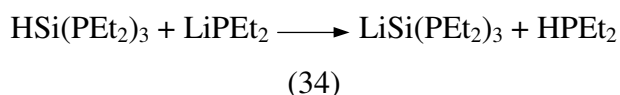
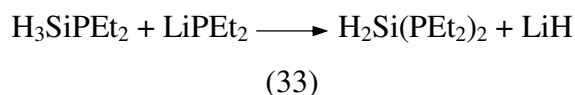
zwischen einem Halogensilan und einem Alkalimetallphosphid. Die Umsetzung von Monobromcyclopentasilan mit Lithiumdiphenylphosphid führte allerdings nicht wie erwartet zum Diphenylphosphinocyclopentasilan:



Stattdessen wurden mittels NMR-Spektroskopie im Reaktionsgemisch unter anderem Diphenylphosphan, Cyclopentasilan und unlösliche Feststoffe, die vermutlich aus polymeren Hydrosilanen bestehen, gefunden.



Dieses Verhalten kann durch Nebenreaktionen erklärt werden, zu denen Si-H-haltige Silylphosphane bekanntermaßen neigen. Beschrieben wurden unter anderem die nukleophile Substitution der Si-H-Bindung, Li/H-Austausch sowie Äquilibrierungsreaktionen bereits gebildeter Silylphosphane<sup>149</sup>:

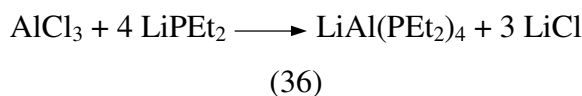


Die Vermutung liegt nahe, dass gerade Cyclopentasilanderivate aufgrund der hohen Anzahl von potentiell reaktiven Si-H-Bindungen besonders stark zu derartigen Nebenreaktionen tendieren.

Phosphanylierte Aluminate, die aus Aluminiumchlorid und dem entsprechenden Lithiumphosphid hergestellt werden können (siehe Gleichung 36) wurden als eine

<sup>149</sup>G. Fritz, P. Scheer, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3341

Möglichkeit beschrieben<sup>150</sup>, Si-P-Bindungen auf sauberere und kontrolliertere Art zu knüpfen, als dies mit Alkalimetallphosphiden möglich ist.



Insbesondere Transmetallierungsreaktionen wie in Gleichung (34) können so weitgehend vermieden werden.

Die Umsetzung von  $\text{Si}_5\text{H}_9\text{Br}$  mit  $\text{LiAl(PEt}_2)_4$  verlief allerdings ebenfalls nicht erfolgreich.

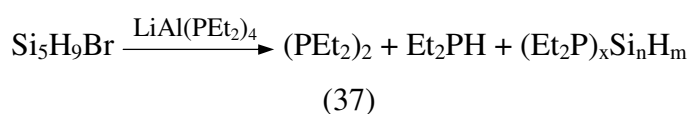


Abbildung 17 zeigt ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des erhaltenen Produktgemisches. Es wurde im Vergleich zu Experimenten mit  $\text{LiPPh}_2$  weniger Diorganophosphan gebildet, außerdem eine geringe Menge Tetraethyldiphosphan. Die intensiven breiten Signale zwischen -80 bis -90 ppm (zum Vergleich:  $\text{Et}_2\text{PSiH}_3$   $\delta(^{31}\text{P}) = -101,5$  ppm,  $\text{Et}_2\text{PSiMe}_3$   $\delta(^{31}\text{P}) = -84,2$  ppm) deuten darauf hin, dass der größte Teil des enthaltenen Phosphors in Form von  $\text{Et}_2\text{PSi}$ -Gruppen vorliegt. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum (siehe Abbildung 18) zeigt zwei Gruppen von Signalen auf einem für polymere H-Silane charakteristischen breiten Untergrund zwischen -105 und -115 ppm sowie ein weiteres breites Signal bei etwa -70 ppm, also in dem Bereich, in dem  $\text{Et}_2\text{PSi}$ -Gruppen zu erwarten wären ( $\text{Et}_2\text{PSiH}_3$   $\delta(^{29}\text{Si}) = -64,4$  ppm). Diese Befunde lassen sich dahingehend interpretieren, dass primär gebildetes  $\text{Si}_5\text{H}_9\text{PEt}_2$  Umlagerungs- und Ringspaltungsreaktionen unter Bildung undefinierter Gemische von teilweise mit  $\text{Et}_2\text{P}$ -Gruppen substituierten Oligo- bzw. Polysilanen eingegangen ist; auch Disproportionierungsreaktionen analog zu Gleichung (35) sind möglich. Vermutlich muss angesichts dieser Ergebnisse die Stabilität von phosphinosubstituierten Cyclopentasilanen generell in Frage gestellt werden.

---

<sup>150</sup> G. Fritz, G. Trenzcek, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 942

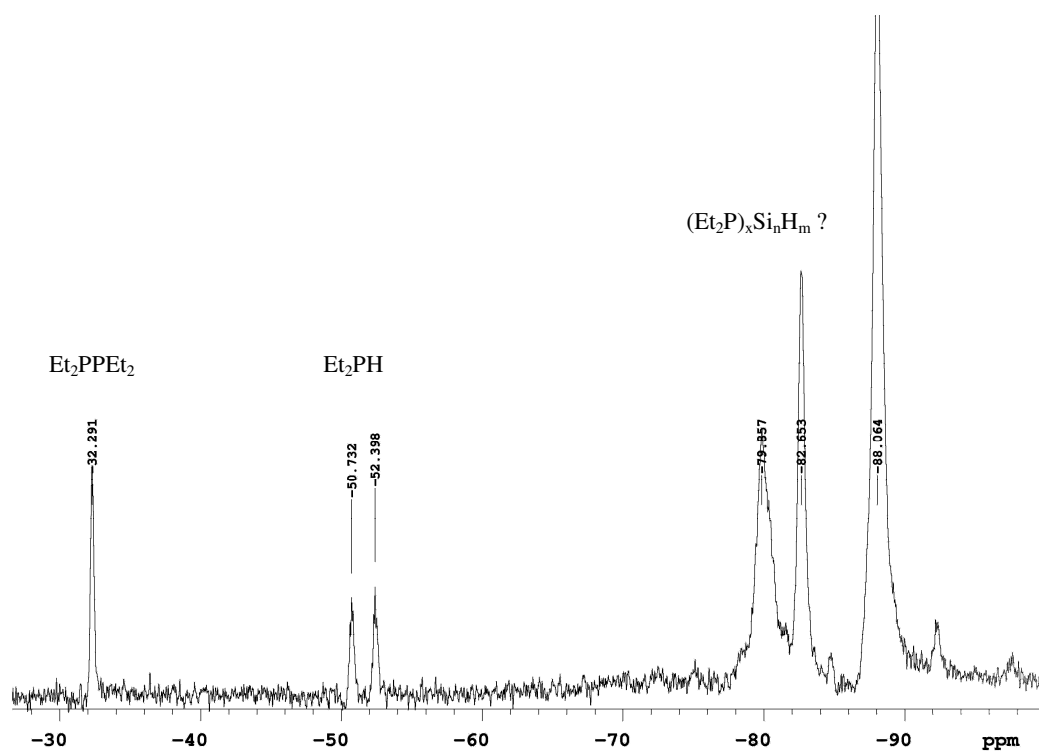


Abbildung 17:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von  $\text{Si}_5\text{H}_9\text{Br}$  mit  $\text{LiAl}(\text{PEt}_2)_4$

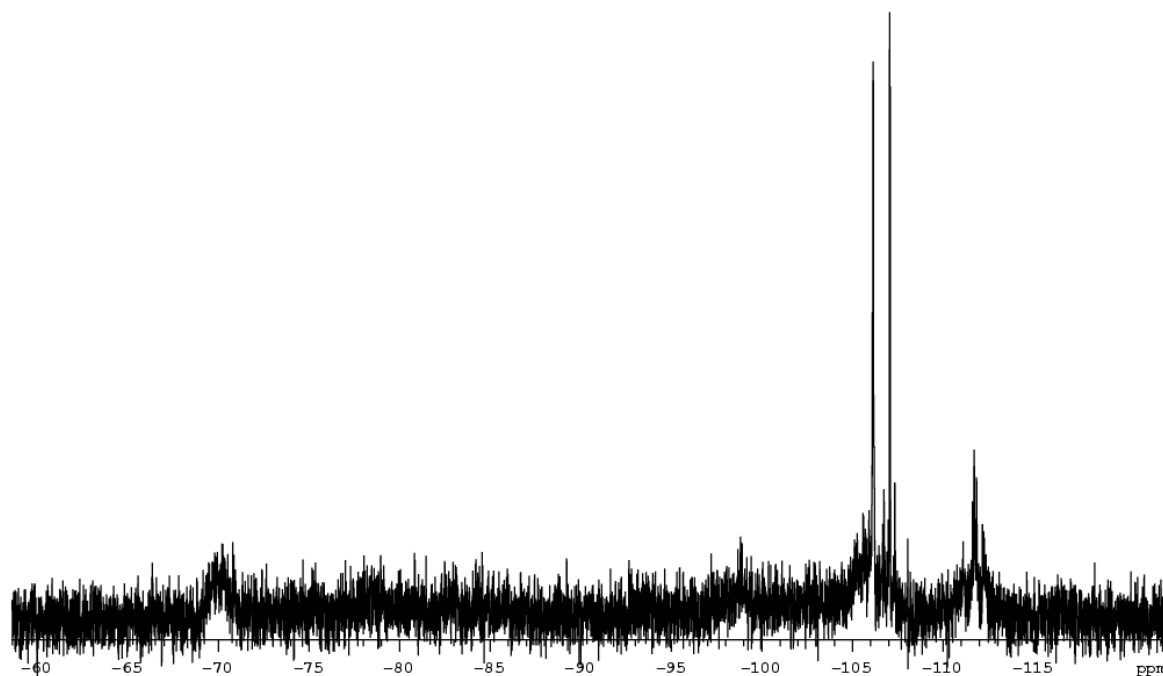
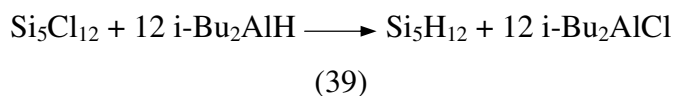
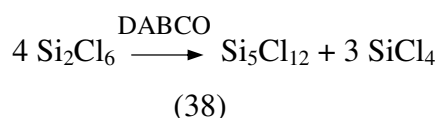


Abbildung 18:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum (INEPT,  $^1\text{H}$ -entkoppelt) der Umsetzung von  $\text{Si}_5\text{H}_9\text{Br}$  mit  $\text{LiAl}(\text{PEt}_2)_4$

### 3.3. Derivatisierung von Neopentasilan

#### 3.3.1. Untersuchungen zur Synthese von Neopentasilan

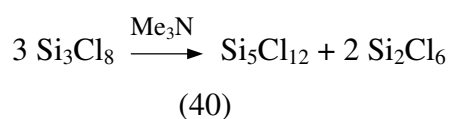
Ähnlich wie Cyclopentasilan ist auch Neopentasilan (Disilyltrisilan,  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$ ) bereits seit längerer Zeit bekannt<sup>42</sup>. Bei der Hydrierung von Dodecachlorneopentasilan ( $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ ) mit  $\text{LiAlH}_4$  kommt es allerdings auch bei sehr niedrigen Temperaturen zur Spaltung von Si-Si-Bindungen, wodurch  $\text{SiH}_4$ , Isotetrasilan und polymere Silane entstehen, was weitere Reinigungsschritte erforderlich macht und zu geringen Ausbeuten führt. Eine Patentschrift<sup>47</sup> aus dem Jahr 2008 beschreibt dagegen die Verwendung von Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) zur Hydrierung von  $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ , das durch Umlagerung von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) als Katalysator gewonnen wird:



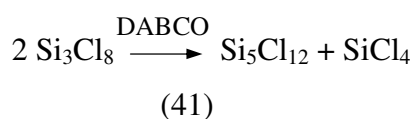
Dieses Verfahren liefert  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  in guten Ausbeuten und verzichtet sowohl auf die Verwendung von Lösungsmitteln als auch auf eine hydrolytische Aufarbeitung.

##### 3.3.1.1. Synthese von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ aus höheren Perchlorsilanen

Ausgehend von der berichteten hohen katalytischen Aktivität von DABCO in der Umlagerung von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  stellte sich die Frage nach der Reaktivität mit  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ . Bekannt ist die Umsetzung mit Trimethylamin<sup>41</sup>:

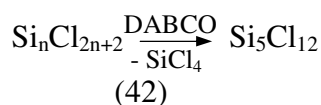


Bei einer analogen Reaktion mit DABCO primär gebildetes  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  sollte nach Gleichung (38) zu  $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  und  $\text{SiCl}_4$  weiterreagieren. Insgesamt ergibt sich folgende Reaktionsgleichung:



Tatsächlich stimmen die experimentellen Befunde (praktische Durchführung analog zu 4.2.7) gut mit dieser Stöchiometrie überein. Im Vergleich zu Gleichung (38) wird hier im Verhältnis weniger  $\text{SiCl}_4$  gebildet; darüber hinaus läuft die Reaktion mit  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  auch merklich schneller ab als mit  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ : Während bei Verwendung von  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  nach der Zugabe des Katalysators innerhalb weniger Minuten eine so große Menge an  $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  gebildet wird, dass sich das Reaktionsgemisch verfestigt, tritt bei Verwendung von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  erst nach mindestens 12 Stunden Verfestigung ein. Da für die Analyse von perchlorierten Silanen mittels  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie sehr lange Messzeiten erforderlich sind, während derer die Reaktion bereits deutlich voranschreitet, konnte diese Beobachtung allerdings nicht spektroskopisch quantifiziert werden.

Weiters wurde ein Gemisch aus höheren linearen und verzweigten Perchlorsilanen ( $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$  mit  $n \geq 2$ ) mit DABCO umgesetzt. Dieses Substanzgemisch stellt ein Abfallprodukt eines Prozesses zur Herstellung von oligomeren Chlorsilanen dar und wurde dankenswerter Weise von der Firma Evonik Industries zur Verfügung gestellt. Die Reaktion erfolgte etwas langsamer als im Fall von  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ , nach 24 h wurde jedoch ein quantitativer Umsatz zu  $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  und  $\text{SiCl}_4$  im Molverhältnis von ca. 2 : 1 festgestellt<sup>151</sup>.



Offensichtlich kann also jedes beliebige höhere perchlorierte Silan mit DABCO umgesetzt werden, wobei stets ausschließlich  $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  und  $\text{SiCl}_4$  gebildet werden. Tatsächlich steigt die Effizienz dieser Methode sogar mit der Kettenlänge der eingesetzten Silane, da der Anteil des Ausgangsmaterials, der zu  $\text{SiCl}_4$  umgesetzt wird, abnimmt. Auch die Geschwindigkeit der Reaktion scheint beim Einsatz höherer Silane zuzunehmen, wobei vermutlich ab einer gewissen Kettenlänge die höhere Viskosität des Reaktionsgemisches diesem Effekt entgegenwirkt.

---

<sup>151</sup> S. Wieber, M. Patz, M. Trocha, H. Rauleder, E. Müh, H. Stüger, C. Walkner **2011**, *DE102009053804*



### 3.3.1.2. Alternative Katalysatoren

Neben DABCO wurden noch weitere tertiäre Amine, eine Reihe von Phosphanen sowie das NHC-Carben 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-yliden auf ihre katalytische Aktivität bei der Umlagerung von  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  getestet. Tabelle 7 bietet einen Überblick über die durchgeführten Versuche.

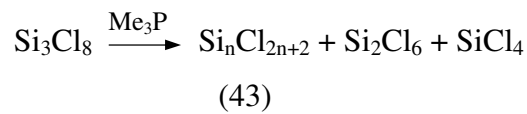
**Tabelle 7: Versuche zur katalytischen Umlagerung von  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$**

Katalysator	Produkte	Reaktionszeit [d]
1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan / Diethylether	$\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ , $\text{SiCl}_4$	1
Pyridin	$\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ , $\text{SiCl}_4$	4
N,N-Dimethylpiperazin	$\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ , $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ , $\text{SiCl}_4$ (unvollständig)	5
N,N-Dimethylpiperazin / Diethylether	$\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ , $\text{SiCl}_4$	1
Triethylamin	-	1
Diazabicycloundecen / Diethylether	-	1
Dimethylaminopyridin / Diethylether	-	1
Hexamethylentetramin / Diethylether	-	1
Trimethylphosphan / Diethylether	$\text{Si}_2\text{Cl}_6$ , $\text{SiCl}_4$ , höhere Chlorsilane	1
Triethylphosphan / Diethylether	$\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ , $\text{SiCl}_4$	3
Triphenylphosphan / Diethylether	$\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ , $\text{SiCl}_4$	7
1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan / Toluol	$\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ , $\text{SiCl}_4$	5
1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-yliden / Diethylether	$\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ , $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ (unvollständig)	7

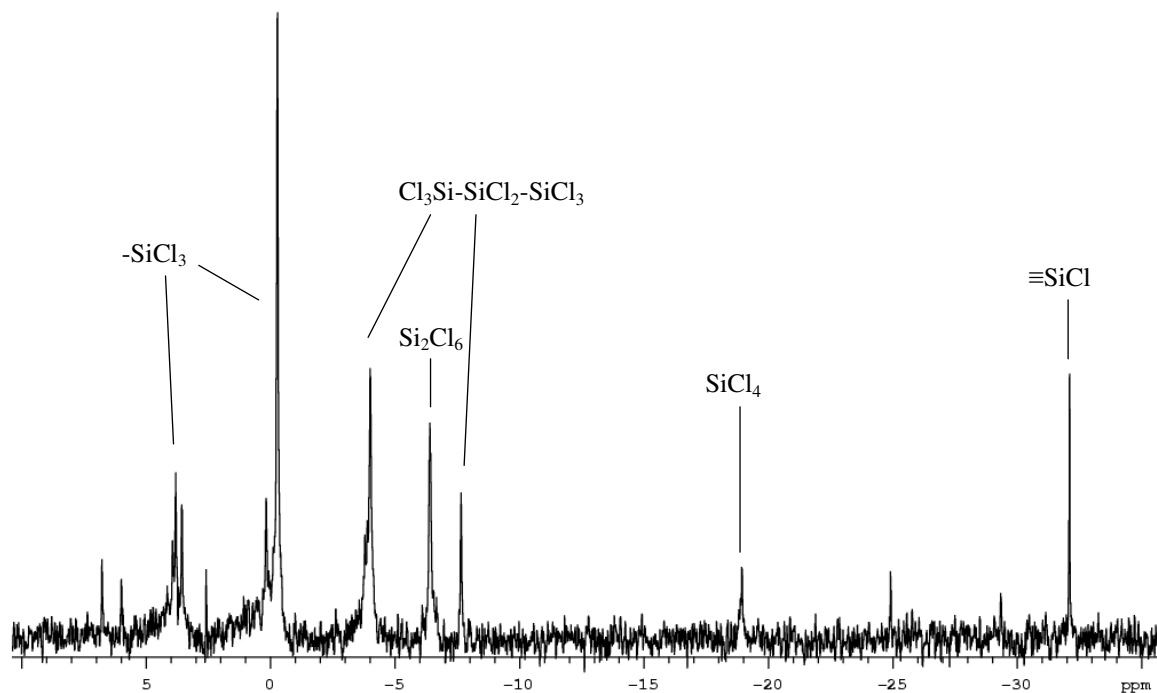
Die flüssigen Amine wurden unverdünnt zugegeben, die Feststoffe sowie die verwendeten Phosphane in einem geeigneten Lösungsmittel. Im Fall von N,N-Dimethylpiperazin wurde allerdings eine bemerkenswerte Steigerung der Aktivität in Gegenwart von Diethylether festgestellt. Alle aufgeführten Experimente wurden zumindest 24 h lang betrieben; konnte nach dieser Zeit im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum keinerlei Umsatz festgestellt werden, wurde der Versuch abgebrochen, ansonsten wurde, sofern absehbar, vollständiger Umsatz abgewartet.

Aus den erhaltenen Ergebnissen ist kein eindeutiger Trend ersichtlich, was etwa eine Korrelation der katalytischen Aktivität mit der Stärke der verwendeten Basen angeht. Sterische Effekte spielen offensichtlich eine wichtige Rolle, wie beispielsweise an der Reihe der eingesetzten Phosphane ersichtlich ist.

Bemerkenswert ist, dass die Umsetzung mit Trimethylphosphan einen gänzlich anderen Verlauf zeigt:



Neben  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  entstehen höhermolekulare, vermutlich verzweigte Perchlorsilane. Abbildung 19 zeigt das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum einer Probe nachdem der Großteil der flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt wurde; auffällig sind vor allem die Signale zwischen -5 und +7 ppm, die auf das Vorliegen eines Gemisches von Verbindungen mit  $\text{SiCl}_3$ -Gruppen hindeuten.



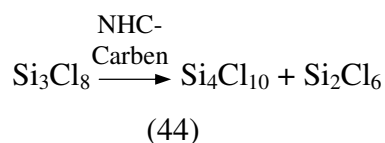
**Abbildung 19:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum des aus der Umsetzung von  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  mit  $\text{PMe}_3$  erhaltenen Produktgemischs nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile

Eine Probe dieser Produkte wurde mit  $\text{LiAlH}_4$  hydriert und mittels GPC untersucht, die Ergebnisse sind in Tabelle 8 aufgeführt.

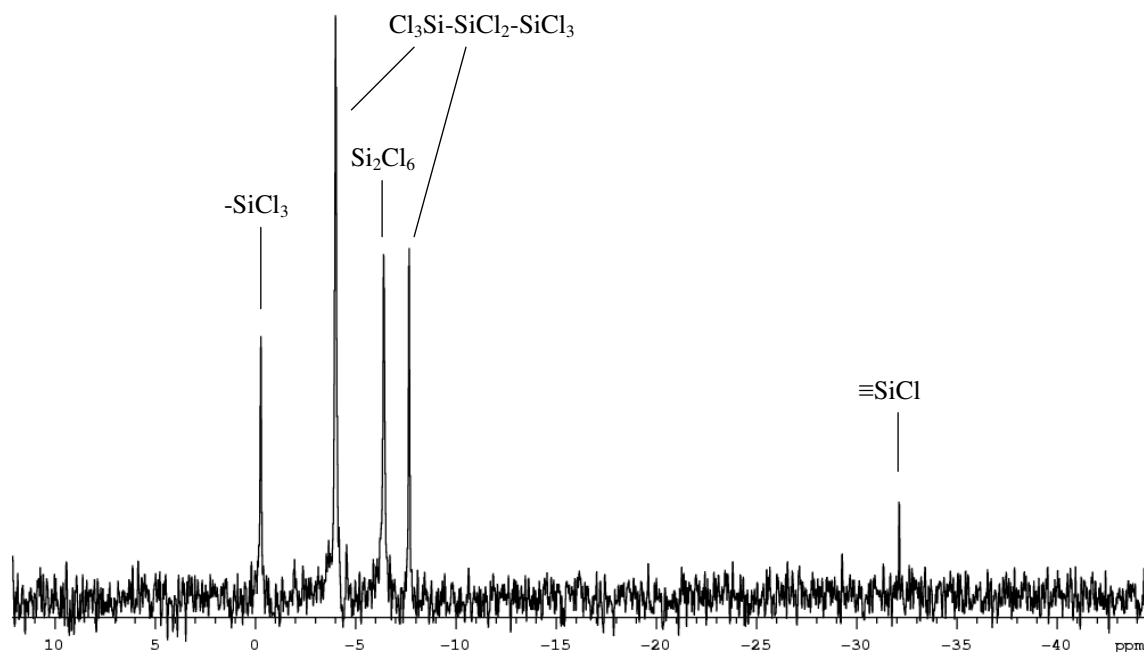
**Tabelle 8: Ergebnisse der Bestimmung der Molmassenverteilung der hydrierten Produkte der Umlagerung von  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  mit  $\text{Me}_3\text{P}$  mittels GPC**

Zahlenmittel $M_n$	[g/mol]	450
Gewichtsmittel $M_w$	[g/mol]	580
Zentrifugemittel $M_z$	[g/mol]	880
Polydispersität D	[]	1,29
Polymerisationsgrad $P_n$	[]	15,0

Der Einsatz des NHC-Carbens führte dagegen zur Bildung von Decachlorisotetrasilan:



Die Signale im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum (siehe Abbildung 20) bei -0,28 und -32,1 ppm stimmen gut mit den publizierten Werten für iso- $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$  (0 bzw. -31,8 ppm<sup>152</sup>) überein. Nach Hydrierung mit DIBAH konnte das gebildete iso- $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  auch gaschromatographisch nachgewiesen werden. Daneben wurde  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  gebildet; der größte Teil des Ausgangsmaterials lag allerdings auch nach einer Reaktionszeit von sieben Tagen noch in unreaktierter Form vor.



**Abbildung 20:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum des aus der Umsetzung von  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  mit dem NHC-Carben erhaltenen Produktgemischs**

<sup>152</sup> H. C. Marsmann, W. Raml, E. Hengge, *Z. Naturforsch. B* **1980**, 35, 1541

### 3.3.2. Photooligomerisierung von Neopentasilan

Die beschriebene Synthese von Neopentasilan erlaubt einen gerade im Vergleich zur Herstellung von Cyclopentasilan relativ einfachen Zugang zu einem höheren Hydrosilan. Insofern würde es sich anbieten, Neopentasilan anstatt Cyclopentasilan als Precursormaterial für die Abscheidung von Siliziumschichten zu verwenden, vorausgesetzt es ließe sich vor der Verdampfung photochemisch oder thermisch oligomerisieren und somit in eine schwerflüchtige Form überführen. Daher wurde der Versuch unternommen,  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  durch UV-Bestrahlung zu oligomerisieren.

Hierfür wurde eine unverdünnte Probe mit einer Hg-Niederdrucklampe bestrahlt, wobei ein leichter Stickstoffstrom durch die Apparatur geleitet wurde um eine Anreicherung flüchtiger Silane zu verhindern. Nach 30 min Bestrahlung enthielt das Reaktionsgemisch laut GC/MS 60%  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$ , 10%  $\text{Si}_8\text{H}_{18}$  und 30%  $\text{Si}_9\text{H}_{20}$ , die Gesamtmasse betrug 77 % des Ausgangsmaterials. Nach insgesamt 120 min konnten an flüchtigen Verbindungen nur noch geringe Mengen an  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$ ,  $\text{Si}_8\text{H}_{18}$  und  $\text{Si}_9\text{H}_{20}$  mittels GC/MS nachgewiesen werden. Die im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 21, rechtes Spektrum) sichtbaren zahlreichen Signale im Bereich zwischen -90 und -100 ppm (typisch für  $\text{SiH}_3$ -Gruppen in unterschiedlicher Umgebung) auf einem für polymere H-Silane charakteristischen breiten Untergrund deuten auf ein Gemisch verschiedener verzweigter oligomerer Silane hin.

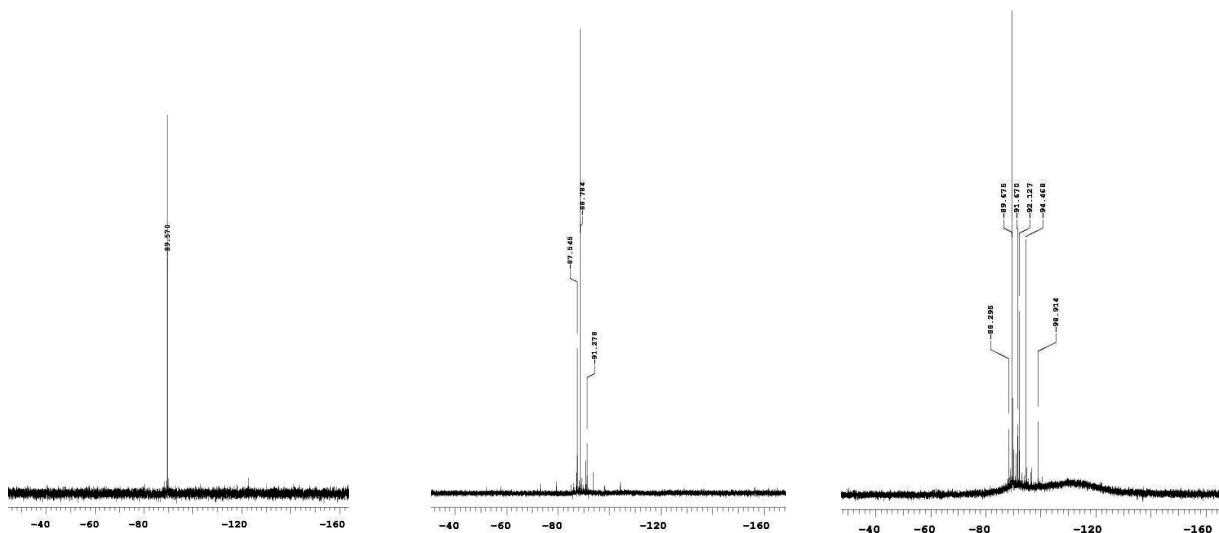


Abbildung 21:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren (INEPT,  $^1\text{H}$ -entkoppelt) von  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  (links),  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  nach 30 min (Mitte) und 120 min Bestrahlung (rechts)

**Tabelle 9: Ergebnisse der Bestimmung der Molmassenverteilung einer 120 min bestrahlten Si<sub>5</sub>H<sub>12</sub>-Probe mittels GPC**

Zahlenmittel M <sub>n</sub>	[g/mol]	610
Gewichtsmittel M <sub>w</sub>	[g/mol]	838
Zentrifugemittel M <sub>z</sub>	[g/mol]	1270
Polydispersität D	[]	1,37
Polymerisationsgrad P <sub>n</sub>	[]	20,3

Eine Analyse des erhaltenen Produktgemisches mittels GPC (siehe Tabelle 9) zeigt, dass eine ganz beträchtliche Steigerung der Molmasse erzielt wurde. Dies ist umso bemerkenswerter, als bei Neopentasilan im Gegensatz zu Cyclopentasilan einerseits die Möglichkeit einer ringöffnenden Oligomerisierung nicht gegeben ist, andererseits die von der verwendeten Lampe emittierte Wellenlänge ( $\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}$ ) außerhalb des hauptsächlichen Absorptionsbereichs des Neopentasilans (unterhalb von ca.  $220 \text{ nm}$ <sup>153</sup>) liegt. Die Abspaltung von SiH<sub>3</sub>-Gruppen, die bekanntermaßen leicht vonstatten geht, sowie die anschließende Verflüchtigung in Form von Mono- und/oder Disilan tragen vermutlich dazu bei, die Reaktion trotz sehr geringer Quantenausbeuten in Gang zu setzen; außerdem verschiebt sich die Absorption bekanntermaßen im Verlauf der Oligomerisierung zu höheren Wellenlängen.

### 3.3.3. Isotetrasilanylmittelverbindungen

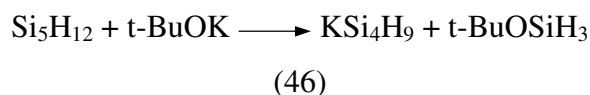
Analog zu der von Marschner<sup>154</sup> etablierten Synthese von Silanylkaliumverbindungen durch Abspaltung von endständigen Silylgruppen aus Permethyloligosilanen wie z.B. Tetrakis(trimethylsilyl)silan (Si<sub>5</sub>Me<sub>12</sub>) mit Kalium-t-butanolat nach



wurde die Möglichkeit der Darstellung der entsprechenden Kaliumverbindung KSi<sub>4</sub>H<sub>9</sub> aus Neopentasilan und t-BuOK untersucht:

<sup>153</sup> F. Fehér, *Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen* **1976**, 2545, 44

<sup>154</sup> C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 221



Tatsächlich führt die Umsetzung wie erwartet zu  $\text{KSi}_4\text{H}_9$ , das in Lösung NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte (siehe Abbildung 22).  $\text{KSi}_4\text{H}_9$ , systematisch 2-Silyltrisilan-2-ylkalium genannt, wurde ebenso wie eine Reihe von weiteren Polysilanylkaliumverbindungen bereits von *Fehér* über die Metallierung von Monosilan hergestellt<sup>128</sup> (siehe Abschnitt 2.2.6; der Einfachheit halber wird  $\text{KSi}_4\text{H}_9$  in Anlehnung an die Arbeiten von *Fehér* im Weiteren als Isotetrasilanylkalium, die erhaltenen Derivate entsprechend als Isotetrasilan- bzw. Neopentasilanderivate bezeichnet). Allerdings wurden auf diese Weise stets Gemische verschiedener Silanide erhalten; die aus folgenden Derivatisierungsreaktionen erhaltenen Produktgemische konnten im Allgemeinen nur gaschromatographisch aufgetrennt werden.

Im Gegensatz dazu erlaubt die Metallierung von Neopentasilan mit  $t\text{-BuOK}$  erstmals eine gezielte Synthese von Isotetrasilanylkalium und verzichtet außerdem auf den Einsatz von Alkalimetallen und gasförmigen Silanen.

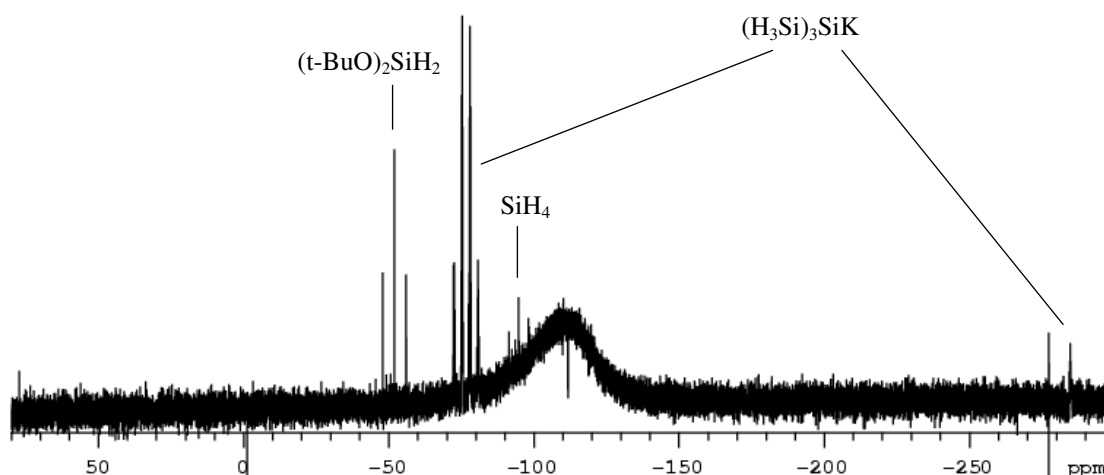
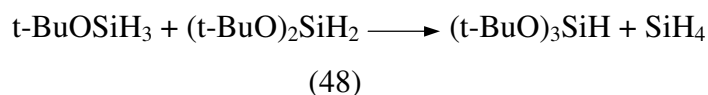
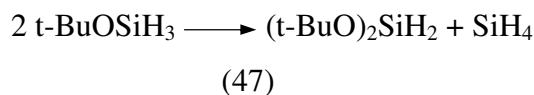


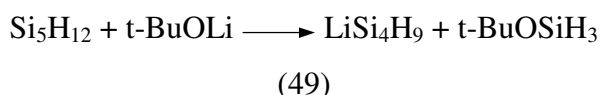
Abbildung 22:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum der durch Umsetzung von  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  mit  $t\text{-BuOK}$  erhaltenen Produkte

Die Reaktion verläuft bei tiefen Temperaturen in Diethylether oder THF weitgehend sauber. Eine Isolierung der Kaliumverbindung gelang allerdings nicht, da auch bei tiefen Temperaturen keine Kristallisation eintrat und sich das Produkt beim Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum unter Bildung unlöslicher, polymerer Silane bzw. Silylkaliumverbindungen zersetzte; ähnliche Beobachtungen wurden bereits in der Literatur beschrieben<sup>130</sup>.

Das zweite erwartete Produkt, t-BuOSiH<sub>3</sub>, wurde allerdings nicht gefunden. Stattdessen sind im in Abbildung 22 gezeigten <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum einer frisch hergestellten KSi<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-Lösung (aufgenommen bei -40 °C um weitere Reaktionen während der Messung zu verhindern) neben KSi<sub>4</sub>H<sub>9</sub> lediglich (t-BuO)<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> (Triplett bei -52,0 ppm, <sup>1</sup>J<sub>Si-H</sub> = 241,3 Hz) sowie geringe Mengen an SiH<sub>4</sub> (Pentett bei -94,8 ppm, <sup>1</sup>J<sub>Si-H</sub> = 203,2 Hz, nur die drei mittleren Signale erkennbar) zu sehen. In den Produktgemischen, die nach der Umsetzung von KSi<sub>4</sub>H<sub>9</sub> mit Elektrophilen erhalten wurden, wurde außerdem (t-BuO)<sub>3</sub>SiH mittels <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie (Dublett bei -75,7 ppm, <sup>1</sup>J<sub>Si-H</sub> = 280,5 Hz) und GC/MS nachgewiesen. Vermutlich laufen im Reaktionsgemisch, möglicherweise unter Basenkatalyse, Redistributionsreaktionen des primär gebildeten t-BuOSiH<sub>3</sub> ab:

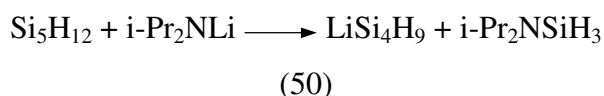


Die Reaktion von Neopentasilan mit Lithium-t-butanolat (t-BuOLi) zum Isotetrasilanylithium (LiSi<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) nach



verläuft völlig analog, wenn auch etwas langsamer. Auch in diesem Fall deutete die NMR-spektroskopische Untersuchung einer frisch hergestellten Probe darauf hin, dass neben LiSi<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (t-BuO)<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> (Triplett bei -51,7 ppm, <sup>1</sup>J<sub>Si-H</sub> = 241,6 Hz) und SiH<sub>4</sub> (Pentett bei -96,1 ppm, <sup>1</sup>J<sub>Si-H</sub> = 202,8 Hz) gebildet werden.

Die Synthese von LiSi<sub>4</sub>H<sub>9</sub> ist auch aus Si<sub>5</sub>H<sub>12</sub> und Lithiumdiisopropylamid (LDA) möglich, wobei die Reaktivität in etwa der von t-BuOLi entspricht:



Hierbei wurde keine Weiterreaktion des als Nebenprodukt gebildeten Diisopropylaminosilans beobachtet; Produkte der Form  $(i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{SiH}_2$  oder  $(i\text{-Pr}_2\text{N})_3\text{SiH}$  wurden mittels  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie (siehe Abbildung 23) nicht gefunden.

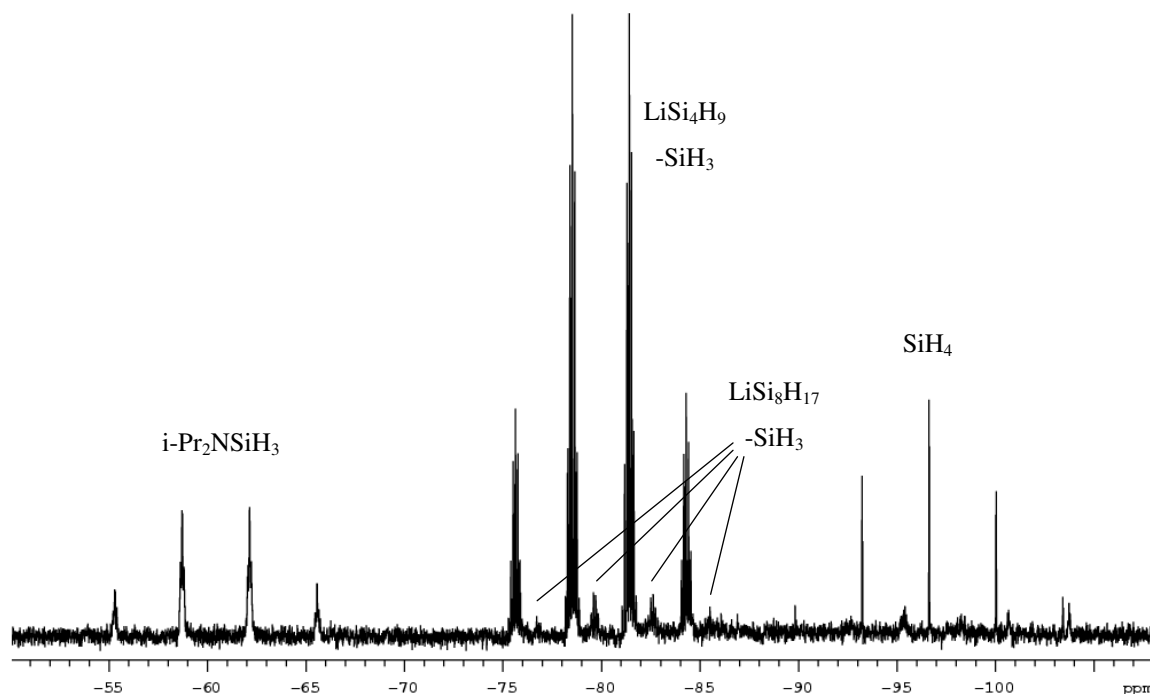
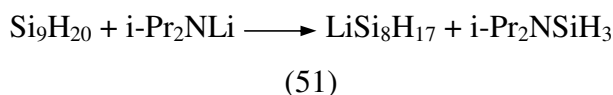


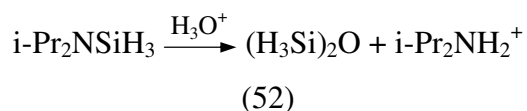
Abbildung 23:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum (DEPT) der durch Umsetzung von  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  mit  $i\text{-Pr}_2\text{NLi}$  erhaltenen Produkte

Außer  $\text{LiSi}_4\text{H}_9$  (Signal der  $\text{SiH}_3$ -Gruppen, heptettisches Quartett bei -80,0 ppm,  $^1J_{\text{Si-H}} = 172,1$  Hz,  $^3J_{\text{Si-Si-Si-H}} = 7,0$  Hz) und  $i\text{-Pr}_2\text{NSiH}_3$  (triplettisches Quartett bei -60,4 ppm,  $^1J_{\text{Si-H}} = 203,7$  Hz,  $^3J_{\text{Si-N-C-H}} = 5,3$  Hz) sind nur  $\text{SiH}_4$  (Pentett bei -96,6 ppm, 202,3 Hz) und geringe Mengen einer Verbindung mit ähnlichen Werten für die chemische Verschiebung und die Si-H-Kopplungskonstante (quartettisches Quartett bei -81,2 ppm,  $^1J_{\text{Si-H}} = 173,2$  Hz,  $^3J_{\text{Si-Si-Si-H}} = 6,8$  Hz) wie  $\text{LiSi}_4\text{H}_9$ . Dabei handelt es sich vermutlich um  $\text{LiSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiH}_2\text{Si}(\text{SiH}_3)_3$  ( $\text{LiSi}_8\text{H}_{17}$ ), das aus dem Nonasilanisomer  $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{SiSiH}_2\text{Si}(\text{SiH}_3)_3$  gebildet wurde, mit dem das eingesetzte  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  verunreinigt war:

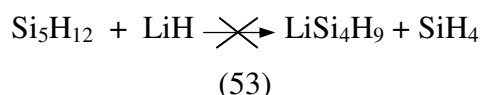


Der Vorteil der Verwendung von  $i\text{-Pr}_2\text{NLi}$  liegt darin, dass das Nebenprodukt  $i\text{-Pr}_2\text{NSiH}_3$  im Anschluss an Derivatisierungsreaktionen (siehe unten) durch Behandlung mit wässriger Säure einfach entfernt werden kann:

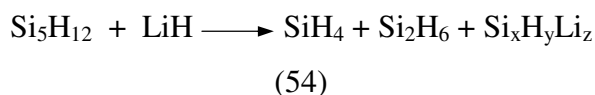




Die Umsetzung von Neopentasilan mit Lithiumhydrid in DME oder THF führte im Gegensatz dazu nicht nach



zu  $\text{LiSi}_4\text{H}_9$  und  $\text{SiH}_4$ . Stattdessen wird laut NMR neben Monosilan (Pentett bei -95,3 ppm,  $^1J_{\text{Si-H}} = 202,7$  Hz) hauptsächlich Disilan (quartettisches Quartett bei -103,1 ppm,  $^1J_{\text{Si-H}} = 197,5$  Hz,  $^2J_{\text{Si-Si-H}} = 4,8$  Hz) gebildet; daneben entsteht ein unlöslicher Feststoff, der vermutlich aus polymeren Silanen bzw. Silanylithiumverbindungen besteht:



### 3.3.4. Isotetrasilan- und Neopentasilanderivate

Um die Eignung der Isotetrasilanylmetallverbindungen als Synthesebausteine zu überprüfen und eine Einschätzung ihrer Reaktivität zu ermöglichen wurden Umsetzungen mit einer Reihe von Elektrophilen durchgeführt. Diese Versuche waren – mit Ausnahme der Reaktionen mit Organochlorphosphanen (siehe unten) – durchaus erfolgreich, wenn auch aufgrund der für Hydrosilane typischen Neigung zu Nebenreaktionen die Reaktionsbedingungen sorgfältig gewählt werden müssen; die Methode konnte zur Knüpfung von Bindungen zu Kohlenstoff und Silizium eingesetzt werden, die durchgeführten Synthesen sind in Abbildung 24 zusammengefasst.

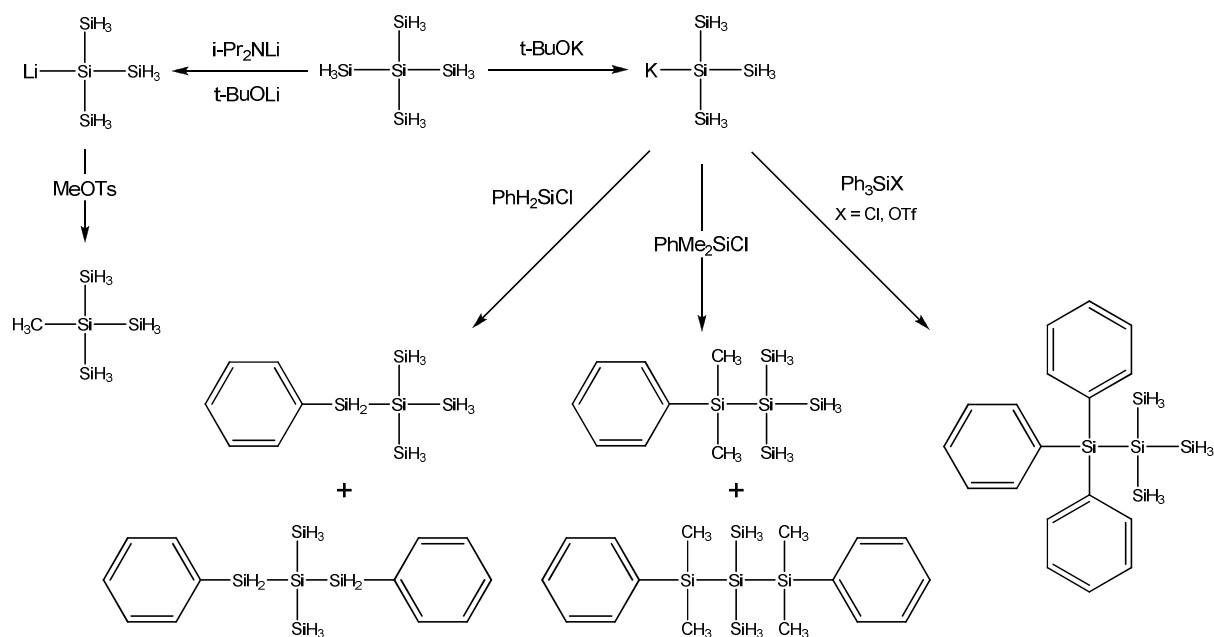
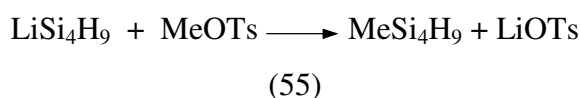


Abbildung 24: Synthesen von Isotetra- und Neopentasilanderivaten

### 3.3.4.1. Derivatisierung mit Kohlenstoff- und Siliziumelektrophilen

Methylisotetrasilan ( $\text{MeSi}_4\text{H}_9$ ) wurde bereits von *Sundermeyer* et al. durch Umsetzung von Isotetrasilanylatrium, das neben anderen Silanylatriumverbindungen durch Umsetzung von Monosilan mit flüssigem Natrium erhalten wurde, mit Methyltosylat (MeOTs) hergestellt und gaschromatographisch isoliert<sup>132</sup>. Die Umsetzung von  $\text{KSi}_4\text{H}_9$  mit MeOTs führte zwar laut <sup>29</sup>Si-NMR glatt zum erwarteten  $\text{MeSi}_4\text{H}_9$  (Signal der  $\text{SiH}_3$ -Gruppen bei -91,8 ppm), das als Nebenprodukt entstandene  $(\text{t-BuO})_2\text{SiH}_2$  (-51,2 ppm) konnte allerdings aufgrund der ähnlichen Flüchtigkeit nicht vom Produkt abgetrennt werden.

Unter Verwendung von  $\text{LiSi}_4\text{H}_9$ , das mittels LDA hergestellt wurde, um ein durch saure Hydrolyse leicht abtrennbares Nebenprodukt ( $\text{i-Pr}_2\text{NSiH}_3$ ) zu erhalten, konnte  $\text{MeSi}_4\text{H}_9$  gezielt in präparativen Mengen hergestellt und isoliert werden:



Auch in diesem Fall verläuft die Reaktion sehr selektiv, die Analyse der Reaktionsprodukte mittels GC/MS zeigt neben  $\text{MeSi}(\text{SiH}_3)_3$  nur sehr geringe Mengen an  $\text{MeSi}_2\text{H}_5$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$  und  $\text{MeSi}_3\text{H}_8$ . Allerdings wirken sich die Hydrolyse, bei der es zu einem teilweisen Abbau des

Produktes kommt, sowie die Notwendigkeit der Abtrennung des Lösungsmittels negativ auf die erzielten Ausbeuten aus.

Die Reaktion von Isotetrasilanylkalium mit Chlorphenylsilan zu Phenylneopentasilan ist aus den Arbeiten von *Fehér*<sup>128</sup> ebenfalls bereits bekannt. Allerdings wurde neben dem gewünschten Produkt  $\text{PhH}_2\text{Si}(\text{SiH}_3)_3$  stets auch 1,3-Diphenyl-2,2-disilyltrisilan ( $(\text{PhH}_2\text{Si})_2\text{Si}(\text{SiH}_3)_2$ ) als Nebenprodukt gefunden (siehe unten), das bei *Fehér* nicht erwähnt wird. Ähnliches gilt für die analoge Umsetzung mit Chlordimethylphenylsilan, während bei den Umsetzungen mit Chlortriphenylsilan oder Triphenylsilyltriflat kein derartiges Nebenprodukt gefunden wurde. Die erhaltenen Neopentasilanderivate, die bisher noch nicht in der Literatur beschrieben wurden, wurden isoliert – 1,1-Dimethyl-1-phenylneopentasilan ( $\text{PhMe}_2\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_3$ ) und 1,3-Diphenyl-2,2-disilyltrisilan ( $(\text{PhH}_2\text{Si})_2\text{Si}(\text{SiH}_3)_2$ ) durch Destillation im Vakuum, 1,1,1-Triphenylneopentasilan ( $\text{Ph}_3\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_3$ ) durch Kristallisation – und charakterisiert.

1,1,3,3-tetramethyl-1,3-diphenyl-2,2-disilyltrisilan ( $(\text{PhMe}_2\text{Si})_2\text{Si}(\text{SiH}_3)_2$ ) konnte dagegen nicht isoliert werden, da keine Kristallisation eintrat und sich das Produkt auch im Vakuum vor Erreichen des Siedepunktes zersetzte.

$\text{PhMe}_2\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_3$  und  $(\text{PhH}_2\text{Si})_2\text{Si}(\text{SiH}_3)_2$  liegen bei Raumtemperatur als Flüssigkeiten,  $(\text{Ph}_3\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_3)$  als Feststoff vor. Die Tendenz zur Kristallisation ist allerdings auch bei  $\text{Ph}_3\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_3$  gering; das reine Produkt konnte erst nach einer relativ langwierigen Prozedur und in geringen Ausbeuten bei tiefen Temperaturen zur Kristallisation gebracht werden. Alle Verbindungen sind gegen Wasser in Abwesenheit von Basen stabil und reagieren im Gegensatz zur Stammverbindung  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  nur langsam mit Luftsauerstoff.

In Falle von  $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{SiH}_3)_3$  konnte auch eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden, die ermittelte Kristallstruktur ist in Abbildung 25 dargestellt, Tabelle 10 enthält einige ausgewählte Bindungslängen sowie Bindungs- und Torsionswinkel. Wie nicht anders zu erwarten besitzen die Phenyl- und Silylgruppen jeweils dreifache Symmetrie in Bezug auf die Si-Si-Achse und nehmen zueinander eine gestaffelte Konformation ein. Der Torsionswinkel C-Si-Si-Si beträgt  $37,18^\circ$ , die Phenylringe sind zur C-Si-Si-Ebene um  $46,75^\circ$  verdreht. Die  $\text{Ph}_3\text{Si-Si}$ -Bindung ist mit  $2,344 \text{ \AA}$  etwas kürzer als in der aus der Literatur bekannten<sup>155</sup> analogen Verbindung  $\text{Ph}_3\text{SiSi}(\text{CH}_3)_3$  mit  $2,355 \text{ \AA}$ , aber geringfügig länger als die Si-Si-Bindungslänge in der Stammverbindung  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  mit  $2,333 \text{ \AA}$ <sup>133</sup>. Mit  $111,3^\circ$  ist der Bindungswinkel der Si-Si-Bindungen der  $\text{Si}(\text{SiH}_3)_3$ -Gruppe im Vergleich zum entsprechenden C-Si-C-Bindungswinkel in  $\text{Ph}_3\text{SiSi}(\text{CH}_3)_3$  ( $109,0^\circ$ ) leicht aufgeweitet,

---

<sup>155</sup> L. Parkányi, E. Hengge, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 235, 273

entspricht aber praktisch exakt dem Si-Si-Si-Bindungswinkel in Methylisotetrasilan ( $\text{MeSi}_4\text{H}_9$ ) mit  $1,111 \text{ \AA}^{132}$ .

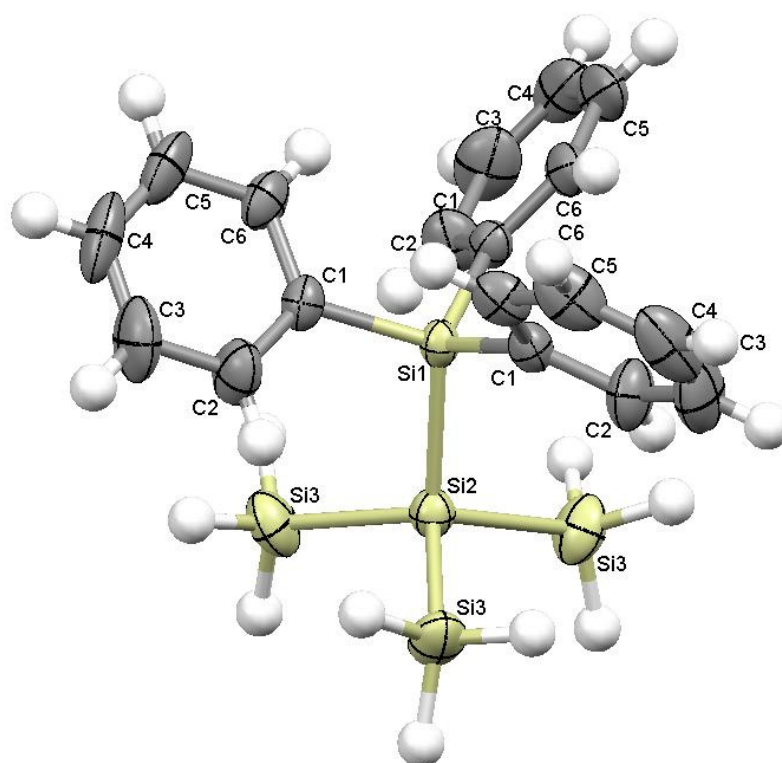


Abbildung 25: Kristallstruktur von  $\text{Ph}_3\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_3$

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungs- und Torsionswinkel [ $^\circ$ ] von  $\text{Ph}_3\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_3$

Si(1) – Si(2)	2.344	Si(3) – Si(2) – Si(3)	111.30
Si(2) – Si(3)	2.334	C(1) – Si(1) – Si(2)	109.59
Si(1) – C(1)	1.875	C(1) – Si(1) – C(1)	109,36
Si(3) – H	1.374		
		C(1) – Si(1) – Si(2) – Si(3)	37.18
Si(1) – Si(2) – Si(3)	107.58	C(2) – C(1) – Si(1) – Si(2)	46.75

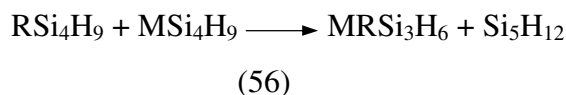
**Tabelle 11: Kristallographische Daten von Ph<sub>3</sub>SiSi(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

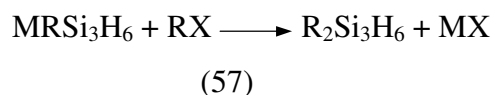
---

Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> Si <sub>5</sub>	
Molekulare Masse	380.82	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	R $\bar{3}$	
Zelldimensionen	a = 15.2957(6) Å	α = 90°
	b = 15.2957(6) Å	β = 90°
	c = 16.3619(7) Å	γ = 120°
Volumen	3315.1(2) Å <sup>3</sup>	
Z	6	
Dichte (berechnet)	1.145 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.321 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1212	
Kristalldimensionen	0.64 x 0.59 x 0.36 mm <sup>3</sup>	
Θ Bereich	1.98 to 29.00 °	
Indexbereich	-20 ≤ h ≤ 20, -20 ≤ k ≤ 13, -18 ≤ l ≤ 22	
Anz. Refl. ges. / unabh.	6237 / 1965 [R(int) = 0.0231]	
Vollständigkeit bis Θ <sub>max</sub> = 29.00	100.0 %	
Max. und min. Transmission	0.8944 and 0.8208	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	1965 / 3 / 82	
Goodness-of-fit von F <sup>2</sup>	1.084	
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0475, wR2 = 0.1176	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0604, wR2 = 0.1304	
Restelektronendichten	0.575 and -0.604 e.Å <sup>-3</sup>	

---

Wie bereits oben erwähnt entstehen bei den Umsetzungen der Isotetrasilanide mit Elektrophilen neben dem jeweils gewünschten Produkt RSi<sub>4</sub>H<sub>9</sub> in den meisten Fällen auch noch Nebenprodukte der Form R<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Vermutlich entstehen diese durch Folgereaktionen von RSi<sub>4</sub>H<sub>9</sub> mit überschüssigem MSi<sub>4</sub>H<sub>9</sub>:





In einer Reihe von Experimenten wurden die Selektivitäten für die Bildung von  $\text{RSi}_4\text{H}_9$  gegenüber  $\text{R}_2\text{Si}_3\text{H}_6$  bei unterschiedlichen Versuchsparametern ermittelt, die Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Demnach ist ein Mechanismus über Silanyldianionen der Form  $\text{M}_2\text{Si}_3\text{H}_6$  eher auszuschließen, da sich die Bildung von  $\text{R}_2\text{Si}_3\text{H}_6$  dadurch, dass  $\text{RX}$  vorgelegt und die Lösung von  $\text{MSi}_4\text{H}_9$  langsam zugetropft wird, deutlich zurückdrängen lässt; eine verstärkte Neigung zu Folgereaktionen im umgekehrten Fall (wenn Silylanionen im Überschuss vorliegen) wurde bereits in der Literatur beschrieben<sup>156</sup>. Als vorteilhaft erwies sich auch eine moderate Erhöhung der Reaktionstemperatur (von  $-30\text{ °C}$  auf  $0\text{ °C}$ ); vermutlich entstehen durch die höhere Reaktionsgeschwindigkeit weniger temporäre Überschüsse an  $\text{MSi}_4\text{H}_9$ . Hauptsächlich wird die Selektivität aber durch die Art des Elektrophils bestimmt, wobei vor allem sterische Faktoren eine wichtige Rolle spielen dürften. So konnte bei der Umsetzung von  $\text{KSi}_4\text{H}_9$  mit Chlordimethylphenylsilan ( $\text{R} = \text{PhMe}_2\text{Si}$ ) durch Optimierung der Reaktionsbedingungen eine Selektivität von ca. 95 %, mit Chlorphenylsilan ( $\text{R} = \text{PhH}_2\text{Si}$ ) dagegen nur 80 % erreicht werden; die Umsetzung von  $\text{KSi}_4\text{H}_9$  mit Chlortriphenylsilan und Triphenylsilyltriflat ( $\text{R} = \text{Ph}_3\text{Si}$ ) führte laut NMR-Spektroskopie ausschließlich zu  $\text{RSi}(\text{SiH}_3)_3$ . Demgegenüber wurde in den durch Umsetzung von  $\text{LiSi}_4\text{H}_9$  mit Methyltosylat ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) erhaltenen Produkten allerdings ebenfalls kein  $\text{R}_2\text{Si}(\text{SiH}_3)_2$  nachgewiesen; möglicherweise ist in diesem Fall die Metallierung des primär gebildeten Produkts nach Gleichung (57) weniger begünstigt, da das zentrale Siliziumatom hier nur an zwei anstatt drei weitere Siliziumatome gebunden ist, wodurch die negative Ladung weniger gut verteilt werden kann. Die Wahl des Lösungsmittels (THF bzw. Diethylether) sowie des Gegenions (Kalium bzw. Lithium) scheint dagegen keinen entscheidenden Einfluss auf die Selektivität zu haben.

---

<sup>156</sup> E. Amberger, E. Mühlhofer, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, 55

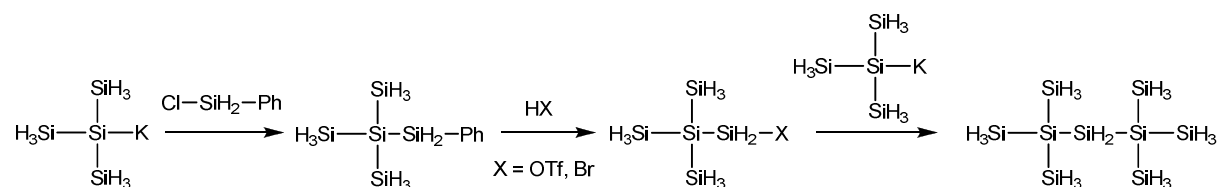
**Tabelle 12: Ergebnisse der Versuche zur Silylierung von  $\text{KSi}_4\text{H}_9$  bzw.  $\text{LiSi}_4\text{H}_9$ ; die Selektivitäten wurden für die Umsetzungen mit  $\text{PhMe}_2\text{SiCl}$  und  $\text{PhH}_2\text{SiCl}$  mittels GC/MS aus dem Verhältnis der Peakflächen für  $\text{RSi}_4\text{H}_9$  und  $\text{R}_2\text{Si}_3\text{H}_6$  bestimmt, die Umsetzungen mit  $\text{Ph}_3\text{SiCl}$  und  $\text{Ph}_3\text{SiOTf}$  führten laut NMR-Spektroskopie ausschließlich zu  $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{SiH}_3)_3$ .**

Elektrophil	Nukleophil	T / °C	Lösungsmittel	Selektivität / %
$\text{PhMe}_2\text{SiCl}^*$	$\text{KSi}_4\text{H}_9$	0	THF	41
$\text{PhMe}_2\text{SiCl}$	$\text{KSi}_4\text{H}_9$	-30	THF	71
$\text{PhMe}_2\text{SiCl}$	$\text{KSi}_4\text{H}_9$	0	THF	95
$\text{PhH}_2\text{SiCl}$	$\text{KSi}_4\text{H}_9$	0	THF	78
$\text{PhH}_2\text{SiCl}$	$\text{KSi}_4\text{H}_9$	0	$\text{Et}_2\text{O}$	85
$\text{PhH}_2\text{SiCl}$	$\text{LiSi}_4\text{H}_9$	0	THF	77
$\text{Ph}_3\text{SiCl}$	$\text{KSi}_4\text{H}_9$	0	THF	100
$\text{Ph}_3\text{SiOTf}$	$\text{KSi}_4\text{H}_9$	-40	THF	100

\* $\text{KSi}_4\text{H}_9$  vorgelegt

### 3.3.4.2. Aufbau höherer Hydrosilane

Angeichts der aus den Experimenten zur Derivatisierung mit Isotetrasilanylmethylverbindungen erworbenen Erfahrungen erscheint es naheliegend, die Methode zum Aufbau größerer Siliziumgerüste einzusetzen. Die geplante Syntheseroute ist in Abbildung 26 skizziert: Auf die Umsetzung von Isotetrasilanylkalium mit Chlorphenylsilan zum Phenylneopentasilan folgt die Abspaltung des Phenylrests, entweder mit flüssigem Bromwasserstoff unter Bildung von Bromneopentasilan ( $\text{Si}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ ) oder mit Trifluormethansulfonsäure unter Bildung des entsprechenden Triflats ( $\text{Si}_5\text{H}_{11}\text{OTf}$ ). Die Umsetzung des somit erhaltenen elektrophilen Neopentasilanderivats mit einem weiteren Äquivalent Isotetrasilanylkalium sollte schließlich zum verzweigten Nonasilanisomer 2,2,4,4-Tetrasylylpentasilan führen.



**Abbildung 26: Geplante Syntheseroute zur Darstellung von 2,2,4,4-Tetrasylylpentasilan**

Tatsächlich führte die Umsetzung von Isotetrasilanylkalium mit Chlorphenylsilan zum erwarteten Ergebnis, wenn auch wie bereits erwähnt  $(\text{PhH}_2)_2\text{Si}(\text{SiH}_3)_2$  als Nebenprodukt

gebildet wurde, was eine Reinigung durch Destillation oder fraktionierendes Umkondensieren in Vakuum notwendig machte. Die bromierende Abspaltung des Phenylrests mit flüssigem Bromwasserstoff (analog zur Darstellung von Bromcyclopentasilan, siehe Abschnitt 3.2.1), die ebenfalls bereits von *Fehér* eingesetzt wurde<sup>77</sup>, verlief ebenfalls wie beschrieben; die ermittelten NMR-Daten stimmen mit den Literaturwerten überein. Alternativ dazu wurde auch die Abspaltung der Phenylgruppe mit Trifluormethansulfonsäure erprobt, um den Aufwand des Einkondensierens von HBr bei tiefen Temperaturen zu umgehen. Das erhaltene Neopentasilanyltriflat wurde in Lösung NMR-spektroskopisch charakterisiert. Wie erwartet zeigen die Signale für das mit der Triflatgruppe verknüpfte Siliziumatom (Triplet bei 4,6 ppm,  $^1J_{\text{Si-H}} = 236$  Hz) und die daran gebundenen Protonen (Singulett bei 4,81 ppm) eine deutliche Tieffeldverschiebung, während die restlichen Signale im  $^{29}\text{Si}$ - (Quartett bei -93,9 ppm,  $^1J_{\text{Si-H}} = 207$  Hz, Multiplett bei -157,6 ppm) und  $^1\text{H}$ -NMR (Singulett bei 3,18 ppm) geringere Abweichungen von denen der Stammverbindung (Quartett bei -89,7 ppm,  $^1J_{\text{Si-H}} = 200,7$  Hz, Multiplett bei -165,3 ppm bzw. Singulett bei 3,48 ppm) zeigen. Nebenprodukte wurden laut NMR-Spektroskopie nicht gebildet. Aufgrund der bekannt geringen Stabilität derartiger Verbindungen wurden jedoch keine Versuche einer Isolierung unternommen.

Als problematisch erwies sich im Gegensatz dazu die Umsetzung mit einem zweiten Äquivalent Isotetrasilanylkalium: Sowohl mit  $\text{Si}_5\text{H}_{11}\text{Br}$  als auch mit  $\text{Si}_5\text{H}_{11}\text{OTf}$  wurden neben dem gewünschten Produkt 2,2,4,4-Tetrasilypentasilan ( $\text{Si}_9\text{H}_{20}$ ) teilweise recht unübersichtliche Gemische von Oligosilanen erhalten. Gaschromatographisch (siehe Abbildung 27) konnten neben  $\text{Si}_9\text{H}_{20}$ ,  $\text{Si}_8\text{H}_{18}$ ,  $\text{Si}_{10}\text{H}_{22}$  und einige weitere nicht eindeutig identifizierte, möglicherweise sauerstoffhaltige Siliziumverbindungen detektiert werden. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum (siehe Abbildung 28) zeigt eine ganze Reihe von Signalen im für  $\text{SiH}_3$ -Gruppen typischen Bereich bei ca. -90 ppm, was ebenfalls auf das Vorliegen eines Gemisches von verzweigten Oligosilanen hindeutet, von denen vermutlich ein Teil aufgrund zu geringer Flüchtigkeit und/oder mangelnder thermischer Stabilität im Gaschromatogramm nicht aufscheint. Versuche, das gewünschte Produkt durch fraktionierendes Umkondensieren im Vakuum aus dem Gemisch zu isolieren, verliefen aufgrund der zahlreichen Nebenprodukte ähnlicher Flüchtigkeit erfolglos.

Diese besonders starke Neigung zu Nebenreaktionen dürfte darin begründet sein, dass das Molekül 2,2,4,4-Tetrasilypentasilan insgesamt sechs  $\text{SiH}_3$ -Gruppen beinhaltet, die alle einer Reaktion mit überschüssigem  $\text{KSi}_4\text{H}_9$  nach Gleichung (56) zugänglich sind, während keine sterische Abschirmung durch organische Reste gegeben ist. Dadurch kann die



Ummetallierung des primär gebildeten Produkts noch stärker mit der erwünschten Reaktion in Konkurrenz treten, als dies bei Umsetzungen mit anderen Elektrophilen der Fall ist.

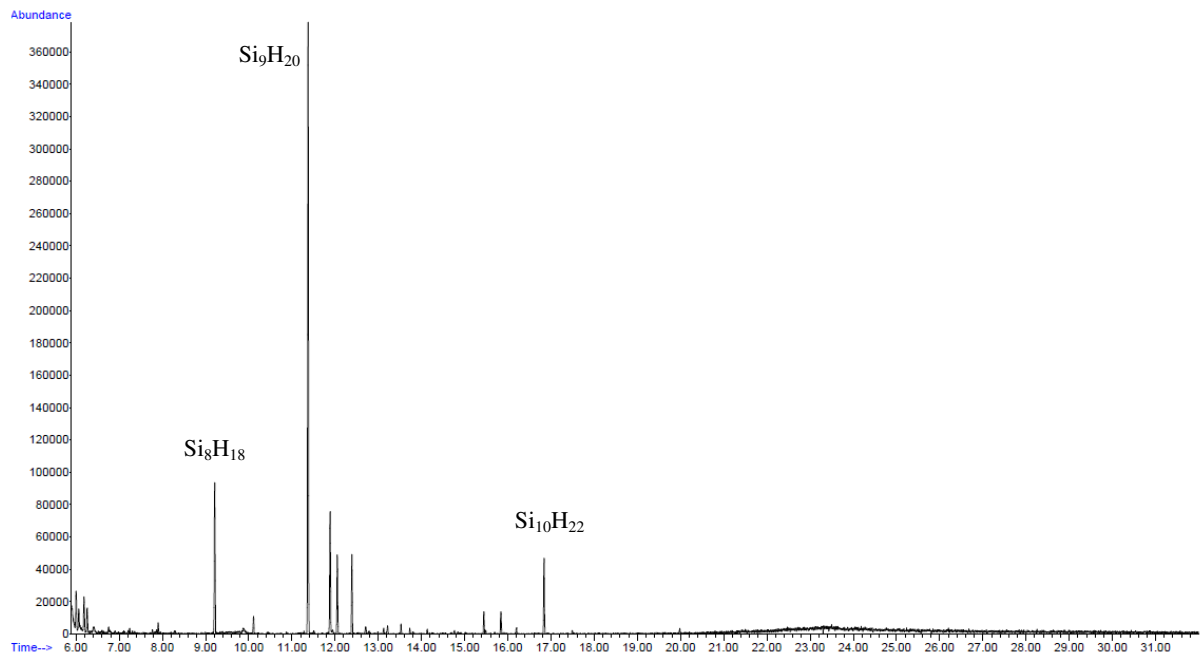


Abbildung 27: Gaschromatogramm des aus der Umsetzung von  $\text{Si}_5\text{H}_{11}\text{Br}$  mit  $\text{KSi}_4\text{H}_9$  erhaltenen Produktgemischs

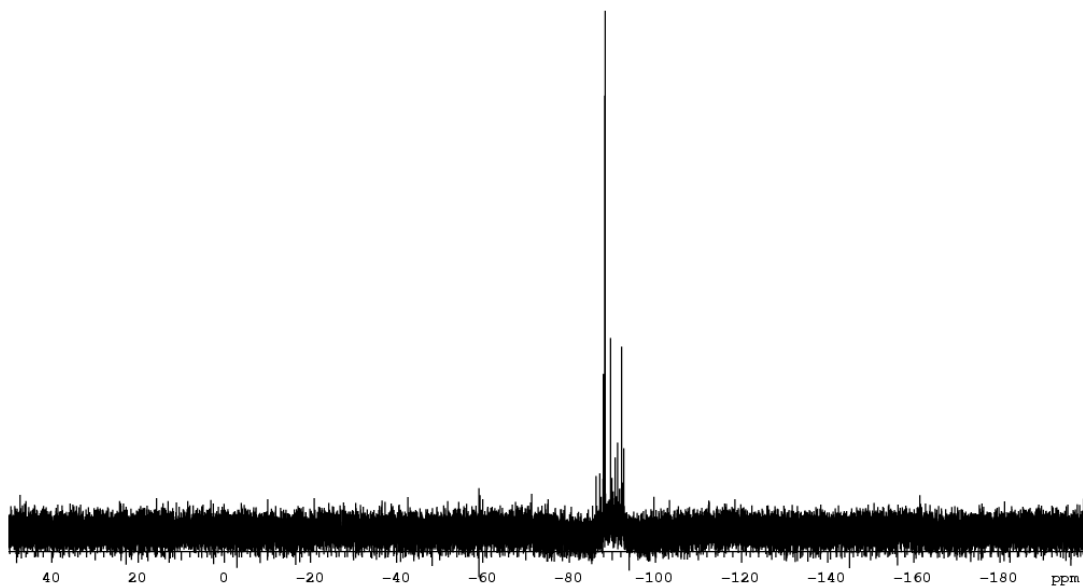
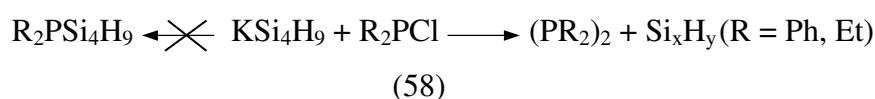


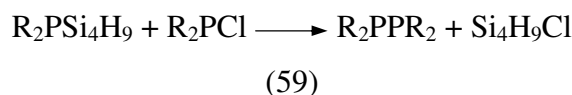
Abbildung 28:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum (INEPT,  $^1\text{H}$ -entkoppelt) des aus der Umsetzung von  $\text{Si}_5\text{H}_{11}\text{Br}$  mit  $\text{KSi}_4\text{H}_9$  erhaltenen Produktgemischs

### 3.3.4.3. Derivatisierung mit Phosphorverbindungen

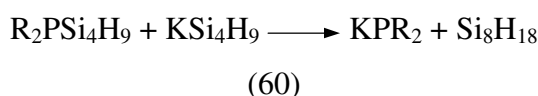
Um zu überprüfen, ob Isotetrasilanylkalium für die Knüpfung von Si-P-Bindungen nutzbar ist, wurde Experimente zur Umsetzung mit Chlorphosphanen durchgeführt. Allerdings führten sowohl die Reaktion mit Diphenylchlorphosphan als auch die mit Diethylchlorphosphan nicht zu den erwünschten Isotetrasilanylphosphanen, Hauptprodukte waren stattdessen Tetraphenyl- bzw. Tetraethyldiphosphan (-13,7 ppm bzw. -29,0 ppm im  $^{31}\text{P}$ -NMR) sowie unlösliche Feststoffe, die vermutlich aus polymeren Hydrosilanen bestehen (Gleichung (58)).



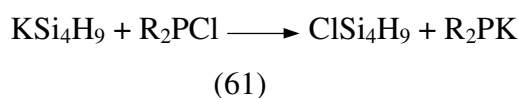
Eine mögliche Erklärung hierfür bietet die Tatsache, dass in einem Silylphosphan der Form  $\text{R}_2\text{PSi}_4\text{H}_9$  das an den Phosphor gebundene Siliziumatom relativ stark positiv, das Phosphoratom dagegen negativ polarisiert ist. Somit ist eine Reaktion mit überschüssigem Chlorphosphan möglich, in dem der Phosphor positiv polarisiert ist:



Vergleichbare Reaktionen sind aus der Literatur bekannt<sup>157</sup>. Auf der anderen Seite besteht die Möglichkeit der Weiterreaktion mit  $\text{KSi}_4\text{H}_9$ :



Auch ein Metall-Halogen-Austausch zwischen  $\text{KSi}_4\text{H}_9$  und  $\text{R}_2\text{PCl}$  muss in Betracht gezogen werden:



---

<sup>157</sup> H. Horn, H. Lindner, *Chemiker-Zeitung* **1988**, 112, 195

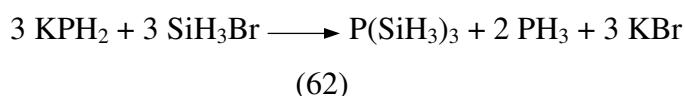
Neben weiteren Reaktionen der auf diese Weise erzeugten Produkte dürfte auch noch die Tatsache, dass Si-H-Bindungen ebenfalls grundsätzlich als reaktiv zu betrachten sind, zum unübersichtlichen Reaktionsverlauf beitragen.

## 3.4. Synthesen weiterer Silylphosphate

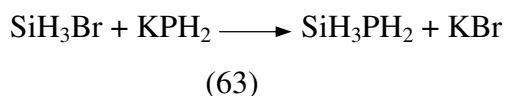
### 3.4.1. Synthesen mit Alkalimetallphosphiden

Angesichts der Schwierigkeiten, die bei der Derivatisierung von höheren Silanen mit Phosphiden festgestellt wurden, wurde im Weiteren das Augenmerk auf Silylphosphate gerichtet, die keine Si-Si-Bindungen, dafür aber mehrere Si-P-Bindungen enthalten, namentlich Tris(t-butylsilyl)phosphan und Tris(phenylsilyl)phosphan. Diese tragen zwar an jedem Siliziumatom einen organischen Rest, was jedoch angesichts der dadurch bedingten höheren Stabilität und geringeren Flüchtigkeit in Kauf genommen werden sollte.

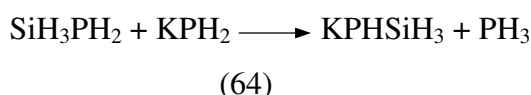
Zur Synthese wurde auf eine Reaktion ähnlich der schon seit langer Zeit bekannten Umsetzung von Monobromsilan mit Kaliumdihydrogenphosphid zurückgegriffen. Diese führt nicht zum erwarteten Silylphosphan, sondern unter Abgabe von Phosphan zum Trisilylphosphan:



Für diese Reaktion wurde folgender Mechanismus postuliert<sup>158</sup>: Das zunächst gebildete Silylphosphan



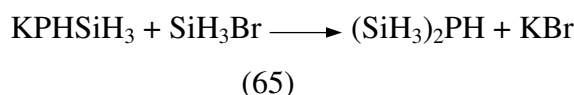
wird, da die Acidität der Protonen am Phosphor durch die Silylierung vergrößert wird, durch unreaktiertes  $\text{KPH}_2$  deprotoniert, wobei sich das entstehende  $\text{PH}_3$  verflüchtigt:



Das metallierte Silylphosphan reagiert mit weiterem  $\text{SiH}_3\text{Br}$  zum Disilylphosphan:

---

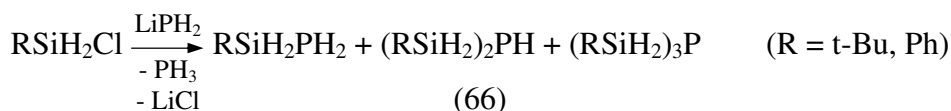
<sup>158</sup> E. Amberger, H. D. Boeters, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 1999



Eine Wiederholung dieser Reaktionsschritte führt schließlich zum Trisilylphosphan.

Wenn statt Monobromsilan Chlorsilane mit organischen Resten verwendet werden, entstehen Gemische von unterschiedlich hoch substituierten Silylphosphanen, wobei das Produktverhältnis von der Sperrigkeit der Reste abhängt. So wurden beispielsweise Bis- und Tris(dimethylphenylsilyl)phosphan in analoger Weise hergestellt<sup>159</sup>.

Wie erwartet führt die Umsetzung von *t*-Butylchlorsilan und Phenylchlorsilan mit Lithiumdihydrogenphosphid in THF bei tiefen Temperaturen zu entsprechenden Produktgemischen.



Das molare Verhältnis von  $\text{RSiH}_2\text{PH}_2$  :  $(\text{RSiH}_2)_2\text{PH}$  :  $(\text{RSiH}_2)_3\text{P}$  beträgt bei Phenylchlorsilan etwa 2 : 1 : 3, bei dem sterisch anspruchsvolleren *t*-Butylchlorsilan 4 : 1 : 3. Somit stellt  $(\text{RSiH}_2)_3\text{P}$ , was den Massenanteil betrifft, in beiden Fällen das Hauptprodukt dar. Sowohl  $(\text{PhSiH}_2)_3\text{P}$  als auch  $(\text{t-BuSiH}_2)_3\text{P}$  können durch Kristallisation bei tiefen Temperaturen gereinigt werden, liegen bei Raumtemperatur aber als Flüssigkeiten vor.  $(\text{t-BuSiH}_2)_3\text{P}$  kann außerdem durch Destillation im Vakuum gereinigt werden, während  $(\text{PhSiH}_2)_3\text{P}$  sich bereits vor Erreichen des Siedepunktes teilweise unter Bildung von  $(\text{PhSiH}_2)_2\text{PH}$  zersetzt. Die Nebenprodukte  $(\text{RSiH}_2)_2\text{PH}$  und  $\text{RSiH}_2\text{PH}_2$  wurden nicht isoliert, konnten aber mittels GC/MS und NMR-Spektroskopie eindeutig identifiziert werden.

#### 3.4.1.1. NMR-Spektroskopie

Die hergestellten Verbindungen, bei denen Silizium sowohl mit Wasserstoff als auch mit Phosphor verknüpft ist, ergeben, vor allem im <sup>31</sup>P-NMR charakteristische Kopplungsmuster, die in Abbildung 29 dargestellt sind. Diese sind nicht nur ästhetisch reizvoll, sondern erlauben auch eine schnelle und einfache Identifikation der Substanzen. Neben der Aufspaltung in ein

<sup>159</sup> M. Westerhausen, G. Lang, W. Schwarz, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1035

Triplett bzw. Dublett bei  $\text{RSiH}_2\text{PH}_2$  und  $(\text{RSiH}_2)_2\text{PH}$  durch die Kopplung mit dem direkt an Phosphor gebundenen Wasserstoff ist die Kopplung mit den Wasserstoffatomen am Silizium gut zu erkennen, während sich die Fernkopplung mit den Wasserstoffatomen am organischen Rest lediglich als Peakverbreiterung bei  $(\text{t-BuSiH}_2)_2\text{PH}$  und  $(\text{t-BuSiH}_2)_3\text{P}$  auswirkt. Die Werte für die wichtigsten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

**Tabelle 13: Ausgewählte NMR-Daten der Silylphosphate  $(\text{RSiH}_2)_n\text{PH}_{3-n}$  ( $\text{R} = \text{t-Bu, Ph, } n = 1 - 3$ );  
Chemische Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten in Hz**

		$\text{t-BuSiH}_2\text{PH}_2$	$\text{PhSiH}_2\text{PH}_2$	$(\text{t-BuSiH}_2)_2\text{PH}$	$(\text{PhSiH}_2)_2\text{PH}$	$(\text{t-BuSiH}_2)_3\text{P}$	$(\text{PhSiH}_2)_3\text{P}$
$^1\text{H}$	$\delta(\text{P-H})$	1,1	1,35	0,54	0,93	-	-
	$^1\text{J}(\text{P-H})$	186	186	184	187	-	-
	$\delta(\text{Si-H})$	3,88	4,67	4,04 - 4,2	4,7 - 4,9	4,24	4,93
	$^1\text{J}(\text{Si-H})$	198	205,8	197	207,7	198	209,2
	$^2\text{J}(\text{P-Si-H})$	18,5	19,3	14,1	17,6	8,71	16,1
	$^3\text{J}(\text{H-P-Si-H})$	5	4,8	5,3	4,6	-	-
$^{29}\text{Si}$	$\delta(\text{Si})$	-22,7	-41,4	-16,3	-37,1	-8,37	-33
	$^1\text{J}(\text{Si-P})$	29,3	25,7	37,2	33,1	42,5	38,5
$^{31}\text{P}$	$\delta(\text{P})$	-271,9	-259,5	-308	-287,5	-353,3	-325,9

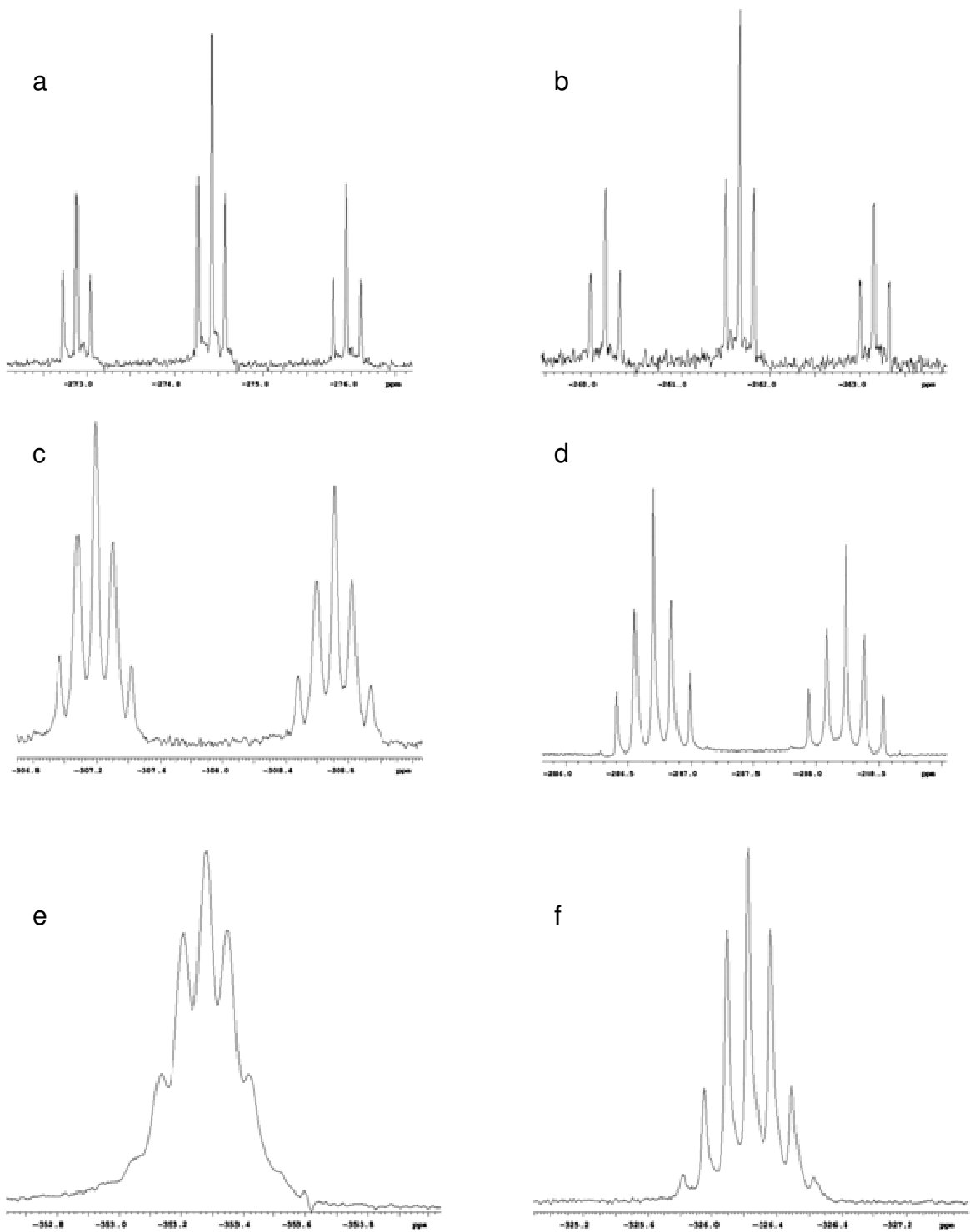


Abbildung 29:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (gespreizt) von  $t\text{-BuSiH}_2\text{PH}_2$  (a),  $\text{PhSiH}_2\text{PH}_2$  (b),  $(t\text{-BuSiH}_2)_2\text{PH}$  (c),  $(\text{PhSiH}_2)_2\text{PH}$  (d),  $(t\text{-BuSiH}_2)_3\text{P}$  (e),  $(\text{PhSiH}_2)_3\text{P}$  (f)

Während sowohl die Spektren der Verbindungen  $\text{RSiH}_2\text{PH}_2$  und  $(\text{RSiH}_2)_3\text{P}$  als auch die  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{31}\text{P}$ -Spektren von  $(\text{RSiH}_2)_2\text{PH}$  erster Ordnung sind und die erwarteten Kopplungen zeigen, erscheint das  $^1\text{H}$ -Spektrum von  $(\text{PhSiH}_2)_2\text{PH}$  höchst ungewöhnlich: Das Signal der an Silizium gebundenen Wasserstoffatome zeigt statt des zu erwartenden dublettischen Dubletts (durch die Kopplung mit P und P-H) zwei breite, ineinander übergehende Signale zwischen 4,7 und 4,9 ppm (siehe Abbildung 30 d).

Die Durchführung weiterer Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen ergab weitere interessante Befunde: Bei höheren Temperaturen (Spektren a - c in Abbildung 30) nähert sich das beobachtete Spektrum der erwarteten Form an, ohne allerdings im verwendeten Temperaturbereich (bis 60 °C) vollständig symmetrisch zu werden. Bei tiefen Temperaturen (Abbildung 30 e – g) wird schließlich ein recht unübersichtliches Muster aus insgesamt 16 Peaks sichtbar.

Dieses Verhalten lässt sich mit der Symmetrie des Moleküls erklären: Das Phosphoratom stellt - unter der Voraussetzung, dass keine Inversion stattfindet – ein Prochiralitätszentrum dar, die Protonen der  $\text{SiH}_2$ -Gruppen sind diastereotop und haben daher unterschiedliche chemische Verschiebungen. Jedes dieser Signale wird wiederum durch die geminale Kopplung mit dem jeweils zweiten Proton, durch die Kopplung mit dem Phosphor und mit dem Wasserstoff am Phosphor aufgespalten, was zu zwei dublettischen dublettischen Dubletts, also insgesamt 16 Signalen, führt; Abbildung 31 (d) zeigt ein mittels gNMR (Cherwell Scientific) für ein solches  $\text{AA}'\text{BB}'\text{MX}$ - bzw.  $[\text{AB}]_2\text{MX}$ -Spinsystem simuliertes Spektrum. Unter der Annahme, dass sich die Inversion am Phosphor bei höheren Temperaturen als Austausch zwischen den Wasserstoffatomen bemerkbar macht, wurde auch diese simuliert (Abbildung 31 a – c). Zwar war die Qualität der gemessenen Spektren nicht ausreichend für eine quantitative Bestimmung der Austauschrate bzw. der entsprechenden Energiebarriere, die Übereinstimmung ist aber dennoch augenfällig.

Für  $(\text{t-BuSiH}_2)_2\text{PH}$  sind aufgrund der Symmetrie ähnliche Effekte zu erwarten; tatsächlich entsprechen die erhaltenen Signale (vier relativ breite Peaks zwischen 4,04 und 4,2 ppm) ebenfalls nicht einem dublettischen Dublett, aufgrund der geringen vorhandenen Substanzmengen konnten jedoch keine genaueren Untersuchungen vorgenommen werden.



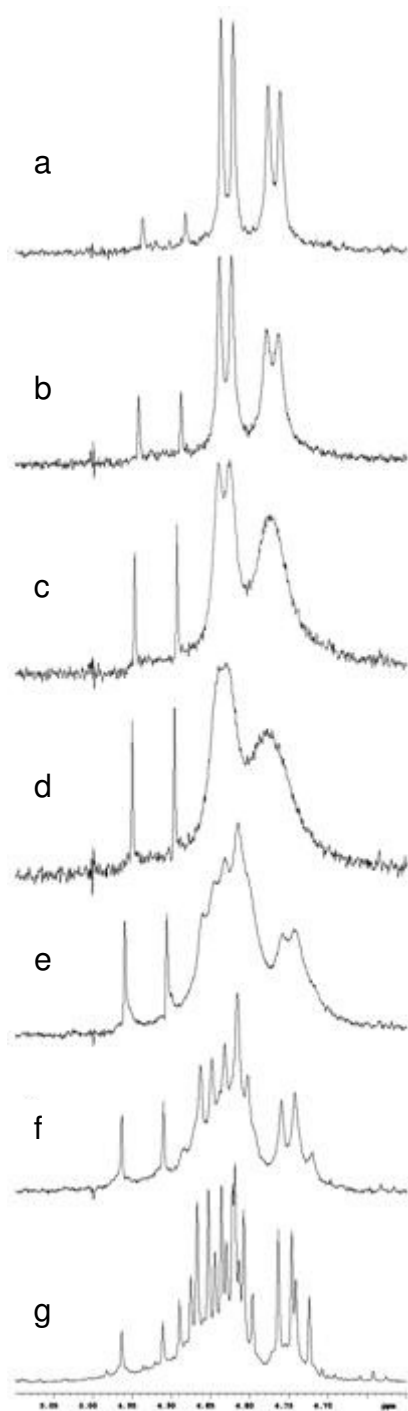


Abbildung 30:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (Ausschnitt mit den Signalen für Si-H) von  $(\text{PhSiH}_2)_2\text{PH}$  und geringen Mengen an  $(\text{PhSiH}_2)_3\text{P}$  (Dublett bei  $\delta > 5,9$  ppm) bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  (a),  $45\text{ }^\circ\text{C}$  (b),  $30\text{ }^\circ\text{C}$  (c),  $25\text{ }^\circ\text{C}$  (d),  $5\text{ }^\circ\text{C}$  (e),  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  (f),  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  (g)

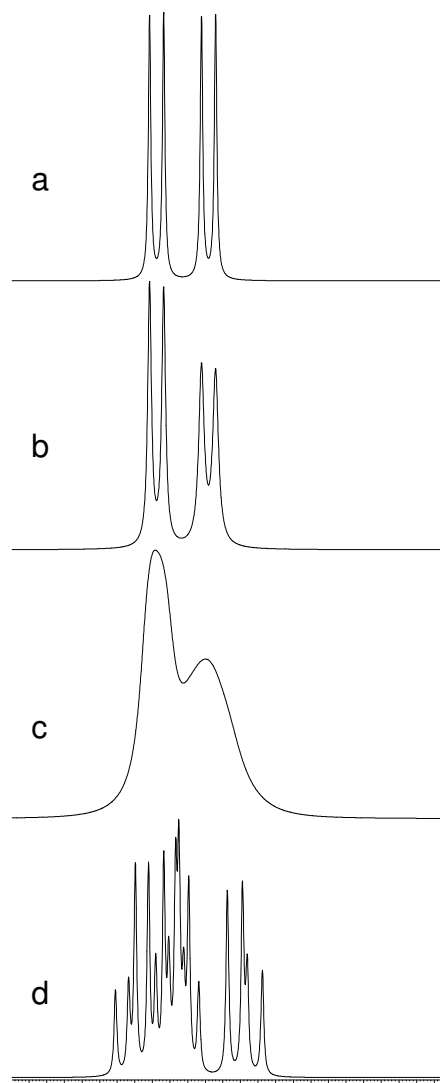
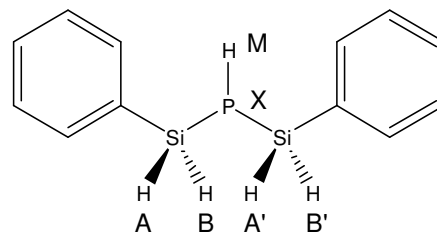


Abbildung 31: Für  $(\text{PhSiH}_2)_2\text{PH}$  unter Annahme eines  $\text{AA}'\text{BB}'\text{MX}$ -Systems und Austauschraten (A-B bzw. A'-B') von  $10^5$  Hz (a),  $700$  Hz (b),  $65$  Hz (c) und  $0$  Hz (d) simulierte  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (Ausschnitt mit den Signalen für Si-H)

### 3.4.1.2. Kristallstruktur

Sowohl  $(t\text{-Bu}_3\text{SiH}_2)_3\text{P}$  als auch  $(\text{PhSiH}_2)_3\text{P}$  lassen sich bei tiefen Temperaturen kristallisieren, liegen bei Raumtemperatur jedoch als Flüssigkeiten vor. Von  $(t\text{-BuSiH}_2)_3\text{P}$  konnten jedoch mittels OHCD (Optical Heating and Crystallization Device) Kristalle von ausreichender Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 32 wiedergegeben, Tabelle 14 enthält eine Auswahl von Bindungslängen und -winkeln. Die Protonen an den drei Siliziumatomen konnten als höchste Peaks in der Differenz-Fourier-Synthese identifiziert werden und wurden ohne weitere Restraints mit isotropen B-Werten verfeinert.

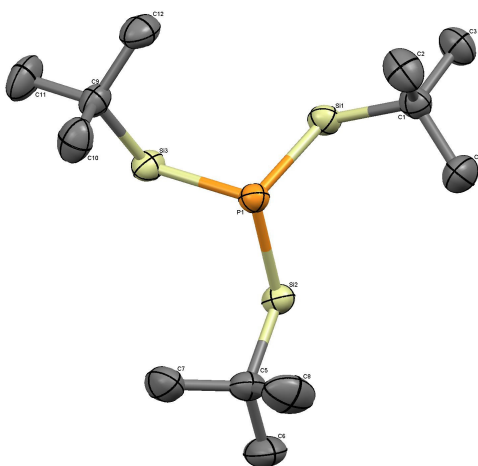


Abbildung 32: Kristallstruktur von  $(t\text{-BuSiH}_2)_3\text{P}$

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von  $(t\text{-BuSiH}_2)_3\text{P}$

P(1)-Si(1)	2.2482(6)	Si(2)-C(5)	1.8858(16)
P(1)-Si(2)	2.2462(7)	Si(2)-H(2E)	1.409(18)
P(1)-Si(3)	2.2497(6)	Si(2)-H(2D)	1.41(2)
Si(1)-C(1)	1.8858(17)	Si(3)-C(9)	1.8823(17)
Si(1)-H(1D)	1.44(2)	Si(3)-H(3D)	1.410(19)
Si(1)-H(1E)	1.403(18)	Si(3)-H(3E)	1.392(19)
Si(2)-P(1)-Si(1)	96.45(2)	C(1)-Si(1)-P(1)	111.99(5)
Si(2)-P(1)-Si(3)	98.23(2)	C(5)-Si(2)-P(1)	111.83(6)
Si(1)-P(1)-Si(3)	95.27(2)	C(9)-Si(3)-P(1)	110.25(5)

**Tabelle 15: Kristallographische Daten von (t-BuSiH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>P**

---

Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> Si <sub>3</sub>	
Molekulare Masse	292.62	
Temperatur	180(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin	
Zelldimensionen	a = 29.724(4) Å	α = 90°
	b = 6.7843(9) Å	β = 108.315(7)°
	c = 20.809(3) Å	γ = 90°
Volumen	3983.6(9) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Dichte (berechnet)	0.976 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.301 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1296	
Kristalldimensionen	0.50 x 0.28 x 0.28 mm <sup>3</sup>	
Θ Bereich	1.44 to 26.00 °	
Indexbereich	-36<=h<=34, -8<=k<=8, -25<=l<=25	
Anz. Refl. ges. / unabh.	27018 / 3919 [R(int) = 0.0415]	
Vollständigkeit bis Θ <sub>max</sub> = 29.00	99.9 %	
Max. und min. Transmission	0.9205 und 0.8641	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3919 / 0 / 172	
Goodness-of-fit von F <sup>2</sup>	1.082	
R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0308, wR2 = 0.0829	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0381, wR2 = 0.0874	
Restelektronendichten	0.371 und -0.134 e.Å <sup>-3</sup>	

---

Im Vergleich mit der analogen Verbindung mit Methylgruppen am Silizium, (t-BuSiMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>P<sup>160</sup>, und der entsprechenden Verbindung mit Phenyl dimethylsilylgruppen, (PhSiMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>P<sup>161</sup>, fallen die kleineren Si-P-Si-Bindungswinkel (durchschnittlich 97° im Gegensatz zu 110° bzw. 104°) und damit die stärker pyramidale Konformation auf, was auf den geringeren sterischen Anspruch der t-Butylsilylgruppen zurückzuführen sein dürfte.

---

<sup>160</sup> M. Nieger, E. Niecke, S. Dany, *Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct.* **1997**, 212, 249

<sup>161</sup> M. Westerhausen, G. Lang, W. Schwarz, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1035

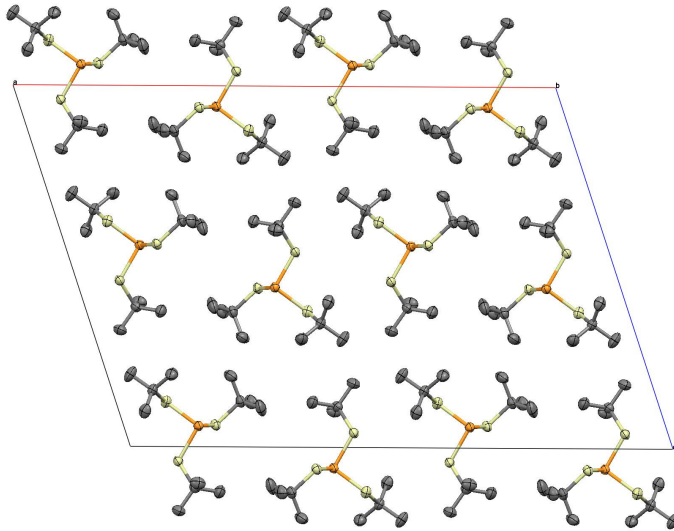


Abbildung 33: Kristallstruktur von  $(t\text{-BuSiH}_2)_3\text{P}$ : Packung – Sicht entlang  $[010]$  (b-Achse)

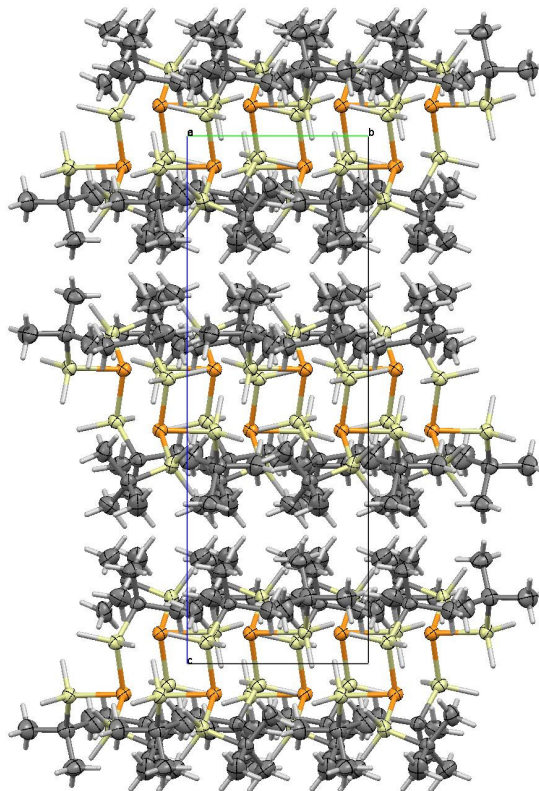


Abbildung 34: Kristallstruktur von  $(t\text{-BuSiH}_2)_3\text{P}$ : Packung – Sicht entlang  $[100]$  (a-Achse)

Die  $(t\text{-BuSiH}_2)_3\text{P}$ -Moleküle liegen in der Kristallstruktur nur sehr locker gepackt vor und weisen außer Van-der-Waals-Kontakten keine Wechselwirkungen auf. In den Projektionen der Struktur entlang  $[010]$  (Abbildung 33) und  $[100]$  (Abbildung 34) fällt auf, dass die Moleküle schichtartig in der ab-Ebene gepackt sind, was dazu führt, dass diese Schichten nur

durch Van-der-Waals-Kräfte der t-Butylgruppen Kontakt haben, während die P- und Si-Atome im Inneren liegen. Diese Struktur liefert auch eine Erklärung für den für ein Molekül dieser Größe sehr niedrigen Schmelzpunkt.

### 3.4.1.3. Thermische Analyse

Im Hinblick auf eine Anwendung als Dotierstoff ist naturgemäß das thermische Verhalten einer Verbindung von entscheidendem Interesse. Ideal wäre eine Zersetzung, bei der ein möglichst großer Anteil des enthaltenen Kohlenstoffs in Form von flüchtigen Verbindungen abgespalten wird, während der Phosphoranteil großteils im Rückstand verbleibt. Ein unzersetzter Übergang in die Gasphase ist dagegen unerwünscht.

Die Untersuchung von  $(t\text{-BuSiH}_2)_3\text{P}$  und  $(\text{PhSiH}_2)_3\text{P}$  mittels Thermogravimetrie (TG) in Kombination mit dynamischer Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) erbrachte sehr unterschiedliche Resultate.  $(t\text{-BuSiH}_2)_3\text{P}$  verflüchtigt sich bei Atmosphärendruck im Bereich zwischen 100 und 140 °C rückstandsfrei und weitgehend unzersetzt (siehe Abbildung 35): In diesem Temperaturbereich kommt es laut TG zu einem starken Massenverlust (die negativen Werte sind auf Ungenauigkeiten bei der Einwaage der Probe zurückzuführen), laut DSC verbunden mit deutlicher Endothermie. Die massenspektroskopische Analyse der Gasphase zeigt eine starke Zunahme des Totalionenstroms (TIC), das Ion mit  $m/z = 291$  ( $[(t\text{-BuSiH}_2)_3\text{P} - \text{H}]^+$ ) ist eindeutig nachweisbar (Quasi Multiple Ion Detection, QMID). Einer nach der Messung durchgeführten Wägung des Probengefäßes zufolge verblieb im Rahmen der Messgenauigkeit kein Rückstand.

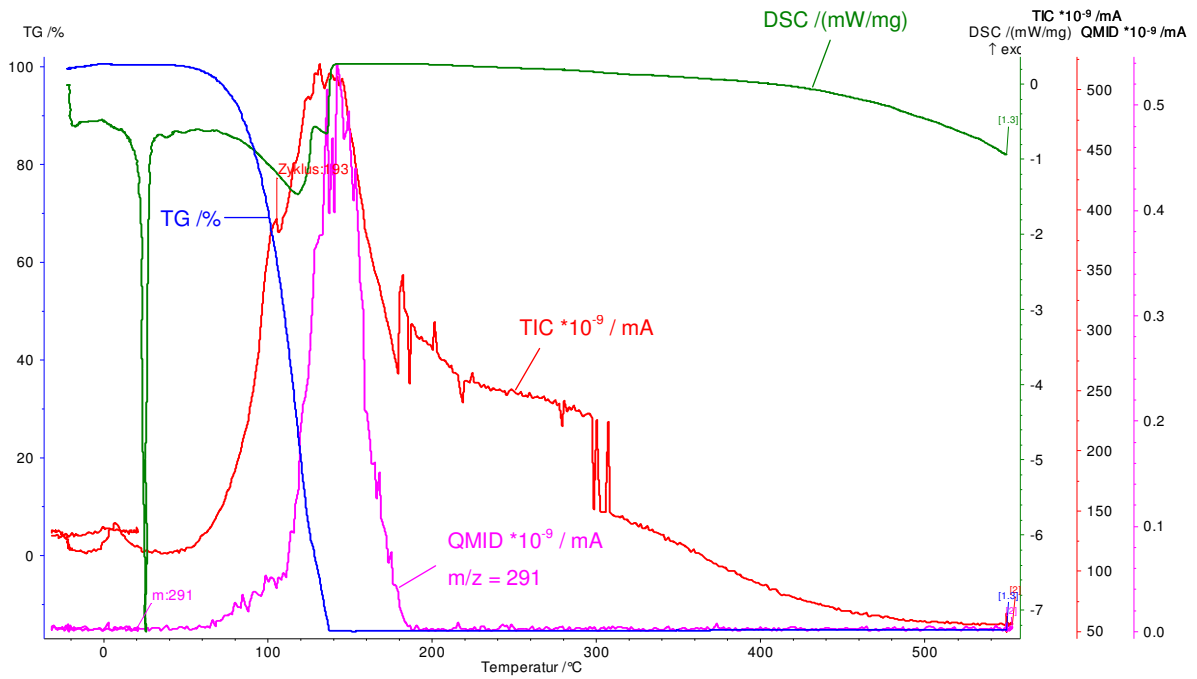


Abbildung 35: Ergebnisse der thermischen Analyse (TG / DSC) von  $(t\text{-BuSiH}_2)_3\text{P}$ ; Temperaturbereich -20 – 540 °C, Aufheizrate 10 °C/min

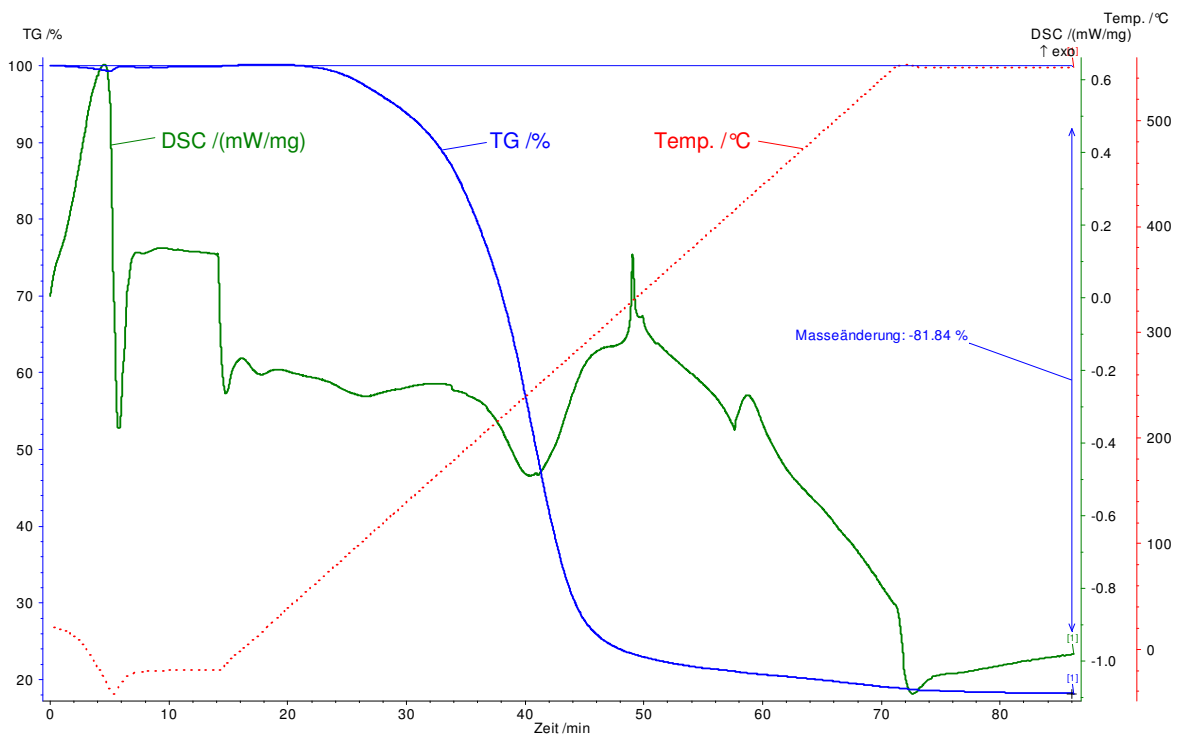


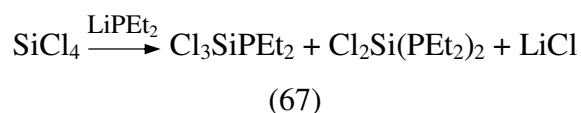
Abbildung 36: Ergebnisse der thermischen Analyse (TG / DSC) von  $(\text{PhSiH}_2)_3\text{P}$ ; Temperaturbereich -20 – 540 °C, Aufheizrate 10 °C/min; Auffällig ist die starke Massenabnahme (TG) zwischen ca. 30 und 45 min (150 – 300 °C) verbunden mit deutlicher Endothermie (DSC)

Im Fall des schwerer flüchtigen  $(\text{PhSiH}_2)_3\text{P}$  (siehe Abbildung 36) kommt es dagegen im Bereich zwischen 100 und 300 °C zur Zersetzung: Die Masse der Probe nimmt insgesamt um etwa 80 % ab, verbunden mit deutlicher Endothermie. Die massenspektroskopische Analyse der Gasphase ergab unter anderem die Bildung von Benzol und Phenylsilan; unzersetztes  $(\text{PhSiH}_2)_3\text{P}$  wurde nicht gefunden. Insgesamt ergibt sich somit im Hinblick auf eine Verwendung von  $(\text{PhSiH}_2)_3\text{P}$  als Dotierstoff ein durchaus vielversprechender Befund.

### 3.4.2. Synthesen durch Hydrierung von Chlorsilylphosphanen

Si-P-Bindungen sind sowohl nukleophil als auch elektrophil leicht spaltbar. Überraschenderweise zeigte sich jedoch, dass es mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL) dennoch möglich ist, Si-Cl-Bindungen an Silylphosphanen zu hydrieren, ohne dass es zur Spaltung der Si-P-Bindungen kommt. Auf diese Weise konnten die Verbindungen Diethylsilylphosphan und Bis(diethylphosphino)silan synthetisiert werden.

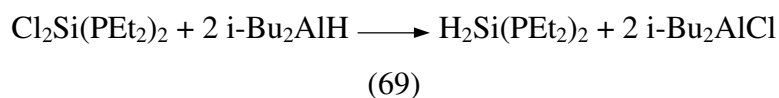
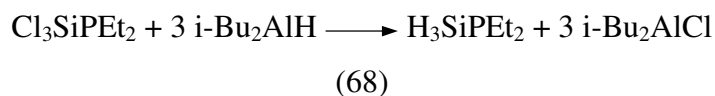
Die entsprechenden Chlorsilylphosphate, Diethyl(trichlorsilyl)phosphan und Dichlorbis(diethylphosphino)silan sind aus Tetrachlorsilan und Lithiumdiethylphosphid zugänglich:



Das Produktgemisch wird durch fraktionierendes Umkondensieren im Vakuum aufgetrennt; das Kondensat enthält laut  $^{31}\text{P}$ -NMR ein Gemisch aus  $\text{Cl}_3\text{SiPEt}_2$  (Multipllett bei -59,4 ppm,  $^2J_{\text{P-C-H}} = 16,7$  Hz) und  $(\text{Et}_2\text{P})_2$  (breites Signal bei -32,1 ppm) im Molverhältnis von ca. 3 : 1, aus dem durch Destillation  $\text{Cl}_3\text{SiPEt}_2$  in ca. 90 % Reinheit erhalten werden kann; die Ausbeute beträgt ca. 25 % bezogen auf das eingesetzte  $\text{LiPEt}_2$ .

Der Rückstand besteht laut  $^{31}\text{P}$ -NMR zu ca. 80 % aus  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{PEt}_2)_2$  (Multipllett bei -68,6 ppm), daneben liegen jeweils geringe Mengen an  $\text{Cl}_3\text{SiPEt}_2$  (Multipllett bei -59,4 ppm) und weiteren Produkten (vier breite Signale zwischen -50 und -75 ppm), bei denen es sich vermutlich unter anderem um  $\text{ClSi}(\text{PEt}_2)_3$  und  $\text{Si}(\text{PEt}_2)_4$  handelt, vor. Die Ausbeute an  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{PEt}_2)_2$  beträgt ca. 15 % bezogen auf das eingesetzte  $\text{LiPEt}_2$ ; das Gemisch wird ohne weitere Aufarbeitung für die Hydrierung verwendet.

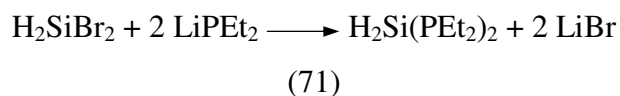
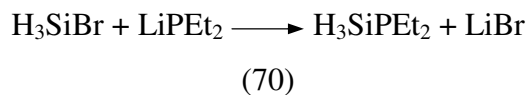
Die auf diese Weise erhaltenen Chlorsilylphosphate werden jeweils mit der stöchiometrischen Menge an DIBAH hydriert:



Die Silylphosphate werden jeweils durch Umkondensieren in Vakuum,  $\text{H}_3\text{SiPEt}_2$  bei Raumtemperatur,  $\text{H}_2\text{Si}(\text{PEt}_2)_2$  durch Erhitzen bis auf  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , von dem aus DIBAH gebildeten Diisobutylaluminiumchlorid abgetrennt. Da die Silylphosphate als Lewis-Basen mit  $\text{i-Bu}_2\text{AlCl}$  Addukte bilden, wird den Reaktionsgemischen zuvor noch Pentamethyldiethylentriamin zugegeben, das als stärkere Base die Silylphosphate aus den Addukten verdrängt.

Laut  $^{31}\text{P}$ -NMR wird  $\text{H}_3\text{SiPEt}_2$  (Multipllett bei  $-101,5\text{ ppm}$ ) auf diese Weise in ca. 90 % Reinheit erhalten, daneben wird Diethylphosphan gebildet (Dublett bei  $-54,1\text{ ppm}$ ,  $^1J_{\text{P-H}} = 190,8\text{ Hz}$ ); die Ausbeute an  $\text{H}_3\text{SiPEt}_2$  beträgt ca. 70 %.

$\text{H}_2\text{Si}(\text{PEt}_2)_2$  (Multipllett bei  $-93,8\text{ ppm}$ ) liegt im erhaltenen Produktgemisch zu ca. 60 % vor, daneben sind je ca. 10 %  $(\text{Et}_2\text{P})_2$  (breites Signal bei  $-32,0\text{ ppm}$ ) und  $\text{Et}_2\text{PH}$  (Dublett bei  $-54,1\text{ ppm}$ ,  $^1J_{\text{P-H}} = 191,7\text{ Hz}$ ) und 20 %  $\text{H}_3\text{SiPEt}_2$  (Multipllett bei  $-101,4\text{ ppm}$ ) enthalten. Versuche einer weiteren Reinigung wurden nicht unternommen, da es sich um bereits bekannte Verbindungen handelt. Die Synthese von  $\text{Cl}_3\text{SiPEt}_2$  und  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{PEt}_2)_2$  nach Gleichung (67) wurde bereits von *Fritz* durchgeführt;  $\text{H}_3\text{SiPEt}_2$  und  $\text{H}_2\text{Si}(\text{PEt}_2)_2$  wurden, ebenfalls von *Fritz*, durch Umsetzung von  $\text{LiPEt}_2$  mit  $\text{H}_3\text{SiBr}$  bzw.  $\text{H}_2\text{SiBr}_2$  erhalten<sup>162</sup>:

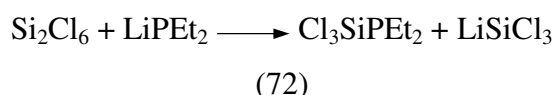


<sup>162</sup> G. Fritz, G. Becker, D. Kummer, *Z. anorg. allgem. Chem.* **1970** 372, 171

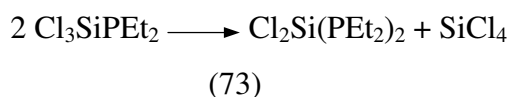


Die Synthese über die Hydrierung der chlorierten Vorstufen ist jedoch insofern vorteilhaft, als keine hochempfindlichen und teilweise gasförmigen Mono- oder Dihalogensilane eingesetzt werden müssen.

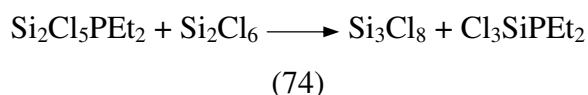
Versuche, in analoger Weise höhere Silylphosphane herzustellen, verliefen allerdings durchweg erfolglos. Die Umsetzung von Hexachlordisilan mit  $\text{LiPEt}_2$  wurde bei verschiedenen Reaktionsbedingungen (Temperatur, Lösungsmittel, Stöchiometrie, Zugaberichtung) durchgeführt, außerdem wurde statt  $\text{LiPEt}_2$  auch  $\text{LiAl}(\text{PEt}_2)_4$  verwendet. Das gewünschte Produkt,  $\text{Et}_2\text{PSi}_2\text{Cl}_5$ , wurde allerdings nicht gefunden. Mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR wurden in allen Fällen Gemische aus  $\text{Cl}_3\text{SiPEt}_2$  und  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{PEt}_2)_2$  in unterschiedlichen Verhältnissen sowie teilweise  $(\text{Et}_2\text{P})_2$  (chemische Verschiebungen siehe oben) identifiziert. Außerdem entstanden unlösliche Feststoffe, die vermutlich aus polymeren Chlorsilanen bestehen. Die Umsetzung von Decachlorcyclopentasilan und Dodecachlorneopentasilan mit  $\text{LiPEt}_2$  führte zu ähnlichen Ergebnissen. Dieses Verhalten lässt sich durch die nukleophile Spaltung der Si-Si-Bindung und Folgereaktionen des dabei gebildeten  $\text{LiSiCl}_3$  sehr einfach erklären:



Bekannt ist außerdem die Umlagerung von  $\text{Cl}_3\text{SiPEt}_2$  nach Gleichung (73)<sup>163</sup>:



Wenn  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  im Überschuss vorhanden ist, kann dadurch außerdem eine Spaltung der Si-P-Bindung unter Bildung höherer Chlorsilane erfolgen<sup>164</sup>:



Schließlich muss auch die katalytische Aktivität von Phosphanen in Bezug auf die Oligomerisierung von Chlorsilanen (siehe 3.3.1) in Betracht gezogen werden.

<sup>163</sup> G. Fritz, G. Becker, *Z. anorg. allgem. Chem.* **1970**, 372, 196

<sup>164</sup> W. Du Mont, L. Müller, R. Martens, P. Papathomas, B. Smart, H. Robertson, D. Rankin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1381

## 4. Experimenteller Teil

### 4.1. Arbeitstechnik und Analysemethoden

#### 4.1.1. Allgemeine Arbeitstechnik

Die extreme Hydrolyse- und Sauerstoffempfindlichkeit vieler Verbindungen erforderte eine spezielle Arbeitstechnik unter Verwendung der Standard-Schlenk-Technik mit Inertgasatmosphäre. Als Inertgase wurde Stickstoff verwendet, der mit einem BTS-Katalysator der Firma BASF bei 130 °C vom Restsauerstoff befreit und anschließend mit Phosphorpentoxid getrocknet wurde. Die aus Glas bestehenden Reaktionsapparaturen wurden nach dem Zusammenbau evakuiert und zur Entfernung von am Glas haftender Restfeuchtigkeit mit einem Bunsenbrenner ausgeheizt. Unmittelbar anschließend wurden sie dreimal abwechselnd evakuiert und mit Schutzgas belüftet. Als Schliffpaste wurden, je nach Anforderungen an Temperaturbeständigkeit und chemische Resistenz, Siliconpaste (Wacker), Teflonpaste (Merkel) oder Apiezonfett (Shell) verwendet.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden entweder einer Trocknungsanlage der Firma Innovative Technology entnommen, in der das jeweilige Lösungsmittel zur Trocknung unter Druck über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  geleitet wird, oder mindestens 24 h mit dem entsprechenden Trockenmittel (Na, Na/K-Legierung) unter Schutzgas auf Rückfluss erhitzt und anschließend destilliert.

Für photochemische Umsetzungen wurde eine Hg-Niederdrucklampe vom Typ GPH303T5L/4,  $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$ , mit einer Leistung von 15 W verwendet.

#### 4.1.2. Analysen

##### NMR-Spektroskopie

Kernresonanzspektren ( $^1\text{H}$ : 300,15 MHz,  $^{29}\text{Si}$ : 59,627 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 121,405 MHz) wurden mit einem 300 MHz Gerät (Bruker MSL 300) bei 20 °C gegen Tetramethylsilan als externer Standard aufgenommen. Die Proben wurden dafür entweder in  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst oder in nicht

deutერიემ Lösungsmittel unter Verwendung einer Kapillare mit D<sub>2</sub>O als externer Lock vermessen.

### **Simulation von NMR-Spektren**

Für die Simulation der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von (PhSiH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PH wurde das Programm gNMR 4.1 der Firma Cherwell Scientific verwendet. Die Startwerte für die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten wurden aus dem bei -40 °C aufgenommenen Spektrum unter Annahme eines Spektrums erster Ordnung entnommen. Die Anpassung der Signale an die experimentellen Daten erfolgte über manuelle Zuweisung der Peakpositionen und anschließende Optimierung der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten (Assignment Iteration).

Die Inversion des Phosphorzentrums wurde als Austausch zwischen den beiden jeweils an ein Siliziumatom gebundenen diastereotopen Protonen simuliert, wobei alle anderen Parameter konstant gehalten wurden. Für die Austauschraten wurden willkürlich Werte gewählt, bei denen eine qualitative Übereinstimmung mit den bei höheren Temperaturen gemessenen Spektren erreicht wurde.

### **IR-Spektroskopie**

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 883 Gitterspektrometer aufgenommen. Feste Proben wurden mit Nujol verrieben, flüssige Proben entweder in Substanz oder bei sehr großer Hydrolyse- bzw. Sauerstoffempfindlichkeit in einen Nujolring eingebettet als dünner Film zwischen zwei Cäsiumbromidscheiben vermessen.

Bei hydrolyse- oder sauerstoffempfindlichen Substanzen erfolgte die Probenpräparation in einer Glovebox.

### **Gaschromatographie**

Die gaschromatographischen Analysen wurden mit Helium als Trägergas, einer Kapillarsäule vom Typ HP-5MS und einem massenselektiven Detektor vom Typ Agilent 5975C (Elektronenstoßionisation, 70 eV) durchgeführt.

## Massenspektroskopie

Verbindungen, die nicht über GC/MS analysiert werden konnten, wurden mit einem Gerät vom Typ Waters GCT Premier mit Direkteinlass (Elektronenstoßionisation, 70 eV) vermessen.

## Elementaranalysen

Die Elementaranalysen (C, H, N) erfolgten mit einem Gerät des Typs Vario Elementar EL (Hanau).

## Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden mit einer Apparatur vom Typ Mel-Temp der Firma Electrothermal in mit Teflonfett verschlossenen Glaskapillaren ermittelt.

## Thermogravimetrie und Dynamische Differenzkalorimetrie

Thermogravimetrie und Dynamische Differenzkalorimetrie wurden mit einem Gerät vom Typ STA 449 C verbunden mit einem QMS 403 C Quadrupolmassenspektrometer der Firma Netzsch durchgeführt.

## Röntgenstrukturanalyse

Die Kristallstrukturanalysen wurden mit einem Bruker Kappa Apex II 4K CCD Diffraktometer unter Verwendung von Molybdän  $K_{\alpha}$ -Strahlung (über einen Graphit-Monochromator, 0,71073 Å) bei 100K durchgeführt. Der Datensatz wurde auf  $F_2^0$  reduziert und mittels SADABS-Methode<sup>165</sup> auf Absorptionseffekte korrigiert. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und mittels *full-matrix least-squares* Methode (in SHELX97<sup>166</sup> implementiert) verfeinert. Sämtliche Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome wurden unter Verwendung des HFIX-Parameters in SHELX97 isotrop verfeinert.

---

<sup>165</sup> R. H. Blessing, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1995**, 51, 33

<sup>166</sup> G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, 64, 112

(t-BuSiH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>P wurde in flüssiger Form in eine Kapillare (Durchmesser 0.3 mm, 10 µm Wandstärke) gefüllt und abgeschmolzen. Nach langsamer Abkühlung auf 180 K wurde mit dem OHCDIII-Laser-System ein mehrstufiger Zonenschmelzprozess durchgeführt. In einem ersten Zyklus wurde die Substanz lediglich bei hoher Leistung aufgeschmolzen und durch schnelles Ziehen (bottom-to-top) in der Substanz eingeschlossene Blasen nach oben hin ausgetrieben. In zwei weiteren Zyklen (25 min und 45 min bei einer Laserleistung, die gerade ausreichte, um die Verbindung aufzuschmelzen) konnten messbare Kristalle in der Kapillare erhalten werden. Letztendlich gelangte eine Zone der Kapillare zur Messung, die zwei gut unterscheidbare Domänen der Substanz enthielt. Es wurden für beide Domänen Daten gesammelt und integriert. Mit dem Programm TWINABS<sup>167</sup> wurde eine Absorptionskorrektur durchgeführt und aus den aufeinander skalierten, nicht überlappenden Reflexen beider Domänen ein gemeinsamer HKLF4-file geschrieben. Die Strukturlösung (mit direkten Methoden) und -verfeinerung erfolgte anschließend problemlos mit den Programmen XS und XL<sup>166</sup>. Die Protonen an den drei Siliziumatomen konnten als höchste Peaks in der Differenz-Fourier-Synthese identifiziert werden und wurden ohne weitere restraints mit isotropen B-Werten verfeinert.

Für die Abbildungen der Kristallstrukturen wurde das Programm Mercury<sup>168</sup> verwendet; alle Schwingungsellipsoide sind auf dem 50 %-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet.

---

<sup>167</sup> G. M. Sheldrick, *TWINABS*, Bruker-AXS, Madison, Wisconsin, USA, **2007**

<sup>168</sup> C. F. Macrae et al., *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, 41, 466

## 4.2. Darstellung der Ausgangsmaterialien

### 4.2.1. Phenylsilan–Oligomer

0,58 g	Titanocendichlorid	[249,0]	2,3 mmol	0,036 Äq.
2,9 ml	n-Butyllithium-Lösung 1,6 M in Hexan	[64,06]	4,6 mmol	0,072 Äq.
6,85 g	Phenylsilan	[108,2]	63,3 mmol	1 Äq.

0,58 g Titanocendichlorid werden in 5 ml Toluol suspendiert, mit 2,9 ml einer 1,6-molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan versetzt und 30 min gerührt. Die so hergestellte Katalysatorlösung wird zu 6,85 g Phenylsilan hinzugefügt und der Ansatz drei Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch über eine mit Florisil<sup>TM</sup> gefüllte Säule filtriert, mit Pentan nachgewaschen und unter vermindertem Druck von Lösungsmittel und unreaktiertem Phenylsilan befreit. Es verbleiben 4,66 g einer klaren, farblosen, viskosen Flüssigkeit.

Ausbeute: 4,66 g (68 % d. Th.)

<sup>29</sup>Si-NMR:  $\delta = -55 - -70$  ppm (br, PhSiH / PhSiH<sub>2</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 4,49$  ppm (br, SiH)  
4,39 ppm (br, SiH<sub>2</sub>)

#### 4.2.2. Mesityllithium<sup>169</sup>

12,4 g	Brommesitylen	[190,09]	62,3 mmol	1 Äq.
38,9 ml	n-Butyllithium-Lösung 1,6 M in Hexan	[64,06]	62,3 mmol	1 Äq.

Zu einer Lösung von 12,4 g Brommesitylen in 100 ml Diethylether werden unter Eiskühlung 38,9 ml einer 1,6-molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan zugetropft und das Gemisch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und durch Pentan ersetzt, das als weißer Feststoff ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 5,96 g (76 % d. Th.)

#### 4.2.3. Phenyllithium<sup>170</sup>

16,3 g	Jodbenzol	[204,01]	80 mmol	1 Äq.
50 ml	n-Butyllithium-Lösung 1,6 M in Hexan	[64,06]	80 mmol	1 Äq.

16,3 g Jodbenzol werden in 50 ml Toluol vorgelegt und mit 50 ml 1,6-molarer Lösung von n-Butyllithium in Hexan versetzt. Es bildet sich ein weißer Niederschlag, der abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 6,54 g (97 % d. Th.)

<sup>169</sup> M. J. Fink, M. J. Michalczyk, K. J. Haller, R. West, J. Michl, *Organometallics* **1984**, 3, 793

<sup>170</sup> M. Schlosser, V. Ladenberger, *J. Organometal. Chem.* **1967**, 8, 193

#### 4.2.4. 4-t-Butyl-2,6-dimethylphenyllithium LiOSiMe<sub>2</sub>t-Bu<sup>171</sup>

10,2 g	5-t-Butyl-2-jod-1,3-dimethylbenzol	[288,17]	35,4 mmol	1 Äq.
22,1 ml	n-Butyllithium-Lösung 1,6 M in Hexan	[64,06]	35,4 mmol	1 Äq.

Die Umsetzung erfolgt analog zu 4.2.2.

Ausbeute: 4,22 g (72 % d. Th.)

#### 4.2.5. t-Butyldimethylsilanol t-BuMe<sub>2</sub>SiOH<sup>172</sup>

21,5 g	t-Butylchloridimethylsilan	[150,72]	143 mmol	1 Äq.
8,0 g	Kaliumhydroxid	[56,10]	143 mmol	1 Äq.
65 ml	Wasser	[18,02]	3,6 mol	Im Überschuss

Zu einer Lösung von 8,0 g (143 mmol) KOH in 65 ml H<sub>2</sub>O und 15 ml Methanol werden bei 0 °C 21,5 g (143 mmol) t-BuMe<sub>2</sub>SiCl in 150 ml Diethylether langsam zugetropft. Nach Phasentrennung und Abkondensieren des Lösungsmittels von der organischen Phase verbleiben 17,28 g eines weißen Feststoffs, der aus t-BuMe<sub>2</sub>SiOH·0,5 H<sub>2</sub>O besteht. Von diesem werden zunächst das Kristallwasser und ein Teil des Hydrats abdestilliert (120 °C Badtemperatur, 1 atm). Sobald das gesamte Kristallwasser abdestilliert ist, was am Überdestillieren eines flüssigen Produkts ersichtlich ist, wird die Destillation abgebrochen und das Produkt in eine neue trockene Destillationsapparatur überführt. Die nachfolgende Destillation (134 °C, 1 atm) ergibt das wasserfreie Produkt als klare, farblose Flüssigkeit.

<sup>171</sup> H. B. Yokelson, D. A. Siegel, A. J. Millevolte, J. Maxka, R. West, *Organometallics* **1990**, 9, 1005

<sup>172</sup> K. Renger, *Dissertation*, Graz **2001**



Ausbeute: 6,30 g (33 % d. Th.)

$^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = 18,0$  ppm (s)

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 4,23$  ppm (br, 1 H, OH)  
0,85 ppm (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)  
0,00 ppm (s, 6 H, CH<sub>3</sub>)

#### 4.2.6. Lithium-t-butyldimethylsilanolat t-BuMe<sub>2</sub>SiOLi <sup>172</sup>

0,34 g	t-Butyldimethylsilanol	[132,3]	2,6 mmol	1 Äq.
1,6 ml	n-Butyllithium-Lösung 1,6 M in Hexan	[64,06]	2,6 mmol	1 Äq.

Einer Lösung von 0,34 g (2,6 mmol) t-BuMe<sub>2</sub>SiOH in 5 ml Toluol werden bei -80 °C 1,6 ml einer 1,6-molaren Lösung von n-BuLi in Hexan zugesetzt. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wird der Umsatz mittels NMR-Spektroskopie überprüft. Die erhaltene Lösung wird ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.

$^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = 16,8$  ppm (s)

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0,86$  ppm (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)  
0,01 ppm (s, 6 H, CH<sub>3</sub>)

#### 4.2.7. Dodecachlorneopentasilan<sup>47</sup> (Cl<sub>3</sub>Si)<sub>4</sub>Si

8,0 g	Octachlortrisilan	[367,9]	21,7 mmol	1 Äq.
8,0 mg	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan	[112,17]	0,07 mmol	katalytisch

Zu 8 g Octachlortrisilan wird unter Rühren eine Lösung von 8 mg 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan in 0,1 ml Diethylether zugegeben. Das Reaktionsgemisch verfestigt sich innerhalb von wenigen Sekunden unter deutlicher Erwärmung. Der Ansatz wird über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen, anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt; das Produkt verbleibt als weißer Feststoff.

Ausbeute: 5,64 g (92 % d. Th.)

<sup>29</sup>Si-NMR  $\delta = 3,58$  ppm (s, SiCl<sub>3</sub>)  
-80,8 ppm (s, Si(SiCl<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)

#### 4.2.8. Neopentasilan<sup>47</sup> (H<sub>3</sub>Si)<sub>4</sub>Si

5,64 g	Dodecachlorneopentasilan	[565,9]	9,97 mmol	1 Äq.
17,0 g	Diisobutylaluminiumhydrid	[142,22]	120 mmol	12 Äq.

5,64 g Dodecachlorneopentasilan werden mit 17,0 g Diisobutylaluminiumhydrid über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wird im Vakuum bei Raumtemperatur über eine Kondensationsbrücke aus dem Reaktionsgemisch entfernt, das Kondensat besteht aus 1,14 g einer klaren, farblosen Flüssigkeit.

Ausbeute: 1,14 g (76 % d. Th.)

$^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = -89,7 \text{ ppm (q, } ^1J_{\text{Si-H}} = 200,7 \text{ Hz, SiH}_3)$   
 $-165,3 \text{ ppm (m, Si(SiH}_3)_4)$

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3,48 \text{ ppm (s, 12 H, SiH}_3)$

GC/MS:  $M^+ m/z = 152 (2,7 \%)$

#### 4.2.9. Lithiumdihydrogenphosphid-DME-Komplex<sup>173</sup>

	Phosphan	[34,00]		Im Überschuss
23 ml	n-Butyllithium-Lösung 1,6 M in Hexan	[64,06]	37 mmol	1 Äq.

In eine Mischung von 50 ml DME und 23 ml einer 1,6-molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan wird bei  $-50 \text{ }^\circ\text{C}$  Phosphangas eingeleitet. Überschüssiges Phosphan entweicht über einen Blasenähler und wird mit Stickstoff verdünnt, um eine Entzündung zu verhindern, und in den Abzugsschacht geleitet. Wenn die Lösung kein Gas mehr aufnimmt, was nach ca. 60 min der Fall ist, wird noch weitere 15 min eingeleitet, die Gaseinleitungsapparatur mit Stickstoff gespült und entfernt und der Ansatz auf Raumtemperatur gebracht. Das Produkt, ein weißer Feststoff, wird durch Zugabe von 100 ml Pentan ausgefällt, mittels Umkehrfritte abfiltriert und getrocknet, indem eine Stunde lang ein leichter Stickstoffstrom durch die Fritte gesaugt wird.

Ausbeute: 3,52 g (97 % d. Th.)

$^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = -285,6 \text{ ppm (t, } ^1J_{\text{P-H}} = 150,4 \text{ Hz)}$

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3,52 \text{ ppm (s, 4 H, CH}_2)$   
 $3,35 \text{ ppm (s, 6 H, CH}_3)$   
 $-1,27 \text{ ppm (d, } ^1J_{\text{H-P}} = 149,7 \text{ Hz, 2 H, PH}_2)$

<sup>173</sup> M. Baudler, K. Glinka, *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 227

#### 4.2.10. t-Butylchlorsilan t-BuSiH<sub>2</sub>Cl<sup>174</sup>

10,14 g	t-Butylsilan	[88,22]	115 mmol	1 Äq
29,9 g	Zinntetrachlorid	[260,5]	115 mmol	1 Äq.

Zu 10,14 g t-Butylsilan werden bei -35 °C 29,9 g Zinntetrachlorid zugegeben und das Gemisch 3 Tage lang bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein weißer Niederschlag gebildet wird. Die leicht flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum (0,05 mbar dynamisch) bei Raumtemperatur herauskondensiert; eine anschließende Destillation des Kondensats (15 cm Füllkörperkolonne, 90 °C, 1 atm) ergibt 7,38 g einer klaren, farblosen Flüssigkeit.

Ausbeute: 7,38 g (52 %)

<sup>29</sup>Si-NMR:  $\delta = -1,35$  ppm (t, <sup>1</sup>J<sub>Si-H</sub> = 222,8 Hz)

<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 4,66$  ppm (s, 2 H, SiH<sub>2</sub>)  
1,24 ppm (s, 9 H, CH<sub>3</sub>)

---

<sup>174</sup> S. Collins, J. A. Duncan, Y. Kabe, S. Murakami, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 2837

### 4.3. Darstellung neuer Verbindungen und alternative Synthesen bekannter Verbindungen

#### 4.3.1. Dehydrierende Kupplung eines Gemisches von Phenylsilan mit Diphenylphosphan

0,30 g	Titanocendichlorid	[249,0]	1,2 mmol	0,06 Äq.
1,5 ml	n-Butyllithium-Lösung 1,6 M in Hexan	[64,06]	2,4 mmol	0,12 Äq.
2 g	Phenylsilan	[108,2]	18,8 mmol	1 Äq.
0,35 g	Diphenylphosphan	[186,2]	1,88 mmol	0,1 Äq.

0,30 g Titanocendichlorid werden in 3 ml Toluol suspendiert, mit 1,5 ml einer 1,6-molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die so hergestellte Katalysatorlösung wird über Nacht mit 2 g Phenylsilan bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 0,35 g Diphenylphosphan hinzugefügt und wieder über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Laut Analyse mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie ist das Diphenylphosphan vollständig umgesetzt.

Bei der Aufarbeitung durch Filtration über Florisil<sup>TM</sup> erfolgt laut  $^{31}\text{P}$ -NMR Spaltung der Si-P-Bindungen.

$^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = -27 - -35$  ppm (br,  $\text{Ph}_2\text{PSi}$ )  
 $-50 - -65$  ppm (br,  $\text{PhSiH} / \text{PhSiH}_2$ )

$^{31}\text{P}$ -NMR  $\delta = -55 - -65$  ppm (br,  $\text{Ph}_2\text{PSi}$ )

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 4,2 - 5,6$  ppm (br, Si-**H**)

### 4.3.2. Photochemische Umsetzung eines Gemisches von Phenylsilan–Oligomer mit Phenylphosphan

0,93 g	Phenylsilan-Oligomer	[700]	1,3 mmol	1 Äq.
0,40 g	Phenylphosphan	[110,1]	3,6 mmol	2,8 Äq.

0,93 g eines nach 4.1.1. hergestellten Phenylsilan – Oligomers und 0,40 g Phenylphosphan werden in 90 ml Hexan gelöst und mittels einer Tauchlampe (Hg-Niederdrucklampe,  $\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}$ , 15 W) bei 0 °C vier Stunden lang bestrahlt. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum verbleiben 0,96 g einer leicht gelblichen, viskosen Flüssigkeit. Laut Analyse mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie wurden an phosphorhaltigen Produkten Phenyl[oligo(phenylsilyl)]phosphan und Phenyl(phenylsilyl)phosphan, sowie Diphenyldiphosphan und Oligophosphate gebildet. Eine quantitative Auswertung unter Zugabe von Triphenylphosphan als interner Standard ergibt einen Phosphorgehalt des Produktgemisches von 0,3 % (Masse).

$^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = -50 - -75 \text{ ppm}$  (br,  $\text{PhSiH} / \text{PhSiH}_2$ )

$^{31}\text{P}$ -NMR (siehe Abbildung 4):

**Phenyl[oligo(phenylsilyl)]phosphan:**

$\delta = -133,0 \text{ ppm}$  (d,  $^1J_{\text{P-H}} = 204,5 \text{ Hz}$ , d,  $^2J_{\text{P-Si-H}} = 17,5 \text{ Hz}$ , t,  $^3J_{\text{P-C-C-H}} = 6,9 \text{ Hz}$ ,  $\text{PhPSiH}_2$ )

**Phenyl(phenylsilyl)phosphan:**

$\delta = -139,5 \text{ ppm}$  (d,  $^1J_{\text{P-H}} = 202,9 \text{ Hz}$ , t,  $^2J_{\text{P-Si-H}} = 19,8 \text{ Hz}$ , t,  $^3J_{\text{P-C-C-H}} = 6,9 \text{ Hz}$ ,  $\text{PhPSiH}_2$ )

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 4,1 - 4,4 \text{ ppm}$  (br, Si-H)

### 4.3.3. Photochemische Umsetzung eines Gemisches von Cyclopentasilan und Phenylphosphan

0,35 g	Cyclopentasilan	[150,5]	2,3 mmol	1 Äq.
0,05 g	Phenylphosphan	[110,1]	0,45 mmol	0,2 Äq.

Ein Gemisch von 0,35 g Cyclopentasilan und 0,05 g Phenylphosphan wird bei Raumtemperatur in einem Quarzkolben vier Stunden lang mittels externer Hg-Niederdrucklampe ( $\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}$ , 15 W) bestrahlt. Laut Analyse mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie wurde das Phenylphosphan zu ca. 20 % zu oligomeren Hydrosilanen mit end- bzw. mittelständigen Phenylphosphinogruppen umgesetzt, das Produktgemisch enthält ca. 0,7 % (Masse) Phosphor (quantitative Auswertung mit Triphenylphosphan als internem Standard).

$^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = -95 - -115 \text{ ppm}$  (br,  $\text{SiH}_2$ )

$^{31}\text{P}$ -NMR (siehe Abbildung 5):

Mittelständige Phenylphosphinogruppen:

$\delta = -133,2 \text{ ppm}$  (d,  $^1J_{\text{P-H}} = 197 \text{ Hz}$ , d,  $^2J_{\text{P-Si-H}} = 22 \text{ Hz}$ ,  $\text{PhPSiH}$ )

Endständige Phenylphosphinogruppen:

$\delta = -142,3 \text{ ppm}$  (d,  $^1J_{\text{P-H}} = 195 \text{ Hz}$ , d,  $\text{PhPSiH}_2$ )

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 3,5 - 3,9 \text{ ppm}$  (Si-H)

#### 4.3.4. Bromierung von Cyclopentasilan

0,54 g	Cyclopentasilan	[150,5]	3,59 mmol	1 Äq.
0,30 g	Bortribromid	[250,52]	1,2 mmol	0,33 Äq.
2,8 ml	t-Butyllithium-Lösung 1,7 M in Hexan	[64,06]	4,8 mmol	1,33 Äq.

Zu einer auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 0,54 g Cyclopentasilan in 50 ml Pentan wird innerhalb einer Stunde eine Lösung von 0,30 g frisch über Hg destilliertem Bortribromid in 50 ml Pentan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird eine weitere Stunde lang bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt, mit 2,8 ml einer 1,7-molaren Lösung von t-Butyllithium in Hexan versetzt und für eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wird der Ansatz mit 20 ml entgaster  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 % hydrolysiert, die Phasen getrennt und die organische Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck verbleiben 0,46 g einer klaren, farblosen Flüssigkeit, die laut Analyse mittels GC/MS und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie etwa gleiche Anteile an  $\text{Si}_5\text{H}_{10}$  und  $\text{t-BuSi}_5\text{H}_9$  sowie geringen Mengen an  $\text{t-Bu}_2\text{Si}_5\text{H}_8$  enthält.

##### **t-BuSi<sub>5</sub>H<sub>9</sub>:**

$^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = -41,8\text{ ppm}$  (d,  $^1J_{\text{Si-H}} = 187,4\text{ Hz}$ , BuSiH)  
 $-106,1\text{ ppm}$  (t,  $^1J_{\text{Si-H}} = 196,4\text{ Hz}$ , SiH<sub>2</sub>)  
 $-110,2\text{ ppm}$  (t,  $^1J_{\text{Si-H}} = 192,9\text{ Hz}$ , SiH<sub>2</sub>)

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 3,81\text{ ppm}$  (m, 1 H, BuSiH)  
 $3,2 - 3,4\text{ ppm}$  (m, 8 H, SiH<sub>2</sub>)  
 $1,04\text{ ppm}$  (s, 9 H, CH<sub>3</sub>)

GC/MS:  $M^+ m/z = 206$  (100 %)



#### 4.3.5. Chlorierung von Cyclopentasilan und Synthese von n-Butylcyclopentasilan n-BuSi<sub>5</sub>H<sub>9</sub>

1,64 g	Cyclopentasilan	[150,5]	10,9 mmol	1 Äq.
2,84 g	Zinntetrachlorid	[260,5]	10,9 mmol	1 Äq.
6,8 ml	n-Butyllithium-Lösung 1,6 M in Hexan	[64,06]	10,9 mmol	1 Äq.

Zu einer auf – 30 °C gekühlten Lösung von 1,64 g Cyclopentasilan in 40 ml Pentan wird innerhalb einer Stunde eine Lösung von 2,84 g Zinntetrachlorid in 40 ml Pentan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, vom entstandenen Niederschlag abdekantiert und bei – 70 °C mit 6,8 ml einer 1,6-molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan versetzt. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde wird der Ansatz bei einer Temperatur von ca. – 35 °C mit 20 ml entgaster zehnpromzentiger Schwefelsäure hydrolysiert, die Phasen getrennt und die organische Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernung von Lösungsmittel und unreaktiertem Si<sub>5</sub>H<sub>10</sub> unter vermindertem Druck verbleiben 1,32 g einer klaren, farblosen Flüssigkeit, die laut Analyse mittels GC/MS und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie aus n-BuSi<sub>5</sub>H<sub>9</sub> und n-Bu<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>H<sub>8</sub> im Verhältnis von ca. 2 : 1 sowie geringen Mengen an n-Bu<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>H<sub>7</sub> und verbliebenem Si<sub>5</sub>H<sub>10</sub> besteht. Durch fraktionierendes Umkondensieren im Vakuum kann bei 0,05 mbar und 40 °C n-Butylcyclopentasilan laut GC/MS in 96 % Reinheit neben der offenkettigen Verbindung n-BuSi<sub>5</sub>H<sub>11</sub> erhalten werden.

##### n-BuSi<sub>5</sub>H<sub>9</sub>:

<sup>29</sup>Si-NMR: δ = -64,2 ppm (d, <sup>1</sup>J<sub>Si-H</sub> = 187,4 Hz, BuSiH)  
 -107,3 ppm (t, <sup>1</sup>J<sub>Si-H</sub> = 198,5 Hz, SiH<sub>2</sub>)  
 -107,5 ppm (t, <sup>1</sup>J<sub>Si-H</sub> = 195,3 Hz, SiH<sub>2</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR: δ = 3,84 ppm (m, 1 H, BuSiH)  
 3,2 – 3,4 ppm (m, 8 H, SiH<sub>2</sub>)  
 1,28 ppm (m, 6 H, CH<sub>2</sub>)  
 0,80 ppm (t, <sup>3</sup>J<sub>H-C-C-H</sub> = 7,03 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>)

GC/MS: M<sup>+</sup> m/z = 206 (71 %)

#### 4.3.6. Nonachlormesitylcyclopentasilan MesSi<sub>5</sub>Cl<sub>9</sub>

21,9 g	Decachlorcyclopentasilan	[494,95]	44,2 mmol	1 Äq.
5,58 g	Mesityllithium	[126,13]	44,2 mmol	1 Äq.

Eine Lösung von 21,9 g Decachlorcyclopentasilan in 150 ml Pentan wird mit 5,58 g etherfreiem Mesityllithium 6 Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wird filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das verbleibende gelbliche Öl wird in Pentan gelöst; bei – 30 °C kristallisiert das Produkt in Form von gelblichen Kristallen.

Ausbeute: 12,4 g (48 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 55 - 58 °C

<sup>29</sup>Si-NMR:  $\delta = 3,29$  ppm (s, SiCl<sub>2</sub>)  
1,97 ppm (s, SiCl<sub>2</sub>)  
-17,9 ppm (s, MesSiCl)

HRMS: m/z = 395,6552 (0,6 %, Si<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub>), 295,7440 (0,7 %, Si<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>), 105,0574 (100%, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>)

Analyse: C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>9</sub>Si<sub>5</sub> [578,69]      Ber.: C 18,68 %; H 1,92 %  
Gef.: C 18,26 %; H 1,61 %

Kristallstruktur: Siehe 3.2.2.1

#### 4.3.7. Nonachlorphenylcyclopentasilan $\text{PhSi}_5\text{Cl}_9$

24,24 g	Decachlorcyclopentasilan	[494,95]	49 mmol	1 Äq.
5,54 g	Phenyllithium	[84,05]	66 mmol	1,3 Äq.

24,24 g Decachlorcyclopentasilan werden in 50 ml Pentan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Eine Suspension von 5,54 g etherfreiem Phenyllithium in 50 ml Pentan wird innerhalb von 60 min zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 4 Tage lang bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels vom Filtrat verbleibt das Produkt im Gemisch mit unreaktiertem Decachlorcyclopentasilan (im Verhältnis von ca. 2 : 1 laut  $^{29}\text{Si}$ -NMR) als gelbliches Öl (24,5 g). Das Produktgemisch wird ohne weitere Auftrennung für die Hydrierung (4.3.10) eingesetzt, da Versuche zur Isolierung durch Kristallisation bei tiefer Temperatur nicht erfolgreich waren.

$^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = 1,99$  ppm (s,  $\text{SiCl}_2$ )  
1,04 ppm (s,  $\text{SiCl}_2$ )  
-18,1 ppm (s,  $\text{PhSiCl}$ )

#### 4.3.8. (4-t-Butyl-2,6-dimethylphenyl)nonachlorcyclopentasilan $\text{DmtSi}_5\text{Cl}_9$

12,4 g	Decachlorcyclopentasilan	[494,95]	25,1 mmol	1 Äq.
4,22 g	4-t-Butyl-2,6-dimethylphenyllithium	[168,2]	25,1 mmol	1 Äq.

Die Umsetzung wird analog zu 4.3.6 durchgeführt.

Ausbeute: 17,7 g (49 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 124 - 128 °C

$^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = 3,23$  ppm (s,  $\text{SiCl}_2$ )  
1,95 ppm (s,  $\text{SiCl}_2$ )  
-18,0 ppm (s,  $\text{DmtSiCl}$ )

HRMS:  $m/z = 162,1413$  (22 %,  $\text{Dmt-H}$ ),  $147,1141$  (100%,  $\text{Dmt-H} - \text{CH}_3$ ),  $91,0544$  (24 %,  $\text{C}_7\text{H}_7$ )

Analyse:  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{Cl}_9\text{Si}_5$  [620,77] Ber.: C 23,22 %; H 2,76 %  
Gef.: C 23,68 %; H 2,73 %

Kristallstruktur: Siehe 3.2.2.1

#### 4.3.9. Mesitylcyclopentasilan $\text{MesSi}_5\text{H}_9$

12,36 g	Nonachlormesitylcyclopentasilan	[578,69]	21,4 mmol	1 Äq.
27,6 ml	Lithiumaluminiumhydrid-Lösung 2,32 M in Diethylether	[37,95]	64,1 mmol	3 Äq.

Zu einer Lösung von 12,36 g Nonachlormesitylcyclopentasilan in 200 ml Pentan werden bei 0 °C 27,6 ml einer 2,3-molaren Lösung von Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether über einen Zeitraum von 45 min zugetropft und der Ansatz über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Hydrolyse mit 40 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10 %, entgast) werden die Phasen getrennt und die organische Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abkondensiert, eventuelle weitere flüchtige Bestandteile werden im Feinvakuum (0,05 mbar dynamisch, Raumtemperatur) entfernt. Das Produkt verbleibt im Rückstand als klare, farblose, leicht viskose Flüssigkeit (rein laut NMR). Eine Destillation ist nicht möglich, bei 0,05 mbar erfolgt ab ca. 70 °C Zersetzung, als Produkte mittels wurden GC/MS unter anderem  $\text{MesSiH}_3$ ,  $\text{MesSi}_2\text{H}_5$  und  $\text{MesSi}_3\text{H}_7$  identifiziert.

Ausbeute: 5,26 g (91,5 % d. Th.)

$^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = -82,1$  ppm (d,  $^1J_{\text{Si-H}} = 185,6$  Hz, MesSiH)  
-102,2 ppm (t,  $^1J_{\text{Si-H}} = 194,0$  Hz, SiH<sub>2</sub>)  
-106,8 ppm (t,  $^1J_{\text{Si-H}} = 194,7$  Hz, SiH<sub>2</sub>)

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 6,67$  ppm (s, 2 H, CH)  
4,65 ppm (m, 1 H, MesSiH)  
3,4 – 3,5 ppm (m, 8 H, SiH<sub>2</sub>)  
2,33 ppm (s, 6 H, o-CH<sub>3</sub>)  
2,08 ppm (s, 3 H, p-CH<sub>3</sub>)

Analyse: C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>Si<sub>5</sub> [268,68] Ber.: C 40,23 %; H 7,50 %  
Gef.: C 43,58 %; H 7,60 %

IR (in Substanz): 2128 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>Si-H</sub>)

GC/MS: M<sup>+</sup> m/z = 268 (40 %)

#### 4.3.10. Phenylcyclopentasilan PhSi<sub>5</sub>H<sub>9</sub>

5,5 g	Nonachlorphenylcyclopentasilan / Decachlorcyclopentasilan-Gemisch (4.3.7)	[494,95]	11 mmol	1 Äq.
20 ml	Lithiumaluminiumhydrid-Lösung 1,88 M in Diethylether	[37,95]	37,6 mmol	3,4 Äq.

Für die Berechnung der Einsatzmengen wurde für das eingesetzte Gemisch die molare Masse von Decachlorcyclopentasilan angenommen. Die Umsetzung erfolgt analog zu 4.3.9. Das bei der Hydrierung anfallende Cyclopentasilan wird im Vakuum (0,05 mbar dynamisch, Raumtemperatur) entfernt, die verbleibende klare, farblose Flüssigkeit enthält laut GC/MS 86 % PhSi<sub>5</sub>H<sub>9</sub> und 14 % Ph<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>H<sub>8</sub>.

$^{29}\text{Si}$  NMR:  $\delta =$  -62,2 ppm (d,  $^1J_{\text{Si-H}} = 198,1$  Hz, PhSiH)  
 -104,7 ppm (t,  $^1J_{\text{Si-H}} = 196,4$  Hz, SiH<sub>2</sub>)  
 -106,8 ppm (t,  $^1J_{\text{Si-H}} = 196,4$  Hz, SiH<sub>2</sub>)

$^1\text{H}$  NMR:  $\delta =$  7,44 – 7,07 ppm (m, 5 H, Phenyl-H)  
 4,67 ppm (m, 1 H, PhSiH)  
 3,1 – 3,9 ppm (m, 8 H, SiH<sub>2</sub>)

GC/MS:  $M^+$   $m/z = 226$  (25 %)

#### 4.3.11. (4-t-Butyl-2,6-dimethylphenyl)cyclopentasilan DmtSi<sub>5</sub>H<sub>9</sub>

3,28 g	(4-t-Butyl-2,6-dimethylphenyl) nonachlorcyclopentasilan	[620,8]	5,3 mmol	1 Äq.
8 ml	Lithiumaluminiumhydrid-Lösung 2,03 M in Diethylether	[37,95]	15,9 mmol	3 Äq.

Die Umsetzung erfolgt analog zu 4.3.9. Das Produkt ist laut NMR-Spektroskopie rein; bei der Analyse mittels GC/MS zersetzt sich das Produkt teilweise unter Bildung von 1-t-Butyl-3,5-dimethylbenzol und Si<sub>5</sub>H<sub>10</sub>.

Ausbeute: 1,4 g (85 % d. Th.)

$^{29}\text{Si}$  NMR:  $\delta =$  -69,3 ppm (d,  $^1J_{\text{Si-H}} = 185$  Hz, DmtSiH)  
 -98,8 ppm (t,  $^1J_{\text{Si-H}} = 195$  Hz, SiH<sub>2</sub>)  
 -94,2 ppm (t,  $^1J_{\text{Si-H}} = 198$  Hz, SiH<sub>2</sub>)

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta =$  6,99 ppm (s, 2 H, CH)  
 4,62 ppm (m, 1 H, DmtSiH)  
 3,3 – 3,5 ppm (m, 8 H, SiH<sub>2</sub>)

2,34 ppm (s, 6 H, CH<sub>3</sub>)

1,19 ppm (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

Analyse: C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>Si<sub>5</sub> [310,76] Ber.: C 46,38 %; H 8,43 %

Gef.: C 50,16 %; H 8,47 %

IR (in Substanz): 2144 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>Si-H</sub>)

GC/MS: M<sup>+</sup> m/z = 310 (45 %)

#### 4.3.12. Chlorcyclopentasilan Si<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Cl

24,24 g	Mesitylcyclopentasilan	[268,69]	9,5 mmol	1 Äq.
	HCl	[36,46]		Im Überschuss

Ein Dreihalskolben versehen mit Gaseinleitung, Gasableitung und Tropftrichter wird auf -95 °C gekühlt und so lange HCl eingeleitet, bis ca. 30 ml in flüssiger Form kondensiert sind. Eine Lösung von 2,56 g Mesitylcyclopentasilan in 20 ml Pentan wird langsam zugetropft und das Reaktionsgemisch noch 1 h bei -95 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur gebracht. Pentan und HCl-Reste werden unter vermindertem Druck abkondensiert. Das Produkt verbleibt im Gemisch mit Mesitylen als klare, farblose Flüssigkeit, das <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum zeigt nur die Signale für Si<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Cl und Si<sub>5</sub>H<sub>10</sub> im Verhältnis 14 : 1. Versuche einer Abtrennung des Produktes durch fraktionierendes Umkondensieren im Vakuum waren aufgrund der ähnlichen Flüchtigkeiten von Si<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Cl, Si<sub>5</sub>H<sub>10</sub> und Mesitylen nicht erfolgreich.

<sup>29</sup>Si-NMR: δ = -12,7 ppm (d, <sup>1</sup>J<sub>Si-H</sub> = 231,3 Hz, HSiCl)

-100,9 ppm (t, <sup>1</sup>J<sub>Si-H</sub> = 205,1 Hz, SiH<sub>2</sub>)

-108,7 ppm (t, <sup>1</sup>J<sub>Si-H</sub> = 203,9 Hz, SiH<sub>2</sub>)

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 5,22$  ppm (m, 1 H, **HSiCl**)  
 3,2 – 3,6 ppm (m, 8 H, **SiH<sub>2</sub>**)

#### 4.3.13. Bromcyclopentasilan **Si<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Br**

1,56 g	Phenylcyclopentasilan	[227,61]	7,0 mmol	1 Äq.
	HBr	[80,91]		Im Überschuss

Die Umsetzung wird analog zu 4.3.12 durchgeführt, die Reaktionstemperatur beträgt  $-80$  °C. Das Produktgemisch enthält laut NMR-Spektroskopie neben Benzol etwa gleiche Anteile an **Si<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Br** und **Si<sub>5</sub>H<sub>10</sub>**. Versuche, das gebildete Benzol durch fraktionierendes Umkondensieren im Vakuum zu entfernen führten nicht zum Erfolg.

$^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = -29,3$  ppm (d,  $^1J_{\text{Si-H}} = 224,5$  Hz, **HSiBr**)  
 -101,1 ppm (t,  $^1J_{\text{Si-H}} = 204,6$  Hz, **SiH<sub>2</sub>**)  
 -109,3 ppm (t,  $^1J_{\text{Si-H}} = 202,2$  Hz, **SiH<sub>2</sub>**)

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 4,51$  ppm (m, 1 H, **HSiBr**)  
 3,1 – 3,5 ppm (m, 8 H, **SiH<sub>2</sub>**)

#### 4.3.14. Cyclopentasilanyltrifluormethansulfonat **Si<sub>5</sub>H<sub>9</sub>OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>**

2,18 g	Mesitylcyclopentasilan	[268,7]	8,1 mmol	1 Äq.
1,22 g	Trifluormethansulfonsäure	[150,08]	8,1 mmol	1 Äq.

Eine Lösung von 2,18 g (8,1 mmol) Mesitylcyclopentasilan in 100 ml Pentan wird bei  $-40$  °C mit 1,22 g (8,1 mmol) TfOH versetzt und 30 min bei  $-40$  °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur gebracht und von in geringen Mengen gebildeten, unlöslichen



Nebenprodukten abdekantiert. Laut  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie sind an Siliziumverbindungen nur  $\text{Si}_5\text{H}_9\text{OTf}$  und  $\text{Si}_5\text{H}_{10}$  im Verhältnis 11 : 1 vorhanden. Die erhaltene klare, farblose Lösung wird ohne weitere Aufarbeitung für Derivatisierungen eingesetzt.

$^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = 20,5$  ppm (d,  $^1J_{\text{Si-H}} = 226$  Hz,  $\text{HSiOTf}$ )  
 $-104,9$  ppm (t,  $^1J_{\text{Si-H}} = 205$  Hz,  $\text{SiH}_2$ )  
 $-109,6$  ppm (t,  $^1J_{\text{Si-H}} = 204$  Hz,  $\text{SiH}_2$ )

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 6,25$  ppm (m, 1 H,  $\text{HSiOTf}$ )  
 $3,6 - 4,1$  ppm (m, 8 H,  $\text{SiH}_2$ )

#### 4.3.15. t-Butyldimethylsiloxycyclopentasilan $\text{Si}_5\text{H}_9\text{OSiMe}_2\text{-Bu}$

1,7 g	Cyclopentasilanyltrifluormethansulfonat	[298,57]	5,7 mmol	1 Äq.
0,89 g	Lithium-t-butyldimethylsilanolat	[156,01]	5,7 mmol	1 Äq

Zu einer frisch hergestellten Lösung von 1,7 g Cyclopentasilanyltrifluormethansulfonat in 75 ml Toluol wird bei  $-70$  °C eine ebenfalls frisch hergestellte Lösung von 0,89 g Lithium-t-butyldimethylsilanolat in 30 ml Toluol langsam zugegeben. Der Ansatz wird noch eine Stunde bei  $-70$  °C und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Hydrolyse mit 20 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10 %, entgast) werden die Phasen getrennt und die organische Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abkondensiert, weitere flüchtige Bestandteile werden im Feinvakuum (0,05 mbar dynamisch, Raumtemperatur) entfernt. Der farblose, ölige Rückstand (1,12 g) enthält laut GC/MS ca. 90 % t-Butyldimethylsiloxycyclopentasilan sowie geringe Mengen an Nebenprodukten, bei denen es sich vermutlich um  $\text{Si}_5\text{H}_{11}\text{OSiMe}_2\text{-Bu}$  sowie  $\text{Si}_4\text{H}_9\text{OSiMe}_2\text{-Bu}$  handelt und die aufgrund der ähnlichen Flüchtigkeit nicht durch fraktionierendes Umkondensieren vom Produkt abgetrennt werden können. Versuche  $\text{Si}_5\text{H}_9\text{OSiMe}_2\text{-Bu}$  bei tiefer Temperatur zur Kristallisation zu bringen verliefen ebenfalls erfolglos.

$^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = 17,26$  ppm (s,  $\text{OSiMe}_2\text{t-Bu}$ )  
 $-14,856$  ppm (d,  $^1J_{\text{Si-H}} = 211,5$  Hz,  $\text{OSiH}$ )  
 $-106,16$  ppm (t,  $^1J_{\text{Si-H}} = 195,1$  Hz,  $\text{SiH}_2$ )  
 $-107,5$  ppm (t,  $^1J_{\text{Si-H}} = 198,1$  Hz,  $\text{SiH}_2$ )

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 5,94$  ppm (m, 1 H,  $\text{OSiH}$ )  
 $3,2 - 3,5$  ppm (br, 8 H,  $\text{SiH}_2$ )  
 $0,842$  ppm (s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )  
 $0,013$  ppm (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ )

GC/MS:  $\text{M}^+$   $m/z = 280$  (8,1 %)

#### 4.3.16. Bis(trimethylsilyl)aminocyclopentasilan $\text{Si}_5\text{H}_9\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$

0,38 g	Chlorcyclopentasilan (Gemisch mit Mesitylen und Cyclopentasilan, siehe 4.3.12)	[184,95]	2,05 mmol	1 Äq.
0,5 g	Lithiumbis(trimethylsilyl)amid - Diethyletherat	[241,45]	2,05 mmol	1 Äq

Zu einer Lösung von 0,38 g Chlorcyclopentasilan in 40 ml Pentan wird bei  $-70$  °C eine Lösung von 0,5 g Lithiumbis(trimethylsilyl)amid – Diethyletherat in 40 ml Pentan langsam zugetropft. Der Ansatz wird langsam auf Raumtemperatur gebracht, vom entstandenen Niederschlag abdekantiert und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Nach Entfernen des Cyclopentasilans im Vakuum (0,05 mbar dynamisch, Raumtemperatur) verbleibt ein klares, farbloses Öl, das laut  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie neben ca. 90 %  $\text{Si}_5\text{H}_9\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  geringe Mengen an Nebenprodukten, bei denen es sich unter anderem möglicherweise um  $\text{Si}_5\text{H}_{11}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  handelt, enthält. Bei der Analyse mittels GC/MS zersetzt sich das Produkt teilweise; als Zersetzungsprodukte wurden unter anderem  $\text{Si}_5\text{H}_{11}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  und  $\text{Si}_4\text{H}_9\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  identifiziert.

Ausbeute: 0,45 g

$^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = 6,877$  ppm (s, **SiMe<sub>3</sub>**)  
 -41,56 ppm (d,  $^1J_{\text{Si-H}} = 188,1$  Hz, **NSiH**)  
 -104,31 ppm (t,  $^1J_{\text{Si-H}} = 193,6$  Hz, **SiH<sub>2</sub>**)  
 -110,14 ppm (t,  $^1J_{\text{Si-H}} = 197,0$  Hz, **SiH<sub>2</sub>**)

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3,42$  ppm (m, 1 H, **NSiH**)  
 3,25 – 3,4 ppm (m, 8 H, **SiH<sub>2</sub>**)  
 0,19 ppm (s, 18 H, **CH<sub>3</sub>**)

GC/MS:  $M^+$   $m/z = 309$  (11 %)

#### 4.3.17. Photooligomerisierung von Neopentasilan

0,48 g	Neopentasilan	[152,5]	3,1 mmol	1 Äq.
--------	---------------	---------	----------	-------

0,48 g Neopentasilan werden in einem Quarzkolben 30 min mit UV-Licht (Hg-Niederdrucklampe,  $\lambda_{\text{max}} = 254$  nm, 15 W) bestrahlt, wobei ein leichter Stickstoffstrom durch die Apparatur geleitet wird, um leicht flüchtige Produkte zu entfernen. Laut GC/MS liegt ein Gemisch aus 60%  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$ , 10%  $\text{Si}_8\text{H}_{18}$  und 30%  $\text{Si}_9\text{H}_{20}$  vor, die Gesamtmasse beträgt 77 % des Ausgangsmaterials. Nach 120 min Bestrahlung können mittels GC/MS nur mehr sehr geringe Mengen an  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$ ,  $\text{Si}_8\text{H}_{18}$  und  $\text{Si}_9\text{H}_{20}$  nachgewiesen werden. Analyse mittels  $^{29}\text{Si-NMR}$  deutet auf ein Gemisch aus oligomeren Silanen hin, die mit zahlreichen  $\text{SiH}_3$ -Gruppen verzweigt sind (Gesamtmasse 67 % des Ausgangsmaterials).

$^{29}\text{Si-NMR}$  (siehe Abbildung 21):

$\delta = -85 - -100$  ppm (br, **SiH<sub>3</sub>**)  
 -100 - -120 ppm (br, **SiH<sub>2</sub>**)

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3,2 - 4,2$  ppm (br, **SiH**)

### 4.3.18. Isotetrasilanylkalium $\text{KSi}_4\text{H}_9$

0,88 g	Neopentasilan	[152,5]	5,8 mmol	1 Äq.
0,65 g	Kalium-t-butanolat	[112,2]	5,8 mmol	1 Äq.

Zu einer Lösung von 0,88 g Neopentasilan in 20 ml THF wird bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  eine Lösung von 0,65 g Kalium-t-butanolat in 20 ml THF langsam zugetropft und der Ansatz weitere 30 min bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Laut  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie enthält die Lösung neben  $\text{KSi}_4\text{H}_9$ ,  $\text{t-BuO}_2\text{SiH}_2$  und geringe Mengen an  $\text{SiH}_4$ . Die erhaltene gelbliche Lösung wird ohne weitere Aufarbeitung für Derivatisierungen eingesetzt.

$^{29}\text{Si}$ -NMR (siehe Abbildung 22):

$$\delta = -77,2 \text{ ppm (q, } ^1J_{\text{Si-H}} = 165,3 \text{ Hz, hep, } ^3J_{\text{Si-Si-Si-H}} = 8,1 \text{ Hz, SiH}_3)$$
$$-280,7 \text{ ppm (m, Si(SiH}_3)_3)$$

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 3,41 \text{ ppm (s, SiH}_3)$

### 4.3.19. Synthese von Isotetrasilanyllithium $\text{LiSi}_4\text{H}_9$ mittels Lithium-t-butanolat

0,96 g	Neopentasilan	[152,5]	6,3 mmol	1,05 Äq.
6,0 ml	Lithium-t-butanolat-Lösung 1 M in THF	[80,05]	6,0 mmol	1 Äq.

Einer Lösung von 0,96 g (6,3 mmol) Neopentasilan in 30 ml THF werden bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  6 ml einer 1-molaren Lösung von (6,0 mmol) Lithium-t-butanolat in THF langsam zugegeben und das Reaktionsgemisch 1 h bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wird der Umsatz mittels  $^{29}\text{Si}$ -NMR überprüft; es liegen außer  $\text{LiSi}_4\text{H}_9$  nur  $\text{t-BuO}_2\text{SiH}_2$  und geringe Mengen an  $\text{SiH}_4$  vor. Die erhaltene gelbe Lösung wird ohne weitere Aufarbeitung für Derivatisierungen eingesetzt.

$^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = -77,1 \text{ ppm}$  (q,  $^1J_{\text{Si-H}} = 164,5 \text{ Hz}$ , hep,  $^3J_{\text{Si-Si-Si-H}} = 8,0 \text{ Hz}$ ,  $\text{SiH}_3$ )  
 $-282,3 \text{ ppm}$  (m,  $\text{Si}(\text{SiH}_3)_3$ )

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3,39 \text{ ppm}$  (s,  $\text{SiH}_3$ )

#### 4.3.20. Synthese von Isotetrasilanyllithium $\text{LiSi}_4\text{H}_9$ mittels Lithiumdiisopropylamid

1,04 g	Neopentasilan	[152,5]	6,8 mmol	1,05 Äq.
0,70 g	Lithiumdiisopropylamid	[107,12]	6,5 mmol	1 Äq.

Die Durchführung erfolgt analog zu 4.3.18, als Lösungsmittel wird Diethylether verwendet, die Reaktionszeit beträgt 1 h. Laut  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektroskopie liegen in der erhaltenen Lösung außer  $\text{LiSi}_4\text{H}_9$  nur  $i\text{-Pr}_2\text{NSiH}_3$ ,  $\text{SiH}_4$  und geringe Mengen an  $\text{LiSi}_8\text{H}_{17}$  vor.

$^{29}\text{Si-NMR}$  (siehe Abbildung 23):

$\delta = -80,0 \text{ ppm}$  (q,  $^1J_{\text{Si-H}} = 172,1 \text{ Hz}$ , hep,  $^3J_{\text{Si-Si-Si-H}} = 7,0 \text{ Hz}$ ,  $\text{SiH}_3$ )

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3,30 \text{ ppm}$  (s,  $\text{SiH}_3$ )

#### 4.3.21. 2-Methylisotetrasilan $\text{MeSi}(\text{SiH}_3)_3$

5,36 g	Methyl-p-tolylsulfonat	[186,23]	28,8 mmol	1 Äq.
4,39 g	Isotetrasilanyllithium (siehe 4.3.20)	[128,4]	28,8 mmol	1 Äq.

Zu einer Lösung von 5,36 g (28,8 mmol) Methyl-p-tolylsulfonat in 100 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wird bei  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  eine Lösung von 28,8 mmol Isotetrasilanyllithium (hergestellt aus  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  und  $i\text{-Pr}_2\text{NLi}$ ) in 160

ml Et<sub>2</sub>O langsam zugetropft. Der Ansatz wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum herauskondensiert. Das erhaltene Kondensat wird mit 100 ml wässriger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10 %, entgast) hydrolysiert und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, der größte Teil des Lösungsmittels abdestilliert und das Produkt durch fraktionierendes Umkondensieren unter vermindertem Druck gereinigt.

Ausbeute: 1,4 g (36 % d. Th.)

<sup>29</sup>Si-NMR: δ = -91,9 ppm (q, <sup>1</sup>J<sub>Si-H</sub> = 194,3 Hz, SiH<sub>3</sub>)  
-98,8 ppm (m, SiCH<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR: δ = 3,19 ppm (s, 9 H, SiH<sub>3</sub>)  
0,00 ppm (s, 3 H, CH<sub>3</sub>)

GC/MS: M<sup>+</sup> m/z = 136 (6,2 %)

### 4.3.22. Silylierung von KSi(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mit PhMe<sub>2</sub>SiCl

#### 4.3.22.1. Zugabe von PhMe<sub>2</sub>SiCl zu KSi<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

0,93 g	Isotetrasilylkalium (siehe 4.3.18)	[160,5]	5,8 mmol	1 Äq.
0,98 g	Dimethylphenylchlorsilan	[170,7]	5,8 mmol	1 Äq.

Einer Lösung von 5,8 mmol KSi<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (hergestellt aus Si<sub>5</sub>H<sub>12</sub> und t-BuOK) in 40 ml THF werden bei 0 °C 0,98 g (5,8 mmol) PhMe<sub>2</sub>SiCl zugesetzt und der Ansatz über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird mit 20 ml wässriger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10 %, entgast) hydrolysiert und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es verbleibt eine klare, farblose Flüssigkeit (1,64 g), die mittels GC/MS als Gemisch aus 40 % 1,1-Dimethyl-1-phenyl-2,2-disilyltrisilan und 60 % 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-diphenyl-2,2-disilyltrisilan identifiziert

werden konnte.  $\text{PhMe}_2\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_3$  kann durch Destillation (0,04 mbar, 40 – 45 °C) als farblose Flüssigkeit isoliert werden, während sich  $(\text{PhMe}_2\text{Si})_2\text{Si}(\text{SiH}_3)_2$  bei 80 – 90 °C teilweise zersetzt (Produkte nicht identifiziert).

**$\text{PhMe}_2\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_3$ :**

Ausbeute: 0,22 g (15 % d. Th.)

Analysendaten siehe unten

**$(\text{PhMe}_2\text{Si})_2\text{Si}(\text{SiH}_3)_2$ :**

$^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta =$  -14,5 ppm (m,  $\text{SiMe}_2\text{Ph}$ )  
 -97,8 ppm (q,  $^1J_{\text{Si-H}} = 195,6$  Hz,  $\text{SiH}_3$ )  
 -149,4 ppm (m,  $\text{SiSi}_4$ )

GC/MS:  $\text{M}^+$   $m/z = 360$  (0,9 %)

**4.3.22.2. Zugabe von  $\text{KSi}_4\text{H}_9$  zu  $\text{PhMe}_2\text{SiCl}$**

1,51 g	Isotetrasilanylkalium (siehe 4.3.18)	[160,5]	9,4 mmol	1 Äq.
1,69 g	Dimethylphenylchlorsilan	[170,7]	9,9 mmol	1,05 Äq.

Zu 1,69 g (9,9 mmol)  $\text{PhMe}_2\text{SiCl}$  in 15 ml THF wird bei 0 °C eine Lösung von 9,4 mmol  $\text{KSi}_4\text{H}_9$  (hergestellt aus  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  und t-BuOK) in 60 ml THF langsam zugetropft und der Ansatz 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 40 ml Pentan aufgenommen. Die Lösung wird von den entstandenen Salzen abfiltriert und das Lösungsmittel wieder entfernt. Aus der verbleibenden klaren, farblosen Flüssigkeit (2,60 g) wird das Produkt durch Destillation (54 °C, 0,08 mbar) isoliert.

Ausbeute: 1,62 g (67 % d. Th.)

$^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta =$  -12,6 ppm (m,  $\text{SiMe}_2\text{Ph}$ )  
 -95,4 ppm (q,  $^1J_{\text{Si-H}} = 193,4$  Hz,  $\text{SiH}_3$ )  
 -149,4 ppm (m,  $\text{SiSi}_4$ )

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta =$  7,3 – 7,1 ppm (m, 5 H, Phenyl-**H**)  
 3,41 ppm (s, 9 H,  $\text{SiH}_3$ )  
 0,23 ppm (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ )

Analyse:  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Si}_5$  [256,67] Ber.: C 37,44 %; H 7,85 %  
 Gef.: C 36,45 %; H 7,70 %

IR (in Substanz):  $2138\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{Si-H}}$ )

GC/MS:  $\text{M}^+$   $m/z = 256$  (1,2 %)

#### 4.3.23. Silylierung von $\text{KSi}(\text{SiH}_3)_3$ mit $\text{PhH}_2\text{SiCl}$

5,39 g	Isotetrasilanylkalium (siehe 4.3.18)	[160,5]	33,6 mmol	1 Äq.
4,89 g	Phenylchlorsilan	[142,7]	34,3 mmol	1,02 Äq.

Zu 4,89 g (34,3 mmol)  $\text{PhH}_2\text{SiCl}$  in 20 ml THF wird eine Lösung von 33,6 mmol  $\text{KSi}_4\text{H}_9$  (hergestellt aus  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  und t-BuOK) in 200 ml THF bei 0 °C langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 50 ml Pentan aufgenommen. Nach Abfiltrieren der Salze und Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 5,98 g einer klaren, farblosen Flüssigkeit, die laut GC/MS neben  $\text{PhH}_2\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_3$  und  $(\text{PhH}_2\text{Si})_2\text{Si}(\text{SiH}_3)_2$  im Verhältnis 2 : 1 t-BuO<sub>3</sub>SiH enthält. Durch Destillation können  $\text{PhH}_2\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_3$  (0,065 mbar, 43 °C) und  $(\text{PhH}_2\text{Si})_2\text{Si}(\text{SiH}_3)_2$  (0,033mbar, 109 °C) isoliert werden.



**PhH<sub>2</sub>SiSi(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:**

Ausbeute: 2,08 g (27 % d. Th.)

<sup>29</sup>Si-NMR: δ = -51,7 ppm (t, <sup>1</sup>J<sub>Si-H</sub> = 199 Hz, SiH<sub>2</sub>Ph)  
-90,9 ppm (q, <sup>1</sup>J<sub>Si-H</sub> = 200 Hz, SiH<sub>3</sub>)  
-161,2 ppm (m, SiSi<sub>4</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR: δ = 7,4 – 7,0 ppm (m, 5 H, Phenyl-H)  
4,54 ppm (s, 2 H, SiH<sub>2</sub>)  
3,43 ppm (s, 9 H, SiH<sub>3</sub>)

GC/MS: M<sup>+</sup> m/z = 228 (3,6 %)

**(PhH<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>Si(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:**

Ausbeute: 0,96 g

<sup>29</sup>Si-NMR: δ = -52,6 ppm (t, <sup>1</sup>J<sub>Si-H</sub> = 196 Hz, SiH<sub>2</sub>Ph)  
-92,4 ppm (q, <sup>1</sup>J<sub>Si-H</sub> = 200 Hz, SiH<sub>3</sub>)  
-156,9 ppm (m, SiSi<sub>4</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR: δ = 7,4 – 7,0 ppm (m, 10 H, Phenyl-H)  
4,56 ppm (s, 4 H, SiH<sub>2</sub>)  
3,43 ppm (s, 6 H, SiH<sub>3</sub>)

Analyse: C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>Si<sub>5</sub> [304,71] Ber.: C 47,30 %; H 6,62 %  
Gef.: C 47,01 %; H 6,60 %

IR (in Substanz): 2138 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>Si-H</sub>)

GC/MS: M<sup>+</sup> m/z = 304 (2,8 %)

#### 4.3.24. 1,1,1-Triphenylneopentasilan $\text{Ph}_3\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_3$

2,2 g	Tetraphenylsilan	[336,5]	6,5 mmol	1 Äq.
0,97 g	Trifluormethansulfonsäure	[150,08]	6,5 mmol	1 Äq.
1,04 g	Isotetrasilanylkalium (siehe 4.3.18)	[160,5]	6,5 mmol	1 Äq.

Einer Suspension von 2,2 g (6,5 mmol) Tetraphenylsilan in 40 ml Toluol werden bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  0,97 g (6,5 mmol) TfOH zugegeben. Die Kühlung wird entfernt und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zu der erhaltenen klaren, leicht gelblichen Lösung wird bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  eine Lösung von 6,5 mmol  $\text{KSi}_4\text{H}_9$  (hergestellt aus  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  und t-BuOK) in 40 ml THF zugetropft und der Ansatz wieder über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird mit 70 ml wässriger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10 %, entgast) hydrolysiert und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es verbleibt ein farbloser, zähflüssiger Rückstand, der laut  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie aus  $\text{Ph}_3\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_3$  und geringen Mengen t-BuO<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> besteht. Der Rückstand wird in Heptan gelöst und das Produkt bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  auskristallisiert.

Ausbeute: 0,61 g (25 % d. Th.)

Schmelzpunkt:  $119 - 121\text{ }^\circ\text{C}$

$^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = -11,5\text{ ppm}$  (m, **SiPh<sub>3</sub>**)  
 $-90,3\text{ ppm}$  (q,  $^1\text{J}_{\text{Si-H}} = 199\text{ Hz}$ , hep,  $^3\text{J}_{\text{Si-H}} = 3,6\text{ Hz}$ , **SiH<sub>3</sub>**)  
 $-156,9\text{ ppm}$  (m, **SiSi<sub>4</sub>**)

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 7,6 - 7,1\text{ ppm}$  (m, 15 H, Phenyl-**H**)  
 $4,35\text{ ppm}$  (s, 9 H, **SiH<sub>3</sub>**)

Analyse:  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{Si}_5$  [380,8] Ber.: C 57,28 %; H 6,18 %  
Gef.: C 56,77 %; H 6,35 %

IR (in Substanz):  $2144\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{Si-H}}$ )

GC/MS:  $M^+$   $m/z = 380$  (0,2 %)

Kristallstruktur: Siehe 3.3.4

#### 4.3.25. Bromneopentasilan $Si_5H_{11}Br$

1,38 g	Phenylneopentasilan	[228,6]	6,0 mmol	1 Äq.
	HBr	[80,91]		Im Überschuss

In einen Dreihalskolben versehen mit Gaseinleitung, Gasableitung und Tropftrichter wird bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  so lange HBr eingeleitet, bis ca. 10 ml in flüssiger Form kondensiert sind. Eine Lösung von 0,94 g (6,0 mmol)  $PhH_2SiSi(SiH_3)_3$  in 5 ml Pentan wird langsam zutropft und das Reaktionsgemisch noch 1 h bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend auf Raumtemperatur gebracht. Nach Entfernen von HBr und Lösungsmittel unter vermindertem Druck wird das Produkt im Vakuum (0,001 mbar dynamisch, Raumtemperatur) umkondensiert. Es werden 0,54 g einer klaren, farblosen Flüssigkeit erhalten, die laut NMR-Spektroskopie zu ca. 90 % Bromneopentasilan sowie Reste von Benzol und Pentan enthält.

$^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = -31,5$  ppm (t,  $^1J_{\text{Si-H}} = 230$  Hz,  $H_2SiBr$ )  
-91,7 ppm (q,  $^1J_{\text{Si-H}} = 204$  Hz,  $SiH_3$ )  
-153,1 ppm (m,  $SiSi_4$ )

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 4,35$  ppm (s, 2 H,  $H_2SiBr$ )  
3,42 ppm (s, 9 H,  $SiH_3$ )

#### 4.3.26. Neopentasilanyltrifluormethansulfonat $\text{Si}_5\text{H}_{11}\text{OSO}_2\text{CF}_3$

0,34 g	Phenylneopentasilan	[228,6]	1,5 mmol	1 Äq.
0,22 g	Trifluormethansulfonsäure	[150,08]	1,5 mmol	1 Äq.

Zu einer Lösung von 0,34 g (1,5 mmol)  $\text{PhH}_2\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_3$  in 5 ml Toluol werden bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  0,22 g (1,5 mmol) TfOH zugegeben, das Gemisch 30 min bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend auf Raumtemperatur gebracht. Der Umsatz wird mittels  $^{29}\text{Si}$ -NMR überprüft;  $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{SiSiH}_2\text{OTf}$  wird als einzige Siliziumverbindung detektiert. Die erhaltene klare, farblose Lösung wird ohne weitere Aufarbeitung für Derivatisierungen eingesetzt.

$^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = 4,6\text{ ppm}$  (t,  $^1J_{\text{Si-H}} = 236\text{ Hz}$ ,  $\text{H}_2\text{SiOTf}$ )  
-93,9 ppm (q,  $^1J_{\text{Si-H}} = 207\text{ Hz}$ ,  $\text{SiH}_3$ )  
-157,6 ppm (m,  $\text{SiSi}_4$ )

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 4,81\text{ ppm}$  (s, 2 H,  $\text{H}_2\text{SiOTf}$ )  
3,18 ppm (s, 9 H,  $\text{SiH}_3$ )

#### 4.3.27. Tris(phenylsilyl)phosphan ( $\text{PhH}_2\text{Si}$ ) $_3\text{P}$

14,9 g	Chlorphenylsilan	[142,7]	104 mmol	3,3 Äq.
12,35 g	Lithiumdihydrogenphosphid-DME-Komplex	[130,05]	95 mmol	3 Äq.

Zu einer Lösung von 14,9 g Chlorphenylsilan in 100 ml THF wird bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  eine Lösung von 12,35 g  $\text{LiPH}_2\cdot\text{DME}$  in 200 ml THF zugetropft und der Ansatz über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 60 ml Pentan aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Es verbleiben 11,5 g eines gelblichen Öls, das laut  $^{31}\text{P}$ -

NMR  $\text{PhSiH}_2\text{PH}_2$ ,  $(\text{PhSiH}_2)_2\text{PH}$  und  $(\text{PhSiH}_2)_3\text{P}$  im Molverhältnis 2 : 1 : 3 enthält.  $(\text{PhSiH}_2)_3\text{P}$  kann bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  aus Pentan kristallisiert werden. Es liegt bei Raumtemperatur als klare, farblose Flüssigkeit vor. Bei Destillation ( $170 - 180\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0,04\text{ mbar}$ ) zersetzt sich das Produkt teilweise unter Bildung von  $(\text{PhSiH}_2)_2\text{PH}$ .  $(\text{PhSiH}_2)_2\text{PH}$  und  $(\text{PhSiH}_2)\text{PH}_2$  konnten nicht zur Kristallisation gebracht werden; aufgrund der geringen vorliegenden Mengen wurde kein Versuch einer Destillation unternommen.

### **$(\text{PhSiH}_2)_3\text{P}$ :**

Ausbeute: 6,2 g (56 % d. Th.)

$^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = -33,0\text{ ppm}$  (t,  $^1J_{\text{Si-H}} = 209,2\text{ Hz}$ , d,  $^1J_{\text{Si-P}} = 38,5\text{ Hz}$ )

$^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -325,9\text{ ppm}$  (h,  $^2J_{\text{P-Si-H}} = 16,1\text{ Hz}$ )

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 7,4 - 7,1\text{ ppm}$  (m, 15 H, CH)  
4,93 ppm (d,  $^2J_{\text{H-Si-P}} = 16,1\text{ Hz}$ , 6 H,  $\text{SiH}_2$ )

Analyse:  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{Si}_3\text{P}$  [352,07] Ber.: C 61,32 %; H 6,00 %

Gef.: C 61,32 %; H 5,90 %

IR (in Substanz):  $2155\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{Si-H}}$ )

HRMS ( $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{Si}_3\text{P}$ ,  $\text{M}^+$ ): 352,0689 (ber.)

352,0713 (gef.)

### **$(\text{PhSiH}_2)_2\text{PH}$ :**

$^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = -37,1\text{ ppm}$  (t,  $^1J_{\text{Si-H}} = 207,7\text{ Hz}$ , d,  $^1J_{\text{Si-P}} = 33,1\text{ Hz}$ )

$^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -287,5\text{ ppm}$  (d,  $^1J_{\text{P-H}} = 186,4\text{ Hz}$ , p,  $^2J_{\text{P-Si-H}} = 17,6\text{ Hz}$ )

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 7,4 - 7,1\text{ ppm}$  (m, 10 H, CH)  
4,7 – 4,9 ppm (br, 4 H,  $\text{SiH}_2$ )  
0,93 ppm (d,  $^1J_{\text{H-P}} = 187\text{ Hz}$ , p,  $^3J_{\text{H-P-Si-H}} = 4,6\text{ Hz}$ , 1 H, PH)

GC/MS:  $M^+$   $m/z = 246$  (51 %)

**(PhSiH<sub>2</sub>)PH<sub>2</sub>:**

<sup>29</sup>Si-NMR:  $\delta = -41,4$  ppm (t, <sup>1</sup>J<sub>Si-H</sub> = 205,8 Hz, d, <sup>1</sup>J<sub>Si-P</sub> = 25,7 Hz)

<sup>31</sup>P-NMR:  $\delta = -259,5$  ppm (t, <sup>1</sup>J<sub>P-H</sub> = 185,6 Hz, t, <sup>2</sup>J<sub>P-Si-H</sub> = 19,3 Hz)

<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 7,4 - 7,1$  ppm (m, 5 H, CH)

4,67 ppm (d, <sup>2</sup>J<sub>H-Si-P</sub> = 19,3 Hz, t, <sup>3</sup>J<sub>H-Si-P-H</sub> = 4,8 Hz, 2 H, SiH<sub>2</sub>)

1,35 ppm (d, <sup>1</sup>J<sub>H-P</sub> = 186 Hz, t, <sup>3</sup>J<sub>H-P-Si-H</sub> = 4,8 Hz, 2 H, PH<sub>2</sub>)

GC/MS:  $M^+$   $m/z = 140$  (6,4 %)

**4.3.28. Tris(tert-butylsilyl)phosphan (t-BuH<sub>2</sub>Si)<sub>3</sub>P**

10 g	t-Butylchlorsilan	[122,7]	81,5 mmol	3,3 Äq.
9,62 g	Lithiumdihydrogenphosphid-DME-Komplex	[130,05]	74 mmol	3 Äq.

Die Durchführung erfolgt analog zu 4.3.27; t-BuSiH<sub>2</sub>Cl und LiPH<sub>2</sub>·DME werden in je 100 ml THF gelöst eingesetzt. Es werden 12,9 g eines leicht gelblichen Öls erhalten, das laut <sup>31</sup>P-NMR aus t-BuSiH<sub>2</sub>PH<sub>2</sub>, (t-BuSiH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PH und (t-BuSiH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>P im Molverhältnis 4 : 1 : 3 besteht. (t-BuSiH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>P kann bei - 70 °C aus Pentan kristallisiert werden (5,3 g, 18,5 mmol, 75 %). Nach Destillation (62 °C, 0,04 mbar) verbleiben 1,6 g (t-BuSiH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>P als klare, farblose Flüssigkeit (5,6 mmol, 23 %). (t-BuSiH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PH und (t-BuSiH<sub>2</sub>)PH<sub>2</sub> konnten nicht zur Kristallisation gebracht werden; aufgrund der geringen vorliegenden Mengen wurde kein Versuch einer Destillation unternommen.

**(t-BuSiH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>P:**

Ausbeute: 5,3 g (75 % d. Th.)

$^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = -8,37$  ppm (t,  $^1J_{\text{Si-H}} = 198$  Hz, d,  $^1J_{\text{Si-P}} = 42,5$  Hz)

$^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = -353,3$  ppm (m)

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 4,24$  ppm (d,  $^2J_{\text{H-Si-P}} = 8,71$  Hz, 2 H,  $\text{SiH}_2$ )  
1,07 ppm (s, 9 H,  $\text{CH}_3$ )

Analyse:  $\text{C}_{12}\text{H}_{33}\text{Si}_3\text{P}$  [292,16] Ber.: C 49,25 %; H 11,37 %

Gef.: C 49,65 %; H 11,37 %

IR (in Substanz):  $2127\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{Si-H}}$ )

HRMS ( $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{Si}_3\text{P}$ ,  $\text{M}^+$ ): 292,1628 (ber.)

292,1629 (gef.)

Kristallstruktur: Siehe 3.4.1

**(t-BuSiH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PH:**

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 4,04, 4,10, 4,15 - 4,20$  ppm (br,  $\text{SiH}_2$ )  
0,54 ppm (d,  $^1J_{\text{H-P}} = 184$  Hz, p,  $^3J_{\text{H-P-Si-H}} = 5,3$  Hz, 2 H,  $\text{PH}_2$ )  
1,01 ppm (s, 9 H,  $\text{CH}_3$ )

$^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = -16,3$  ppm (t,  $^1J_{\text{Si-H}} = 197$  Hz, d,  $^1J_{\text{Si-P}} = 37,2$  Hz)

$^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = -308,0$  ppm (d,  $^1J_{\text{P-H}} = 184$  Hz, p,  $^2J_{\text{P-Si-H}} = 14,1$  Hz)

GC/MS:  $\text{M}^+$  m/z = 206 (43 %)

**(t-BuSiH<sub>2</sub>)PH<sub>2</sub>:**

$^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = -22,7$  ppm (t,  $^1J_{\text{Si-H}} = 198$  Hz, d,  $^1J_{\text{Si-P}} = 29,3$  Hz)

$^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = -271,9$  ppm (t,  $^1J_{\text{P-H}} = 186$  Hz, t,  $^2J_{\text{P-Si-H}} = 18,5$  Hz)

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3,88$  ppm (d,  $^2J_{\text{H-Si-P}} = 18,5$  Hz, t,  $^3J_{\text{H-Si-P-H}} = 5,0$  Hz, 2 H,  $\text{SiH}_2$ )  
 1,10 ppm (d,  $^1J_{\text{H-P}} = 186$  Hz, t,  $^3J_{\text{H-P-Si-H}} = 5,0$  Hz, 2 H,  $\text{PH}_2$ )  
 0,89 ppm (s, 9 H,  $\text{CH}_3$ )

GC/MS:  $M^+$   $m/z = 120$  (36 %)

#### 4.3.29. Diethyl(trichlorsilyl)phosphan $\text{Et}_2\text{PSiCl}_3$ und Dichlorbis(diethylphosphino)silan $(\text{Et}_2\text{P})_2\text{SiCl}_2$

11,0 g	Tetrachlorsilan	[169,9]	65 mmol	2 Äq.
3,12 g	Lithiumdiethylphosphid	[96,04]	32,5 mmol	1 Äq.

Zu einer Lösung von 11 g Tetrachlorsilan in 50 ml Diethylether wird bei  $-70$  °C eine Lösung von 3,12 g Lithiumdiethylphosphid in 50 ml Diethylether langsam zugetropft, wobei sich die Lösung orange-gelb verfärbt. Der Ansatz wird noch eine Stunde bei  $-70$  °C gerührt, auf Raumtemperatur gebracht und vom entstandenen Feststoff abdekantiert. Das Lösungsmittel und das überschüssige Tetrachlorsilan werden unter vermindertem Druck entfernt und das Diethyl(trichlorsilyl)phosphan durch Umkondensieren im Vakuum aus dem Reaktionsgemisch isoliert; der Rückstand (0,8 g rötliches Öl) enthält hauptsächlich Dichlorbis(diethylphosphino)silan und wurde ohne weitere Reinigung für die Hydrierung (4.3.31) eingesetzt. Diethyl(trichlorsilyl)phosphan kann durch Destillation ( $37 - 38$  °C, 0,3 mbar) gereinigt werden, 2,02 g des Produktes werden als klare, farblose, pyrophore Flüssigkeit erhalten.

#### $\text{Et}_2\text{PSiCl}_3$ :

Ausbeute: 2,02 g (28 % d. Th.)

$^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = 17,9$  ppm (d,  $^1J_{\text{Si-P}} = 90,4$  Hz)

$^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = -59,4$  ppm (m,  $^2J_{\text{P-C-H}} = 16,7$  Hz)



$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1,3 - 1,6 \text{ ppm (m, 4 H, CH}_2\text{)}$   
 $0,94 \text{ ppm (m, 6 H, CH}_3\text{)}$

**(Et<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>:**

$^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = 43,0 \text{ ppm (t, } ^1\text{J}_{\text{Si-P}} = 95,9 \text{ Hz)}$

$^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = -68,6 \text{ ppm (m)}$

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1,5 - 1,8 \text{ ppm (m, 8 H, CH}_2\text{)}$   
 $1,07 \text{ ppm (m, 12 H, CH}_3\text{)}$

#### 4.3.30. Diethylsilylphosphan Et<sub>2</sub>PSiH<sub>3</sub>

2,02 g	Diethyl(trichlorsilyl)phosphan	[223,5]	9,04 mmol	1 Äq.
27,1 ml	Diisobutylaluminiumhydrid-Lösung 1 M in Hexan	[142,22]	27,1 mmol	3 Äq.
1,57 g	Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA)	[173,3]	9,03 mmol	1/3 Äq.

2,02 g Diethyl(trichlorsilyl)phosphan werden in 20 ml Pentan vorgelegt und bei -30 °C 27,1 ml einer 1-molaren Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid in Hexan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird noch eine Stunde bei -30 °C gerührt, auf Raumtemperatur gebracht und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Unter Eiskühlung werden 1,57 g PMDETA zugegeben und das Produkt durch Umkondensieren im Vakuum (0,05 mbar dynamisch, Raumtemperatur) aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Es werden 0,82 g einer klaren, farblosen, pyrophoren Flüssigkeit erhalten, die laut  $^{31}\text{P-NMR}$  90 % H<sub>3</sub>SiPEt<sub>2</sub> und 10 % Diethylphosphan enthält.

Ausbeute: 0,82 g

$^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = -64,4 \text{ ppm (m, } ^1\text{J}_{\text{Si-H}} = 197,0 \text{ Hz, } ^1\text{J}_{\text{Si-P}} = 41,0 \text{ Hz)}$

$^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = -101,5 \text{ ppm (m)}$

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3,68 \text{ ppm (d, } ^2J_{\text{H-Si-P}} = 16,7 \text{ Hz, 3 H, SiH}_3)$   
 $1,37 \text{ ppm (m, 4 H, CH}_2)$   
 $0,98 \text{ ppm (m, 6 H, CH}_3)$

#### 4.3.31. Bis(diethylphosphino)silan ( $\text{Et}_2\text{P}$ ) $_2\text{SiH}_2$

0,66 g	Dichlorbis(diethylphosphino)silan	[277,2]	2,4 mmol	1 Äq.
4,8 ml	Diisobutylaluminiumhydrid-Lösung 1 M in Hexan	[142,22]	4,8 mmol	2 Äq.
0,28 g	Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA)	[173,3]	1,6 mmol	2/3 Äq.

Die Durchführung erfolgt analog zu 4.3.30, wobei Dichlorbis(diethylphosphino)silan in 10 ml Pentan gelöst eingesetzt wird. Zum Umkondensieren des Produktes im Vakuum wird das Reaktionsgemisch bis auf 100 °C erhitzt. Die erhaltene klare, farblose, pyrophore Flüssigkeit besteht laut  $^{31}\text{P-NMR}$  aus 60 %  $\text{H}_2\text{Si}(\text{PEt}_2)_2$ , 20 %  $\text{H}_3\text{SiPEt}_2$ , 10 %  $(\text{Et}_2\text{P})_2$  und 10 %  $\text{Et}_2\text{PH}$ .

#### $\text{H}_2\text{Si}(\text{PEt}_2)_2$ :

Ausbeute: 0,22 g

$^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = -34,9 \text{ ppm (m, } ^1J_{\text{Si-H}} = 190,2 \text{ Hz, } ^1J_{\text{Si-P}} = 54,4 \text{ Hz)}$

$^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = -93,8 \text{ ppm (m)}$

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 4,15 \text{ ppm (t, } ^2J_{\text{H-Si-P}} = 14,8 \text{ Hz, 2 H, SiH}_2)$   
 $1,67 \text{ ppm (m, 8 H, CH}_2)$   
 $1,17 \text{ ppm (m, 12 H, CH}_3)$

## 5. Zusammenfassung

Das primäre Ziel der gegenständlichen Arbeit war die Entwicklung von möglichen Synthesewegen zu neuartigen Dotierstoffen für die Herstellung von n-dotierten Siliziumschichten. Vorab durchgeführte Studien der Vorgänge bei der photochemischen Umsetzung von Oligosilanen in Gegenwart von Organophosphanen unter Laborbedingungen bestätigten die bereits auf Basis der verfügbaren Literatur getroffenen Voraussagen: Einerseits wurde tatsächlich die Bildung von Si-P-Bindungen nachgewiesen, andererseits wurde aber auch gezeigt, dass diese nur in relativ geringem Ausmaß erfolgt, wodurch für die Herstellung von dotierten Si-Schichten mit nennenswerter Leitfähigkeit relativ große Mengen des jeweiligen Dotierstoffes zugesetzt werden müssen, was sich in weiterer Folge wiederum nachteilig auf die Eigenschaften der entsprechenden Schichten auswirkt. Der gezielten Synthese von oligomeren Silylphosphanen als effizientere P-Quellen wurde daher im weiteren Verlauf der Arbeiten primäres Interesse entgegengebracht.

Die Darstellung von monohalogenierten Derivaten des Cyclopentasilans eröffnete erstmals die Möglichkeit, diese schon seit langer Zeit bekannte Verbindung auch als Ausgangsmaterial in der präparativen Chemie zu nutzen. Dafür wurden zwei verschiedene Methoden erfolgreich eingesetzt: Zum einen die direkte Halogenierung bei der mit Bortribromid oder Zinntetrachlorid Wasserstoffatome am Cyclopentasilan gegen Halogenatome ausgetauscht werden. Diese Methode bietet einen schnellen und vergleichsweise unkomplizierten Zugang zu halogenierten Cyclopentasilanderivaten, allerdings werden stets Gemische von ein- und mehrfach substituierten Verbindungen erhalten.

Die zweite Methode beruht auf der Einführung einer geeigneten Arylgruppe - verwendet wurden die Phenyl-, die 2,4,6-Trimethylphenyl- sowie die 4-t-Butyl-2,6-dimethylphenylgruppe - in die Vorstufe zur Synthese des Cyclopentasilans, Decachlorcyclopentasilan. Anschließend wird das erhaltene Monoarylnonachlorcyclopentasilan zum Monoarylcyclopentasilan hydriert und schließlich durch Behandlung mit HCl, HBr oder Trifluormethansulfonsäure die Arylgruppe durch ein Chlor- oder Bromatom oder eine Trifluormethansulfonylgruppe substituiert. Allerdings konnten die erhaltenen Monohalogenderivate nicht in reiner Form isoliert werden, da die durch Abspaltung der Arylgruppen entstehenden Aromaten sowie Cyclopentasilan, das durch Nebenreaktionen

gebildet wird, aufgrund ihrer ähnlichen Flüchtigkeit und der thermischen Instabilität der Monohalogencyclopentasilane nicht abgetrennt werden können.

Ausgehend von den dadurch erhaltenen Monohalogencyclopentasilanen wurden die neuartigen Cyclopentasilanderivate n- und t-Butyl-, Bis(trimethylsilyl)amino- und t-Butyldimethylsiloxycyclopentasilan synthetisiert. Somit konnte gezeigt werden, dass die Methode für die Synthese von Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffderivaten des Cyclopentasilans geeignet ist. Allerdings sind die erzielten Ausbeuten sowie die Reinheit der erhaltenen Produkte durch die für höhere Hydrosilane typische geringe thermische Stabilität sowie ihre Neigung zu Nebenreaktionen limitiert. Versuche, phosphorsubstituierte Cyclopentasilanderivate zu synthetisieren, verliefen aufgrund der besonderen Instabilität der Zielverbindungen und des unübersichtlichen Syntheseverlaufes überhaupt erfolglos.

In einem weiteren Schwerpunkt der Arbeit konnte erfolgreich gezeigt werden, dass Neopentasilan, dessen Synthese im Vergleich zu Cyclopentasilan sehr viel schneller und einfacher möglich ist, ähnlich wie dieses auf photochemischem Weg oligomerisiert werden kann. Insofern stellt Neopentasilan als flüssiges Precursormaterial für die Siliziumabscheidung eine interessante Alternative zu Cyclopentasilan dar. Durch den Ersatz des in der Literatur als Ausgangsmaterial für die katalytische Umlagerung zu Dodecachlorneopentasilan verwendeten Hexachlordisilans durch längerkettige Oligochlorsilane konnte die Effizienz der Synthese deutlich gesteigert werden. Außerdem wurde eine ganze Reihe von weiteren Katalysatoren erfolgreich getestet.

Schließlich ist es auch gelungen, Neopentasilan unter Erhaltung des Si-Si-Gerüsts erfolgreich zu derivatisieren. So liefert die Metallierung des Neopentasilans mit t-BuOK, t-BuOLi oder i-Pr<sub>2</sub>NLi auf einem präparativ äußerst einfach durchzuführenden Weg Isotetrasilanylkalium oder -lithium, wodurch nun erstmalig ein kohlenstofffreies Polysilanylalanion in größerer Menge für weitere Umsetzungen zur Verfügung steht. Unter Verwendung dieser Methode konnten die bisher unbekanntenen Neopentasilanderivate PhMe<sub>2</sub>SiSi(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (PhH<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>Si(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Ph<sub>3</sub>SiSi(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> sowie die bislang nur über sehr aufwändige Syntheserouten zugänglichen Verbindungen MeSi(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und PhH<sub>2</sub>SiSi(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in präparativen Mengen synthetisiert und charakterisiert werden. Entsprechende P-Derivate erwiesen sich jedoch wiederum als generell instabil und präparativ nicht zugänglich.

Mit den Trissilylphosphanen  $(t\text{-BuSiH}_2)_3\text{P}$  und  $(\text{PhSiH}_2)_3\text{P}$  sowie den entsprechenden Bis- und Monosilylphosphanen konnte allerdings eine ganze Reihe von neuen Silylphosphanen mit Si-H-Bindungen synthetisiert werden. Thermische Analysen dieser Verbindungen erbrachten vor allem für  $(\text{PhSiH}_2)_3\text{P}$  vielversprechende Ergebnisse, was die Eignung als Dotierstoff angeht. Schließlich wurde mit der Hydrierung von Chlorsilylphosphanen mit DIBAH unter Erhaltung der Si-P-Bindung eine weitere bisher unbekannte Methode zur Darstellung von Silylphosphanen, die Si-H-Bindungen enthalten, erschlossen.

## 6. Literaturverzeichnis

- [1] J. Y. Corey, in: S. Patai, Z. Rappoport (Ed.): *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, John & Sons, Inc. 1989, 1
- [2] R. Janoschek, *Chem. unserer Zeit*, 1988, 22, 128
- [3] R. H. Reuss, B. R. Chalamala, in: D. Mitzi (ed.), *Solution Processing of Inorganic Materials*, Wiley, John & Sons, Inc. 2009, 1
- [4] T. Shimoda, Y. Matsuki, M. Furusawa, T. Aoki, I. Yudasaka, H. Tanaka, H. Iwasawa, D. Wang, M. Miyasaka, Y. Takeuchi, *Nature* 2006, 440, 783
- [5] H. Tanaka, H. Iwasawa, D. Wang, N. Toyoda, T. Aoki, I. Yudasaka, Y. Matsuki, T. Shimoda, M. Furusawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2007, 46, L886
- [6] Y. Matsuki 2001, EP1092755
- [7] V. K. Dioumaev 2007, US2007/0078252
- [8] F. Zürcher, W. Guo, J. Rockenberger, V. K. Dioumaev, B. Ridley, K. Kunze, J. M. Cleaves 2008, US 7314513 B1
- [9] D. Schulz, X. Dai, K. J. Nelson, P. Boudjouk 2009, WO 2009/148878 A2
- [10] C. Walkner, Diplomarbeit, Graz 2007
- [11] H. Moisson, S. Smiles, *Compt. Rend.* 1902, 134, 569
- [12] H. Moisson, S. Smiles, *Compt. Rend.* 1902, 134, 1549
- [13] P. Lebeau, *Compt. Rend.* 1909, 148, 43
- [14] A. Stock, C. Somieski, *Ber. Deut. Chem. Ges.* 1916, 49, 111
- [15] A. Stock, P. Stiebeler, F. Zeidler, *Ber. Deut. Chem. Ges.* 1923, 56, 1695
- [16] A. Stock, *Z. Electrochem.* 1926, 32, 341
- [17] W. C. Johnson, T. R. Hogness, *J. Am. Chem. Soc.* 1934, 56, 1252
- [18] W. C. Johnson, S. Isenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 1935, 57, 1349
- [19] K. Borer, C.S.G. Phillips, *Proc. Chem. Soc.* 1959, 189
- [20] F. Fehér, G. Kuhlorsch, H. Lühleisch, *Z. anorg. allgem. Chem.* 1960, 303, 283
- [21] F. Feher, D. Schinkitz, J. Schaaf, *Z. anorg. allgem. Chem.* 1971, 383, 303
- [22] F. Fehér, H. Baier, B. Enders, M. Krancher, J. Laakmann, F. J. Ocklenburg, D. Skrodski, *Z. anorg. Allgem. Chem.* 1985, 530, 191
- [23] F. Fehér, P. Hädicke, H. Frings, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 1973, 9, 931
- [24] F. Fehér, D. Skrodzki, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 1974, 10, 577
- [25] G. Fritz, *Z. Naturforsch. B* 1952, 7, 507
- [26] E. M. Tebben, M. A. Ring, *Inorg. Chem.* 1969, 8, 1787
- [27] J. H. Purnell, R. Walsh, *Proc. Roy. Soc. A* 1966, 293, 543
- [28] M. Bowrey, J. H. Purnell, *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 2594
- [29] A. J. Vanderwielen, M. A. Ring, H. E. O'Neal, *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 993
- [30] M. A. Ring, M. J. Puentes, H. E. O'Neal, *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 4845
- [31] E. J. Spanier, A. G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.* 1962, 1, 432
- [32] S. D. Gokhale, J. E. Drake, W. L. Jolly, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1965, 27, 1911
- [33] T. D. Andrews, C. S. G. Phillips, *J. Chem. Soc. A*, 1966, 1, 46

- [34] M. Akhtar, *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* 1986, 16, 729
- [35] H. Niki, G. J. Mains, *J. Phys. Chem.* 1964, 68, 304
- [36] P. A. Longeway, F. W. Lampe, *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 6813
- [37] M. A. Ring, G. D. Beverly, F. H. Koester, R. P. Hollandsworth, *Inorg. Chem.* 1969, 8, 2033
- [38] A. E. Finhold, A. C. Bond, Jr., K. E. Wilzbach, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* 1947, 69, 2692
- [39] P. P. Gaspar, C. A. Levy, G. M. Adair, *Inorg. Chem.* 1970, 9, 1272
- [40] A. Haaland, K. Rypdal, H. Stüger, H. V. Volden, *Acta Chem. Scand.* 1994, 48, 46
- [41] G. Urry, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1964, 26, 409
- [42] F. Höfler, R. Jannach, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 1973, 9, 723
- [43] E. Hengge, G. Bauer, *Angew. Chem.* 1973, 85, 304
- [44] E. Hengge, G. Bauer; *Monatsh. Chem.* 1975, 106, 503
- [45] E. Hengge, D. Kovar; *Angew. Chem.* 1977, 89, 417
- [46] S. B. Choi, B. K. Kim, P. Boudjouk, D. G. Grier, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 8117
- [47] J. P. Cannady, X. Zhou 2008, WO/2008/051328
- [48] K. Tachiki, Y. Yamashita (Showa) 1961, JP 36021507
- [49] P. L. Timms, C. S. G. Phillips, *Inorg. Chem.* 1964, 3, 606
- [50] P. L. Timms, R. A. Kent, T. C. Ehlert, J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87, 2824
- [51] Y. Okumura, K. Takatsuna, J. Yagihashi (Tonen Sekiyukagaku KK) 1990, JP 0218451
- [52] N. Brausch, A. Ebbers, G. Stochniol, M. Trocha, Y. Önal, J. Sauer, B. Stützel, D. Wolf, H. Stüger 2010, WO/2010/003729 A1
- [53] F. Fehér, P. Plichta, R. Guillery, *Chem. Ber.* 1970, 103, 3028
- [54] F. Fehér, P. Plichta, R. Guillery, *Inorg. Chem.* 1971, 10, 606
- [55] T. C. Geisler, C. G. Cooper, A. D. Norman, *Inorg. Chem.* 1972, 11, 1710
- [56] F. Fehér, B. Mostert, A. G. Wronka, G. Betzen, *Monatsh. Chem.* 1972, 103, 959
- [57] F. Fehér, A. G. Wronka, B. Mostert, *Monatsh. Chem.* 1973, 104, 360
- [58] A. Stock, K. Somieski, *Ber. Deut. Chem. Ges.* 1920, 53, 759
- [59] L. G. L. Ward, A. G. MacDiarmid, *J. Am. Chem. Soc.* 1960, 82, 2151
- [60] M. Abedini, C. H. Van Dyke, A. G. MacDiarmid, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1963, 25, 307
- [61] R. P. Hollandsworth, M. A. Ring, *Inorg. Chem.* 1968, 7, 1635
- [62] C. H. Van Dyke, A. G. MacDiarmid, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1963, 25, 1503
- [63] J. E. Drake, J. Simpson, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 1966, 2, 219
- [64] J. E. Drake, N. Goddard, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 1968, 4, 385
- [65] J. E. Drake, N. Goddard, N. P. C. Westwood, *J. Chem. Soc. (A)*, 1971, 3305
- [66] J. E. Bentham, S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 1971, 7, 1077
- [67] F. Fehér, F. Ocklenburg, *Z. anorg. allg. Chem.* 1984, 515, 36
- [68] N. S. Hosmane, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 1974, 10, 1077
- [69] R. P. Hollandsworth, W. M. Ingle, M. A. Ring, *Inorg. Chem.* 1967, 6, 844
- [70] A. J. Vanderwielen, M. A. Ring, *Inorg. Chem.* 1972, 11, 246
- [71] A. Stock, P. Stiebeler, *Ber. Deut. Chem. Ges.* 1923, 56, 1087
- [72] L. G. L. Ward, A. G. MacDiarmid, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1961, 20, 345
- [73] A. D. Craig, J. V. Urenovitch, A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc.* 1962, 548

- [74] J. E. Drake, N. Goddard, *J. Chem. Soc. (A)*, 1970, 2587
- [75] M. Abedini, A. G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.* 1963, 2, 608
- [76] C. H. Van Dyke, A. G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.* 1964, 3, 747
- [77] F. Fehér, R. Freund, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 1973, 9, 937
- [78] H. Söllradl, E. Hengge, *J. Organomet. Chem* 1983, 243, 257
- [79] K. Hassler, M. Pöschl, *J. Organomet. Chem* 1990, 398, 225
- [80] K. Schenzel, K. Hassler, *Spectrochim. Acta* 1994, 50A, 139
- [81] K. Hassler, W. Köll, K. Schenzel, *J. Mol. Struct.* 1995, 348, 353
- [82] A. Gupper, K. Hassler, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001, 2007
- [83] K. Hassler, U. Katzenbeisser, *J. Organomet. Chem.* 1994, 480, 173
- [84] K. Hassler, W. Köll, *J. Organomet. Chem.* 1997, 540, 113
- [85] H. Stüger, *J. Organomet. Chem.* 1992, 433, 11
- [86] H. Stüger, *J. Organomet. Chem.* 1993, 458, 1
- [87] H. Stüger, P. Lassacher, *J. Organomet. Chem.* 1993, 450, 79
- [88] W. Uhlig, *Z. anorg. allg. Chem.* 1993, 619, 1479
- [89] J. J. D'Errico, K. G. Sharp, *Inorg. Chem.* 1989, 28, 2886
- [90] J. E. Drake, N. P. C. Westwood, *J. Chem. Soc. (A)*, 1971, 3300
- [91] K. G. Sharp, J. L. Margrave, *Inorg. Chem.* 1969, 8, 2655
- [92] D. Solan, A. B. Burg, *Inorg. Chem.* 1972, 11, 1253
- [93] K. G. Sharp, J. F. Bald, jr., *Inorg. Chem.* 1975, 14, 2553
- [94] J. F. Bald, jr., K. G. Sharp, A. G. MacDiarmid, *J. Fluorine Chem.* 1973/74, 3, 433
- [95] G. R. Langford, D. C. Moody, J. D. Odom, *Inorg. Chem.* 1975, 14, 134
- [96] J. C. Thompson, A. P. G. Wright, *Can. J. Chem.* 1979, 57, 994
- [97] C. H. Van Dyke, A. G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.* 1964, 3, 1071
- [98] F. Fehér, I. Fischer, D. Skrodzki, *Z. anorg. allg. Chem.* 1980, 466, 29
- [99] K. Hassler, E. Hengge, F. Schrank, *Spectrochim. Acta* 1991, 47A, 57
- [100] W. Malisch, H. Jehle, S. Möller, C. Saha-Möller, W. Adam, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1998, 1585
- [101] L. G. L. Ward, A. G. MacDiarmid, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1961, 21, 287
- [102] J. W. Anderson, J. E. Drake, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 1971, 7, 1007
- [103] A. Haas, R. Sülentrup, C. Krüger, *Z. anorg. allg. Chem.* 1993, 619, 819
- [104] F. Uhlig, B. Stadelmann, A. Zechmann, P. Lassacher, H. Stüger, E. Hengge, *Phosph. Sulfur and Silicon*, 1994, 90, 29
- [105] H. Schmidbaur, H. Schuh, *Z. Naturforsch. B* 1990, 45, 1679
- [106] H. Schuh, T. Schlosser, P. Bissinger, H. Schmidbaur, *Z. anorg. allg. Chem.* 1993, 619, 1347
- [107] H. Stüger, P. Lassacher, *Monatsh. Chemie*, 1994, 125, 615
- [108] H. Stüger, P. Lassacher, E. Hengge, *J. Organomet. Chem.* 1997, 547, 227
- [109] W. Gollner, K. Renger, H. Stüger, *Inorg. Chem.* 2003, 42, 4579
- [110] M. Söldner, A. Schier, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* 1997, 36, 1758
- [111] M. Söldner, A. Schier, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* 1998, 37, 510
- [112] M. Söldner, J. Riede, A. Schier, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* 1998, 37, 601
- [113] S. D. Gokhale, W. L. Jolly, *Inorg. Chem.* 1964, 3, 1141



- [114] S. D. Gokhale, W. L. Jolly, *Inorg. Chem.* 1965, 4, 596
- [115] J. E. Drake, N. Goddard, J. Simpson, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 1968, 4, 361
- [116] A. D. Norman, *Chem. Comm.* 1968, 812
- [117] J. E. Drake, N. Goddard, *J. Chem. Soc. A*, 1969, 4, 662
- [118] D. E. Wingeletz, A. D. Norman, *Phosph. Sulfur and Silicon* 1988, 39, 123
- [119] J. W. Anderson, J. E. Drake, *J. Chem. Soc. A*, 1971, 13, 2246
- [120] K. Hassler, U. Katzenbeisser, *J. Organomet. Chem.* 1990, 399, C18
- [121] H. Shiho, H. Kato, 2003, EP1284306A2
- [122] J. W. Anderson, J. E. Drake, *J. Chem. Soc. A*, 1970, 18, 3131
- [123] P. L. Timms, C. C. Simpson, C. S. G. Phillips, *J. Chem. Soc.* 1964, 1467
- [124] K. M. Mackay, S. T. Hosfield, S. R. Stobart, *J. Chem. Soc. A*, 1969, 19, 2937
- [125] A. V. G. Chizmeshya, C. J. Ritter, C. Hu, J. B. Tice, J. Tolle, R. A. Nieman, I. S. T. Tsong, J. Kouvetakis, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 6919
- [126] T. C. Geisler, N. P. Soice, A. D. Norman, *Phosph. Sulfur and Silicon* 1998, 132, 123
- [127] M. A. Ring, L. P. Freeman, A. P. Fox, *Inorg. Chem.* 1964, 3, 1200
- [128] F. Fehér, R. Freund, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 1974, 10, 561
- [129] F. Fehér, M. Krancher, *Z. Naturforsch. B* 1985, 40, 1010
- [130] F. Fehér, M. Krancher, *Z. Naturforsch. B* 1985, 40, 1301
- [131] F. Fehér, M. Krancher, M. Fehér, *Z. anorg. allg. Chem* 1991, 606, 7
- [132] T. Lobreyer, J. Oeler, W. Sundermeyer, H. Oberhammer, *Chem. Ber.* 1993, 126, 665
- [133] T. Lobreyer, W. Sundermeyer, H. Oberhammer, *Chem. Ber.* 1994, 127, 2111
- [134] E. A. V. Ebsworth, V. M. Marganian, F. J. S. Reed, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1978, 9, 1164
- [135] E. A. V. Ebsworth, T. E. Fraser, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1979, 12, 1960
- [136] E. A. V. Ebsworth, T. E. Fraser, S. G. Henderson, D. M. Leitch, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1981, 4, 1010
- [137] M. J. Michalzyk, C. A. Recatto, J. C. Calabrese, M. J. Fink, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 7955
- [138] B. Stadelmann, P. Lassacher, H. Stüger, E. Hengge, *J. Organomet. Chem.* 1994, 482, 201
- [139] A. Zechmann, E. Hengge, *J. Organomet. Chem.* 1996, 508, 227
- [140] W. Malisch, H. Jehle, S. Möller, G. Thum, J. Reising, A. Gbureck, V. Nagel, C. Fickert, W. Kiefer, M. Nieger, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1999, 1597
- [141] W. Malisch, R. Lankat, W. Seelbach, J. Reising, M. Noltemeyer, R. Pikl, U. Posset, W. Kiefer, *Chem. Ber.* 1995, 128, 1109
- [142] R. Shu, L. Hao, J. F. Harrod, H. G. Woo, E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 12988
- [143] V. P. W. Böhm, M. Brookhart, *Angew. Chem.* 2001, 113, 4832
- [144] A. J. Roering, S. N. MacMillan, J. M. Tanski, R. Waterman, *Inorg. Chem.* 2007, 46, 6855
- [145] E. Negishi, F. E. Cederbaum, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 2829
- [146] E. Hengge, R. Janoschek, *Chem. Rev.* 1995, 95, 1495
- [147] V. S. Mastyukov, M. Hofmann, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem. A* 1999, 103, 5581
- [148] C. Kratky, E. Hengge, H. Stüger, A. L. Rheingold, *Acta Crystallogr.* 1985, C41, 824.
- [149] G. Fritz, P. Scheer, *Chem. Rev.* 2000, 100, 3341
- [150] G. Fritz, G. Trenczek, *Angew. Chem.* 1962, 74, 942

- [151] S. Wieber, M. Patz, M. Trocha, H. Rauleder, E. Müh, H. Stüger, C. Walkner 2011, DE102009053804
- [152] H. C. Marsmann, W. Raml, E. Hengge, Z. Naturforsch. B 1980, 35, 1541
- [153] F. Fehér, Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen 1976, 2545, 44
- [154] C. Marschner, Eur. J. Inorg. Chem. 1998, 221
- [155] L. Parkányi, E. Hengge, J. Organomet. Chem. 1982, 235, 273
- [156] E. Amberger, E. Mühlhofer, J. Organomet. Chem. 1968, 12, 55
- [157] H. Horn, H. Lindner, Chemiker-Zeitung 1988, 112, 195
- [158] E. Amberger, H. D. Boeters, Chem. Ber. 1964, 97, 1999
- [159] M. Westerhausen, G. Lang, W. Schwarz, Chem. Ber. 1996, 129, 1035
- [160] M. Nieger, E. Niecke, S. Dany, Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct. 1997, 212, 249
- [161] M. Westerhausen, G. Lang, W. Schwarz, Chem. Ber. 1996, 129, 1035
- [162] G. Fritz, G. Becker, D. Kummer, Z. anorg. allgem. Chem. 1970 372, 171
- [163] G. Fritz, G. Becker, Z. anorg. allgem. Chem. 1970, 372, 196
- [164] W. Du Mont, L. Müller, R. Martens, P. Papatomas, B. Smart, H. Robertson, D. Rankin, Eur. J. Inorg. Chem. 1999, 1381
- [165] R. H. Blessing, Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. 1995, 51, 33
- [166] G. M. Sheldrick, Acta Cryst. A 2008, 64, 112
- [167] G. M. Sheldrick, TWINABS, Bruker-AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2007
- [168] C. F. Macrae et al., J. Appl. Crystallogr. 2008, 41, 466
- [169] M. J. Fink, M. J. Michalczyk, K. J. Haller, R. West, J. Michl, Organometallics 1984, 3, 793
- [170] M. Schlosser, V. Ladenberger, J. Organometal. Chem. 1967, 8, 193
- [171] H. B. Yokelson, D. A. Siegel, A. J. Millevolte, J. Maxka, R. West, Organometallics 1990, 9, 1005
- [172] K. Renger, Dissertation, Graz 2001
- [173] M. Baudler, K. Glinka, Inorg. Synth. 1990, 27, 227
- [174] S. Collins, J. A. Duncan, Y. Kabe, S. Murakami, S. Masamune, Tetrahedron Lett. 1985, 26, 2837

## 7. Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name	Walkner Christoph
Geburtsdatum	18.04.1981
Geburtsort	St. Lambrecht
Familienstand	ledig
Eltern	Dr. Alfred und Dr. Hermine Walkner (geb. Überfall)

### Schulbildung

1987 – 1991	Volksschule in St. Lambrecht
1991 – 1995	Hauptschule in St. Lambrecht
1995 – 1999	Bundesoberstufenrealgymnasium Murau
06/1999	Reifeprüfung mit „ausgezeichnetem Erfolg“

### Zivildienst

10/1999 – 09/2000	Altenheim der Gemeinde Teufenbach
-------------------	-----------------------------------

### Studium

10/2000 – 10/2007	Diplomstudium Technische Chemie an der Technischen Universität Graz
04.10.2005	1.Diplomprüfung
10/2006 – 10/2007	Diplomarbeit „Dehydrierende Kupplung von Monosilanen“ am Institut für Anorganische Chemie und bei der Degussa GmbH, Marl
12. 10. 2007	2.Diplomprüfung
10/2006 – 11/2011	Doktoratsstudium der technischen Wissenschaften, Technische Chemie an der Technischen Universität Graz
	Dissertation „Funktionalisierung höherer Hydrosilane“ am Institut für Anorganische Chemie