

# **Beiträge zur Silicium-Chalcogen-Chemie einschließlich analoger Germanium-, Zinn- und Bleiverbindungen**

Von der Fakultät für Chemie und Physik  
der TU Bergakademie Freiberg  
angenommene

Habilitationsschrift

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium habilitatus  
(Dr. rer. nat. habil.)

vorgelegt

von

Dr. Uwe Herzog

geboren am: 18.04.1970

in Bad Salzungen

eingereicht am: 10.12.2002

Gutachter: Prof. Dr. Gerhard Roewer, Freiberg  
Prof. Dr. Uwe Klingebiel, Göttingen  
Prof. Dr. Peter Jutzi, Bielefeld

Tag der Verleihung: 10.06.2003

## Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	5
2.	Silicium-Chalcogen-Verbindungen mit der Sequenz $R_3Si-E-CR'_3$ (E = S, Se, Te) sowie analoge Ge- und Sn-Verbindungen	8
2.1.	Thiolate	8
2.2.	Selen- und Tellurverbindungen	11
2.3.	1,2-Dithiolate	16
3.	Silylchalcogenole ( $R_3Si-EH$ ) und Derivate	24
3.1.	Einfache Silanthiole	24
3.2.	Hypersilylchalcogenole ( $(Me_3Si)_3SiEH$ ) und Metallderivate	27
4.	Chalcogenide mit der Sequenz $Si-E-Si$ (E = S, Se, Te) sowie analoge Ge- und Sn-Verbindungen	33
4.1.	Acyclische Chalcogenide $(R_3M)_2E$ (E = S, Se, Te, M = Si, Ge, Sn)	33
4.2.	Dimere und trimere Diorganoelementchalcogenide $(R_2ME)_x$ (M = Si, Ge, Sn, Pb)	36
4.2.1.	Siliciumverbindungen $(R_2SiE)_x$ (E = S, Se, Te; x = 2, 3)	36
4.2.2.	Diorganogermanium-, -zinn- und -bleichalcogenide $(R_2ME)_x$	41
4.3.	Weitere monocyclische Chalcogenide	45
4.3.1.	Cyclen mit M–M Bindungen (M = Si, Sn)	45
4.3.2.	Cyclen mit E–E Bindungen	52
4.4.	Verbindungen mit M=E Doppelbindungen (M = Si, Ge, Sn)	54
4.5.	Chalcogenide $ME_2$ und Chalcogenosilicat-, Germanat- und Stannationen	62
4.6.	Polycyclische Organosilicium-, Germanium- und Zinnchalcogenide	81
5.	Synthese funktionalisierter Oligosilane	91
5.1.	Methoden zur Knüpfung von Si-Si-Bindungen	91
5.2.	Funktionelle Gruppen an Oligosilanen	102
5.2.1.	Halogensilane	102
5.2.2.	Triflate	107
5.2.3.	Aminogruppen als Schutzgruppen	110
5.2.4.	Si–H als funktionelle Gruppe	112
6.	NMR Spektroskopie	119
6.1.	$^{13}C$ , $^{29}Si$ , $^{73}Ge$ , $^{119}Sn$ und $^{207}Pb$ NMR Spektroskopie	119
6.2.	$^{33}S$ , $^{77}Se$ und $^{125}Te$ NMR Spektroskopie	122
6.3.	Chemische Verschiebungen	124
6.4.	Spin-Spin-Kopplungen	129

7.	Chalcogenobutylderivate von Silanen und Oligosilanen	135
7.1.	Thiobutylsubstituierte Monosilane $R_{4-x}Si(SBu)_x$	135
7.2.	Seleno- und Tellurobutylsubstituierte Monosilane $R_{4-x}Si(EBu)_x$ (E = Se, Te)	140
7.3.	Thiobutyl- und Selenobutylsubstituierte Oligosilane	150
8.	1,2-Dithiolat-Derivate des Siliciums	167
8.1.	1,2-Dithiolat-Derivate von Monosilanen	167
8.2.	Hypervalente Silicate mit einer $SiS_5$ -Koordination	172
8.3.	1,2-Dithiolat-Derivate von Disilanen	174
9.	Acyclische Organosiliciumchalcogenide	180
9.1.	Disilylchalcogenide, Oligosilanylchalcogenolate und -chalcogenole	180
9.2.	Hypersilylchalcogenolate von Silicium, Germanium und Zinn	186
9.3.	Heptasilanylthiolate $[(Me_3Si)_3Si-Si(SiMe_3)_2-S]_xSiMe_{4-x}$	197
10.	Cyclische Silicium-Chalcogen-Verbindungen und analoge Germanium- und Zinnverbindungen	199
10.1.	Dimere und Trimere Chalcogenide $(R_2ME)_x$ (R = Me, Ph, $SiMe_3$ ; M = Si, Ge, Sn)	199
10.1.1.	Methylverbindungen $(Me_2ME)_3$	199
10.1.2.	Phenylverbindungen $(Ph_2ME)_x$ (x = 2, 3)	200
10.1.3.	Trimethylsilylverbindungen $[(Me_3Si)_2SiE]_2$	211
10.2.	Sechsringe mit Disilaneinheiten $E(Si_2Me_4)_2E$	213
10.3.	Fünfringe $Me_4Si_2(E)_2MR_x$ ( $MR_x = BPh, C(CH_2)_5, SiMe_2, SiPhMe, SiPh_2, GeMe_2, SnMe_2, SnPh_2, PbPh_2, SbPh$ )	217
10.4.	Siliciumchalcogenide mit <i>Bis</i> -cyclopentyl Struktur $(Me_4Si_2(E)_2SiMe-SiMe(E)_2Si_2Me_4)$	225
10.5.	Sechsringe $Z(SiMe_2-E)_2MR_2$ (Z = $SiMe_2, CH_2, O$ ; M = Si, Ge, Sn; R = Me, Ph)	228
10.6.	Fünfringe $Z_2(SiMe_2)_2E$ (Z = $SiMe_2, CH_2$ ; E = S, Se, Te) und Achtringe $[Z-SiMe_2-E-SiMe_2]_2$	238
10.7.	DFT-Berechnungen an cyclischen Silicium-Chalcogen-Verbindungen	246
11.	Polycyclische Silicium-Chalcogen-Verbindungen	268
11.1.	Norbornane $(MeRSi-SiMe)_2E_3$ (R = Me, Ph)	268
11.2.	Bicyclo[3.3.1]nonane und Bicyclo[3.2.2]nonane $(Me_5Si_3)_2E_3$ (E = S, Se)	275
11.3.	Bicyclo[2.2.2]octane $Z(SiMe_2-E)_3MR$ (Z = $SiMe, CH$ ; M = Si, Ge, Sn; R = Me, Ph, Vi)	279
11.4.	1,3,6,8-Tetrachalcogenaspiro[4.4]nonane $Si(SiMe_2-E-MR_2-E)_2$	295
11.5.	2,4,6,8-Tetrachalcogenabicyclo[3.3.0]octane $R_2M(E)_2Si_2Me_2(E)_2MR_2$	298

11.6.	Adamantane, Noradamantane, Bisnoradamantane und $\text{Me}_6\text{Si}_6\text{S}_6$	312
11.6.1.	Reaktionen von $1,2\text{-R}_2\text{Si}_2\text{Cl}_4$ mit $\text{H}_2\text{S}$ / $\text{NEt}_3$ , $\text{Me}_6\text{Si}_6\text{S}_6$ und ${}^t\text{Bu}_4\text{Si}_4\text{S}_4$	312
11.6.2.	Noradamantane $\text{Me}_2\text{Si}_2(\text{E})_4(\text{MR})_2\text{E}$	318
11.6.3.	Adamantane $\text{Z}_2(\text{SiMe})_4\text{E}_4$ und Noradamantane $\text{Z}(\text{SiMe})_4\text{E}_4$ ( $\text{Z} = \text{SiMe}_2, \text{CH}_2$ )	324
11.7.	MAS NMR Spektroskopie cyclischer und polycyclischer Silthiane	336
11.7.1.	MAS NMR Spektren	336
11.7.2.	GIAO DFT Berechnungen ${}^{29}\text{Si}$ NMR chemischer Verschiebungen	341
11.8.	Polycyclen mit größeren Oligosilaneinheiten	344
11.8.1.	3,7-Dichalcogenahexasilabicyclo[3.3.0]octane	344
11.8.2.	3,7,10-Trichalcogenaoctasila[3.3.3]propellane	348
12.	Experimentelles	357
12.1.	NMR Spektroskopie in Lösung	357
12.2.	${}^{29}\text{Si}$ CP MAS NMR Spektroskopie	357
12.3.	GC/MS Messungen	358
12.4.	GPC Messungen	358
12.5.	Elementaranalysen	358
12.6.	DFT Berechnungen	358
12.7.	Kristallstrukturanalysen	359
12.8.	Synthese thiobutylsubstituierter Silane	371
12.9.	Synthese seleno- und tellurobutylsubstituierter Silane	373
12.10.	1,2-Dithiolat-Derivate	375
12.11.	Disilylchalcogenide, Oligosilanylchalcogenolate und -chalcogenole	377
12.12.	Hypersilylchalcogenolate von Si, Ge, Sn	
12.13.	$\text{Si}_2(\text{SiMe}_3)_6$ und Heptasilanylthiolate $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiSi}(\text{SiMe}_3)_2\text{S}]_x\text{SiMe}_{4-x}$	381
12.14.	$(\text{R}_2\text{ME})_x$ ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{SiMe}_3$ ; $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ; $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ; $x = 2, 3$ )	381
12.15.	Sechsringe $\text{E}(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2)_2\text{E}$ ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}, \text{O}$ )	384
12.16.	Fünfringe $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{E})_2\text{MR}_x$ ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ )	385
12.17.	$\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{E})_2\text{SiMe-SiMe}(\text{E})_2\text{Si}_2\text{Me}_4$ ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ )	388
12.18.	Sechsringe $\text{Z}(\text{SiMe}_2\text{-E})_2\text{MR}_2$ ( $\text{Z} = \text{SiMe}_2, \text{CH}_2, \text{O}$ ; $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ )	389
12.19.	Fünfringe $\text{Z}_2(\text{SiMe}_2)_2\text{E}$ und Achtringe $[\text{Z-SiMe}_2\text{-E-SiMe}_2]_2$ ( $\text{Z} = \text{SiMe}_2, \text{CH}_2$ )	391
12.20.	Norbornane $(\text{MeRSi-SiMe})_2\text{E}_3$ ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ; $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ )	392
12.21.	Bicyclo[3.3.1]nonane und Bicyclo[3.2.2]nonane $(\text{Me}_5\text{Si}_3)_2\text{E}_3$ ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ )	394
12.22.	Bicyclo[2.2.2]octane $\text{Z}(\text{SiMe}_2\text{-E})_3\text{MR}$ ( $\text{Z} = \text{SiMe}, \text{CH}$ ; $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ )	395
12.23.	1,3,6,8-Tetrachalcogenaspiro[4.4]nonane $\text{Si}(\text{SiMe}_2\text{-E-MR}_2\text{-E})_2$	399

12.24.	2,4,6,8-Tetrachalcogenabicyclo[3.3.0]octane $R_2M(E)_2Si_2Me_2(E)_2MR_2$	400
12.25.	$Me_6Si_6S_6$ und ${}^tBu_4Si_4S_4$	402
12.26.	Noradamantane $Me_2Si_2(RM)_2E_5$ (E = S, Se; RM = MeSi, MeGe, PhSn)	402
12.27.	Adamantane $Z_2(SiMe)_4E_4$ und Noradamantane $Z(SiMe)_4E_4$ (Z = SiMe <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> )	403
12.28.	3,7-Dichalcogenahexasilabicyclo[3.3.0]octane	406
12.29.	$Si_2(SiMe_2Cl)_6$ und 3,7,10-Trichalcogenaoctasila[3.3.3]propellane	408
13.	Zusammenfassung	410
	Danksagung	414
	Literaturverzeichnis	415

## 1. Einleitung

Silicium-Sauerstoffverbindungen gehören zu den wichtigsten Klassen chemischer Verbindungen, angefangen von den  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen (Quarz [1,2], Tridymit [3], Cristobalit [4], Coesit (Hochdruckmodifikation) [5], Stishovit (Hochdruckmodifikation, kantenverknüpfte  $\text{SiO}_6$ -Oktaeder) [6] über die große Vielfalt natürlicher und synthetischer Silicate [7,8] (Insel-silicate, Cyclosilicate, Metasilicate, Schichtsilicate, etc., Zeolithe [9,10] und Alumosilicate [11], silicatische Gläser [12]) bis hin zu den ebenfalls technisch wichtigen Organosiloxanen (kettenförmige Diorganylpolysiloxane  $(\text{R}_2\text{SiO})_n$  [13], Silsesquioxane  $(\text{RSiO}_{3/2})_n$ , speziell POSS (polyhedral organic silsesquioxanes), z. B. kubische  $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$  [14-16]).

Wesentlich weniger ist bekannt über Verbindungen des Siliciums mit den schwereren Chalcogenen S, Se, Te. Im Unterschied zum Sauerstoff, der in der Sequenz Si–O–Si aufgrund des partiellen Doppelbindungsanteils zu Bindungswinkeln tendiert, die wesentlich größer sind als der Tetraederwinkel von  $109.5^\circ$  – z. B.  $\alpha$ -Quarz ( $\angle\text{Si–O–Si}$ :  $144^\circ$ ) bis hin zur gestreckten Anordnung Si–O–Si ( $180^\circ$ ) im  $\beta$ -Tridymit neigen die schwereren Chalcogene zu kleineren Bindungswinkeln aufgrund der geringeren Neigung zur Hybridisierung, wodurch die Bindungorbitale stärkeren p-Anteil erhalten (idealer Winkel zwischen zwei p-Orbitalen:  $90^\circ$ ), was sich z. B. auch in den Wasserstoffverbindungen ( $\text{H}_2\text{O}$ :  $\angle\text{HOH}$ :  $104.5^\circ$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ :  $\angle\text{HSH}$ :  $92^\circ$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ :  $\angle\text{HSeH}$ :  $91^\circ$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$ :  $\angle\text{HTeH}$ :  $89^\circ$  [17]) oder auch in den Strukturen der binären Verbindungen  $\text{SiS}_2$  und  $\text{SiSe}_2$  widerspiegelt, die ähnlich wie das sogenannte faserige W-SiO<sub>2</sub> [18] (dargestellt durch Oxidation von polymerem SiO) aus unendlichen Ketten von kantenverknüpften  $\text{SiE}_4$ -Tetraedern bestehen, also  $\text{Si}_2\text{E}_2$ -Vierringe ausbilden [19].

Dieser Trend zu kleineren Bindungswinkeln findet sich analog auch beim Vergleich von Stickstoff- und Phosphorverbindungen wie  $\text{NH}_3$  ( $\angle\text{HNN}$ :  $106.6^\circ$ ) und  $\text{PH}_3$  ( $\angle\text{HPH}$ :  $93.8^\circ$  [17]) oder  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$  (N: trigonal planar,  $\angle\text{SiNSi}$ :  $120^\circ$ ) und  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$  (pyramidal,  $\angle\text{SiPSi}$ :  $105^\circ$  [20]). Diese kleineren Bindungswinkel an den Elementen der 3. und höheren Periode führen erstens generell zu einer verstärkten Neigung, cyclische Verbindungen zu bilden und zweitens in cyclischen Verbindungen zur Ausbildung kleinerer Ringgrößen. So bilden polyedrische Silsesquioxane bevorzugt Octamere  $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$  mit  $\text{Si}_4\text{O}_4$ -Achtringen, und es entstehen daneben auch noch größere Oligomere und Polymere [21,22].

Analoge Silsesquithiane (und selenane) dagegen bilden ausschließlich Tetramere  $\text{R}_4\text{Si}_4\text{E}_6$  [23], bevorzugt mit Adamantanstrukturen, die aus  $\text{Si}_3\text{E}_3$ -Sechsringen aufgebaut sind [24]. Diese Neigung, leicht cyclische und polycyclische Verbindungen zu bilden, nährt schließlich die Hoffnung, dass sich eine Vielzahl neuer Ringe und Ringsysteme aus Silicium (bzw. auch seinen schwereren Homologen Ge, Sn und Pb) und den Chalcogenen Schwefel, Selen und

Tellur aufbauen lassen. Dabei sollen vor allem auch oligomere Siliciumbausteine d. h. Oligosilane mit Si–Si Bindungen oder Carbosilane mit Si–C–Si Einheiten eingesetzt werden, da sich dadurch eine wesentlich größere strukturelle Vielfalt der resultierenden Chalcogenderivate ergibt. In einigen Fällen sind dabei mehrere isomere Produkte denkbar, die sich z. B. durch die in ihnen auftretenden Ringgrößen unterscheiden. Die hier experimentell gefundenen Isomere (bzw. bei Produktgemischen die Anteile der einzelnen Isomere) lassen auf die relative Stabilität verschiedener Ringgrößen bzw. Ringsysteme schließen.

Die experimentellen Ergebnisse sollen anschließend mit den Resultaten von DFT Berechnungen der möglichen Reaktionsprodukte verglichen werden.

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit wird neben der Auslotung der synthetischen Möglichkeiten auch sein, ein Verständnis für die Ursachen der selektiven Bildung bestimmter Ringgrößen bzw. Ringsysteme zu erlangen.

Schließlich können auch Vergleiche zu verwandten Substanzklassen gezogen werden. So sind die adamantanartigen Chalcogenosilicationen  $\text{Si}_4\text{E}_{10}^{4-}$  (E = S, Se) isoelektronisch zu den Phosphorchalcogeniden  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  und  $\text{P}_4\text{Se}_{10}$ . Ein Schwefelatom kann als isolobal zur Einheit  $>\text{PR}$  (z. B. R = Ph) betrachtet werden, was Analogien zwischen Silicium-Schwefel- und entsprechenden Silicium-Phosphor-Verbindungen impliziert.

Neben der Charakterisierung durch Kristallstrukturanalysen ist die NMR-Spektroskopie die empfindlichste und aussagekräftigste analytische Methode, die resultierenden Strukturen zu identifizieren. Von Vorteil ist hierbei, dass außer Schwefel und Germanium alle hier untersuchten Elemente mindestens ein magnetisch aktives Isotop mit einer Kernspinquanzenzahl von  $1/2$  besitzen ( $^{29}\text{Si}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{125}\text{Te}$ ) [25]. Darüber hinaus erlauben die organischen Substituenten noch Untersuchungen mittels  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR Spektroskopie. Neben der Bestimmung der chemischen Verschiebungen wird in dieser Arbeit auch besonderer Wert auf die Analyse der Satelliten, hervorgerufen durch J-Kopplungen zwischen den Elementen der 14. und der 16. Gruppe, gelegt, da letztlich nur diese Kopplungssatelliten einen direkten Beweis für die Konnektivitäten innerhalb der Cyclen und Polycyclen liefern können. Aber auch die chemischen Verschiebungen verdienen besondere Beachtung, besonders die Auswirkungen der Ausbildung von Cyclen und Polycyclen verschiedener Ringgrößen auf die  $^{29}\text{Si}$  chemische Verschiebung soll näher untersucht werden. Auch hier bieten sich Vergleiche experimentell ermittelter chemischer Verschiebungen mit den Ergebnissen von IGLO oder GIAO Berechnungen an. Diese Berechnungen könnten auch näheren Aufschluss über die Ursachen bestimmter Verschiebungseffekte z. B. aufgrund der Änderung der Ringgröße geben.

Schließlich soll noch darauf hingewiesen werden, dass cyclische und polycyclische Silicium-Schwefelverbindungen, die außerdem auch Si–Si Bindungen enthalten, als Modellverbindungen für Struktureinheiten in festem polymerem  $(\text{SiS})_x$  dienen können. SiS bildet sich analog zu SiO als molekulares SiS durch Reaktion von Si mit  $\text{SiS}_2$  bei 850 °C im Vakuum, Abschrecken des Dampfes liefert rotes bis schwarzes glasiges  $(\text{SiS})_x$  bisher unbekannter Struktur.

Organozinn-Chalcogen-Verbindungen sind als CVD-Precursoren zur Abscheidung von SnE interessant, die Halbleitermaterialien mit Bandlücken von 1.2 eV (SnS), 0.9 eV (SnSe) und 0.2 eV (SnTe) [26] darstellen. Erste Untersuchungen mit  $(\text{Ph}_2\text{SnS})_3$  und  $(\text{Ph}_2\text{SnSe})_3$  [27] haben gezeigt, dass diese Verbindungen dafür prinzipiell geeignet sind.

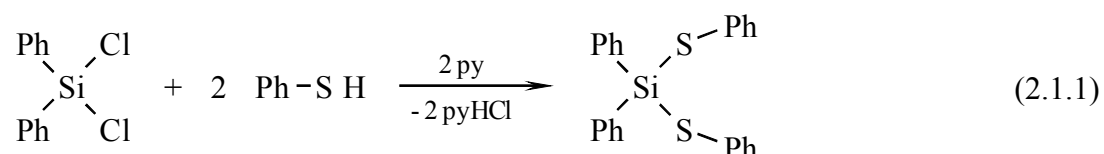
Nach einer Zusammenfassung des bisherigen Standes der Forschung auf dem Gebiet der Chalcogenide der Elemente der 14. Gruppe (Kapitel 2. – 4.) sowie der Synthesewege zum Aufbau funktionalisierter Oligosilane (Kapitel 5.) werden die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse in den Kapiteln 7. – 11. zusammengestellt. Dabei werden im Abschnitt 7. eine große Anzahl an chalcogenobutylsubstituierten Silanen und Oligosilanen beschrieben, die vor allem zur Gewinnung von Vergleichs-NMR-Daten acyclischer Silicium-Chalcogen-Verbindungen von Bedeutung sind. Diese ermöglichen beim Vergleich mit den in 10. und 11. untersuchten cyclischen und polycyclischen Chalcogenverbindungen eine Abschätzung der Auswirkungen des Ringsystems auf die  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebungen, wobei sich im Allgemeinen immer nur Atome mit der gleichen ersten Koordinationssphäre (direkte Nachbaratome) vergleichen lassen.



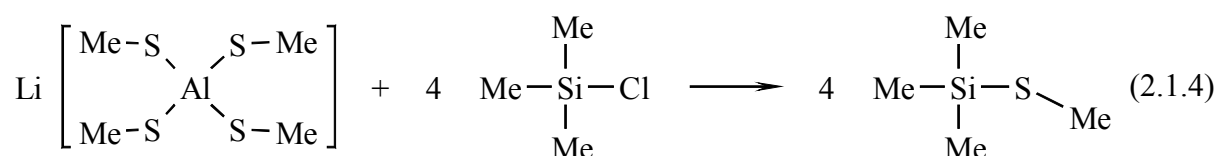
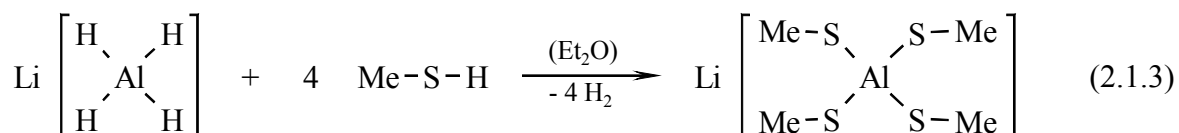
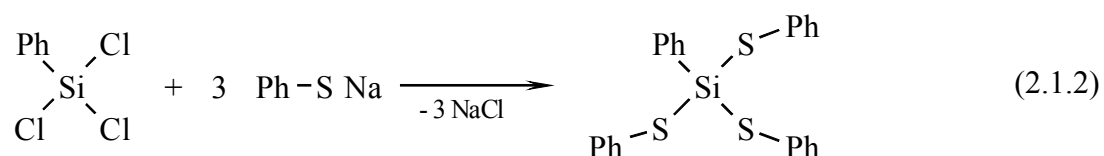
## 2. Silicium-Chalcogen-Verbindungen mit der Sequenz $R_3Si-E-CR'_3$ ( $E = S, Se, Te$ ) sowie analoge Ge- und Sn-Verbindungen

### 2.1. Thiolate

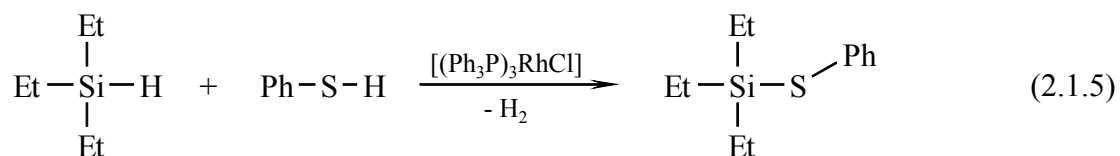
Organomercaptosilane  $R_nSi(SR')_{4-n}$  sind auf verschiedenen Synthesewegen zugänglich. Ausgehend von Organochlorsilanen oder -stannanen liefert die Reaktion mit einem Thiol in Gegenwart einer LEWIS-Base wie Triethylamin oder Pyridin mercaptosubstituierte Silane [28] bzw. stannane [29].



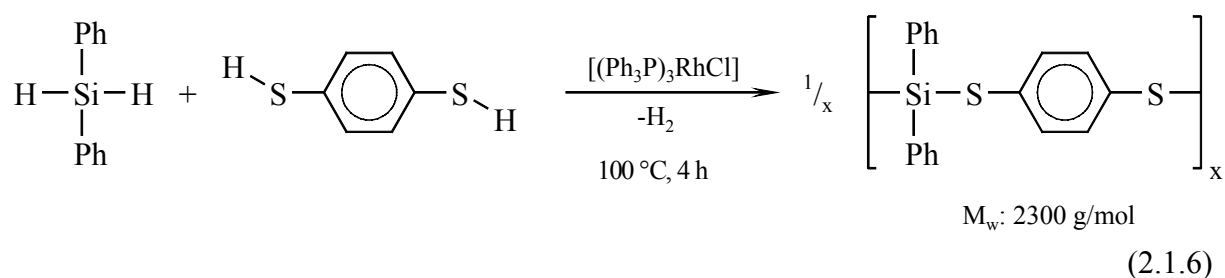
Alternativ kann auch das Mercaptan vorher in sein Lithium- [30], Natrium- [31], Lithium-Aluminium- [32] oder Bleisalz überführt werden [33,34]:



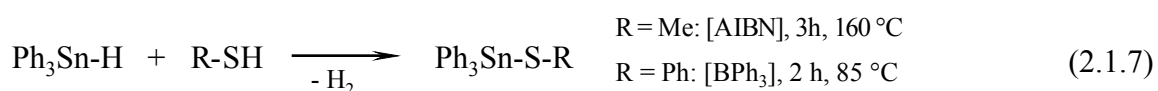
Ausgehend von Organohydrosilanen entstehen mercaptosubstituierte Silane durch Reaktion mit einem Thiol unter katalysierterer  $H_2$ -Eliminierung z. B. in Gegenwart des WILKINSON-Katalysators [35,36,123]:



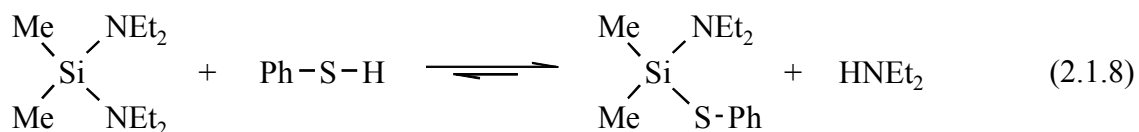
Mit Diarylsilanen und Benzen-1,3-dithiol bzw. Benzen-1,4-dithiol wurden auf diesem Wege auch niedermolekulare Polymere erhalten [36], z. B.:



Für die analoge Bildung von mercaptosubstituierten Stannanen genügt ein Radikalbildner bzw. eine LEWIS-Säure [37]:



Ausgehend von aminosubstituierten Silanen können auch Dialkylaminosubstituenten durch Reaktion mit einem Mercaptan substituiert werden [38]:



Durch ständiges Abdestillieren des flüchtigen HNEt<sub>2</sub> wird das Gleichgewicht auf die rechte Seite verschoben.

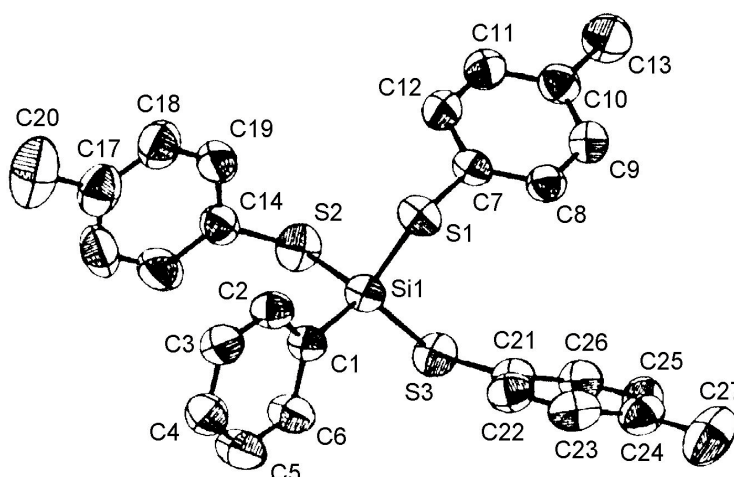


Abb. 2.1.1. Molekülstruktur von  $\text{PhSi}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$  [36]

$\text{Si-C}$ : 1.863 Å,  $\text{Si-S}$ : 2.126 – 2.132 Å,  $\angle \text{Si-S-C}$ : 102.6° (S1), 98.5° (S2), 106.4° (S3).

Die drei recht verschiedenen  $\text{Si-S-C}$  Bindungswinkel zeigen deutlich, dass dieser Winkel am Schwefelatom recht flexibel ist.

In  $\text{Ph}_3\text{SiSPh}$  [39] beträgt der Bindungswinkel am Schwefelatom  $99.5^\circ$  und die Si–S Bindung ist mit  $2.156 \text{ \AA}$  etwas länger als in  $\text{PhSi}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$  (siehe Abb. 2.1.1.).

VAN DEN BERGHE und VAN DER KELEN [40] bestimmten die NMR-Parameter der Verbindungsserien  $\text{Me}_{4-x}\text{Si}(\text{EMe}_z)_x$  ( $E = \text{O}, \text{S}$  mit  $z = 1$  sowie  $E = \text{N}$  mit  $z = 2$ ). Dabei ergibt sich mit steigendem  $x$  (wie auch in anderen Verbindungsreihen des Siliciums, siehe auch 6.3.) ein nichtlinearer Verlauf der  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebung, siehe auch Abb. 2.1.2. und Tabelle 2.1.1.

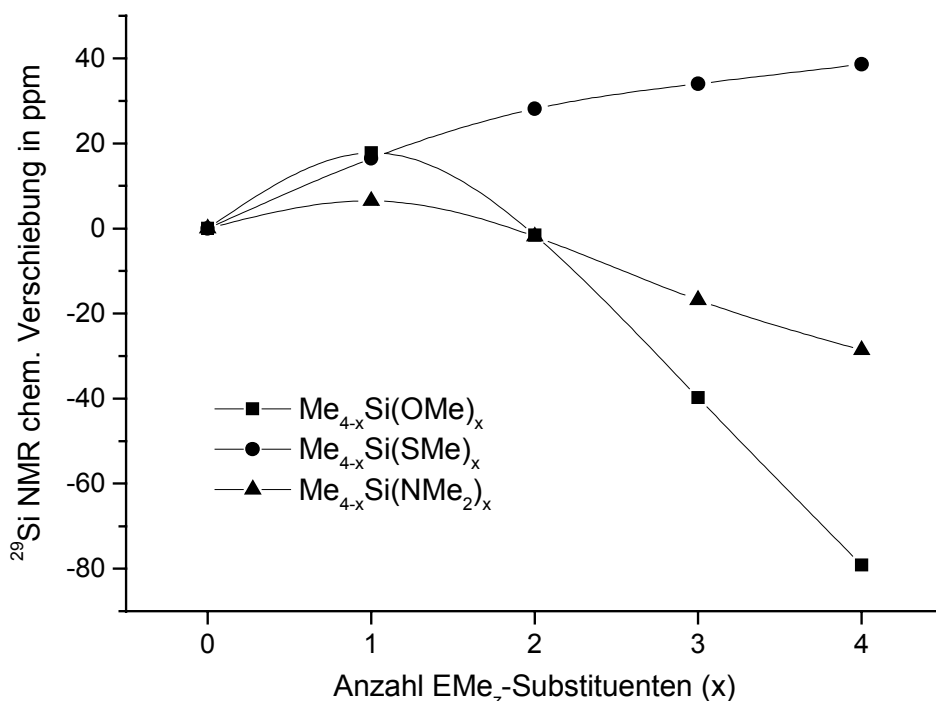


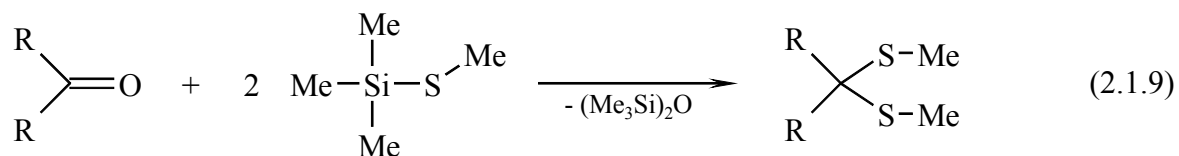
Abb. 2.1.2.  $^{29}\text{Si}$  NMR chemische Verschiebungen in den Verbindungsreihen  $\text{Me}_{4-x}\text{Si}(\text{EMe}_z)_x$  ( $E = \text{O}, \text{S}$  mit  $z = 1$  sowie  $E = \text{N}$  mit  $z = 2$ ).

Tabelle 2.1.1. NMR Daten ( $\delta$  in ppm,  $J$  in Hz) der Verbindungen  $\text{Me}_{4-x}\text{Si}(\text{SMe})_x$  [40]

Verbindung	$\delta$ (Si)	$\delta$ (H) SiMe	$^2J_{\text{SiH}}$	$\delta$ (H) SiSMe	$^3J_{\text{SiH}}$
$\text{Me}_4\text{Si}$	0.00	0.00	6.5	–	–
$\text{Me}_3\text{Si}(\text{SMe})$	16.46	0.18	6.7	1.77	4.2
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{SMe})_2$	28.14	0.35	7.0	1.84	4.8
$\text{MeSi}(\text{SMe})_3$	34.00	0.51	7.3	1.87	5.5
$\text{Si}(\text{SMe})_4$	38.59	–	–	1.94	6.4

Ein analoges Verhalten der  $^{119}\text{Sn}$  NMR chemischen Verschiebung zeigen die entsprechenden Zinnthiolate  $\text{Me}_{4-x}\text{Sn}(\text{SR})_x$  ( $R = \text{Me}, \text{Et}, \text{}^i\text{Pr}, \text{}^t\text{Bu}, \text{Ph}$ ) [29].

Mercaptosubstituierte Silane werden in der organischen Chemie zur Einführung von Mercaptosubstituenten eingesetzt, z. B. [41,42]:



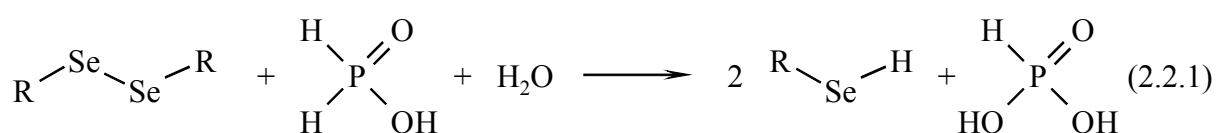
## 2.2. Selen- und Tellurverbindungen

Reaktionen mit Selenreagentien haben in der Organischen Chemie in den vergangenen Jahren einen enormen Aufschwung erlebt [43]. Verschiedene funktionelle Gruppen können selektiv und unter sehr milden Bedingungen in komplexe Moleküle eingeführt werden, wobei hierbei auch eine stereoselektive Synthese mittels Organoselenverbindungen möglich ist [44].

Auf der anderen Seite zeichnet sich die Tellurium-Chemie durch das häufige Auftreten ungewöhnlicher Strukturen aus [45]. Einige aktuellere Beispiele sind das würfelförmige  $\text{Bi}_4\text{Te}_4^{4+}$  Kation in  $[\text{Bi}_4\text{Te}_4][\text{AlCl}_4]_4$  [46], neutrale Hexaorganytellurverbindungen,  $\text{TeR}_6$  mit  $\text{R} = \text{Me}$  [47],  $p\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$  [48,49],  $\text{C}_6\text{H}_5$  [48,49], oder die zu den Diaryltelluriden isomeren Triaryltelluroniumaryltellurolate  $[\text{R}_3\text{Te}]_2[\text{TeR}]_2$  [50].

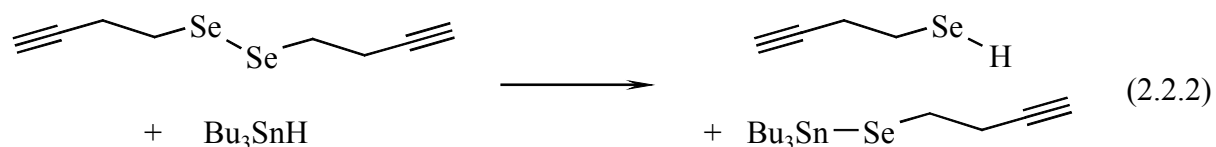
Im Gegensatz zu den Thiolen  $\text{RSH}$  sind entsprechende Selenole  $\text{RSeH}$  oder Tellurole  $\text{RTeH}$  kommerziell nicht erhältlich, was auch auf die geringere Stabilitäten der  $\text{Se-H}$  und vor allem  $\text{Te-H}$  Bindungen zurückzuführen ist. So konnte zwar  $\text{Ph}_3\text{SiTeH}$  bei  $-40^\circ\text{C}$  isoliert und auch röntgenographisch charakterisiert werden, allerdings wurde die Position des am Tellur gebundenen Wasserstoffatoms nicht lokalisiert und damit konnte die  $\text{Te-H}$  Bindungslänge sowie der  $\text{Si-Te-H}$  Winkel nicht bestimmt werden [51]. Noch geringer ist die Stabilität der Wasserstoffverbindungen der Elemente der 6. Periode. So konnte erst kürzlich das erste Beispiel für eine strukturell charakterisierte Verbindung mit einer Element-Wasserstoff Bindung eines Elements der 6. Periode publiziert werden, in der auch die Position des Wasserstoffatoms bestimmt wurde,  $(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{BiH}$  ( $\text{Bi-H}$ :  $1.94 \text{ \AA}$ ,  $\text{IR}$ :  $\nu_{\text{BiH}}$ :  $1759 \text{ cm}^{-1}$ ) [52].)

Selenole  $\text{RSeH}$  erhält man durch nucleophile Substitution von Alkylhalogeniden bzw. -sulfaten mit einer Lösung  $\text{NaSeH}$  oder auch durch Reduktion der Diselenide  $\text{R}_2\text{Se}_2$  mit unterphosphoriger Säure [53]:



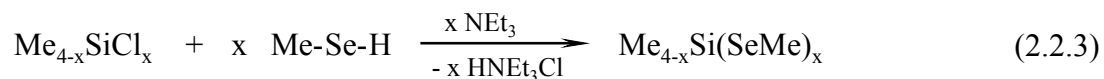
$\text{R} = \text{Et}, i\text{-Pr}, \text{Bu}, \text{Ph}$

bzw. auch mit Tri-*n*-butylstannan, was auch Selenole mit empfindlichen Organylresten (Vinyl, Allyl, Propargyl, 3-Butinyl) zugänglich macht [54,55], z. B.:

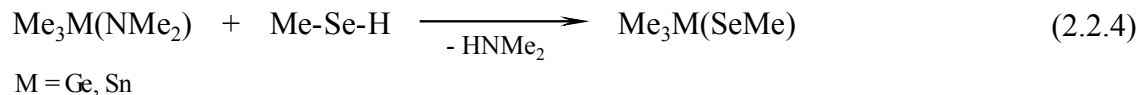


Selenole und vor allem Tellurole bzw. auch deren Anionen werden durch Luftsauerstoff sehr schnell wieder zu Diseleniden  $\text{R}_2\text{Se}_2$  bzw. Ditelluriden  $\text{R}_2\text{Te}_2$  oxidiert [56].

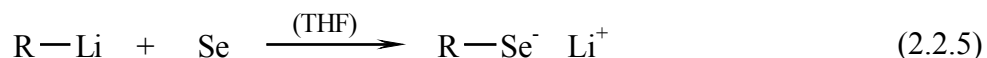
Analog zu Gl. 2.1.1 liefert die Reaktion von Methanselenol mit Methylchlorsilanen entsprechende Methylselenoderivate des Siliciums [57]:



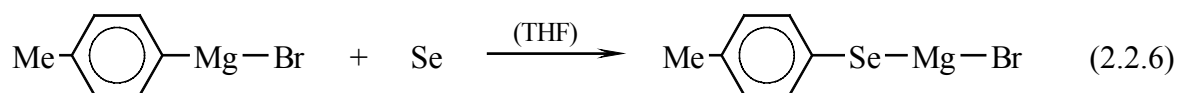
Auch die analogen Derivate des Germaniums und Zinns,  $\text{Me}_{4-x}\text{M(SeMe)}_x$ , wurden beschrieben [58]. In diesen Fällen kann man auch von den entsprechenden Dimethylaminoderivaten ausgehen und diese mit Methanselenol umsetzen [57], z. B.:



Statt mit den Selenolen selbst zu arbeiten, ist es oft günstiger, Alkalimetallsalze derselben zu verwenden. Lithiumselenolate erhält man leicht durch Insertion von Selen in die Kohlenstoff-Lithium-Bindung von Lithiumorganyle (R = Me [57], Bu [59]):



bzw. Magnesiumselenolate ausgehend von GRIGNARD-Verbindungen [60]:



Analog wird auch Tellur in Metall-Kohlenstoff Bindungen eingeschoben [61]. So entsteht aus Ferrocendilithium glatt das Ditellurolat  $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-TeLi})_2$  [62].

Durch Reaktion von BuLi mit Se bzw. Te in Gegenwart von TMEDA konnten kristalline Addukte von BuELi (E = Se, Te) erhalten werden, siehe Abb. 2.2.1.:

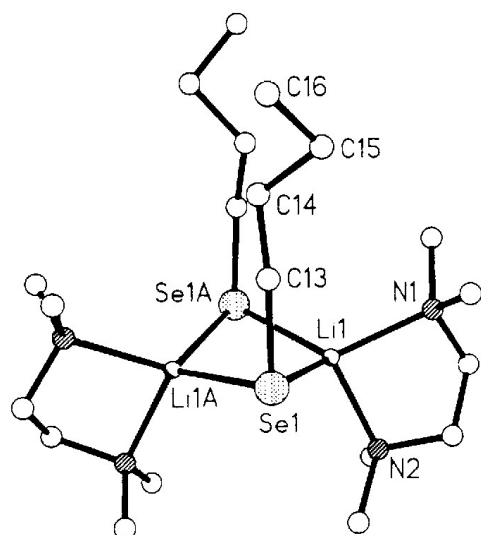


Abb. 2.2.1.

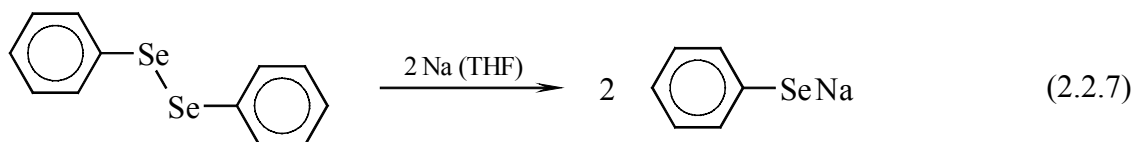
Molekülstruktur von  $[BuSeLi-TMEDA]_2$  [59]

Se-Li: 2.58 Å, Se-C: 1.98 Å,  $\angle C-Se-Li$ : 95.8°

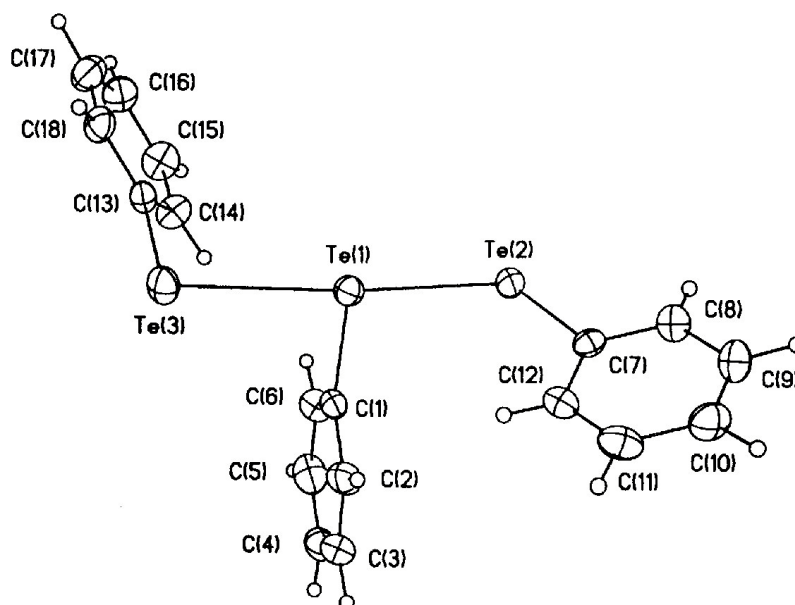
$[BuTeLi-TMEDA]_2$  ist mit der Selenverbindung isotyp,

Te-Li: 2.81 Å, Te-C: 2.23 Å,  $\angle C-Te-Li$ : 95.0°

Eine weitere Möglichkeit, Alkaliselenolate bzw. auch tellurolate zu erhalten, ist die reduktive Spaltung von Diorganodiseleniden oder Diorganoditelluriden mit Natrium in THF [63] oder besser mit  $Li[BEt_3H]$  [64,65]:

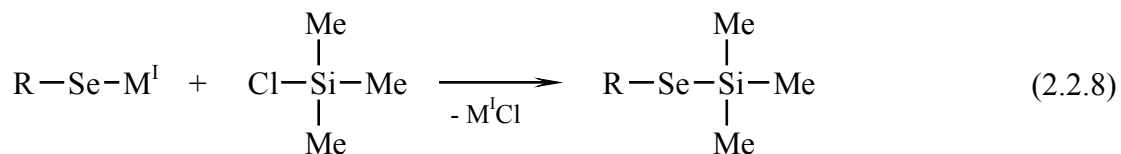


Bei der Reduktion von  $Ph_2Te_2$  mit  $NaBH_4$  konnte kürzlich ein Intermediat,  $Na[(TePh)_3]$ , isoliert werden, formal ein Additionsprodukt von  $NaTePh$  an  $Ph_2Te_2$  [66].

Abb. 2.2.2. Struktur des  $Ph_3Te_3^-$  Ions in  $[Ph_4P][Te_3Ph_3]$  [66]

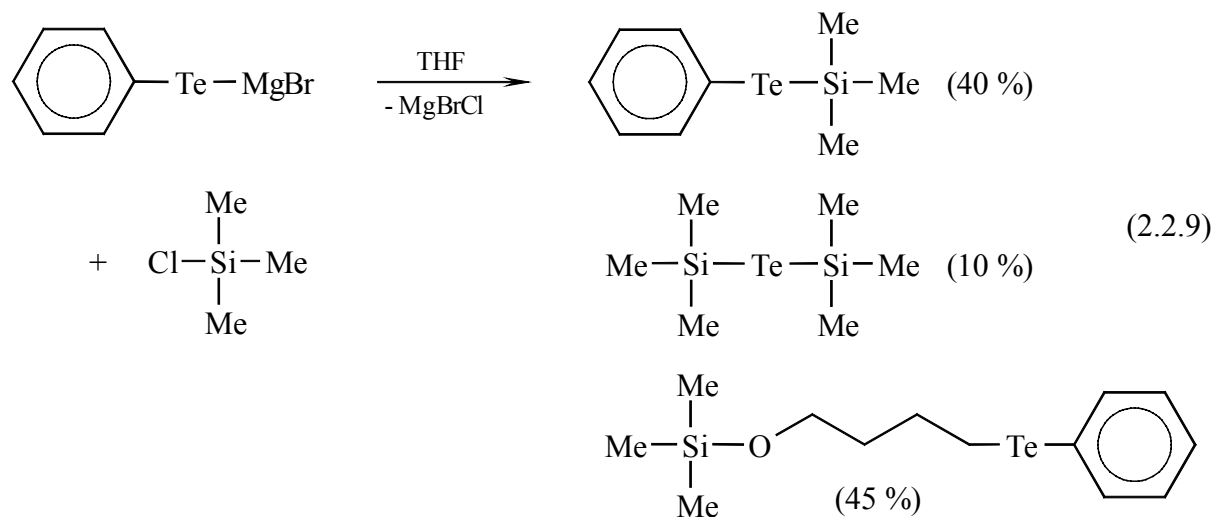
Te1-Te2: 2.948 Å, Te1-Te3: 3.035 Å, Te-C: 2.12-2.13 Å,  $\angle Te-Te-Te$ : 172.84°

Während die Reaktion von Organoselenolaten mit Halogensilanen in recht glatten Reaktionen die entsprechenden Selenoorganylsilane liefert [57,60,63,67-69] (wobei sich die meisten Mitteilungen auf die Darstellung von PhSeSiMe<sub>3</sub> beschränken):

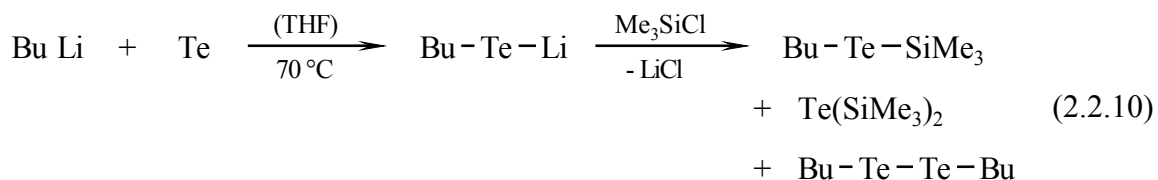


entstehen bei der Reaktion von Organotellurolaten mit Trimethylchlorsilan auch erhebliche Mengen an Nebenprodukten [60,70].

Eine genauere Untersuchung (<sup>29</sup>Si und <sup>125</sup>Te NMR) der Reaktion von Me<sub>3</sub>SiCl mit PhTeMgBr in THF zeigte, dass das gewünschte Phenyltellurotrimethylsilan nur zu etwa 40 % gebildet wird [71]:

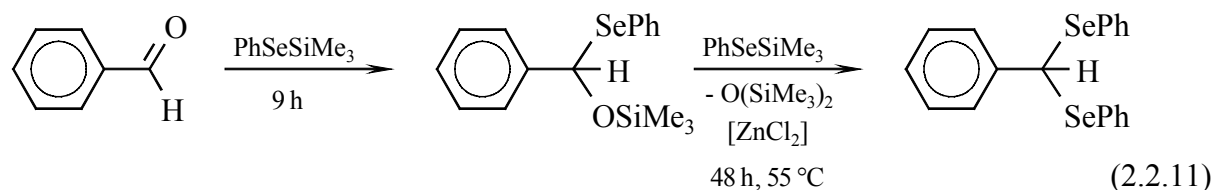


Auch bei der Darstellung von BuTeSiMe<sub>3</sub> aus BuTeLi und Me<sub>3</sub>SiCl in THF ließ sich die Bildung von Nebenprodukten nicht vermeiden [72]:



Schließlich kann in Analogie zu Gl. 2.1.5 auch Phenylselenotrimethylsilan durch katalytische Dehydrokupplung aus Phenylselenol und Trimethylsilan in Gegenwart des WILKINSON-Katalysators dargestellt werden, allerdings nur in mäßigen Ausbeuten (43 – 55 %) neben Diphenyldiselenid [68,73].

Phenylselenotrimethylsilan findet Anwendung in der Organischen Synthese. Es reagiert mit Aldehyden und Ketonen unter Bildung von phenylselenosubstituierter Silylether.  $\alpha,\beta$ -unge-sättigte Aldehyde liefern 1,4-Additionsprodukte. Mit Benzaldehyd konnte auch ein Diseleno-acetal,  $\text{PhCH}(\text{SePh})_2$ , erhalten werden [68]:



$\text{BuTeSiMe}_3$  diene zum Aufbau phosphanstabiler Kupfertelluridcluster, wie z. B.  $\text{Cu}_{11}(\text{TeBu})_9\text{Te}(\text{PPh}_3)_5$  oder  $\text{Cu}_{18}(\text{TeBu})_6\text{Te}_6(\text{PPr}_3)_8$ , wobei  $\text{BuTeSiMe}_3$  sowohl als Quelle für  $\text{BuTe}^-$  als auch  $\text{Te}^{2-}$  (unter Abspaltung der Butylgruppe) diene [72].

Die Salzeliminierungsreaktionen entsprechend Gl. 2.2.8. sind auch auf die Darstellung von Germanium(IV)thiolaten und -selenolaten sowie *Tris*(chalcogenophenyl)germanaten(II) über-tragbar [74]:

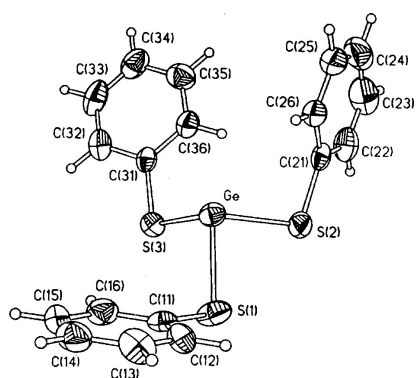
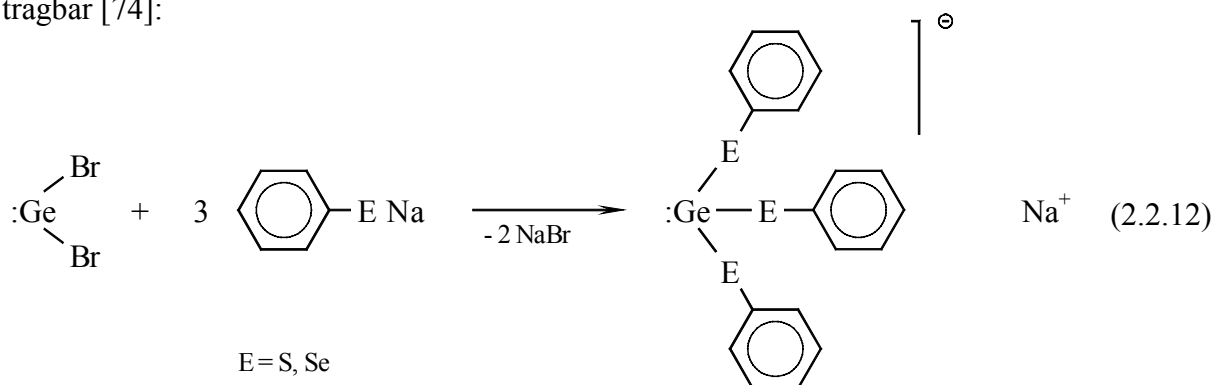


Abb. 2.2.3a. Struktur des Anions von  $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ge}(\text{SPh})_3]$  [74].

$\text{Ge-S1}$ : 2.321 Å,  $\text{Ge-S2}$ : 2.367 Å,  $\text{Ge-S3}$ : 2.375 Å,  $\text{S1-Ge-S2}$ : 87.6°,  $\text{S1-Ge-S3}$ : 92.8°,  $\text{S2-Ge-S3}$ : 102.2°,  $\text{Ge-S1-C11}$ : 99.3°,  $\text{Ge-S2-C21}$ : 102.7°,  $\text{Ge-S3-C31}$ : 104.1°

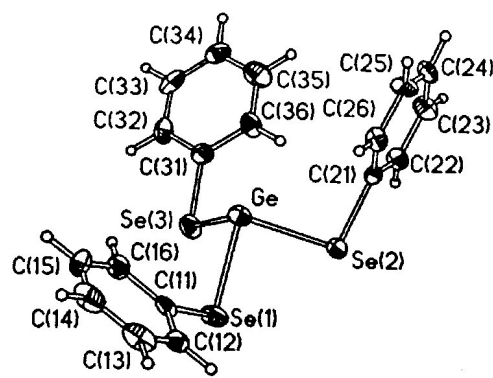


Abb. 2.2.3b. Struktur des Anions von  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ge}(\text{SePh})_3]$  [74].

$\text{Ge-Se1}$ : 2.477 Å,  $\text{Ge-Se2}$ : 2.501 Å,  $\text{Ge-Se3}$ : 2.481 Å,  $\text{Se1-Ge-Se2}$ : 89.3°,  $\text{Se1-Ge-Se3}$ : 89.8°,  $\text{Se2-Ge-Se3}$ : 100.0°,  $\text{Ge-Se1-C11}$ : 100.0°,  $\text{Ge-Se2-C21}$ : 98.3°,  $\text{Ge-Se3-C31}$ : 98.6°



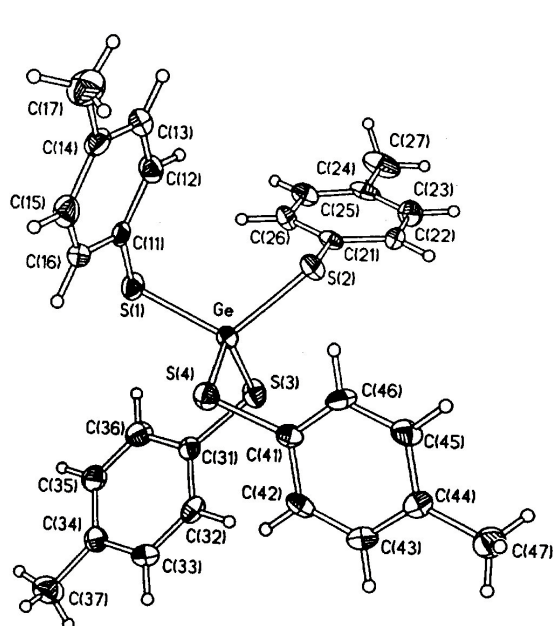


Abb. 2.2.4a. Molekülstruktur von  
 $\text{Ge}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{Me})_4$  [74].

$\text{Ge-S}$ : 2.21-2.22 Å,  $\text{S-Ge-S}$ : 105.0-117.4°,  
 $\text{Ge-S1-C11}$ : 99.3°,  $\text{Ge-S2-C21}$ : 103.2°,  
 $\text{Ge-S3-C31}$ : 101.6°,  $\text{Ge-S4-C41}$ : 103.7°

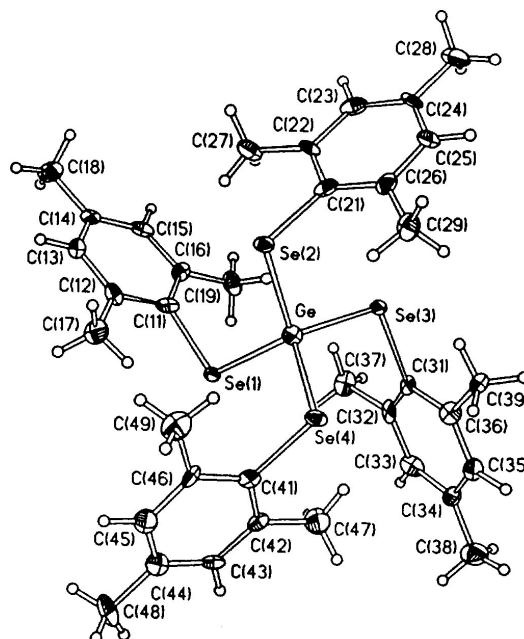


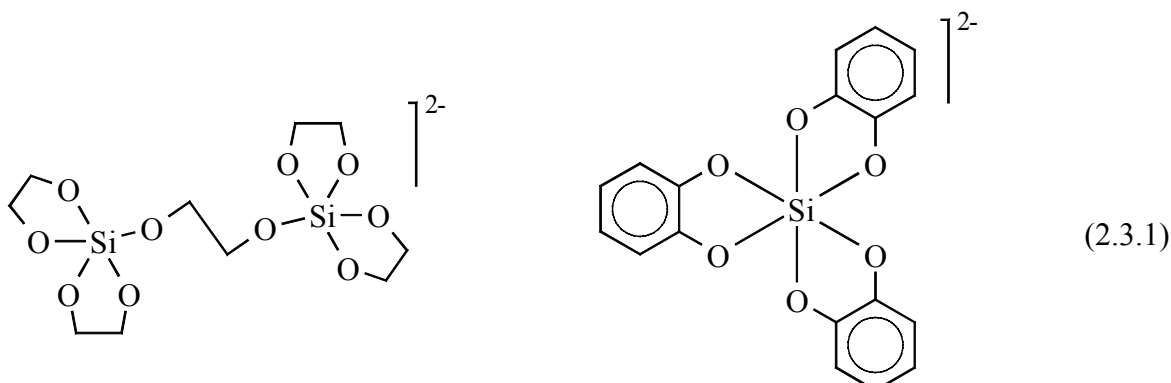
Abb. 2.2.4b. Molekülstruktur von  
 $\text{Ge}(\text{SeMes})_4$  [74]

$\text{Ge-Se}$ : 2.37-2.39 Å,  $\text{Se-Ge-Se}$ : 103.6-115.4°,  
 $\text{Ge-Se1-C11}$ : 102.8°,  $\text{Ge-Se2-C21}$ : 100.2°,  
 $\text{Ge-Se3-C31}$ : 99.4°,  $\text{Ge-Se4-C41}$ : 101.8°

Auffallend sind die deutlich längeren Ge–S bzw. Ge–Se Bindungen in den Ge(II)-chalcogenolaten im Vergleich zu den Ge(IV)-Derivaten in Abb. 2.2.4a–b. Aufgrund des n-Elektronenpaares am Ge(II) findet man für  $\text{Ge}(\text{ER})_3^-$  eine verzerrt pyramidale Anordnung der drei Chalcogenatome um das Germanium. In den Ge(IV)chalcogenolaten weisen die E–Ge–E Winkel eine relativ große Streuung auf, vermutlich aufgrund von Wechselwirkungen der vier recht sperrigen Arylgruppen.

### 2.3. 1,2-Dithiolate

1,2-Dithiole sind, ähnlich wie Ethylenglykol oder Brenzcatechin ( $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ ), potentiell zur Chelatbildung in der Lage. So ist bekannt, dass sich  $\text{SiO}_2$  in alkalischen Lösungen von Ethylenglykol oder Brenzcatechin unter Bildung hyperkoordinierter Silicate löst [75-77]:



Dagegen ist es schwierig, die entsprechenden tetravalenten Spiroverbindungen zu erhalten. Für das Brenzcatechinderivat wurde aufgrund von Röntgenuntersuchungen ursprünglich eine quadratisch planare  $\text{SiO}_4$ -Koordination postuliert [78], die zu stets wiederkehrenden Diskussionen geführt hat [79,80]. Schließlich zeigte sich, dass  $[\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{O})_2]_2\text{Si}$  eine polymere Struktur aufweist [81]:

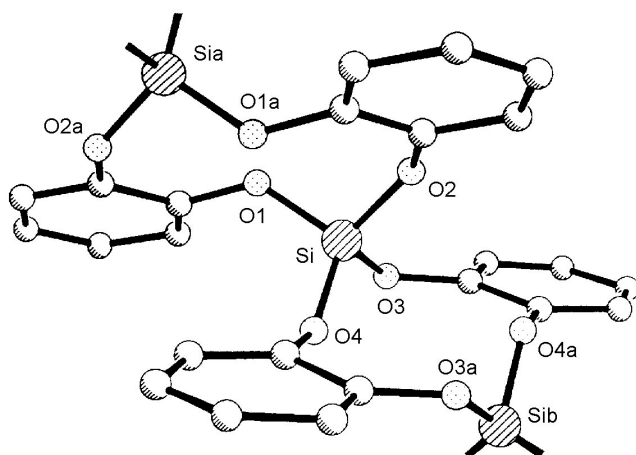


Abb. 2.3.1a. Ausschnitt aus der Struktur von  $\{[\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{O})_2]_2\text{Si}\}_x$  [81],  $\text{Si-O}$ : 1.602 – 1.608 Å,  $\text{Si-O-C}$ : 131.4 – 135.6°,  $\text{O-Si-O}$ : 104.7 – 116.0°

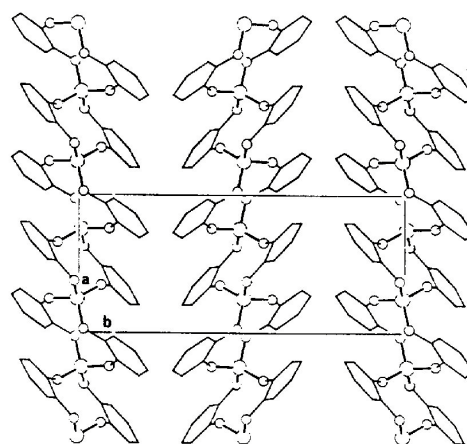
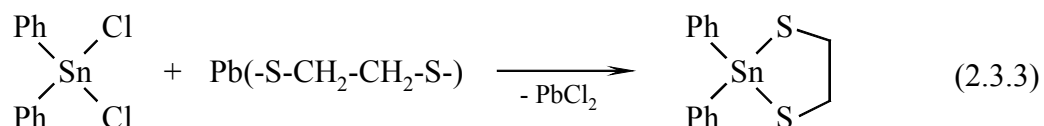
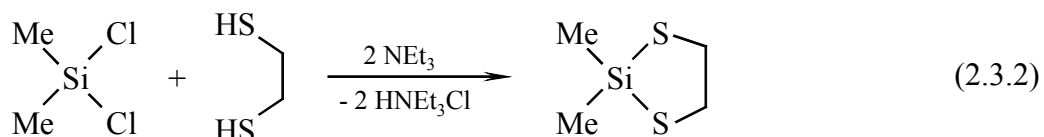


Abb. 2.3.1b. Blick auf die Elementarzelle von  $\{[\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{O})_2]_2\text{Si}\}_x$  entlang [001]

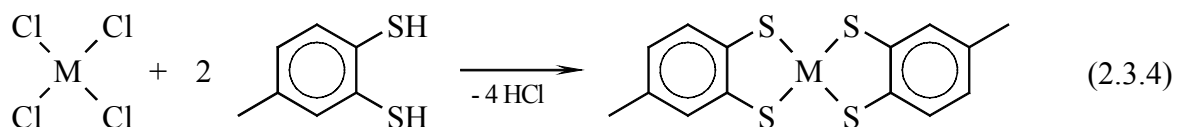
Entsprechende 1,2-Dithiolatderivate des Siliciums und seiner höheren Homologen Germanium und Zinn entstehen dagegen glatt durch Reaktion eines Halogensilans mit einem 1,2-Dithiol in Gegenwart einer Base [82] oder durch Umsetzung mit einem Blei(II)dithiolat [83,84]:



Als Ausgangsmaterialien können neben den Halogensilanen auch Aminosilane bzw. Silazane dienen, deren Reaktion mit Dithiolen ebenfalls zu Dithiolatderivaten des Siliciums führt [85]. Durch Umsetzung der Tetrahalogenide (im Falle des Bleis das Tetraacetat) mit Toluol-3,4-dithiol in Gegenwart einer Base entstehen die entsprechenden chiralen Spiroverbindungen, die

Habilitation Uwe Herzog

durch Chromatographie mit aktiviertem d-Quarz in die Enantiomeren getrennt werden konnten [86]:



Die Kristallstrukturanalyse des *Spiro-bis*(ethyldithia)silans  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2)_2\text{Si}$  [87], dargestellt aus dem Dinatriumsalz des Ethan-1,2-dithiols und  $\text{SiCl}_4$  in THF /  $\text{C}_6\text{H}_6$ , liefert als bemerkenswertesten strukturellen Parameter einen deutlich abgeflachten  $\text{SiS}_4$ -Tetraeder. Dies äußert sich in einem Spirowinkel (Winkel zwischen den beiden Ebenen  $\text{S}_2\text{Si}$  der beiden Fünfringe) von nur  $74.4^\circ$ . Darüber hinaus zeigt die Spiroverbindung auch eine recht extreme Tieffeldverschiebung in der  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektroskopie von  $+57.5$  ppm (in  $\text{CDCl}_3$ ).

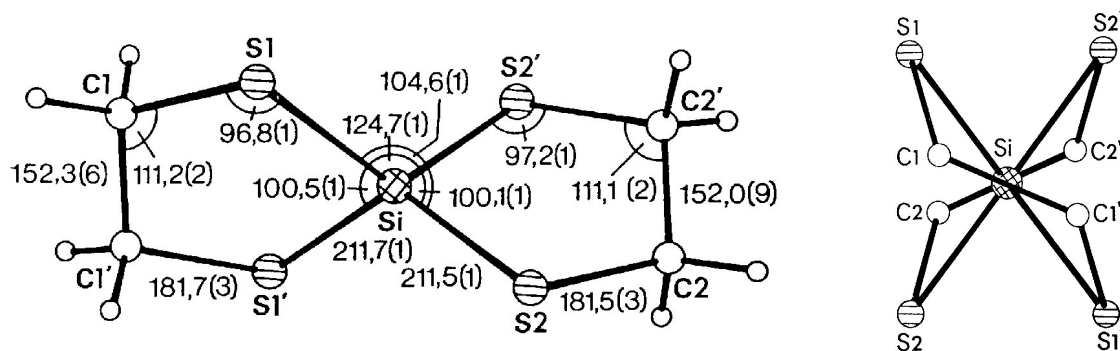
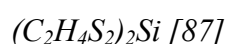


Abb. 2.3.2. Molekülstruktur von *Spiro-bis*(ethyldithia)silan,

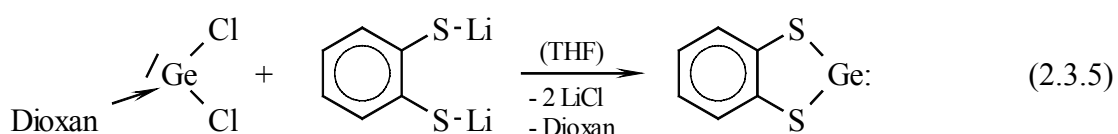


Bindungslängen in pm und Bindungswinkel ( $^\circ$ )

Der Blick von der Seite zeigt deutlich die Abflachung der  $\text{SiS}_4$ -Einheit.

EHT-Berechnungen an  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2)_2\text{Si}$  und  $\text{Si}(\text{SH})_4$  konnten zeigen, dass eine Veränderung des Spirowinkel nur mit einer geringen Änderung der Gesamtenergie verbunden ist, allerdings konnte der in der Struktur von  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2)_2\text{Si}$  beobachtete Spirowinkel mit diesen Berechnungen nicht bestätigt werden, es ergaben sich zwei Minima mit Spirowinkeln von  $90^\circ$  ( $\text{S}_4$ -Symmetrie) und  $87^\circ$  ( $\text{D}_2$ -Symmetrie) [88].

Bei der Reaktion von  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$  mit dilithiierten Benzen-1,2-dithiolen entstehen glatt die entsprechenden schwefelhaltigen Germylene (1,3-Dithia-2-germa(II)indane) [89]:



Beim Erhitzen disproportionieren diese Germanium(II)-Spezies teilweise unter Bildung von Ge(IV)-Spiroverbindungen, 2,2'-*Spiro-bis*(2-germaindan) konnte auch strukturell charakterisiert werden, Abb. 2.3.3. Auch hier tritt eine leichte Abflachung des GeS<sub>4</sub>-Tetraeders (Spirowinkel: 83°) auf, wenn auch dies von den Autoren nicht erwähnt wird [89].

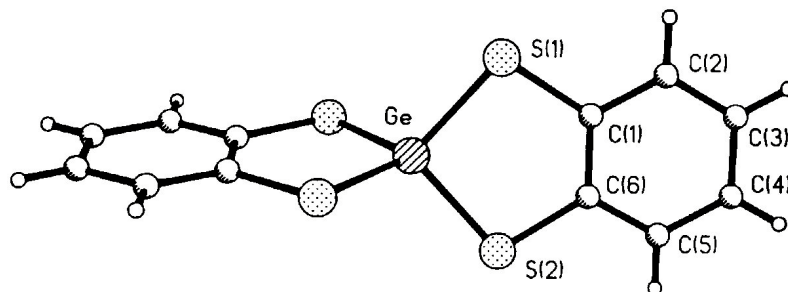
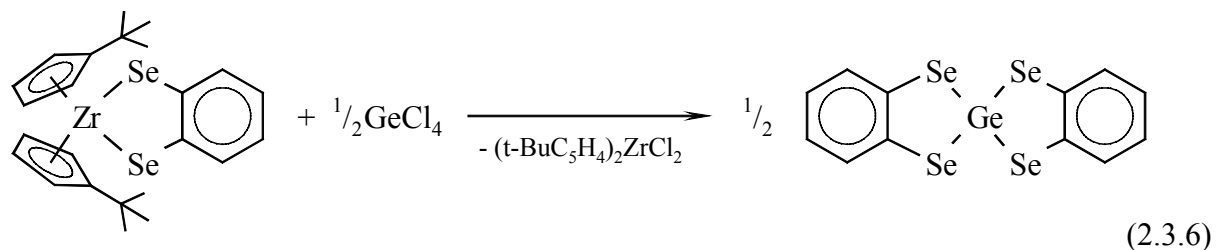


Abb. 2.3.3. Molekülstruktur von *spiro*-(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ge [89]

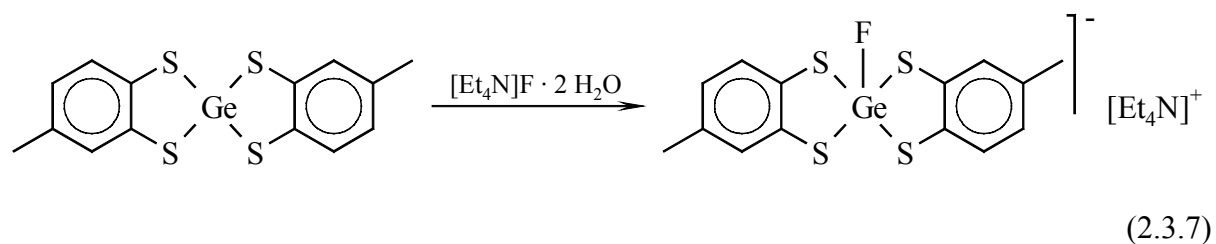
*C*2/*c* (*Z* = 4); Ge-S1: 2.199 Å, Ge-S2: 2.195 Å, S1-Ge-S2: 98.5°, S1-Ge-S1a: 111.8°, S2-Ge-S1a: 119.0°, S2-Ge-S2a: 11.3°, Ge-S1-C1: 97.6°, Ge-S2-C6: 97.9°

Die analoge Selenverbindung konnte durch Umsetzung eines Diselenaphenylen-Zirconocens mit GeCl<sub>4</sub> erhalten werden [90]:



Die Selenverbindung ist mit der Germanium-Schwefelverbindung isotyp (Ge-Se1: 2.323 Å, Ge-Se2: 2.326 Å, Se-Ge-Se: 99.3 – 119.0°, Ge-Se1-C1: 95.9°, Ge-Se2-C2: 95.7°), δ<sub>Se</sub>: 337 ppm [90]. Bei Verwendung von überschüssigem GeCl<sub>4</sub> konnte auch das partielle Substitutionsprodukt Cl<sub>2</sub>Ge(Se<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) detektiert werden. Entsprechend lieferten Diorganodichlorgermane die 2-Germaindane R<sub>2</sub>Ge(Se<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) (R = Me, Et, Pr, Bu, Ph, Me/Ph, Cl/Ph) [90].

Die Germanium- und Zinn-*spiro-bis*(dithiolate) M(S<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> reagieren mit [Et<sub>4</sub>N]F bzw. [Me<sub>4</sub>N]Cl zu hypervalenten *spiro*-Germanaten [91] bzw. *spiro*-Stannaten [92]:



Während die Geometrie der analogen Sauerstoffverbindung  $[(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2\text{GeF}][\text{NEt}_4]$  annähernd einer quadratischen Pyramide mit dem F-Substituenten an der Spitze entspricht, liegt die Geometrie der Schwefelverbindung (Abb. 2.3.4.) näher an einer trigonalen Bipyramide mit S1 und S1' in den axialen Positionen [93].

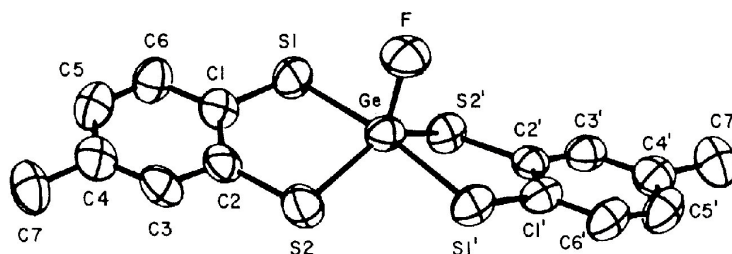


Abb. 2.3.4. Struktur des Anions in  $[\text{MePPh}_3]^+ [(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{S}_2)_2\text{GeF}]^- \cdot \text{MeCN}$  [93]

$\text{Ge-F}$ : 1.780 Å,  $\text{Ge-S1}$ : 2.330 Å,  $\text{Ge-S1'}$ : 2.343 Å,  $\text{Ge-S2}$ : 2.251 Å,  $\text{Ge-S2'}$ : 2.250 Å,  $\text{S1-Ge-S2}$ : 90.2°,  $\text{S1'-Ge-S2'}$ : 89.9°,  $\text{S1-Ge-S1'}$ : 171.1°,  $\text{S2-Ge-S2'}$ : 136.22°,  $\text{Ge-S-C}$ : 100.4 – 102.9°

In der Zinnverbindung  $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{S}_2)_2\text{SnCl}]^-$  findet man dagegen eine Geometrie, die sich eher mit einer quadratischen Pyramide beschreiben lässt [92,94], Abb. 2.3.5. Auf der Basis der Diederwinkelmethode [95] ergibt sich hier eine Abweichung von 77 % von der trigonalen Bipyramide.

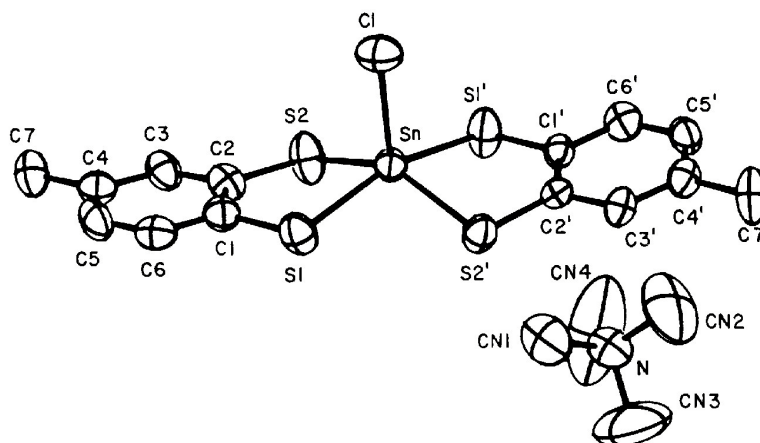


Abb. 2.3.5. Struktur von  $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{S}_2)_2\text{SnCl}]^-$  [94]

$\text{Sn-Cl}$ : 2.413 Å,  $\text{Sn-S1}$ : 2.463 Å,  $\text{Sn-S1'}$ : 2.2.458 Å,  $\text{Sn-S2}$ : 2.437 Å,  $\text{Sn-S2'}$ : 2.447 Å  
 $\text{S1-Sn-S2}$ : 87.9°,  $\text{S1'-Sn-S2'}$ : 88.6°,  $\text{Ge-S-C}$ : 100.3 – 100.9°

Zu entsprechenden *spiro*-Germanaten mit einer Ge–C Bindung gelangt man durch Reaktion von  $\text{RGeCl}_3$  mit  $\text{NaSCH}_2\text{CH}_2\text{SNa}$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ ) [96] bzw. Toluol-3,4-dithiol /  $\text{NEt}_3$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ) [97]:

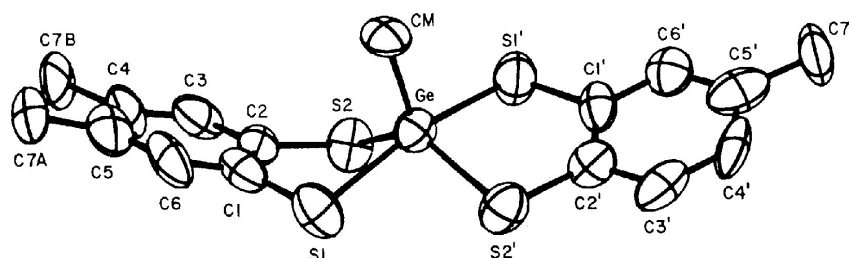
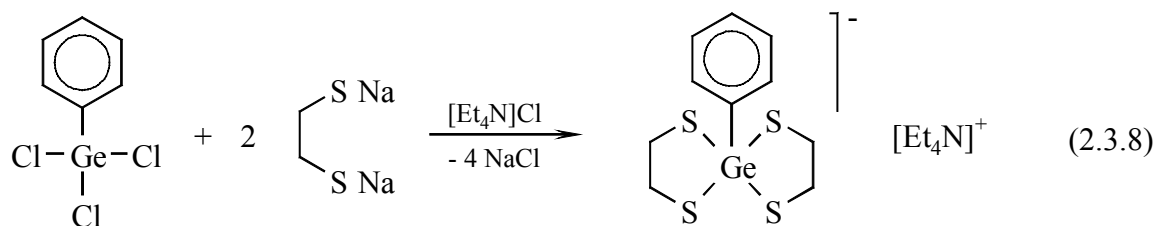


Abb. 2.3.6. Struktur des Anions in  $[\text{Et}_4\text{N}]^+ [(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{S}_2)_2\text{GeMe}]^-$  [97]

$\text{Ge}-\text{C}$  1.97 Å,  $\text{Ge}-\text{S1}$ : 2.413 Å,  $\text{Ge}-\text{S1}'$ : 2.383 Å,  $\text{Ge}-\text{S2}$ : 2.278 Å,  $\text{Ge}-\text{S2}'$ : 2.269 Å,  $\text{S1}-\text{Ge}-\text{S2}$ : 86.3°,  $\text{S1}'-\text{Ge}-\text{S2}'$ : 88.7°,  $\text{S1}-\text{Ge}-\text{S1}'$ : 165.2°,  $\text{S2}-\text{Ge}-\text{S2}'$ : 130.4°,  $\text{Ge}-\text{S}-\text{C}$ : 94.5 – 103.0°

In beiden Strukturen sind die Ge–S Bindungen zu den Schwefelatomen in axialen Positionen (S1 und S1') deutlich länger als die anderen beiden Ge–S Bindungen. (Die mit ' markierten Atome in Abb. 2.3.4. – 2.3.6. sind nicht symmetrieäquivalent zu den Atomen ohne Index.)

Auch hier zeigte sich, dass analoge Verbindungen mit einer  $\text{GeCO}_4$ -Koordination eher eine quadratisch pyramidale Koordination bevorzugen [96,97], während die Schwefelverbindungen am Germanium näherungsweise trigonal bipyramidal koordiniert sind.

Bei der Reaktion von  $\text{GeBr}_2$  mit Dinatriumethan-1,2-dithiolat entsteht ein verbrücktes Ge(II)-dithiolat, das als Tetraphenylphosphoniumsalz kristallisiert werden konnte [74]. Die Germaniumatome sind hier aufgrund des  $n$ -Elektronenpaares pyramidal von drei Schwefelatomen koordiniert, siehe Abb. 2.3.7.

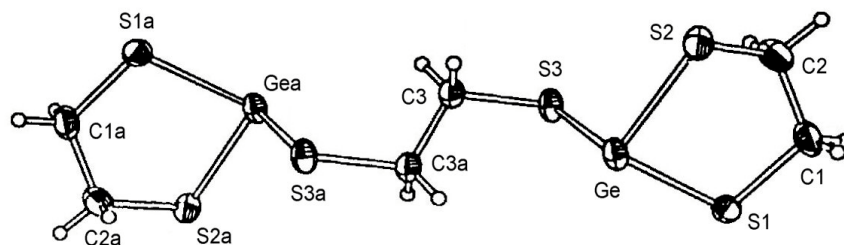
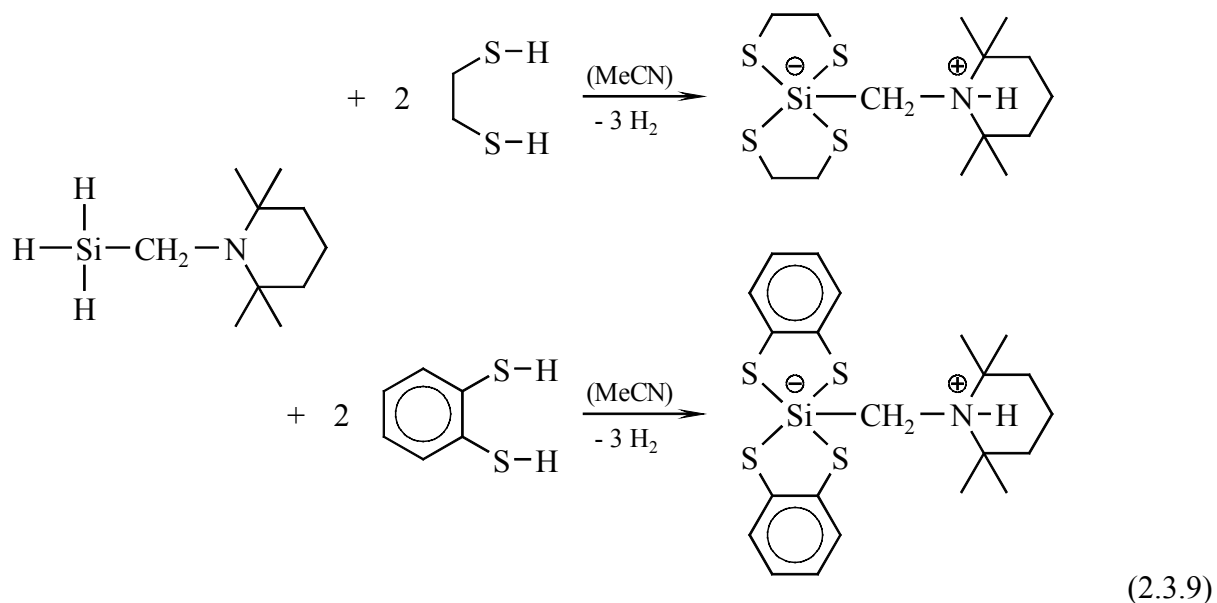


Abb. 2.3.7. Struktur des Anions in  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Ge}_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_3]$  [74]

$\text{Ge}-\text{S1}$ : 2.344 Å,  $\text{Ge}-\text{S2}$ : 2.323 Å,  $\text{Ge}-\text{S3}$ : 2.349 Å,  $\text{S1}-\text{Ge}-\text{S2}$ : 90.1°,  $\text{S1}-\text{Ge}-\text{S3}$ : 97.1°,  $\text{S2}-\text{Ge}-\text{S3}$ : 100.9°,  $\text{Ge}-\text{S1}-\text{C1}$ : 101.0°,  $\text{Ge}-\text{S2}-\text{C2}$ : 99.2°,  $\text{Ge}-\text{S3}-\text{C3}$ : 97.8°

Spirosilicate mit einer  $\text{SiCS}_4$ -Koordination sind in Form zwitterionischer Verbindungen ausgehend von einem aminofunktionalisierten Silan dargestellt worden [98]:



Beide zwitterionische Thiosilicate zeigen eine angenähert trigonal bipyramidale Koordination am Siliciumatom mit zwei Schwefelatomen in den axialen Positionen, Abb. 2.3.8. und 2.3.9. Aufgrund des geringeren Platzangebotes in den axialen Positionen sind die axialen Si-S Bindungen (S1, S3) 6 – 8 % länger als die equatorialen Si-S Bindungen. Die  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebungen der festen Substanzen liegen mit  $-53.0$  ppm (Ethendithiolat) und  $-61.0$  ppm (Benzendithiolat) im üblichen Bereich für pentakoordinierte Siliciumspecies.

Auf ähnlichem Wege sind auch zwitterionige Spirosilicate mit einer  $\text{SiO}_2\text{S}_2\text{C}$ -Koordination dargestellt worden. Auch hier tritt eine trigonal bipyramidale Koordination des Siliciums auf, mit den beiden Sauerstoffsubstituenten in den axialen Positionen [99].

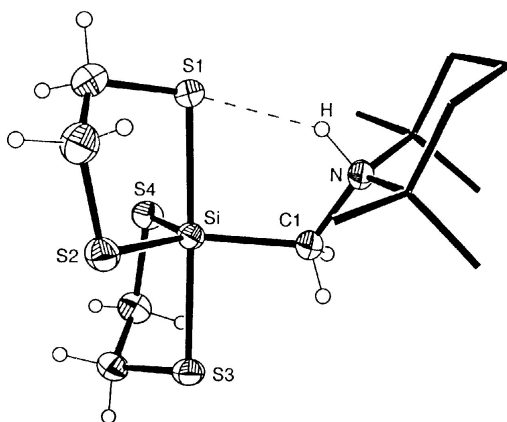


Abb. 2.3.8. Molekülstruktur von [98]  
 $(SCH_2CH_2S)_2SiCH_2NH(CMe_2(CH_2)_3CMe_2)$   
 $Si-S1: 2.337 \text{ \AA}$ ,  $Si-S2: 2.163 \text{ \AA}$ ,  $Si-S3: 2.292 \text{ \AA}$ ,  
 $Si-S4: 2.168 \text{ \AA}$ ,  $Si-C1: 1.939 \text{ \AA}$ ,  $S1-Si-S2:$   
 $91.0^\circ$ ,  $S3-Si-S4: 92.1^\circ$ ,  $S1-Si-S3: 178.5^\circ$ ,  
 $S2-Si-S4: 121.5^\circ$

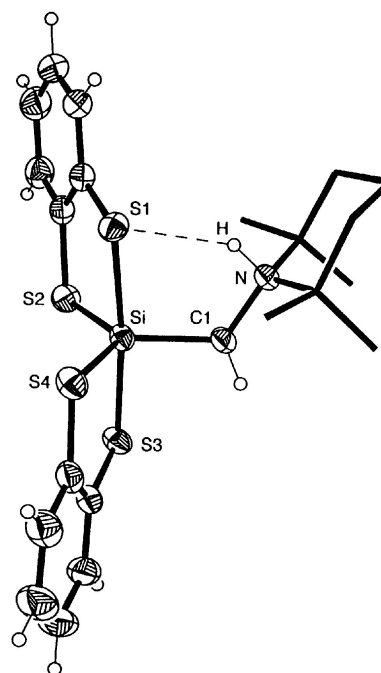
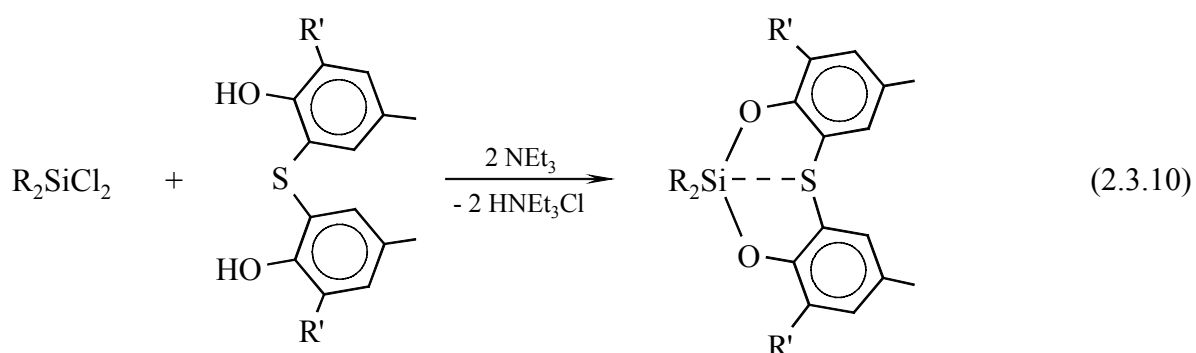


Abb. 2.3.9. Molekülstruktur von [98]  
 $(o-C_6H_4S_2)_2SiCH_2NH(CMe_2(CH_2)_3CMe_2)$   
 $Si-S1: 2.328 \text{ \AA}$ ,  $Si-S2: 2.159 \text{ \AA}$ ,  $Si-S3: 2.287 \text{ \AA}$ ,  
 $Si-S4: 2.159 \text{ \AA}$ ,  $Si-C1: 1.929 \text{ \AA}$ ,  $S1-Si-S2:$   
 $90.8^\circ$ ,  $S3-Si-S4: 92.0^\circ$ ,  $S1-Si-S3: 173.9^\circ$ ,  
 $S2-Si-S4: 124.9^\circ$

Abschließend sollte noch erwähnt werden, dass auch Thioether-Schwefel als Donoratom zur Bildung hypervalenter Siliciumspezies befähigt ist, wie das in achtlgliedrigen Cyclen mit einer Thio-*bis*(*o*-phenylendioxy)-Einheit gezeigt werden konnte [100]:



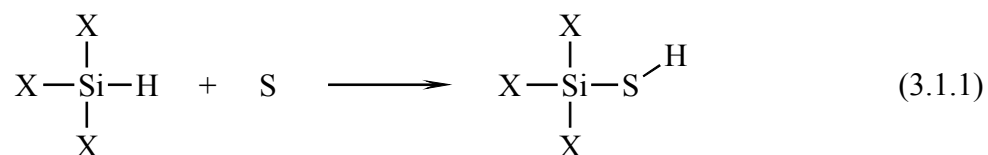
In Abhängigkeit von den Substituenten  $R_2$  (2 Me, cyclo-( $CH_2$ )<sub>4</sub>) und  $R'$  (Me, <sup>t</sup>Bu) treten Si-S Abstände zwischen 2.98 und 3.29 Å auf, die für eine schwache Si-S Wechselwirkung sprechen, zumal der Ersatz des Schwefelatoms gegen eine Methylengruppe zu einem transannularen Si-C Abstand von 3.42 Å führt [100]. Auch in ähnlich aufgebauten Germaniumverbindungen konnten Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen mit Schwefel [101,102] oder auch Selen [103] nachgewiesen werden.



### 3. Silylchalcogenole ( $R_3Si-EH$ ) und Derivate

#### 3.1. Einfache Silanthiole

Trihalogensilanthiole,  $X_3Si-SH$ , entstehen bei der Reaktion von Trihalogensilanen mit elementarem Schwefel<sup>†</sup> bei hohen Temperaturen [104]:



(X = F: 350 °C, X = Cl: 300 °C, X = Br: 250 °C, X = I: 85 °C, jeweils 48 h)

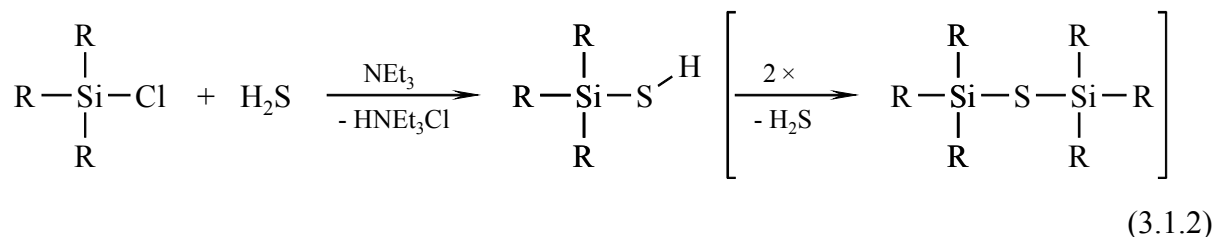
Bei einer analogen Reaktion von Dichlorsilan,  $H_2SiCl_2$ , konnten auch Chlor- und Dichlorsilanthiol,  $ClH_2Si(SH)$  und  $Cl_2HSi(SH)$  spektroskopisch nachgewiesen werden [105]. In Tabelle 3.1.1. sind die NMR-Daten der Halogensilanthiole zusammengefasst.

Tabelle 3.1.1. *NMR Daten (ppm, Hz) der einfachen Silanthiole  $X_3Si(SH)$  ( $X = H, F, Cl, Br, I, Me$ ) [104,105]*

Verbindung	$\delta$ (Si)	$^1J_{SiH}$	$^2J_{SiSH}$	$\delta$ (H)
$H_3Si(SH)$	-54.15	223.6	6.6	-0.19 (SH) 4.25 (SiH)
$F_3Si(SH)$	-64.75	- ( $^1J_{SiF}$ : 274.8)	10.3	0.58
$Cl_3Si(SH)$	-2.42	-	9.8	0.61
$Br_3Si(SH)$	-50.10	-	8.5	0.40
$I_3Si(SH)$	-210.73	-	5.4	
$ClH_2Si(SH)$	-12.30	269.8	7.3	
$Cl_2HSi(SH)$	1.94	332.0	8.5	0.68 (SH) 5.70 (SiH)
$Me_3Si(SH)$	15.78	-	6.9	0.21 (SH) 0.14 ( $CH_3$ )

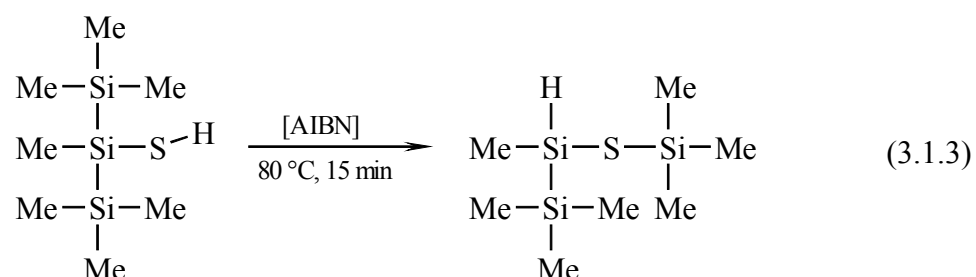
Triorganosilanthiole entstehen durch Reaktion von Triorganochlorsilanen mit  $H_2S$  in Gegenwart einer Hilfsbase [106], wenn es sich um größere organische Reste handelt, andernfalls tritt leicht  $H_2S$ -Abspaltung unter Bildung von Disilthianen ein (siehe Abschnitt 4.1.):

<sup>†</sup> Zur Vereinfachung der Stöchiometrie wird in dieser Arbeit in Reaktionsgleichungen Schwefel immer als S geschrieben, auch wenn es sich um Cyclooctaschwefel,  $S_8$ , handelt.



So liefern auch die Reaktionen von  $(i\text{PrO})_3\text{SiBr}$  (dargestellt aus  $(i\text{PrO})_3\text{SiH}$  und  $\text{AlI}_3$  in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) sowie  $(t\text{BuO})_3\text{SiBr}$  mit  $\text{H}_2\text{S} / \text{NEt}_3$  die entsprechenden Thiole  $(i\text{PrO})_3\text{SiSH}$  [107] und  $(t\text{BuO})_3\text{SiSH}$  [108], von denen eine Reihe von Übergangmetallthiolaten dargestellt und strukturell charakterisiert wurden [109-115].

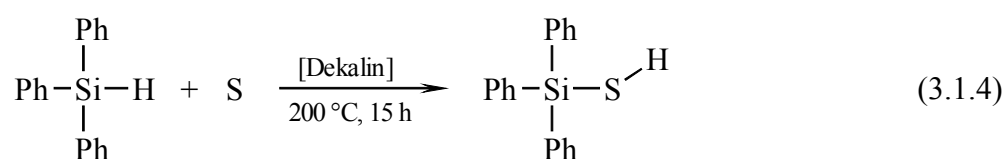
Auf diesem Wege entstehen auch Heptamethyltrisilan-1-thiol und -2-thiol sowie *Tris*(trimethylsilyl)silanthiol durch Reaktion von 1- oder 2-Chlorheptamethyltrisilan [116] bzw. *Tris*(trimethylsilyl)chlorsilan [117] mit  $\text{H}_2\text{S} / \text{Base}$ . Alle drei lagern sich in Gegenwart eines Radikalbildners (AIBN) leicht unter Wanderung einer  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe in ein Disilthian um [117,118], z. B.:



Diese Umlagerung erscheint analog zur KUMADA-Umlagerung von  $\text{Si}_2\text{Me}_6$  in Pentamethyldisilylmethan,  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiHMe}_2$  [119].

So kann Heptamethyltrisilan-2-thiol an Stelle von Trialkylzinnhydriden zur Reduktion organischer Halogenverbindungen eingesetzt werden. Das zunächst gebildete Thiylradikal lagert sich in ein Silylradikal um, das wiederum in der Lage ist, aus einem Alkylhalogenid ein Halogenatom zu abstrahieren [120].

Daneben bilden sich Triarylsilanthiole auch durch Insertion von Schwefel in  $\text{Si}-\text{H}$  Bindungen. Vor allem  $\text{Ph}_3\text{SiSH}$  ist auf diesem Wege dargestellt worden [121-123]:



Sterisch weniger abgeschirmte Triorganosilane ( $\text{Ph}_2\text{MeSiH}$ ,  $\text{PhEt}_2\text{SiH}$ ) liefern daneben auch Disilthiane durch anschließende  $\text{H}_2\text{S}$ -Abspaltung [123].

Silanthiole zeigen im Infrarotspektrum eine charakteristische Absorptionsbande bei  $2570 - 2595 \text{ cm}^{-1}$ . In Lösungen von Donorlösungsmitteln (THF, DMF) wird diese Bande durch schwache H-Brückenbildung um  $40 - 150 \text{ cm}^{-1}$  verschoben. Diese Verschiebungen korrelieren mit den induktiven Effekten der Substituenten am Silicium und damit mit der Acidität der Silanthiole [124-126].

Triphenylsilanthiol reagiert mit N-Halogensuccinimiden unter Bildung von Triphenylsilylhalogensulfanen ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) [127]:

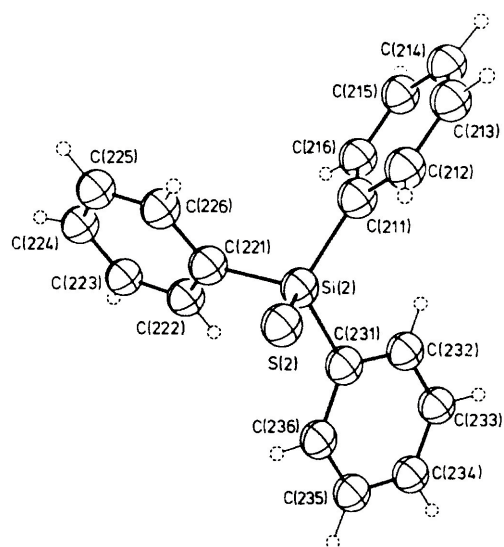
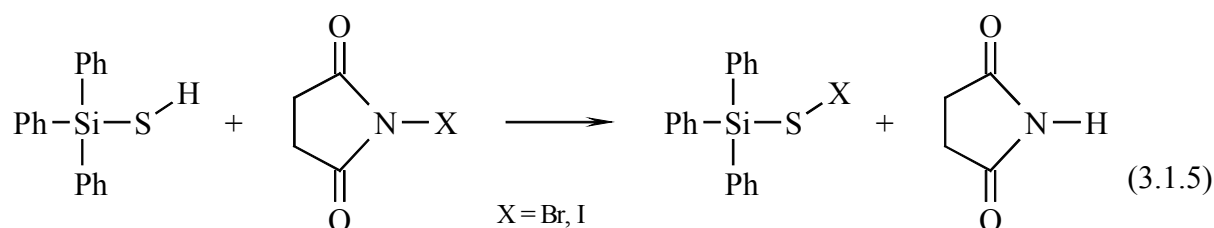


Abb. 3.1.1. Molekülstruktur von  $\text{Ph}_3\text{SH}$  [127]  
(eines der beiden krist. unabhäng. Moleküle)  
 $\text{Si-S}$ : 2.151 und 2.150 Å,  $\text{Si-C}$ : 1.864 – 1.871 Å

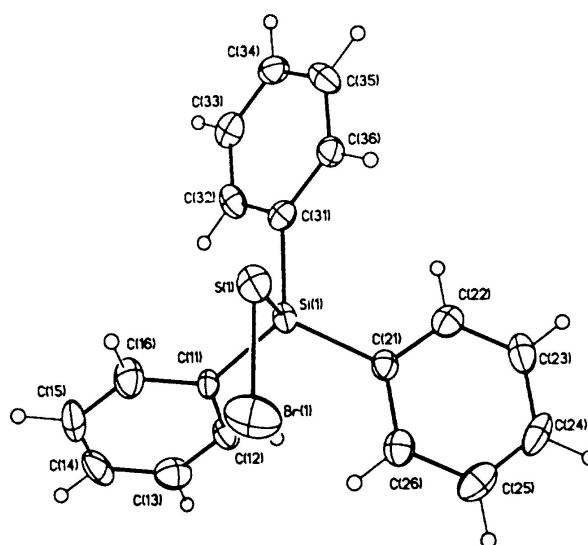
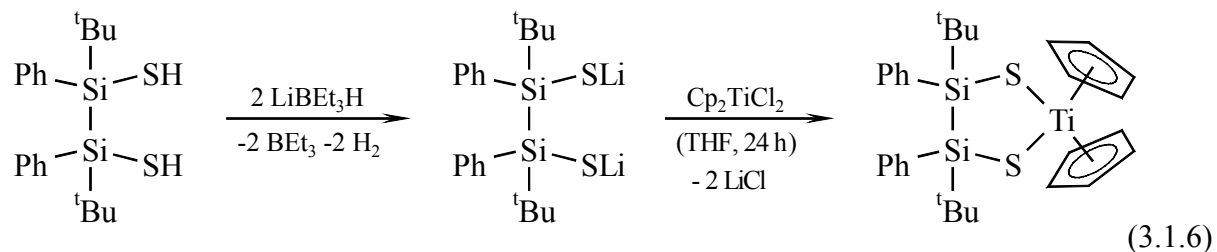


Abb. 3.1.2. Molekülstruktur von  $\text{Ph}_3\text{SiSBr}$  [127]  
 $\text{Si-S}$ : 2.166 Å,  $\text{S-Br}$ : 2.166 Å,  $\text{Si-S-Br}$ : 101.2°  
 $\text{Si-C}$ : 1.844 – 1.857 Å

Durch Reaktion mit Natrium oder Kalium in Benzol entstehen aus Triphenylsilanthiol die entsprechenden Alkalisalze  $\text{Ph}_3\text{SiSM}^{\text{I}}$ . Umsetzung derselben mit  $\text{Ph}_3\text{SiCl}$  liefert das Disilthian  $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{S}$ , Bromalkane reagieren zu Silanthiolaten  $\text{Ph}_3\text{SiSR}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ). Die Oxidation von  $\text{Ph}_3\text{SiSNa}$  mit  $\text{I}_2$  schließlich liefert das Disilyldisulfid  $\text{Ph}_3\text{Si-S-S-SiPh}_3$  [128].

Ausgehend von 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-diphenyldisilan-1,2-ditriflat entsteht durch Reaktion mit  $\text{H}_2\text{S} / \text{NEt}_3$  das entsprechende Disilan-1,2-dithiol, das durch Umkristallisation aus Hexan auch diastereomerenrein gewonnen werden konnte. Nach Lithiierung mit  $\text{LiBEt}_3\text{H}$  liefert die Reaktion mit  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  ein 2,5-Dithia-3,4-disilatitanacyclopentan [129]:



Die Umsetzung mit  $\text{SCL}_2$  ergibt schließlich ein 1,2,3-Trithiadisilacyclopentanderivat, das ebenfalls strukturell charakterisiert werden konnte [129].

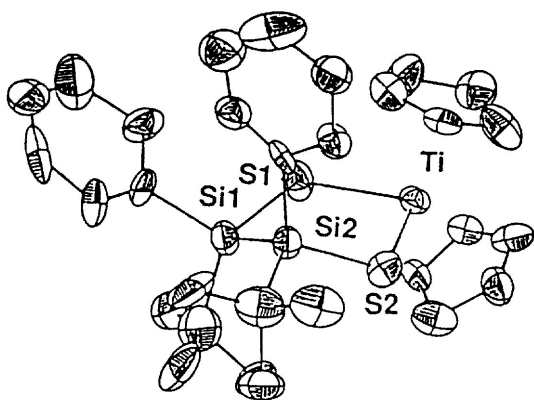


Abb. 3.1.3.

Molekülstruktur von  ${}^t\text{Bu}_2\text{Ph}_2\text{Si}_2(\text{S})_2\text{TiCp}_2$  [129]

$\text{Si1}-\text{Si2}$ : 2.41 Å,  $\text{Si1}-\text{S1}$ : 2.13 Å,  $\text{Si2}-\text{S2}$ : 2.13 Å,  
 $\text{Ti}-\text{S1}$ : 2.47 Å,  $\text{Ti}-\text{S2}$ : 2.39 Å,  $\text{Ti}-\text{S1}-\text{Si1}$ : 113.2°,  
 $\text{Ti}-\text{S2}-\text{Si2}$ : 109.7,  $\text{S1}-\text{Ti}-\text{S2}$ : 93.9°

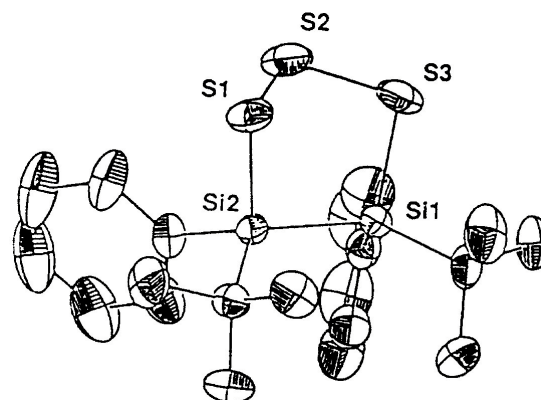


Abb. 3.1.4.

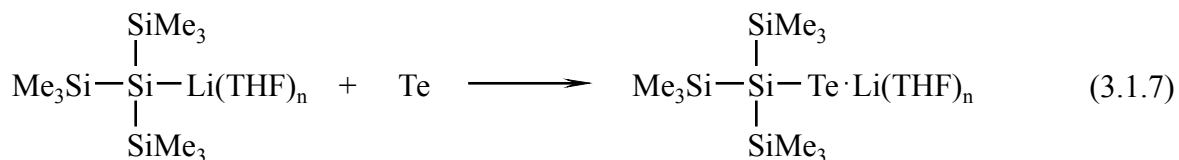
Molekülstruktur von  ${}^t\text{Bu}_2\text{Ph}_2\text{Si}_2\text{S}_3$  [129]

$\text{Si1}-\text{Si2}$ : 2.41 Å,  $\text{Si1}-\text{S3}$ : 2.18,  $\text{Si2}-\text{S1}$ : 2.17 Å,  
 $\text{S1}-\text{S2}$ : 2.06 Å,  $\text{S2}-\text{S3}$ : 2.06 Å,  $\text{Si1}-\text{S3}-\text{S2}$ :  
 97.9°,  $\text{Si2}-\text{S1}-\text{S2}$ : 92.7°,  $\text{S1}-\text{S2}-\text{S3}$ : 103.3°

Auch ein 2,4-Dithia-3-silatitanacyclobutanderivat,  $(\text{MeCp})_2\text{Ti}(\text{S})_2\text{SiMe}_2$ , ist bekannt, es entsteht durch Reaktion von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SLi})_2$  mit  $(\text{MeCp})_2\text{TiCl}_2$  in THF [130].

### 3.2. Hypersilylchalcogenole ( $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiEH}$ ) und Metallderivate

Ähnlich wie Chalcogene (S, Se, Te) in THF-Lösung in die Si-Li Bindung von  $\text{Ph}_3\text{SiLi}$  unter Bildung von Triphenylsilylchalcogenolaten,  $\text{Ph}_3\text{SiELi}$ , insertieren [51], gelingt diese Reaktion auch mit Hypersilyllithium, wobei vor allem die Reaktion mit Tellur intensiv untersucht wurde [131,132]:



Vom so gebildeten Lithiumhypersilyltellurolat existieren Kristallstrukturanalysen der Addukte mit 1 [133] und 2 [134] THF (Abbn. 3.1.5. und 3.1.6.) sowie mit DME [132]. In allen drei Strukturen liegt die Verbindung dimer unter Bildung eines planaren  $\text{Li}_2\text{Te}_2$ -Vierrings vor. Die Donormoleküle (THF, DME) vervollständigen die Koordinationssphäre des Lithiums (DME unter Bildung von  $\text{C}_2\text{O}_2\text{Li}$ -Fünffingen). Dagegen entsteht bei Zugabe von 12-Krone-4 ein Kronenetheraddukt, in dem die Ionen separiert vorliegen,  $[\text{Li}(12\text{-cr-4})_2][\text{TeSi}(\text{SiMe}_3)_3]$  [134], siehe Abb. 3.1.7.

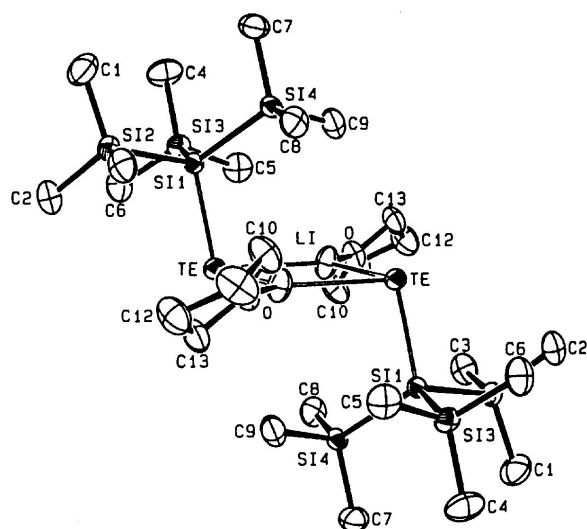
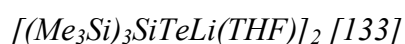


Abb. 3.1.5. Struktur des dimeren



$\text{Li}-\text{Te}$ : 2.738 Å,  $\text{Li}-\text{Te}'$ : 2.747 Å,  
 $\text{Li}-\text{O}$ : 1.882 Å,  $\text{Te}-\text{Si}$ : 2.504 Å,  
 $\text{Li}-\text{Te}-\text{Li}'$ : 70.2°,  $\text{Te}-\text{Li}-\text{Te}'$ : 109.8°

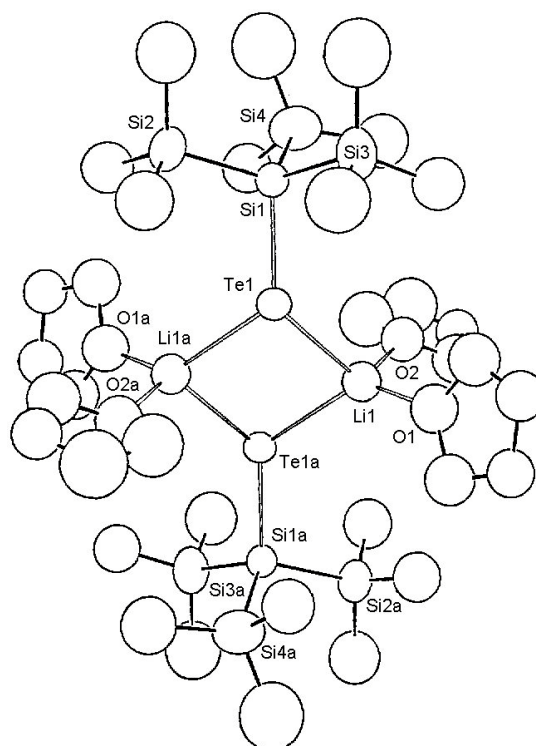
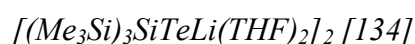


Abb. 3.1.6. Struktur des dimeren



$\text{Li1}-\text{Te1}$ : 2.82 Å,  $\text{Li1}-\text{Te1a}$ : 2.88 Å,  
 $\text{Li1}-\text{O1}$ : 1.90 Å,  $\text{Li1}-\text{O2}$ : 1.99 Å,  $\text{Te1}-\text{Si1}$ : 2.480 Å,  
 $\text{Li1}-\text{Te1}-\text{Li1a}$ : 90.4°,  $\text{Te1}-\text{Li1}-\text{Te1a}$ : 89.6°

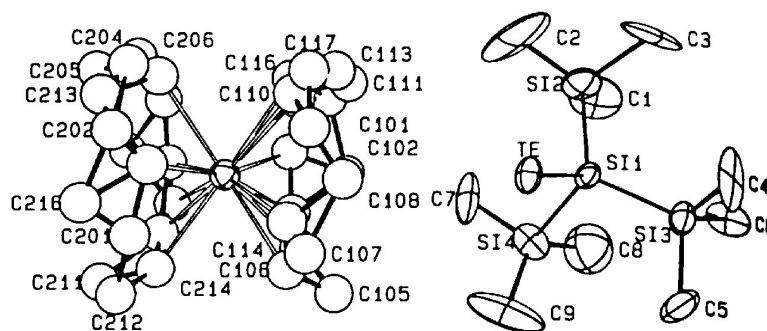
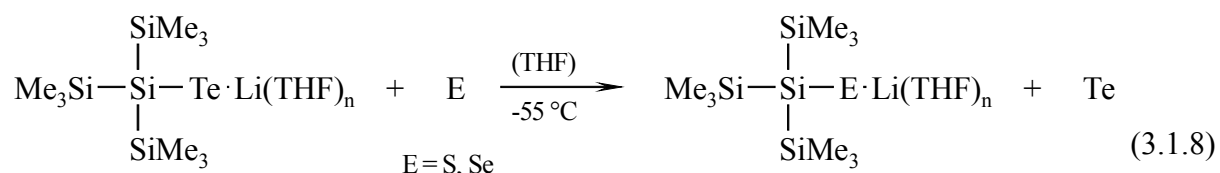


Abb. 3.1.7. Struktur des ionischen  $[Li(12-cr-4)_2][TeSi(SiMe_3)_3]$  [134], Si1-Te: 2.468 Å

Die anderen Lithiumhypersilylchalcogenolate entstehen aus dem Tellurolat durch Metathese-reaktionen:



Protonierung mit Trifluormethansulfonsäure liefert die entsprechenden Chalcogenole, die im Hochvakuum bei ca. 80 °C sublimiert werden können. In Methyl-isobutyl-keton (MIBK) wurden die  $pK_a$ -Werte zu 7.4 ( $\text{HTeSi}(\text{SiMe}_3)_3$ ), 8.3 ( $\text{HSeSi}(\text{SiMe}_3)_3$ ) und 10.7 ( $\text{HSSi}(\text{SiMe}_3)_3$ ) bestimmt [133].

Die Oxidation des Tellurols an Luft oder durch  $\text{CuCl}$  liefert quantitativ das smaragdgrüne, luftstabile Ditellurid  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}-\text{Te}-\text{Te}-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ . Durch Natrium- oder Kaliumamalgam kann dieses wieder gespalten werden unter Bildung von Natrium- oder Kaliumhypersilyltellurolat [134].

He(I)-Photoelektronenspektren der Hypersilylchalcogenole (E = O, S, Se, Te) ergaben vertikale Ionisierungsenergien  $A_1$  im Bereich 7.5 – 8.1 eV (siehe Tab. 3.1.2.). Parallel durchgeführte DFT-Berechnungen zeigten, dass das HOMO  $\pi$ -Symmetrie aufweist und für E = O im Wesentlichen zwischen den Siliciumatomen lokalisiert ist, während es sich bei den schwereren Chalcogenen überwiegend am Chalcogenatom befindet (siehe Abb. 3.1.8.) [135].

Tabelle 3.1.2.

Erste vertikale Ionisierungsenergien ( $I_1$ ) und Orbitalenergien (DFT-Berechnungen) sowie Si-E-H Bindungswinkel der Hypersilylchalcogenole  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiEH}$ ,  $E = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$  [135]

Verbindung	Vertikale 1. IE (eV)	Orbitalenergie HOMO (eV)	Orbitalenergie SOMO (eV)	Bindungswinkel Si-E-H ( $^\circ$ )
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiOH}$	8.14	-6.8	-7.2	124.9
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiSH}$	7.91	-6.5	-7.7	97.1
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiSeH}$	7.79	-6.2	-7.7	93.8
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTeH}$	7.54	-5.9	-7.7	91.0

(SOMO = second occupied MO; zweithöchstes besetztes Orbital)

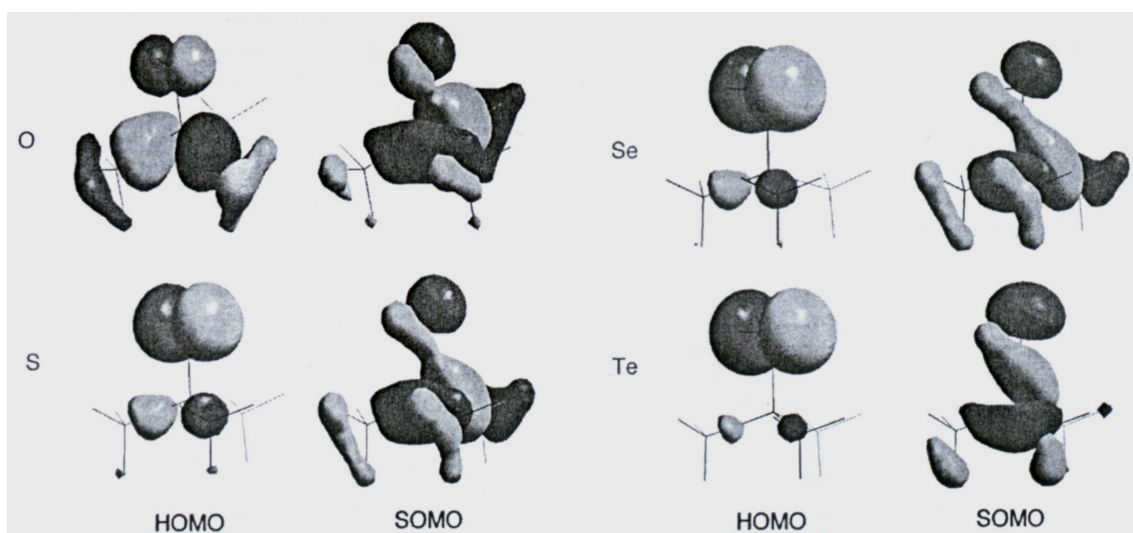


Abb. 3.1.8. Lage der beiden höchsten besetzten Orbitale (HOMO, SOMO) in den Hypersilylchalcogenolen  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiEH}$  ( $E = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) [135].

Ausgehend von Hypersilyltellurol wurden von ARNOLD et al. eine große Palette von Haupt- und Nebengruppenelementhypersilyltellurolaten dargestellt und in vielen Fällen auch strukturell charakterisiert, so mit Mg, Ca, Sr, Ba [136];  $\text{Al}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ga}^{\text{III}}$ ,  $\text{In}^{\text{I}}$ ,  $\text{Tl}^{\text{I}}$  [137];  $\text{Sn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{II}}$  [138];  $\text{Sb}^{\text{III}}$ ,  $\text{Bi}^{\text{III}}$  [137],  $\text{Sm}^{\text{II}}$ ,  $\text{Eu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Yb}^{\text{II}}$  [139];  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Zr}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Hf}^{\text{IV}}$  [140];  $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Cp}_2\text{Zr}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Cp}_2\text{Hf}^{\text{IV}}$  [141];  $\text{V}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  [142];  $\text{Cr}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{I}}$  [143] sowie Zn, Cd, Hg [144]. Teilweise wurden auch die analogen Hypersilylselenolate dargestellt, so z. B. auch von  $\text{In}^{\text{III}}$ ,  $\text{P}^{\text{III}}$  und  $\text{As}^{\text{III}}$  [137]. In den meisten Fällen wurden dazu die entsprechenden Elementhalogenide mit  $(\text{THF})_2\text{LiTeSi}(\text{SiMe}_3)_3$  oder die Element-bis(trimethylsilyl)amide mit dem Hypersilyltellurol umgesetzt, zum Teil in Gegenwart eines Phosphanliganden oder auch TMEDA.

Exemplarisch sind in den Abbildungen 3.1.9 – 3.1.12. einige Strukturen von Hypersilylselenolaten und -tellurolaten wiedergegeben.

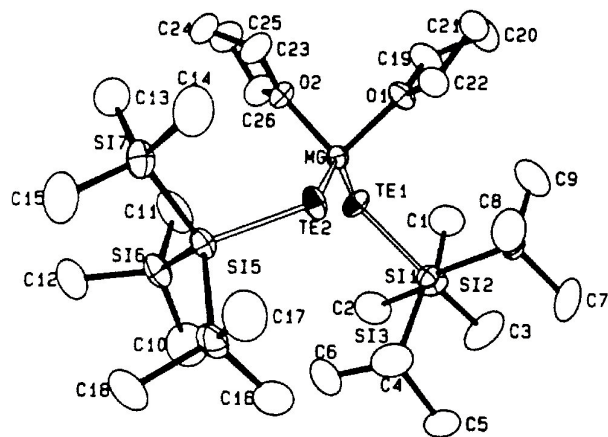
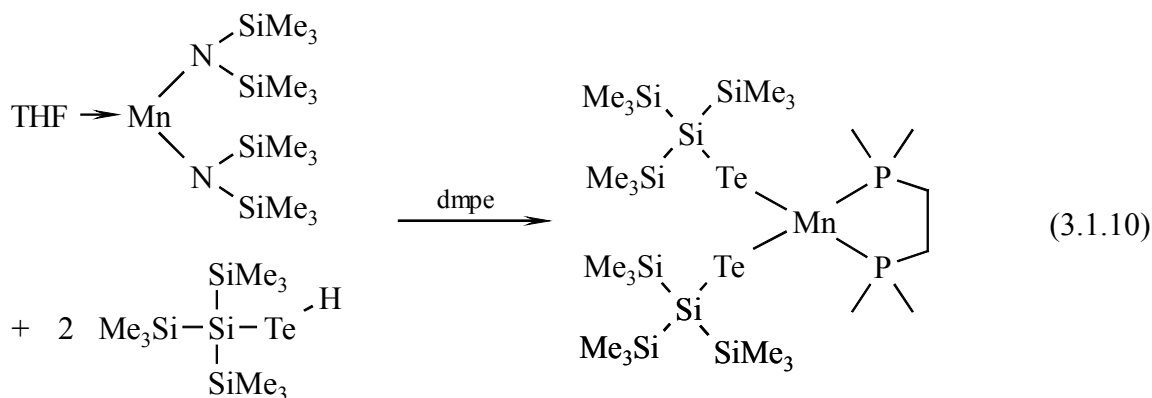
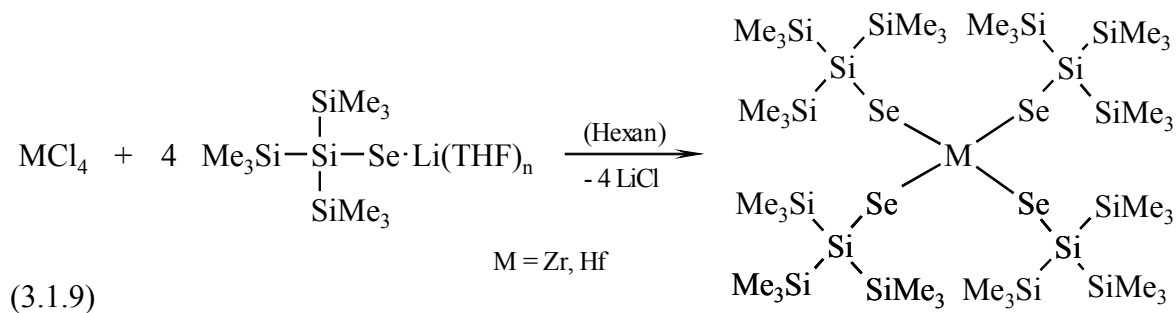


Abb. 3.1.9. Molekülstruktur von  
 $(\text{THF})_2 \cdot \text{Mg}[\text{TeSi}(\text{SiMe}_3)_3]_2$  [136]  
 Mg-Te1: 2.720 Å, Mg-Te2: 2.714 Å,  
 Te1-Mg-Te2: 135.48°, O-Mg-O: 94.8°

Die Mg-Te-Abstände entsprechen annähernd der Summe der Ionenradien von  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Te}^{2-}$ , d. h. die Bindung ist als weitgehend ionisch anzusehen.

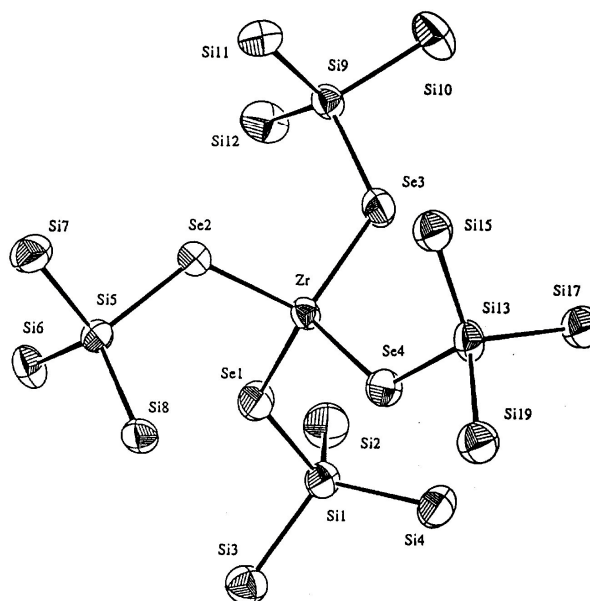


Abb. 3.1.10. Molekülstruktur von  
 $\text{Zr}[\text{SeSi}(\text{SiMe}_3)_3]_4$  [140]  
 (C- und H-Atome sind weggelassen)

Einen analogen Aufbau zeigen auch die Strukturen von  $\text{Hf}[\text{TeSi}(\text{SiMe}_3)_3]_4$  [140],  $\text{V}[\text{TeSi}(\text{SiMe}_3)_3]_4$  und  $\text{Mo}[\text{TeSi}(\text{SiMe}_3)_3]_4$  [142]. Aufgrund der d-Elektronen an  $\text{V}^{\text{IV}}$  und  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  zeigen letztere allerdings einen etwas abgeflachten  $\text{MTe}_4$ -Tetraeder.



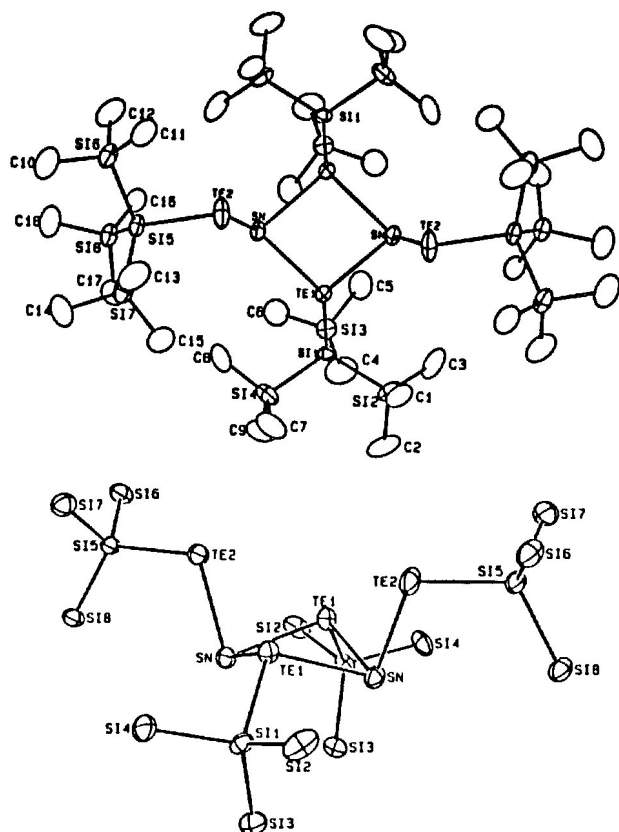


Abb. 3.1.11. Zwei Ansichten der Molekülstruktur des dimeren  $\{Sn[TeSi(SiMe_3)_3]_2\}_2$  [138]

Die Struktur zeigt einen zentralen gewinkelten  $Sn_2Te_2$ -Ring mit zwei verbrückenden und zwei terminalen  $TeSi(SiMe_3)_3$ -Einheiten. Das  $s$ -Elektronenpaar am  $Sn^{II}$  verursacht die pyramidale Koordination durch drei Telluratome.

$Sn-Te1$ : 2.956 Å,  $Sn-Te1'$ : 2.946 Å,  $Sn-Te2$ : 2.800 Å,  $Te1-Si1$ : 2.540 Å,  $Te2-Si5$ : 2.521 Å,  $Te1-Sn-Te1'$ : 78.71°,  $Sn-Te1-Sn'$ : 91.65,  $Sn-Te2-Si5$ : 111.68°

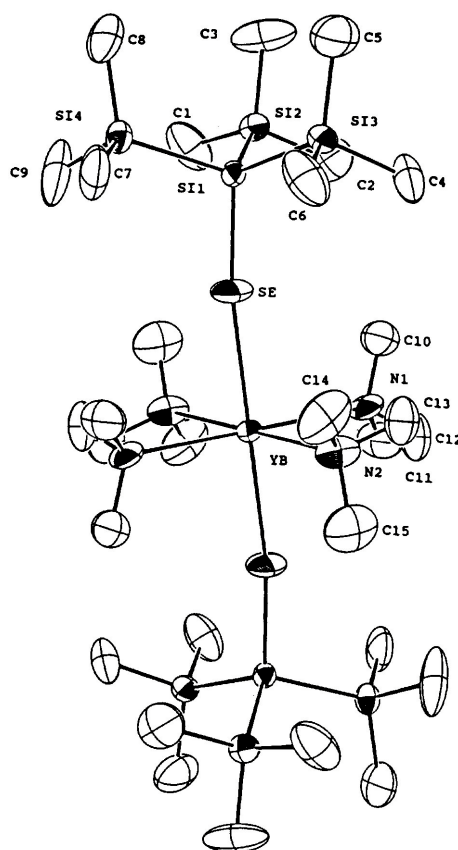


Abb. 3.1.12. Molekülstruktur von  $[TMEDA]_2 \cdot Yb[SeSi(SiMe_3)_3]_2$  [139]

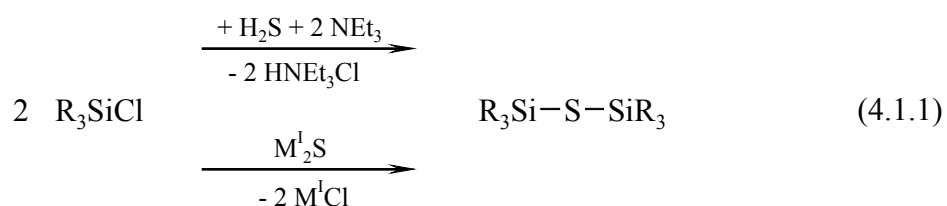
Das Ytterbiumatom sitzt auf einem Inversionszentrum, daraus ergibt sich ein  $Se-Yb-Se$  Winkel von genau 180.0°  
 $Yb-Se$ : 2.870 Å,  $Se-Si1$ : 2.238 Å,  
 $Yb-N1$ : 2.586 Å,  $Yb-N2$ : 2.577 Å,  
 $Yb-Se-Si1$ : 163.7°

Die Pyrolyse (200 – 300 °C) der Hypersilyltellurolate und -selenolate liefert neben  $E[Si(SiMe_3)_3]_2$  die entsprechenden Elementselenide bzw. -telluride als mikrokristalline Pulver (z. B.  $YbSe$ ,  $YbTe$  [139];  $SnTe$ ,  $PbTe$ ,  $PbSe$  [138],  $CdTe$ ,  $HgTe$  [144]), was sie als mögliche *single-source*-Precursoren zur Abscheidung dieser Halbleitermaterialien interessant macht.

## 4. Chalcogenide mit der Sequenz Si–E–Si (E = S, Se, Te) sowie analoge Ge- und Sn-Verbindungen

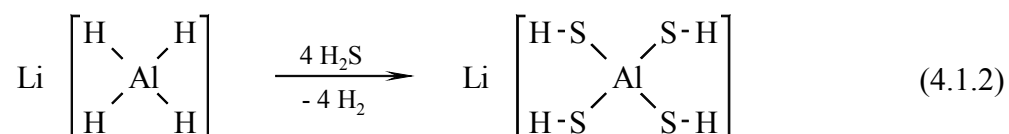
### 4.1. Acyclische Chalcogenide (R<sub>3</sub>M)<sub>2</sub>E (E = S, Se, Te, M = Si, Ge, Sn)

Disilylchalcogenide, (R<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>E (E = S, Se, Te) entstehen durch Reaktion der entsprechenden Chlorsilane mit H<sub>2</sub>E in Gegenwart einer Base (E = S, Se) oder auch durch Reaktion mit Alkalimetallchalcogeniden [145,146], z. B.:

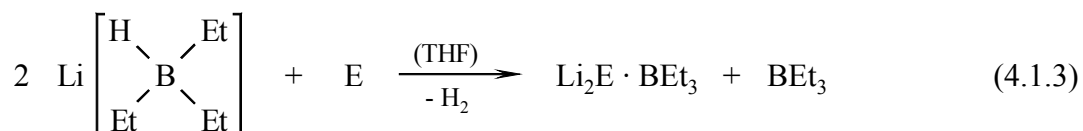


Diese Reaktionen lassen sich auch auf die Darstellung entsprechender Germanium- [147] und Zinnchalcogenide [148] übertragen, wobei in diesen Fällen auch z. T. in wässrigen Lösungen gearbeitet werden kann. Für die Reaktionen in nichtwässrigen Lösungen sind kommerziell erhältliche Chalcogenide weniger geeignet, da sie lange Reaktionszeiten erfordern bei nur mäßigen Ausbeuten. Die Alkalichalcogenide lassen sich besser frisch präparieren durch Reaktion der Elemente in flüssigem Ammoniak [147] oder auch in DME (Na<sub>2</sub>Te [149]) bzw. THF (Na<sub>2</sub>Se [150]) in Gegenwart geringer Mengen Naphthalin.

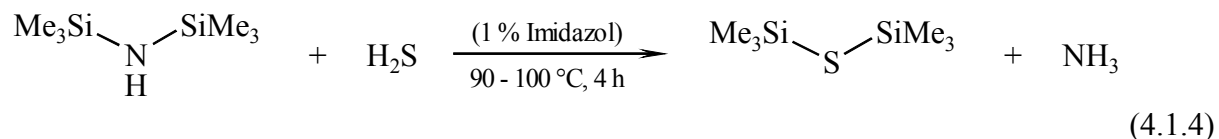
Alternativ können auch komplexe Thio- oder Selenoaluminate eingesetzt werden, die durch Reaktion von H<sub>2</sub>E (E = S, Se) mit LiAlH<sub>4</sub> entstehen [151], z. B.:



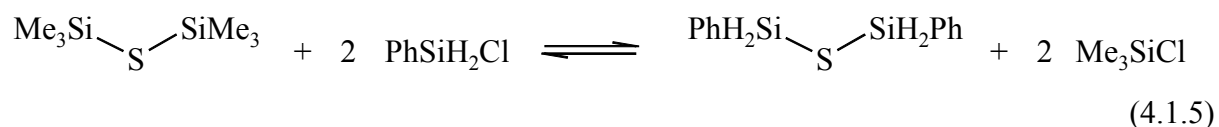
In den letzten Jahren wurden zunehmend Lithiumchalcogenide eingesetzt, die durch Reaktion des elementaren Chalcogens mit Li[BET<sub>3</sub>H] in THF erhältlich sind [152]. Die so gewonnenen Lithiumchalcogenide sind zunächst in THF gelöst (vermutlich aufgrund der Koordination des BEt<sub>3</sub> mit dem Chalcogenidion) und damit wesentlich reaktiver als die auf anderem Wege dargestellten Alkalichalcogenide, die in THF unlöslich sind:



Für die Darstellung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$  ist auch eine Synthese beschrieben worden, die vom billigen Hexamethyldisilazan und  $\text{H}_2\text{S}$  ausgeht [153-155]:



Auf diesem Wege sind auch größere Mengen des Disilthians leicht erhältlich. Durch Transsilylierungsreaktionen lassen sich durch Umsetzung mit anderen Chlorsilanen auch andere Disilthiane daraus gewinnen, z. B. [156]:



Disilthiane entstehen auch durch längeres Erhitzen von Disilanen mit elementarem Schwefel unter Insertion in die Si–Si Bindung. Diese Reaktion ist auch auf Verbindungen mit Sn–Sn oder Pb–Pb Bindungen und die schwereren Chalcogene übertragbar. Statt der freien Chalcogene können auch Triorganylphosphanchalcogenide eingesetzt werden. Wenngleich auch  $\text{R}_3\text{P}=\text{Te}$  im Gleichgewicht mit  $\text{R}_3\text{P}$  und Te vorliegt, so katalysiert doch die Zugabe eines Phosphans erheblich die Reaktion von Tellur mit  $\text{R}_3\text{SnSnR}_3$  bzw.  $\text{R}_3\text{PbPbR}_3$  [157].

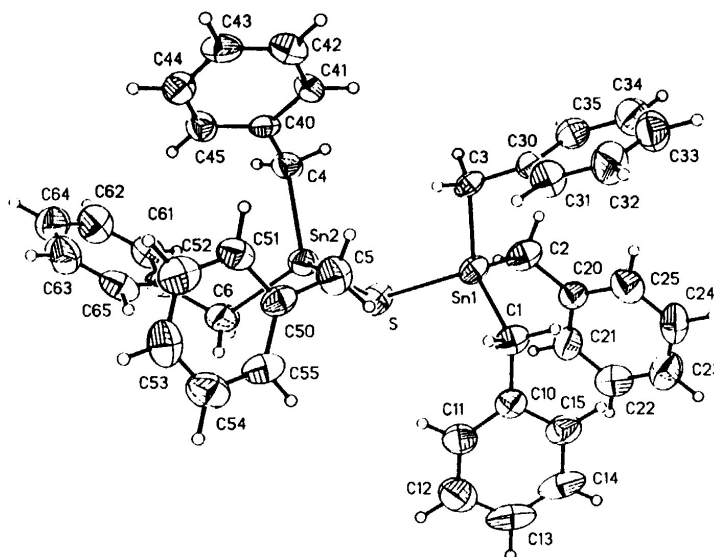
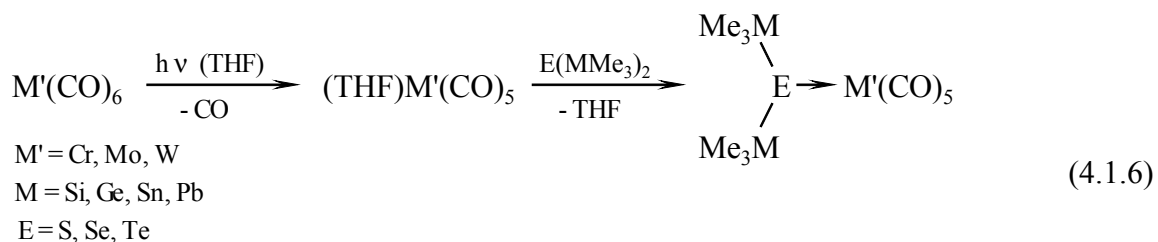


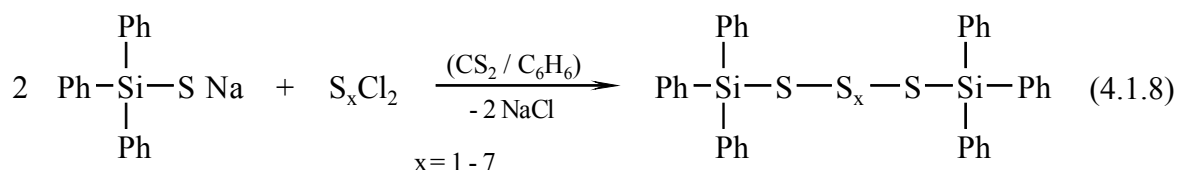
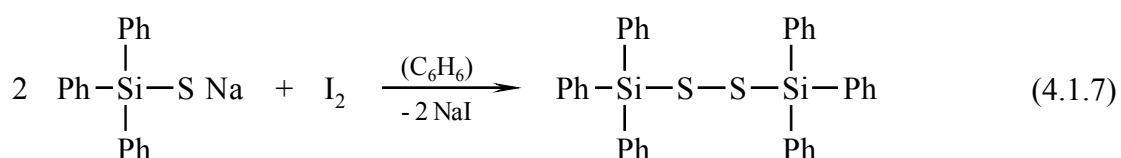
Abb. 4.1.1. Molekülstruktur von Hexabenzyl-distannathian  $[(\text{PhCH}_2)_3\text{Sn}]_2\text{S}$  [158]  
 $\text{Sn1-S}$ : 2.411 Å,  $\text{Sn2-S}$ : 2.404 Å,  $\text{Sn-C}$ : 2.12 – 2.18 Å,  $\text{Sn1-S-Sn2}$ : 105.2°

Der Sn–S–Sn Winkel ist hier um 2.1° kleiner als in  $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{S}$  [159]. Aufgrund der kürzeren Bindungslängen und damit steigender sterischer Hinderung steigt der M–S–M Winkel in  $(\text{Ph}_3\text{M})_2\text{S}$  in der Reihe Sn (107.3° [159]) < Ge (111.6° [160]) < Si (112.0° [161]).

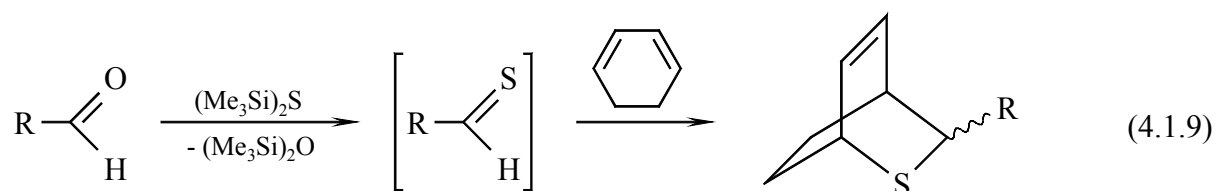
Die Donoreigenschaften der Chalcogenatome in den *Bis*(trimethylmetall)chalcogeniden zeigen sich in der Bildung von Übergangsmetallkomplexen aus Pentacarbonylchrom-, -molybdän- und -wolframfragmenten und  $(\text{Me}_3\text{M})_2\text{E}$  ( $\text{E} = \text{S}$  [162],  $\text{Se}$  [163],  $\text{Te}$  [164]):



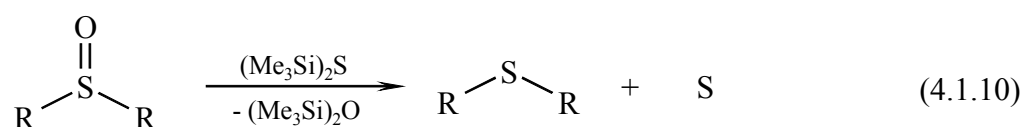
Ausgehend von Natriumtriphenylsilanthiolat lassen sich durch oxidative Kupplung bzw. Reaktion mit Chlorsulfanen auch Disilylsulfane mit zwei bis neun Schwefelatomen darstellen [165]:



Aufgrund der hohen Affinität des Siliciums zu Sauerstoff können Aldehyde und Ketone durch Reaktion mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$  in entsprechende Thioaldehyde bzw. Thioketone überführt werden. Aufgrund der geringen Stabilität der Thioaldehyde konnten diese jedoch lediglich als [2+4]-Cycloadditionsprodukte abgefangen und nachgewiesen werden [166]:



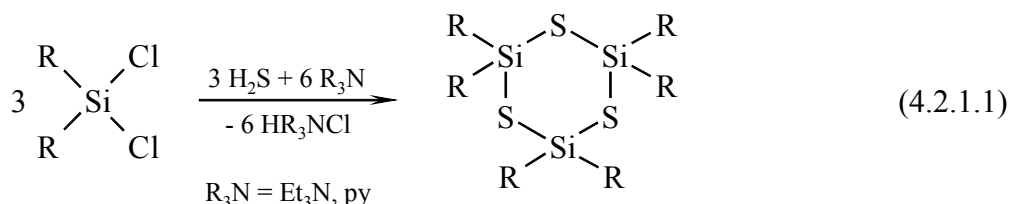
Sulfoxide werden durch  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$  bei Raumtemperatur binnen weniger Minuten zu den entsprechenden Sulfiden reduziert, so auch DMSO zu  $\text{Me}_2\text{S}$  [167]:



## 4.2. Dimere und trimere Diorganoelementchalcogenide $(R_2ME)_x$ , $x = 2, 3$

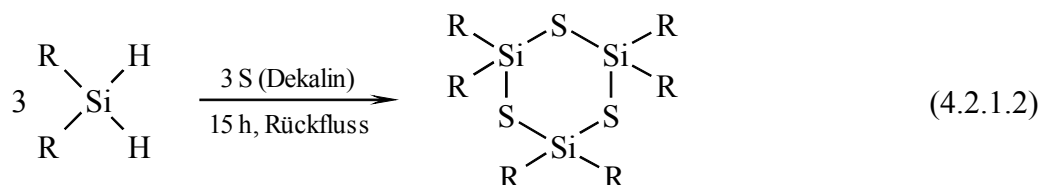
### 4.2.1. Siliciumverbindungen $(R_2SiE)_x$ ( $E = S, Se, Te$ ; $x = 2, 3$ )

Die Reaktion von Diorganodichlorsilanen mit  $H_2S$  in Gegenwart eines Amins liefert Hexaorganocyclotrisilthiane ( $R = Me$  [168], Ph [169],  $R = Me/Ph$  [170],  $R = Me/Alkyl$  [171],  $R = Me/OR'$  [172],  $R = Me/Et$  und  $Me/Vi$  [173]):



Diese Reaktionen sind auch auf Organodichlorsilane ( $MeSiHCl_2$ ,  $EtSiHCl_2$ ) übertragbar, die auf diesem Wege  $(RHSiS)_3$  ( $R = Me, Et$ ) liefern, in ersterem Falle wird daneben aber auch in geringen Mengen  $(MeSi)_4S_6$  gebildet [174]. Dagegen lässt sich der Grundkörper,  $(H_2SiS)_3$ , auf diesem Wege (oder auch durch Hydrierung von  $(Cl_2SiS)_2$  mit  $LiAlH_4$ ) nicht darstellen, da  $H_2SiCl_2$  mit Aminen stabile Addukte bildet, die nicht mit  $H_2S$  reagieren. Die Reaktion von  $H_2SiI_2$  mit  $HgS$  führte jedoch zu  $(H_2SiS)_3$ . Das flüssige cyclische Trimer wandelt sich bei Raumtemperatur langsam in ein gummiartiges polymeres Produkt um, dass durch Vakuumdestillation bei  $210\text{ }^\circ\text{C}$  wieder zu  $(H_2SiS)_3$  depolymerisiert werden kann [175]. Diese Darstellungsmethode ließ sich auch auf die Synthese von  $(H_2SiSe)_3$  aus  $H_2SiI_2$  und  $HgSe$  in  $C_6H_6$  in 33 % Ausbeute übertragen [176]. Die nadelförmigen Kristalle von  $(H_2SiSe)_3$  wandeln sich bei Raumtemperatur ebenfalls allmählich in ein Oligomerenmisch um, das sich bei  $140\text{ }^\circ\text{C}$  wieder zu  $(H_2SiSe)_3$  depolymerisieren lässt [176].

Ein anderer Zugang zu  $(R_2SiS)_3$  besteht in der Reaktion eines Diorganosilans mit elementarem Schwefel bei höheren Temperaturen ( $R = Ph$  [177]):



Die Selenverbindungen  $(Me_2SiSe)_3$  [178,179],  $(Et_2SiSe)_3$  und  $(Ph_2SiSe)_3$  [150] gewinnt man dagegen durch Reaktion von  $Me_2SiCl_2$  mit  $Na_2Se$  (dargestellt aus den Elementen in flüssigem Ammoniak bzw. in THF in Gegenwart von Naphthalin).

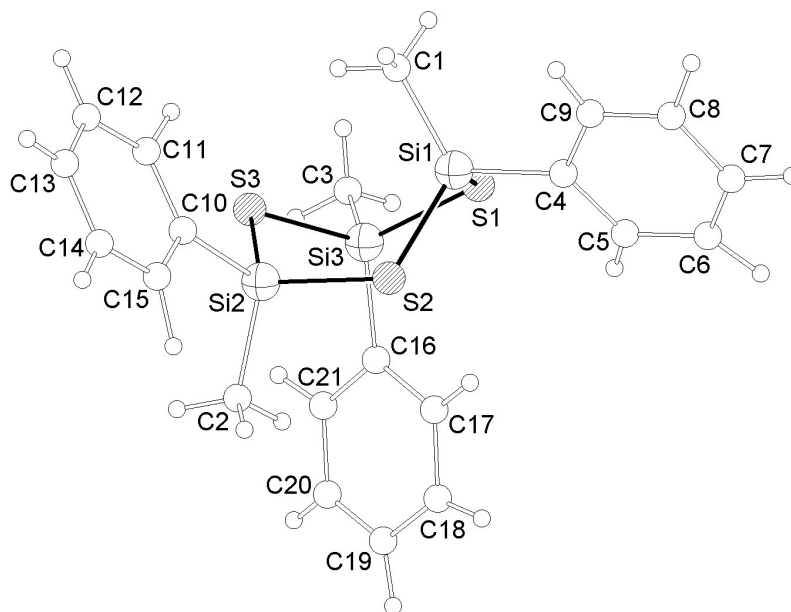
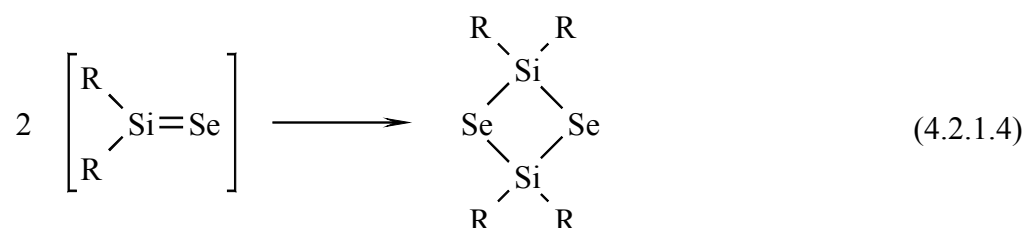
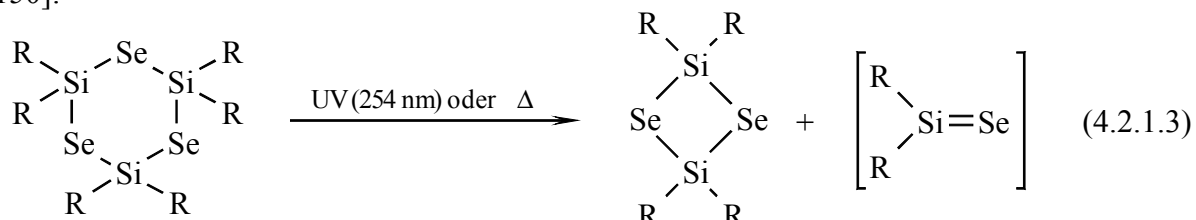


Abb. 4.2.1.1. Molekülstruktur von *trans*-(PhMeSiS)<sub>3</sub> nach den Daten von [170]

Der zentrale Si<sub>3</sub>S<sub>3</sub>-Ring nimmt eine angenäherte *twist-Boot*-Konformation mit Si-S: 2.13 – 2.15 Å, S-Si-S: 112.2 – 112.6°, Si-S-Si: 104.7 – 108.0° ein. Die *twist-Boot*-Konformation wird auch in der Abfolge der Torsionswinkel im Si<sub>3</sub>S<sub>3</sub>-Ring deutlich: 27.8°, 41.3°, –68.2°, 20.1°, 43.1°, –72.3°, die angenähert der Folge +φ<sub>1</sub>, +φ<sub>2</sub>, –(φ<sub>1</sub>+φ<sub>2</sub>), +φ<sub>1</sub>, +φ<sub>2</sub>, –(φ<sub>1</sub>+φ<sub>2</sub>) entspricht. Für eine Sesselkonformation erwartet man +φ, –φ, +φ, –φ, +φ, –φ; für eine *Boot*konformation +φ<sub>1</sub>, –φ<sub>1</sub>, 0, +φ<sub>1</sub>, –φ<sub>1</sub>, 0.

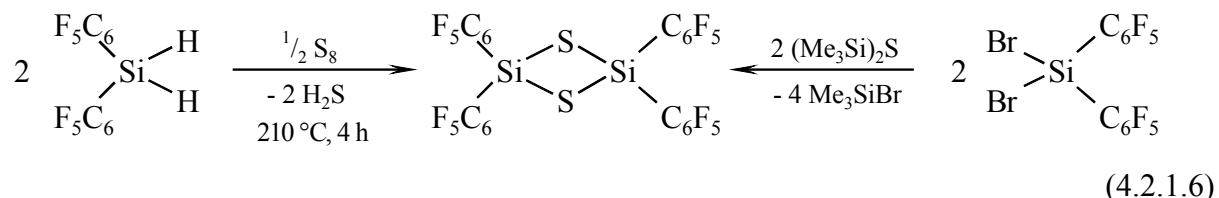
Dies ist die bisher einzige Kristallstrukturanalyse für einen (R<sub>2</sub>SiE)<sub>3</sub> Cyclus (E = S, Se, Te).

Das ölige (Me<sub>2</sub>SiSe)<sub>3</sub> wandelt sich beim Destillieren im Vakuum teilweise in kristallines dimeres (Me<sub>2</sub>SiSe)<sub>2</sub> um, das sich aber bei Raumtemperatur schnell wieder ins Trimer zurückverwandelt [178]. Auch die Schwefelverbindung (Me<sub>2</sub>SiS)<sub>3</sub> wandelt sich durch langsames Destillieren in das Dimer (Me<sub>2</sub>SiS)<sub>2</sub> (F. 108 – 110 °C) um [180]. Die Gleichgewichtskonstante dieser Isomerisierung wurde bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen bestimmt [181]. Dabei treten Silanthione bzw. Silanselenone (siehe auch Abschnitt 4.4.) als Intermediate auf, die durch Abfangreaktionen, z. B. mit D<sub>3</sub> nachgewiesen werden konnten [150]:





Sperrigere Organylsubstituenten am Silicium favorisieren die Bildung von Cyclodisilthianen bzw. die Bildung analoger Selen- oder Tellurderivate mit  $\text{Si}_2\text{E}_2$ -Vierringen. So entsteht bei der Reaktion von  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{SiH}_2$  mit  $\text{S}_8$  bzw. von  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{SiBr}_2$  mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$  ausschließlich das Cyclodisilthian [187]:



Entsprechend führt auch die Reaktion der stabilen Silylene  $\text{H}_4\text{C}_6(\text{NR})_2\text{Si}$ : ( $\text{R} = \textit{neo}$ -Pent) [188] und  $\text{H}_2\text{C}_2(\text{NR})_2\text{Si}$ : ( $\text{R} = \textit{t}$ Bu) [189] mit den elementaren Chalcogenen zu 1,3-Dichalcogena-2,4-disiletanen:

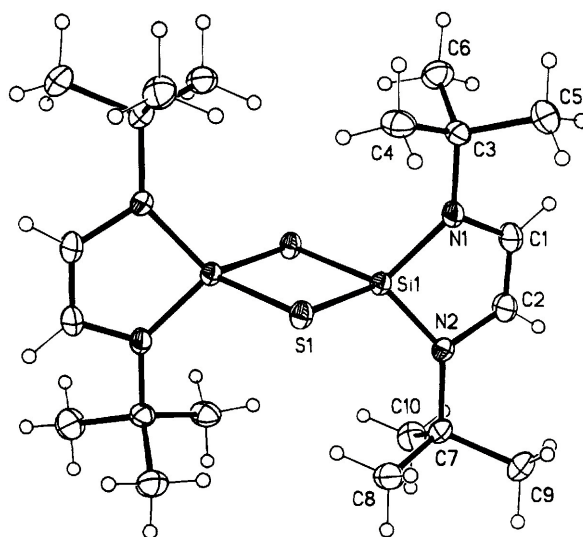
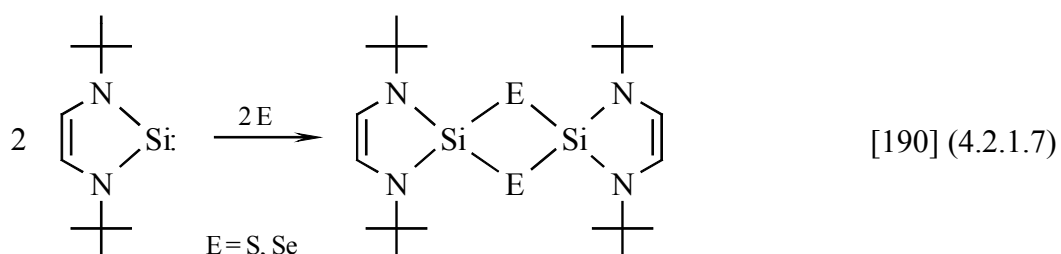
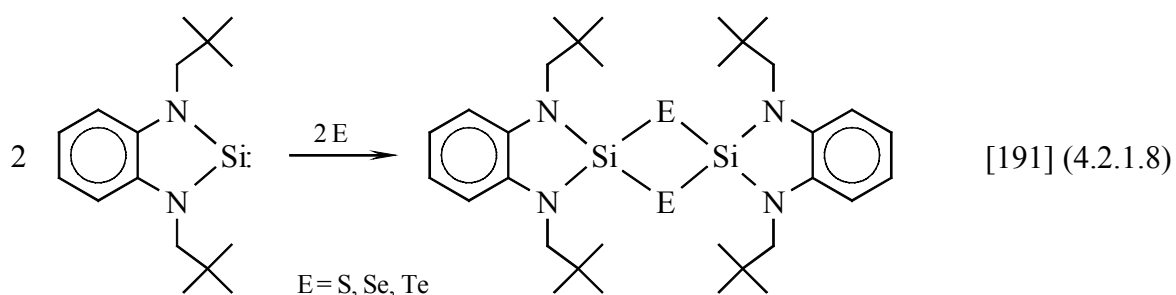


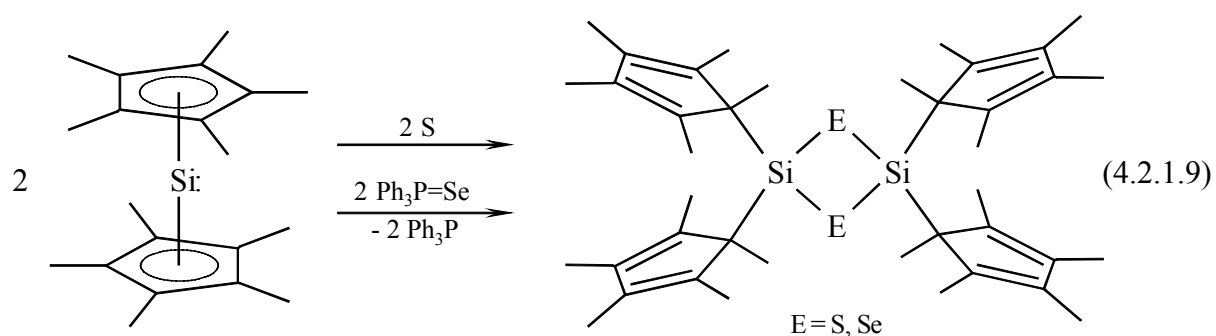
Abb. 4.2.1.3. Molekülstruktur von  $[\text{H}_2\text{C}_2(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{SiS}]_2$  [190]

$\text{Si1-Si1}': 2.211 \text{ \AA}$ ,  $\text{Si1-Si1}'': 2.119 \text{ \AA}$ ,  $\text{Si1-N1}: 1.735 \text{ \AA}$ ,  $\text{Si1-N2}: 1.738 \text{ \AA}$ ,  
 $\text{Si1'-Si1-Si1}': 84.9^\circ$ ,  $\text{Si1-Si1-Si1}'': 95.1^\circ$  (Inversionszentrum in der Mitte des  $\text{Si}_2\text{S}_2$ -Ringes)  
 Analog ist auch die Selenverbindung aufgebaut mit  $\text{Si1-Se1}: 2.365 \text{ \AA}$ ,  $\text{Si1-Se1}'': 2.263 \text{ \AA}$ ,  
 $\text{Si1'-Se1-Si1}': 84.8^\circ$ ,  $\text{Se1-Si1-Se1}'': 95.2^\circ$  [190]

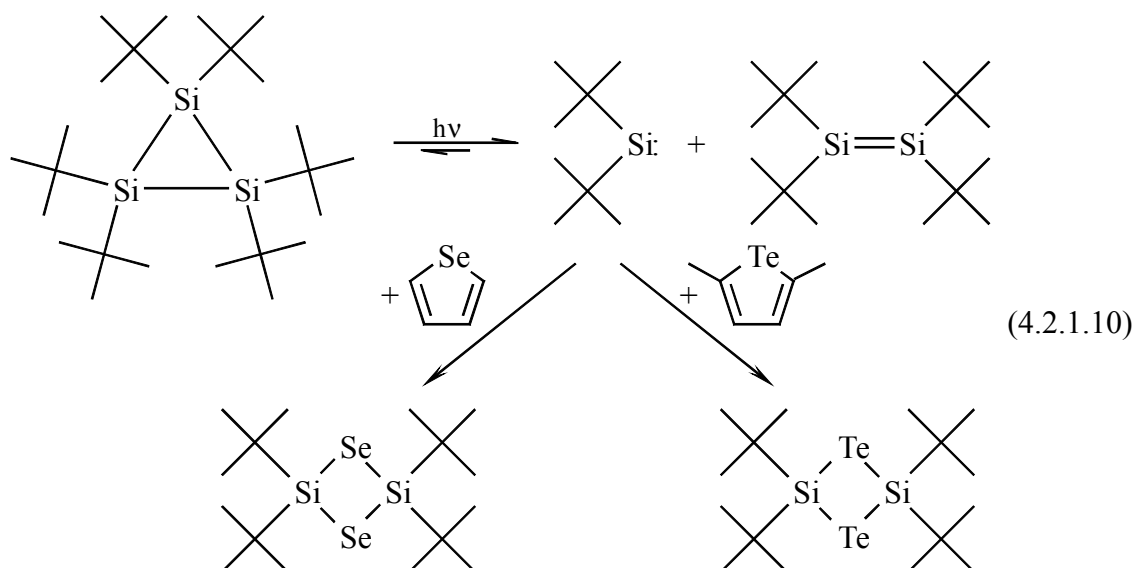




Auch das von JUTZI et al. [192] synthetisierte Decamethylsilicocen ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )<sub>2</sub>Si: reagiert mit Schwefel bzw. mit  $\text{Ph}_3\text{P=Se}$  zu Verbindungen mit  $\text{Si}_2\text{E}_2$ -Vierringen [193]:



Von Cyclotrisilanen ist bekannt, dass sie photochemisch leicht in ein Disilen und ein Silylen gespalten werden. So konnten aus *cyclo*-<sup>t</sup>Bu<sub>6</sub>Si<sub>3</sub> und Selenophen bzw. 2,5-Dimethyltellurophen als Chalcogendonator photochemisch Tetra-*tert*-butyl-1,3-diselena-2,4-disiletan und Tetra-*tert*-butyl-1,3-ditellura-2,4-disiletan dargestellt und strukturell charakterisiert werden [194]:



In den Kristallstrukturen der beiden 1,3-Dichalcogena-2,4-disiletane liegt im Zentrum der planaren  $\text{Si}_2\text{E}_2$ -Ringe jeweils ein kristallographisches Inversionszentrum. Auch hier sind die Winkel an den Chalcogenatomen mit  $\text{Si-Se-Si}$ :  $83.3^\circ$  und  $\text{Si-Te-Si}$ :  $82.5^\circ$  kleiner als die E-

Si–E' Winkel an den Siliciumatomen. Die Bindungslängen Si–Se: 2.30 Å und Si–Te: 2.53 Å führen zu transannularen Si...Si Abständen von 3.06 Å (E = Se) und 3.34 Å (E = Te) [194].

#### 4.2.2. Diorganogermanium-, -zinn- und -bleichalcogenide ( $R_2ME)_x$

Trimere Dimethylgermanium- und -zinnchalcogenide entstehen bei der Reaktion von  $Me_2MCl_2$  mit  $Na_2S$  [195],  $H_2Se$  [196]  $NaHTe$  [197] oder  $Na_2Te$  [198] (aus Te und  $NaBH_4$  in  $H_2O$ ) in benzolischer oder auch wässriger Lösung. Die Verbindungen, vor allem die des Zinns, sind gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit wesentlich stabiler als die entsprechenden Siliciumverbindungen. Kristallstrukturanalysen der Zinnverbindungen  $(Me_2SnS)_3$  [199],  $(Me_2SnSe)_3$  [200] und  $(Me_2SnTe)_3$  (tetragonale Modifikation [201]) zeigten einen zentralen Sechsring  $Sn_3E_3$  in *twist*-Boot-Konformation mit kristallographisch bedingter  $C_2$ -Symmetrie. Von  $(Me_2SnS)_3$  und  $(Me_2SnTe)_3$  existieren noch eine zweite, monokline Modifikation [202,201]. Hier liegt der  $Sn_3E_3$  Ring ebenfalls in einer *twist*-Boot-Konformation in angenäherter, aber nicht kristallographisch bedingter  $C_2$ -Symmetrie vor.

Die Mittelwerte der Bindungswinkel an den Chalcogenatomen nehmen in  $(Me_2SnE)_3$  vom Schwefel (monokline Mod.  $103.0^\circ$ , tetragonale Mod.  $103.3^\circ$ ) über Selen ( $100.8^\circ$ ) zum Tellur (monokline Mod.  $97.8^\circ$ , tetragonale Mod.  $97.1^\circ$ ) ab. Die mittleren Bindungslängen Sn–E liegen mit 2.42 Å (Sn–S, tetragonale Modifikation), 2.41 Å (Sn–S, monokline Modifikation), 2.53 Å (Sn–Se) und 2.73 Å (Sn–Te) im üblichen Bereich für Sn–E Einfachbindungen.

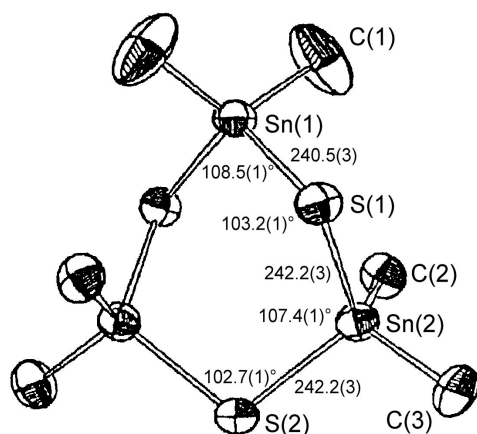


Abb. 4.2.2.1. Molekülstruktur der tetragonalen Modifikation von  $(Me_2SnS)_3$  mit  $C_2$ -Symmetrie [199]

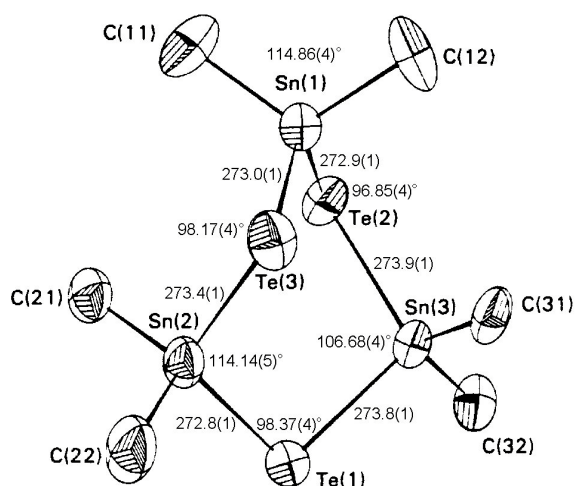


Abb. 4.2.2.2. Molekülstruktur der monoklinen Modifikation von  $(Me_2SnTe)_3$  [201]

Bindungslängen in pm, Bindungswinkel ( $^\circ$ )

Trimere Diorganozinnchalcogenide  $(R_2SnE)_3$  sind für auch mit anderen Resten R bekannt, so für E = S mit R = Et [203],  $i$ Pr [203], *p*-Tolyl, *p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *p*-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $\alpha$ -Naphthyl, Mesityl [204], Benzyl (E = S, Se: [205], E = Te: [206]), Phenyl (E = S [207], E = S, Se: [27], E = Te: [198]) oder Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub> (E = Te: [208]). Auch eine analoge Bleiverbindung,  $(Ph_2PbS)_3$ , ist bereits 1887 erstmals beschrieben worden [209]. In allen an diesen Verbindungen durchgeführten Kristallstrukturanalysen ( $[(Me_3SiCH_2)_2SnTe]_3$  [208],  $[(PhCH_2)_2SnTe]_3$  [206],  $(Ph_2SnS)_3$  [210,211],  $(Ph_2PbS)_3$  [211],  $(o-Tol_2PbS)_3$  und  $(p-Tol_2PbS)_3$  [212]) zeigte sich, dass der zentrale Sechsering M<sub>3</sub>E<sub>3</sub> eine *twist*-Boot-Konformation einnimmt.

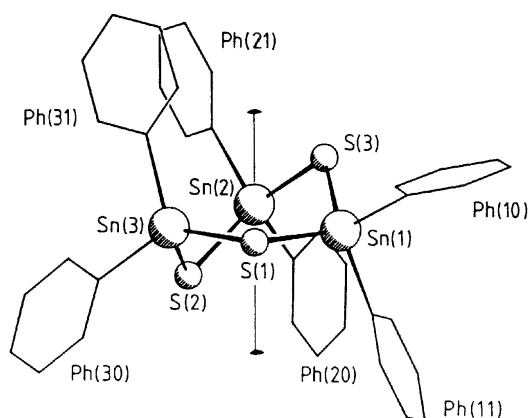


Abb. 4.2.2.3. Molekülstruktur von  $(Ph_2SnS)_3$  [211] mit näherungsweise  $C_2$ -Symmetrie

$Sn-S$ : 2.39 – 2.42 Å,  $Sn-C$ : 2.12 – 2.14 Å,  $Sn-S-Sn$ : 103.7 – 106.0°,  $S-Sn-S$ : 109.6 – 112.4°

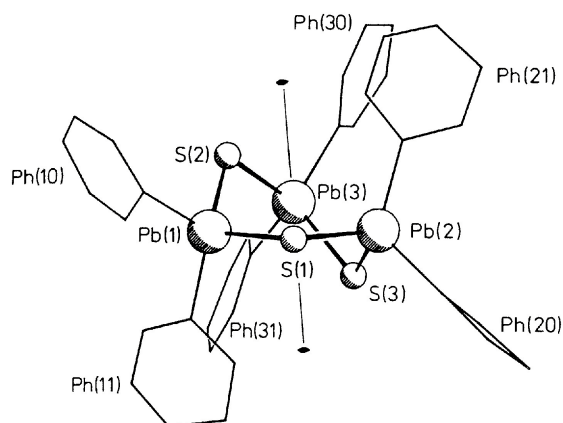
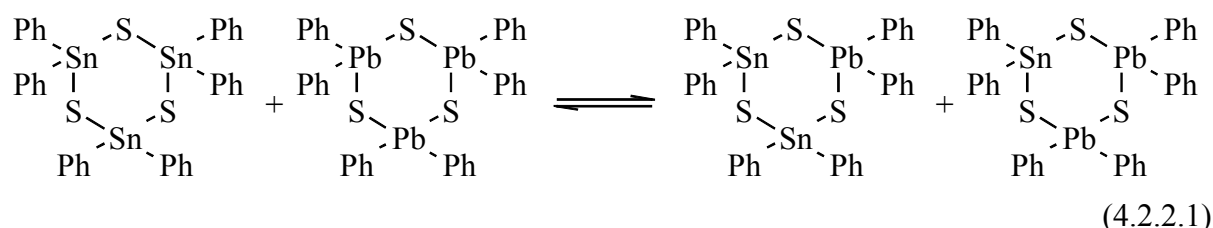


Abb. 4.2.2.4. Molekülstruktur von  $(Ph_2PbS)_3$  [211] mit näherungsweise  $C_2$ -Symmetrie

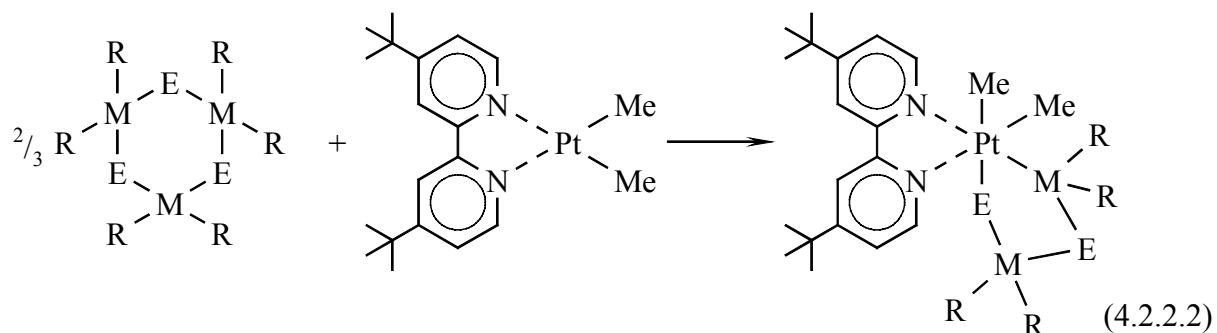
$Pb-S$ : 2.49 – 2.50 Å,  $Pb-C$ : 2.16 – 2.20 Å,  $Pb-S-Pb$ : 103.7 – 105.0°,  $S-Pb-S$ : 108.9 – 109.9°

Beim Mischen von  $(Ph_2SnS)_3$  und  $(Ph_2PbS)_3$  [211] bzw. entsprechender tolylsubstituierter Derivate [213] in CDCl<sub>3</sub> tritt sehr schnell ein Austausch von Ringfragmenten unter Bildung gemischter Zinn-Blei-Verbindungen auf, die <sup>119</sup>Sn und <sup>207</sup>Pb NMR spektroskopisch nachgewiesen werden konnten:

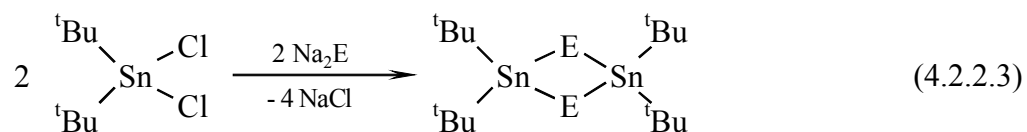


Ein direkter Beweis der Konnektivität Sn–S–Pb ergibt sich auch aus dem Auftreten von <sup>2</sup>J<sub>SnPb</sub> Kopplungssatelliten in beiden Spektren von ca. 217 Hz.

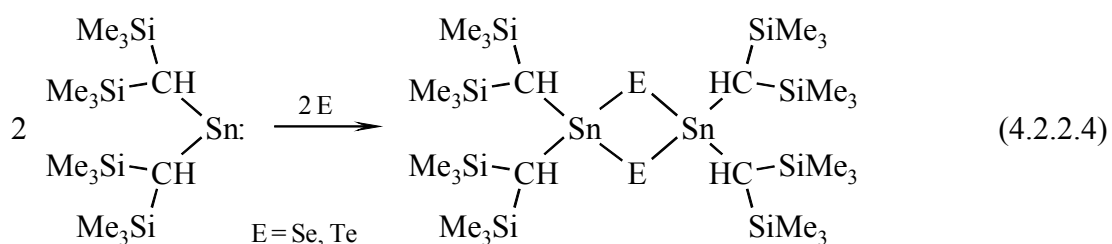
Bemerkenswert ist weiterhin die Reaktion von  $(R_2ME)_3$  (R = Me, Ph; M = Ge, Sn; E = S, Se, Te) mit Platin(0)-Komplexen wie  $[(4,4'-tBu_2-2,2'-bipy)PtMe_2]$ , die zur Bildung von fünfgliedrigen Metallacyclen [198,214] führt:



Mit sterisch anspruchsvolleren Substituenten bilden sich auch mit Zinn dimere Diorganylzinnchalcogenide  $(\text{R}_2\text{SnE})_2$ , so zum Beispiel mit  $\text{R} = \text{Mes}$  [204] oder  $^t\text{Bu}$  [215]:



oder den metallorganischen Substituenten  $\text{R} = \text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$  [216],  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}$  [217] und  $(\text{CO})_4\text{Co}$  [218], siehe auch Gl. 4.6.4. Auch die Reaktion von *Bis*[bis(trimethylsilyl)methyl]stannylen mit Chalcogenen führt zu dimeren Diorganylzinnchalcogeniden [219]:



In den Strukturen werden, wie auch bei den analogen Siliciumverbindungen mit  $\text{Si}_2\text{E}_2$ -Ringen, planare Vierringe  $\text{Sn}_2\text{E}_2$  gefunden mit Bindungswinkeln am Chalcogenatom von  $< 90^\circ$  ( $82.5 - 87.6^\circ$ ).

Vor allem die Zinnverbindungen sind interessante *single-source*-Precursoren zur Darstellung der Zinnchalcogenide  $\text{SnS}$ ,  $\text{SnSe}$  und  $\text{SnTe}$ . Wie bereits in 1. erwähnt, sind die Zinn(II)-chalcogenide Halbleitermaterialien mit Bandlücken von 1.2 eV ( $\text{SnS}$ ), 0.9 eV ( $\text{SnSe}$ ) und 0.2 eV ( $\text{SnTe}$ ) [26]. Vor allem Zinn(II)sulfid hat einige Aufmerksamkeit gefunden, da seine Bandlücke zwischen der des Siliciums (1.12 eV) und der von Galliumarsenid (1.43 eV) liegt, womit es sich als Material für Photovoltaik-Anwendungen in Solarzellen eignet [220,221]. In anderen Arbeiten konnten mikrokristalline  $\text{SnS}$ -Schichten durch CVD Abscheidung aus  $\text{SnCl}_4 / \text{H}_2\text{S}$  (bei  $300 - 545^\circ\text{C}$ ) [222] bzw.  $\text{SnBr}_4 / \text{H}_2\text{S}$  (bei  $250 - 600^\circ\text{C}$ ) [223] auf Glassubstraten erzeugt werden. In Abhängigkeit von der Abscheidungstemperatur entsteht bei tieferen Temperaturen bevorzugt  $\text{SnS}_2$ , bei höheren Temperaturen  $\text{SnS}$ . In einem mittleren Temperaturbereich konnte auch die Abscheidung eines gemischtvalenten Sulfids  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  beobachtet werden.

Im Gegensatz dazu liefert die Pyrolyse von  $(\text{Ph}_2\text{SnE})_3$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) bei  $450\text{ }^\circ\text{C}$  direkt reines mikrokristallines  $\text{SnE}$  in 33.5 % ( $\text{SnS}$ ) bzw. 36.5 % ( $\text{SnSe}$ ) keramischer Ausbeute [27].  $\text{SnTe}$  konnte durch Pyrolyse von  $[(\text{PhCH}_2)_2\text{SnTe}]_3$  bei  $275\text{ }^\circ\text{C}$  (10 h) bzw.  $400\text{ }^\circ\text{C}$  (5 h) erhalten werden [206]. Das Produkt enthielt  $< 1\%$  Kohlenstoff und Wasserstoff.

Für CVD-Anwendungen sind Verbindungen mit höherer Flüchtigkeit erforderlich, so z. B. die dimeren Diorganylzinnchalcogenide  $(\text{R}_2\text{SnE})_2$ . Aus  $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{SnE}\}_2$  ließen sich mittels CVD-Abscheidungen bei 0.5 – 40 mbar kristalline  $\text{SnSe}$ - und  $\text{SnTe}$ -Filme auf Metallsubstraten abscheiden [224,225]. Dagegen gelangen keinerlei Abscheidungen direkt auf nicht-metallischen Substraten wie Quarz.



Abb. 4.2.2.5. Die SEM-Aufnahmen von  $\text{SnS}$ , dargestellt durch Pyrolyse von  $(\text{Ph}_2\text{SnS})_3$  [27], zeigen rosettenartige Cluster aus  $\text{SnS}$ -Plättchen von ca.  $1\text{ }\mu\text{m}$  Größe mit einer Dicke der Plättchen von  $250 - 500\text{ \AA}$ .

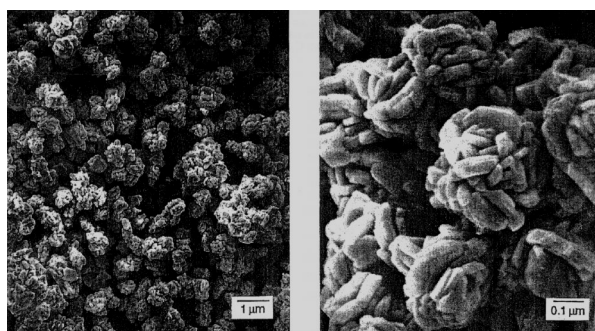
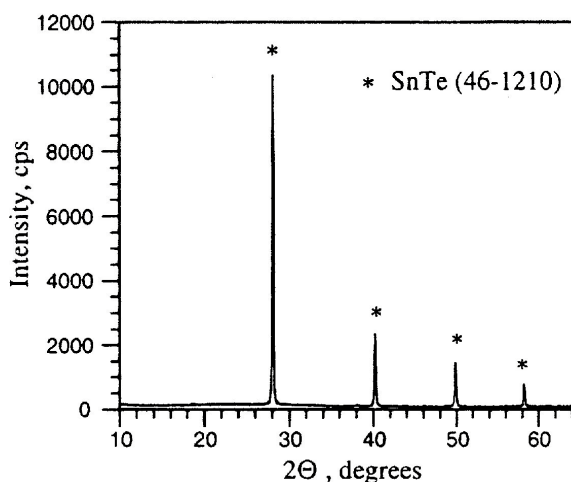
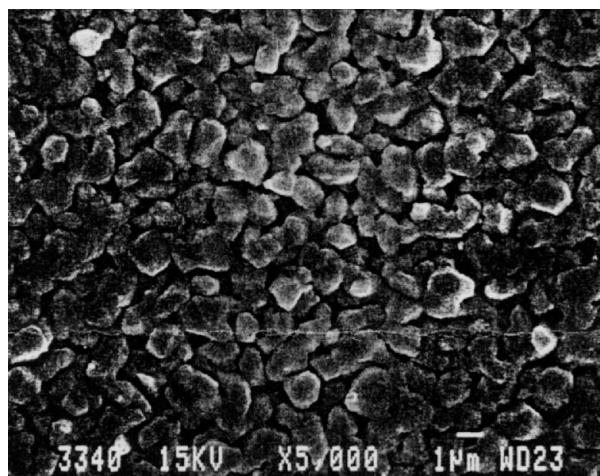


Abb. 4.2.2.6. Die SEM-Aufnahmen von  $\text{SnSe}$ , dargestellt durch Pyrolyse von  $(\text{Ph}_2\text{SnSe})_3$  [27], zeigen Cluster von  $\text{SnSe}$ -Prismen, die etwa  $0.2 - 0.4\text{ }\mu\text{m} \times 0.05\text{ }\mu\text{m}$  groß sind.

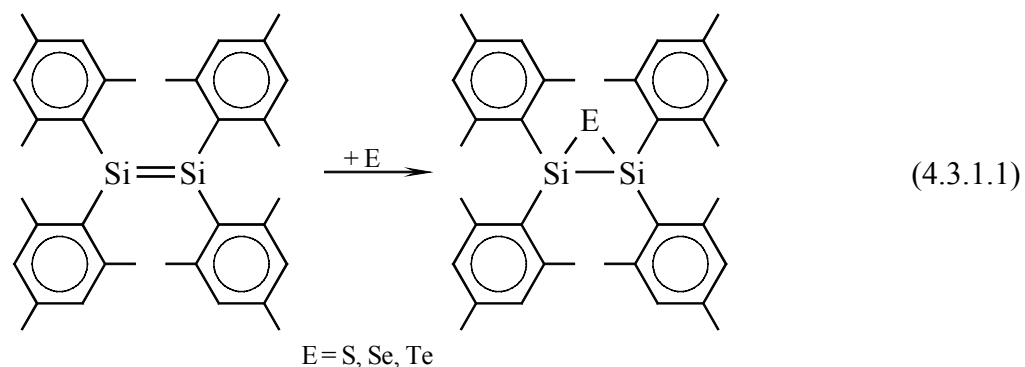


Abbn. 4.2.2.7. und 4.2.2.8. SEM-Aufnahme und Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{SnTe}$ , abgeschieden mittels CVD aus  $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{SnTe}\}_2$  auf einer  $10\text{ nm}$  dicken Goldschicht auf einem Quarz-Substrat [224].

### 4.3. Weitere monocyclische Chalcogenide

#### 4.3.1. Cyclen mit M-M-Bindungen ( $M = \text{Si}, \text{Sn}$ )

Die kleinsten Cyclen dieses Typs, Disilathiirane, -selenirane und tellurirane, entstehen durch Reaktion kinetisch stabilisierter Disilene mit elementaren Chalcogenen bei Raumtemperatur,  $\text{E} = \text{S}$  [226,227],  $\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$  [228]:



Die Reaktionen von Disilenen mit zwei verschiedenen Organylresten an jedem Siliciumatom ( $\text{RR}'\text{Si}=\text{SiRR}'$ ,  $\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$ ,  $\text{R}' = \text{Mesityl}$  oder 2,4,6-Triisopropylphenyl) mit Schwefel bzw. Propylensulfid verlaufen selektiv in der Weise, dass aus dem E-Enantiomer ausschließlich das *trans*-Disilathiiran gebildet wird und aus dem Z-Enantiomer selektiv das *cis*-Disilathiiran [227].

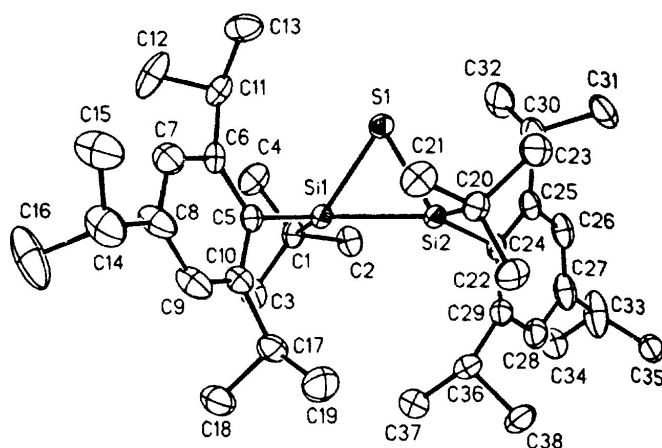


Abb. 4.3.1.1.

Molekülstruktur von *trans*-( $\text{Tip}^t\text{BuSi}$ )<sub>2</sub>S [227]

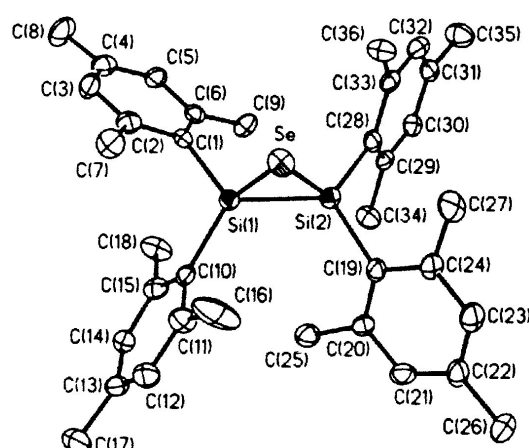
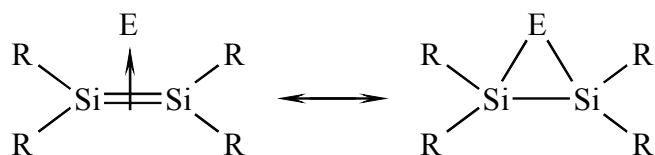


Abb. 4.3.1.2.

Molekülstruktur von ( $\text{Mes}_2\text{Si}$ )<sub>2</sub>Se [228]

Während man die analoge Sauerstoffverbindung (aus  $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$ ) aufgrund des kurzen Si–Si Abstandes von 2.227 Å [229] besser als einen  $\pi$ -Komplex des Disilens auffassen sollte, handelt es sich bei den Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen aufgrund des längeren Si–Si Abstandes (2.29 – 2.34 Å) tatsächlich eher um einen Dreiring mit drei  $\sigma$ -Bindungen, siehe auch Tab. 4.3.1.1.:



Schema 4.3.1.1. Bindungsverhältnisse in Si<sub>2</sub>E Dreiringen

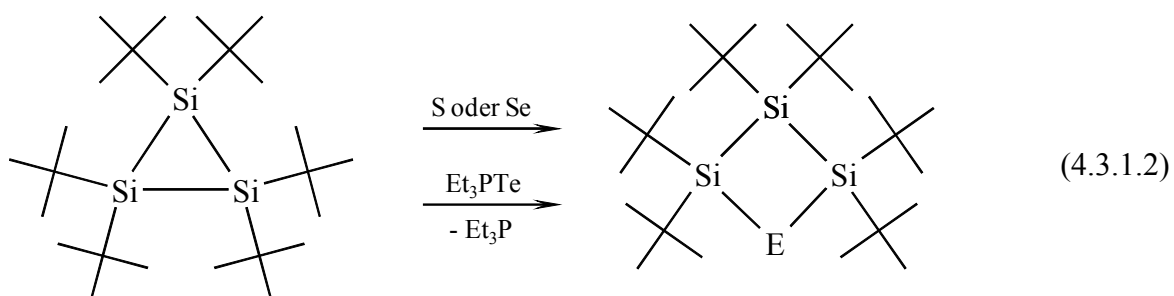
Die Si–E Abstände liegen mit 2.16 Å (S) bis 2.52 Å (Te) im normalen Bereich für Si–E Einfachbindungen. Die Bindungswinkel am Chalcogenatom nehmen von 80.0° (O) auf 55.2° (Te) ab.

Auch die NMR Daten der Dreiringverbindungen sind bemerkenswert, siehe Tabelle 4.3.1.1. Die zunehmende Hochfeldverschiebung des Siliciumsignale korreliert mit der abnehmenden Elektronegativität der Chalcogene. Die <sup>77</sup>Se und <sup>125</sup>Te Verschiebungen entsprechen denen anderer Verbindungen mit einer Si–E–Si Sequenz, dagegen sind die Kopplungskonstanten <sup>1</sup>J<sub>SiE</sub> verhältnismäßig klein.

Tabelle 4.3.1.1. NMR Daten und Bindungsparameter von cyclo-(Mes<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>E  
(E = O, S, Se, Te) [228]

Verbindung	δ <sub>Si</sub> (ppm)	δ <sub>E</sub> (ppm)	<sup>1</sup> J <sub>SiE</sub> (Hz)	Si–Si (Å)	Si–E (Å)	Si–E–Si (°)
(Mes <sub>2</sub> Si) <sub>2</sub> O	–27.2	–	–	2.23	1.73	80.0
(Mes <sub>2</sub> Si) <sub>2</sub> S	–59.0	–	–	2.29	2.16	64.0
(Mes <sub>2</sub> Si) <sub>2</sub> Se	–64.8	–287	78	2.30	2.31	59.9
(Mes <sub>2</sub> Si) <sub>2</sub> Te	–90.3	–784	166	2.34	2.52	55.2

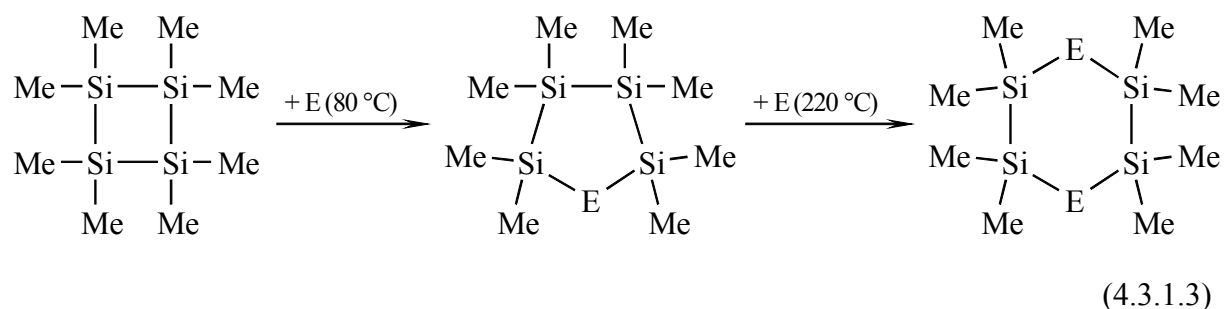
Chalcogenatrisiletane konnten durch Chalcogeninsertion (Schwefel, Selen) in Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan dargestellt werden [230]. Die analoge Tellurverbindung entsteht durch Reaktion des Cyclotrisilans mit Et<sub>3</sub>P=Te (bzw. Et<sub>3</sub>P + Te) [231]:



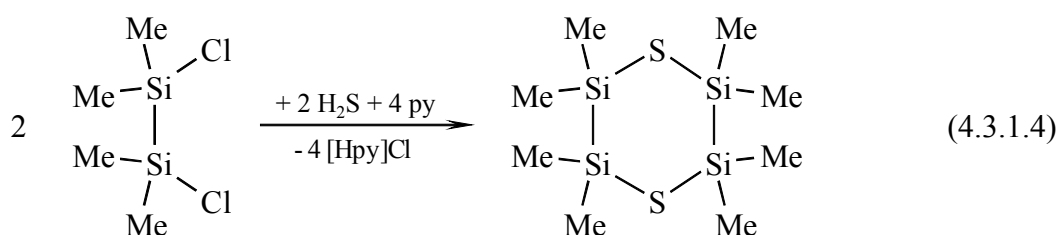
Im Hexa-*tert*-butyltelluratrisiletan liegt ein planarer Si<sub>3</sub>Te Ring vor mit Si–Te: 2.53 Å, Si–Si: 2.51 Å und Si–Te–Si: 88.2° [231].

Die Insertion von Chalcogenen in Si–Si Bindungen von Cyclosilanen ist aber nicht auf Cyclotrisilane mit ihrer hohen Ringspannung begrenzt, wenngleich mit abnehmender Ringspannung die Reaktivität von Cyclosilanen gegenüber den Chalcogenen sinkt.

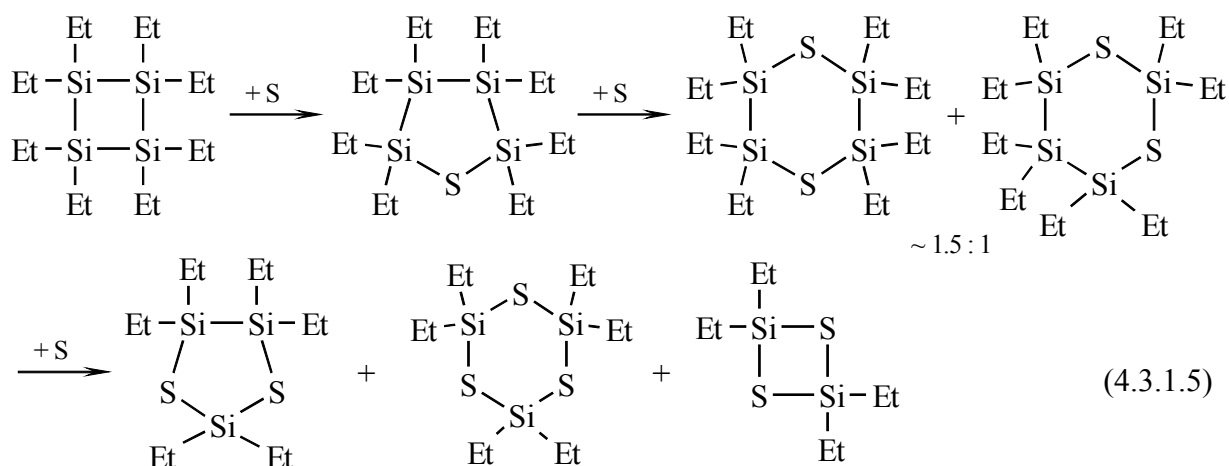
Die Reaktion von *cyclo*-Si<sub>4</sub>Me<sub>8</sub> mit Schwefel oder Selen bei 80 °C liefert binnen weniger Stunden praktisch quantitativ die Insertionsprodukte (Me<sub>2</sub>Si)<sub>4</sub>E (E = S, Se) [232]. Eine weitere Insertion eines zweiten Chalcogenatoms erfolgt bei 220 °C, allerdings nur in mäßigen Ausbeuten [233]:



Die Schwefelverbindung S(SiMe<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S kann aber auch einfacher durch Reaktion von ClSiMe<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>Cl mit H<sub>2</sub>S + Pyridin erzeugt werden und bildet lange, farblose Kristallnadeln, F. 106 – 108 °C [234]:



In ähnlicher Weise, wenn auch bei deutlich höheren Reaktionstemperaturen, reagiert auch *cyclo*-Si<sub>4</sub>Et<sub>8</sub> mit Schwefel. Zunächst tritt nach 1 h bei 190 °C praktisch ausschließlich der Fünfring (Et<sub>2</sub>Si)<sub>4</sub>S auf, weitere Insertion von Schwefel führt zu einem Gemisch zweier Sechsringe mit Schwefel in 1,3- und 1,4-Position [235]:

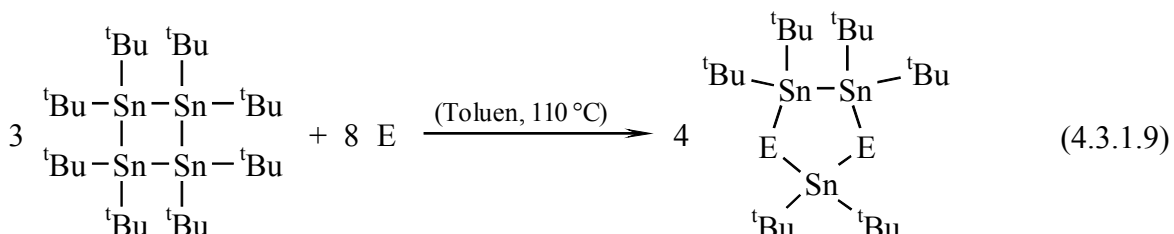






Die Thermolyse dieser Sechsringe bei 90 °C (1 h) liefert hauptsächlich die *Bis*(disilanyl)-sulfan bzw. -selenan [244].

Auch Zinn-Chalcogenverbindungen mit einer Distannaneinheit sind bekannt. Diese fünfgliedrigen Cyclen entstehen zum Beispiel in Analogie zur Insertion von Chalcogenen in Si–Si Bindungen von Cyclosilanen durch Reaktion von Chalcogenen mit Cyclostannanen [245]:



Aber auch die Reduktion von  $(\text{tBu}_2\text{SnE})_2$  (siehe Gl. 5.2.2.3, [215]) mit  $\text{LiAlH}_4$  führt zu den Verbindungen  $(\text{tBu}_2\text{Sn})_3\text{E}_2$ , die im übrigen an der Luft stabil sind.

In den Kristallstrukturen finden sich für  $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$  planare Fünfringe, dagegen ist der Fünfring bei der Tellurverbindung leicht gewellt. Die planare Struktur wird bei den leichteren Chalcogenen vermutlich durch den sterischen Anspruch der *tert*-Butyl-Gruppen erzwungen, was auch in den relativ langen Zinn–Zinn-Bindungen von 2.882 Å ( $\text{E} = \text{S}$ ) bzw. 2.875 Å ( $\text{E} = \text{Se}$ ) zum Ausdruck kommt. Dagegen beträgt der Sn–Sn Abstand in der Tellurverbindung nur 2.836 bzw. 2.843 Å (zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle). Hier reduzieren die langen Sn–Te Bindungen (2.755 Å an Sn1 und Sn2, 2.738 Å an Sn3) die sterische Überladung durch die *tert*-Butyl-Substituenten.

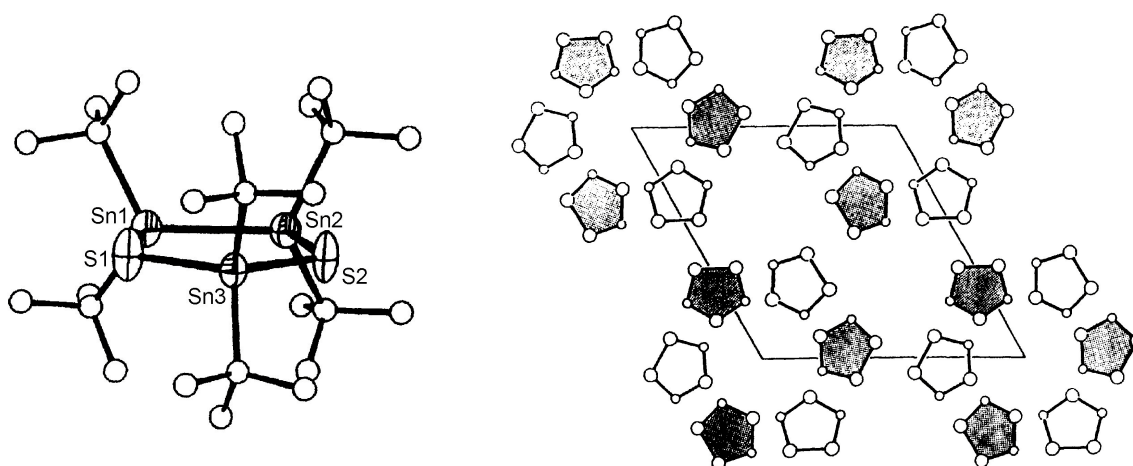
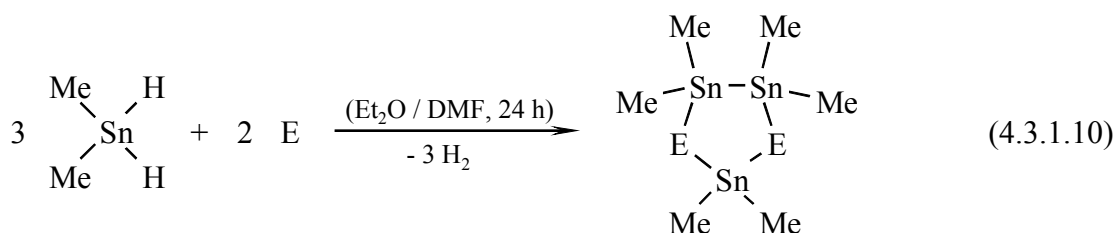


Abb. 4.3.1.3. Molekülstruktur von  $\text{tBu}_4\text{Sn}_2(\text{S})_2\text{Sn}^t\text{Bu}_2$  (links) und Packung der Moleküle im Kristall (rechts), Projektion auf die *a-b*-Ebene mit  $z = 1/4$  (unschraffiert) und  $z = 3/4$  (schraffiert) [245]

Die methylsubstituierten Verbindungen sind ebenfalls auf dem oben dargestellten Wege zugänglich [246], lassen sich aber vorteilhafter durch Reaktion von  $\text{Me}_2\text{SnH}_2$  mit der berechneten Menge an Chalcogen darstellen [247]:



Im Gegensatz zu den Verbindungen mit den sterisch anspruchsvollen *tert*-Butyl-Substituenten findet man in der Kristallstruktur von  $\text{Me}_4\text{Sn}_2(\text{Se})_2\text{SnMe}_2$  [248] einen  $\text{Sn}_3\text{Se}_2$ -Ring in Briefumschlagkonformation mit den Zinnatomen der Dizinneinheit und den beiden Selenatomen in einer Ebene. In der Elementarzelle finden sich zwei unabhängige Moleküle, die untereinander durch schwache intermolekulare Zinn-Selen-Wechselwirkungen zu unendlichen Bändern parallel zur b-Achse verbunden sind.

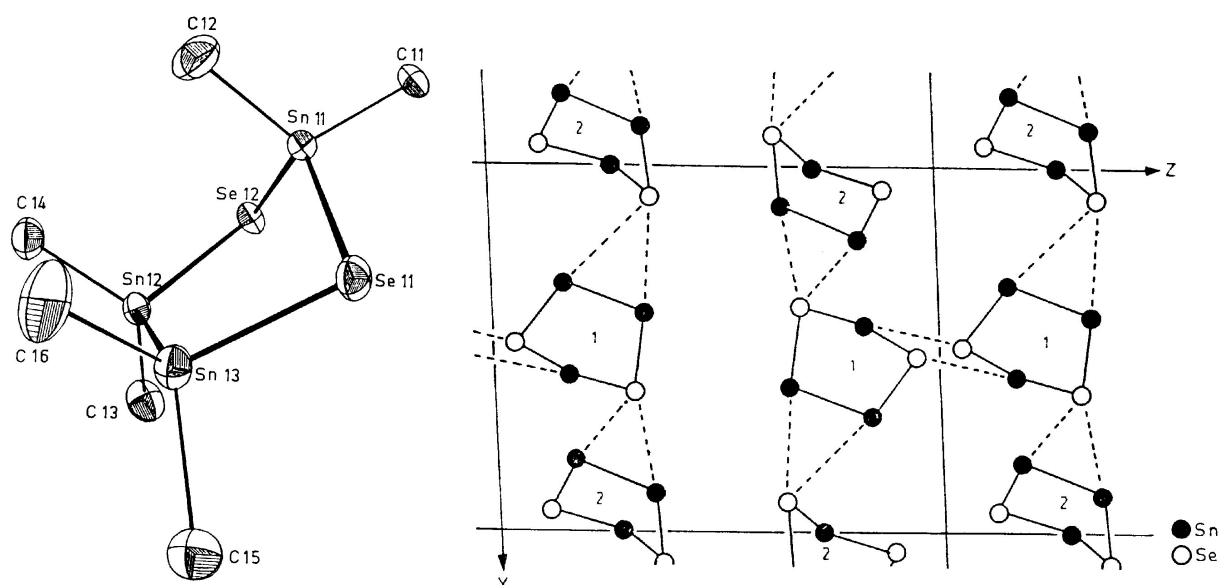


Abb. 4.3.1.4. Molekülstruktur von  $\text{Me}_4\text{Sn}_2(\text{Se})_2\text{SnMe}_2$  (links) und Packung der beiden unabhängigen Moleküle in der Kristallstruktur unter Ausbildung intermolekularer Sn-Se-Kontakte im Bereich 3.76 – 3.98 Å [248]

Molekül 1:  $\text{Sn12-Sn13}$ : 2.775 Å,  $\text{Sn11-Se11}$ : 2.552 Å,  $\text{Sn11-Se12}$ : 2.521 Å,  $\text{Sn12-Se12}$ : 2.567,  $\text{Sn13-Se11}$ : 2.573,  $\text{Sn11-Se11-Sn13}$ : 95.5°,  $\text{Sn11-Se12-Sn12}$ : 96.7°  
 Molekül 2:  $\text{Sn22-Sn23}$ : 2.782 Å,  $\text{Sn21-Se21}$ : 2.539 Å,  $\text{Sn21-Se22}$ : 2.516 Å,  $\text{Sn22-Se22}$ : 2.560,  $\text{Sn23-Se21}$ : 2.583,  $\text{Sn21-Se21-Sn23}$ : 93.3°,  $\text{Sn21-Se22-Sn22}$ : 95.8°

Es fällt auf, dass in allen Strukturen  $\text{R}_4\text{Sn}_2(\text{E})_2\text{SnR}_2$  die Sn-E Bindungen zur Dizinneinheit länger sind als zur Monozinneinheit. Die Sn-Se-Sn Winkel sind aufgrund der geringeren

Ringgröße in  $\text{Me}_4\text{Sn}_2(\text{Se})_2\text{SnMe}_2$  um ca.  $6^\circ$  kleiner als im Sechsring  $(\text{Me}_2\text{SnSe})_3$  (siehe Abschnitt 4.2.2. [200]).

Bemerkenswert ist auch ein Vergleich der  $^{119}\text{Sn}$  NMR Daten der Fünfringe  $\text{Me}_4\text{Sn}_2(\text{E})_2\text{SnMe}_2$  mit denen der entsprechenden Sechsringe  $(\text{Me}_2\text{SnE})_3$  [249], Tabelle 4.3.1.2.

Tabelle 4.3.1.2.

$^{119}\text{Sn}$  NMR Daten (ppm, Hz) der Verbindungen  $\text{Me}_6\text{Sn}_3\text{E}_x$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}; x = 2, 3$ ) [249]

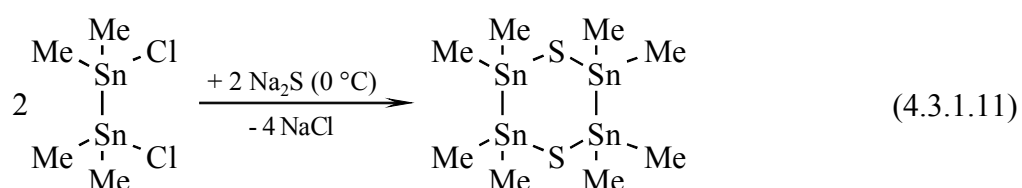
Verbindung	$\delta_{\text{Sn}^{\text{A}}}$	$^1\text{J}_{\text{Sn}^{\text{A}}\text{E}}$	$\delta_{\text{Sn}^{\text{B}}}$	$^1\text{J}_{\text{Sn}^{\text{B}}\text{E}}$	$^2\text{J}_{\text{SnSn}}^{\text{a)}$	$^1\text{J}_{\text{SnSn}}^{\text{a)}$
$\text{Me}_4\text{Sn}_2^{\text{B}}(\text{S})_2\text{Sn}^{\text{A}}\text{Me}_2$	176	–	44	–	125	4162
$(\text{Me}_2\text{Sn}^{\text{A}}\text{S})_3$	131	–	–	–	195	–
$\text{Me}_4\text{Sn}_2^{\text{B}}(\text{Se})_2\text{Sn}^{\text{A}}\text{Me}_2$	82	1263	21	992	150	3627
$(\text{Me}_2\text{Sn}^{\text{A}}\text{Se})_3$	42	1228	–	–	237	–
$\text{Me}_4\text{Sn}_2^{\text{B}}(\text{Te})_2\text{Sn}^{\text{A}}\text{Me}_2$	–164	3159	–38	2554	94	2766
$(\text{Me}_2\text{Sn}^{\text{A}}\text{Te})_3$	–195	3098	–	–	250	–

a) berechnete Werte für die  $^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn}$  Kopplung

Für die Monozinneinheit ( $\text{Sn}^{\text{A}}$ ) ergibt sich bei gleichem Chalcogen eine Tieffeldverschiebung von 31 (Te) bis 45 ppm (S) beim Vergleich des Sechsrings mit dem entsprechenden Fünfring. Leider ist kein entsprechender Vergleich für die Dizinneinheiten möglich, da keine  $^{119}\text{Sn}$  NMR-Daten für Dizinneinheiten in Sechsring-Heterocyclen vorliegen.

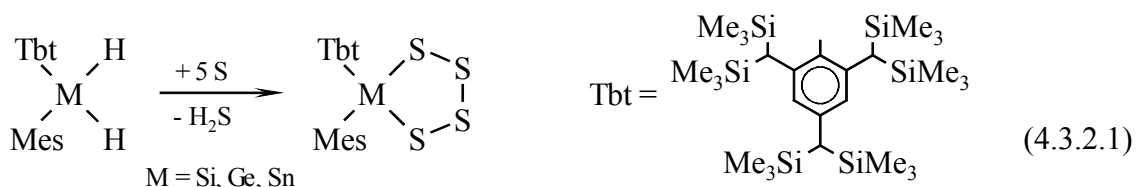
Bei den  $^1\text{J}_{\text{SnE}}$  Kopplungskonstanten finden sich in den Fünfringen die größeren Werte bei Kopplungen mit  $\text{Sn}^{\text{A}}$ . Dies korreliert mit den kürzeren Sn–E Bindungen zur Monozinneinheit (Abb. 4.3.1.4). Entsprechend der sinkenden Elektronegativität der schwereren Chalcogene nimmt der Wert der  $^1\text{J}_{\text{SnSn}}$  Kopplung in der Dizinneinheit zum Tellur hin ab. Mit einer Ausnahme steigt dagegen die  $^2\text{J}_{\text{SnSn}}$  zu den schwereren Chalcogenen hin an, wobei aber in den Fünfringen deutlich kleinere Werte auftreten (zur Diskussion der Daten sie auch 6.4.).

Bei der Reaktion von  $\text{ClMe}_2\text{Sn–SnMe}_2\text{Cl}$  mit  $\text{Na}_2\text{S}$  in wässriger Lösung bei  $0^\circ\text{C}$  lässt sich auch ein Sechsring mit zwei Dizinneinheiten isolieren, allerdings zersetzt sich dieser leicht unter Bildung des offensichtlich deutlich stabileren Fünfringes  $\text{Me}_4\text{Sn}_2(\text{S})_2\text{SnMe}_2$  [250]:



### 4.3.2. Cyclen mit E–E Bindungen

Schwefelreiche Cyclen  $MS_4$  ( $M = Si, Ge, Sn$ ) entstehen bei der Reaktion der Dihydride  $R_2MH_2$  mit elementarem Schwefel. Dabei sind sehr große sperrige Substituenten erforderlich, um die entsprechenden Tetrathiametallolane kinetisch zu stabilisieren. In der Regel wurde dazu ein 2,4,6-*Tris*[*bis*(trimethylsilyl)methyl]phenyl- (kurz Tbt) und ein Mesitylrest (Mes) verwendet [251]:



Dabei erfordert die Bildung der Siliciumverbindung längeres Erhitzen mit Schwefel auf 230 °C (Ausbeute 7 %). Die Germaniumverbindung entsteht mit 57 % Ausbeute in 10 min bei 180 °C, während die Zinnverbindung bereits beim Kochen des Dihydrostannans mit Schwefel in THF nach 18 h zu 92 % gebildet wird und sich allmählich sogar in THF bei Raumtemperatur bildet.

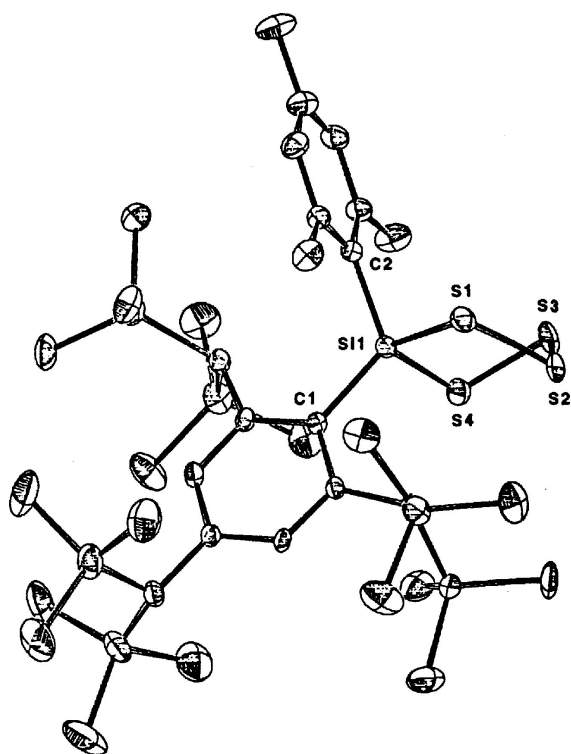


Abb. 4.3.2.1.

Molekülstruktur von *Tbt*(*Mes*)*Si*<sub>4</sub> [251]

*Si*1–*S*1: 2.224 Å, *Si*1–*S*4: 2.155 Å, *S*1–*S*2: 2.051 Å, *S*2–*S*3: 2.046 Å, *S*3–*S*4: 2.057 Å, *S*1–*Si*1–*S*4: 100.4°, *Si*1–*S*1–*S*2: 102.9°, *Si*1–*S*4–*S*3: 100.3°, *S*1–*S*2–*S*3: 99.6°, *S*2–*S*3–*S*4: 97.4°

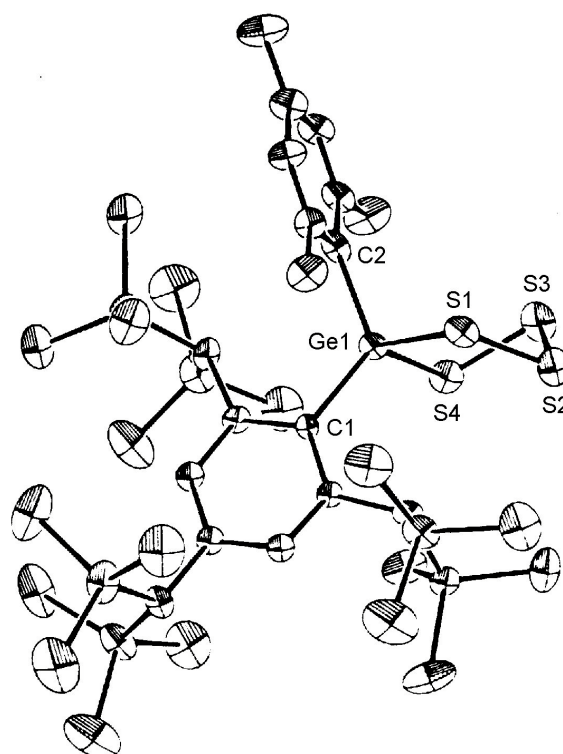


Abb. 4.3.2.2.

Molekülstruktur von *Tbt*(*Mes*)*Ge*<sub>4</sub> [252]

*Ge*1–*S*1: 2.320 Å, *Ge*1–*S*4: 2.257 Å, *S*1–*S*2: 2.046 Å, *S*2–*S*3: 2.052 Å, *S*3–*S*4: 2.048 Å, *S*1–*Ge*1–*S*4: 98.4°, *Ge*1–*S*1–*S*2: 102.2°, *Ge*1–*S*4–*S*3: 99.7°, *S*1–*S*2–*S*3: 100.4°, *S*2–*S*3–*S*4: 98.3°



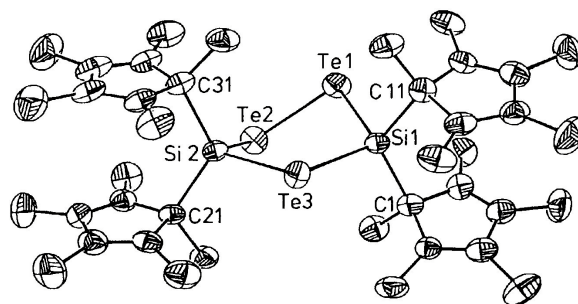
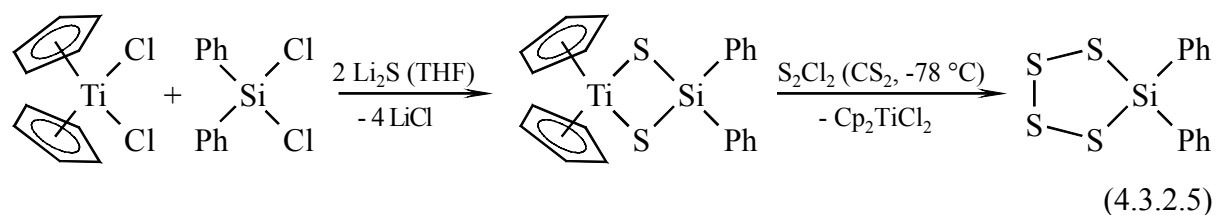


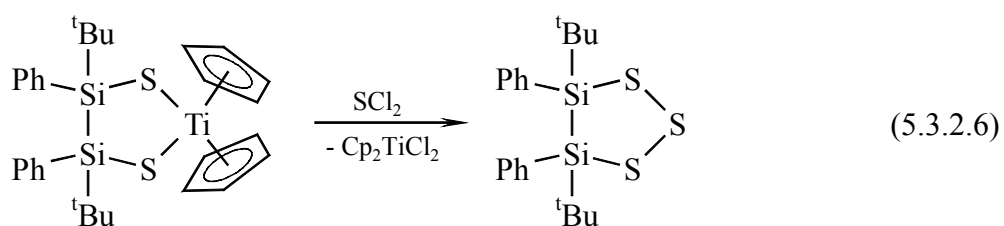
Abb. 4.3.2.3. Molekülstruktur von  $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Si}]_2\text{Te}_3$  [193]

$\text{Si1-Te1}$ : 2.529 Å,  $\text{Si1-Te3}$ : 2.529 Å,  $\text{Te1-Te2}$ : 2.681 Å,  
 $\text{Te1-Si1-Te3}$ : 104.3°,  $\text{Si1-Te1-Te2}$ : 99.4°,  $\text{Si2-Te2-Te1}$ : 97.8°,  $\text{Si1-Te3-Si2}$ : 106.8°

Die Notwendigkeit der sterisch anspruchsvollen Substituenten für die Stabilisierung chalcogenreicher Heterocyclen zeigt sich auch in der viel geringeren thermischen Stabilität der Verbindung  $\text{Ph}_2\text{SiS}_4$ , dargestellt nach Gl. 4.3.2.5, die bereits oberhalb  $-20\text{ °C}$  unter Schwefelabscheidung zerfällt [255], während  $\text{Tbt}(\text{Mes})\text{SiS}_4$  thermisch sehr stabil ist.



Das Vorhandensein von E–E Bindungen schließt die gleichzeitige Anwesenheit von Si–Si Bindungen nicht aus, wie die Darstellung eines Fünfring-Heterocyclen mit einer Disilaneinheit und einer Trisulfaneinheit belegen [129], siehe auch Abb. 3.1.4.:



#### 4.4. Verbindungen mit $M=E$ Doppelbindungen ( $M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ )

Im Allgemeinen sind Siliciumverbindungen mit  $\text{Si}=\text{X}$  Mehrfachbindungen instabil. Die ersten kinetisch stabilisierten Derivate mit einer  $\text{Si}=\text{C}$  [256] bzw. einer  $\text{Si}=\text{Si}$  [257] Doppelbindung sind seit 1981 bekannt.

Auf der anderen Seite existieren unter extremen Reaktionsbedingungen (hohe Temperaturen, kleine Drücke) kleine Moleküle mit  $M=E$  Mehrfachbindungen, wie z. B.  $\text{SiO}$  oder  $\text{GeO}$ , die durch Matrixisolation bei tiefen Temperaturen abgefangen und mittels IR- und Raman-

Spektroskopie nachgewiesen werden können. Dabei treten zum Teil auch Oligomere  $(MO)_x$  ( $M = \text{Si}$  [258],  $\text{Ge}$  [259];  $x = 1, 2, 3, 4$ ) auf. Durch Reaktion mit angeregtem Sauerstoff in der Matrix konnten auch molekulares  $\text{SiO}_2$  [260,261] und  $\text{GeO}_2$  [262] bzw. auch das Dimer  $\text{O}=\text{Si}(\text{O})_2\text{Si}=\text{O}$  [263] erzeugt und spektroskopisch nachgewiesen werden. Molekulares  $\text{GeO}_2$  und  $\text{SnO}_2$  entstehen auch bei der Cokondensation der Elemente mit  $\text{O}_2$  in einer Argonmatrix [264,265].

$\text{Si}=\text{S}$  Bindungen treten in den molekularen Spezies  $\text{SiS}$ ,  $\text{OSiS}$  [266] und  $\text{SiS}_2$  auf.

$\text{SiS}$  entsteht beim Erhitzen von Silicium mit schwefelhaltigen Verbindungen ( $\text{S}$  [267],  $\text{H}_2\text{S}$  [268],  $\text{CS}_2$  [269],  $\text{FeS}$  [270]) auf Temperaturen  $> 1000$  °C. In der Gasphase liegt es als Molekül  $\text{Si}=\text{S}$  mit einem Si-S Abstand von  $1.929$  Å [271] vor. Beim Abkühlen entsteht ein festes polymeres  $(\text{SiS})_x$ , das bei  $940 - 980$  °C /  $20 - 30$  Torr [267] sublimiert. Die Farbe des Produktes bei Raumtemperatur schwankt zwischen gelb [267], orange-rot [272], dunkelbraun [270] und schwarz [267], was wohl auf eine zunehmende Disproportionierung in Silicium und Siliciumdisulfid (siehe 4.5.1.) schließen lässt. Ähnliches gilt auch für das Siliciummonoselenid [273], welches bei etwa  $800$  °C aus den Elementen oder aus Silicium und  $\text{SiSe}_2$  gebildet wird und bei Raumtemperatur als gelbbraunes Pulver [274], rotbraune Fasern oder braunschwarzes Glas [273] beschrieben wird.

Molekulares  $\text{SiS}$  oder auch  $\text{GeS}$  können aber aus der Gasphase durch Einbinden in Matrizes (Argon, Methan) bei tiefen Temperaturen abgefangen werden und durch ihr Ramanspektrum charakterisiert werden. Aufgrund der Matrixeffekte findet man aber für die  $\text{M}=\text{S}$  Valenzschwingung Werte, die etwas von denen in der Gasphase ( $^{28}\text{Si}^{32}\text{S}$ :  $749.6$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $^{74}\text{Ge}^{32}\text{S}$ :  $575.8$   $\text{cm}^{-1}$  [275]) abweichen (um  $10 - 20$   $\text{cm}^{-1}$  kleiner).

Durch Photolyse eines Cokondensats von  $\text{M}=\text{S}$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) und  $\text{COS}$  in einer Argon- [276] oder Methanmatrix lassen sich auch molekulares  $\text{SiS}_2$  ( $\text{S}=\text{Si}=\text{S}$ ) und  $\text{GeS}_2$  ( $\text{S}=\text{Ge}=\text{S}$ ) erzeugen und in der Methanmatrix neben IR- auch ramanspektroskopisch charakterisieren [277,278], siehe auch Abb. 4.4.1. und 4.4.2.

Überraschend ist, dass laut MP2/TZVP-Berechnungen in den Disulfiden kürzere  $\text{M}=\text{S}$  Bindungen auftreten als in den Monosulfiden (im Gegensatz zu den Verbindungspaaren  $\text{CO}/\text{CO}_2$  oder  $\text{CS}/\text{CS}_2$ , wo man für die zweiatomigen Spezies eine partielle Dreifachbindung diskutiert). Diese kürzeren Bindungen in  $\text{MS}_2$  werden auch durch experimentell aus den Ramanpektren abgeleitete höhere Kraftkonstanten  $f$  der  $\text{M}=\text{S}$  Bindungen in den Disulfiden bestätigt [279], siehe auch Tabelle 4.4.1.



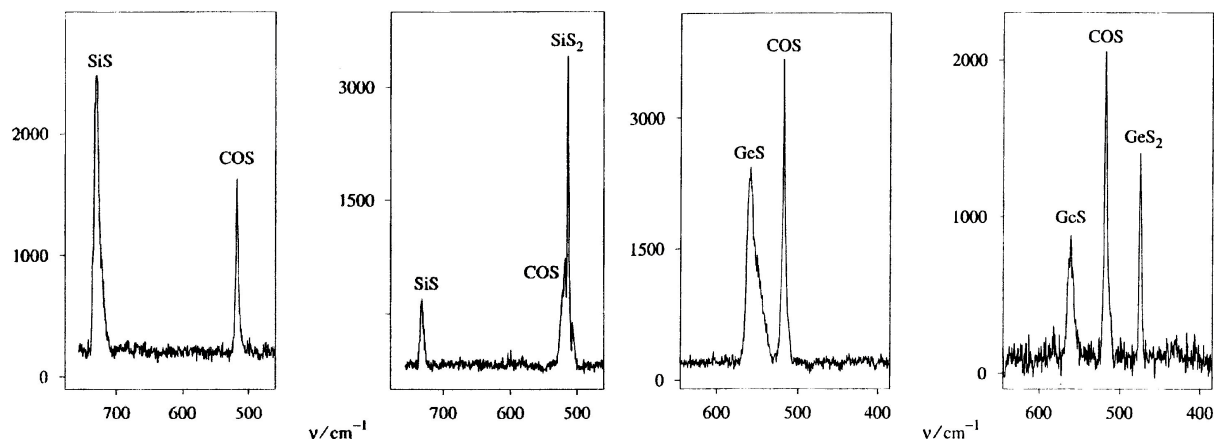


Abb. 4.4.1. Ramanspektrum von matrixisoliertem SiS und COS in festem  $\text{CH}_4$  vor (links) und nach (rechts) Bestrahlung mit einer Hg-Mitteldrucklampe ( $\lambda$ : 514.5 nm) [279]

Abb. 4.4.2. Ramanspektrum von matrixisoliertem GeS und COS in festem  $\text{CH}_4$  vor (links) und nach (rechts) Bestrahlung mit einer Hg-Mitteldrucklampe ( $\lambda$ : 514.5 nm) [279]

Tabelle 4.4.1. Bindungsparameter der molekularen Kohlenstoff-, Silicium- und Germanium-sulfide [277,278]

Molekül	$d(\text{M}=\text{S})$ (Å) <sup>a)</sup>	$f$ (mdyn/Å) <sup>b)</sup>	BE (M=S) (kJ/mol) <sup>c)</sup>
CS	1.542	8.49	709
CS <sub>2</sub>	1.564	7.67	572
SiS	1.962	4.94	616
SiS <sub>2</sub>	1.952	5.07	458
GeS	2.026	4.22	547
GeS <sub>2</sub>	2.008	4.50	411

a) berechnete Werte (MP2/TZVP)      b) aus experimentellen Werten abgeleitet  
c) experimentelle Werte [280,281]

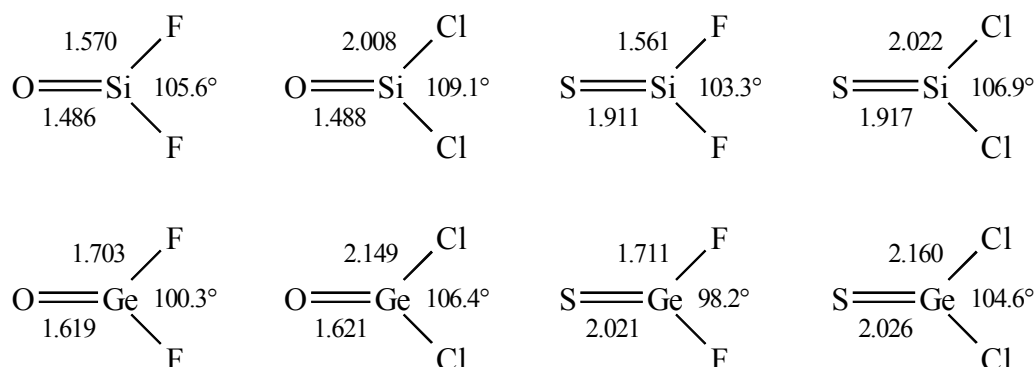
Monomere Silanone  $\text{R}_2\text{Si}=\text{O}$  und Silanthione  $\text{R}_2\text{Si}=\text{S}$  sind ebenfalls kinetisch instabil aufgrund der fehlenden Stabilisierung durch sperrige Substituenten. Sie werden in einer Reihe von Reaktionen als Intermediate postuliert und können in einigen Fällen durch Trapping-Reaktionen indirekt nachgewiesen werden.

Dichlorsilanon und Difluorsilanon,  $\text{X}_2\text{Si}=\text{O}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ), konnten durch Reaktion von SiO mit  $\text{X}_2$  in einer Argonmatrix erzeugt und IR-spektroskopisch nachgewiesen werden [261,282].

Mittels der Matrixisolationstechnik konnte auch gezeigt werden, dass  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}$  als Intermediat bei der Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{O}_2$  auftritt [283].

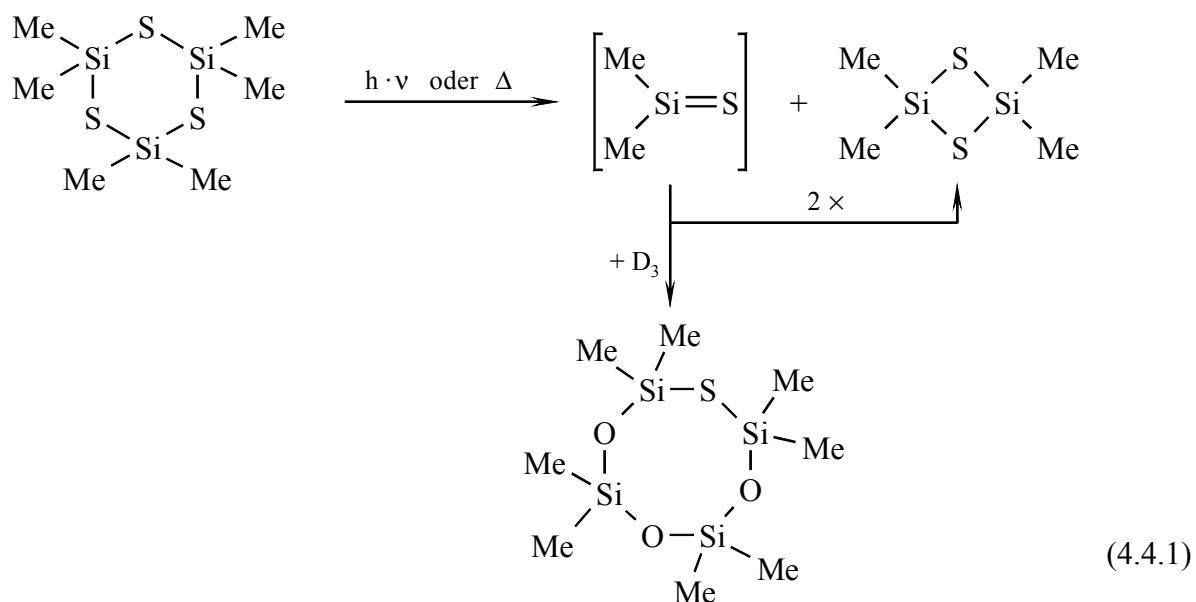
Entsprechend bilden sich molekulares Difluorsilanthion [284] und Dichlorsilanthion [285] bzw. auch Dichlorgemanthion [286] durch photochemisch angeregte Reaktion von Cokon-

densiertem SiS (bzw. GeS) und  $X_2$  ( $X = F, Cl$ ) bzw.  $XeF_2$  in einer Argonmatrix.  $F_2SiS$  entsteht auch bei der Vacuum Flash-Pyrolyse von  $(F_3Si)_2S$  bei  $\geq 500$  °C und ist damit das erste direkt aus der Gasphase nachgewiesene Silanthion [284].



Schema 4.4.1. *Quantenchemisch berechnete Geometrien (Å, °) der Halogensilanone und -thione sowie der entsprechenden Germaniumverbindungen [284-286]*

Dirganosilanthione wie  $Me_2Si=S$  treten als Intermediate in der thermisch oder photochemisch induzierten Umwandlung von Cyclotrisilthianen in Cyclodisilthiane auf und konnten z. B. durch Abfangreaktionen mit  $D_3$  ( $Me_2SiO$ )<sub>3</sub> nachgewiesen werden [287]:

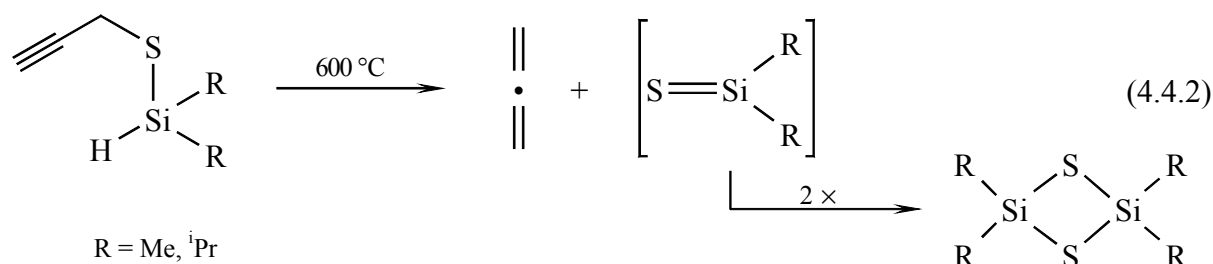


Auf analogem Wege konnte auch das Diethylsilanselenon,  $Et_2Si=Se$ , bei der Photolyse von  $(Et_2SiSe)_3$  nachgewiesen werden. In Abwesenheit von  $D_3$  wird  $(Et_2SiSe)_3$  durch Photolyse ( $\lambda$ : 254 nm) schließlich vollständig ins Dimer  $(Et_2SiSe)_2$  umgewandelt [288].

Der direkte Nachweis von  $Me_2Si=S$  durch Matrixisolation in einer Argonmatrix bei 10 K aus den Produkten der Niederdruckpyrolyse von  $(Me_2SiS)_3$  gelang nicht, auch bei der Pyrolyse von 3,3-Dimethyl-3-siletan ( $Me_2Si(CH_2)_2S$ ) konnten mittels Matrixisolation nur  $Me_2Si=CH_2$ ,

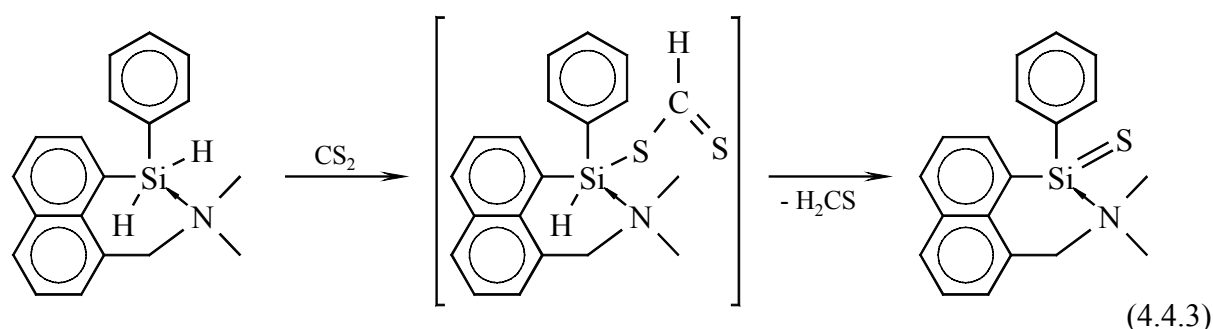
$\text{H}_2\text{C}=\text{S}$  und  $(\text{Me}_2\text{SiS})_2$ ,  $_3$  detektiert werden [289]. Dagegen ließ sich Dimethylgermanthion,  $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{S}$ , aus den Vakuumpyrolyseprodukten der Zersetzung von  $(\text{Me}_2\text{GeS})_3$  bei 730 – 900 °C und  $10^{-2} - 10^{-3}$  Torr mittels Matrixisolation IR-Spektroskopie nachweisen [290].

Erst vor wenigen Jahren gelang auch der direkte Nachweis von Dimethyl- und Diisopropylsilanthion bei der Pyrolyse von Propargylthiodialkylsilanen mittels Photoelektronenspektroskopie [291]:



Parallel dazu durchgeführte DFT-Berechnungen von  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{S}$  mit dem Basissatz 6-31G(d) lieferten mit der Methode MP2 eine Bindungslänge Si=S von 1.958 Å (C–Si–C Winkel: 112.2°) und mit B3LYP eine Bindungslänge von 1.966 Å (C–Si–C Winkel: 112.4°) [291] also etwa 0.05 Å länger als in den Halogensilanthionen (*Schema 4.4.1.*)

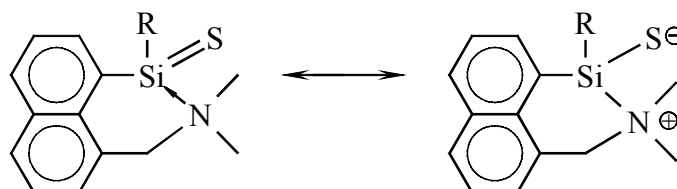
Von Silaethenen und Disilaethenen ist bekannt, dass sich diese hochreaktiven Spezies durch intramolekulare Base-Koordination stabilisieren lassen. Dieses Konzept führte auch zur Synthese des ersten bei Raumtemperatur kinetisch stabilen Silanthions und Silanselenons [292]:



Statt  $\text{CS}_2$  können auch elementarer Schwefel oder elementares Selen eingesetzt werden. Das  $^{29}\text{Si}$  NMR-Spektrum des Silanselenons ( $\delta_{\text{Si}}$ : 29.4 ppm) zeigt Si-Se Satelliten mit einer verhältnismäßig großen Kopplungskonstante  $^1J_{\text{SiSe}}$ : 257 Hz, was die Doppelbindung Si=Se bestätigt.

Beim Ersatz des Phenylsubstituenten gegen eine  $\alpha$ -Naphthylgruppe gelangt man zu einem Silanthion, das auch kristallographisch charakterisiert werden konnte, siehe Abb. 4.4.3.

Die Si=S Bindung in dieser Struktur ist mit 2.013 Å allerdings deutlich länger als die berechneten Bindungslängen in einfachen Silanthionen  $R_2S=S$  (siehe oben). Somit scheint in diesen Verbindungen auch eine Betain-artige Resonanzstruktur eine Rolle zu spielen, zumal die Geometrie am Siliciumatom zwischen [3+1] und tetraedrisch koordiniert liegt:



Schema 4.4.2. Resonanzstrukturen in intramolekular basestabilisierten Silanthionen

Ein "echtes" Silanthion konnte schließlich durch Schwefelabspaltung aus einem Tetrathiasilolan (siehe Gl. 5.3.2.1) in Form gelber, thermisch bis 185 °C (Fp.) stabiler Kristalle gewonnen werden (NMR  $\delta_{Si}$ : 166.6 ppm) [293] (Tip: 2,4,6-Triisopropylphenyl):

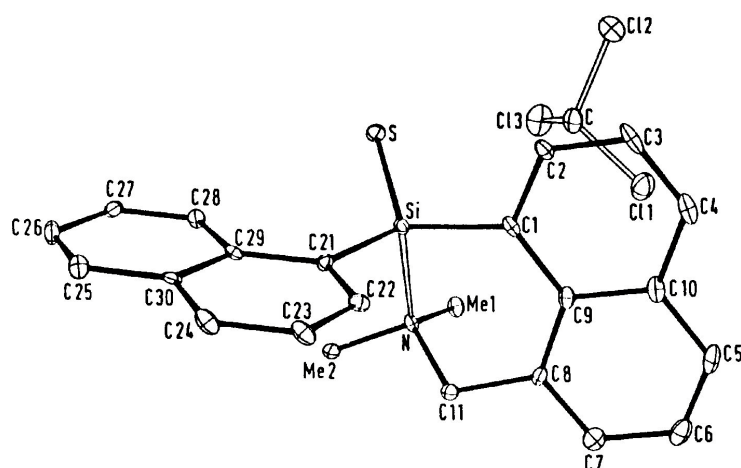
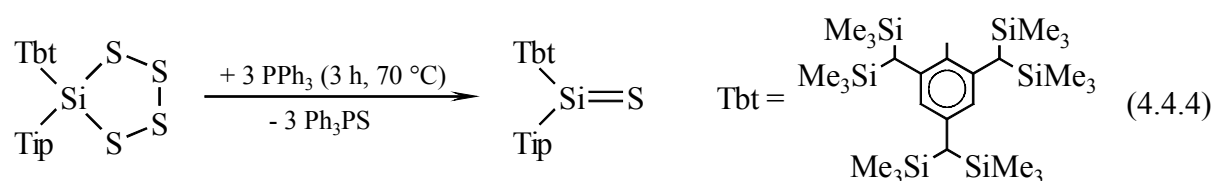


Abb. 4.4.3. Molekülstruktur von  
( $\alpha$ -Naph)(1,8- $C_{10}H_6CH_2NMe_2$ )SiS [292]  
Si-S: 2.013 Å, Si-N: 1.964 Å, Si-C1: 1.885 Å,  
Si-C21: 1.876 Å

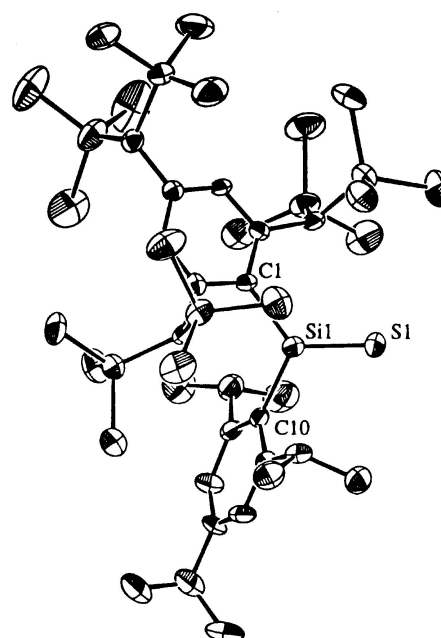
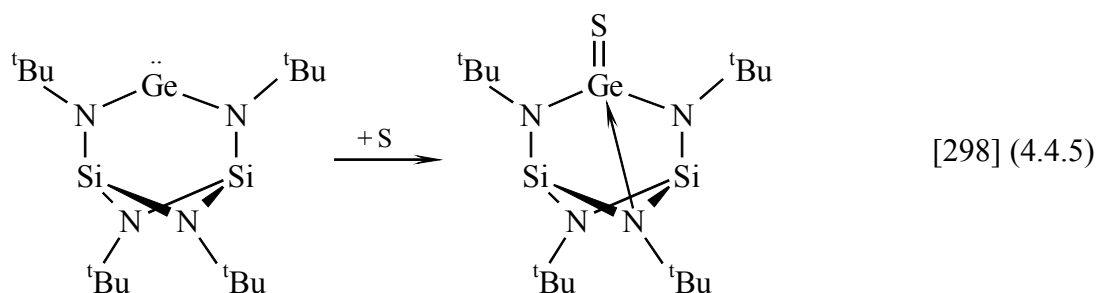


Abb. 4.4.4. Molekülstruktur von  
Tbt(Tip)SiS [293]  
Si1-S1: 1.948 Å, Si1-C1: 1.894 Å, Si1-C10:  
1.867 Å, Winkelsumme am Si: 359.9°

Das analoge Germathion  $\text{Tbt(Tip)Ge=S}$  (orange gelb;  $\text{Ge=S}$ : 2.049 Å, Winkelsumme am Ge: 359.4°) [294] und Stannathion  $\text{Tbt(Tip)Sn=S}$  (gelb, nur in Lösung nachgewiesen) [295] sowie ein Germaselenon,  $\text{Tbt(Tip)Ge=Se}$  (rot,  $\text{Ge=Se}$ : 2.180 Å, Winkelsumme am Ge: 359.3°, NMR  $\delta_{\text{Se}}$ : 941 ppm) [296] und die Germatellone,  $\text{Tbt(Tip)Ge=Te}$  (grün,  $\text{Ge=Te}$ : 2.398 Å, Winkelsumme am Ge: 359.5°, NMR  $\delta_{\text{Te}}$ : 1143 ppm) und  $\text{Tbt(Dis)Ge=Te}$  (blaugrün,  $\text{Ge=Te}$ : 2.384 Å, Winkelsumme am Ge: 360.0°, NMR  $\delta_{\text{Te}}$ : 1009 ppm; Dis:  $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ ) [297] konnten auf diesem Wege ebenfalls erhalten werden (die Germatellone entstehen aus den Germylenen  $\text{Tbt(R)Ge}$ : (R = Tip, Dis) und Tellur, das Stannathion aus dem Stannylen  $\text{Tbt(Tip)Sn}$ : und Phenylthiiran).

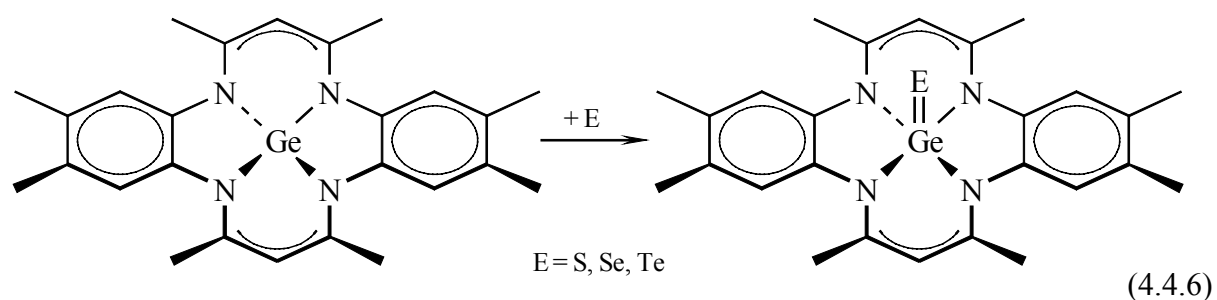
Bereits der Austausch der Tip-Gruppe gegen den kleineren Mesitylsubstituenten führt dazu, dass die gebildeten Thione und Selenone nicht mehr stabil sind, sondern sofort dimerisieren und nur das Dimer mit einem  $\text{M}_2\text{E}_2$ -Vierring isoliert werden kann [296]. Die Germatellone sind die ersten eindeutig charakterisierten Analoga eines Telluraketons.

Neben diesen "echten" Thionen, Selenonen und Tellonen existieren vor allem vom Germanium weitere Beispiele für intramolekular basestabilisierte Systeme mit einer  $\text{Ge=E}$  Bindung:



Die Molekülstruktur dieses intramolekular basestabilisierten Germathions zeigt eine  $\text{Ge=S}$  Bindung, die mit 2.063 Å nur wenig länger ist als in  $\text{Tbt(Tip)Ge=S}$  (siehe oben). Bei der Oxidation des Germylens lässt sich kein Germanon isolieren, es entsteht sofort das Dimer mit einem  $\text{Ge}_2\text{O}_2$ -Vierring [298]. Trotz Basestabilisierung ist das Germathion recht reaktiv, so wird Methyljodid glatt an der  $\text{Ge=S}$  Bindung addiert unter Bildung eines Thiomethyljodgermans [299].

Weitere interessante Beispiele sind die Germachalcogenone, die durch Reaktionen des Germylens ( $\eta^4\text{-Me}_8\text{taa}$ ) $\text{Ge}$ : ( $\text{Me}_8\text{taa}$ : Octamethyldibenzotetraaza[14]annulen) mit den Chalcogenen Schwefel, Selen und Tellur (in Gegenwart von  $\text{PMe}_3$ ) entstehen [300]:



In den gebildeten Germachalcogenonen liegt das Germanium in Form einer tetragonalen Pyramide fünffach koordiniert vor. Aufgrund der Hyperkoordination sind die Ge=E Bindungen mit Ge=S: 2.110 Å, Ge=Se: 2.247 Å und Ge=Te: 2.466 Å etwas länger als für eine echte Doppelbindung berechnet [300].

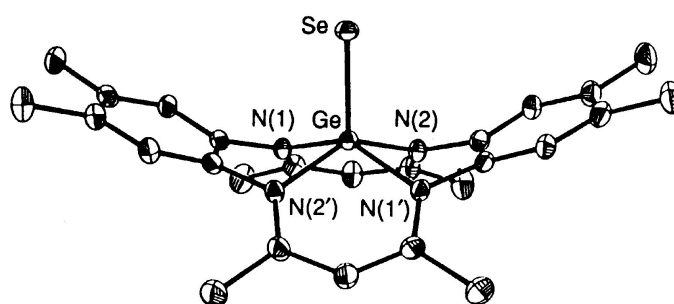
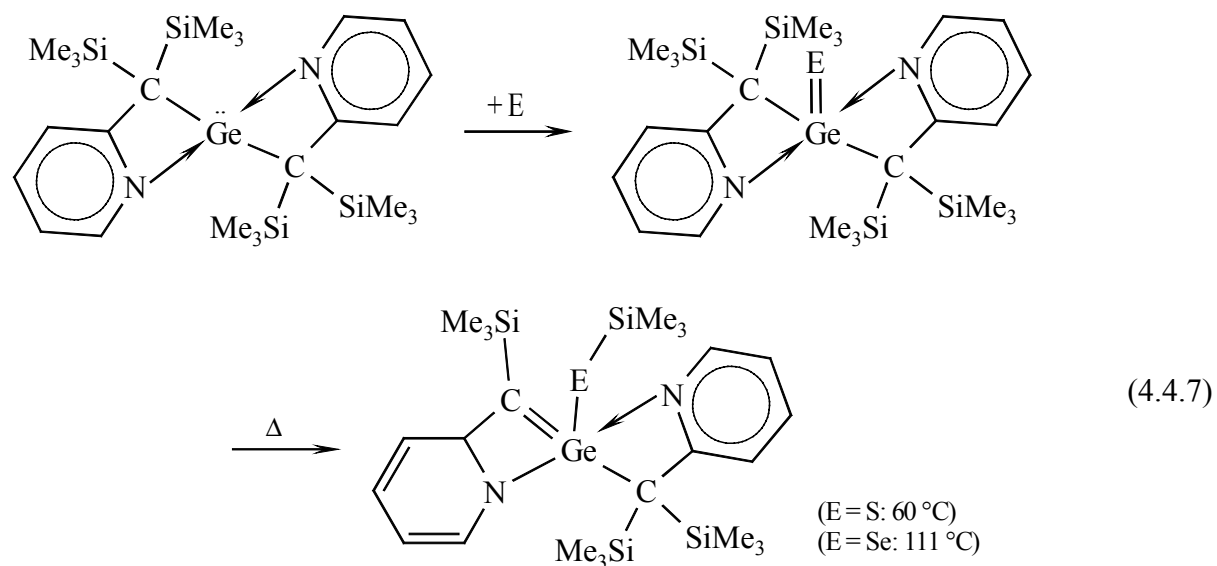


Abb. 4.4.5. Molekülstruktur von  $(\eta^4\text{-M}_8\text{taa})\text{GeSe}$  [300]

*Ge-Se: 2.247 Å, Ge-N: 1.99 Å (Mittel), das Ge-Atom liegt 0.63 Å über der Ebene der vier N-Atome. Die Schwefelverbindung ist isostrukturell, dagegen nimmt in der Tellurverbindung der Ligand eine andere Konformation ein.*

Eine quadratisch pyramidale Koordination weist das Germaniumatom auch in den Germachalcogenonen  $[(o\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{Ge}=\text{E}$  auf, die ebenfalls durch Reaktion des entsprechenden Gernylens mit Chalcogenen entstehen. Beim Erwärmen isomerisieren das Germathion und Germaselenon leicht unter Wanderung eines Trimethylsilylrestes [301]:



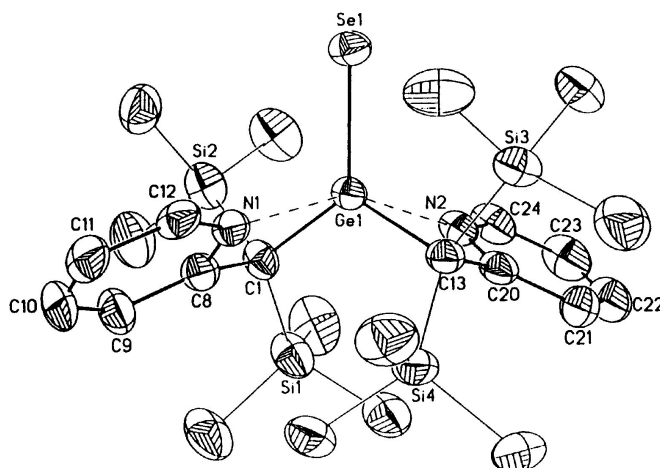


Abb. 4.4.5. Molekülstruktur von  $[(o\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{Ge}=\text{Se}$  [301]

$\text{Ge1-Se1}$ : 2.247 Å,  $\text{Ge1-C1}$ : 2.055 Å,  $\text{Ge1-C13}$ : 2.051 Å,  $\text{Ge1-N1}$ : 2.177,  $\text{Ge1-N2}$ : 2.161 Å  
(Die Tellurverbindung ist isostrukturell mit  $\text{Ge1-Te1}$ : 2.479 Å)

#### 4.5. Chalcogenide $\text{ME}_2$ und Chalcogenosilicat-, Germanat- und Stannationen

Siliciumsulfid,  $\text{SiS}_2$  und Siliciumselenid,  $\text{SiSe}_2$ , entstehen durch Reaktion der Elemente bei hohen Temperaturen [302] oder auch aus  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{S}_3$  bei 1300 °C. In den Dichalcogeniden treten polymere Ketten kantenverknüpfter  $\text{SiE}_4$ -Tetraeder auf [303,304]. Die auf diese Weise gebildeten planaren  $\text{Si}_2\text{S}_2$  bzw.  $\text{Si}_2\text{Se}_2$  Vierringe weisen mit Winkeln von Si-S-Si: 81.2° und Si-Se-Si: 80.0° [305] eine ähnliche Geometrie auf, wie molekulare Cyclodisilthiane und -selenane (siehe 4.2.1.), Abb. 4.5.1.

In den sogenannten Hochtemperaturmodifikationen von  $\text{GeS}_2$  (Ge-S (Mittel): 2.217 Å [306] und  $\text{GeSe}_2$  (Ge-Se (Mittel): 2.355 Å) [307] liegen ebenfalls  $\text{GeE}_4$ -Tetraeder vor. Zwei der vier kristallographisch unabhängigen  $\text{GeE}_4$ -Tetraeder sind miteinander über eine gemeinsame Kante verknüpft (Ge-S-Ge: 82.1 und 82.3° bzw. Ge-Se-Ge: 80.2 und 80.6°), ansonsten erfolgt eine Verknüpfung über gemeinsame Ecken (Ge-S-Ge: 99.3 – 100.9° bzw. Ge-Se-Ge: 96.2 – 100.1°), so dass sich ein zweidimensionales Netz von Zweier-Einfachketten bildet, siehe auch Abb. 4.5.2. Unter hohem Druck (60 bzw. 30 kbar) bilden  $\text{SiS}_2$  und  $\text{GeS}_2$  auch eine tetragonale Modifikation mit ausschließlich eckenverknüpften  $\text{MS}_4$  Tetraedern [308], die den Strukturen von  $\text{BPO}_4$  bzw.  $\text{BASO}_4$  ähneln [309] (abgeleitet von der  $\beta$ -Cristobalitstruktur [4] beim Austausch von zwei Si gegen BP bzw. BAs), siehe auch Abb. 4.5.3.

Dagegen kristallisiert  $\text{SiTe}_2$  (wie auch  $\text{SnS}_2$  [310]) in der  $\text{CdI}_2$  Schichtstruktur, d. h. jedes Siliciumatom ist oktaedrisch von sechs Telluratomen umgeben mit Si-Te: 3.013 Å und Te-Te: 3.125 Å [311].

Des weiteren ist noch ein Siliciumtellurid der Zusammensetzung  $\text{Si}_2\text{Te}_3$  bekannt, das gewöhnlich bei der Reaktion der Elemente entsteht. Hier liegen in einer Schichtstruktur  $\text{Si}_2$  Hanteln

vor (Si-Si: 2.34 Å); jedes Siliciumatom ist des weiteren von drei Telluratomen so umgeben, dass sich insgesamt ein  $\text{SiTe}_3$ -Tetraeder um jedes Siliciumatom ergibt und jedes Telluratom zwei Siliciumatome verknüpft (Si-Te: 2.55 Å, Si-Te-Si: 91.6 – 94.6°) [312,313].

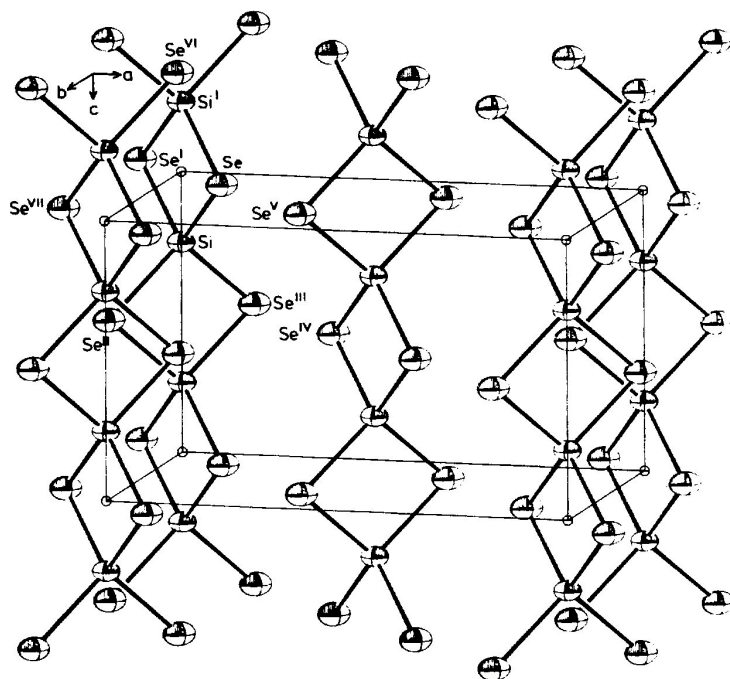


Abb. 4.5.1. Ausschnitt aus der polymeren Struktur von  $\text{SiSe}_2$  [305]

$\text{Si-Se}$ : 2.275 Å,  $\text{Si-Si}^I$ : 2.926 Å,  $\text{Se-Se}^I$ : 3.484 Å,  $\text{Si-Se-Si}^I$ : 80.0°,  $\text{Se-Si-Se}^I$ : 100.0°  
 Isostrukturell ist  $\text{SiS}_2$  mit  $\text{Si-S}$ : 2.133 Å,  $\text{Si-Si}^I$ : 2.776 Å,  $\text{S-S}^I$ : 3.239 Å,  
 $\text{Si-S-Si}^I$ : 81.2°,  $\text{S-Si-S}^I$ : 98.8°

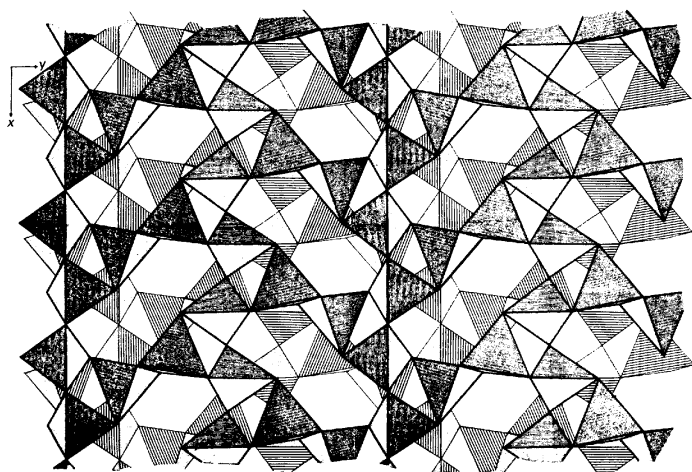


Abb. 4.5.2. Struktur von  $\alpha\text{-GeS}_2$  (Hochtemperaturmodifikation) in Polyederdarstellung.  
 Projektion der Tetraederschicht auf (001) [306]  
 Isostrukturell ist  $\alpha\text{-GeSe}_2$  [307].

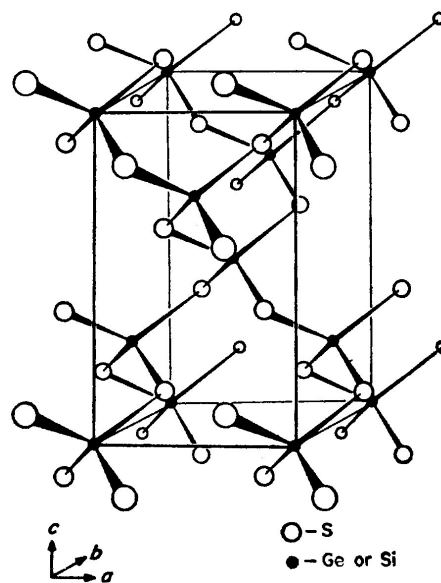


Abb. 4.5.3. Struktur der Hochdruck-Modifikation  $\text{SiS}_2\text{-II}$  ( $\text{Si-S}$ : 2.13 Å,  $\text{Si-S-Si}$ : 109.4°) und  $\text{GeS}_2\text{-II}$  ( $\text{Ge-S}$ : 2.21 Å,  $\text{Ge-S-Ge}$ : 107.5°) [308]



Von den binären Chalcogeniden  $ME_2$  leiten sich eine ganze Palette von Thio-, Seleno- und Tellurosilicaten, -germanaten und -stannaten ab.

Die einfachsten Vertreter dieser Klasse sind die Tetrachalcogenoorthosilicat-, germanat- und stannationen  $ME_4^{4-}$ .

$ME_4^{4-}$  Ionen treten z. B. in den einfachen Chalcogenosilicaten, -germanaten und -stannaten  $Li_4SiS_4$  [314],  $Na_4GeS_4$  [315],  $Na_4GeSe_4$  (aus  $Na_2Se$ , Ge und Se bei 750 °C, Ge-Se: 2.33 – 2.36 Å) [316],  $Na_4SnS_4$  [317],  $Na_4SnSe_4$  und  $K_4SnSe_4$  (aus  $M_2E$ , Sn und Se bei 580 °C, Sn-Se: 2.49 – 2.54 Å) [318],  $Na_4SnTe_4$  (aus den Elementen bei 450 °C, Sn-Te: 2.74 – 2.76 Å) [319],  $Tl_4GeS_4$  (aus  $Tl_2S$  und  $GeS_2$  bei 500 °C, Ge-S: 2.216 Å) [320],  $Tl_4SnS_4$  (aus  $Tl_2S$  und  $SnS_2$  bei 500 °C, Sn-S: 2.40 Å) [321] auf.

Vor allem Lithiumthiosilicate sind aufgrund ihrer Lithiumionenleitfähigkeit für Feststoffelektrolyten in Batterien von Interesse [322]. Bei den Chalcogenometallaten zweiwertiger Elemente ( $M^{II}_2[ME_4]$ ) treten je nach Größe des Metallions die Strukturtypen Olivin (bis zu einem  $r(M^{2+}) = 1.2$  Å) oder  $\beta$ - $K_2SO_4$  (ab  $r(M^{2+}) = 1.65$  Å) auf. Im Übergangsbereich (1.2 – 1.65 Å) ergibt sich die  $Sr_2GeS_4$  Struktur [323], die auch in  $Sr_2SiS_4$  [324],  $Ba_2SiSe_4$  (Si-Se: 2.25 – 2.27 Å),  $Ba_2SiTe_4$  (Si-Te: 2.49 – 2.51 Å) [325],  $Eu_2SiS_4$  und  $Eu_2GeS_4$  [326] sowie näherungsweise in  $Pb_2SiS_4$  und  $Pb_2SiSe_4$  [327] auftritt, während  $Ba_2SiS_4$  (aus  $BaS$ , Si und S bei 1100 °C, Si-S: 2.101 Å) [328],  $Ba_2GeS_4$ ,  $Ba_2SnS_4$  und  $Pb_2GeS_4$  [329] bereits im  $\beta$ - $K_2SO_4$ -Typ kristallisieren.

Dagegen kristallisieren  $Mg_2SiS_4$ ,  $Mg_2GeS_4$ ,  $Mg_2SnS_4$ ,  $Mg_2SiSe_4$ ,  $Mg_2SnSe_4$ ,  $Mn_2SiSe_4$ ,  $Ca_2SiS_4$ ,  $Ca_2GeS_4$ ,  $Ca_2SnS_4$  (dargestellt durch Reaktion der Zintl-Phasen  $A_2B$ ,  $B = Si, Ge, Sn$  mit Schwefel oder Selen bei 450 – 650 °C) [330] sowie  $Fe_2SiS_4$  (Si-S: 2.11 – 2.14 Å),  $Fe_2GeS_4$  (Ge-S: 2.19 – 2.23 Å) [331] und  $Mn_2SiS_4$  (Si-S: 2.10 – 2.14 Å) [332] in der Olivinstruktur.

In der Wurtzit- bzw. Zinkblendestruktur kristallisieren die ternären Thiometallate  $Cu_2M^{II}MS_4$  ( $M^{II}$ : Zn, Cd, Hg, Mn, Fe, Co, Ni) [326,333-335].

$SiS_4^{4-}$  Einheiten liegen neben Sulfidionen auch in  $Cd_4SiS_6$  (Si-S: 2.10 – 2.13 Å) [336] und Verbindungen mit Argyrodit-Struktur  $Ag_8ME_6$  (siehe Abb. 4.5.4.) sowie neben Iodidionen in den Lanthanoidiodidthiosilicaten  $Ln_3I(SiS_4)_2$  ( $Ln = Ce$  [337], Pr, Nd, Sm, Tb [338], Si-S: 2.10 – 2.12 Å) vor.

Orthothio- bzw. selenogermanate und -stannate sind auch durch Reaktion der Dichalcogenide mit wässrigen Alkalimetallchalcogenidlösungen erhältlich, aus denen die wasserhaltigen Verbindungen  $Na_4GeS_4 \cdot 14 H_2O$  [339],  $Na_4GeSe_4 \cdot 14 H_2O$  (Ge-Se: 2.342 – 2.348 Å) [340],  $Na_4SnS_4 \cdot 14 H_2O$  [341] (siehe Abb. 4.5.5.) oder  $Na_4SnSe_4 \cdot 16 H_2O$  (Sn-Se: 2.504 – 2.527 Å) [342] isoliert werden konnten.

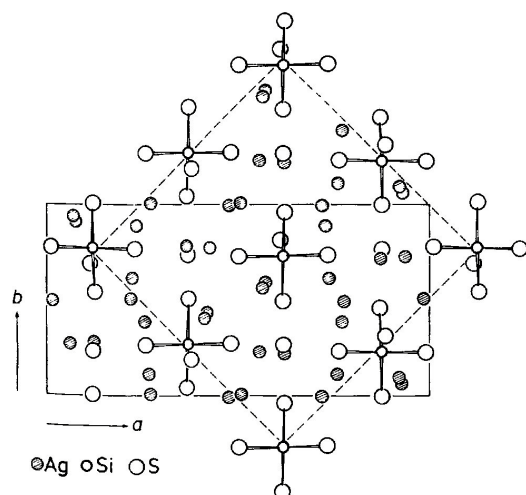


Abb. 4.5.4.  $\alpha$ - $\text{Ag}_8\text{Si}_6\text{S}_6$  mit Argyrodit-  
Struktur, aufgebaut aus  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{S}^{2-}$  und  
 $\text{SiS}_4^{4-}$  Ionen [343]  
 $\text{Si-S}$ : 2.094 - 2.130 Å

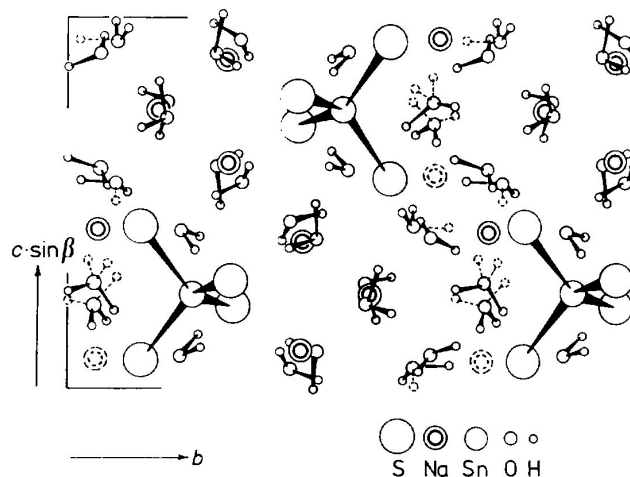


Abb. 4.5.5. Struktur von  $\text{Na}_4\text{SnS}_4 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ .  
Die  $\text{Na}^+$  Ionen sind oktaedrisch von Wassermole-  
külen koordiniert, die schwache  $\text{OH} \cdots \text{S}$  Wasserstoff-  
brücken zu den  $\text{SnS}_4^{4-}$  Ionen ausbilden [341].  
 $\text{Sn-S}$ : 2.375 und 2.384 Å

Die Seleno- und Tellurostannationen  $\text{SnSe}_4^{4-}$  und  $\text{SnTe}_4^{4-}$  sowie die gemischten Anionen  $\text{SnSe}_x\text{Te}_{4-x}^{4-}$  lassen sich auch in Lösung durch Extraktion der Legierungen  $\text{NaSnE}$  ( $\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$ ) in Gegenwart von 2,2,2-crypt mittels  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{77}\text{Se}$  und  $^{125}\text{Te}$  NMR Spektroskopie nachweisen [344] ( $\text{SnSe}_4^{4-}$ :  $\delta_{\text{Sn}}$ : -477 ppm,  $\delta_{\text{Se}}$ : -62 ppm [ $^1\text{J}_{\text{SnSe}}$ : 1463 Hz];  $\text{SnTe}_4^{4-}$ :  $\delta_{\text{Sn}}$ : -1824 ppm,  $\delta_{\text{Te}}$ : -203 ppm [ $^1\text{J}_{\text{SnTe}}$ : 2851 Hz]).

Der erste Schritt zur Oligomerisierung der Chalcogenoanionen  $\text{ME}_4^{4-}$  ist die Dimerisierung zu  $\text{M}_2\text{E}_7^{6-}$ .

Das Anion  $\text{Si}_2\text{S}_7^{6-}$  wurde als Baueinheit erstmals im  $\text{Ag}_{10}\text{Si}_3\text{S}_{11}$  (neben  $\text{Ag}_8\text{Si}_6\text{S}_6$  bei der Reaktion von  $\text{Ag}_2\text{S}$  mit Silicium und Schwefel) beobachtet [345], siehe auch Abb. 4.5.6.

Analog aufgebaute  $\text{Si}_2\text{Se}_7^{6-}$ ,  $\text{Ge}_2\text{S}_7^{6-}$ ,  $\text{Ge}_2\text{Se}_7^{6-}$ ,  $\text{Sn}_2\text{S}_7^{6-}$  und  $\text{Sn}_2\text{Se}_7^{6-}$  Ionen liegen im Silicat  $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{Se}_7$  [346], den Germanaten  $\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{S}_7$  [347] und  $\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{Se}_7$  [348] sowie den Stannaten  $\text{Na}_6\text{Sn}_2\text{S}_7$  [349],  $\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$  [347],  $\text{Na}_6\text{Sn}_2\text{Se}_7$  [350] und  $\text{K}_6\text{Sn}_2\text{Se}_7$  [351] vor. In den schwefelhaltigen Ionen  $\text{M}_2\text{S}_7^{6-}$  verkleinert sich der Winkel am  $\mu$ -S vom Silicium zum Zinn von  $115.4^\circ$  in  $\text{Ag}_{10}\text{Si}_3\text{S}_{11}$  über  $113.1^\circ$  in  $\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{S}_7$  auf  $108.1^\circ$  in  $\text{Na}_6\text{Sn}_2\text{S}_7$  und  $103.2^\circ$  in  $\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$ .

In den Strukturen zeigt sich, dass die terminalen M-E Bindungen merklich kürzer als die Bindungen zu den verbrückenden Chalcogenatomen sind (Abbn. 4.5.6. und 4.5.7.) oder z. B. auch im  $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{Se}_7$ :  $\text{Si-Se}_\mu$ : 2.334 Å,  $\text{Si-Se}_t$ : 2.250 Å,  $\text{Si-Se-Si}$ :  $114.4^\circ$  [346] und  $\text{Na}_6\text{Sn}_2\text{Se}_7$ :  $\text{Sn-Se}_\mu$ : 2.551 Å,  $\text{Sn-Se}_t$ : 2.496 Å,  $\text{Sn-Se-Sn}$ :  $107.9^\circ$  [350].

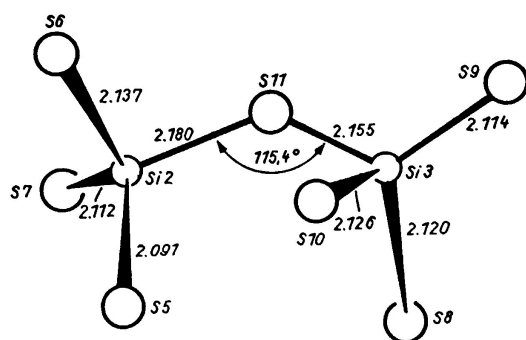


Abb. 4.5.6. Struktur des  $\text{Si}_2\text{S}_7^{6-}$  Ions  
in  $\text{Ag}_{10}\text{Si}_3\text{S}_{11}$  [345]  
(Bindungslängen in Å)

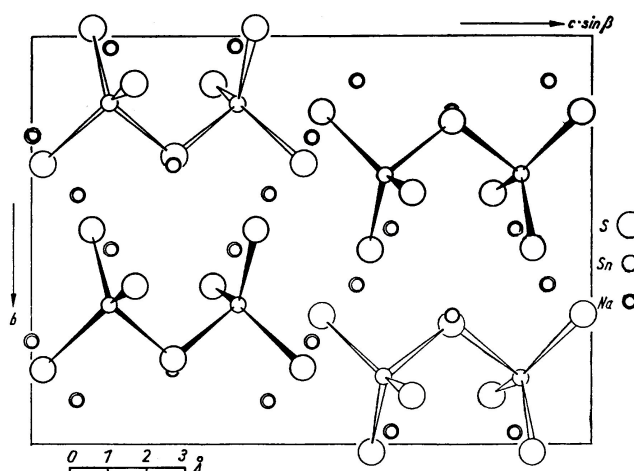


Abb. 4.5.7. Projektion der Struktur von  
 $\text{Na}_6\text{Sn}_2\text{S}_7$  parallel [100],  
 $\text{Sn-S}_\mu$ : 2.424 Å,  $\text{Sn-S}_i$ : 2.352 – 2.381 Å,  $\text{Sn-S-Sn}$ :  
108.1° [349]  
Im ähnlich aufgebauten  $\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{S}_7$  ergeben sich  
 $\text{Ge-S}_\mu$ : 2.262 Å,  $\text{Ge-S}_i$ : 2.191 Å,  $\text{Ge-S-Ge}$ : 113.1°

Die Anionen  $\text{M}_2\text{E}_7^{6-}$  können als Intermediate der Kondensation von zwei  $\text{ME}_4^{4-}$  Tetraedern zu dimeren Einheiten  $\text{M}_2\text{E}_6^{4-}$  angesehen werden, die wesentlich häufiger in Strukturen von Chalcogenometallaten des Siliciums, Germaniums und Zinns angetroffen werden.

So sind die Ionen  $\text{M}_2\text{E}_6^{4-}$  ( $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) in Form der hydratisierten Natriumsalze  $\text{Na}_4\text{Ge}_2\text{S}_6 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$  [352],  $\text{Na}_4\text{Ge}_2\text{Se}_6 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$  (Abb. 4.5.8a und b) [353],  $\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{S}_6 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$  [352] und  $\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$  [354] aus wässrigen Lösungen kristallin erhältlich. Dagegen kristallisieren die beiden Ammoniumtellurostannate  $(\text{Me}_4\text{N})_4\text{Sn}_2\text{Te}_6$  [355] und  $(\text{Et}_4\text{N})_4\text{Sn}_2\text{Te}_6$  [356] aus Methanol bzw. DMF solventsfrei.

Des weiteren sind die dimeren  $\text{M}_2\text{E}_6^{4-}$  Ionen in den wasserfreien Thio- und Selenometallaten  $\text{Cs}_4\text{Si}_2\text{S}_6$  [357],  $\text{Tl}_4\text{Ge}_2\text{S}_6$  (aus  $\text{Tl}_2\text{S}$  und  $\text{GeS}_2$  bei 500 °C) [358],  $\text{K}_4\text{Ge}_2\text{Se}_6$  (aus den Elementen bei 700 °C) [359],  $\text{K}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$  (aus den Elementen bei 700 °C) [360],  $\text{Rb}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$  (aus  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{Se}$  in Methanol bei 145 °C) [361],  $\text{Cs}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$  (aus  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  und  $\text{SnSe}_2$  in Methanol bei 160 °C / 13 bar) [362] und  $(\text{enH}_2)_2\text{Sn}_2\text{Se}_6$  (aus  $\text{en}$ ,  $\text{SnSe}_2$  und Selen in Methanol bei 160 °C / 13 bar) [363],  $\text{K}(\text{NMe}_4)_3\text{Sn}_2\text{Se}_6$  [364],  $(\text{enH})_2(2,2,2\text{-crypt-K})_2\text{Sn}_2\text{Se}_6$  [364] und  $\text{K}_2(2,2,2\text{-crypt-K})_2\text{Sn}_2\text{Te}_6$  [364] präsent.

Bemerkenswert ist, dass in allen Fällen die terminalen M–E Bindungen kürzer sind als die zu den verbrückenden Chalcogenatomen, was für einen partiellen Doppelbindungscharakter in den terminalen M–E Bindungen spricht, siehe auch Tabelle 4.5.1.

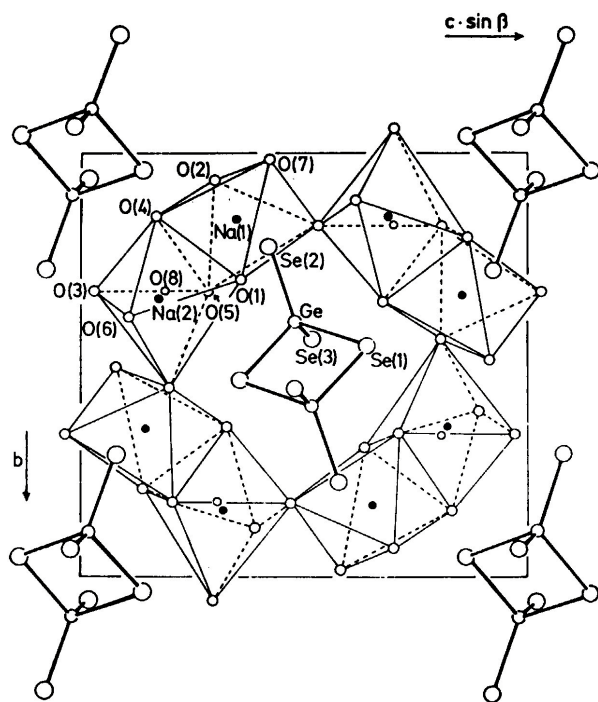


Abb. 4.5.8a.  $\text{Na}_4\text{Ge}_2\text{Se}_6 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ , Projektion der Elementarzelle parallel  $[100]$  [353]  
Die  $\text{Na}^+$  Ionen sind oktaedrisch von  $\text{H}_2\text{O}$  koordiniert, dazwischen liegen die isolierten  $\text{Ge}_2\text{Se}_6^{4-}$  Ionen.

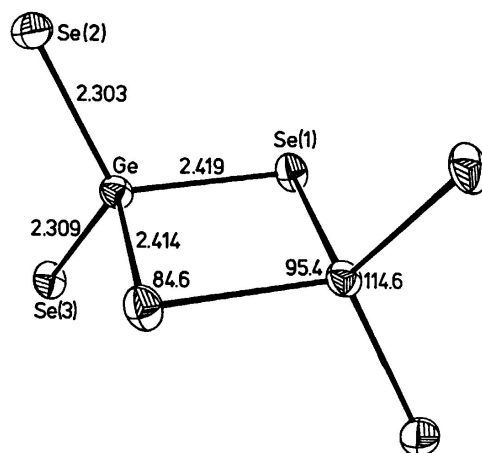


Abb. 4.5.8b. Geometrie des  $\text{Ge}_2\text{Se}_6^{4-}$  Ions in  $\text{Na}_4\text{Ge}_2\text{Se}_6 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$  [353]  
(Bindungslängen in Å, Winkel in °)

Tabelle 4.5.1. Mittlere Bindungslängen und -winkel in Chalcogenagermanaten und -stannaten mit dem  $\text{M}_2\text{E}_6^{4-}$  Ion ( $\mu$ : verbrückend,  $t$ : terminal)

Anion	Kationen	M-E <sub>t</sub> (Å)	M-E <sub>μ</sub> (Å)	M-E-M (°)	E <sub>μ</sub> -M-E <sub>μ</sub> (°)	Lit.
$\text{Ge}_2\text{S}_6^{4-}$	$\text{Na}_4 (\cdot 14 \text{H}_2\text{O})$	2.170	2.272	86.1	93.9	[352]
	$\text{Tl}_4^{\text{I}}$	2.164	2.274	85.0	95.0	[358]
$\text{Ge}_2\text{Se}_6^{4-}$	$\text{Na}_4 (\cdot 16 \text{H}_2\text{O})$	2.306	2.416	84.6	95.4	[353]
	$\text{K}_4$	2.359	2.448	87.7	92.3	[359]
	$(\text{NEt}_4)_2(\text{enH})_2$	2.332	2.458	85.5	94.5	[365]
$\text{Sn}_2\text{S}_6^{4-}$	$\text{Na}_4 (\cdot 14 \text{H}_2\text{O})$	2.332	2.450	86.0	94.0	[352]
$\text{Sn}_2\text{Se}_6^{4-}$	$\text{Na}_4 (\cdot 13 \text{H}_2\text{O})$	2.470	2.586	86.1	93.9	[354]
	$\text{K}_4$	2.461	2.588	85.5	94.5	[360]
	$\text{Rb}_4$	2.462	2.594	85.4	94.6	[361]
	$\text{Cs}_4$	2.450	2.587	85.3	94.7	[362]
	$\text{K}(\text{NMe}_4)_3$	2.460	2.598	87.1	92.9	[364]
	$(\text{enH}_2)_2$	2.460	2.578	84.9	95.1	[363]
	$(\text{enH})_2(2,2,2\text{-crypt-K})_2$	2.460	2.570	87.1	92.9	[364]
$\text{Sn}_2\text{Te}_6^{4-}$	$(\text{Me}_4\text{N})_4$	2.694	2.799	85.0	95.0	[355]
	$(\text{Et}_4\text{N})_4$	2.685	2.809	84.6	95.4	[356]
	$\text{K}_2(2,2,2\text{-crypt-K})_2$	2.669	2.817	86.6	93.4	[364]

Die Seleno- und Tellurostannationen ließen sich auch direkt in Lösung (in  $\text{NH}_3$  bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  bzw. auch in Ethylendiamin bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$ ) NMR-spektroskopisch nachweisen ( $\text{Sn}_2\text{Se}_6^{4-}$ :  $\delta_{\text{Sn}}$ :  $-492$  ppm,  $\delta_{\text{Se}_i}$ :  $9$  ppm [ $^1J_{\text{SnSe}}$ :  $2005$  Hz],  $\delta_{\text{Se}_\mu}$ :  $266$  ppm [ $^1J_{\text{SnSe}}$ :  $888$  Hz];  $\text{Sn}_2\text{Te}_6^{4-}$ :  $\delta_{\text{Sn}}$ :  $-1675$  ppm,  $\delta_{\text{Te}_i}$ :  $-89$  ppm [ $^1J_{\text{SnTe}}$ :  $3998$  Hz],  $\delta_{\text{Te}_\mu}$ :  $458$  ppm [ $^1J_{\text{SnTe}}$ :  $1683$  Hz]) [364].

Die verkürzten Bindungen zu den terminalen Chalcogenatomen spiegeln sich also auch in verhältnismäßig großen Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{SnE}}$  wider (siehe auch Abschnitt 6.).

Anstelle der dimeren  $\text{Sn}_2\text{E}_6^{4-}$  Ionen sollen in Lösung (Extraktion der Legierungen  $\text{KSnSe}_2$  und  $\text{KSnTe}_2$  mit en bzw.  $\text{NH}_3$  in Gegenwart von 2,2,2,-crypt) auch monomere  $\text{SnE}_3^{2-}$  (E = Se, Te) auftreten, die aber nur NMR-spektroskopisch charakterisiert wurden ( $\text{SnSe}_3^{2-}$ :  $\delta_{\text{Sn}}$ :  $-264$  ppm,  $\delta_{\text{Se}}$ :  $-92$  ppm [ $^1J_{\text{SnSe}}$ :  $2051$  Hz],  $\text{SnTe}_3^{2-}$ :  $\delta_{\text{Sn}}$ :  $-1170$  ppm,  $\delta_{\text{Te}}$ :  $-385$  ppm [ $^1J_{\text{SnTe}}$ :  $4535$  Hz]) [344].

Dagegen treten in den Natriumsalzen  $\text{Na}_2\text{GeS}_3$  [366],  $\text{Na}_2\text{GeSe}_3$  [367],  $\text{Na}_2\text{SnSe}_3$ -I [368] und  $\text{Na}_2\text{SnSe}_3$ -II [369] sowie in  $\text{K}_2\text{SnS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [370] die polymeren Anionen  $(\text{ME}_3^{2-})_\infty$  auf, die in  $\text{Na}_2\text{GeS}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{GeSe}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SnSe}_3$ -I und  $\text{K}_2\text{SnS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Zweier-Einfachketten ausbilden, in  $\text{Na}_2\text{SnSe}_3$ -II dagegen Sechser-Einfachketten, siehe auch Abb. 4.5.9.

Die nächste Stufe der Kondensation von  $\text{ME}_4^{4-}$  Tetraedern über gemeinsame Kanten findet man im Anion des Selenostannates  $\text{K}_4\text{Sn}_3\text{Se}_8$  [371]. Im  $\text{Se}_3\text{Se}_8^{4-}$  Ion sind drei  $\text{SnSe}_4$  Tetraeder miteinander über gemeinsame Kanten verknüpft, was einem Ausschnitt aus der Struktur des  $\text{SiSe}_2$  entspricht, siehe Abbn. 4.5.1. und 4.5.10.

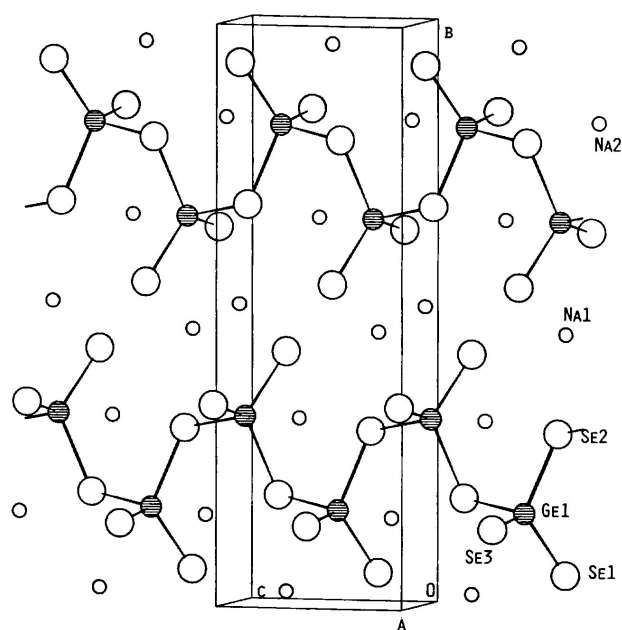


Abb. 4.5.9. Kristallstruktur von  $\text{Na}_2\text{GeSe}_3$  [367] mit Zweier-Einfachketten des  $(\text{GeSe}_3^{2-})_\infty$  Ions  
 $\text{Ge-Se}_i$ :  $2.31\text{ \AA}$ ,  $\text{Ge-Se}_\mu$ :  $2.37$  und  $2.39\text{ \AA}$ ,  
 $\text{Ge-Se}_\mu\text{-Ge}$ :  $112.9^\circ$

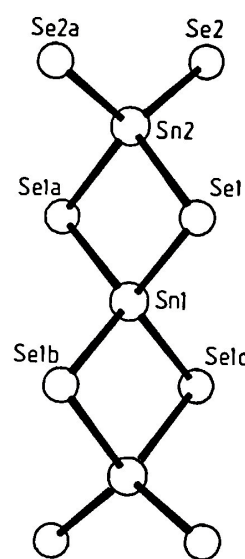


Abb. 4.5.10. Struktur des  $\text{Se}_3\text{Se}_8^{4-}$  Ions in  $\text{K}_4\text{Sn}_3\text{Se}_8$  [371],  $\text{Sn1-Se}_\mu$ :  $2.520\text{ \AA}$ ,  
 $\text{Sn2-Se}_\mu$ :  $2.622\text{ \AA}$ ,  $\text{Sn2-Se}_i$ :  $2.473\text{ \AA}$ ,  
 $\text{Sn-Se}_\mu\text{-Sn}$ :  $85.7^\circ$

Darüber hinaus gibt es eine ganze Palette weiterer Strukturen von Chalcogenometallationen des Siliciums, Germaniums und Zinns.

Vom Zinn leiten sich eine Reihe von Thio- und Selenoanionen ab, die Zinn in den Koordinationszahlen 5 und 6 enthalten.

So konnten kürzlich auf hydrothermale Wege mit  $(R_4N)_2[Sn(SH)_6]$  ( $R = Me, Et$ ) zwei Verbindungen mit dem isolierten, oktaedrisch gebauten  $[Sn(SH)_6]^{2-}$  Ion dargestellt und strukturell charakterisiert werden ( $Sn-S$ : 2.418 – 2.442 Å) [372].

Ansonsten tritt hypervalentes Zinn vor allem in hochpolymeren Thioanionen auf.

So sind allein von Verbindungen mit dem formalen Anion  $[Sn_3E_7^{2-}]_\infty$  mehrere Strukturtypen bekannt. Während man im  $Cs_2Sn_3Se_7$  [373] und im  $(enH_2)Sn_3Se_7 \cdot \frac{1}{2} en$  [363] den in Abb. 4.5.11. dargestellten Strukturtyp eines Schichtanions mit trigonalen  $SnSe_5$  Bipyramiden als Baueinheiten findet, liegen im kettenförmigen Anion  $[Sn_3S_7^{2-}]_\infty$  von  $Rb_2Sn_3S_7 \cdot 2 H_2O$  [361]  $SnS_4$  Tetraeder neben  $SnS_6$  Oktaedern vor, Abb. 4.5.12. Die Anordnung der  $SnS_6$  Oktaeder entspricht einem Ausschnitt aus der Schichtstruktur von  $SnS_2$  [374].

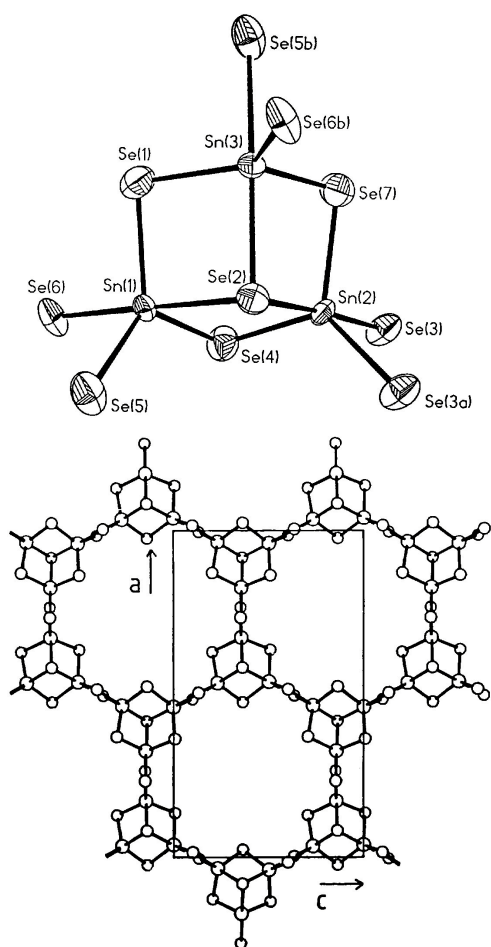


Abb. 4.5.11. Eine  $Sn_3Se_{10}$  Baueinheit (oben) und die Projektion des Schichtanions  $[Sn_3Se_7^{2-}]_\infty$  in  $(enH_2)Sn_3Se_7 \cdot \frac{1}{2} en$  [363] mit  $SnSe_5$  Koordination

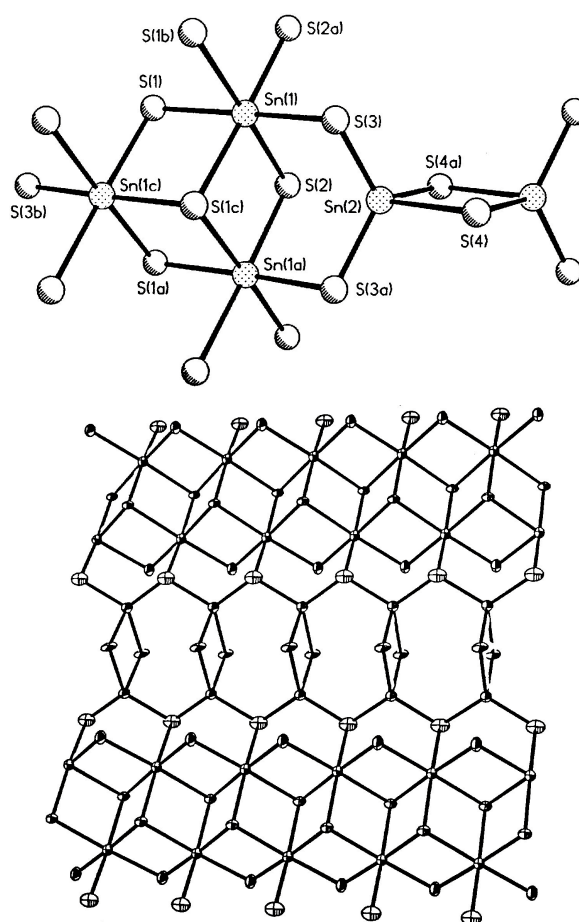


Abb. 4.5.12. Baueinheit des Anions (oben) und Ausschnitt aus der Struktur des Kettenanions  $[Sn_3S_7^{2-}]_\infty$  in  $Rb_2Sn_3S_7 \cdot 2 H_2O$  [361] mit  $SnS_4$  und  $SnS_6$  Koordination

Schließlich treten in  $(\text{Pr}_3\text{NH})_2\text{Sn}_3\text{Se}_7$  [375] und  $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{Sn}_3\text{Se}_7$  [376] kettenförmige Anionen mit vier- und fünffach koordinierten Zinnatomen auf und in  $(\text{Et}_3\text{NH})_2\text{Sn}_3\text{Se}_7 \cdot \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$  [377] findet sich schließlich jenes kettenförmige Anion neben einem schichtförmigen Anion ähnlich dem in  $\text{Cs}_2\text{Sn}_3\text{Se}_7$ , die sich gegenseitig durchdringen.

Eine weitere Verknüpfung der Anionen zu einem dreidimensionalen Netzwerk findet man im  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$  [378] und den dazu isotypen Verbindungen  $\text{Rb}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$  [379],  $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$  [380,381] und  $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$  [380], die trigonal bipyramidale  $\text{SnE}_5$  Einheiten enthalten, Abb. 4.5.13. Dagegen bildet das Anion in  $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  eine zweidimensionale Schichtstruktur aus eckenverknüpften  $\text{GeSe}_4$  Tetraedern [382].

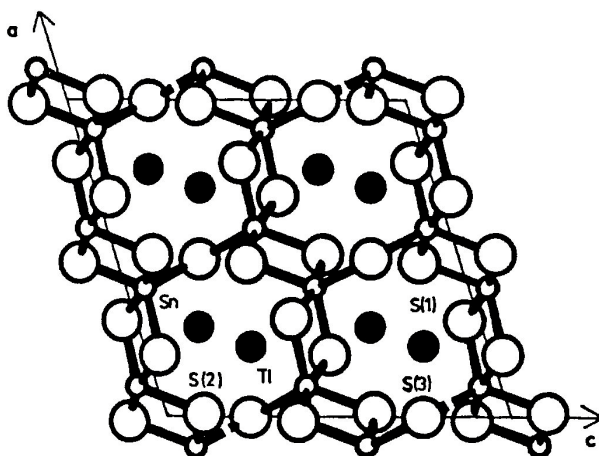
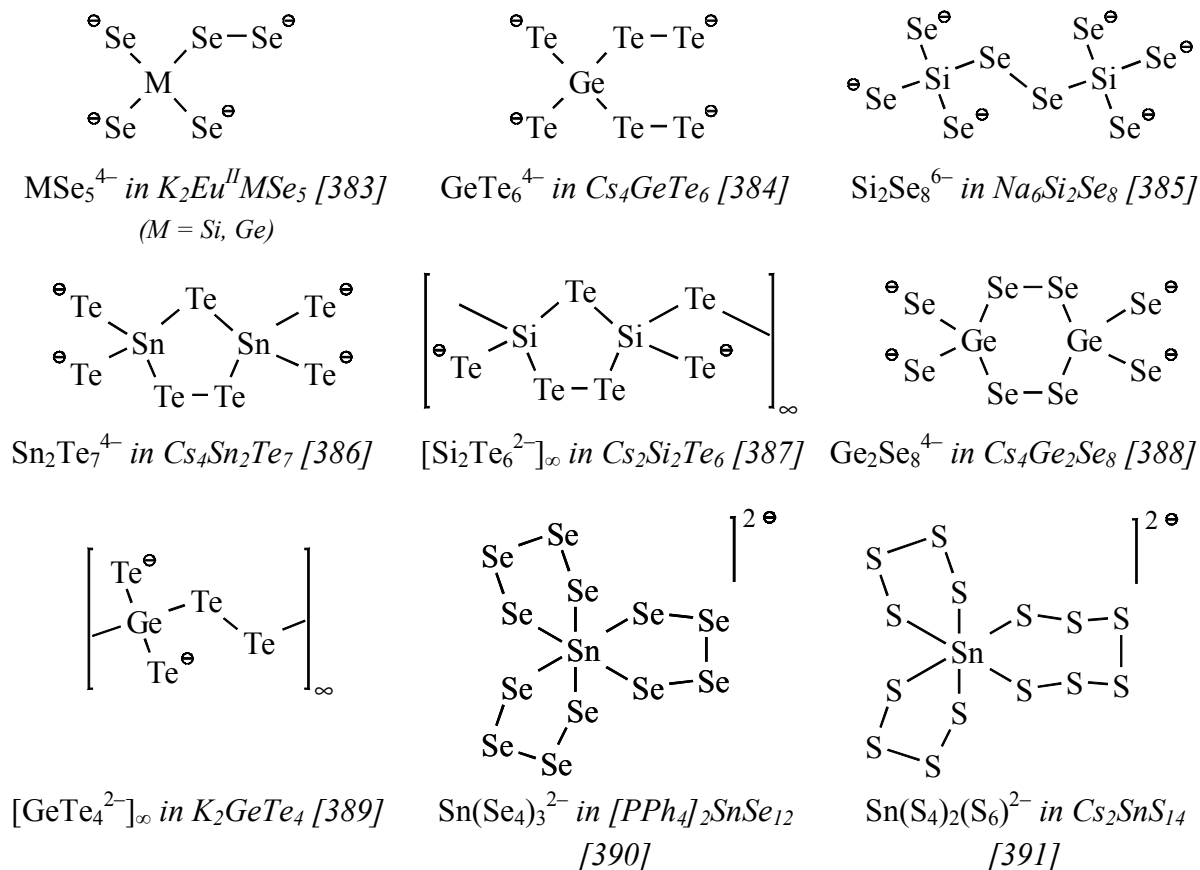


Abb. 4.5.13. Projektion der Struktur von  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$  [378] auf die  $ac$ -Ebene.

Jedes Zinnatom ist trigonal bipyramidal von fünf Schwefelatomen umgeben. Vier der fünf Schwefelatome ( $S1$  und  $S2$ ) sind Bestandteil von  $\text{Sn}_2\text{S}_2$  Vierringen, während das fünfte Schwefelatom ( $S3$ ) die so gebildeten Schichten dreidimensional verknüpft. Die Thalliumatome sitzen in den Kanälen des Anions parallel zur  $b$ -Achse.

$$\begin{aligned} \text{Sn-S1}: 2.41 \text{ \AA}, \text{ Sn-S1}': 2.62 \text{ \AA}, \text{ Sn-S2}: 2.45 \text{ \AA}, \text{ Sn-S2}': 2.54 \text{ \AA}, \text{ Sn-S3}: 2.46 \text{ \AA}, \\ \text{Sn-S1-Sn}: 91.7^\circ, \text{ Sn-S2-Sn}: 95.9^\circ, \text{ Sn-S3-Sn}': 117.6^\circ \end{aligned}$$

Eine weitere Gruppe von Anionenstrukturen bilden Chalcogenometallate mit E–E Bindungen im Anion. Diese können sowohl exocyclisch als auch endocyclisch auftreten und auch zur Verknüpfung zu Ketten- oder Schichtanionen dienen, siehe Schema 4.5.1.



Schema 4.5.1. Strukturtypen von Chalcogenometallaten des Si, Ge und Sn mit E–E Bindungen

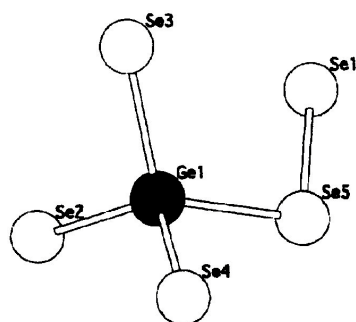


Abb. 4.5.14. Struktur des  $GeSe_5^{4-}$  Ions  
in  $K_2EuGeSe_5$  [383]

$Ge-Se_i$ : 2.34 – 2.36 Å,  $Ge-Se_5$ : 2.408 Å,  
 $Se_1-Se_5$ : 2.435 Å,  $Ge-Se_5-Se_1$ : 104.6°

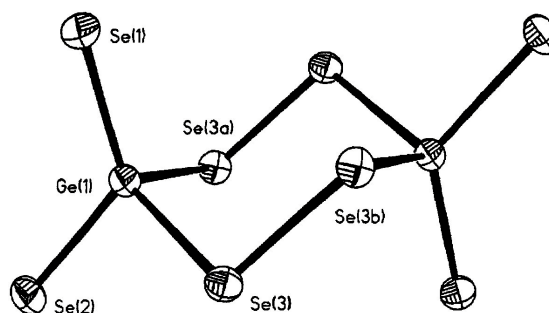


Abb. 4.5.15. Struktur des  $Ge_2Se_8^{4-}$  Ions  
in  $Cs_4Ge_2Se_8$  [388]

$Ge_1-Se_1$ : 2.270 Å,  $Ge_1-Se_2$ : 2.293 Å,  
 $Ge_1-Se_3$ : 2.407 Å,  $Se-Se$ : 2.351 Å



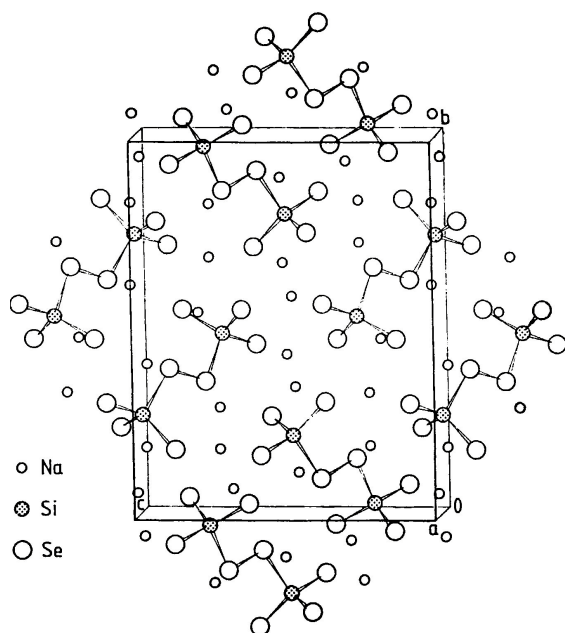
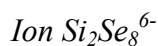


Abb. 4.5.16. Kristallstruktur von  $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{Se}_8$  [385] mit dem zum  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  [392] verwandten



$\text{Si-Se}_i$ : 2.22 – 2.25 Å,  $\text{Si-Se}_\mu$ : 2.35 Å,  
 $\text{Se-Se}$ : 2.37 Å,  $\text{Si-Se-Se}$ : 100 °

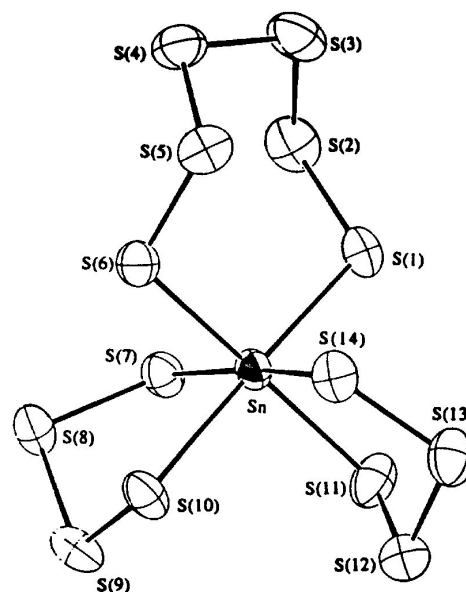


Abb. 4.5.17 Struktur des  $\text{SnS}_{14}^{2-}$  Ions in  $\text{Cs}_2\text{SnS}_{14}$  mit oktaedrisch koordiniertem Zinn [391]

$\text{Sn-S}$ : 2.56 – 2.59 Å,  $\text{S-S}$ : 2.04 – 2.07 Å

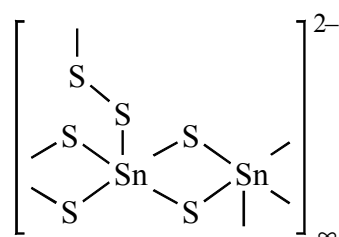
Auch in den in Abbn. 4.5.14. – 4.5.17. dargestellten Strukturen wird deutlich, dass die M–E Bindungen zu terminalen Chalcogenatomen mit formaler negativer Ladung deutlich verkürzt sind. Dagegen sind die M–E Bindungslängen zu verbrückenden Chalcogenatomen oder  $\text{E}_n$  Einheiten sowie die E–E Bindungslängen im normalen Bereich für entsprechende Einfachbindungen.

Die cyclischen Chalcogenostannationen  $\text{Sn}_2\text{E}_7^{4-}$  ließen sich auch in Lösung NMR spektroskopisch detektieren:

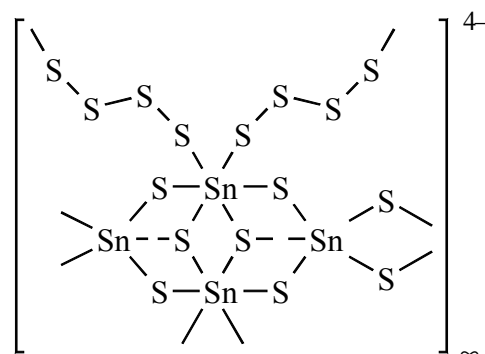
$\text{Sn}_2\text{Se}_7^{4-}$ :  $\delta_{\text{Sn}}$ : –338 ppm,  $\delta_{\text{Se}}$ : –58 ppm [ $\text{Se}_t$ ,  $^1\text{J}_{\text{SnSe}}$ : 2045 Hz], –30 ppm [ $\text{Se}_\mu$ ,  $^1\text{J}_{\text{SnSe}}$ : 1306 Hz], 117 ppm [ $\text{Se}_{2\mu}$ ,  $^1\text{J}_{\text{SnSe}}$ : 1130 Hz] [364];

$\text{Sn}_2\text{Te}_7^{4-}$ :  $\delta_{\text{Sn}}$ : –1345 ppm,  $\delta_{\text{Te}}$ : –385 ppm [ $\text{Te}_t$ ,  $^1\text{J}_{\text{SnTe}}$ : 4023 Hz], –95 ppm [ $\text{Te}_\mu$ ,  $^1\text{J}_{\text{SnTe}}$ : 2902 Hz], –125 ppm [ $\text{Te}_{2\mu}$ ,  $^1\text{J}_{\text{SnTe}}$ : 2319 Hz] [364].

Die Fähigkeit des Zinns, in Chalcogenostannaten auch fünf- und sechsfach koordiniert aufzutreten, kann auch zur Bildung von Anionen mit Schichtstrukturen führen, die durch Polychalcogeneinheiten zusammengehalten werden, siehe Schema 4.5.2:



$[Sn_2S_6^{2-}]_\infty$  Schichtanion in  $Cs_2Sn_2S_6$  [391]



$[Sn_2S_6^{2-}]_\infty$  Schichtanion in  $K_2Sn_2S_8$ ,  
 $\alpha$ - und  $\beta$ - $Rb_2Sn_2S_8$  [391]

Schema 4.5.2. Thiostannationen mit Schichtstrukturen mit S–S Bindungen

Auf der anderen Seite existieren eine Reihe von Chalcogenometallaten des Siliciums, Germaniums und Zinns, in denen diese Elemente formal die Oxidationszahl +3 aufweisen. In den hier auftretenden Anionen findet man, wie auch im  $Si_2Te_3$  [312],  $M_2$  Hanteln, die von sechs Chalcogenatomen umgeben sind. In isolierter Form als  $M_2E_6^{6-}$  treten sie z. B. in den Alkalisalzen  $Na_6Si_2Te_6$  [393],  $K_6Si_2Te_6$  [394,395],  $Na_6Ge_2Se_6$  [396],  $K_6Ge_2S_6$ ,  $K_6Ge_2Se_6$ ,  $Na_6Ge_2Te_6$  [397],  $K_6Ge_2Te_6$  [398] oder  $K_6Sn_2Te_6$  [398] auf. Dabei liegen die M–M Abstände mit Si–Si: 2.34 – 2.40 Å, Ge–Ge: 2.43 – 2.49 Å und Sn–Sn: 2.814 Å im normalen Bereich der M–M Einfachbindungen.

In alkaliärmeren Chalcogenometallaten(III) treten diese  $M_2E_6$  Einheiten zu  $M_4E_{10}^{8-}$  Ionen zusammen, von denen es zwei strukturelle Isomere gibt, einmal unter Ausbildung von Fünfringen  $M_3E_2$  und zum anderen unter Ausbildung von Sechsringen  $M_4E_2$ . Beide Strukturen sind in den beiden Modifikationen des  $Na_8Ge_4Te_{10}$  [399,400] realisiert, siehe Abb. 4.5.19. und 4.5.20.

Eine noch weitere Kondensation führt schließlich zu den polymeren Kettenanionen  $[Ge_2Te_5^{4-}]_\infty$  in  $Ba_2Ge_2Te_5$  [401] (Abb. 4.5.21.) oder dem cyclolinearen Kettenanion  $[GeTe_2^-]_\infty$  in  $LiGeTe_2$  [402] (Abb. 4.5.22.).

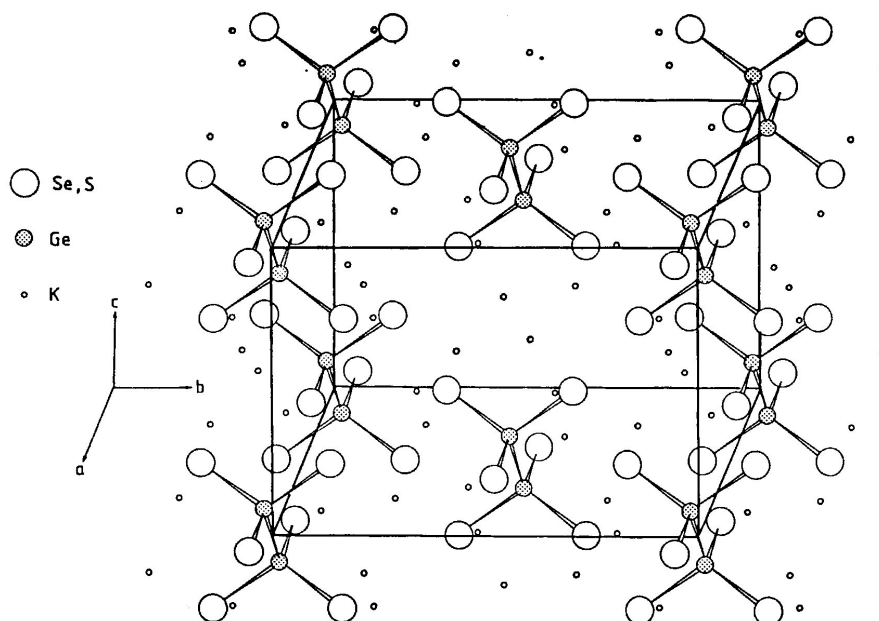


Abb. 4.5.18. Kristallstruktur von  $K_6Ge_2S_6$  bzw.  $K_6Ge_2Se_6$  [397]

$K_6Ge_2S_6$ : Ge-S: 2.22 Å, Ge-Ge: 2.45 Å, Ge-Ge-S: 109.0 und 109.3°

$K_6Ge_2Se_6$ : Ge-Se: 2.36 Å, Ge-Ge: 2.48 Å, Ge-Ge-Se: 109.1 und 109.3°

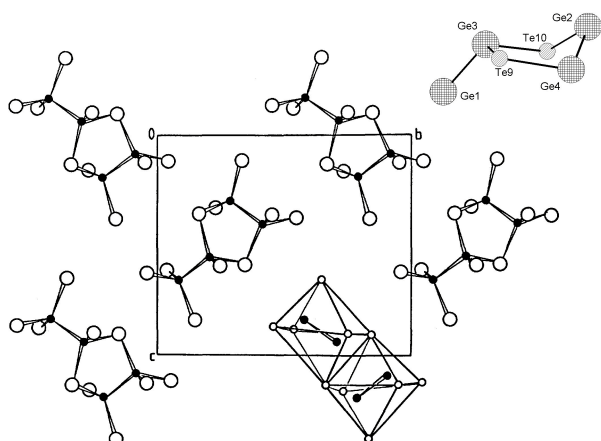


Abb. 4.5.19.

Kristallstruktur von  $Na_8Ge_4Te_{10}$  (I) [399] mit  $Ge_3Te_2$  Fünfringen in Briefumschlagkonformation. Ge-Ge: 2.45 – 2.46 Å, Ge- $Te_i$ : 2.53 – 2.56 Å, Ge- $Te_\mu$ : 2.63 – 2.65,  $Ge_3-Te_9-Ge_4$ : 99.3°,  $Ge_3-Te_{10}-Ge_2$ : 94.2°

Isotyp dazu sind  $Na_8Si_4Te_{10}$  [399] und  $Na_8Ge_4Se_{10}$  (I) [367].

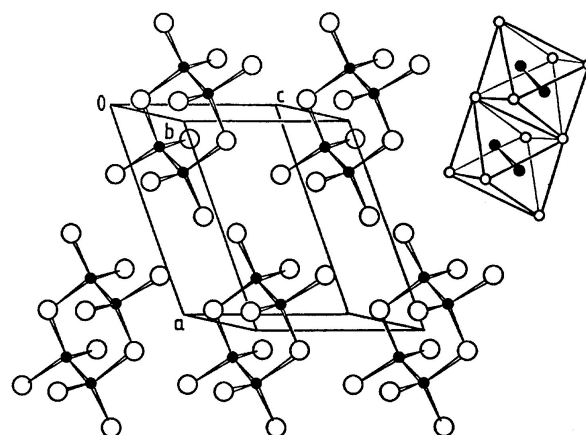


Abb. 4.5.20.

Kristallstruktur von  $Na_8Ge_4Te_{10}$  (II) [400] mit  $Ge_4Te_2$  Sechsringen in Sesselkonformation. Ge-Ge: 2.454 Å, Ge- $Te_i$ : 2.55 – 2.56 Å, Ge- $Te_\mu$ : 2.64 – 2.65, Ge-Te-Ge: 108.9°

Einen analogen Aufbau weist auch  $Na_8Ge_4Se_{10}$  (II) auf [396]:

Ge-Ge: 2.424 Å, Ge- $Se_i$ : 2.32 Å, Ge- $Se_\mu$ : 2.44 – 2.45, Ge-Se-Ge: 108.49°

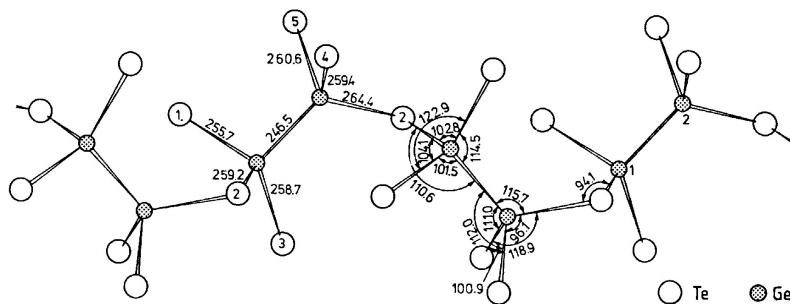


Abb. 4.5.21.

Struktur des Kettenanions  $[Ge_2Te_5^4]_\infty$  in  $Ba_2Ge_2Te_5$  (Abstände in pm, Winkel in  $^\circ$ ) [401].

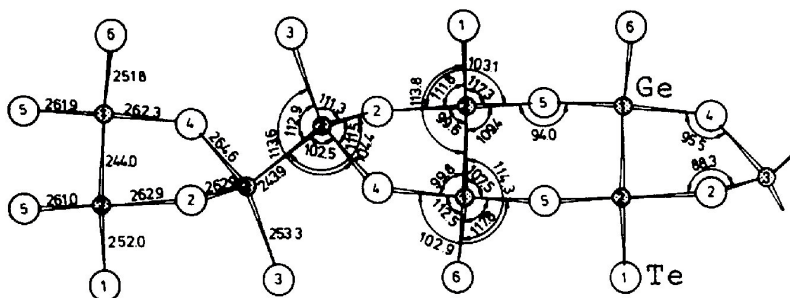


Abb. 4.5.22.

Struktur des cyclolinen Anions  $[GeTe_2^-]_\infty$  in  $LiGeTe_2$  (Abstände in pm, Winkel in  $^\circ$ ) [402].

Schließlich sind noch Chalcogenometallate zu erwähnen, in denen weder E–E noch M–M Bindungen auftreten und  $ME_4$  Tetraeder miteinander lediglich eckenverknüpft sind, wie z. B. im bicyclischen Anion des  $Na_6Sn_4Se_{11} \cdot 22 H_2O$  [403] (Abb. 4.5.23.).

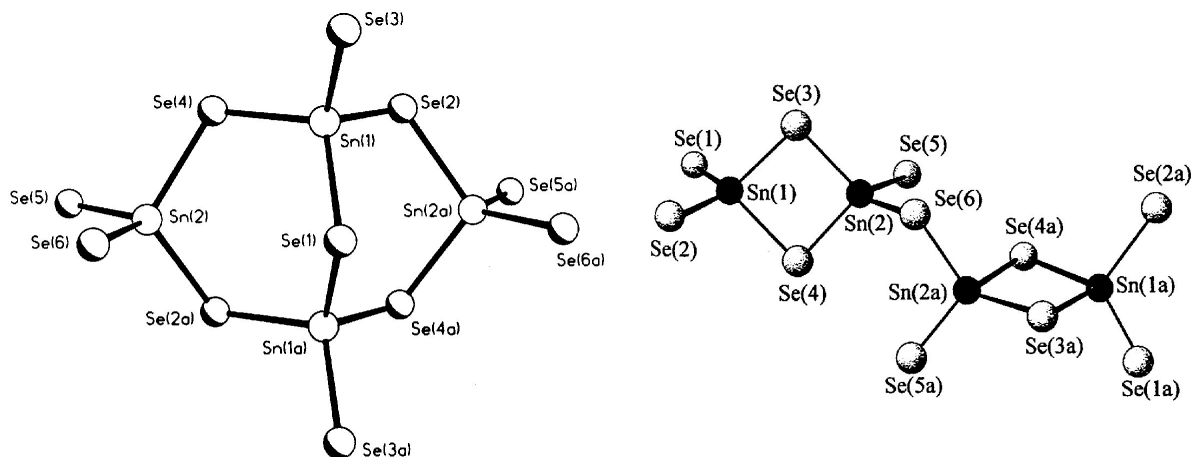


Abb. 4.5.23. Struktur des bicyclischen Anions  $Sn_4Se_{11}^{6-}$  in  $Na_6Sn_4Se_{11} \cdot 22 H_2O$  [403]

Vier  $SnSe_4$  Tetraeder sind hier lediglich über gemeinsame Ecken verknüpft.

Abb. 4.5.24. Struktur des Anions  $Sn_4Se_{11}^{6-}$  in  $K_6Sn_4Se_{11} \cdot 8 H_2O$  [376]

Hier treten neben Ecken- auch Kantenverknüpfungen von  $SnSe_4$  Tetraedern auf. Im  $Cs_2Sn_2Se_5 \cdot H_2O$  treten diese eckenverknüpften  $Sn_2Se_6$  Einheiten schließlich als polymere Kette auf [376]

Die wichtigste Klasse stellen hier die adamantanartigen Ionen  $M_4E_{10}^{4-}$  dar, die auch insofern interessant sind, als sie strukturell den molekularen Sesquichalcogeniden  $R_4M_4E_6$  ( $R = H$ , Halogen, Alkyl, Aryl) entsprechen (siehe 4.6.).

Wenngleich auch alle Spezies  $M_4E_{10}^{4-}$  ( $M = \text{Si, Ge, Sn}$ ;  $E = \text{S, Se, Te}$ ) mit Ausnahme von  $\text{Sn}_4\text{S}_{10}^{4-}$  bekannt und durch mindestens eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert wurden, siehe Tabelle 4.5.2., so nehmen doch die Thio- und Selenogermanate  $M_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$  und  $M_4\text{Ge}_4\text{Se}_{10}$  eine zentrale Stellung ein, da diese am leichtesten darstellbar sind (z. B. sogar in wässriger Lösung aus  $\text{GeE}_2$  und  $M_2^1E$ ) und auch am häufigsten untersucht wurden. Die Darstellung der Siliciumverbindungen muss auf wasserfreiem Wege erfolgen, z. B. durch Reaktion der Elemente im stöchiometrischen Verhältnis bei hohen Temperaturen [367,404].

Die Zinnverbindungen wurden meist durch Extraktion einer Alkalimetall-Zinn-Chalcogen-Legierung mit Ethylendiamin bzw. flüssigem  $\text{NH}_3$  in Gegenwart eines Komplexbildners dargestellt [365,405,406]. Salze des  $\text{Sn}_4\text{Se}_{10}^{4-}$  Anions sind aber auch auf hydrothermale Wege aus Zinn, Selen und einer wässrigen Aminlösung erhältlich [377], was ebenfalls für eine große Stabilität dieses Anions spricht.

In allen Fällen finden sich in den Kristallstrukturen isolierte  $M_4E_{10}$ -Einheiten, die strukturell dem adamantanartigen  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  [407] bzw.  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  [408] einerseits und den ebenfalls adamantanartigen Chalcogenoanionen der Elemente der 13. Gruppe ( $\text{Ga}_4\text{S}_{10}^{8-}$  [409,410],  $\text{Ga}_4\text{Se}_{10}^{8-}$  [411],  $\text{In}_4\text{S}_{10}^{8-}$  [410] bzw.  $\text{In}_4\text{Se}_{10}^{8-}$  [410]) analog sind, Abbn. 4.5.25. und 4.5.26.

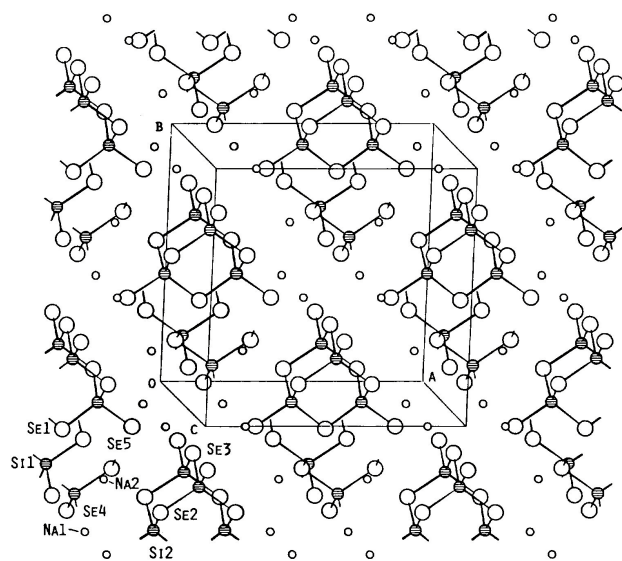


Abb. 4.5.25. Kristallstruktur von  $\text{Na}_4\text{Si}_4\text{Se}_{10}$   
[367]

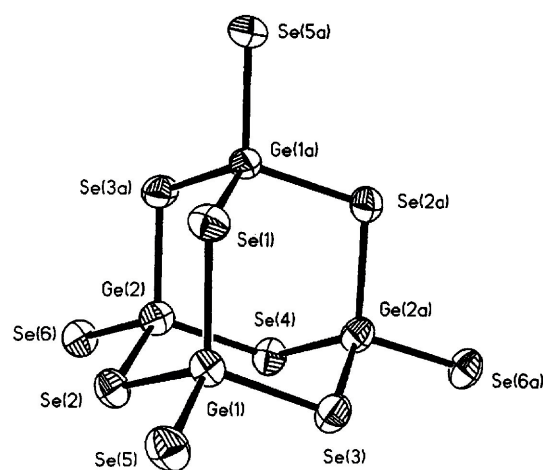


Abb. 4.5.26. Struktur des Anions  $\text{Ge}_4\text{Se}_{10}^{4-}$   
in  $\text{Cs}_4\text{Ge}_4\text{Se}_{10} \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$  [388]

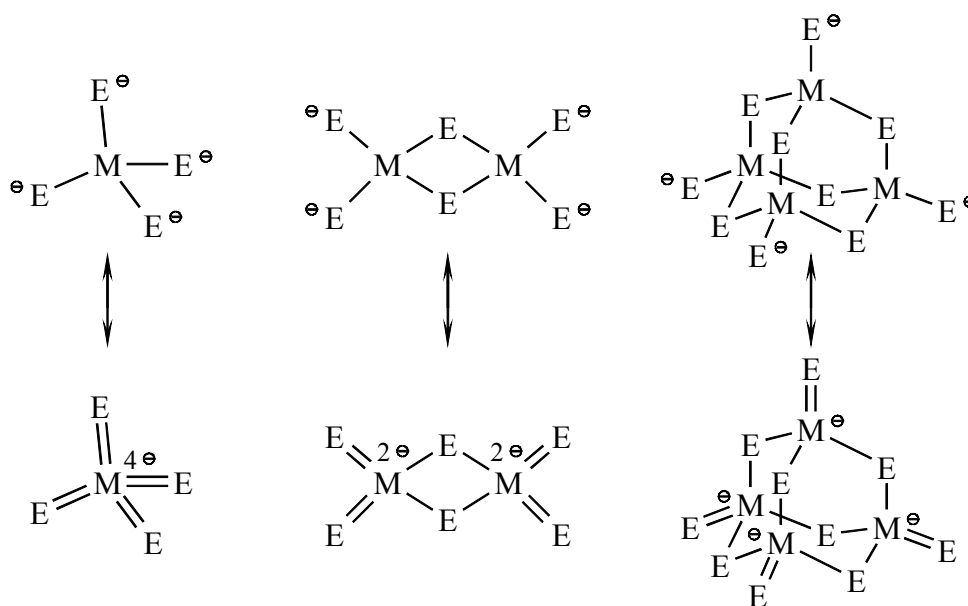
Auch in den adamantanartigen Anionen  $M_4E_{10}^{4-}$  sind die M–E Bindungen zu den terminalen Chalcogenatomen deutlich kürzer als zu den verbrückenden Chalcogenatomen, siehe auch Tabelle 4.5.2. Auch im Vergleich zu den terminalen M–E Bindungen in  $\text{ME}_4^{4-}$  oder  $\text{M}_2\text{E}_6^{4-}$  sind die Bindungen in den adamantanartigen Anionen  $M_4E_{10}^{4-}$  weiter verkürzt (für gleiches M

und E). Dies deutet darauf hin, dass hier die in Schema 4.5.3. skizzierte mesomere Grenzstruktur mit M=E Doppelbindungen noch stärker am Gleichgewichtszustand beteiligt ist, was leicht verständlich ist, da hier auch die formale Ladung am M Atom niedriger ausfällt.

Tabelle 4.5.2. Geometrien der adamantanartigen Anionen  $M_4E_{10}^{4-}$  und  $P_4E_{10}$  (Mittelwerte)

Anion	Verbindung	M–E <sub>μ</sub> (Å)	M–E <sub>t</sub> (Å)	rel. Diff. (%)	M–E–M (°)	Literatur
$Si_4S_{10}^{4-}$	Na <sub>4</sub> Si <sub>4</sub> S <sub>10</sub>	2.144	2.036	5.04	107.3	[412]
	Rb <sub>4</sub> Si <sub>4</sub> S <sub>10</sub>	2.141	2.028	5.28	108.7	[413]
$Si_4Se_{10}^{4-}$	Na <sub>4</sub> Si <sub>4</sub> Se <sub>10</sub>	2.283	2.187	4.20	105.6	[367]
	Rb <sub>4</sub> Si <sub>4</sub> Se <sub>10</sub>	2.288	2.172	5.09	107.7	[413]
$Si_4Te_{10}^{4-}$	K <sub>4</sub> Si <sub>4</sub> Te <sub>10</sub>	2.525	2.440	3.37	104.1	[414]
$Ge_4S_{10}^{4-}$	Na <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub> S <sub>10</sub>	2.225	2.139	3.87	107.1	[412]
	K <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub> S <sub>10</sub>	2.234	2.114	5.35	108.4	[415]
	Rb <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub> S <sub>10</sub>	2.220	2.104	5.23	108.6	[415]
	Cs <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub> S <sub>10</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	2.238	2.120	5.27	108.2	[416]
	Cs <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub> S <sub>10</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	2.236	2.108	5.72	108.5	[417]
	Tl <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub> S <sub>10</sub>	2.233	2.141	4.12	106.9	[418]
	Ba <sub>2</sub> Ge <sub>4</sub> S <sub>10</sub>	2.205	2.192	0.59	105.0	[412]
	(Me <sub>4</sub> N) <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub> S <sub>10</sub>	2.232	2.177	2.46	109.0	[419]*
$Ge_4Se_{10}^{4-}$	Na <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub> Se <sub>10</sub>	2.361	2.279	3.47	105.0	[420]
	K <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub> Se <sub>10</sub>	2.372	2.271	4.27	105.7	[421]
	Rb <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub> Se <sub>10</sub>	2.367	2.248	5.03	107.3	[415]
	Cs <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub> Se <sub>10</sub>	2.370	2.249	5.11	107.4	[415]
	Tl <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub> Se <sub>10</sub>	2.380	2.287	3.91	104.6	[422]
$Ge_4Te_{10}^{4-}$	(Et <sub>4</sub> N) <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub> Te <sub>10</sub>	2.59	2.50	3.5	106.5	[423]
$Sn_4Se_{10}^{4-}$	(cryptK) <sub>4</sub> Sn <sub>4</sub> Se <sub>10</sub>	2.548	2.424	4.85	108.2	[405]
	(Et <sub>4</sub> N) <sub>4</sub> Sn <sub>4</sub> Se <sub>10</sub>	2.551	2.430	4.72	108.0	[365]
	(18cr6K) <sub>4</sub> Sn <sub>4</sub> Se <sub>10</sub> · 5 en	2.550	2.425	4.89	108.3	[406]
$Sn_4Te_{10}^{4-}$	(18cr6K) <sub>4</sub> Sn <sub>4</sub> Se <sub>10</sub> · 3 en · 2 THF	2.753	2.640	4.12	106.8	[406]
P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	–	1.575	1.460	7.30	124.2	[407]
P <sub>4</sub> S <sub>10</sub>	–	2.085	1.955	6.24	109.0	[408]

\*: Struktur aus Pulverdaten gelöst (geringere Genauigkeit der Strukturbestimmung)



Schema 4.5.3.

*Mesomere Grenzstrukturen der Bindungsverhältnisse in  $ME_4^{4-}$ ,  $M_2E_6^{4-}$  und  $M_4E_{10}^{4-}$ .*

*Mit der abnehmenden formalen negativen Ladung an den M-Atomen nimmt der Anteil der Grenzstrukturen mit M=E Doppelbindungen an den Gleichgewichtsstrukturen zu, womit die beobachteten Bindungslängen zu den terminalen Chalcogenatomen abnehmen.*

In den adamantanartigen Anionen  $M_4E_0^{4-}$  liegen die M–E<sub>t</sub> Bindungslängen etwa in der Mitte zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung, wobei die relative Bindungsverkürzung von den Thioanionen über die Selenoanionen zu den Telluroanionen etwas abnimmt (geringerer Doppelbindungsanteil). Auch verringert sich der mittlere Bindungswinkel am verbrückenden Chalcogenatom vom Schwefel über Selen zum Tellur.

Die Seleno- und Tellurostannationen  $Sn_4E_{10}^{4-}$  konnten auch in Lösung NMR spektroskopisch nachgewiesen werden:

$Sn_4Se_{10}^{4-}$  ( $NH_3$ ,  $-50\text{ °C}$ )  $\delta_{Sn}$ :  $-350\text{ ppm}$ ,  $\delta_{Se}$ :  $7\text{ ppm}$  [ $Se_{\mu}$ ,  $^1J_{SnSe}$ :  $1536\text{ Hz}$ ],  $30\text{ ppm}$  [ $Se_t$ ,  $^1J_{SnSe}$ :  $2274\text{ Hz}$ ], [405];

$Sn_4Te_{10}^{4-}$  ( $NH_3$ ,  $-70\text{ °C}$ )  $\delta_{Sn}$ :  $-1267\text{ ppm}$ ,  $\delta_{Te}$ :  $-15\text{ ppm}$  [ $Te_{\mu}$ ,  $^1J_{SnTe}$ :  $3200\text{ Hz}$ ] und  $177\text{ ppm}$  [ $Te_t$ ,  $^1J_{SnTe}$ :  $3800\text{ Hz}$ ] [406].

Durch Diffusion einer wässrigen Lösung von  $(Me_4N)_4Ge_4S_{10}$  in eine  $Mn(CH_3COO)_2$ -Lösung entsteht gelbes, kristallines, luftstabiles  $Mn(Me_4N)_2Ge_4S_{10}$ , in dem die  $Ge_4S_{10}$  Einheiten durch verzerrt tetraedrisch koordinierte  $Mn^{2+}$  Ionen zu einem dreidimensionalen Netzwerk vernetzt sind [424].

Schließlich konnten mesostrukturierte Thiogermanate [425] durch hydrothermale Reaktion von  $(Me_4N)_4Ge_4S_{10}$  mit einem Metallsalz ( $MnCl_2$  [426],  $CoSO_4$ ,  $Ni(NO_3)_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $CuCl$

[427,428],  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$  [429]) in Gegenwart eines Amphiphils (z. B. Cetyltrimethylammoniumbromid) in Formamid dargestellt werden. Die Produkte enthalten etwa zwei  $\text{M}^{2+}$  pro  $\text{Ge}_4\text{S}_{10}$  Einheit (bei  $\text{Cu}^{\text{I}}$  4,  $\text{Ga}^{\text{III}}$  und  $\text{In}^{\text{III}}$  ca. 1.3) sowie zwei Ammoniumionen. Der Ladungsausgleich erfolgt möglicherweise durch zusätzliche  $\text{S}^{2-}$  Ionen (Ge/S-Verhältnis meist 4:11 – 4:12). In allen Fällen treten hexagonale Mesophasen mit  $a_0 = 33 - 42 \text{ \AA}$  auf, Abb. 4.5.27. und 4.5.28. Im Falle der mesostrukturierten Phasen " $\text{CP}_2\text{M}^{\text{III}}_{1.3}\text{Ge}_4\text{S}_{11}$ " (CP: Cetylpyridinium,  $\text{M}^{\text{III}}$ :  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ) konnte darüber hinaus eine intensive Photolumineszenz beobachtet werden (Anregung bei 370 nm, Emission bei 528 nm (Ga) bzw. 535 nm (In)). Die Photolumineszenz wird vermutlich vom Pyridiniumchromophor des kationischen Amphiphils verursacht, im Vergleich zum Cetylpyridiniumbromid (Emission bei 432 nm) tritt aber eine deutliche Rotverschiebung auf, die vermutlich durch Energietransfer auf das Chalcogenidgerüst des Mesophase verursacht wird [429].

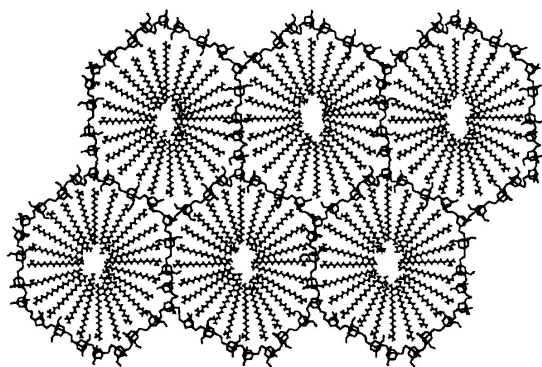


Abb. 4.5.27. Modell der hexagonal columnaren Mesophase in mesostrukturierten Thiogermanaten [427,428]

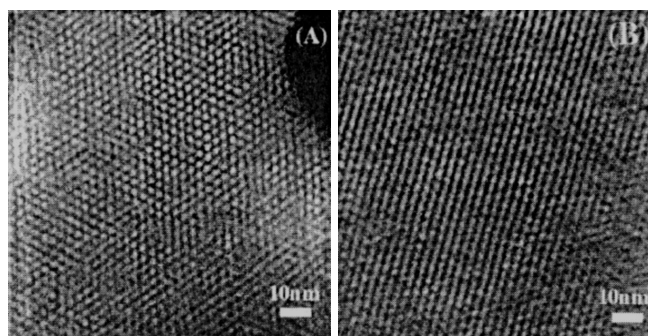


Abb. 4.5.28. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von " $\text{CP}_2\text{In}_{1.3}\text{Ge}_4\text{S}_{11}$ " parallel (A) und rechtwinklig (B) zu den hexagonalen Poren [429]

Unter Hydrothermalbedingungen konnten auch Kondensationsprodukte der adamantanoiden  $\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4-}$  Anionen erhalten werden. Die erste Stufe ist die Kondensation zur dimeren Einheit  $\text{Ge}_8\text{S}_{19}^{6-}$ , wie sie im  $\text{Cs}_6\text{Ge}_8\text{S}_{19} \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$  [186] auftritt (Abb. 4.5.29.). Eine Verknüpfung zu unendlichen Ketten  $[\text{Ge}_4\text{S}_9^{2-}]_\infty$  wurde im  $(\text{Pr}_2\text{NH}_2)(\text{EtPrNH}_2)[\text{Ge}_4\text{S}_9]$  [430] nachgewiesen (Abb. 4.5.30.).

Schließlich gelingt durch Ansäuern einer wässrigen Lösung von  $(\text{Me}_4\text{N})_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$  mit HCl bei 50 °C bzw. unter Hydrothermalbedingungen die Isolierung einer weiteren Modifikation des  $\text{GeS}_2$  ( $\delta\text{-GeS}_2$ ) die aus schwefelverbrückten adamantanartigen  $\text{Ge}_4\text{S}_6$  Einheiten aufgebaut ist [431]. Die Verknüpfung durch Schwefelatome erfolgt hier so, dass zwei dreidimensionale, sich gegenseitig durchdringende Netzwerke aus Adamantaneinheiten entstehen (Abb. 4.5.31.).



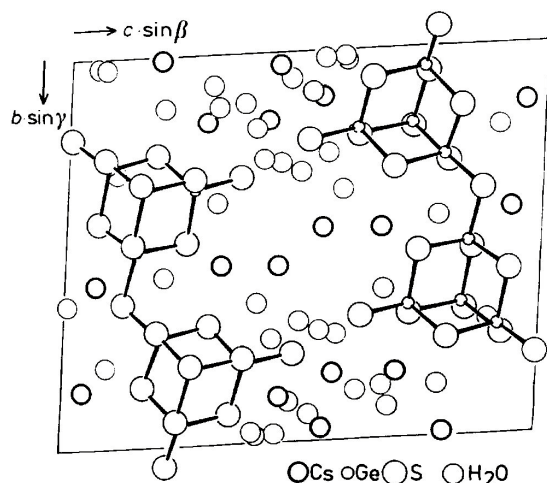


Abb. 4.5.29.

*Kristallstruktur von  $Cs_6Ge_8S_{19} \cdot 12 H_2O$  mit dem bis-adamantoiden Anion  $Ge_8S_{19}^{6-}$  [186]*

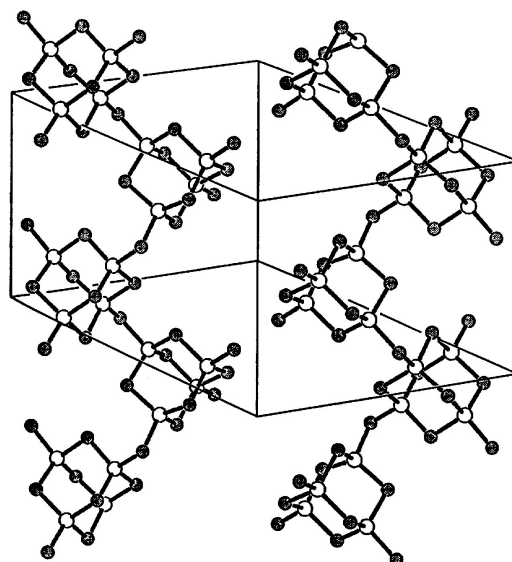


Abb. 4.5.30.

*Struktur des polymeren Anions  $[Ge_4S_9]_{\infty}^{2-}$  in  $(Pr_2NH_2)(EtPrNH_2)[Ge_4S_9]$  [430]*

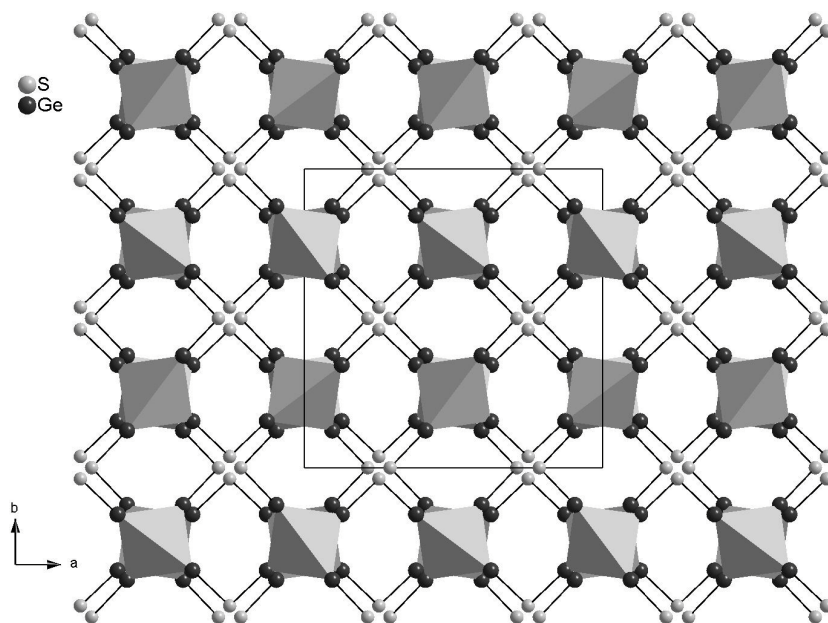
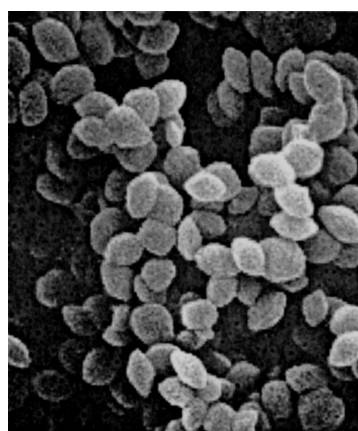
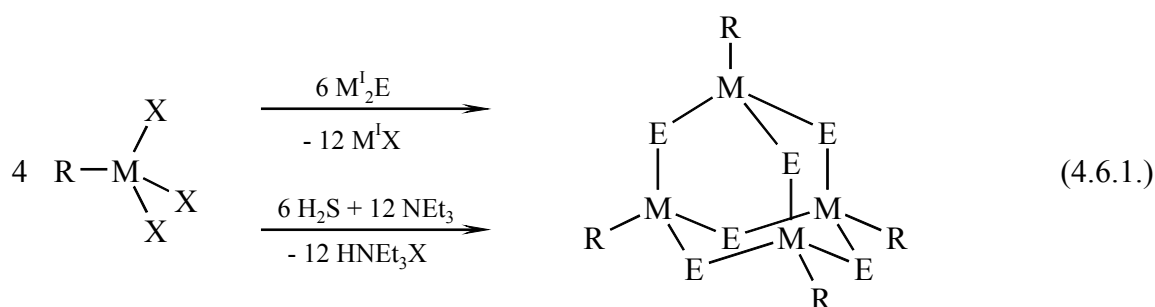


Abb. 4.5.31. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (links) [431] und Projektion der Struktur von  $\delta\text{-GeS}_2$  auf die  $ab$ -Ebene (rechts) nach den Daten von [431]. Die adamantanartigen  $Ge_4S_6$  Struktureinheiten sind durch  $Ge_4$  Tetraeder angedeutet. Es sind nur die Schwefelatome dargestellt, die zwei  $Ge_4S_6$  Käfige miteinander verbinden.

#### 4.6. Polycyclische Organosilicium-, Germanium- und Zinnchalcogenide

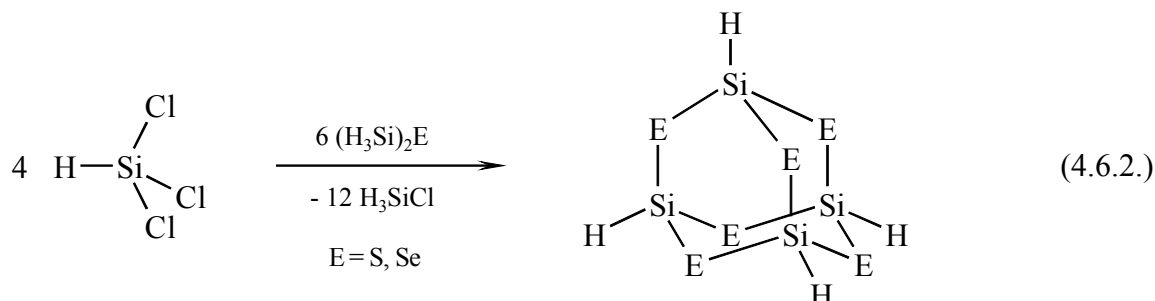
Unter den molekularen polycyclischen Silicium-, Germanium- und Zinn-Chalcogen-Verbindungen sind die tetrameren Sesquichalcogenide  $(RM)_4E_6$  die bedeutendste Verbindungsklasse, die aufgrund ihres – in den meisten Fällen – adamantanartigen Aufbaus auch Parallelen zu den im vorangegangenen Abschnitt besprochenen adamantanartigen Chalcogenometallaten  $M_4E_{10}^{4-}$  zeigen. Über die Chemie anorganischer und metallorganischer Verbindungen mit adamantanartigen Strukturen ist vor einigen Jahren ein ausführlicher Review-Artikel erschienen [432].

Die Darstellung der Sesquichalcogenide erfolgt in der Regel durch Reaktion eines Trihalogenids  $RMX_3$  ( $M = Si, Ge, Sn$ ;  $X = Cl, Br$ ) mit Alkalimetalchalcogeniden [433],  $(Me_3Si)_2S$  [434] oder mit  $H_2S$  und  $NEt_3$  [23,435,436] bzw. Pyridin [437]:



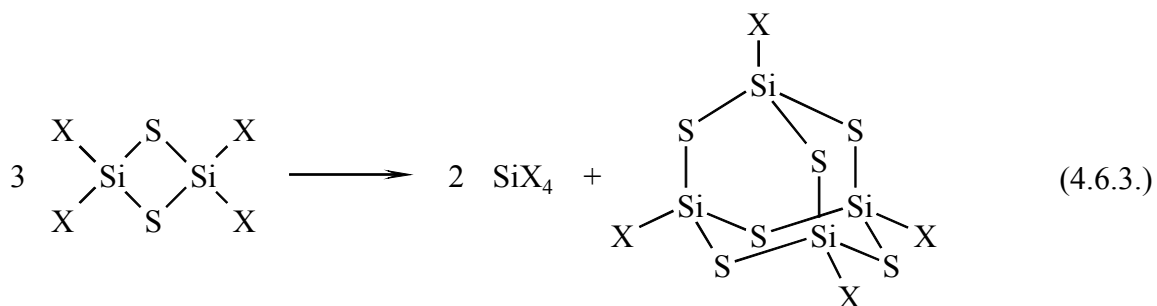
Dabei kann im Falle der Zinnverbindungen auch in wässriger Lösung gearbeitet werden [204,438].

$(MeSi)_4S_6$  und  $(MeSi)_4Se_6$  entstehen aber auch bei der Reaktion von  $MeSiH_3$  mit  $H_2S$  bzw.  $H_2Se$  bei 200 – 400 °C [439] und  $(C_6F_5Ge)_4S_6$  aus  $C_6F_5GeH_3$  und Schwefel bei 170 °C [440]. Für die Darstellung der unsubstituierten Silsesquichalcogenide  $(HSi)_4S_6$  und  $(HSi)_4Se_6$  erwies sich nur die Reaktion von  $HSiCl_3$  mit  $(H_3Si)_2E$  als zielführend [441]:



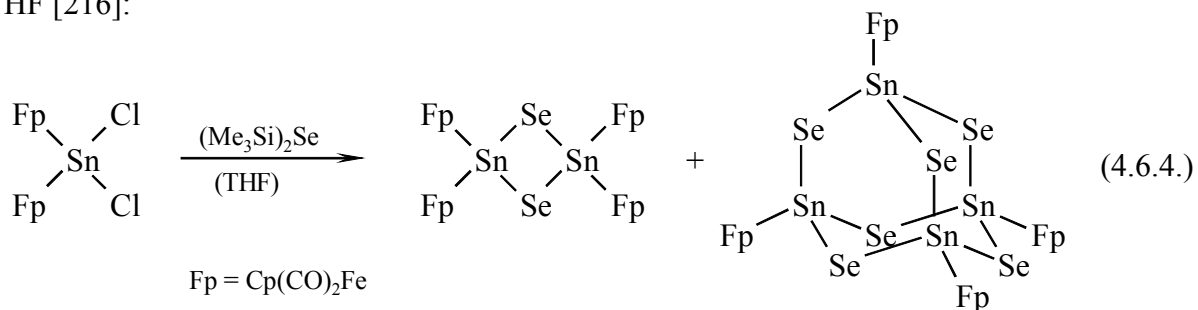
Dieser Weg wurde auch zur Darstellung von  $(F_3CGe)_4E_6$  ( $E = S, Se$ ) aus  $F_3CGeCl_3$  genutzt [442].

Schließlich kennt man vom Silicium und Germanium auch halogensubstituierte Sesquichalcogenide. So entstehen  $(XSi)_4S_6$  ( $X = Cl, Br$ ) bei der Dismutation von  $(X_2SiS)_2$  [186]:



Die Germaniumverbindungen  $(\text{XSi})_4\text{S}_6$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) können bei der Reaktion der Tetrahalogenide  $\text{GeX}_4$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  als Zwischenprodukte der Reaktion zum  $\text{GeS}_2$  isoliert werden [443].

Das übergangsmetallsubstituierte Zinnsesquiselenid  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{Sn}]_4\text{Se}_6$  entsteht neben dem Vierring  $\{[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SnSe}\}_2$  bei der Reaktion von  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SnCl}_2$  mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$  in THF [216]:



Die ähnlich aufgebaute Tellurverbindung  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{Sn}]_4\text{Te}_6$  (auf analogem Wege neben  $\{[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]_2\text{SnTe}\}_2$  aus  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]_2\text{SnCl}_2$  und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Te}$  bzw. auch aus  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{SnCl}_3$ ) ist das bisher einzige Beispiel für ein molekulares Sesquitellurid  $(\text{RM})_4\text{Te}_6$  [217].

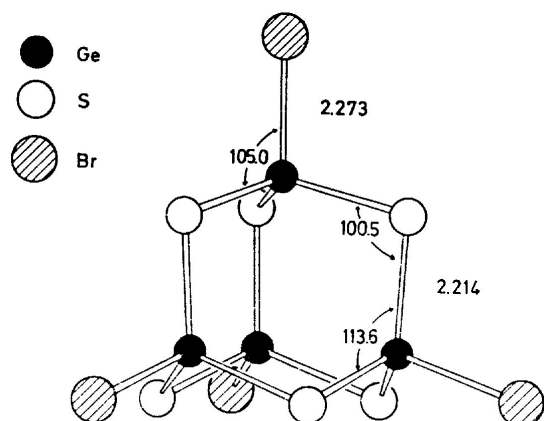


Abb. 4.6.1.

Molekülstruktur von  $(\text{BrGe})_4\text{S}_6$  [455]  
(mittl. Bindungslängen in Å, Winkel in °)

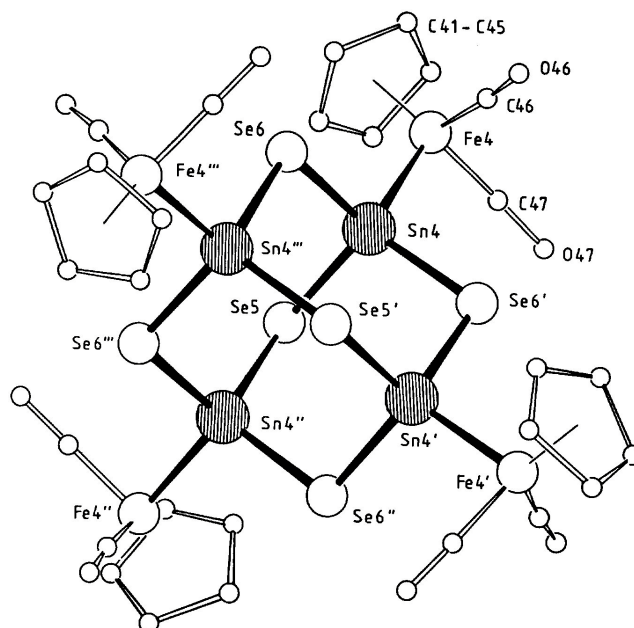


Abb. 4.6.2.

Struktur des Moleküls 2 in der Kristallstruktur  
von  $(\text{FpSn})_4\text{Se}_6$  [216]

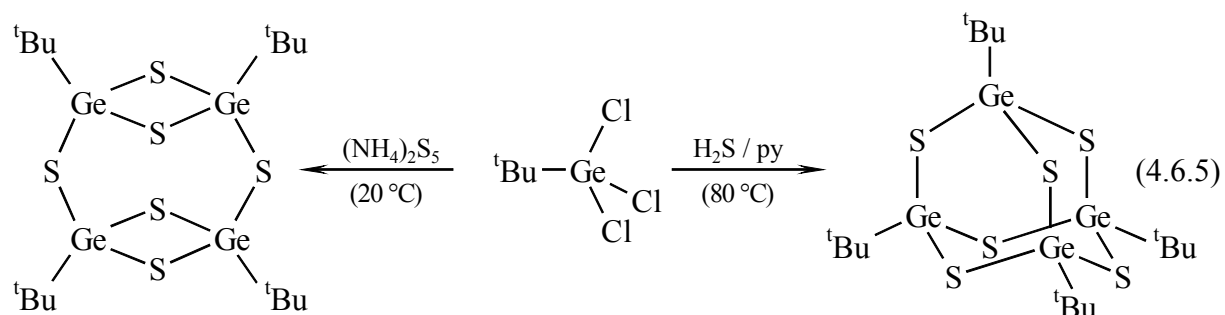
Auch entsprechende Kohlenstoff-Schwefel-Verbindungen mit Adamantanstruktur sind bekannt [444-446], so entsteht  $(\text{MeC})_4\text{S}_6$  durch Kondensation von Thioessigsäure mit wasserfreiem  $\text{ZnCl}_2$  [447].

Beim Vergleich der Geometrien der Sesquichalcogenide (siehe Abbn. 4.6.1. und 4.6.2. sowie Tabelle 4.6.1.) mit den adamantanartigen Anionen  $\text{M}_4\text{E}_{10}^{4-}$  (Tabelle 4.5.2.) fällt auf, dass in den Molekülen  $(\text{RM})_4\text{E}_6$  für gleiches M und E die mittleren Bindungslängen  $\text{M-E}_\mu$  um etwa  $0.02 \text{ \AA}$  kürzer sind. Auch die Bindungswinkel  $\text{M-E}_\mu\text{-M}$  sind in den Sesquichalcogeniden  $(\text{RM})_4\text{E}_6$  deutlich kleiner als in den Anionen  $\text{M}_4\text{E}_{10}^{4-}$  und sinken mit zunehmender Elektronegativität der Substituenten R sowie in der Reihe Schwefel > Selen > Tellur für vergleichbare R und gleiches M.

Tabelle 4.6.1. Geometrien der Sesquichalcogenide  $(\text{RM})_4\text{E}_6$  ( $M = \text{C, Si, Ge, Sn}$ ;  $E = \text{S, Se, Te}$ )  
(Mittlere Bindungslängen und Winkel)

M	E	R	M-E (Å)	M-E-M (°)	E-M-E (°)	Literatur
C	S	Me	1.821	103.1	112.4	[448]
C	S	Et	1.818	102.7	112.6	[449]
C	S	<sup>n</sup> Pr	1.824	102.7	112.6	[450]
C	S	CH <sub>2</sub> Ph	1.821	102.6	112.7	[451]
C	S	CH <sub>2</sub> Cl	1.828	101.8	113.0	[452]
Si	S	H	2.136	102.5	112.7	[441]
Si	S	Me	2.129	104.6	111.8	[453]
Si	S	Br	2.125	101.3	113.3	[185]
Ge	S	Me	2.218	104.6	111.8	[454]
Ge	S	Br	2.214	100.5	113.6	[455]
Ge	S	I	2.221	101.0	113.3	[443]
Ge	S	CF <sub>3</sub>	2.210	99.9	113.8	[442]
Ge	Se	CF <sub>3</sub>	2.344	97.3	114.8	[442]
Sn	S	Me	2.393	105.6	111.3	[456]
Sn	S	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	2.396	103.6	112.2	[204]
Sn	Se	Me	2.529	102.9	112.5	[438]
Sn	Se	CpFe(CO) <sub>2</sub>	2.538	107.2	110.7	[216]
Sn	Te	CpMo(CO) <sub>3</sub>	2.752	105.9	111.1	[217]

Vor dem kristallographischen Nachweis der Adamantanstrukturen für die Verbindungen  $(RM)_4E_6$  ist öfter die Möglichkeit diskutiert worden, dass diese Verbindungen auch eine Doppeldeckerstruktur aufweisen könnten [24,172,435,457,458]. Es stellte sich schließlich heraus, dass in der Regel die Adamantanstruktur auftritt, dass aber bei sterisch anspruchsvolleren Substituenten R auch die Doppeldeckerstruktur erhalten werden kann, wie dies erstmals für ein Germaniumsesequisulfid gezeigt werden konnte [459]:



Später konnten noch eine Reihe von Germanium- und Siliciumsesequichalcogeniden mit der Doppeldeckerstruktur,  $(\text{ThexM})_4E_6$  (Thexyl = 1,1,2-Trimethylpropyl; M = Si, Ge; E = S, Se), durch Reaktion von  $\text{ThexMCl}_3$  mit  $\text{Li}_2E$  in THF bei 20 °C dargestellt und auch kristallographisch charakterisiert werden [460]. Für die Germaniumverbindungen sowie für  $(\text{ThexSi})_4S_6$  ließ sich zeigen, dass diese Verbindungen beim Erhitzen in einem inerten Lösungsmittel in das offensichtlich stabilere Isomer mit Adamantanstruktur isomerisieren [460].

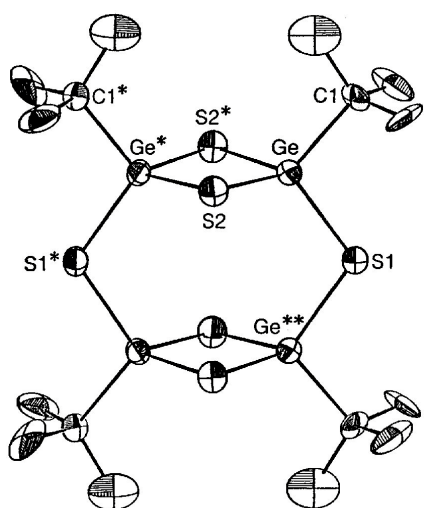


Abb. 4.6.3. Struktur von  $(t\text{BuGe})_4S_6$   
mit Doppeldeckerstruktur [459]

$\text{Ge-S1}$ : 2.216 Å,  $\text{Ge-S2}$ : 2.243 Å  
 $\text{Ge-S1-Ge}^*$ : 108.5°,  $\text{Ge-S2-Ge}^*$ : 83.2°

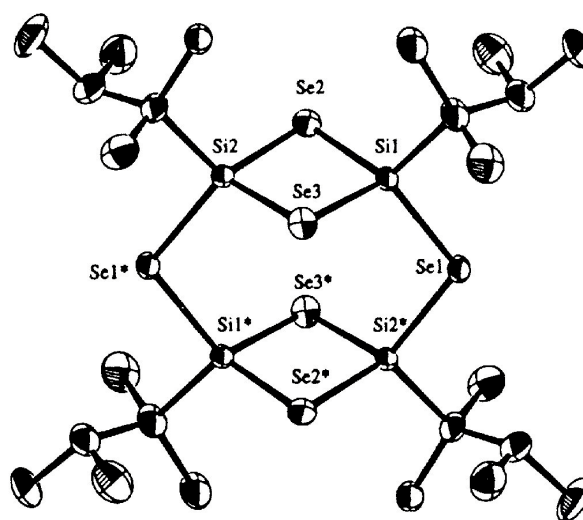


Abb. 4.6.4. Struktur von  $(\text{ThexSi})_4Se_6$   
mit Doppeldeckerstruktur [460]

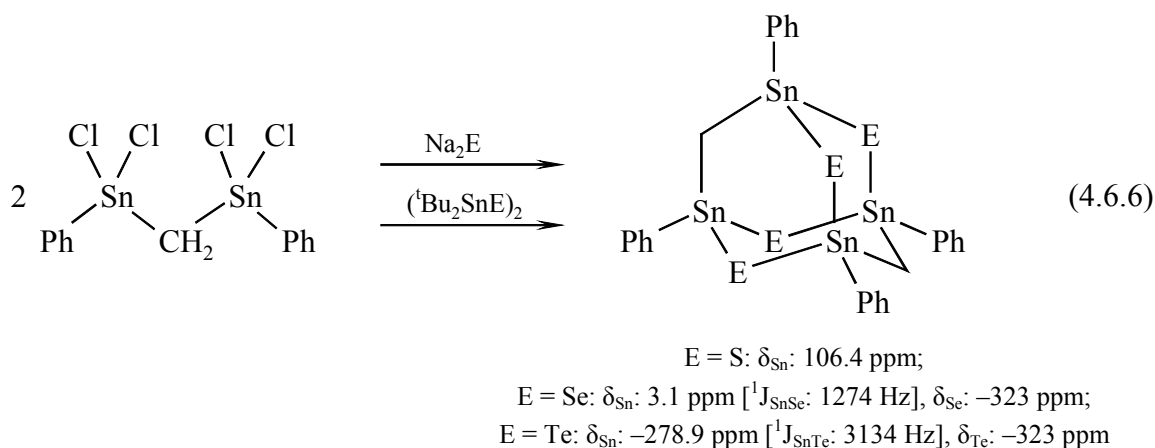
$(\text{ThexSi})_4S_6$ ,  $(\text{ThexGe})_4S_6$  und  $(\text{ThexGe})_4Se_6$   
sind isomorph

Die Geometrien der planaren  $M_2E_2$  Ringe sind mit M-E-M Winkeln von  $82 - 84^\circ$  ähnlich jenen in den monocyclischen Verbindungen  $(R_2ME)_2$  (siehe Abschnitt 4.2.).

Die leichte Isomerisierung der Doppeldeckerstruktur in die Adamantanstruktur findet man ebenfalls bei den isoelektronischen Phosphor-Stickstoff-Verbindungen, z. B. in  $P_4(N^iPr)_6$  [461].

Auch ein Übergangsmetallsubstituiertes Beispiel für  $(RM)_4E_6$  mit Doppeldeckerstruktur ist bekannt, so liefert die Reaktion von  $MeCp(CO)_2FeSiCl_3$  mit  $Na_2Se$  das Sesquiselenid  $[MeCp(CO)_2FeSi]_4Se_6$  mit Doppeldeckerstruktur [462], während die sehr ähnlich aufgebaute Zinnverbindung  $[Cp(CO)_2FeSn]_4Se_6$  einen  $Sn_4Se_6$  Adamantankäfig aufweist (Abb. 4.6.2.).

Ausgehend von *Bis*(organodichlorostannyl)methanen liefert die Reaktion mit  $Na_2E$  oder auch  $(^tBu_2SnE)_2$  ( $E = S, Se, Te$ ) Tetrastannatetrachalcogenaadamantane, d. h. diese Adamantankäfige bestehen aus vier Zinnatomen, vier Chalcogenen und zwei Kohlenstoffatomen [463]:



Ausgehend von  $MeCl_2Sn-CMe_2-SnCl_2Me$  lieferte die Reaktion mit  $Li_2Se$  in analoger Weise das Tetrastannaadamantan  $(MeSn)_4E_4(CMe_2)_2$  [463].

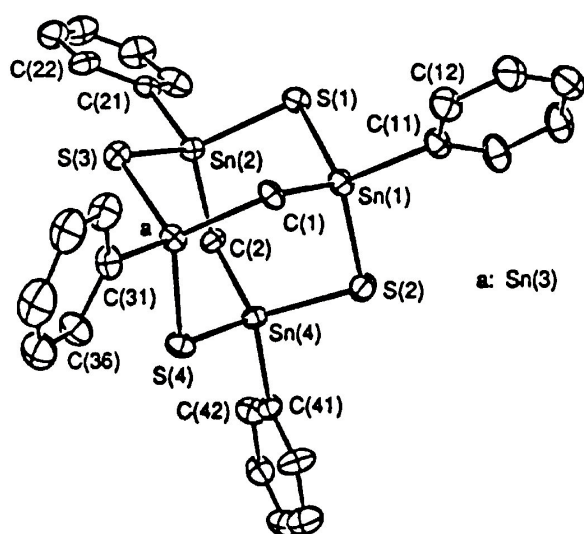


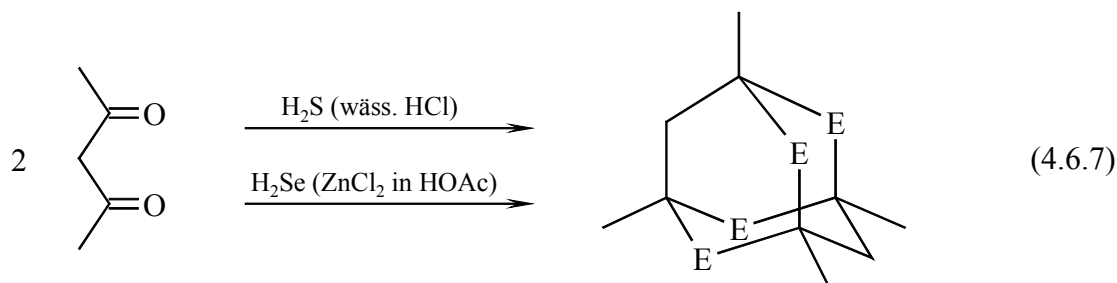
Abb. 4.6.5.

Struktur von  $(PhSn)_4S_4(CH_2)_2$  [463]

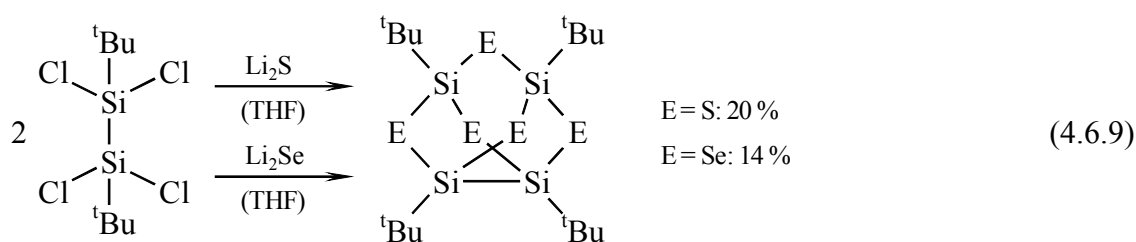
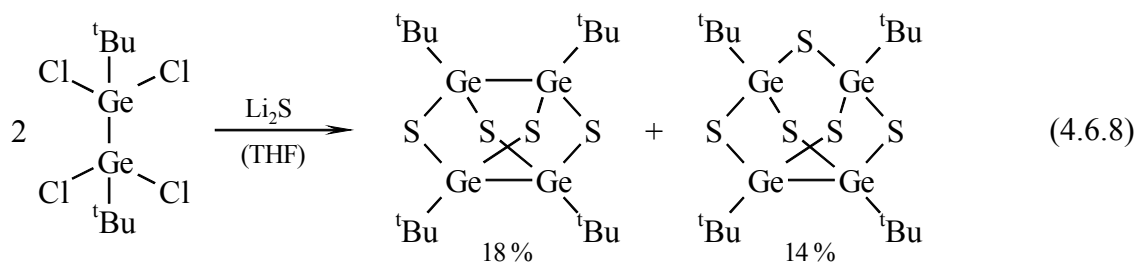
$Sn-S$ : 2.388 – 2.425 Å,  
 $Sn-C_{CH_2}$ : 2.130 – 2.139 Å  
 $Sn-C_{Ph}$ : 2.109 – 2.133 Å  
 $Sn-S-Sn$ : 102.2 – 104.0°  
 $Sn-C-Sn$ : 115.4 – 116.6°

Die recht unterschiedlichen Bindungslängen  $Sn-C$  und  $Sn-S$  bedingen die unterschiedlichen Bindungswinkel  $Sn-S-Sn$  und  $Sn-C-Sn$  und damit ein etwas verzerrtes Adamantangerüst.

Vergleichbare Adamantangerüste gibt es unter den Elementen der 14. Gruppe nur noch vom Kohlenstoff. 2,4,6,8-Tetrathia- [464-466] und 2,4,6,8-Tetraselenaadamantane [467] entstehen bei der Reaktion von  $\beta$ -Diketonen (bzw. im Falle von Propandial dessen Tetraethylketal) mit  $H_2S$  oder  $H_2Se$  in sauren Medien ( $HCl$ ,  $ZnCl_2$  /  $HOAc$ ):

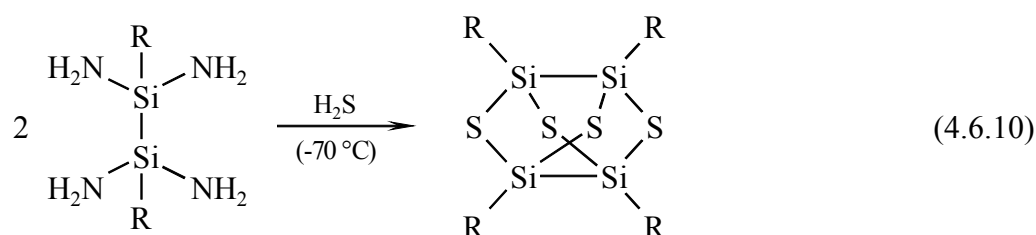


Die Verengung des Adamantangerüsts um eine  $CH_2$ -Brücke führt zum Noradamantan, um zwei gegenüberliegende  $CH_2$ -Brücken zum Bisnoradamantan. Verbindungen mit diesen Ringsystemen konnten erstmals von ANDO et al. [468] durch Reaktion von 1,2-Di-*tert*-butyltetrachlordisilan bzw. -digerman mit  $Li_2S$  bzw.  $Li_2Se$  dargestellt werden:



Während im Falle des Digermans auch das erwartete Bisnoradamantan erhalten wird, entstehen bei den Reaktionen des Disilans lediglich Noradamantane, d. h. eine Si-Si Bindung wird unter Insertion eines Chalcogenatoms gespalten.

Das erste siliciumhaltige Bisnoradamantan konnte kürzlich durch Umsetzung eines Teraaminodisilans ( $R = CH(SiMe_3)_2$ ) mit  $H_2S$  bei tiefer Temperatur isoliert werden [469]:



Die Bisnoradamantanstruktur tritt auch in den isoelektronischen Phosphor- und Arsensulfiden  $\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> [470-472],  $\alpha$ - und  $\beta$ -As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> (Realgar) [473,474] sowie dem Selenid As<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> [475,476] auf. Dagegen sind in S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> [477,478] und Se<sub>4</sub>N<sub>4</sub> [479] die Positionen des Chalcogens und Pnictids (Stickstoff) vertauscht. Diese inverse Geometrie lässt sich gut mit der Theorie der topologischen Ladungsstabilisierung verstehen, die besagt, dass elektropositivere Elemente bevorzugt die Positionen einnehmen, die in einem uniformen Referenzsystem eine positive Partialladung aufweisen [480].

Auch zu den Noradamantanen gibt es isoelektronische Phosphor- und Arsenchalcogenide,  $\beta$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub> [481] und As<sub>4</sub>S<sub>5</sub> [482]; dagegen liegt im S<sub>4</sub>N<sub>5</sub><sup>-</sup> Ion [483] aufgrund der umgekehrten Polarität wieder eine inverse Besetzung der Positionen vor.

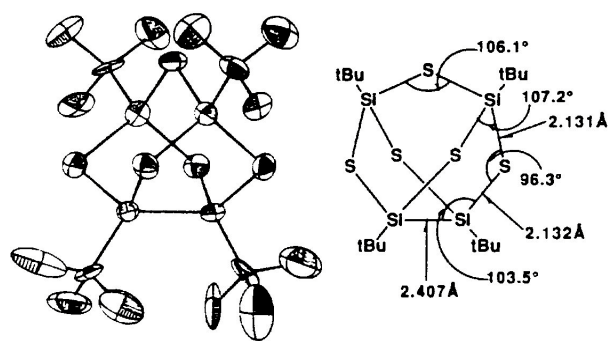


Abb. 4.6.6. Struktur des Noradamantans  
(<sup>t</sup>BuSi)<sub>4</sub>S<sub>5</sub> [468]

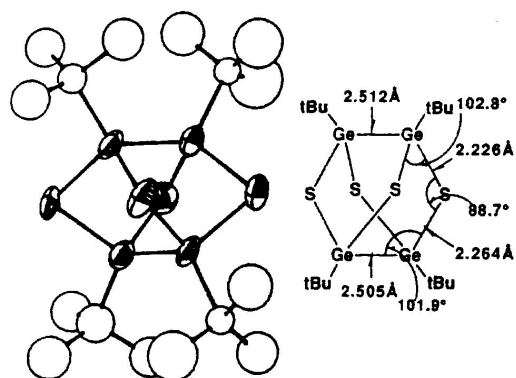


Abb. 4.6.7. Struktur des  
Bisnoradamantans (<sup>t</sup>BuGe)<sub>4</sub>S<sub>4</sub> [468]

Die Selenverbindung (<sup>t</sup>BuSi)<sub>4</sub>Se<sub>5</sub> [468] hat eine sehr ähnliche Geometrie.

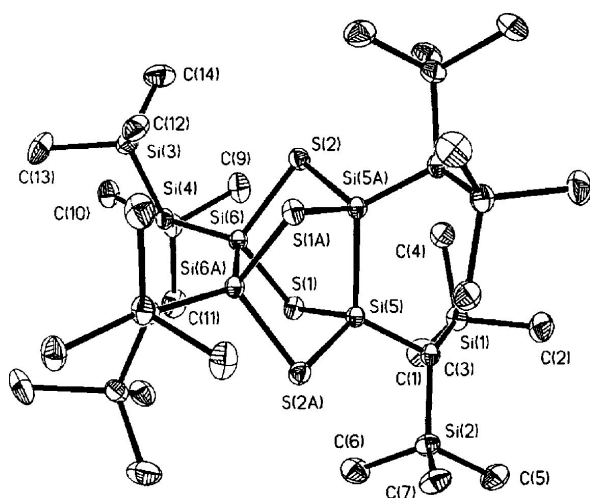


Abb. 4.6.8. Struktur des Bisnoradamantans  
[(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CHSi]<sub>4</sub>S<sub>4</sub> [469]

Si5-Si5a: 2.414 Å, Si6-Si6a: 2.399 Å, Si-S: 2.146 – 2.153 Å, Si5-Si-Si6: 87.8°, Si5a-S2-Si6: 87.7°

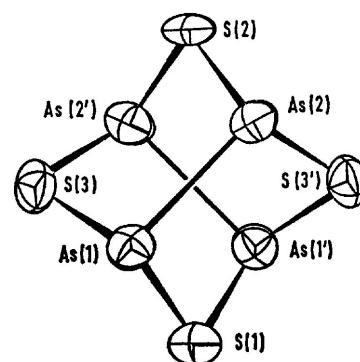


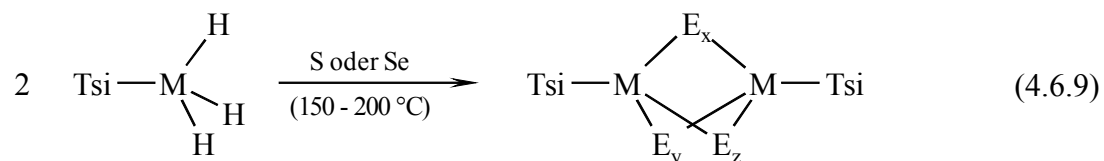
Abb. 4.6.9. Struktur von  
 $\beta$ -As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> [474]

As-As: 2.593 Å, As-S: 2.238 – 2.252 Å, As-S-As: 101.0 – 101.6°



$\alpha$ -P<sub>4</sub>S<sub>5</sub> [484] und P<sub>4</sub>Se<sub>5</sub> [485] weisen dagegen eine andere Struktur mit einem exocyclischen Chalcogenatom auf.

Einen weiteren Typ polycyclischer Silicium-Chalcogen- und Germanium-Chalcogen-Verbindungen stellen die bicyclischen Verbindungen (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>C–M(E<sub>x</sub>)(E<sub>y</sub>)(E<sub>z</sub>)M–C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (M = Si, Ge; E = S, Se) dar. Sie entstehen beim Erhitzen von (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>C–MH<sub>3</sub> mit Schwefel bzw. Selen auf 150 – 200 °C [486-489] (Tsi = (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>C) :



Dabei entstehen je nach Reaktionspartner und Reaktionsbedingungen unterschiedliche Ringsysteme (x, y, z = 1, 2 oder 3), die sich chromatographisch auftrennen lassen, siehe Tabelle 4.6.2. Einige Beispiele strukturell charakterisierter Spezies sind in Abbn. 4.6.10. – 4.6.12. wiedergegeben.

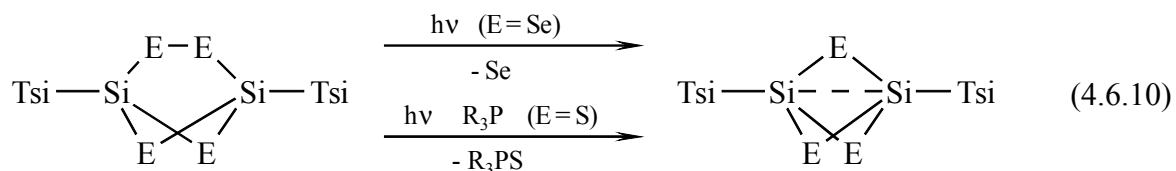
Tabelle 4.6.2.

*Produkte der Reaktionen von TsiMH<sub>3</sub> mit 30 Äquivalenten Schwefel bzw. 10 Äquivalenten Selen (x, y, z siehe Gl. 4.6.9)*

M	E	Reaktionsbedingungen	Ausbeuten für [x.y.z]				Literatur
			[3.3.1]	[3.2.1]	[2.2.1]	[2.1.1]	
Si	S	Dekalin, 190 – 200 °C, 60 h	–	12 %	12 %	22 %	[488]
Si	Se	Dekalin, 160 °C (+ DBU), 35 h	–	–	–	8 %	[486]
Ge	S	Ph <sub>2</sub> O, 150 – 160 °C, 48 h	9 %	26 %	8 %	8 %	[489]
Ge	Se	Dekalin, 160 °C (+ DBU), 48 h	–	27 %	12 %	19 %	[487]

*DBU: 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en*

Durch UV-Bestrahlung der Silicium-Selen-Verbindung mit einem Bicyclo[2.1.1]hexan-Gerüst [490] bzw. durch Entschwefelung der entsprechenden Schwefelverbindung [491] gelangt man schließlich zu Verbindungen mit einem Bicyclo[1.1.1]pentangerüst:



Aufgrund der drei Monochalcogenbrücken kommen sich die beiden Siliciumatome hier recht nahe, siehe auch Abb. 4.6.13. Der Si–Si Abstand (für E = S: 2.407 Å und für E = Se: 2.515 Å) liegt bereits im Bereich normaler Si–Si Bindungen, so dass man hier bereits von einem [1.1.1]-Propellan-Typ sprechen kann. Diese ungewöhnliche Bindungssituation äußert sich auch in den  $^{29}\text{Si}$  und  $^{77}\text{Se}$  NMR chemischen Verschiebungen dieser Verbindungen ( $(\text{TsiSi})_2\text{S}_3$ :  $\delta_{\text{Si}}$ : 5.8 ppm ;  $(\text{TsiSi})_2\text{Se}_3$ :  $\delta_{\text{Si}}$ : –59.0 ppm,  $\delta_{\text{Se}}$ : +830 ppm; zum Vergleich  $(\text{TsiSi})_2\text{S}_4$ :  $\delta_{\text{Si}}$ : 25.7 ppm,  $(\text{TsiSi})_2\text{S}_5$ :  $\delta_{\text{Si}}$ : 37.3 ppm,  $(\text{TsiSi})_2\text{S}_6$ :  $\delta_{\text{Si}}$ : 46.4 ppm und  $(\text{TsiSi})_2\text{Se}_4$ :  $\delta_{\text{Si}}$ : –7.5 ppm,  $\delta_{\text{Se}}$ : +321 und +273 ppm [488-491]).

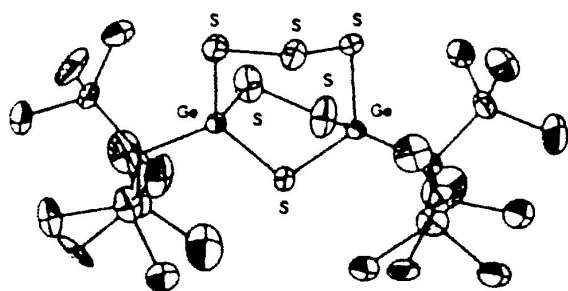


Abb. 4.6.10. Struktur von  $(\text{TsiGe})_2\text{S}_6$  [489]  
(keine Angaben zu Bindungslängen und -winkeln)

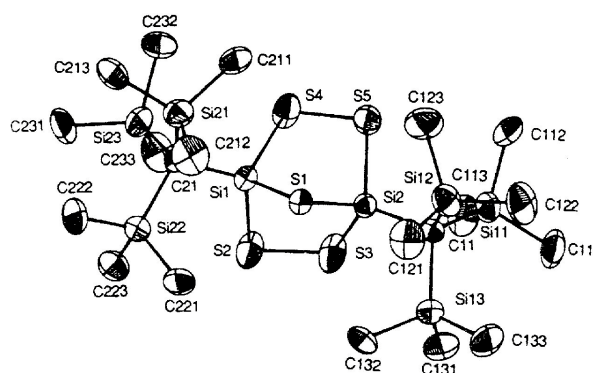


Abb. 4.6.11. Struktur von  $(\text{TsiSi})_2\text{S}_5$  [488]  
 $\text{Si-S1}$ : 2.13 – 2.14 Å,  $\text{Si-S2-5}$ : 2.16 – 2.17 Å,  
 $\text{S-S}$ : 2.04 Å,  
 $\text{Si1-S1-Si2}$ : 89.2°,  $\text{Si-S-S}$ : 98.2 – 105.0°

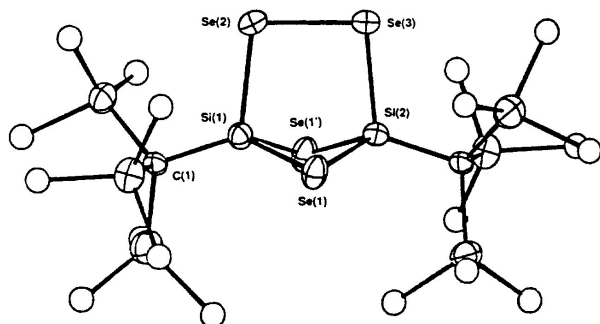


Abb. 4.6.12. Struktur von  $(\text{TsiSi})_2\text{Se}_4$  [486]  
 $\text{Si-Se1}$ : 2.23 – 2.33 Å,  $\text{Si-Se2-3}$ : 2.29 und 2.32 Å,  
 $\text{Si-Se-Si}$ : 77.9° und 74.8°,  $\text{Si-Se-Se}$ : 95.7° und 95.9°,  $\text{Si1}\cdots\text{Si2}$ : 2.820 Å

In der analogen Schwefelverbindung [488]:  
 $\text{Si1-S1}$ : 2.16 Å,  $\text{Si-S2-3}$ : 2.17 – 2.18,  $\text{S-S}$ :  
2.094 Å,  $\text{Si-S-Si}$ : 75.9°

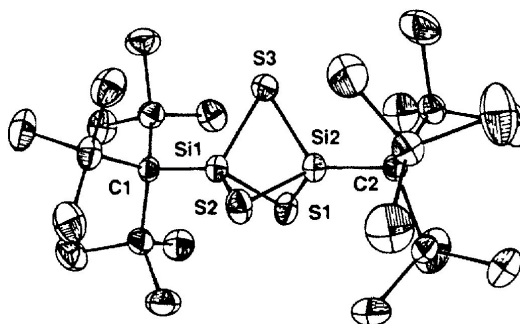


Abb. 4.6.13. Struktur von  $(\text{TsiSi})_2\text{S}_3$  [491]  
 $\text{Si-S}$ : 2.17 – 2.18 Å,  $\text{Si-S-Si}$ : 66.9 – 67.3°,  
 $\text{S-Si-S}$ : 91.8 – 92.9°,  $\text{Si1}\cdots\text{Si2}$ : 2.407 Å

In der analogen Selenverbindung [490]:  
 $\text{Si-Se}$ : 2.32 – 2.33 Å,  $\text{Si-Se-Si}$ : 65.4 – 65.7°,  
 $\text{Se-Si-Se}$ : 93.6°,  $\text{Si1}\cdots\text{Si2}$ : 2.515 Å

Über polycyclische Silcium-Chalcogen-Verbindungen, die sich von größeren Oligosilanen ableiten, ist dagegen noch so gut wie nichts bekannt.

Ein Beispiel für eine derartige Verbindung ist das Decamethyl-7-thiahexasilanorborman, das durch Reaktion von 1,4-Dichlordecamethylcyclohexasilan (siehe Gl. 5.2.1.18) mit  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NEt}_3$  entsteht [492]:

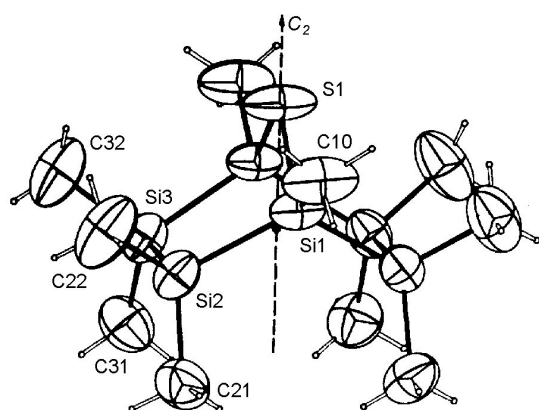
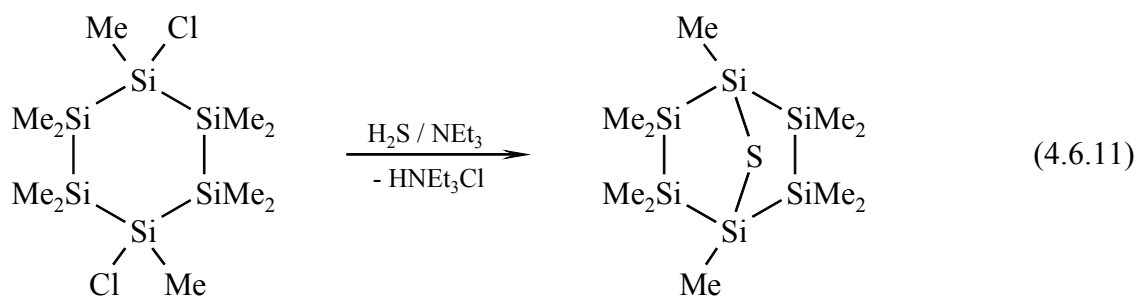


Abb. 4.6.14.

Struktur von  $\text{Si}_6\text{Me}_{10}\text{S}$  [492]

$\text{Si1-Si1}$ : 2.169 Å,  $\text{Si-Si}$ : 2.342 – 2.346 Å

$\text{Si1-Si1-Si1a}$ : 94.9°

$\text{Si2-Si1-Si3a}$ : 114.7°,  $\text{Si1-Si2-Si3}$ : 100.4°

Aufgrund des Norbornengerüsts ist der Bindungswinkel am Schwefel mit 94.9° relativ klein, dagegen sind alle Bindungslängen im normalen Bereich für Einfachbindungen.

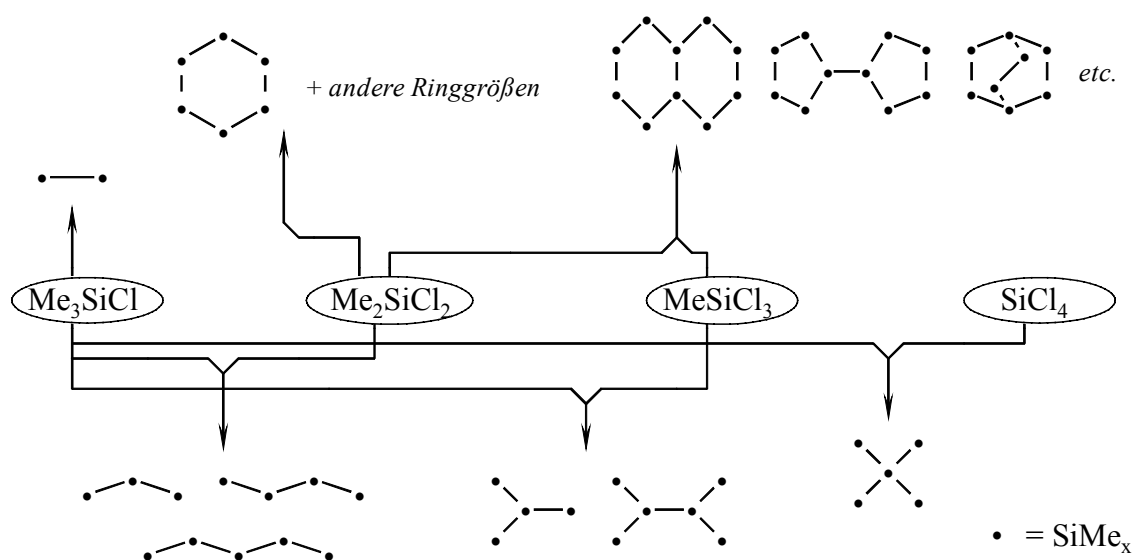
## 5. Synthese funktionalisierter Oligosilane

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung von Silicium-Chalcogen-Verbindungen mit Oligosilaneinheiten. Da funktionalisierte Oligosilane kommerziell nicht erhältlich sind, waren gezielte Synthesen funktionalisierter Di-, Tri-, ..., Octasilane erforderlich. Als funktionelle Gruppe wurden hierbei Chlorsubstituenten angestrebt. Dies bedeutet in den allermeisten Fällen zunächst den Aufbau eines entsprechenden Oligosilangerüsts und anschließend eine gezielte Funktionalisierung.

### 5.1. Methoden zur Knüpfung von Si–Si Bindungen

In der Literatur haben sich in den letzten Jahren verschiedene Methoden zur Knüpfung von Si–Si Bindungen etabliert. Zu den klassischen Synthesewegen gehören die Kopplungen von Organochlorsilanen mit Lithium [493] oder einer Natrium-Kalium-Legierung [494]. Auch Kaliumgraphit ( $\text{KC}_8$ ) wurde erfolgreich eingesetzt [495], dagegen reagiert Natrium allein nur sehr langsam und in schlechten Ausbeuten [496].

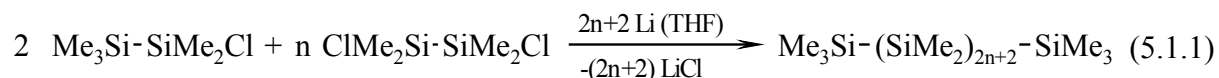
Die erste Variante bietet den Vorteil, mit dem weniger gefährlichen Lithium zu arbeiten, in den meisten Fällen ist aber zum Erreichen akzeptabler Reaktionsgeschwindigkeiten die Verwendung des (teureren) Lithiumpulvers erforderlich. Schema 5.1.1. zeigt die prinzipiell synthetisierbaren Produkte aus Methylchlorsilanen und Lithium bzw. Na/K-Legierung [497-503]:



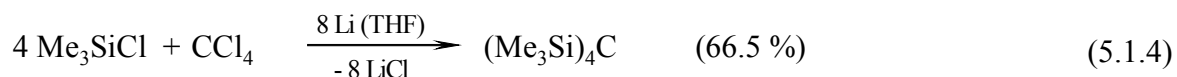
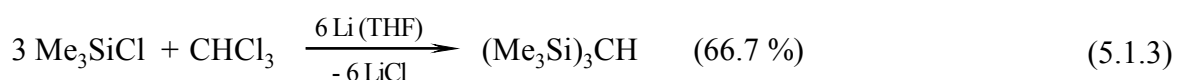
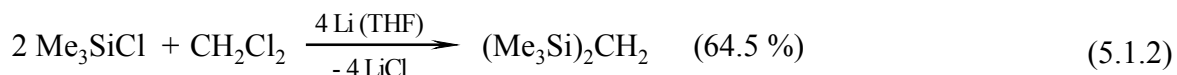
Schema 5.1.1.

Produkte der Reaktionen der Methylchlorsilane  $\text{Me}_{4-x}\text{SiCl}_x$  ( $x = 1 - 4$ ) mit Lithium in THF  
bzw. mit Na/K

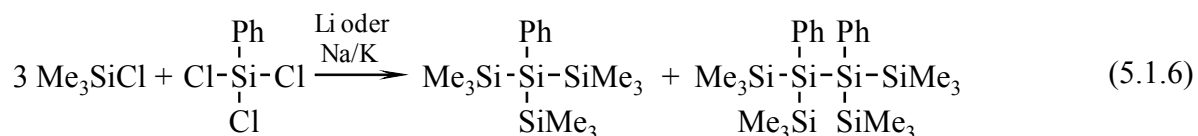
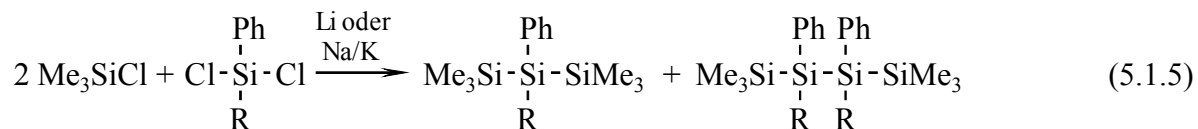
Längerkettige lineare Permethylpolysilane (bis Si<sub>24</sub>) erhält man selektiver durch Kondensation von Monochlorsilanen mit  $\alpha,\omega$ -Dichloroligosilanen, z. B. [504]:



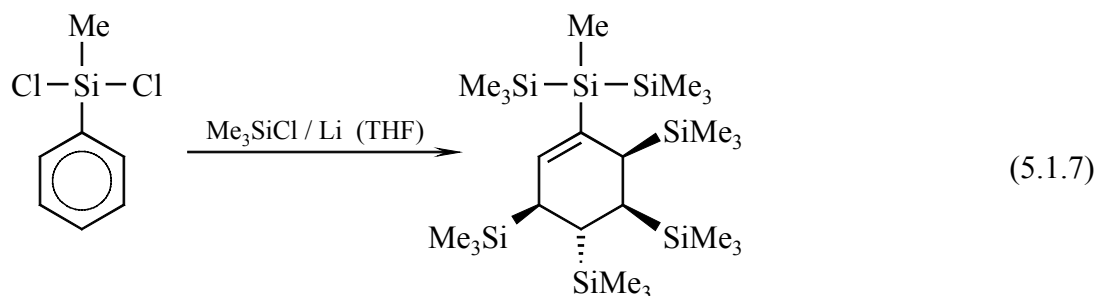
Analog zu den linearen und verzweigten Oligosilanen lassen sich entsprechende Carbosilane durch Reaktion von Halogenmethanen mit Me<sub>3</sub>SiCl und Li in THF gewinnen [505]:



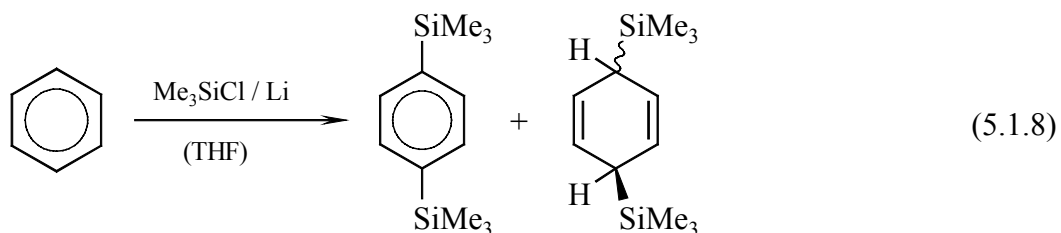
Im Prinzip sind diese Reaktionen auch auf phenylsubstituierte Chlorsilane übertragbar, z. B. [506-508] (R = Me, Ph):



Die Bildung der Tetra- bzw. Hexasilane lässt sich durch den Einsatz eines Überschusses an Me<sub>3</sub>SiCl weitgehend vermeiden, allerdings treten bei Reaktionen mit überschüssigem Me<sub>3</sub>SiCl und Lithium unerwartete Nebenreaktionen auf, z. B. [509]:

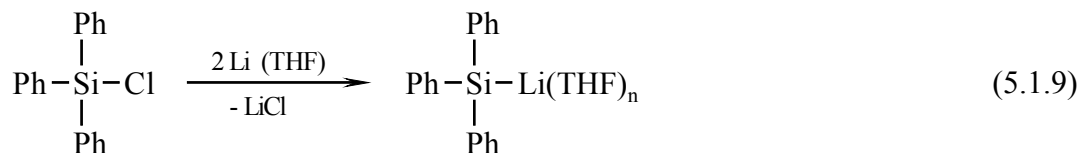


So wird z. B. selbst Benzen durch  $\text{Me}_3\text{SiCl} / \text{Li}$  in THF zu einem Gemisch von 1,4-Bis-trimethylsilylbenzen [510,511] und *cis/trans*-1,4-Bis-trimethylsilylcyclohexa-2,5-dien [512] silyliert:

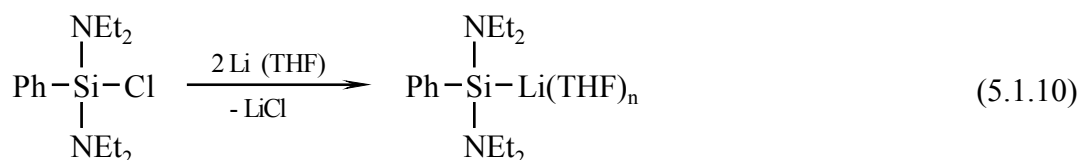


Inden reagiert glatt zu 1,2-Bis-trimethylsilylindan [512].

Triorganochlorsilane, die mindestens einen Arylsubstituenten (Phenyl, *p*-Tolyl, Anisyl,  $\alpha$ -Naphthyl) tragen, werden durch Lithium in THF in Silyllithiumverbindungen überführt, z. B. [513,514]:



Auch dialkylaminosubstituierte Monochlorsilane lassen sich in entsprechende Silyllithiumverbindungen überführen [515-517], z. B.:



Einige Silyllithiumspezies konnten auch in kristalliner Form erhalten werden:

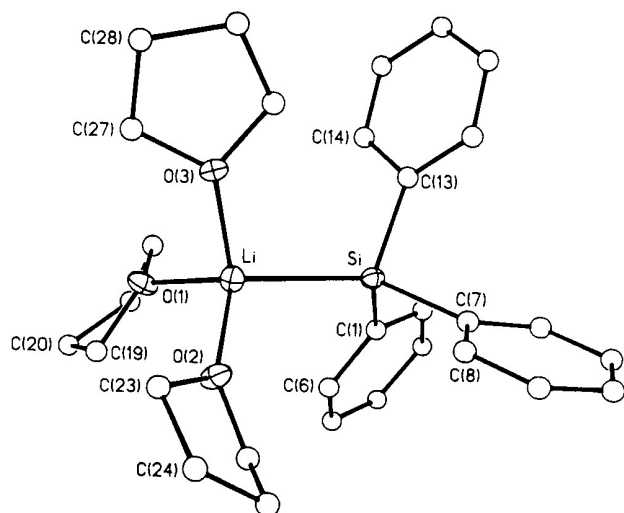


Abb. 5.1.1. Molekülstruktur von  $\text{Ph}_3\text{SiLi(THF)}_3$  [518], Si-Li: 2.672(9) Å

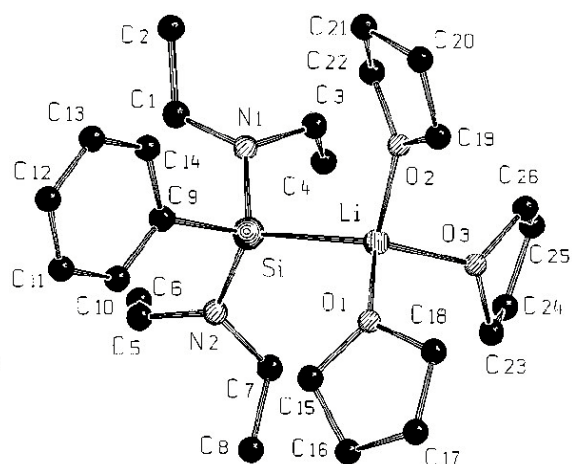
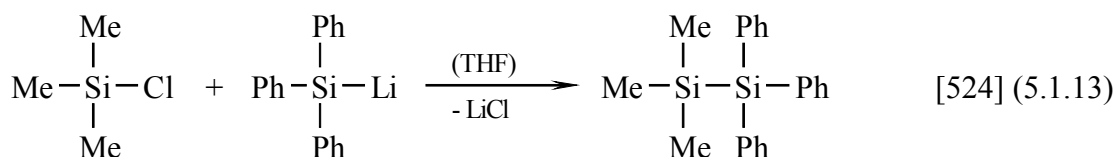
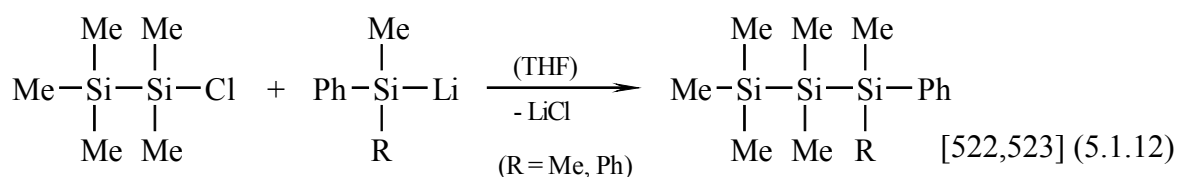
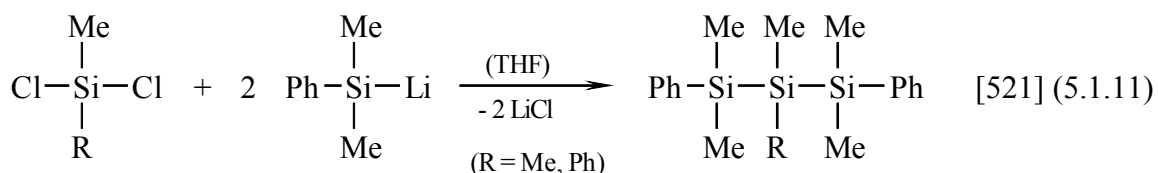


Abb. 5.1.2. Molekülstruktur von  $\text{Ph(Et}_2\text{N)}_2\text{SiLi(THF)}_3$  [519], Si-Li: 2.627(4) Å

Dagegen reagiert  $\text{Me}(\text{Et}_2\text{N})_2\text{SiCl}$  mit Lithiumpulver in THF nur unter Kopplung zum Disilan  $\text{Me}(\text{Et}_2\text{N})_2\text{Si-Si}(\text{NEt}_2)_2\text{Me}$  [520].

Diese reaktiven Silyllithiumspezies können anschließend mit anderen Organochlorsilanen (oder chlorsubstituierten Oligosilanen) unter Si-Si Bindungsbildung gekoppelt werden. Auf diese Weise sind eine Vielzahl genau definierter phenylsubstituierter Oligosilangerüste aufgebaut worden, z. B.:



Zu oligomeren Silyllithiumspezies gelangt man auch durch Reaktion von Oligosilanen mit starken Basen wie MeLi [525] oder  $\text{KO}^t\text{Bu}$  [526]:

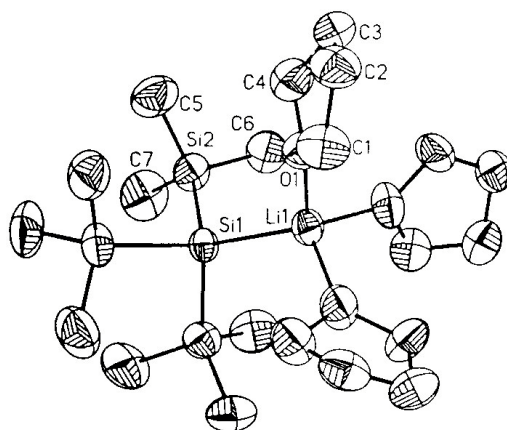
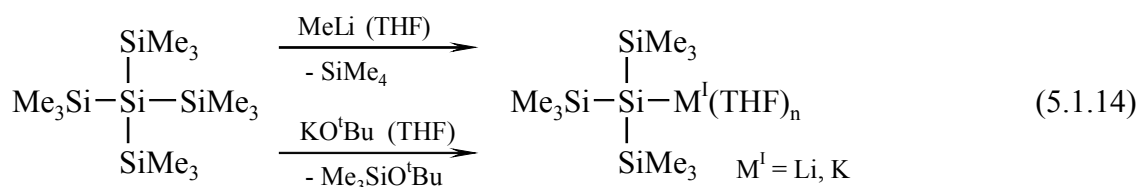


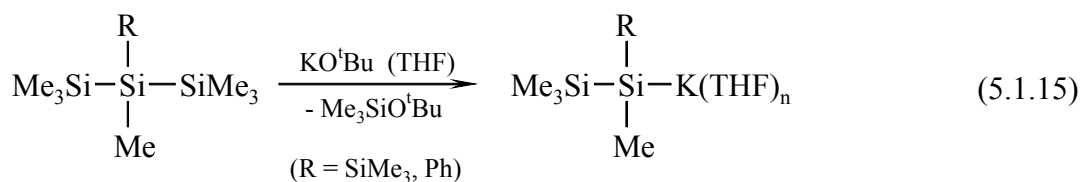
Abb. 5.1.3.

Molekülstruktur von  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}(\text{THF})_3$  [527], Si-Li: 2.644(12) Å, Si-Si: 2.330(2) Å

Bei der Reaktion mit MeLi sind Reaktionszeiten von mehr als 24 h erforderlich, um eine vollständige Spaltung von  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$  zu erreichen [527]. Auf analogem Wege sind auch die entsprechenden Ge- und Sn-Verbindungen  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{GeLi}(\text{THF})_3$  [528] und  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SnLi}(\text{THF})_3$  [529] synthetisiert und strukturell charakterisiert worden [530].

Dagegen ist die Spaltung von  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$  mit  $\text{KO}^t\text{Bu}$  in wenigen Stunden vollständig.

Aufgrund der größeren Reaktivität des Letzteren lassen sich auch weniger stark verzweigte Oligosilane damit in Silylkaliumspezies überführen, z. B. [526,531]:



Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass in größeren hochverzweigten Oligosilanen durch  $\text{KO}^t\text{Bu}$  eine der peripheren Si-Si Bindungen gespalten wird, was weitere interessante Oligosilanylkaliumspezies [526,532] und sogar Oligosilanyldikaliumverbindungen [533] zugänglich macht:

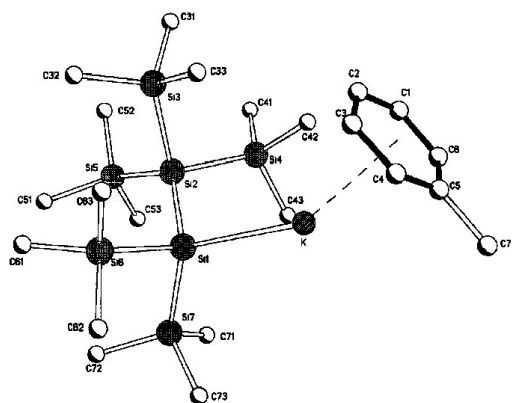
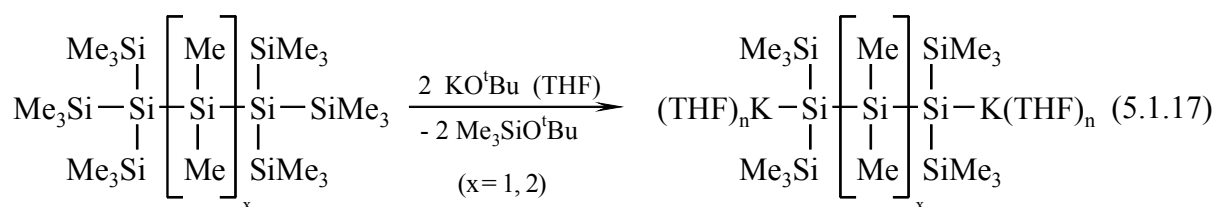
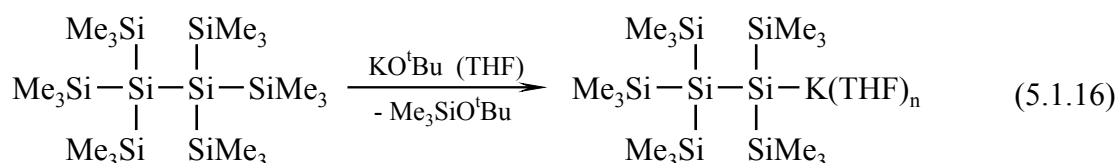


Abb. 5.1.4. Molekülstruktur von  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiSi}(\text{SiMe}_2)_2\text{K} \cdot \text{Toluol}$  [532]

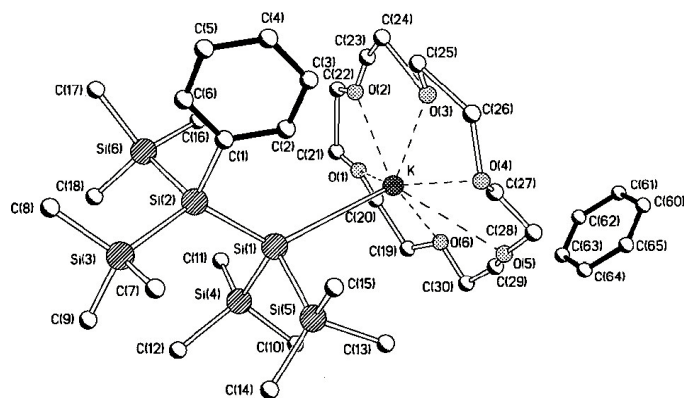


Abb. 5.1.5. Molekülstruktur von  $\text{Ph}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiSi}(\text{SiMe}_2)_2\text{K}(18\text{-cr-6}) \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  [532]



Mit MeLi wird dagegen laut [526] z. B. in  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiSi}(\text{SiMe}_3)_3$  bevorzugt die zentrale Si–Si Bindung gespalten unter Bildung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}(\text{THF})_n$ . Allerdings konnten Y. APELOIG et al. [534] im Gegensatz zu Untersuchungen von PANNELL et al. [535] auch mit MeLi selektiv periphere Si–Si Bindungen spalten:

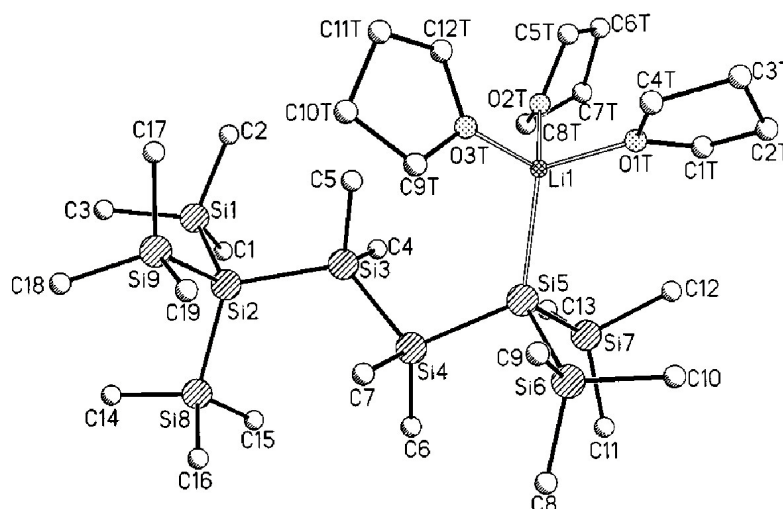
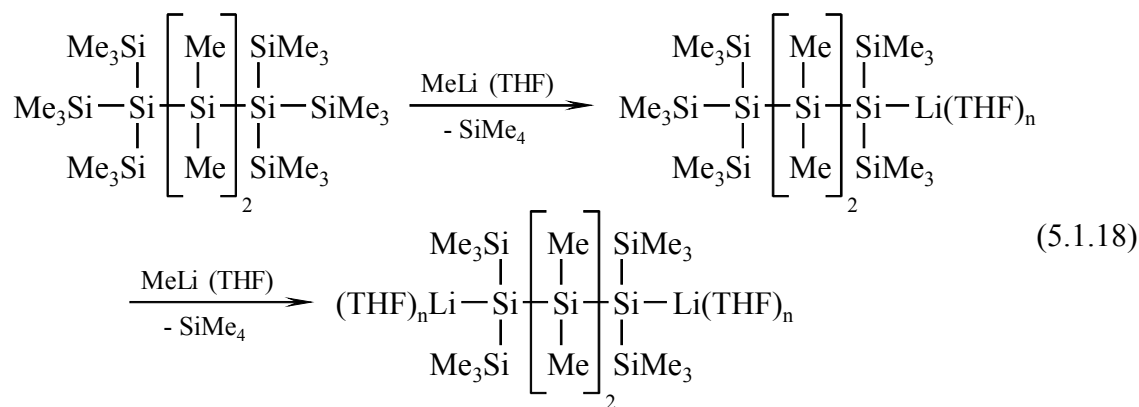
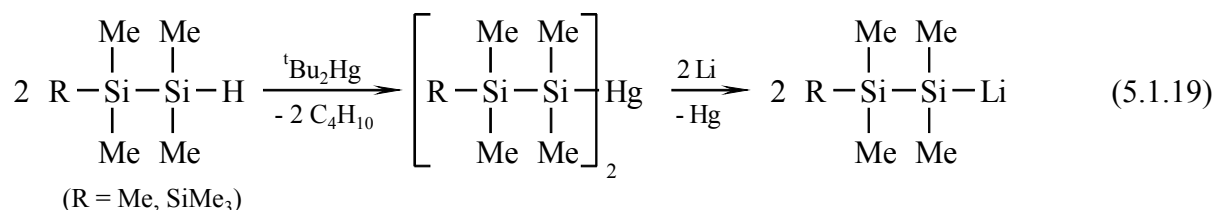


Abb. 5.1.4. Molekülstruktur von  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}-(\text{SiMe}_2)_2-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Li}(\text{THF})_3$  [534]

Solventfreies hexameres  $(\text{Me}_3\text{SiLi})_6$  [536], tetrameres  $(\text{Me}_5\text{Si}_2\text{Li})_4$  sowie die beiden isomeren  $\text{Me}_7\text{Si}_3\text{Li}$  sind aus den entsprechenden Si–H Silanen über Disilylquecksilberverbindungen erhalten worden [537]:



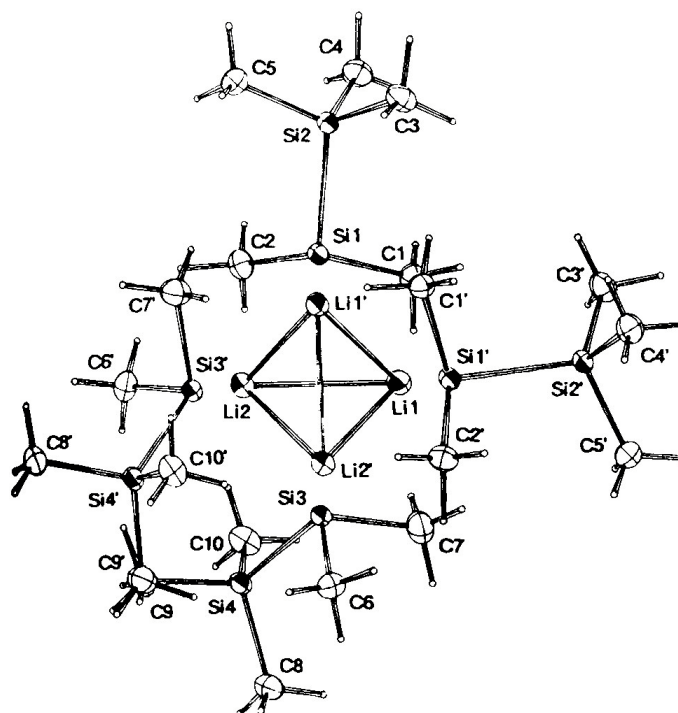
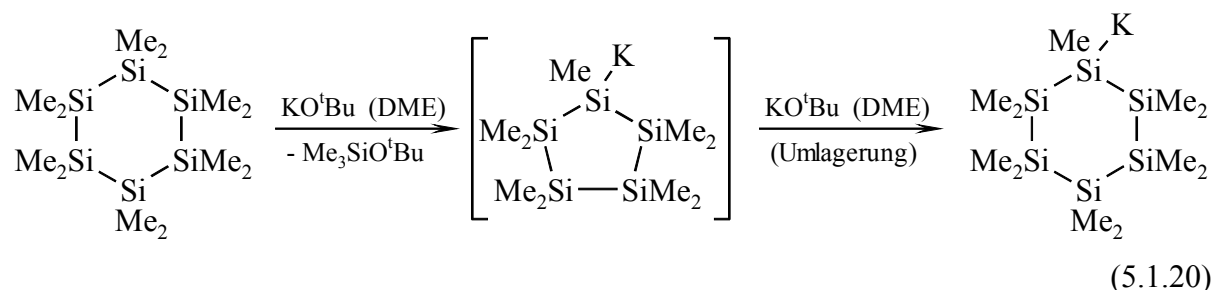


Abb. 5.1.5. Molekülstruktur von tetramerem  $(\text{Me}_5\text{Si}_2\text{Li})_4$  [537]

Die vier Lithiumatome bilden ein Tetraeder mit Li-Li: 2.75 – 2.82 Å. Jede Seite des Tetraeders wird von einer  $\text{Si}_2\text{Me}_5$ -Einheit überbrückt.

Im hexameren  $(\text{Me}_3\text{SiLi})_6$  bilden die sechs Lithiumatome einen stark gefalteten Sechsring in Sesselkonformation, welcher auch als verzerrter Oktaeder aufgefasst werden kann. Die sechs  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Einheiten befinden sich etwa über den Flächenmitten des verzerrten  $\text{Li}_6$ -Oktaeders [538,539]. Dagegen findet man im solventfreien Hypersilyllithium [540] (wie auch in den Hypersilaniden der schwereren Alkalimetalle Na [541], K, Rb, Cs [542]) nur eine Dimerisierung unter Ausbildung eines  $\text{Li}_2\text{Si}_2$ -Vierrings.

Auch permethylierte Cyclosilane lassen sich durch Reaktion mit  $\text{KO}^t\text{Bu}$  in entsprechende Cyclosilanylkaliumverbindungen überführen [543]:



Dabei entsteht aus  $(\text{SiMe}_2)_6$  zunächst der metallierte Fünfring, der nach 4 h Reaktionszeit zu maximal 35 % gebildet wird. Nach mehreren Tagen erhält man schließlich praktisch ausschließlich Undecamethylcyclohexasilanylkalium.



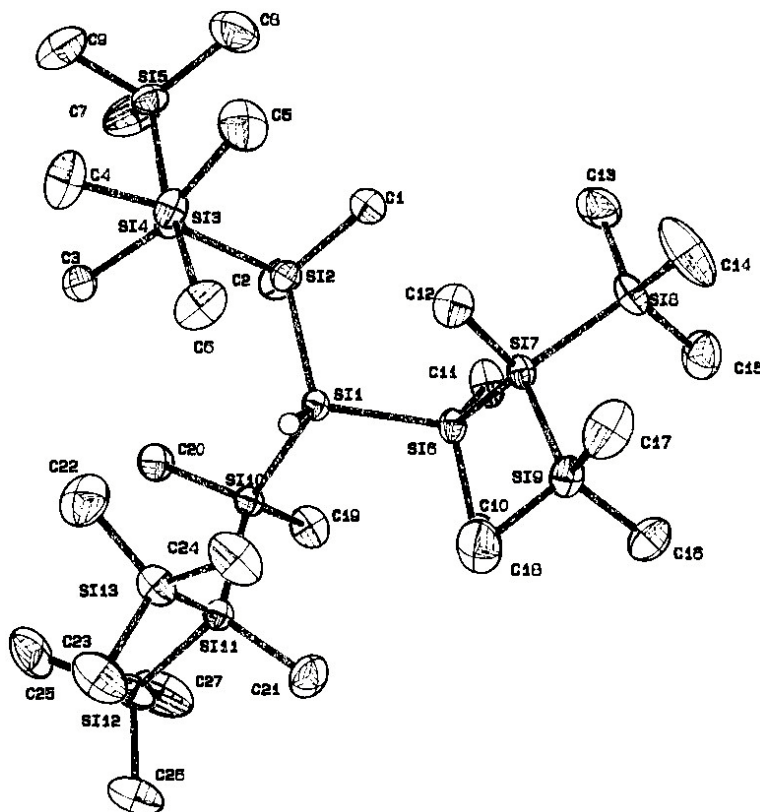
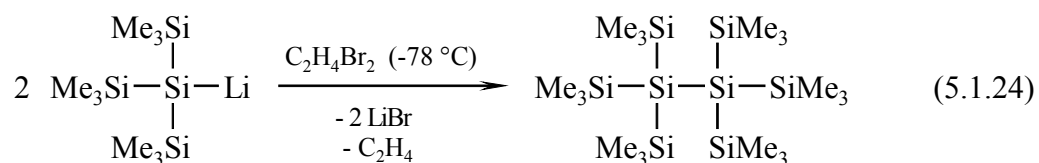
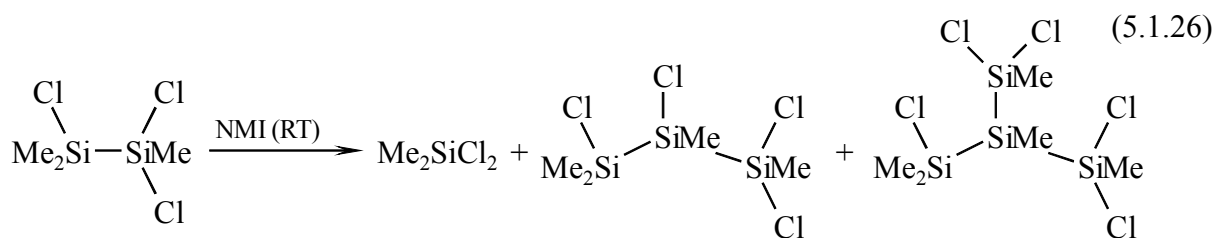
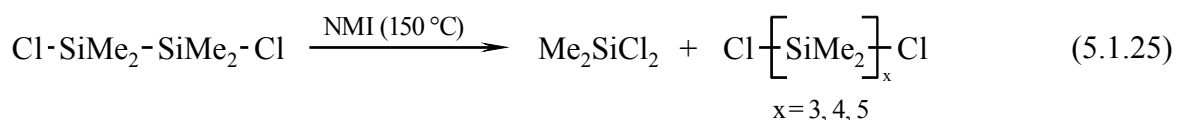


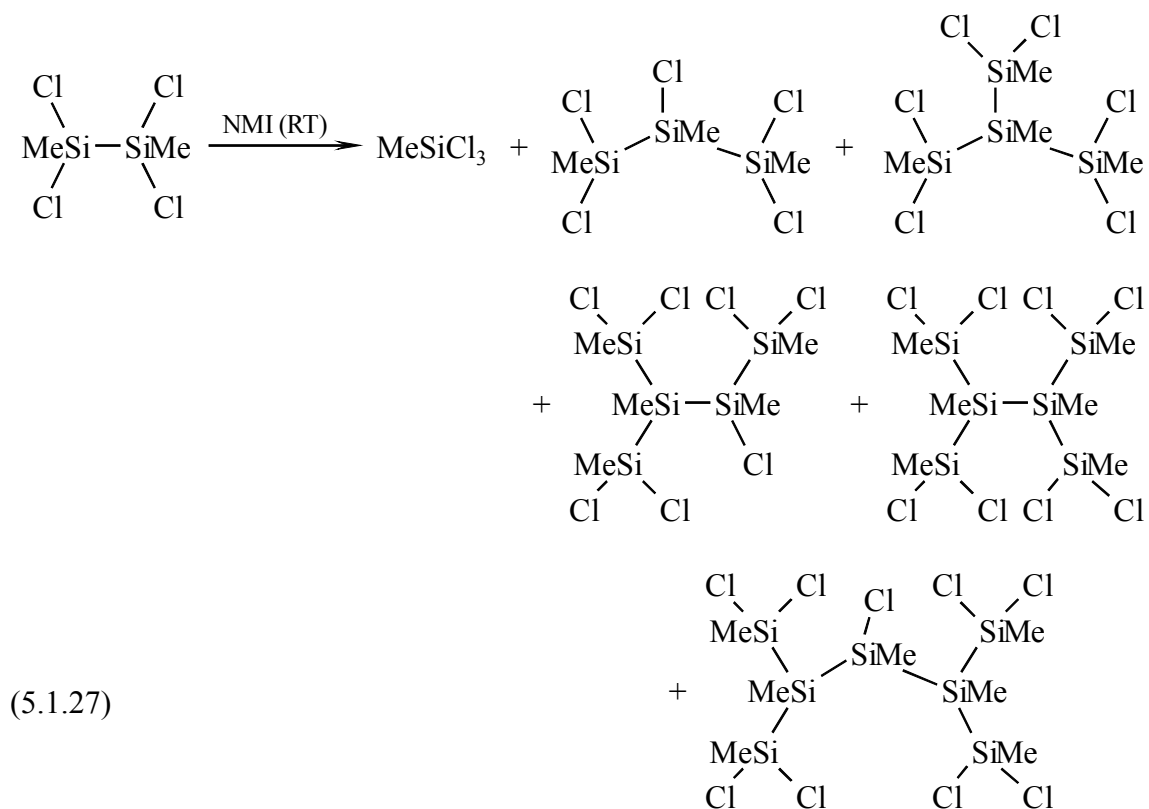
Abb. 5.1.6. Molekülstruktur von  $\text{HSi}[\text{SiMe}_2\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3$  [547]

Das Hypersilylanion,  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}^-$ , kann auch oxidativ zu einem Octasilan gekoppelt werden [549]:



Eine ganz andere Methode, die direkt zur Synthese von chlorfunktionalisierten Oligosilanen führt, ist die LEWIS-Base-katalysierte Disproportionierung von Methylchloroligosilanen, wie hier für 1,2-Dichlortetramethyldisilan, 1,1,2-Trichlortrimethyldisilan und 1,1,2,2-Tetrachlor-dimethyldisilan dargestellt [550]:





Als Katalysatoren für diese Reaktionen eignen sich besonders gut N-Heterocyclen wie z. B. N-Methylimidazol (NMI), aber auch Pyrazole, Pyridin, Ammonium- und Phosphonium-halogenide oder HMPT [551]. Neuere Untersuchungen mit dem elektronenreichen Olefin TDAE (Tetrakisdimethylaminoethen) als Katalysator der Disproportionierung eines Gemisches von 90 %  $\text{Cl}_2\text{MeSi-SiMeCl}_2$  und 10 %  $\text{Cl}_3\text{Si-SiMeCl}_2$  führten zur strukturellen Charakterisierung eines Intermediates der Disproportionierung, einem Chlorid-Addukt des Trisilans  $\text{Cl}_3\text{Si-SiMeCl-SiMeCl}_2$ , wobei das zusätzliche Chlorid-Ion am mittleren Si-Atom koordiniert ist [552].

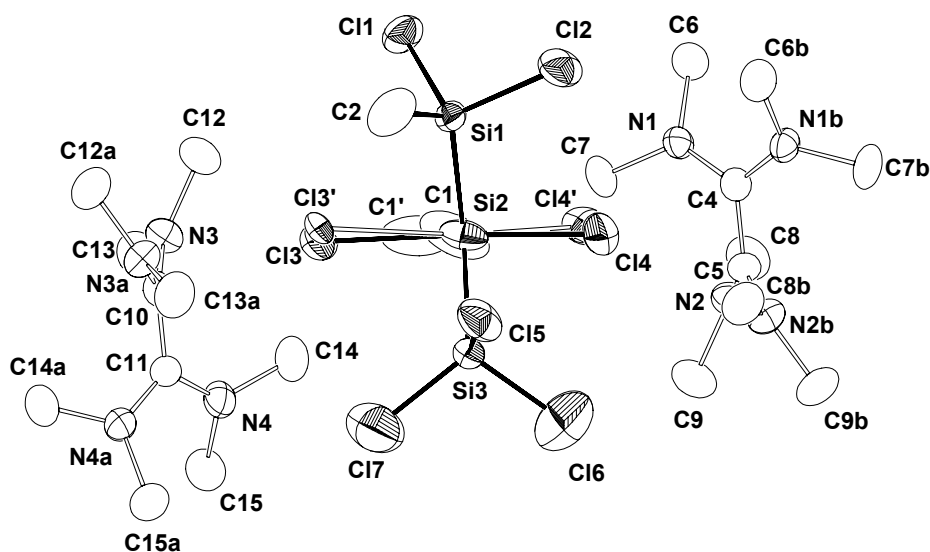
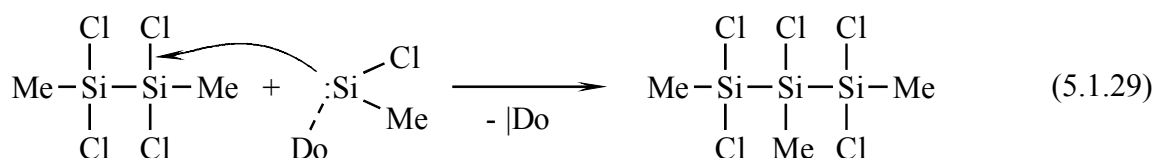
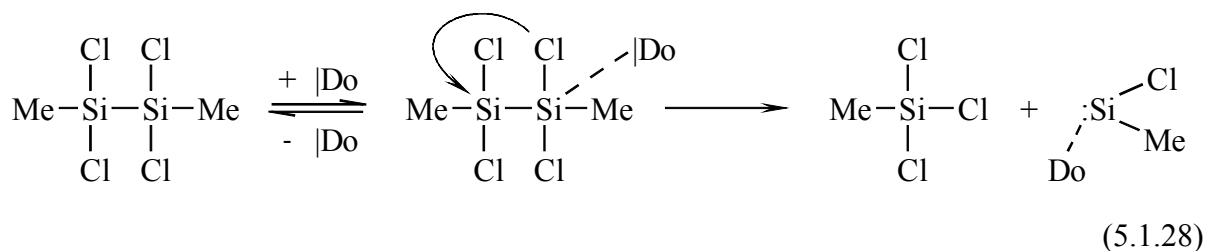


Abb. 5.1.7. Struktur des Trisilan-Chlorid Adduktes  $[\text{TDAE}]^+[\text{Cl}_3\text{Si-SiMeCl}_2\text{-SiMeCl}_2]^-$  [552]

Alle bisherigen Untersuchungen machen einen Mechanismus unter Beteiligung LEWIS-Base-stabilsierter Silylene wahrscheinlich:



Dabei ist es noch unklar, ob bereits das Disilan mit dem LEWIS-Base-Katalysator in nennenswertem Umfang ein Addukt bildet oder nicht.

Einerseits ist ein kristallines Addukt  $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{bipy}$ , bei dem der bipy-Ligand zweizählig an einem der beiden Siliciumatome koordiniert ist, beschrieben worden [553]. Auch  $^{31}\text{P}$  NMR Untersuchungen einer Mischung von  $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{Cl}_4 / \text{OPPh}_3$  deuten auf eine Adduktbildung hin [554], DFT-Berechnungen von  $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{Cl}_4 + \text{OPH}_3$ ,  $\text{PH}_3$  oder  $\text{NH}_3$  konnten ein solches Addukt zwar nicht bestätigen, auf jeden Fall wird aber das gebildete Silylen durch den LEWIS-Donor wesentlich stabilisiert [555].

Aufgrund der Koordination durch den als Katalysator verwendeten Donor ist das intermediär gebildete Silylen hauptsächlich nucleophil und insertiert in eine Si-Cl Bindung eines weiteren Moleküls  $\text{Cl}_2\text{MeSi-SiMeCl}_2$  (Gl. 5.1.29). In weiteren Reaktionen werden schließlich im Falle von  $\text{Cl}_2\text{MeSi-SiMeCl}_2$  Oligosilane mit bis zu sieben Siliciumatomen gebildet (Gl. 5.1.27), die bis zum Hexasilan auch destillativ getrennt werden konnten [554].

Die Disproportionierung von  $\text{ClMe}_2\text{Si-SiMe}_2\text{Cl}$  (Gl. 5.1.25) stellt einen alternativen Zugang zu  $\alpha,\omega$ -Dichloroligosilanen mit bis zu fünf Siliciumatomen dar.

Neben Methylchlorosilanen lässt sich diese Reaktion auch auf analoge Methylfluoridisilane [556] und Alkoxyethylidisilane [557,558] anwenden. Die Methylgruppen können auch gegen Phenyl- oder Vinylgruppen ersetzt werden [559].

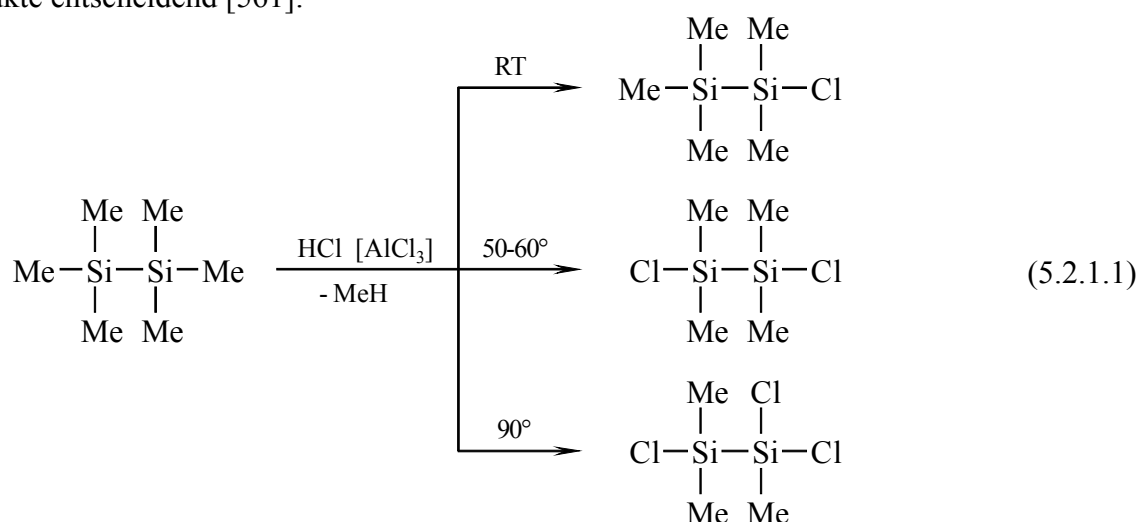
## 5.2. Funktionelle Gruppen an Oligosilanen

### 5.2.1. Halogensilane

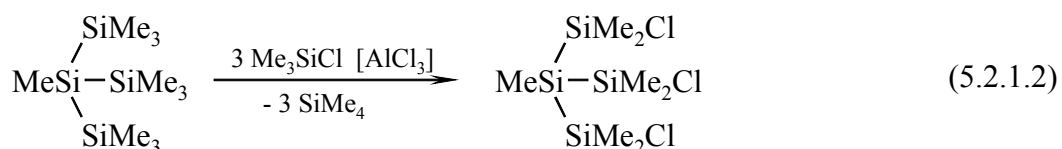
Halogensubstituierte Oligosilane sind die am häufigsten eingesetzten funktionalisierten Oligosilane. In der Regel handelt es sich dabei um Chlorsilane, seltener Bromsilane, während Fluor und Iod als funktionelle Gruppen an Oligosilanen kaum Verwendung finden.

Aus Halogensilanen lässt sich durch nucleophile Substitution leicht eine weite Palette anderer funktioneller Gruppen und organischer Substituenten in Silane und Oligosilane einführen.

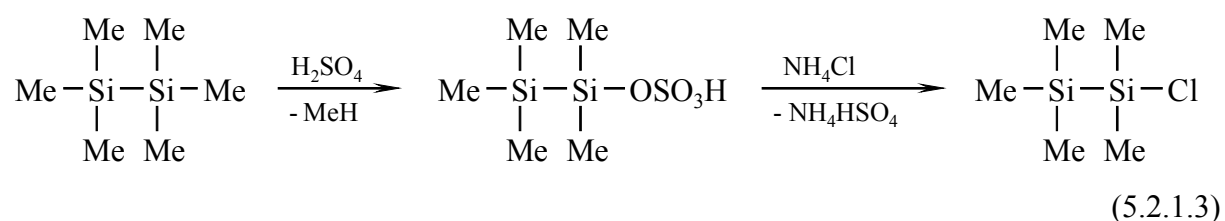
Ausgehend von permethylierten Oligosilanen können Chlorsubstituenten durch Reaktion mit HCl-Gas oder  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  [560] in Gegenwart katalytischer Mengen  $\text{AlCl}_3$  eingeführt werden. Bei der Reaktion von  $\text{Si}_2\text{Me}_6$  mit HCl ist dabei die Reaktionstemperatur für die gebildeten Produkte entscheidend [561]:



Reaktionen mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  laufen recht langsam ab, durch Abdestillieren des als Nebenprodukt gebildeten leichtsiedenden  $\text{SiMe}_4$  wird die Bildung chlorierter Oligosilane forciert [562,563]:



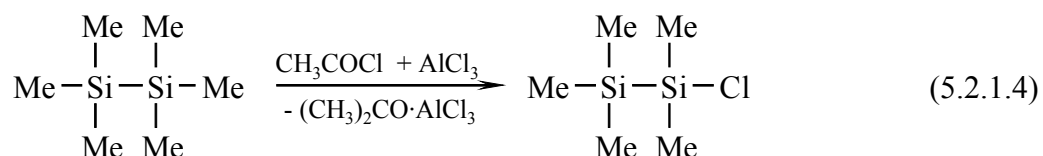
$\text{Si}_2\text{Me}_6$  und  $\text{Si}_3\text{Me}_8$  lassen sich auch durch Reaktion mit Schwefelsäure und Ammoniumhalogenid mono- bzw. difunktionalisieren [496,564]:



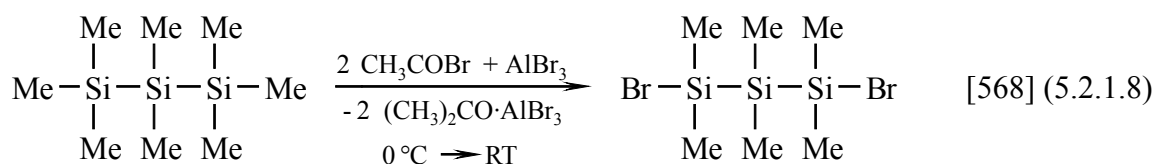
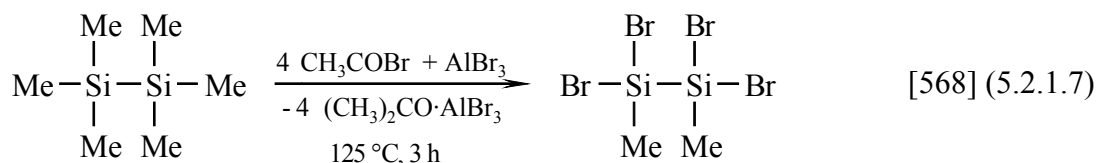
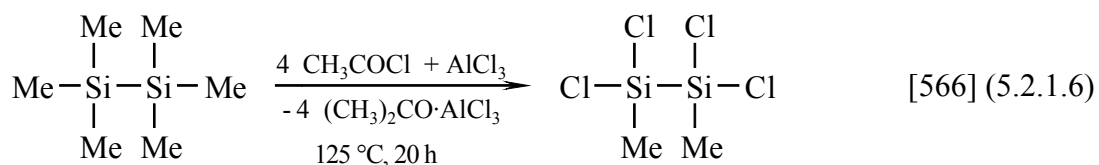
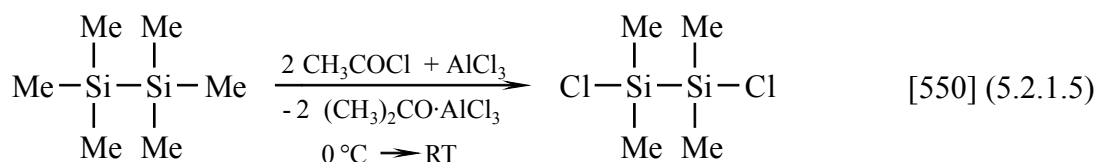
Bei diesen Reaktionen muss aber vor der Destillation der halogenierten Disilane unbedingt die Schwefelsäure-Phase entfernt werden, da andernfalls die Mischungen explodieren.

Aufgrund der Oxidationswirkung der Schwefelsäure werden auch Si–Si Bindungen angegriffen, so dass bei der Derivatisierung von Si<sub>3</sub>Me<sub>8</sub> auch größere Mengen chloresubstituierter Mono- und Disilane auftreten [496].

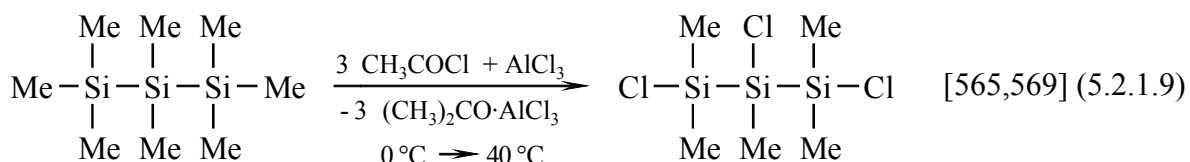
Gut steuerbar ist dagegen die Einführung von Halogensubstituenten (Cl, Br) durch Reaktion mit Acetylchlorid [565,566] bzw. Acetylbromid [567,568]. In diesen Fällen müssen äquimolare Mengen an AlX<sub>3</sub> verwendet werden, die mit dem als Nebenprodukt gebildeten Aceton ein Addukt bilden:



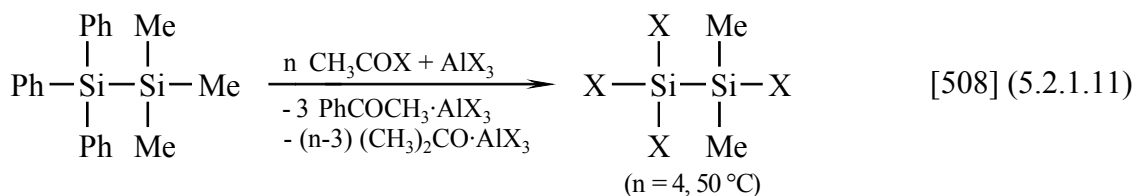
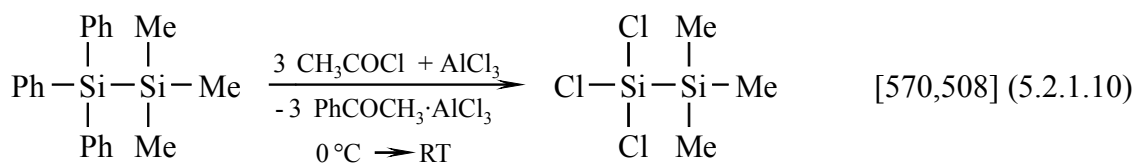
Im Gegensatz zum gasförmigen HCl sind die flüssigen Acetylhalogenide leicht dosierbar, darüber hinaus ist die Reaktionstemperatur für die gebildeten Produkte entscheidend. Allgemein gilt eine Abstufung der Reaktivität in der Reihe SiMe<sub>3</sub> > SiMe<sub>2</sub> > SiClMe<sub>2</sub> > SiMe, d. h. in größeren permethylierten Oligosilanen werden selektiv zuerst die terminalen SiMe<sub>3</sub>-Gruppen funktionalisiert. Eine Zweitsubstitution zu –SiCl<sub>2</sub>Me Einheiten tritt erst bei höheren Reaktionstemperaturen ein. Terminale –SiCl<sub>3</sub> oder mittelständige –SiCl<sub>2</sub>– Einheiten werden auf diesem Wege nicht gebildet:



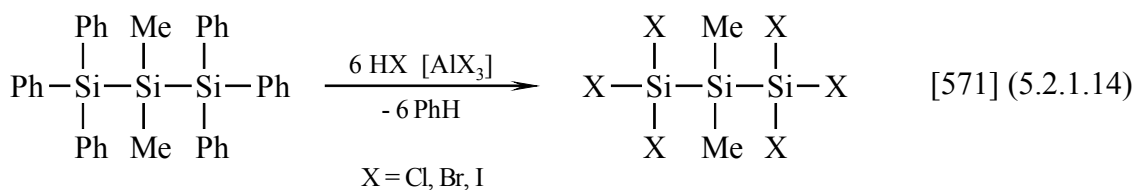
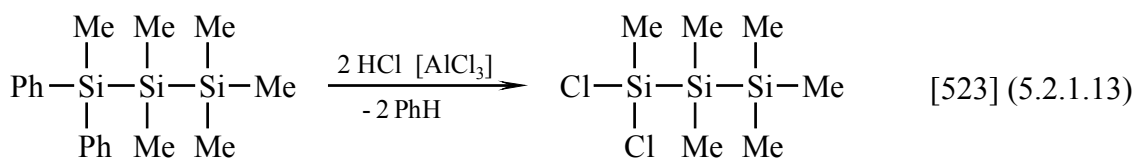
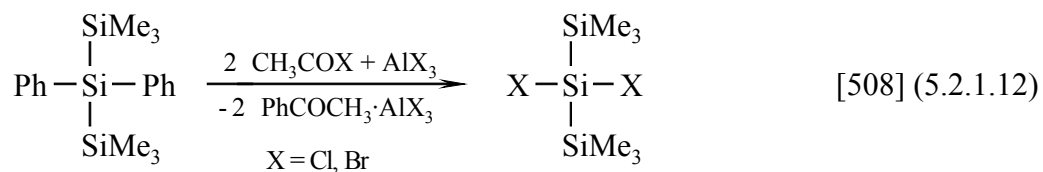
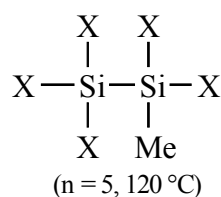


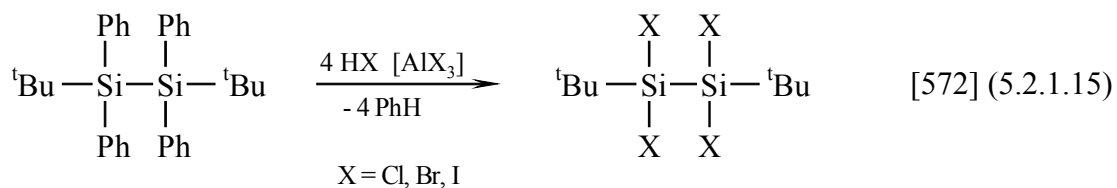


Wesentlich reaktiver als Methylgruppen sind Phenylsubstituenten. Man kann sich dies zunutze machen, um bestimmte Substitutionsmuster zu erzielen, die durch Chlorierung der permethylierten Oligosilane aufgrund der obigen Abstufung der Reaktivitäten nicht darstellbar sind, z. B.:



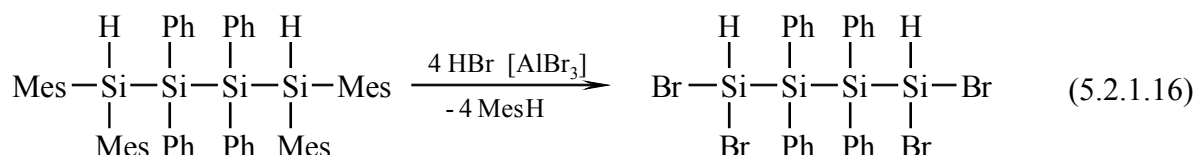
X = Cl, Br



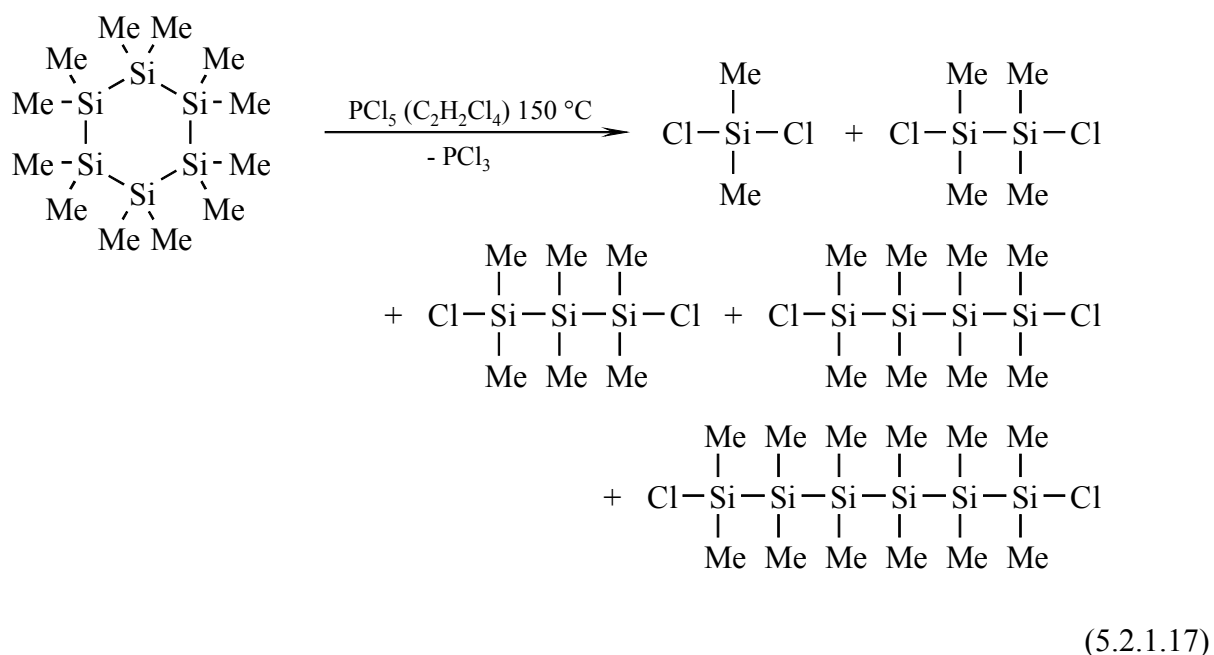


Bei der Substitution von Phenyl- gegen Chlorsubstituenten tritt Racemisierung ein. So entsteht bei der Chlorierung von *cyclo-all-trans*-(SiPhMe)<sub>6</sub> mit HCl und AlCl<sub>3</sub> ein Gemisch aller Stereoisomeren von *cyclo*-(SiClMe)<sub>6</sub> [573].

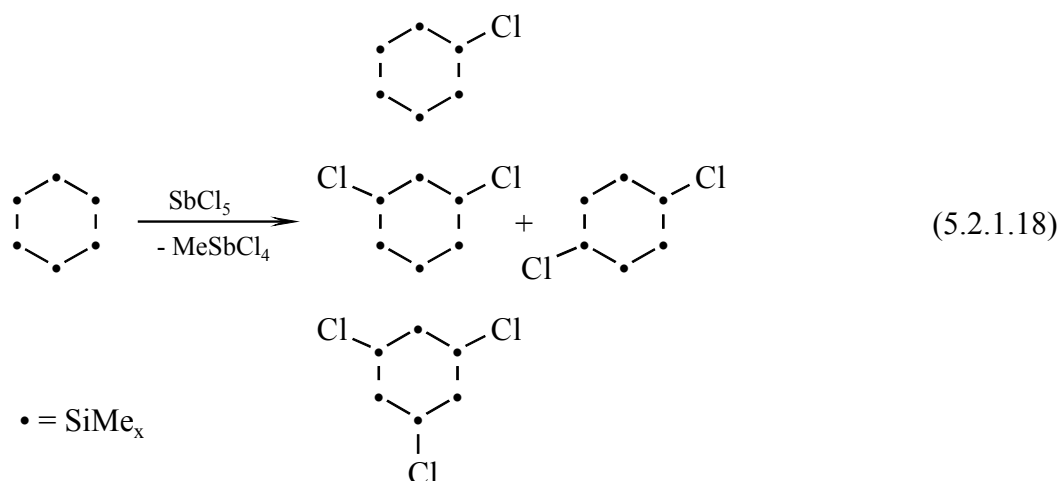
Noch reaktiver als Phenylsubstituenten sind *p*-Tolyl, Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl, Mes) [574] oder *p*-Anisyl. Auch dies kann zur selektiven Halogenfunktionalisierung genutzt werden [575]:



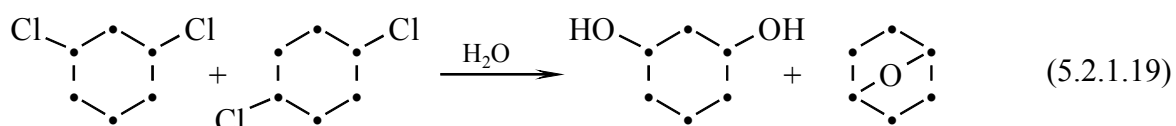
Halogenfunktionen können aber auch durch oxidative Spaltung von Si–Si Bindungen eingeführt werden. So werden aus Dodecamethylcyclohexasilan durch Spaltung mit Cl<sub>2</sub> bei tiefer Temperatur [576] bzw. mit PCl<sub>5</sub> bei 150 °C [577] (bei diesen Temperaturen beginnt die Spaltung von PCl<sub>5</sub> in PCl<sub>3</sub> + Cl<sub>2</sub>)  $\alpha,\omega$ -Dichlorpermethyloligosilane mit 2, 3, 4 und 6 Siliciumatomen gewonnen:



1,5-Dichlordecamethylpentasilan wird hierbei nur in sehr kleiner Menge gebildet, eine Synthese desselben ausgehend vom 1,3-Dichlorhexamethyltrisilan ist in [578] beschrieben. Dagegen bleibt bei der Reaktion mit  $\text{SbCl}_5$  der Cyclohexasilanring intakt und es können bis zu drei Chlorsubstituenten eingeführt werden [579]:



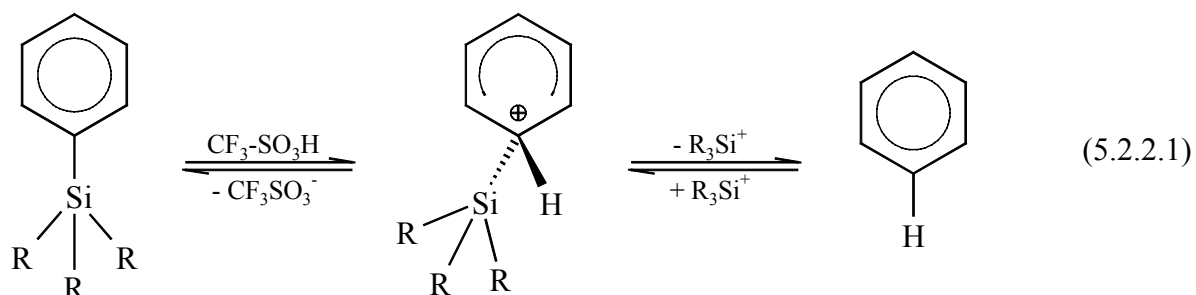
Die Isolierung der reinen 1,3- und 1,4-disubstituierten Cyclohexasilane gelingt über destillative Trennung der Hydrolyse- (und Kondensations-) Produkte Decamethyl-7-oxahexasilanorbornan und 1,3-Dihydroxydecamethylcyclohexasilan [580]:



Das auf diesem Wege nicht erhältliche 1,2-Dichlordecamethylcyclohexasilan kann durch eine mehrstufige Synthese aufgebaut werden [581].

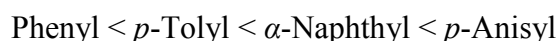
### 5.2.2. Triflate

In den letzten zehn bis fünfzehn Jahren ist vor allem durch die Arbeiten von W. UHLIG Trifluormethansulfonsäure (Triflatsäure,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ , abgekürzt: TfOH) als Reagenz zur Substitution von Arylsubstituenten an Siliciumverbindungen eingeführt worden [582]. TfOH ist eine einbasige, sehr starke Säure, die aber weniger oxidierend wirkt als konzentrierte Schwefelsäure. Die Protodesilylierung am Aromaten mit TfOH lässt sich, wie auch Reaktionen mit  $\text{HCl} / [\text{AlCl}_3]$  oder  $\text{AcCl} / \text{AlCl}_3$  als eine Umkehrung der bekannten elektrophilen Substitution am Aromaten auffassen [583]:



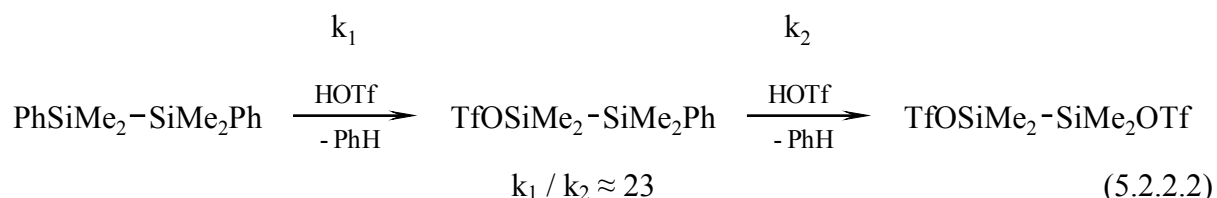
Das gebildete Silylkation kombiniert sich anschließend sofort mit einem Triflation zum Silyltriflat ( $\text{R}_3\text{Si-OTf}$ ).

Entsprechend dem Mechanismus steigt die Reaktivität der Aromaten in der Reihenfolge:



Noch reaktiver gegenüber Trifluormethansulfonsäure sind Allylsubstituenten, während Vinylsubstituenten weniger reaktiv sind als Arylgruppen. Si-H oder Si-Alkyl Bindungen werden unter diesen Bedingungen in der Regel nicht gespalten [584].

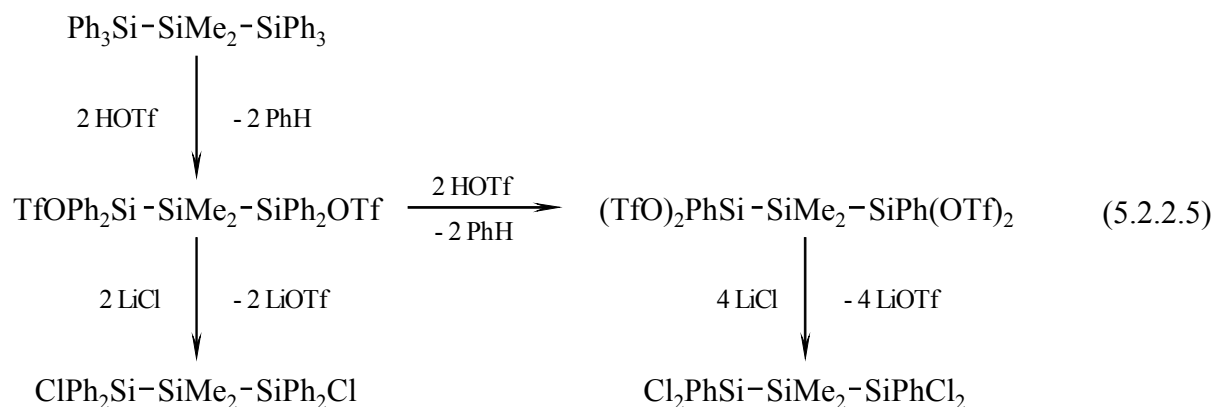
Enthält ein Oligosilan mehrere Phenylgruppen, so werden diese schrittweise gegen OTf substituiert. Dies gilt mit recht guter Selektivität auch dann, wenn die Phenylsubstituenten an verschiedenen Siliciumatomen gebunden sind, z. B. [585]:



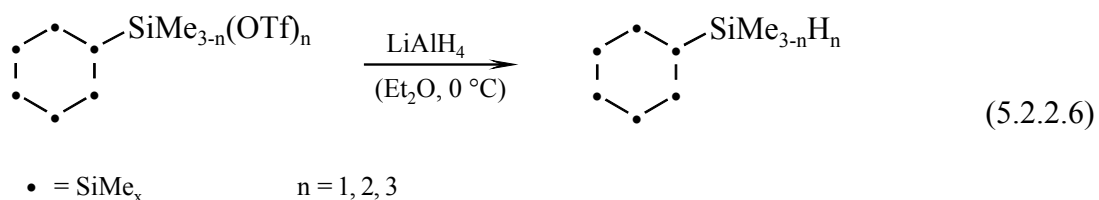
In größeren Oligosilanen werden Phenylsubstituenten an den terminalen Siliciumatomen zuerst gegen Triflat substituiert, soll aber eine Funktionalisierung z. B. am mittelständigen Siliciumatom eines Trisilans erreicht werden, so kann man dies durch den Einbau der reaktiveren *p*-Tolylgruppe am mittelständigen Siliciumatom ermöglichen [586].



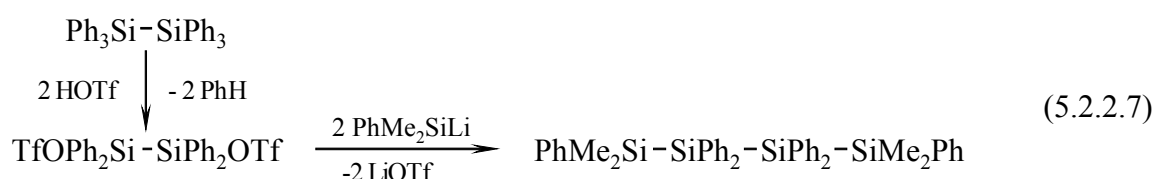
So kann die Triflatgruppe leicht gegen andere Substituenten ersetzt werden. Dabei führt die Zugabe von Lithiumhalogeniden (LiCl, LiF) zu den entsprechenden Halogensilanen, z. B. [571]:



Ähnlich wie Halogensilane können aber auch Silyltriflate mit  $\text{LiAlH}_4$  zu den entsprechenden Si-H Derivaten hydriert werden [586], z. B. [591]:



Schließlich gelingt auch die Si-Si Bindungsbildung durch Reaktion von Silyllithiumspezies mit Silyltriflaten [583]:

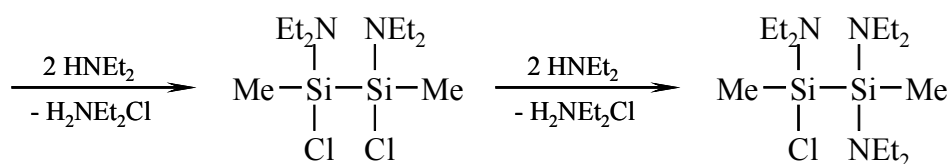
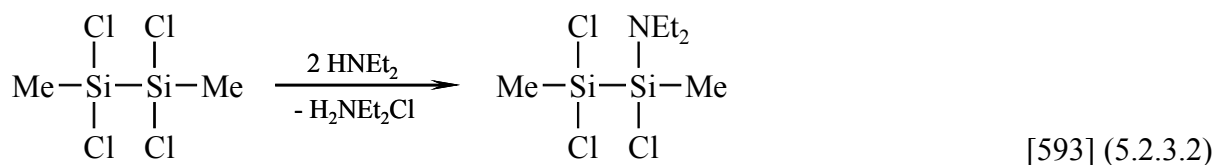
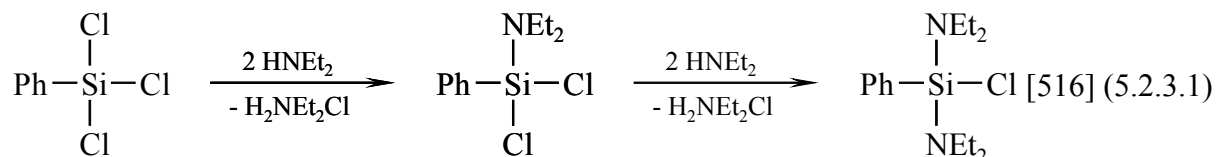


Das heißt, über Silyltriflate können auch größere Oligosilangerüste sehr gezielt aufgebaut werden. Aus den als Nebenprodukte gebildeten Triflatsalzen lässt sich die freie Säure wieder zurückgewinnen, was den hohen Preis für Trifluormethansulfonsäure (50 ml ca. 100 €) etwas relativiert. In den letzten Jahren wurden diese Reaktionen auch zum Aufbau und zur Funktionalisierung definierter Polysilane, Polysilane und Polycarbosilane weiterentwickelt [592].

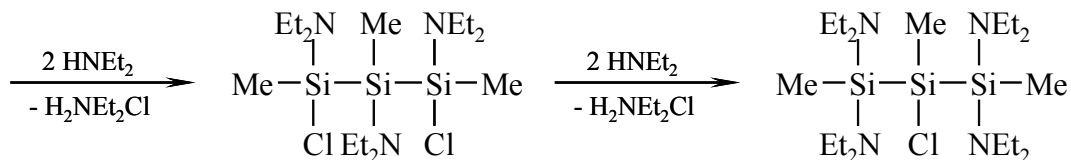
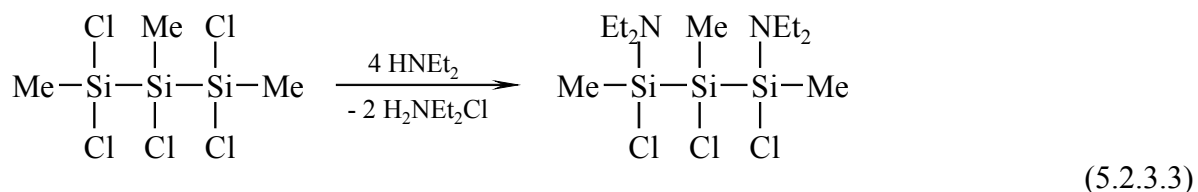
### 5.2.3. Aminogruppen als Schutzgruppen

In Anlehnung an Schutzgruppenkonzepte in der Organischen Chemie können Dialkylamino-substituenten als Schutzgruppen für Silicium-Halogen-Bindungen aufgefasst werden.

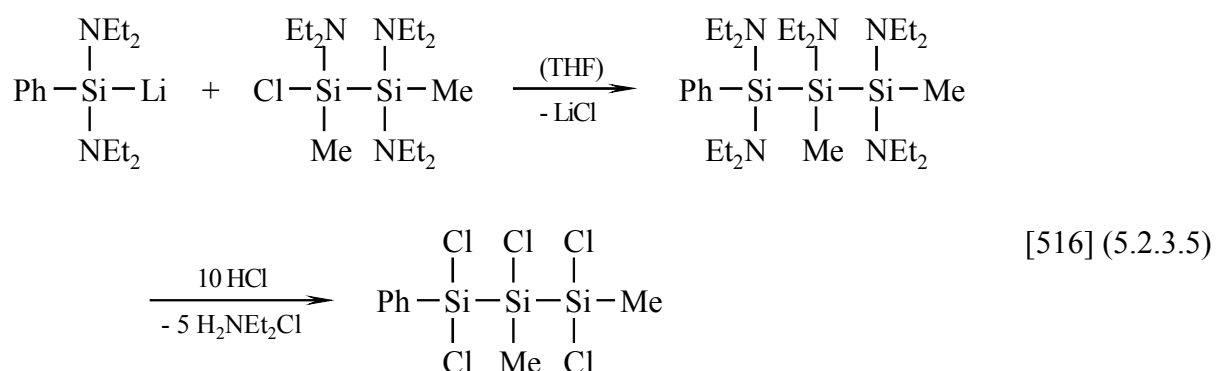
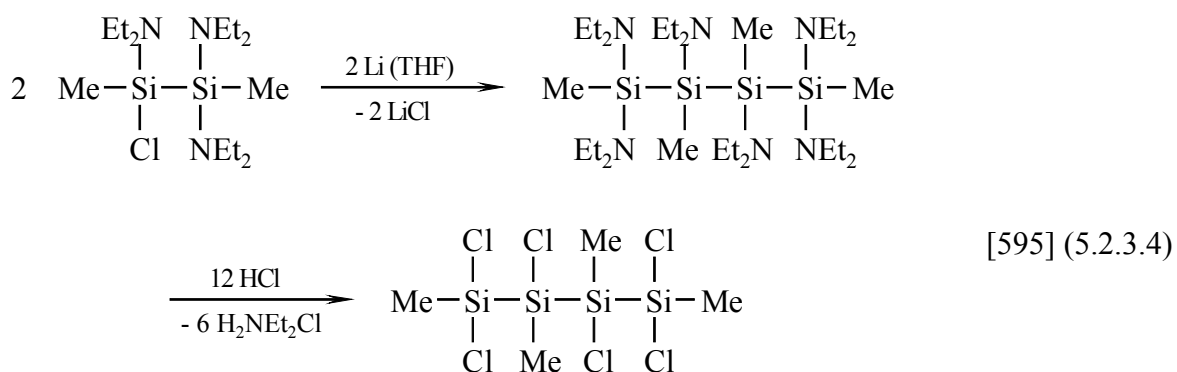
Chlorfunktionen an Silanen und Oligosilanen lassen sich leicht und z. T. auch selektiv durch Reaktion z. B. mit  $\text{HNEt}_2$  gegen Diethylaminogruppen ersetzen, z. B.:



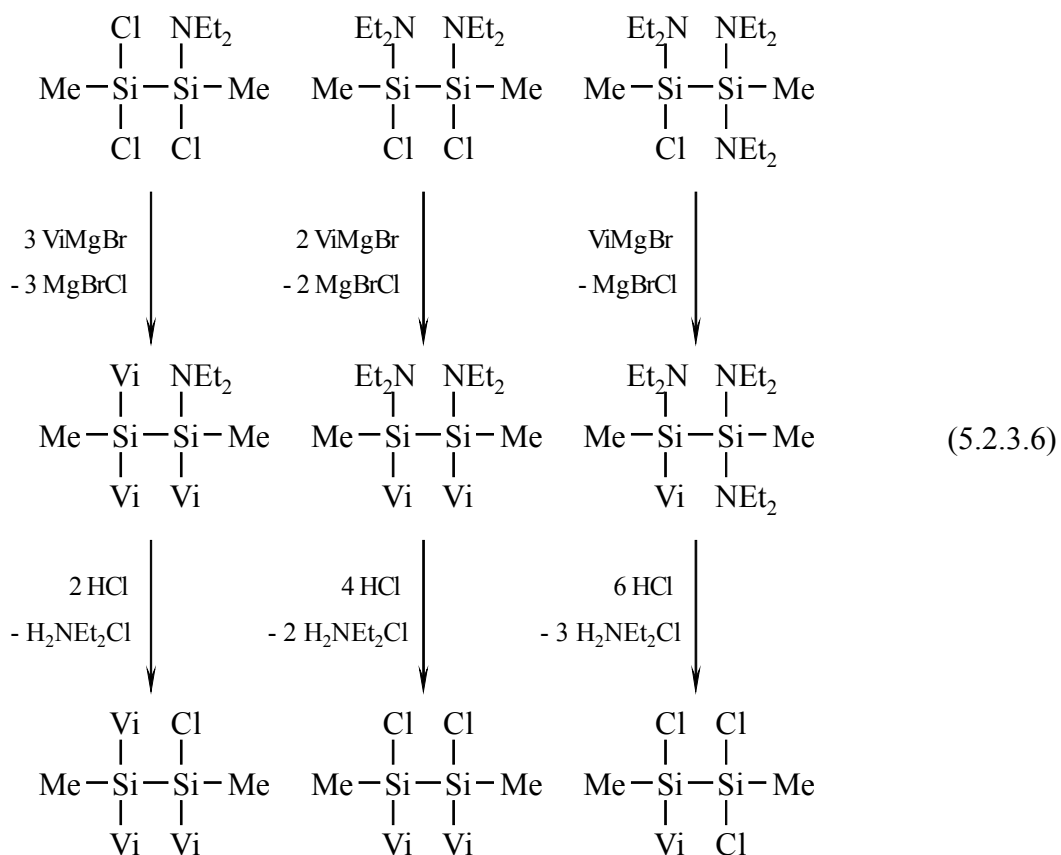
Die partiell aminosubstituierten Produkte lassen sich durch Destillation im Vakuum reinigen, ohne dass dabei wieder Äquilibrierung eintritt. Bei der schrittweisen Reaktion von 1,1,2,3,3-Pentachlortrimethyltrisilan wird zunächst auch die Si-Cl Bindung am mittleren Siliciumatom substituiert, mit weiterem  $\text{HNEt}_2$  tritt aber eine Resubstitution auf [594]:



Die verbleibenden Chlorsubstituenten können nun Reaktionen, z. B. Kopplungen oder Lithierungen mit Lithiumpulver unterworfen werden, die Diethylaminofunktionen bleiben dabei intakt. Anschließend werden durch Reaktion mit  $\text{HCl}$ -Gas die Diethylaminogruppen wieder abgespalten, z. B.:



Auch Reaktionen mit Organolithium- oder GRIGNARD-Verbindungen sind möglich, so können auf diesem Wege selektiv 1-Vinyl-1,2-dimethyltrichlordisilan, 1,2-Divinyl-1,2-dimethyldichlordisilan oder 1,1,2-Trivinyl-1,2-dimethylchlordisilan dargestellt werden [596]:

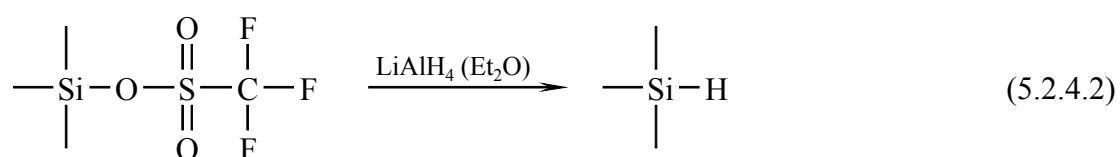
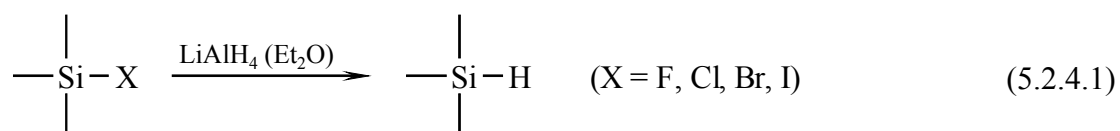




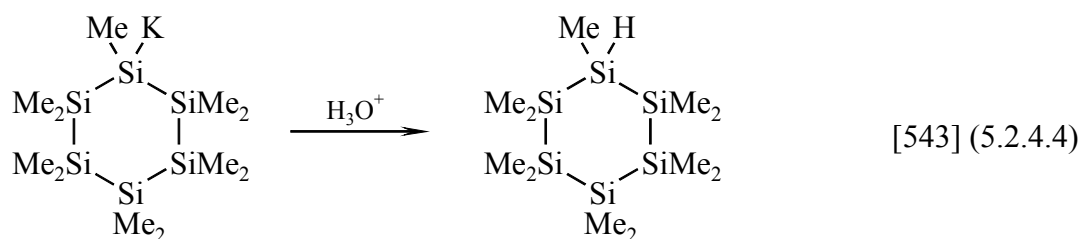
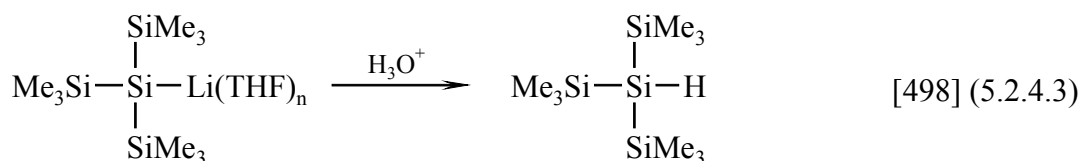
Die direkte Reaktion von  $\text{SiCl}_2\text{Me-SiCl}_2\text{Me}$  mit  $\text{ViMgCl}$  führt dagegen zu Produktgemischen, die destillativ nicht auftrennbar sind.

#### 5.2.4. Si-H als funktionelle Gruppe

Silicium-Halogen (F, Cl, Br, I) oder Silicium-Triflat-Bindungen können durch Reaktion mit  $\text{LiAlH}_4$  in Ether leicht und quantitativ in Si-H Bindungen umgewandelt werden:



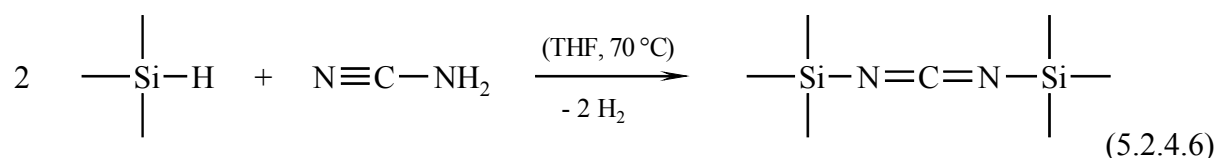
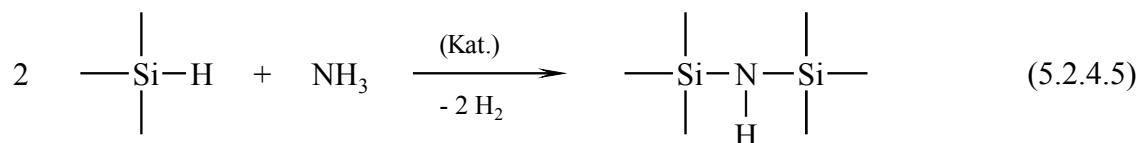
Aber auch die Reaktion von Silyllithium- oder Silylkaliumspezies mit verdünnter wässriger HCl liefert die entsprechenden Si-H Derivate, z. B.:



Die an sich wenig polaren Si-H Bindungen (entsprechend den Elektronegativitäten von Si und H:  $\text{Si}^{\delta+}\text{-H}^{\delta-}$ ) sind aber einer Reihe von Reaktionen zugänglich, die in letzter Zeit vor allem im Hinblick auf alternative Synthesen für silazanartige Precursoren Bedeutung erlangt haben [597].

In früheren Arbeiten [598] wurden häufig halogensubstituierte Silane einer Ammonolyse unterzogen, dabei bilden sich neben den Silazanen aber auch größere Mengen an Ammoniumsalzen, die die Aufarbeitung und die weitere Verarbeitung der Polysilazane sehr erschweren.

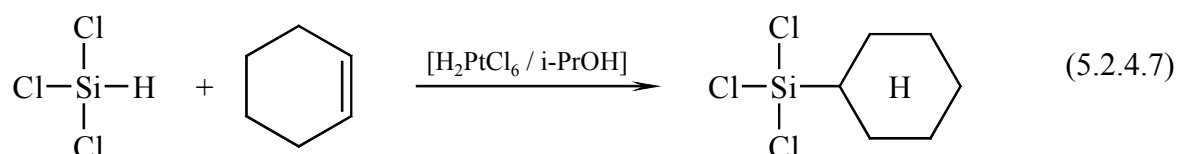
Einen Ausweg bildet hier die Reaktion von wasserstoffsubstituierten Silanen mit Ammoniak [599] oder anderen N–H haltigen Substanzen, z. B. Cyanamid, NC–NH<sub>2</sub> [600]:



Oftmals müssen diese Reaktionen durch einen Übergangmetallkatalysator (Pt) katalysiert werden oder laufen erst bei höheren Temperaturen ab.

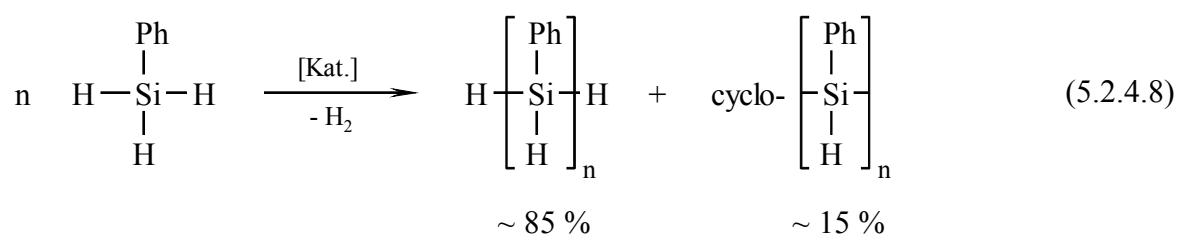
Si–H Funktionen können aber auch zur Einführung organischer Substituenten oder zur Si–Si Bindungsknüpfung genutzt werden.

Im ersteren Falle werden in Hydrosilylierungsreaktionen Si–H Bindungen an C=C Mehrfachbindungen addiert, z. B.:



Diese Reaktionen werden in der Regel durch Zugabe von etwas H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, gelöst in wenig Isopropanol, katalysiert. Die tatsächlich katalytisch aktive Spezies ist dabei kolloidales elementares Platin (Pt<sup>IV</sup> wird durch Isopropanol zu Pt<sup>0</sup> reduziert) [601]. Dabei spielen offensichtlich auch kleine Mengen Sauerstoff als Cokatalysator eine Rolle [602]. Aber auch andere späte Übergangmetallverbindungen wie Rhodium-, Palladium- und Nickelkomplexe können als Katalysatoren verwendet werden.

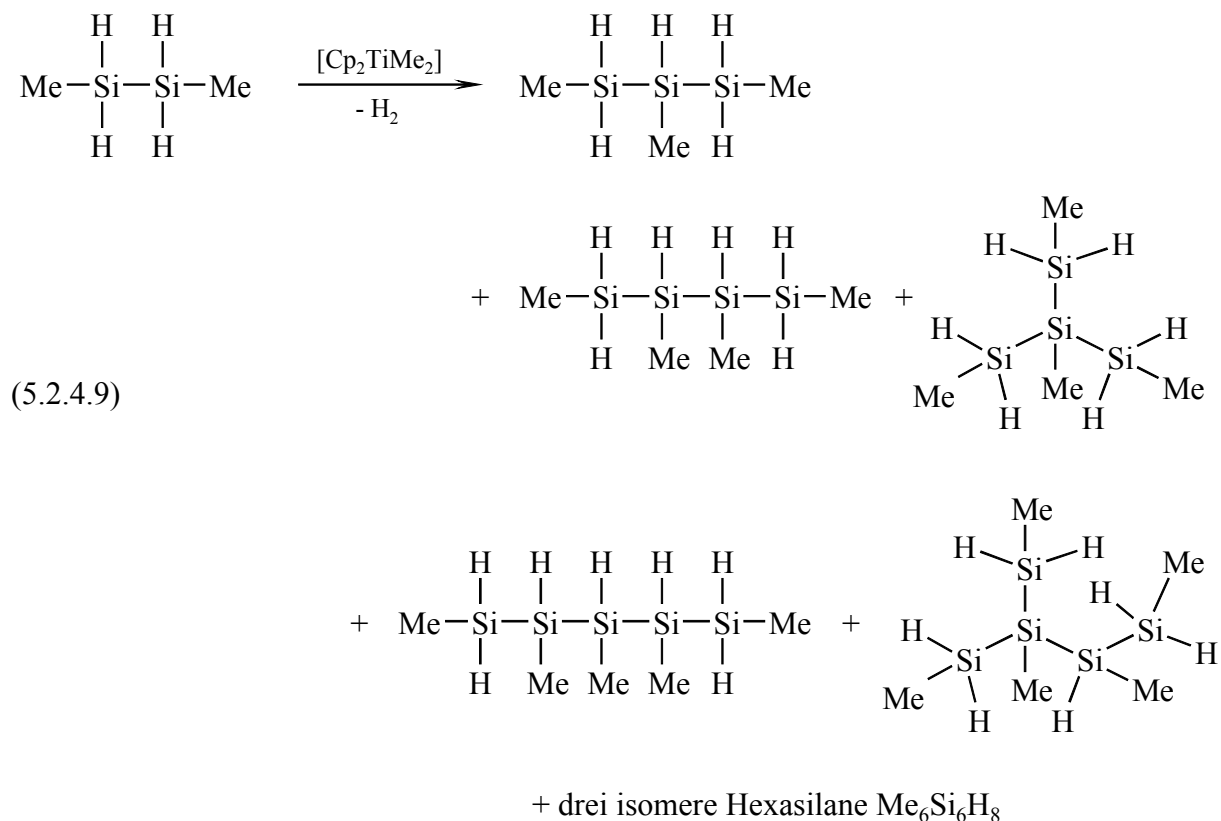
Primäre Silane RSiH<sub>3</sub> können mit d<sup>0</sup>-Metallkomplexen wie Cp<sub>2</sub>MMe<sub>2</sub> (M = Ti, Zr) unter H<sub>2</sub>-Abspaltung zu Oligo- bzw. Polysilanen verknüpft werden [603,604]. Bisherige Untersuchungen konzentrierten sich meist auf PhSiH<sub>3</sub> und z. T. auch auf das gasförmige MeSiH<sub>3</sub>. Dabei entstehen neben niedermolekularen Polymeren auch Cyclosilane:



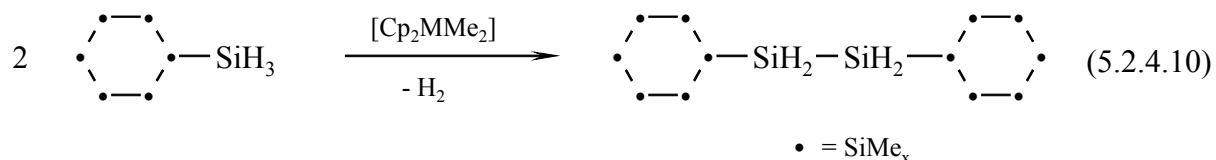
Dabei wird ein " $\sigma$ -bond metathesis"-Mechanismus unter intermediärer Bildung von Übergangsmetall-Silylen-Komplexen diskutiert [605-608].

Sekundäre Silane sind dieser Reaktion kaum zugänglich, sie bilden lediglich Dimere (Disilane) [609]. Tertiäre Silane  $R_3SiH$  schließlich reagieren mit  $Cp_2MMe_2$  gar nicht.

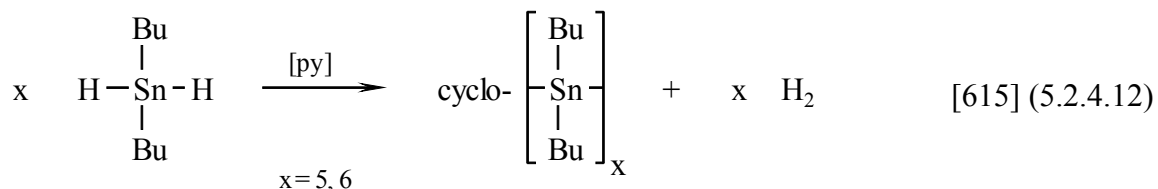
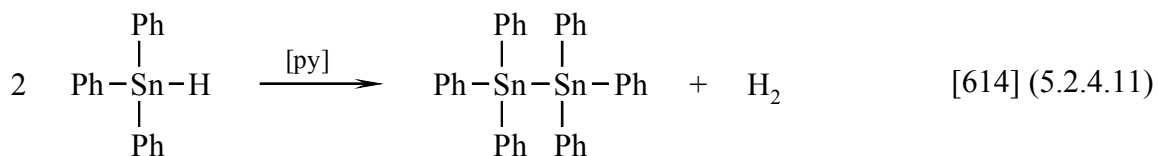
1,2-Dimethyldisilan dagegen reagiert mit  $Cp_2TiMe_2$  sehr heftig unter  $H_2$ -Abspaltung zu einem Polymer  $(MeSiH_x)_n$  [610]. Unter kontrollierten Reaktionsbedingungen lassen sich dabei auch Oligomere isolieren [611]:



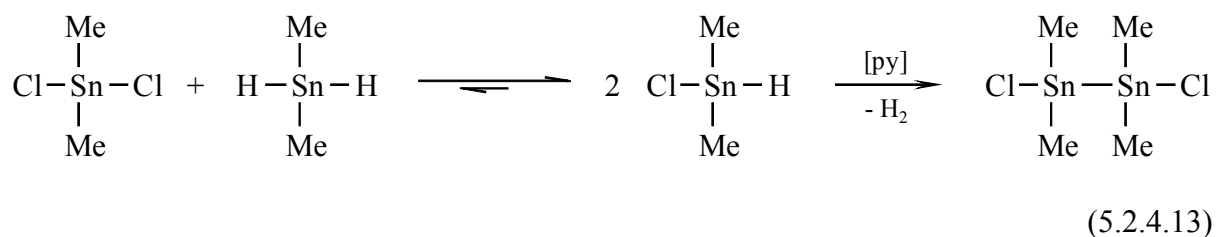
Auch Si-H funktionalisierte Cyclosilane sind solchen Dehydrokupplungsreaktionen zugänglich [612], z. B.:



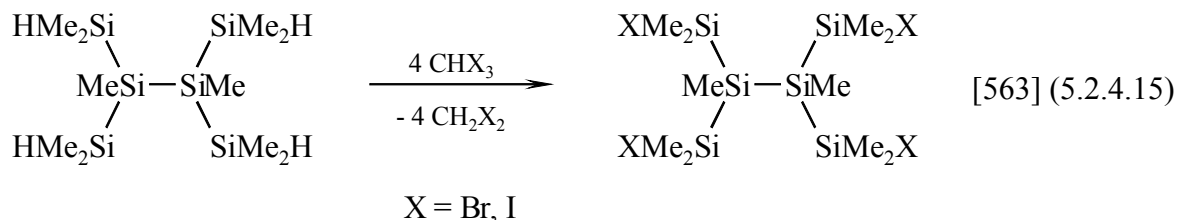
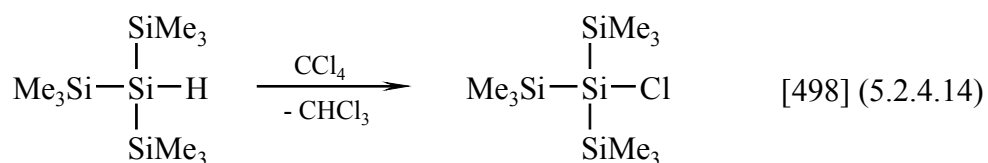
Wesentlich reaktiver sind in dieser Hinsicht entsprechende Germane und vor allem Stannane. Bei letzteren genügt bereits die Zugabe einer LEWIS-Base (z. B. ein Amin), um eine Dehydrokupplung zu initiieren [613]. So können auf diesem Wege leicht Hexaorganodistannane aus  $R_3SnH$  und Cyclo- bzw. Polystannane aus  $R_2SnH_2$  gewonnen werden:



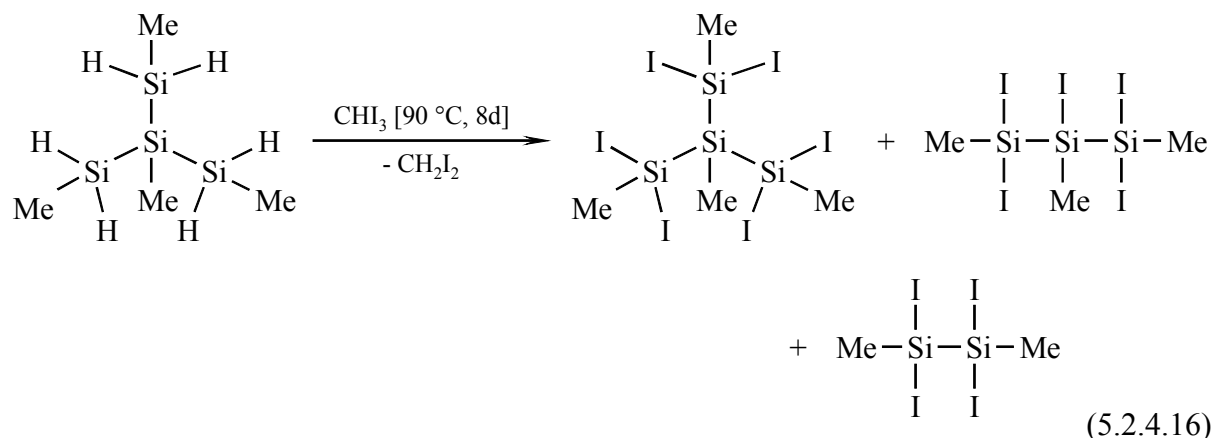
$\text{Me}_2\text{SnHCl}$ , welches sich spontan beim Mischen von  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  und  $\text{Me}_2\text{SnH}_2$  bildet, reagiert unter  $\text{H}_2$ -Abspaltung zu 1,2-Dichlortetramethyldistannan [616,617]:



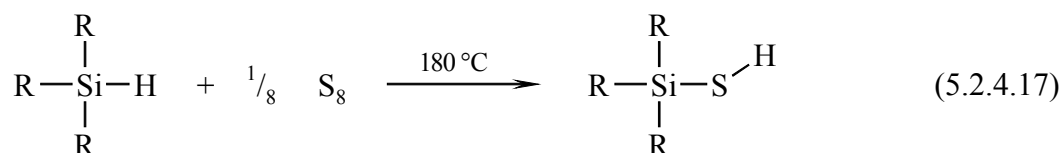
Durch Erwärmen mit  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CBr}_4$  oder  $\text{CHBr}_3$  bzw.  $\text{CHI}_3$  über mehrere Stunden bis Tage lassen sich Si-H Bindungen in Si-Halogen Funktionen umwandeln. In der Regel werden dabei Si-Si Bindungen nicht angegriffen, z. B.:



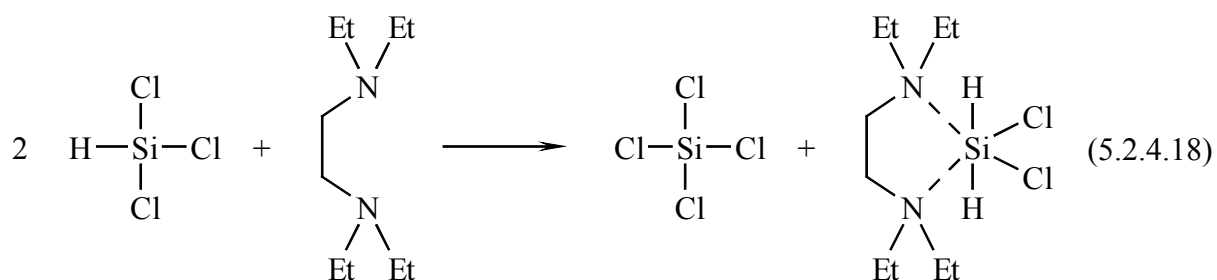
Im Falle des Iodoforms tritt aber bei höheren Temperaturen ein allmählicher Zerfall des  $\text{CHI}_3$  unter Iodabspaltung ein, welches schließlich auch zur Si-Si Bindungsspaltung führen kann [554]:



Wie bereits in 3.1. erwähnt, kann durch längeres Erhitzen mit elementarem Schwefel dieses Chalcogen in die Si–H Bindungen unter Bildung von Silanthiolen eingeschoben werden (R = Ph [123,127], R = F, Cl, Br [104,105]):



In Gegenwart von Basen neigen Halogen/Wasserstoff-substituierte Silane zur Dismutation, so entsteht z. B. bei der Reaktion von  $\text{HSiCl}_3$  mit Ethylendiaminderivaten neben  $\text{SiCl}_4$  ein Base-Addukt des Dichlorsilans,  $\text{H}_2\text{SiCl}_2$ , [618]:



Verwendet man als Base Pentamethyldiethylentriamin (pedeta), so bildet sich mit  $\text{HSiCl}_3$  zunächst unter Dismutation ebenfalls ein Dichlorsilan-Addukt [619], wird dieses in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  48 h unter Rückfluss gekocht, so bildet sich daraus ein komplexes Salz mit einem  $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$  Anion [620]. Letzteres leitet sich vom perchlorierten Cyclohexasilan  $\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$  ab, in dem zwei Chloridionen über und unter dem Mittelpunkt des planaren Cyclohexasilanringes koordiniert sind. Reaktion mit  $\text{LiAlH}_4$  führt zu dem schon in [621] beschriebenen wasserstoffsubstituierten Cyclohexasilan  $\text{Si}_6\text{H}_{12}$ :

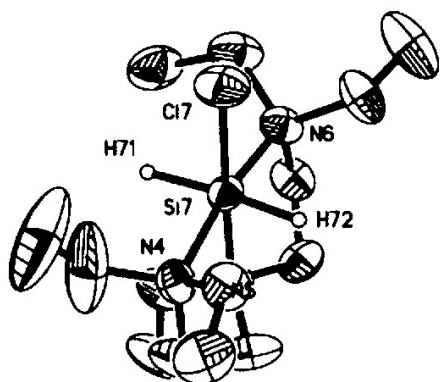
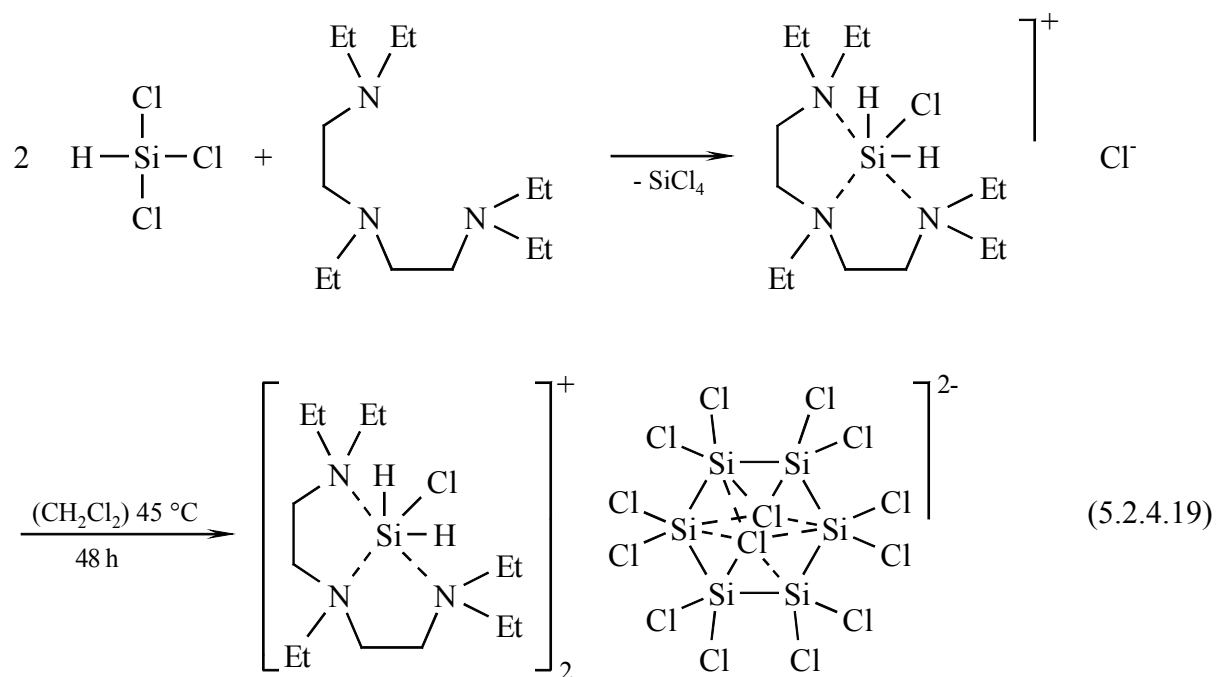


Abb. 5.2.4.1a. Struktur eines der beiden  $[\text{pedeta} \cdot \text{H}_2\text{SiCl}]^+$  Kationen in  $[\text{pedeta} \cdot \text{H}_2\text{SiCl}]_2\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$  [620].

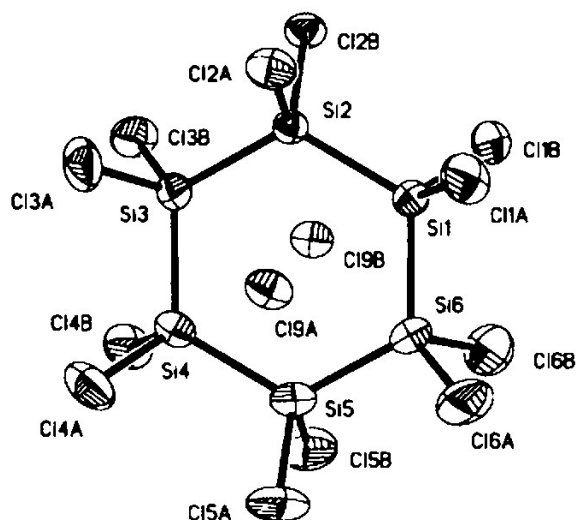
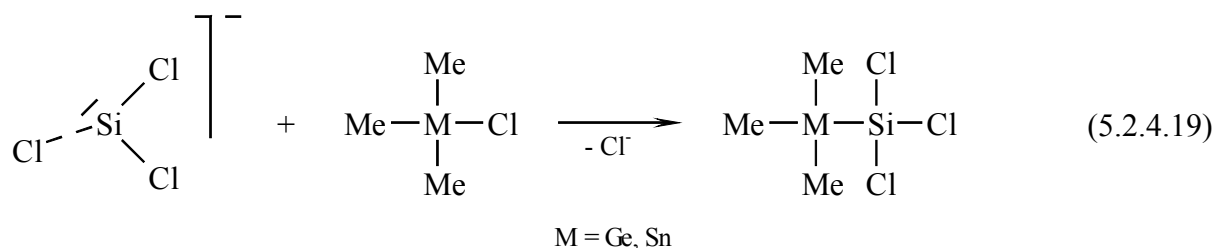
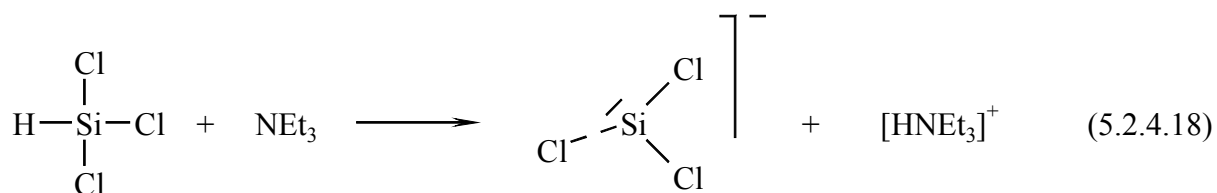
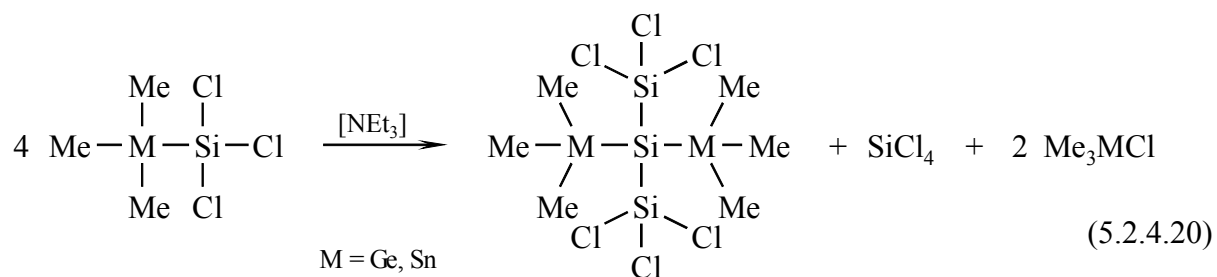


Abb. 5.2.4.1b. Struktur des  $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$  Anions mit planarem  $\text{Si}_6$ -Ring in  $[\text{pedeta} \cdot \text{H}_2\text{SiCl}]_2\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$  [620] ( $\text{Si-Si}$ : 2.31 – 2.32 Å,  $\text{Si-Cl19}$ : 3.00 Å).

Durch elektronegative Substituenten am Silicium, wie z. B. in  $\text{HSiCl}_3$  kann die Polarität der  $\text{Si-H}$  Bindung umgepolt werden. Durch Zugabe einer Base zu Trichlorsilan wird das H-Atom als Proton abgespalten, zurück bleibt ein Chlorid-stabilisiertes Dichlorsilylen, welches anschließend in eine Element-Chlor-Bindung, z. B. von  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ ,  $\text{Me}_3\text{GeCl}$  oder  $\text{Me}_2\text{GeCl}_2$  insertiert [622]:



Im reinen Zustande sind die gebildeten Trichlorsilylgermane bzw. -stannane stabil, in Gegenwart einer Base unterliegen sie jedoch leicht einer weiteren Dismutation, ähnlich der in 5.1. beschriebenen LEWIS-Base-katalysierten Disproportionierung von Methylchlordisilanen:



Zu den gleichen Produkten gelangt man auch, wenn man  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  an Stelle des  $\text{HSiCl}_3$  in Gegenwart von  $\text{NEt}_3$  mit  $\text{Me}_3\text{MCl}$  bzw. mit  $\text{R}_2\text{P}-\text{MMe}_3$  umsetzt [623,624], da auch  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  in Gegenwart von LEWIS-Basen unter Eliminierung von  $\text{SiCl}_4$  ein Base-stabilisiertes Dichlorsilylen bildet, welches sofort in  $\text{M}-\text{Cl}$  Bindungen insertiert.  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  allein liefert dabei  $\text{Si}(\text{SiCl}_3)_4$  (Einschub von  $:\text{SiCl}_2$  in alle drei  $\text{Si}-\text{Cl}$  Bindungen einer  $\text{SiCl}_3$  Einheit von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ ) und  $(\text{Cl}_3\text{Si})_3\text{Si}-\text{Si}_2\text{Cl}_5$  [625]. In Gegenwart von bipy lässt sich der Dichlorsilylenkomplex  $\text{SiCl}_2 \cdot 2 \text{bipy}$  auch in Substanz isolieren [626].

## 6. NMR Spektroskopie

Neben der Kristallstrukturanalyse ist die NMR-Spektroskopie die am besten geeignete Methode zur Charakterisierung der zu synthetisierenden Verbindungen. Neben der  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR Spektroskopie bieten sich hier auch die  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{77}\text{Se}$  und  $^{125}\text{Te}$  NMR Spektroskopie an, mit deren Hilfe man direkt die Atome untersucht, die das interessierende Bindungssystem aufbauen, was eine wesentlich größere Strukturempfindlichkeit bedeutet.

### 6.1. $^{13}\text{C}$ , $^{29}\text{Si}$ , $^{73}\text{Ge}$ , $^{119}\text{Sn}$ und $^{207}\text{Pb}$ NMR Spektroskopie

Alle Elemente der 14. Gruppe enthalten mindestens ein Isotop, welches magnetisch aktiv ist, wengleich in allen Fällen der größte Teil der Elemente aus Isotopen besteht ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}$ ,  $^{70}\text{Ge}$ ,  $^{72}\text{Ge}$ ,  $^{74}\text{Ge}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{120}\text{Sn}$ ,  $^{122}\text{Sn}$ ,  $^{124}\text{Sn}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ), die eine Kernspinquantenzahl  $I = 0$  aufweisen, also NMR-inaktiv sind. Die grundlegenden Kerneigenschaften der magnetisch aktiven Isotope der 14. Gruppe sind in Tabelle 6.1.1. zusammengefasst.

Tabelle 6.1.1. Für die NMR Spektroskopie relevante Eigenschaften der magnetisch aktiven Isotope der 14. Gruppe [627]

Nuklid	natürliche Häufigkeit (%)	gyromagnet. Verhältnis $\gamma$ ( $\text{rad s}^{-1} \text{T}^{-1}$ )	Resonanzfrequenz (MHz) ( $^1\text{H}$ : 400 MHz)	relative Empfindlichkeit	Kernspinquantenzahl $I$	Kernquadrupolmoment $Q$ ( $\text{m}^2$ )
$^{13}\text{C}$	1.108	$6.7283 \cdot 10^7$	100.580016	1.00	$1/2$	–
$^{29}\text{Si}$	4.70	$-5.3190 \cdot 10^7$	79.468736	2.09	$1/2$	–
$^{73}\text{Ge}$	7.76	$-0.9360 \cdot 10^7$	13.953260	0.62	$9/2$	$-1.7 \cdot 10^{-29}$
$^{115}\text{Sn}$	0.35	$-8.8014 \cdot 10^7$	130.875120	0.07	$1/2$	–
$^{117}\text{Sn}$	7.61	$-9.5890 \cdot 10^7$	142.529180	19.5	$1/2$	–
$^{119}\text{Sn}$	8.58	$-10.0318 \cdot 10^7$	149.162660	25.2	$1/2$	–
$^{207}\text{Pb}$	22.6	$5.6264 \cdot 10^7$	83.682388	11.7	$1/2$	–

Von den drei magnetisch aktiven Zinnisotopen wird in der Regel  $^{119}\text{Sn}$  aufgrund seiner höchsten relativen Empfindlichkeit genutzt. Das Vorhandensein eines weiteren magnetisch aktiven Zinnisotops in relativ hoher natürlicher Häufigkeit ( $^{117}\text{Sn}$ ) ermöglicht die Bestimmung von Kopplungskonstanten  $^n\text{J}_{\text{SnSn}}$  auch in symmetrischen Verbindungen, während  $^{115}\text{Sn}$  keinerlei Bedeutung erlangt hat.



Lediglich  $^{73}\text{Ge}$  hat eine Kernspinnquantenzahl  $I$  von  $> 1/2$ . Zusammen mit dem relativ großen Kernquadrupolmoment  $Q$  und dem geringen gyromagnetischen Verhältnis  $\gamma$  und damit schlechter Empfindlichkeit macht dies die Charakterisierung von Germaniumspezies mittels der  $^{73}\text{Ge}$  NMR Spektroskopie aufgrund der durch die schnelle Quadrupolrelaxation verursachten Linienverbreiterung ( $W_{1/2} = \pi^{-1} T_2^{-1}$ ) in den meisten Fällen unmöglich:

$$T_Q^{-1} = (e^2qQ/h)^2 \frac{(1+\eta^2/3)(2I+3)}{I^2(2I-1)} \tau_c \quad (6.1.1)$$

*Geschwindigkeitsgesetz für die Quadrupolrelaxation*

$q$ : elektrischer Feldgradient,  $\eta$  (Asymmetrieparameter) =  $(q_{xx} - q_{yy})/q_{zz}$ ,  $\tau_c$ : Korrelationszeit

Nur in Verbindungen mit hoher Symmetrie wie  $\text{GeX}_4$  (oder auch  $\text{R}_{4-x}\text{GeR}'_x$  mit  $\text{R}, \text{R}' = \text{H}, \text{Alkyl}, \text{Aryl}, \text{Ethynyl}, \text{GeH}_3, \text{SnMe}_3$  [628-636]) wird der elektrische Feldgradient  $q$  am Germaniumkern klein, daraus folgt eine geringe Linienbreite, was die Beobachtung der  $^{73}\text{Ge}$  NMR Signale erst ermöglicht (z. B.  $\text{GeMe}_4$ :  $W_{1/2}$ : 1 Hz;  $\text{Me}_3\text{GeH}$ :  $\delta_{\text{Ge}}$ : -56.9 ppm,  $W_{1/2}$ : 4 Hz;  $\text{Me}_2\text{GeH}_2$ :  $\delta_{\text{Ge}}$ : -127.6 ppm,  $W_{1/2}$ : 2 Hz;  $\text{Ge}_2\text{H}_6$ : -311.8 ppm,  $W_{1/2}$ : 13 Hz [637]). Bereits die Einführung von Chlorsubstituenten in die Methylgruppen von  $\text{GeMe}_4$  erhöht die Linienbreite erheblich, z. B.  $\text{Me}_3\text{Ge}(\text{CH}_2\text{Cl})$   $\delta_{\text{Ge}}$ : 6.9 ppm,  $W_{1/2}$ : 152 Hz und  $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$   $\delta_{\text{Ge}}$ : 17.5 ppm,  $W_{1/2}$ : 315 Hz [638].

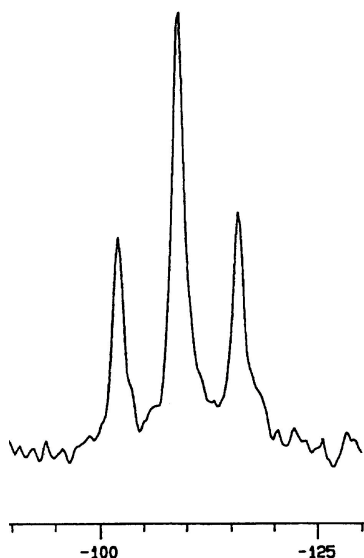


Abb. 6.1.1.  $^{73}\text{Ge}$  NMR Spektrum von  $\text{Ph}_2\text{GeH}_2$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 20 °C [636]

$\delta_{\text{Ge}}$ : -108.5 ppm ( $^1J_{\text{GeH}}$ : 94 Hz)

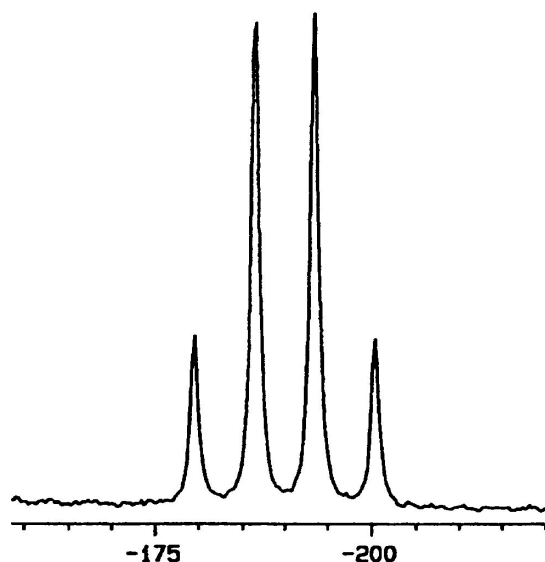


Abb. 6.1.2.  $^{73}\text{Ge}$  NMR Spektrum von  $\text{PhGeH}_3$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 20 °C [636]

$\delta_{\text{Ge}}$ : -190 ppm ( $^1J_{\text{GeH}}$ : 98 Hz)

$^{29}\text{Si}$  sowie die magnetisch aktiven Zinnisotope haben ein negatives gyromagnetisches Verhältnis, was in entkoppelten Spektren aufgrund des auftretenden NOE (Nuclear Overhauser Effect) zu sehr geringen oder sogar negativen Signalintensitäten führen kann:

$$I = I_0 \left( 1 + \frac{T_1^{DD} \gamma_H}{2 T_1 \gamma_X} \right) \quad (6.1.2)$$

$T_1$ : longitudinale Relaxationszeit der Magnetisierung in z-Richtung  
 $T_1^{DD}$ : Relaxation  $T_1$  durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen,  $T_1^{DD} \geq T_1$

*Signalverstärkung durch den NOE (bei negativem  $\gamma_X$  kann dies zu einer geringeren oder negativen Signalintensität führen)*

Dieses Problem kann durch die Anwendung spezieller Pulstechniken, wie Inverse Gated Decoupling (IGATED) umgangen werden, was auch gleichzeitig eine quantitative Auswertung der Spektren ermöglicht.

Ein weiteres praktisches Problem vor allem für die  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektroskopie ergibt sich aus den relativ langen Relaxationszeiten  $T_1$  (Relaxation der Magnetisierung in z-Richtung) und  $T_2$  (Relaxation der Magnetisierung in der xy-Ebene), was die Aufnahme von NMR Spektren sehr zeitaufwändig machen kann. Relaxationszeiten können durch Zugabe paramagnetischer Relaxationsreagenzien wie z. B.  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  deutlich verkürzt werden, allerdings setzt dies voraus, dass keine chemischen Reaktionen zwischen den zu untersuchenden Silanen und dem Relaxationsreagenz auftreten. Auf der anderen Seite führt die Zugabe von  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  zu einer Linienverbreiterung, so dass vor allem  $^1\text{H}$  NMR Spektren nur in Abwesenheit von  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  aufgenommen werden können, d. h. in einer zweiten NMR-Probe der Substanz.

Durch spezielle Pulstechniken wie INEPT (Insensitive Nuclei Enhancement by Polarisation Transfer) [639-642] oder DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) [643,644] kann die höhere Empfindlichkeit der  $^1\text{H}$  Kerne auf die  $^{29}\text{Si}$  Kerne übertragen werden. Zugleich wird für die Pulswiederholzeit die Relaxation der  $^1\text{H}$  Atome entscheidend, was insgesamt mit einer erheblichen Zeitersparnis für die Aufnahme der Spektren verbunden ist. Allerdings sind derartige Spektren nur noch bedingt quantitativ auswertbar und Siliciumatome, die in ihrer Nähe keine Protonen haben, liefern in diesen Spektren keine Signale.

Voraussetzung für die optimale Justierung eines INEPT oder DEPT Experiments sind neben der Anzahl der mit dem Kern X koppelnden  $^1\text{H}$  Atomkerne die Kenntnis deren Kopplungskonstanten  $J_{\text{XH}}$ . Oftmals können diese aber nur geschätzt werden und es zeigt sich, dass selbst mit nichtoptimalen Parametern hervorragende Intensitätsverbesserungen erzielt werden.

$$\begin{array}{l}
 {}^1\text{H: } 90^\circ_x - \tau - 180^\circ_x - \tau - 90^\circ_y - \Delta/2 - 180^\circ_x - \Delta/2 - \text{Entkopplung} \\
 \text{X: } \quad \quad \quad 180^\circ_x \quad \quad 90^\circ_x \quad \quad 180^\circ_x \quad \quad \text{Aquisition} \\
 \text{mit } \tau = 1/(4J) \text{ und } \Delta = \arcsin(n)^{-1/2}/(\pi J)
 \end{array}$$

Schema 6.1.1. *Pulssequenz für ein INEPT Experiment [642]*

$$\begin{array}{l}
 {}^1\text{H: } 90^\circ_y - 2\tau - 180^\circ_x - 2\tau - 90^\circ_y - \theta^\circ_x - 2\tau - \text{Entkopplung} \\
 \text{X: } \quad \quad \quad 90^\circ_x \quad \quad \quad 180^\circ_x \quad \quad \text{Aquisition} \\
 \text{mit } \tau = 1/(4J) \text{ und } \theta^\circ = 180^\circ \cdot \arcsin(n)^{-1/2}/\pi
 \end{array}$$

Schema 6.1.2. *Pulssequenz für ein DEPT Experiment [643]*

Gekoppelte INEPT und DEPT Spektren erhält man einfach durch Eliminierung der Entkopplung während der Aquisition.

## 6.2. $^{33}\text{S}$ , $^{77}\text{Se}$ und $^{125}\text{Te}$ NMR Spektroskopie

Auch in der 16. Gruppe gibt es für jedes Element mindestens ein magnetisch aktives Isotop, das prinzipiell der NMR Spektroskopie zugänglich ist.

Trotz seiner schlechten Kerneigenschaften (sehr geringe natürliche Häufigkeit, Kernquadrupolmoment) hat die  $^{17}\text{O}$  NMR Spektroskopie aufgrund der immensen Bedeutung von Sauerstoff in vielen Verbindungsklassen eine große Bedeutung erlangt [645]. Etwas relativiert wird die auftretende Signalverbreiterung aufgrund der Quadrupolrelaxation durch den großen Verschiebungsbereich von  $^{17}\text{O}$  von über 1000 ppm.

Von den für diese Arbeit relevanten Elementen besitzt nur Schwefel lediglich ein Isotop mit einem Kernquadrupolmoment, d. h. einer Kernspinzquantenzahl  $> 1/2$ . Verbunden mit der geringen natürlichen Häufigkeit und dem kleinen gyromagnetischen Verhältnis macht dies die Aufnahme von  $^{33}\text{S}$  NMR Spektren für die meisten Schwefelverbindungen unmöglich. Ähnlich wie im Falle von  $^{73}\text{Ge}$  (Abschnitt 6.1.) lassen sich vor allem hochsymmetrische Schwefelspezies wie  $\text{SO}_4^{2-}$  oder  $\text{SF}_6$ , aber auch  $\text{CS}_2$  ( $\delta_{\text{S}}$ : -333 ppm,  $W_{1/2}$ : 350 Hz) [646,647] und eine Reihe von Sulfonen  $\text{R}_2\text{SO}_2$  (Abb. 6.2.1.) [647] aufgrund geringerer Linienbreiten mittels der  $^{33}\text{S}$  NMR Spektroskopie charakterisieren. Dagegen findet man gerade in Verbindungen mit sulfidischem Schwefel aufgrund der sehr unsymmetrischen Ladungsverteilung sehr große Linienbreiten, z. B. *cyclo*-( $\text{CH}_2$ ) $_4\text{S}$ :  $\delta_{\text{S}}$ : -330 ppm ( $W_{1/2}$ : 5500 Hz) [648],  $\text{Et}_2\text{S}_2$ :  $\delta_{\text{S}}$ : -500 ppm

( $W_{1/2}$ : 5000 Hz) [649], MeSH:  $\delta_S$ : -458 ppm [650], BuSH:  $\delta_S$ : -415 ppm ( $W_{1/2}$ : 2100 Hz) [647] und  $H_2S$ :  $\delta_S$ : -503 ppm [650].

Im Gegensatz zur  $^{29}Si$ ,  $^{73}Ge$ ,  $^{119}Sn$ ,  $^{207}Pb$ ,  $^{77}Se$  und  $^{125}Te$  NMR Spektroskopie, wo die entsprechenden Methylverbindungen  $Me_4M$  bzw.  $Me_2E$  als Standard der Verschiebungsskala dienen, hat sich aus praktischen Gründen für  $^{33}S$  eine 2 M Lösung von  $Cs_2SO_4$  als Standard etabliert ( $W_{1/2}$  für  $^{33}S$ : 6.5 Hz).

Tabelle 6.2.1. Für die NMR Spektroskopie relevante Eigenschaften der magnetisch aktiven Isotope der 16. Gruppe [627]

Nuklid	natürliche Häufigkeit (%)	gyromagnet. Verhältnis $\gamma$ ( $rad\ s^{-1}\ T^{-1}$ )	Resonanzfrequenz (MHz) ( $^1H$ : 400 MHz)	relative Empfindlichkeit	Kernspinkquantenzahl I	Kernquadrupolmoment Q ( $m^2$ )
$^{17}O$	0.037	$-3.6280 \cdot 10^7$	54.257076	0.06	$5/2$	$-2.6 \cdot 10^{-28}$
$^{33}S$	0.76	$2.0557 \cdot 10^7$	30.680492	0.10	$3/2$	$-6.4 \cdot 10^{-30}$
$^{77}Se$	7.58	$5.1214 \cdot 10^7$	76.286092	3.02	$1/2$	—
$^{123}Te$	0.87	$-7.0576 \cdot 10^7$	104.679092	0.91	$1/2$	—
$^{125}Te$	6.99	$-8.5087 \cdot 10^7$	126.199208	12.8	$1/2$	—
$^{209}Po$	$t_{1/2}$ : 102 J.	$7.4 \cdot 10^7$	112		$1/2$	—

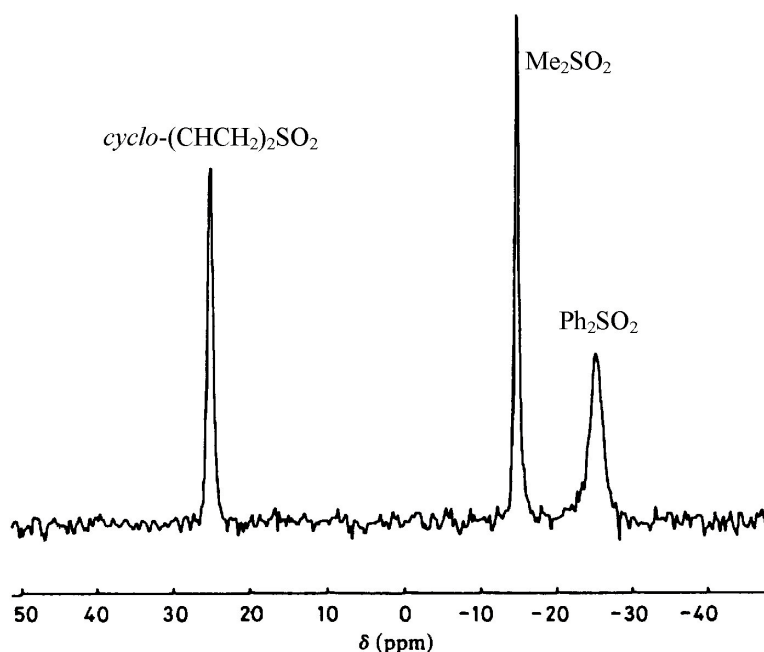


Abb. 6.2.1.  $^{33}S$  NMR Spektrum einer äquimolaren Mischung (jeweils 0.4 M) von Butadiensulfon, Dimethylsulfon und Diphenylsulfon in Aceton- $D_6$  [647]

$\mathcal{E}$ : 23.009 MHz, 18500 Scans, Pulswiederholzeit: 0.2 s

Von den zwei magnetisch aktiven Tellurisotopen wird aufgrund der höheren natürlichen Häufigkeit in der Regel  $^{125}\text{Te}$  gewählt. Das zweite magnetisch aktive Tellurisotop  $^{123}\text{Te}$  ermöglicht aber z. B. die Bestimmung von  $^1J_{\text{TeTe}}$  in symmetrischen Ditelluriden  $\text{RTeTeR}$ .

Die moderaten natürlichen Häufigkeiten und die relativ hohen gyromagnetischen Verhältnisse erlauben eine umfassende Anwendung der  $^{77}\text{Se}$  und  $^{125}\text{Te}$  NMR Spektroskopie zur Charakterisierung von Selen- und Tellurspezies. Trotz des negativen  $\gamma$  der Tellurisotope treten in entkoppelten Spektren kaum Probleme durch den NOE auf, da (abgesehen von Telluolen  $\text{RTeH}$ ) die Proton-Tellur-Abstände in der Regel zu groß sind, als dass die Dipol-Dipol-Wechselwirkung wesentlich zur Relaxation beiträgt (vgl. Gl. 6.1.2). Die Relaxationszeiten  $T_1$  liegen in der Regel bei wenigen Sekunden (z. B. 0.7 s für  $\text{H}_2\text{Se}$  ( $\delta_{\text{Se}}$ : -288 ppm) in  $\text{D}_2\text{O}$  bei 34°C [651], 1.3 s für  $\text{MeSeH}$  ( $\delta_{\text{Se}}$ : -130 ppm) in Aceton- $\text{D}_6$  bei 40 °C [651], 7.5 s für  $\text{Me}_2\text{Se}$  bei 32 °C in  $\text{CDCl}_3$  [651] oder 1 s für  $\text{Me}_2\text{Te}$  [652]). Für kleine Moleküle ist in der Regel die Relaxation über Spin-Rotation dominierend, für größere Moleküle und stärkere Magnetfelder wird die Relaxation über die Anisotropie der chemischen Verschiebung bedeutsam [653].

### 6.3. Chemische Verschiebungen

Die chemische Verschiebung  $\delta$  ist definiert als die Differenz der Resonanzfrequenz eines magnetisch aktiven Atomkerns zur Resonanzfrequenz der Standardverbindung für dieses Isotop und wird in der Regel in ppm ( $10^{-6}$ ) angegeben:

$$\delta = (\nu - \nu_{\text{ref}}) / \nu_{\text{ref}} \quad (6.3.1)$$

Absolute chemische Verschiebungen beziehen sich auf die Resonanzfrequenz des nackten Atomkerns und sind vor allem beim Vergleich mit theoretisch berechneten Werten von Bedeutung. In der Physik hat sich statt der chemischen Verschiebung die Abschirmung  $\sigma$  eingebürgert mit dem Zusammenhang  $\delta = -\sigma$ . Die Abschirmung ist – wie die chemische Verschiebung – richtungsabhängig und kann mit einem Tensor der Art

$$\begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{vmatrix}$$

beschrieben werden. In Lösung wird durch die schnelle Bewegung der Teilchen die Richtungsabhängigkeit ausgemittelt und man beobachtet nur den isotropen Mittelwert der chemischen Verschiebung  $\delta_{\text{iso}}$  bzw. Abschirmung  $\sigma_{\text{iso}}$ :

$$\sigma_{\text{iso}} = (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) / 3 \quad (6.3.2)$$

Dagegen ist diese Bewegung in festen Proben nicht möglich, so dass in der Festkörper-NMR Spektroskopie breite Resonanzen auftreten. Durch Rotation im magischen Winkel (MAS-Spektroskopie) kann auch hier diese Anisotropie der chemischen Verschiebung ausgemittelt werden und man erhält wieder schmale Linien, die dem isotropen Mittelwert entsprechen. Bei niedrigeren Resonanzfrequenzen (kleiner als die Anisotropie der chemischen Verschiebung in Hz) beobachtet man Rotationsseitenbanden im Abstand der Rotationsfrequenz vom Hauptsignal, aus deren Intensitätsverteilung die Hauptachsenwerte des Tensors ( $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$ ,  $\sigma_{33}$ ) sowie die Anisotropie  $\Delta\sigma = \sigma_{zz} - (\sigma_{yy} + \sigma_{xx})/2$  und die Asymmetrie  $\eta = (\sigma_{yy} - \sigma_{xx})/(\sigma_{zz} - \sigma_{iso})$  bestimmbar sind (letztere wird für axialsymmetrische Systeme gleich Null).

In ihrer physikalischen Beschreibung setzt sich die Abschirmung aus einem diamagnetischen und einem paramagnetischen Anteil zusammen:

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p \quad (6.3.3)$$

Die beiden Anteile sind wie folgt definiert [654]:

$$\sigma_d = (\mu_0/4\pi)(e^2/2m_e) \langle 0 | \sum_k r_{kN}^{-3} (\mathbf{r}_k \cdot \mathbf{r}_{kN} \mathbf{1} - \mathbf{r}_k \mathbf{r}_{kN}) | 0 \rangle \quad (6.3.4)$$

$$\sigma_p = -(\mu_0/4\pi)(e^2/2m_e) \sum_{n \neq 0} ({}^1E_n - E_0)^{-1} \{ \langle 0 | \sum_k r_{kN}^{-3} \mathbf{I}_{kN} | n \rangle \langle n | \sum_k \mathbf{I}_k | 0 \rangle + \langle 0 | \sum_k \mathbf{I}_k | n \rangle \langle n | \sum_k r_{kN}^{-3} \mathbf{I}_{kN} | 0 \rangle \} \quad (6.3.5)$$

$\mathbf{r}_k$ : Positionsvektor für Elektron  $k$ ;  $\mathbf{I}_k$ : Drehmomentoperator in Bezug zum gewählten Ursprung

$\mathbf{r}_{kN}$  und  $\mathbf{I}_{kN}$ : Positionsvektor und Drehmomentoperator in Bezug zum beobachteten Kern  $N$

Für eine völlig sphärische Elektronenverteilung um den beobachteten Atomkern wird  $\sigma_p = 0$  und die Abschirmung (bzw. chemische Verschiebung) wird vom diamagnetischen Term dominiert. Dies ist bei der  ${}^1\text{H}$  NMR der Fall, da sich dort Elektronen nur im kugelsymmetrischen  $1s$  Orbital aufhalten. Für alle anderen Elemente dominiert in der Regel der paramagnetische Anteil der Abschirmung. Mit der Atom-in-einem-Molekül-Näherung, die eine qualitative Diskussion genereller empirischer Trends ermöglicht, ergibt sich für den paramagnetischen Anteil der Abschirmung [654,655]:

$$\sigma_p = -(\mu_0/4\pi) (4\mu_B^2/\Delta E) [ \langle r^{-3} \rangle_{np} \mathbf{P}_i + \langle r^{-3} \rangle_{nd} \mathbf{D}_i ] \quad (6.3.6)$$

$\mu_0$ : Permeabilität des Vakuums;  $\mu_B$ : Bohrsches Magneton;  $\Delta E$ : mittl. Anregungsenergie

$\langle r \rangle_{np}$ : mittl. Radius der  $p$ -Orbitale der Valenzschale;  $\mathbf{P}_i$ : Grad der Unsymmetrie der Valenzelektronen in den  $p$ -Orbitalen;  $\langle r \rangle_{nd}$  und  $\mathbf{D}_i$ : analog für die  $d$ -Elektronen

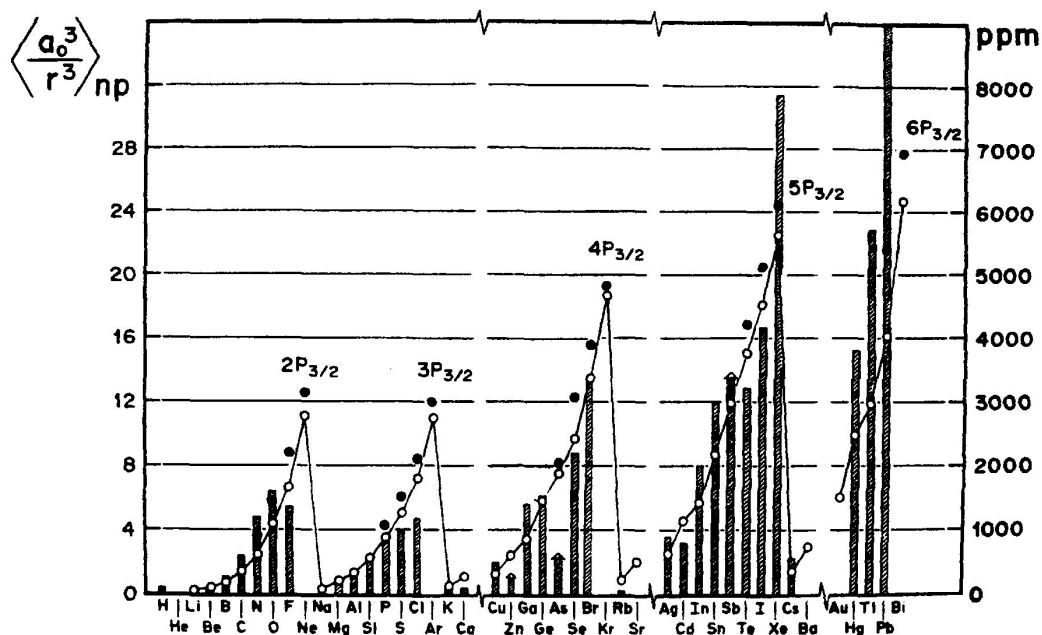


Abb. 6.3.1. Atomradien<sup>-3</sup> der Valenz-p-Orbitale – mit (volle Kreise) [656] und ohne (leere Kreise) [657] Berücksichtigung relativistischer Effekte – in atomaren Einheiten (linke Skala,  $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ ) und NMR-Verschiebungsbereiche (Balken, rechte Skala) der Hauptgruppenelemente als Funktion der Ordnungszahl im PSE [654].

Wie aus Abb. 6.3.1. zu entnehmen ist, korreliert die Größe der beobachteten Verschiebungsbereiche mit  $\langle r^{-3} \rangle_{np}$ , wobei für schwerere Elemente zur Bestimmung von  $\langle r^{-3} \rangle_{np}$  relativistische Effekte berücksichtigt werden müssen. So erreicht für ein Einelektronenatom der Ordnungszahl 80 (Hg) die Elektronengeschwindigkeit im 1s-Orbital 58 % der Lichtgeschwindigkeit und die Elektronenmasse liegt damit um etwa 20 % über der Ruhemasse  $m_0$ . Dies führt zu einer relativistischen Kontraktion der s- und p-Orbitale und durch deren bessere Abschirmung der Kernladung zu einer Expansion der d- und f-Orbitale.

Die Kontraktion der s- und p-Orbitale verursacht auch eine deutlich erhöhte diamagnetische Abschirmung schwerer Atome, z. B. für Xenon ( $Z = 54$ ) 7040 ppm [658] statt 5652 ppm [659] ohne Berücksichtigung relativistischer Effekte.

Die Korrelation zwischen dem Verhältnis der Größen  $\langle r^{-3} \rangle_{np}$  und den NMR-Verschiebungsbereichen zeigt sich auch im Vergleich der  $^{77}\text{Se}$  und  $^{125}\text{Te}$  NMR chemischen Verschiebungen analoger Verbindungen. Hier ergibt sich eine lineare Korrelation mit  $\delta_{\text{Te}} \approx 1.8 \cdot \delta_{\text{Se}}$  während  $\langle r^{-3} \rangle_{np(\text{Te})} / \langle r^{-3} \rangle_{np(\text{Se})} = 1.56$  beträgt.

Ähnliches zeigt sich auch beim Vergleich der Verschiebungsskalen der  $^{29}\text{Si}$  und  $^{119}\text{Sn}$  NMR bzw.  $^{119}\text{Sn}$  und  $^{207}\text{Pb}$  NMR analoger Verbindungen:  $\delta_{\text{Sn}} \approx 8.5 \cdot \delta_{\text{Si}}$  und  $\delta_{\text{Pb}} \approx 3.0 \cdot \delta_{\text{Sn}}$  während  $\langle r^{-3} \rangle_{np(\text{Sn})} / \langle r^{-3} \rangle_{np(\text{Si})} = 3.7$  und  $\langle r^{-3} \rangle_{np(\text{Pb})} / \langle r^{-3} \rangle_{np(\text{Sn})} = 1.84$  betragen.

Die verbleibenden Abweichungen lassen sich mit einer verstärkten Polarisierbarkeit der Valenzorbitale der schwereren Elemente sowie dem Effekt beschreiben, dass in Verbindungen auftretende Partialladungen  $\langle r^{-3} \rangle_{np}$  beeinflussen. So steigt mit der positiven Ladung (z. B. in Carbeniumionen oder deren Homologen)  $\langle r^{-3} \rangle_{np}$  – verbunden mit einer starken Entschirmung (Tiefeldverschiebung).

Die in Gl. 6.3.6 erkennbare Abhängigkeit des paramagnetischen Anteils der Abschirmung vom Grad der Unsymmetrie der Verteilung der Valenzelektronen spiegelt sich auch im Verhalten der  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  oder  $^{207}\text{Pb}$  NMR chemischen Verschiebungen in Verbindungsreihen  $\text{MX}_n\text{Y}_{4-n}$  wider, die das typische U-förmige Verhalten in Abhängigkeit von  $n$  zeigen, wenn X und Y recht unterschiedliche elektronenziehende Eigenschaften haben (z. B. X = H, Alkyl, Aryl und Y = Halogen, OR,  $\text{NR}_2$ ), siehe auch Abbn. 6.3.2. und 6.3.3.

Des weiteren ergeben sich starke Abhängigkeiten der chemischen Verschiebungen vom Oxidationszustand des Elements sowie von der Koordinationszahl, so dass oftmals aus der  $^{29}\text{Si}$  oder  $^{119}\text{Sn}$  NMR chemischen Verschiebung direkt auf die Koordinationszahl geschlossen werden kann.

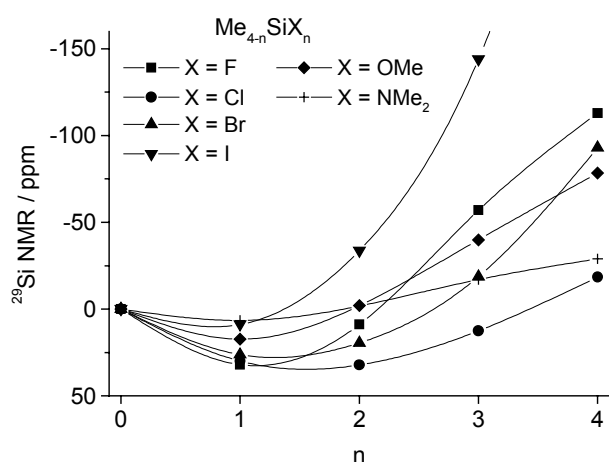


Abb. 6.3.2.

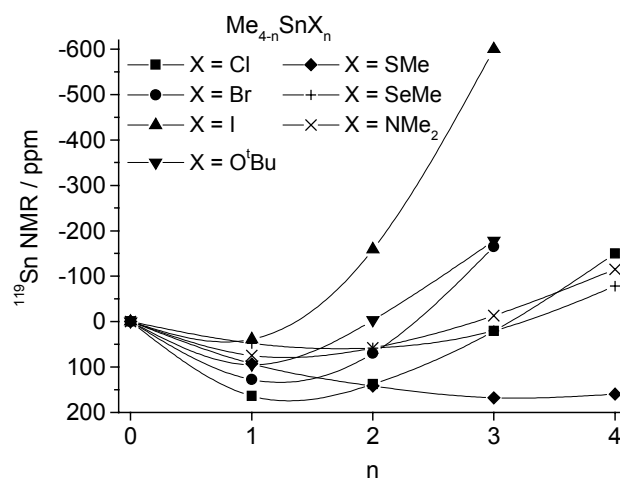


Abb. 6.3.3.

*$^{29}\text{Si}$  und  $^{119}\text{Sn}$  NMR chemische Verschiebungen in  $\text{Me}_{4-n}\text{MX}_n$  mit der typischen U-förmigen Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von  $n$ , nach Daten aus [660-663]*

Mittlerweile sind mehrere tausend  $^{29}\text{Si}$  und  $^{119}\text{Sn}$  NMR chemische Verschiebungen von Silanen und Stannanen bekannt. Die wichtigsten Daten sind in Übersichtsarbeiten, wie z. B. [660-664] zusammengefasst, darüber hinaus existiert eine elektronische Datenbank für  $^{29}\text{Si}$  NMR chemische Verschiebungen [665] mit annähernd 10000 Einträgen.

Auch zur  $^{77}\text{Se}$  und  $^{125}\text{Te}$  NMR Spektroskopie sind mehrere Übersichten erschienen [666-668]. Einige, auch für diese Arbeit relevante Daten sind auch in Tabelle 6.3.1. zusammengestellt.



Tabelle 6.3.1.

*<sup>77</sup>Se und <sup>125</sup>Te NMR chemische Verschiebungen (ppm) ausgewählter Verbindungen*

Verbindung	E = Se			E = Te		
	$\delta_{Se}$	Bemerkung	Literatur	$\delta_{Te}$	Bemerkung	Literatur
H <sub>2</sub> E	-226	<sup>1</sup> J <sub>SeH</sub> : 65.4 Hz	[669]		<sup>1</sup> J <sub>TeH</sub> : 59 Hz	[670]
MeENa	-332	in H <sub>2</sub> O	[671]			
MeEH	-116	<sup>1</sup> J <sub>SeH</sub> : 44 Hz	[671]			
EtEH	36	–	[668]			
<sup>i</sup> PrEH	161	–	[668]			
<sup>t</sup> BuEH	289	–	[668]			
PhEH	152	<sup>1</sup> J <sub>SeH</sub> : 56 Hz	[671]			
Me <sub>2</sub> E	0	Standard <sup>2</sup> J <sub>SeH</sub> : 10.5 Hz	[668]	0	Standard <sup>2</sup> J <sub>SeH</sub> : 20.7 Hz $\delta_C$ : -21.6 <sup>1</sup> J <sub>TeC</sub> : 155.2 Hz	[672] [673]
Et <sub>2</sub> E	230	–	[668]	376	–	[668]
<sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> E	429	–	[668]	696	–	[668]
<sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> E	614	–	[668]	999	–	[668]
<sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> E	161	–	[668]	232 249	– a)	[668] [673]
Ph <sub>2</sub> E	402	–	[674]	688	–	[675]
Me <sub>2</sub> E <sub>2</sub>	270	–	[668]	49	–	[668]
Et <sub>2</sub> E <sub>2</sub>	336	–	[668]	166	–	[668]
<sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> E <sub>2</sub>	404	–	[668]	293	–	[668]
<sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> E <sub>2</sub>	491	–	[668]	477	–	[668]
<sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> E <sub>2</sub>	346	–	[668]			
Ph <sub>2</sub> E <sub>2</sub>	460	–	[674]	422	–	[675]
(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> E	-334	–	[676]	-858	$\delta_{Si}$ : -3.8 <sup>1</sup> J <sub>SiTe</sub> : 282 Hz	[71]
(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> E	-547	$\delta_{Sn}$ : 44.5 <sup>1</sup> J <sub>SnTe</sub> : 1060 Hz	[148]	-1214	$\delta_{Sn}$ : -66.8 <sup>1</sup> J <sub>SnTe</sub> : 2770 Hz	[148] [675]
Me <sub>3</sub> Si(EPh)				-2	$\delta_{Si}$ : 1.8 <sup>1</sup> J <sub>SiTe</sub> : 272 Hz	[71]
Me <sub>3</sub> Sn(EMe)	-277	$\delta_{Sn}$ : 45.6 <sup>1</sup> J <sub>SnSe</sub> : 1015 Hz	[58]			
Me <sub>2</sub> Sn(EMe) <sub>2</sub>	-237	$\delta_{Sn}$ : 57.1 <sup>1</sup> J <sub>SnSe</sub> : 1190 Hz	[58]			
MeSn(EMe) <sub>3</sub>	-184	$\delta_{Sn}$ : 14.8 <sup>1</sup> J <sub>SnSe</sub> : 1340 Hz	[58]			
Sn(EMe) <sub>4</sub>	-127	$\delta_{Sn}$ : -80.5 <sup>1</sup> J <sub>SnSe</sub> : 1520 Hz	[58]			

a)  $\delta_C$ : 2.3 (<sup>1</sup>J<sub>TeC</sub>: 150.5 Hz), 25.1 (<sup>2</sup>J<sub>TeC</sub>: 11.4 Hz), 34.4 (<sup>3</sup>J<sub>TeC</sub>: 10.4 Hz) und 13.4 ppm

### 6.4. Spin-Spin-Kopplungen

Die Wechselwirkung zwischen Kernspins ist als die Summe der direkten Dipolkopplung  $\mathbf{D}$  und einer indirekten Kopplung  $\mathbf{J}$  über die Elektronen des Bindungssystems zu betrachten:

$$E_{NN'} = h \mathbf{I}_N \cdot (\mathbf{D} + \mathbf{J}) \cdot \mathbf{I}_{N'} \quad (6.4.1)$$

$\mathbf{I}_N = \text{Kernspindrehmoment des Atomkerns } N$

Beide Kopplungen  $\mathbf{D}$  und  $\mathbf{J}$  sind richtungsabhängig, stellen also Tensoren dar. In Flüssigkeiten mittelt sich durch die schnelle Bewegung der Moleküle die Richtungsabhängigkeit aus und man beobachtet nur den isotropen Mittelwert der Kopplung. Während sich die direkte Dipolkopplung  $\mathbf{D}$  aus dem relativen Abstand der koppelnden Atomkerne ergibt und sich in isotropen Flüssigkeiten zu Null ausmittelt, hat die indirekte Kopplung  $\mathbf{J}$  einen skalaren Teil  $J_S \neq 0$ , der auch bei Beobachtung in isotropen Flüssigkeiten erhalten bleibt.  $\mathbf{J}$  setzt sich aus mehreren Beiträgen zusammen:

$$\mathbf{J} = J^{\text{FK}} + J^{\text{O}} + J^{\text{SD}} \quad (6.4.2)$$

Der Fermi-Kontakt-Term  $J^{\text{FK}}$  beschreibt die Wechselwirkung der s-Elektronen (nur diese haben am Kernort eine von 0 verschiedene Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit dem Kernspin. Bei einer  $^1J$  Kopplung über eine  $\sigma$ -Bindung wie z. B. in HF führt ein bevorzugter Aufenthalt des Elektrons mit  $\alpha$ -Spin z. B. am H-Atom automatisch zu einem bevorzugten Aufenthalt des Elektrons mit  $\beta$ -Spin am F-Atom und umgekehrt.

Der Orbital-Term  $J^{\text{O}}$  wird durch die Störung des Magnetfeldes aufgrund der Elektronenorbitalbewegung durch den Kernspin des Atoms A verursacht. Diese Störung wirkt sich auf den Atomkern B aus und umgekehrt.

Der Spin-Dipol-Term  $J^{\text{SD}}$  entsteht durch die direkte Wechselwirkung des magnetischen Dipols des Atomkerns A mit den Orbitalelektronen, die wiederum mit dem Atomkern B wechselwirken.

Für alle Beiträge gilt, dass sie proportional zum Produkt der gyromagnetischen Verhältnisse  $\gamma_A \gamma_B$  der beiden miteinander koppelnden Kerne A und B sind, so dass zur besseren Vergleichbarkeit verschiedener Kerne die reduzierte Kopplungskonstante  $K_{AB}$  eingeführt wurde, die diese Effekte eliminiert [677]:

$$K_{AB} = 4\pi^2 J_{AB} / h \gamma_A \gamma_B \quad (6.4.3)$$

In der Regel wird der Fermi-Kontakt-Term als der dominierende Anteil angesehen.

Für die Größe des Fermi-Kontakt-Terms  $J^{\text{FK}}$  ist sowohl die s-Elektronendichte am Kernort  $s^2(0)$  als auch ein Maß für die Bindungsordnung entscheidend, wie das aus verschiedenen Modellen zur Beschreibung des Fermi-Kontakt-Terms hervorgeht:

$$K_{\text{NN}'} = s_{\text{N}}^2(0) s_{\text{N}'}^2(0) P_{\text{sNsN}'}^2 / \Delta E \quad [678] \quad (6.4.4)$$

$$\text{mit der Bindungsordnung } P_{\text{sNsN}'} = 2 \sum_i c_{iN} c_{iN'}$$

$c_{iN}$ : Koeffizient des Valenz-s-Orbitals am Atom N im i. besetzten Molekülorbital

$\Delta E$ : mittlere Anregungsenergie (nicht näher definiert)

$$K_{\text{NN}'} = s_{\text{N}}^2(0) s_{\text{N}'}^2(0) \pi_{\text{NN}'} \quad [677] \quad (6.4.5)$$

mit der gegenseitigen Polarisierbarkeit der Orbitale an N und N':

$$\pi_{\text{NN}'} = -4 \sum_i \sum_a c_{iN} c_{aN'} c_{iN'} c_{aN'} / (\epsilon_a - \epsilon_i)$$

mit i: besetzte Molekülorbitale, a: virtuelle Molekülorbitale und  $\epsilon$ : Orbitalenergien

$$K_{\text{NN}'} = \varphi_{\text{N}}^2(0) \varphi_{\text{N}'}^2(0) 2 P_{\text{NN}'}^{\text{PD}} / \Delta E \quad [679] \quad (6.4.6)$$

mit  $\varphi_{\text{N}}(0)$ : Elektronendichte am Kern N und

$P_{\text{NN}'}^{\text{PD}}$ : Penney-Dirac Bindungsordnung zwischen N und N'

Spin-Dipol- und Orbital-Term werden für  $^1J$  Kopplungen vor allem dann bedeutsam, wenn Mehrfachbindungen, also Bindungsorbitale mit hohem p (oder d) Anteil auftreten. Auch für Kopplungen zwischen schwereren Kernen scheinen die Spin-Dipol- und Orbital-Terme Bedeutung zu erlangen. Der Größe  $s^2(0)$  des Fermi-Kontakt-Terms entspricht  $\langle r^{-3} \rangle_{\text{np}}$  in den Gleichungen zur Beschreibung der Nicht-Kontakt-Terme, die allerdings ein recht ähnliches periodisches Verhalten mit steigender Ordnungszahl zeigt (vergleiche Abb. 6.4.1. und Abb. 6.3.1.).

So findet man in der 14. Gruppe zumindest für Kohlenstoff, Silicium und Zinn eine recht gute Korrelation zwischen den Verhältnissen reduzierter Kopplungskonstanten  $^1K$  und den s-Elektronendichten am Kernort:  $^1K_{\text{SiX}} / ^1K_{\text{CX}} \approx 1.9$  [680] und  $s^2(0)_{\text{Si}} / s^2(0)_{\text{C}} = 1.41$  [684],  $^1K_{\text{SnX}} / ^1K_{\text{SiX}} \approx 4.2$  [680] und  $s^2(0)_{\text{Sn}} / s^2(0)_{\text{Si}} = 4.62$  [684],  $^1K_{\text{PbX}} / ^1K_{\text{SnX}} \approx 1.6$  [681] und  $s^2(0)_{\text{Pb}} / s^2(0)_{\text{Sn}} = 3.37$  [684].

Für die Elemente der 16. Gruppe findet sich ebenfalls eine recht gute Übereinstimmung zwischen  $^1K_{\text{TeX}} / ^1K_{\text{SeX}} \approx 1.5$  [667] und  $s^2(0)_{\text{Te}} / s^2(0)_{\text{Se}} = 1.21$  [684].

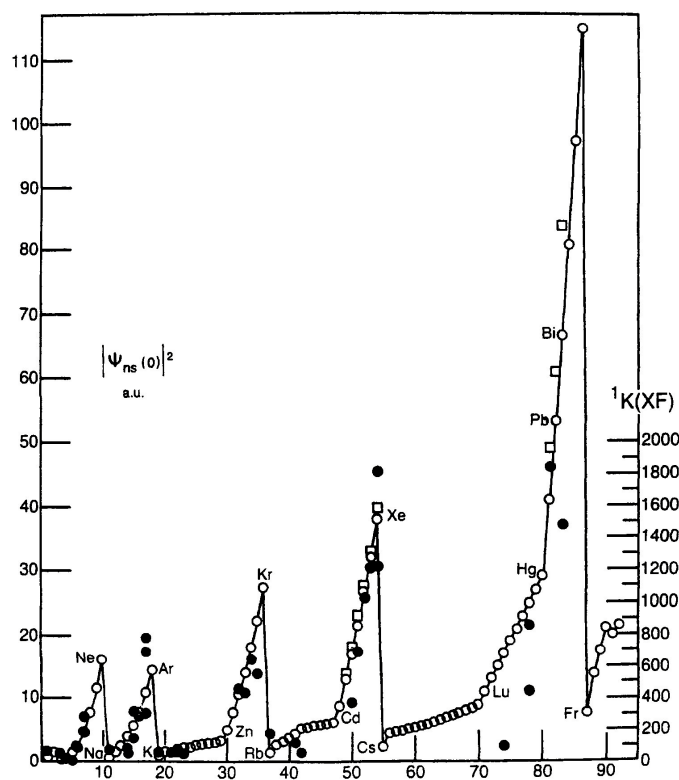


Abb. 6.4.1.

Elektronendichte am Kernort (linke Skala) für Atome im Grundzustand [682] mit Korrektur der relativistischen Effekte [683] (○) und exaktere relativistische Werte nach PYYKKÖ (□) [684] sowie die reduzierten Kopplungskonstanten  ${}^1K_{XF}$  der binären Fluoride (●), rechte Skala; aus [685].

Die Berücksichtigung relativistischer Effekte verändert  $|\psi_{ns}(0)|^2$  schwerer Elemente ganz erheblich, z. B. Xe: 39.644 (mit) statt 26.688 a. u. (ohne) oder Pb: 60.752 (mit) statt 20.53 a. u. (ohne), d. h. für die in dieser Arbeit relevanten Elemente ergeben sich dadurch Faktoren von 1.155 für Se, 1.426 für Sn, 1.439 für Te und 2.959 für Pb.

Generell liefert die Kopplung eines Kerns A mit n äquivalenten Kernen der Kernspinzahl I ein Multiplett mit  $2nI + 1$  Linien. Für  $I = 1/2$  ergeben sich die Intensitäten des Multipletts aus den Koeffizienten der Binome  $(a + b)^n$  bzw. aus dem Pascalschen Dreieck, wobei der Abstand zweier Linien der Kopplungskonstante J entspricht. Diese einfachen Regeln brechen zusammen, wenn der Frequenzunterschied der beiden koppelnden Kerne vergleichbar mit der Kopplungskonstante wird. Zunächst tritt der sogenannte Dacheffekt auf (die Intensitäten der inneren Linien steigen auf Kosten der äußeren Linien). Bei noch weiterer Annäherung treten komplizierte Multipletts auf, die man als Spektren höherer Ordnung bezeichnet.

Koppeln zwei Kerne mit  $I = 1/2$  miteinander, die jeweils nur in geringer natürlicher Häufigkeit auftreten, z. B.  ${}^{29}\text{Si}$  und  ${}^{77}\text{Se}$ , so ergeben sich in beiden Spektren Singulets, die von einem Satellitenpaar flankiert werden – einem Dublett, dessen relative Intensität zum Hauptsignal sich aus dem Anteil am magnetisch aktiven Isotop des jeweils anderen Elements ergibt, z. B. 2.4 % für jeden der beiden  ${}^{29}\text{Si}$  Satelliten im  ${}^{77}\text{Se}$  NMR Spektrum und 3.8 % für die  ${}^{77}\text{Se}$  Satelliten im  ${}^{29}\text{Si}$  NMR Spektrum. Treten Kopplungen zu mehreren äquivalenten Atomen auf, so werden die entsprechenden Satelliten größer im Vergleich zum Hauptsignal, z. B. 7.6 % für die  ${}^{77}\text{Se}$  Satelliten im  ${}^{29}\text{Si}$  NMR Spektrum von  $\text{R}_2\text{Si}(\text{SeR}')_2$ , 11.4 % in  $\text{RSi}(\text{SeR}')_3$  und 15.2 % in  $\text{Si}(\text{SeR}')_4$ .

Aus der Vielzahl bekannter Daten für Kopplungskonstanten lassen sich empirisch eine Reihe von Regeln für deren Größe aufstellen. So findet man meist eine Abnahme der Größe der Kopplungskonstanten mit der Anzahl der Bindungen in der Reihe  ${}^1J_{AB} \gg {}^3J_{AB} \geq {}^2J_{AB} > {}^4J_{AB}$ , aber nicht immer gilt diese Reihenfolge.

Finden sich in cyclischen und polycyclischen Systemen mehrere Wege durch das Bindungssystem, die ein Kernpaar verbinden, so kann im Allgemeinen angenommen werden, dass die beobachtete Kopplung die algebraische Summe der Kopplungen über die einzelnen Bindungswege darstellt. Dabei muss berücksichtigt werden, dass Kopplungskonstanten Vorzeichen behaftet sind und in vielen Fällen das Vorzeichen von  ${}^nJ_{AB}$  mit  $n$  wechselt. So kann man zwischen zwei Atomen in 1,3-Positionen eines Fünfrings ungewöhnlich kleine Kopplungskonstanten  ${}^2J_{AB}$  beobachten, da die resultierende Kopplungskonstante die Differenz  $|{}^3J_{AB}| - |{}^2J_{AB}|$  darstellt, siehe dazu auch die  ${}^2J_{SnSn}$  Kopplungskonstanten fünf- und sechsgliedriger Cyclen in Tabelle 4.3.1.2.

Auf der anderen Seite kann dies auch zu relativ großen Kopplungskonstanten führen, wenn mehrere äquivalente Wege für die Kopplung zur Verfügung stehen, wie das z. B. in 1-Me<sub>3</sub>Sn-Adamantan ( ${}^4J_{SnC}$ : 7.0 Hz) oder 1-Me<sub>3</sub>Sn-Cuban ( ${}^4J_{SnC}$ : 15.8 Hz) [686] erkennbar wird (zwei bzw. sechs äquivalente Wege durch das Bindungssystem).

Zum Vergleich der Vorzeichen von Kopplungskonstanten ist es sinnvoll, die Vorzeichen der reduzierten Kopplungskonstanten zu verwenden, da ein negatives gyromagnetisches Verhältnis auch zur Vorzeichenumkehr zwischen  $J$  und  $K$  führt. Es zeigt sich, dass alle  ${}^1K_{AB}$  ein positives Vorzeichen haben, wenn keines der beiden koppelnden Atome  $n$ -Elektronenpaare besitzt. Kopplungen zwischen Elementen der 14. Gruppe und Elementen der 16. Gruppe (mit zwei freien Elektronenpaaren) hingegen scheinen ein negatives Vorzeichen für  ${}^1K$  zu besitzen [148,687].  ${}^1K$  zwischen zwei Elementen der 14. Gruppe wird nur dann negativ, wenn eines der beiden Elemente in der Oxidationszahl +2 mit einem  $n$ -Elektronenpaar auftritt (z. B. Me<sub>3</sub>Sn<sup>-</sup> Li<sup>+</sup> [688], (Me<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>Sn<sup>-</sup> Li<sup>+</sup> [689]).

Die Größe der Kopplungskonstante  ${}^1J_{AB}$  hängt signifikant von den Koordinationszahlen, Oxidationszahlen und den formalen Hybridisierungen der koppelnden Atome ab. So sinkt die Kopplungskonstante  ${}^1J_{SiF}$  mit steigender Koordinationszahl: SiF<sub>4</sub>: 170 Hz, SiF<sub>5</sub><sup>-</sup>: 140 Hz, SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>: 108 Hz [660]. Die Kopplungskonstanten  ${}^1J_{CH}$  und  ${}^1J_{CC}$  steigen mit abnehmender Hybridisierung der koppelnden Kohlenstoffatome in der Reihe  $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$ .

Unabhängig vom Vorzeichen steigen die Kopplungskonstanten  ${}^1J_{AB}$  mit der Einführung elektronegativer Substituenten. Der Anstieg kann bis zum 2 – 3 fachen des ursprünglichen Wertes reichen, z. B.: Me<sub>3</sub>SiH:  ${}^1J_{SiH}$ : 183 Hz, HSiCl<sub>3</sub>:  ${}^1J_{SiH}$ : 370 Hz.

So ergibt sich näherungsweise eine lineare Korrelation zwischen der Summe der Elektronegativitäten der Substituenten und der Kopplungskonstante  $^1J_{\text{SiSi}}$  in Disilanen [690], für eine größere Anzahl elektronegativer Substituenten ist die Korrelation allerdings nicht mehr linear [508,691].

Dieser Anstieg des Betrages der Kopplungskonstanten kann mit dem zunehmenden s-Charakter der Bindungorbitale zwischen den koppelnden Kernen erklärt werden, da für die Bindungorbitale zu den elektronegativeren Substituenten bevorzugt die p-Orbitale verwendet werden. So steigt z. B. in  $\text{H}_{4-x}\text{SiF}_x$  neben  $^1J_{\text{SiH}}$  anfangs auch  $^1J_{\text{SiF}}$  mit zunehmender Anzahl an Fluorsubstituenten am Siliciumatom, da mit zunehmender Anzahl an Si–F Bindungen jedes dieser Bindungorbitale einen steigenden s-Charakter aufweist, ein besonders hoher s-Charakter verbunden mit einem extrem großen Wert für  $^1J_{\text{SiH}}$  kumuliert sich aber in den verbleibenden Si–H Bindungen:  $\text{H}_4\text{Si}$ :  $^1J_{\text{SiH}}$ : 202.5 Hz;  $\text{H}_3\text{SiF}$ :  $^1J_{\text{SiH}}$ : 233.6 Hz,  $^1J_{\text{SiF}}$ : 278.7 Hz;  $\text{H}_2\text{SiF}_2$ :  $^1J_{\text{SiH}}$ : 288.2 Hz,  $^1J_{\text{SiF}}$ : 297.3 Hz;  $\text{HSiF}_3$ :  $^1J_{\text{SiH}}$ : 388 Hz,  $^1J_{\text{SiF}}$ : 275.7 Hz [692].

Kopplungen über zwei Bindungen zeigen ein ähnliches Verhalten. Auch sie hängen von den Oxidationszuständen, den Koordinationszahlen, formalen Hybridisierungen und den Elektronegativitäten der Substituenten an den koppelnden Atomen ab. So zeigen sich gute Korrelationen zwischen  $^1K_{\text{SnSn}}$  und  $^2K_{\text{SnSnH}}$  [689] sowie  $^1K_{\text{SnC}}$  und  $^2K_{\text{SnCH}}$  [688]. Darüber hinaus ergibt sich eine Abhängigkeit von  $^2K_{\text{ABC}}$  vom Bindungswinkel A–B–C. So findet man in oktaedrischen und quadratisch planaren Komplexen  $^2K_{\text{ABCtrans}} > ^2K_{\text{ABCcis}}$  [682].

Für  $^3J$  Kopplungen ergeben sich im Prinzip ähnliche Abhängigkeiten, allerdings sind hier bereits vier Atome daran beteiligt. Darüber hinaus zeigt sich eine signifikante Abhängigkeit vom eingeschlossenen Torsionswinkel  $\varphi$ , die zuerst für die Kopplung  $^3J_{\text{HCCH}}$  in Form der KARPLUS–Gleichung beschrieben wurde:

$$^3K = C \cos 2\varphi + B \cos \varphi + A \quad [693] \text{ (6.4.7)}$$

Aus der Beobachtung von Kopplungssatelliten kann man auf die Konnektivitäten innerhalb eines Moleküls schließen. So haben die homonuklearen Kopplungen  $^1J_{\text{SiSi}}$  bzw.  $^2J_{\text{SiSi}}$  große Bedeutung in der Strukturbestimmung von Oligosilangerüsten wie Polycyclen [694] oder Dendrimeren [695] bzw. komplexer Siloxane wie z. B. POSS erlangt. Prinzipiell lassen sich diese Kopplungskonstanten auch aus einfachen 1D-Experimenten entnehmen, durch die Anwendung der INADEQUATE Technik (Doppelquantenfilter) werden die starken Singulett-signalen unterdrückt und nur die Satellitensignale z. B. durch die  $^{29}\text{Si}$ – $^{29}\text{Si}$  Kopplung werden beobachtet. Als 1D-Experiment ergibt sich für INADEQUATE die Pulsfolge:

$$^{29}\text{Si}: 90^\circ_x - \tau - 180^\circ_{\pm y} - \tau - 90^\circ_x - \Delta - 90^\circ_\varphi - \text{Acquisition}$$

Schema 6.4.1. *Pulssequenz für ein 1D INADEQUATE Experiment [696]*

In einem 2D-Experiment lassen sich durch das Auftreten so genannter Crosspeaks direkt die Konnektivitäten erkennen, hierbei wird in der Pulsfolge  $\Delta$  durch die variable Zeit  $t_1$  ersetzt [697,698].

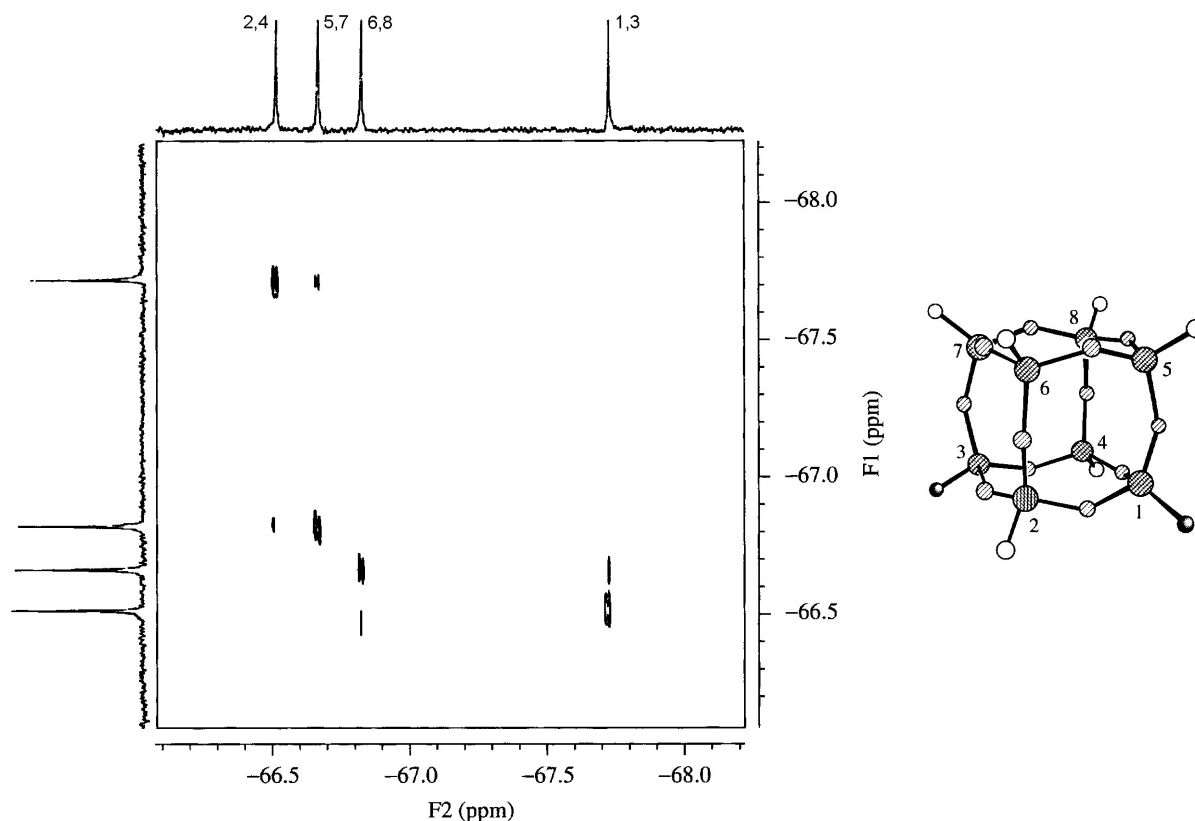


Abb. 6.4.2.  $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$  2D INADEQUATE Spektrum von  $\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{n-Pr})_6(3\text{-Cl-Pr})_2$  in  $\text{CDCl}_3$ ,  
 $E: 59.60 \text{ MHz}$ , Parameter optimiert für  $^2J_{\text{SiOSi}} = 0.7 \text{ Hz}$ , rechts ein Strukturmodell mit  
 1-8: Siliciumatome, leere Kreise: Propyl, volle Kreise: 3-Chlorpropyl [699]

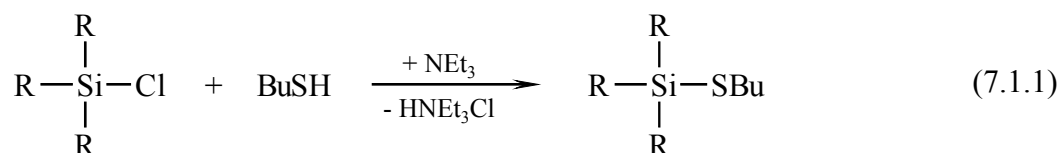
Zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses kann die INADEQUATE Technik mit Pulssequenzen zum Polarisationstransfer wie INEPT oder DEPT gekoppelt werden [700,701]. Eine umfangreiche Zusammenstellung von Daten für  $^1J_{\text{SiSi}}$  sowie  $^2J_{\text{SiSi}}$  findet sich in [664].

## 7. Chalcogenobutylderivate von Silanen und Oligosilanen

Hauptziel der Darstellung und Charakterisierung chalcogenobutylsubstituierter Siliciumverbindungen war die Gewinnung von Vergleichs-NMR-Daten acyclischer schwefel-, selen- oder tellursubstituierter Silane bzw. Oligosilane. Der *n*-Butylrest wurde gewählt, da für E = S *n*-Thiobutanol kommerziell erhältlich und gut handhabbar ist (Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 97 °C) und ausgehend von *n*-BuLi auch Seleno- und Tellurobutylsubstituenten leicht zugänglich sind. Des Weiteren ist *n*-Butyl sterisch wenig anspruchsvoll, so dass sich auch hochsubstituierte Derivate wie Si(EBu)<sub>4</sub> problemlos darstellen lassen sollten.

### 7.1. Thiobutylsubstituierte Monosilane $R_{4-x}Si(SBu)_x$ [702]

Zur Darstellung thiobutylsubstituierter Silane wurde hauptsächlich die Reaktion von Chlorsilanen mit Thiobutanol und Triethylamin in einem inerten Lösungsmittel (*n*-Hexan) angewendet, z. B.:



Dabei bilden sich – je nach eingesetztem Molverhältnis – auch partiell thiobutylsubstituierte Silane, wie dies am Beispiel von SiCl<sub>4</sub> und PhSiCl<sub>3</sub> in Abbn. 7.1.1. und 7.1.2. dargestellt ist.

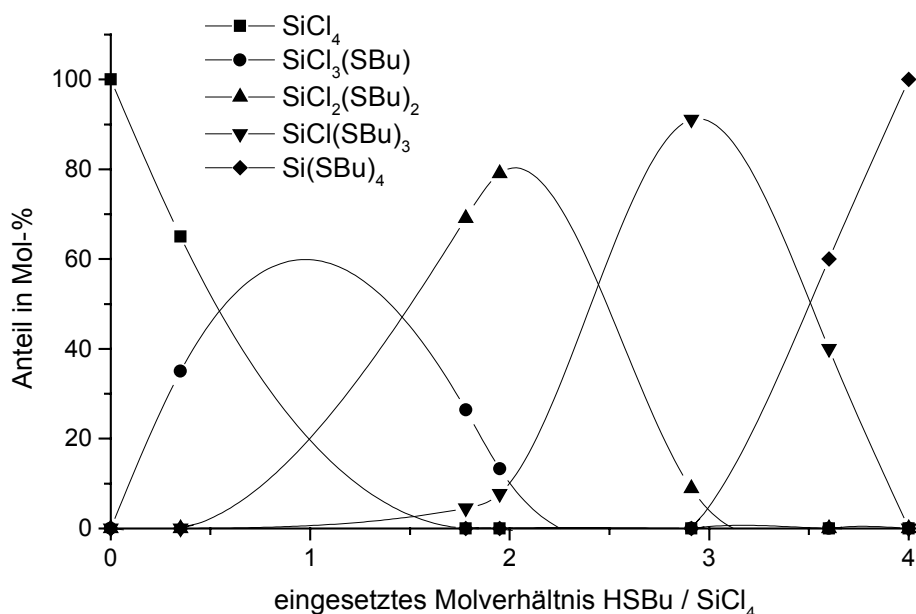


Abb. 7.1.1. Produktspektrum der Reaktion von SiCl<sub>4</sub> mit HSBu / NEt<sub>3</sub> in Abhängigkeit vom eingesetzten Molverhältnis



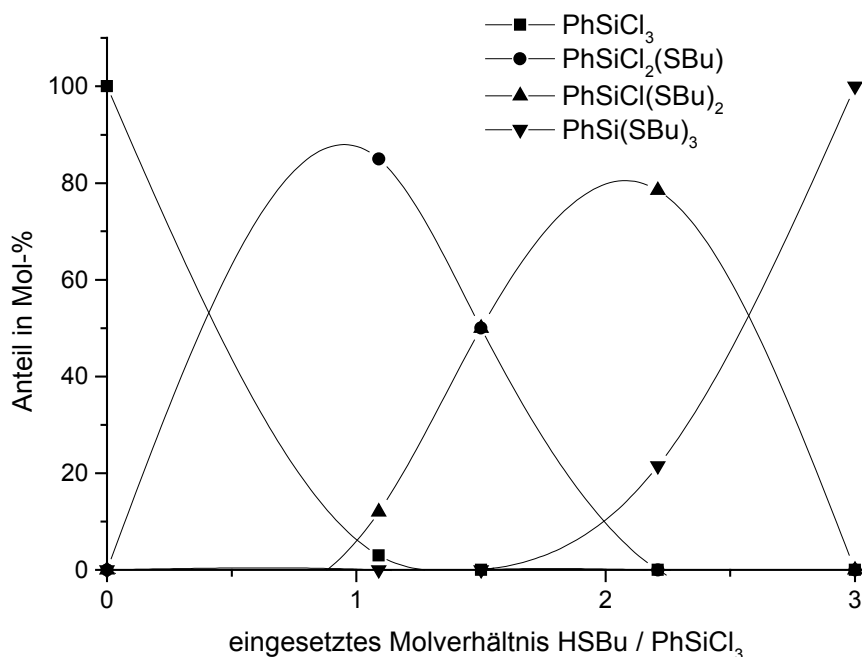
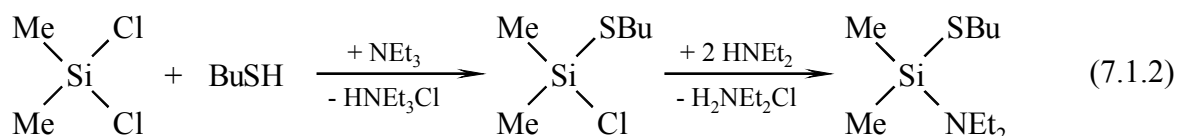


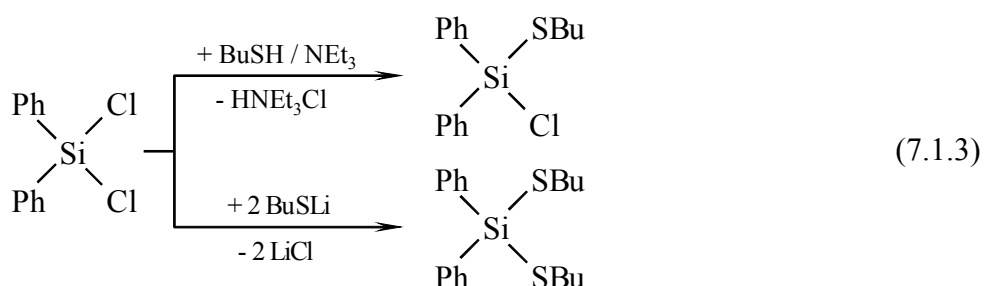
Abb. 7.1.2. Produktspektrum der Reaktion von  $\text{PhSiCl}_3$  mit  $\text{HSBu} / \text{NEt}_3$  in Abhängigkeit vom eingesetzten Molverhältnis

Ausgehend von  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  erhält man mit einem Äquivalent  $\text{BuSH}$  und  $\text{NEt}_3$  hauptsächlich  $\text{Me}_2\text{SiCl}(\text{SBu})$ , welches destillativ im Vakuum ( $48\text{ °C} / 0.6\text{ kPa}$ ) gereinigt werden kann, ohne dass es dabei zu  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  und  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SBu})_2$  dismutiert. Die anschließende Reaktion mit  $\text{HNEt}_2$  führte zu reinem  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SBu})(\text{NEt}_2)$ :



$\text{Me}_2\text{Si}(\text{SBu})(\text{NEt}_2)$ , NMR (Hz, ppm)  $\delta_{\text{Si}}$ : 9.47 ( $^1J_{\text{SiC}}$ : 63.4);  $\delta_{\text{C}}$ : 0.54 ( $\text{SiMe}_2$ ), 26.17, 35.09, 22.02 und 13.68 (SBu), 39.86 und 15.78 ppm ( $\text{NEt}_2$ ):

Bei der Darstellung von  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{SBu})_2$  musste mit Lithiumthiobutanolat gearbeitet werden, da die Reaktion von  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  mit  $\text{BuSH}$  und  $\text{NEt}_3$  sehr langsam verläuft und auch nach einer Woche nur das monosubstituierte Produkt  $\text{Ph}_2\text{SiCl}(\text{SBu})$  nachweisbar war:



Durch Reaktion von  $\text{HSiCl}_3$  bzw.  $\text{MeSiHCl}_2$  mit Thiobutanol und Triethylamin waren schließlich auch thiobutylsubstituierte Monosilane mit einem Si–H Substituenten zugänglich. Somit konnten alle Verbindungen der Serien  $\text{Me}_x\text{Ph}_y\text{SiCl}_{4-x-y-z}(\text{SBu})_z$  sowie  $\text{Me}_x\text{HSiCl}_{3-x-y}(\text{SBu})_y$  ( $x = 0, 1$ ) dargestellt und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden, siehe Tabelle 7.1.1.

Um die Abhängigkeiten der NMR Parameter vom Substitutionsmuster zu verdeutlichen, wurden alle Parameter, die sich mit dem Substitutionsmuster signifikant ändern, mit der Anzahl an Chlor-, Thiobutyl- und Phenylsubstituenten korreliert, siehe Tabelle 7.1.2.

Wie zu erwarten war, ergeben sich für die  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR chemischen Verschiebungen sowie den Wert von  $^1J_{\text{SiC}}$  lineare Abhängigkeiten. Die berechneten Substituenteneffekte von Cl, SBu und Ph für  $\delta_{\text{H}}(\text{SiCH}_3)$  sind in guter Übereinstimmung mit den in [703] angegebenen Werten von 0.38 ppm (Cl), 0.24 ppm (Ph) und 0.24 ppm (SMe).

Innerhalb der Thiobutylsubstituenten ergeben sich nur für  $\delta_{\text{C}}$  von  $\text{C}^1$  und  $\text{C}^2$  signifikante Abhängigkeiten vom Substitutionsmuster (für  $\text{C}^1$  größere als für  $\text{C}^2$ ), allerdings in unterschiedliche Richtungen. Innerhalb der Phenylsubstituenten ändert sich  $\delta_{\text{C}}$  von  $\text{C}^{\text{meta}}$  nur sehr wenig mit dem Substitutionsmuster (insgesamt ein Bereich von 0.7 ppm).  $\delta_{\text{C}}$  von  $\text{C}^{\text{ortho}}$  hängt fast ausschließlich von der Anzahl an Thiobutyl- und weiteren Phenylsubstituenten ab, Chlorsubstituenten haben nur einen sehr schwachen Einfluss von  $-0.037$  ppm.  $\delta_{\text{C}}$  von  $\text{C}^{\text{para}}$  lässt sich von allen Parametern am besten mit einer multiplen linearen Regression fitten (Korrelationskoeffizient  $r = 0.999$ ).

Erwartungsgemäß steigt der Betrag von  $^1J_{\text{SiC}}$  mit der Anzahl an Chlor-, Thiobutyl und Phenylsubstituenten an (alle drei haben eine höhere Elektronegativität als  $\text{CH}_3$ , vgl. auch 6.4.).

Chlorsubstituenten haben entsprechend der höchsten Elektronegativität auch den größten Effekt mit fast 10 Hz je Chlorsubstituent.

Wesentlich komplizierter gestaltet sich dagegen eine Korrelation zwischen den  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebungen der Monosilane  $\text{Me}_x\text{Ph}_y\text{SiCl}_{4-x-y-z}(\text{SBu})_z$  und dem Substitutionsmuster. Üblicherweise findet man eine U-förmige Abhängigkeit von  $\delta_{\text{Si}}$  von  $x$  in Verbindungsserien  $\text{R}_x\text{SiX}_{4-x}$  ( $\text{R} = \text{Alkyl, Aryl, H}$ ;  $\text{X} = \text{Halogen, OR, NR}_2$  etc.) mit einem Maximum, wenn die Summe der Elektronegativitäten der vier Substituenten etwa 10.5 erreicht [660], siehe auch Abschnitt 6.3. Überraschenderweise lassen sich die  $\delta_{\text{Si}}$  aller Verbindungen  $\text{Me}_x\text{SiCl}_{4-x-y}(\text{SBu})_y$  mit einer einzigen quadratischen Gleichung fitten, wenn man die Summe aus der Anzahl der Chlorsubstituenten +  $\frac{1}{2}$  Anzahl der Thiobutylsubstituenten verwendet. Analoge quadratische Regressionen sind für alle Verbindungen mit einem, zwei und drei Phenylsubstituenten möglich, siehe Tabelle 7.1.3. und Abb. 7.1.3.

Tabelle 7.1.1.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{29}\text{Si}$  NMR Daten (Hz, ppm) thiobutylsubstituierter Monosilane

Verbindung	$\delta_{\text{Si}}$	$\delta_{\text{C}}$							$\delta_{\text{H}}$					
		SiMe	SiPh			SBu		SiMe	SiPh		SBu			
		$^1\text{J}_{\text{SiC}}$	<i>ipso</i>	<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>	C <sup>1</sup>	C <sup>2</sup>		<i>o</i>	<i>m + p</i>	C <sup>1</sup> H <sub>2</sub>	C <sup>2</sup> H <sub>2</sub>	
Me <sub>3</sub> SiCl	29.8	3.2	57.7	–	–	–	–	–	–	0.35	–	–	–	–
Me <sub>3</sub> SiSBu	14.7	1.0	53.5	–	–	–	–	25.8	35.3	0.26	–	–	2.45	1.54
Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	32.0	6.6	64.7	–	–	–	–	–	–	0.71	–	–	–	–
Me <sub>2</sub> SiClSBu	31.5	4.4	61.5	–	–	–	–	26.7	34.5	0.61	–	–	2.62	1.61
Me <sub>2</sub> Si(SBu) <sub>2</sub>	24.8	1.9	58.3	–	–	–	–	26.9	34.7	0.46	–	–	2.55	1.58
MeSiCl <sub>3</sub>	12.7	9.7	80.0	–	–	–	–	–	–	1.05	–	–	–	–
MeSiCl <sub>2</sub> SBu	23.6	8.0	75.1	–	–	–	–	28.0	33.8	0.96	–	–	2.76	1.66
MeSiCl(SBu) <sub>2</sub>	30.2	6.2	64.7	–	–	–	–	28.2	34.1	0.84	–	–	2.69	1.64
MeSi(SBu) <sub>3</sub>	29.5	3.7	61.5	–	–	–	–	27.9	34.4	0.72	–	–	2.64	1.62
SiCl <sub>3</sub> (SBu)	–1.4	–	–	–	–	–	–	29.7	33.4	–	–	–	2.86	1.72
SiCl <sub>2</sub> (SBu) <sub>2</sub>	14.1	–	–	–	–	–	–	29.7	33.6	–	–	–	2.79	1.69
SiCl(SBu) <sub>3</sub>	25.2	–	–	–	–	–	–	29.3	33.9	–	–	–	2.75	1.67
Si(SBu) <sub>4</sub>	31.2	–	–	–	–	–	–	28.8	34.15	–	–	–	2.72	1.64
Me <sub>2</sub> PhSiCl	20.3	2.0	59.1	136.05	133.0	128.0	130.25	–	–	0.61	7.58	7.33	–	–
Me <sub>2</sub> PhSiSBu	8.9	–0.4	56.0	136.95	133.7	127.85	129.55	26.4	34.75	0.51			2.35	1.46
MePh <sub>2</sub> SiCl	10.3	0.85		134.25	134.0	128.05	130.45	–	–	0.87	7.60	7.32	–	–
MePh <sub>2</sub> SiSBu	3.6	–1.45	56.7	135.2	134.6	127.9	129.8	26.8	34.6	0.76	7.63	7.21	2.37	1.43
Ph <sub>3</sub> SiCl	1.2	–	–	132.7	135.1	128.1	130.7	–	–	–	7.64	p: 7.45, m: 7.40	–	–
Ph <sub>3</sub> SiSBu	–1.9	–	–	133.45	135.6	127.95	130.0	27.2	34.3	–			2.45	1.44
MePhSiCl <sub>2</sub>	18.8	5.3	70.5	133.2	132.9	128.3	131.6	–	–	0.90	7.65	7.35	–	–
MePhSiClSBu	22.2	3.5	62.9	133.8	133.6	128.1	130.8	27.2	34.0	0.91	7.71	7.34	2.55	1.52
MePhSi(SBu) <sub>2</sub>	18.2	1.25		134.8	133.9	128.0	130.2	27.2	34.4	0.80	7.70	7.31	2.57	1.55
Ph <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	6.0	–	–	131.8	133.95	128.25	131.65	–	–	–	7.70	p: 7.34, m: 7.29	–	–
Ph <sub>2</sub> SiCl(SBu)	13.0	–	–	132.6	134.45	128.2	131.05	27.65	33.9	–	7.75	7.33	2.55	1.52
Ph <sub>2</sub> Si(SBu) <sub>2</sub>	11.9	–	–	133.6	134.7	128.1	130.4	27.4	34.1	–	7.73	7.35	2.58	1.54
PhSiCl <sub>3</sub>	–0.6	–	–	131.4	133.1	128.5	132.7	–	–	–	7.76	p: 7.51, m: 7.43	–	–
PhSiCl <sub>2</sub> SBu	12.2	–	–	132.1	133.6	128.4	132.1	28.5	33.65	–	7.76	7.31	2.72	1.55
PhSiCl(SBu) <sub>2</sub>	20.5	–	–	133.0	134.0	128.3	131.5	28.6	34.0	–	7.82	7.38	2.68	1.59
PhSi(SBu) <sub>3</sub>	22.7	–	–	133.6	134.4	128.2	130.8	28.2	34.2	–			2.62	
HSiCl <sub>3</sub>	–9.6	–	–	$\delta_{\text{SiH}}$ : 6.07	$^1\text{J}_{\text{SiH}}$ : 370.0	–	–	–	–	–	–	–	–	–
HSiCl <sub>2</sub> SBu	2.4	–	–	$\delta_{\text{SiH}}$ : 6.04	$^1\text{J}_{\text{SiH}}$ : 322.0	27.7	33.9	–	–	–	–	–	2.80	1.69
HSiCl(SBu) <sub>2</sub>	10.2	–	–	$\delta_{\text{SiH}}$ : 5.91	$^1\text{J}_{\text{SiH}}$ : 288.0	28.2	34.2	–	–	–	–	–	2.74	1.68
HSi(SBu) <sub>3</sub>	12.6	–	–	$\delta_{\text{SiH}}$ : 5.71	$^1\text{J}_{\text{SiH}}$ : 258.8	28.2	34.4	–	–	–	–	–	2.70	1.67
MeHSiCl <sub>2</sub>	10.9	5.4	67.5	$\delta_{\text{SiH}}$ : 5.58	$^1\text{J}_{\text{SiH}}$ : 281.4	–	–	0.87	$^3\text{J}_{\text{HH}}$ : 2.2	–	–	–	–	–
MeHSiClSBu	13.8	2.15		$\delta_{\text{SiH}}$ : 5.47	$^1\text{J}_{\text{SiH}}$ : 253.5	27.8	34.3	0.74	$^3\text{J}_{\text{HH}}$ : 3.0	–	–	–	2.71	1.66
MeHSi(SBu) <sub>2</sub>	8.3	–0.4		$\delta_{\text{SiH}}$ : 5.18	$^1\text{J}_{\text{SiH}}$ : 232.6	27.5	34.6	0.60	$^3\text{J}_{\text{HH}}$ : 3.2	–	–	–	2.63	1.63

a)  $S\text{-C}^3\text{H}_2\text{-C}^4\text{H}_3$  bleiben relativ konstant:  $\delta_{\text{C}}$ : 21.5 – 21.8 (C<sup>3</sup>) und 13.4 – 13.6 (C<sup>4</sup>),  $\delta_{\text{H}}$ : 1.25 – 1.44 (C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>) und 0.77 – 0.92 (C<sup>4</sup>H<sub>3</sub>)

Tabelle 7.1.2. Ergebnisse der multiplen linearen Regressionen der  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR Parameter in  $\text{Me}_x\text{Ph}_y\text{SiCl}_{4-x-y-z}(\text{SBu})_z$

$$\text{Parameter} = A0 + A1 \cdot X_{\text{Cl}} + A2 \cdot X_{\text{S}} + A3 \cdot X_{\text{Ph}}$$

$X_{\text{Cl}}$  = Anzahl an Chlorsubstituenten,  $X_{\text{S}}$  = Anzahl an Thiobutylsubstituenten

$X_{\text{Ph}}$  = Anzahl an Phenylsubstituenten

Parameter	A0 (ppm)	A1 (ppm)	A2 (ppm)	A3 (ppm)	r	sd (ppm)
$\delta_{\text{C}} \text{Si}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$	-0.25	3.415	1.310	-1.201	0.998	0.235
$\delta_{\text{C}} \text{S}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$	24.64	1.260	1.086	0.443	0.985	0.212
$\delta_{\text{C}} \text{S}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2$	35.44	-0.593	-0.322	-0.422	0.972	0.126
$\delta_{\text{C}} \textit{ipso}$ (Ph)	139.68	-2.369	-1.565	-1.475	0.984	0.302
$\delta_{\text{C}} \textit{ortho}$ (Ph)	132.04	-0.037	0.452	1.049	0.994	0.116
$\delta_{\text{C}} \textit{meta}$ (Ph)	127.66	0.267	0.152	0.054	0.990	0.030
$\delta_{\text{C}} \textit{para}$ (Ph)	128.78	1.255	0.605	0.207	0.999	0.045
$\delta_{\text{H}} \text{Si}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$	0.013	0.3446	0.2346	0.2462	0.997	0.023
$^1\text{J}_{\text{SiC}}$ (SiMe)	48.5 Hz	9.77 Hz	4.33 Hz	1.79 Hz	0.979	1.86 Hz

Tabelle 7.1.3. Ergebnisse der Regression der  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebung in  $\text{Me}_x\text{Ph}_y\text{SiCl}_{4-x-y-z}(\text{SBu})_z$

$$\delta_{\text{Si}} = A0 + A1 \cdot X + A2 \cdot X^2 ; X = \text{Anzahl an Cl} + \frac{1}{2} \text{Anzahl an SBu Substituenten}$$

Anzahl an Phenylsubstituenten	A0 (ppm)	A1 (ppm)	A2 (ppm)	r	sd (ppm)
0	0.99	34.78	-10.051	0.9938	1.81
1	-5.14	35.10	-11.237	0.9968	0.89
2	-9.68	33.89	-12.923	0.9962	0.94
3	-11.90	26.81	-13.710	1 <sup>a)</sup>	0 <sup>a)</sup>

a) nur drei Datenpunkte möglich

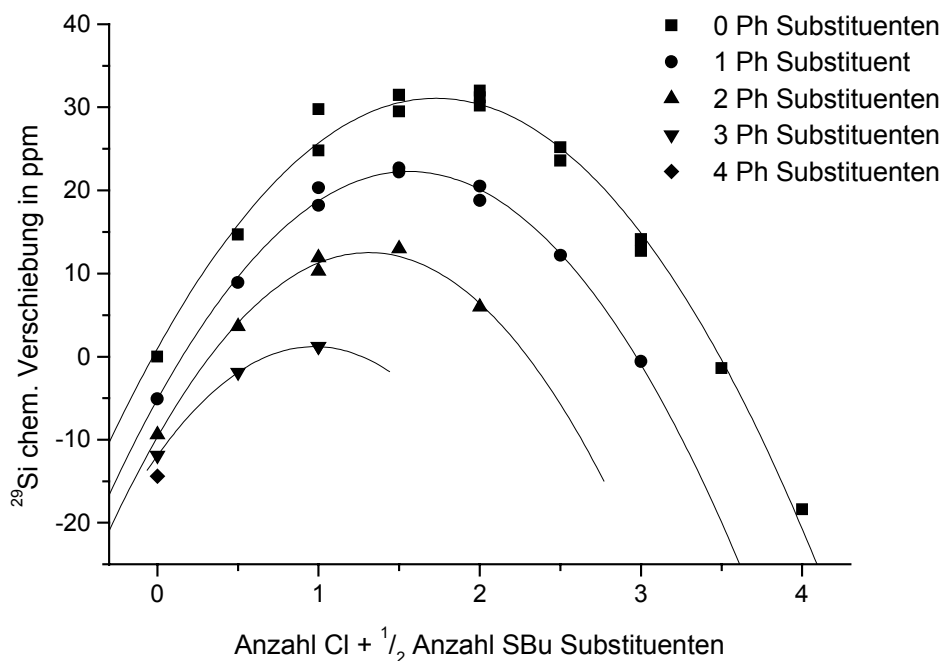


Abb. 7.1.3.  $^{29}\text{Si}$  NMR chemische Verschiebungen der Monosilane  $\text{Me}_x\text{Ph}_y\text{SiCl}_{4-x-y-z}(\text{SBU})_z$  als Funktion der Summe der Anzahl an Cl +  $\frac{1}{2}$  Anzahl an SBU Substituenten getrennt für Verbindungen mit 0 – 4 Phenylsubstituenten.

Der Grund für diese überraschend gute Korrelation mag sein, dass ein Thiobutylsubstituent etwa halb so stark elektronenziehend wirkt wie ein Chlorsubstituent (verglichen mit einer Methylgruppe). Die größte Abweichung von den Regressionen findet man für  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ , die mittlere Abweichung zwischen Regression und gemessener Verschiebung für alle anderen Verbindungen ist  $< 1.5$  ppm.

Die Einführung einer Phenyl- anstelle einer Methylgruppe ist für  $\delta_{\text{Si}}$  mit einer Hochfeldverschiebung von etwa 5 ppm verbunden, wenn keine elektronegativen Substituenten vorhanden sind; mit steigender Anzahl an Chlor- oder Thiobutylsubstituenten steigt diese Hochfeldverschiebung auf über 10 ppm an.

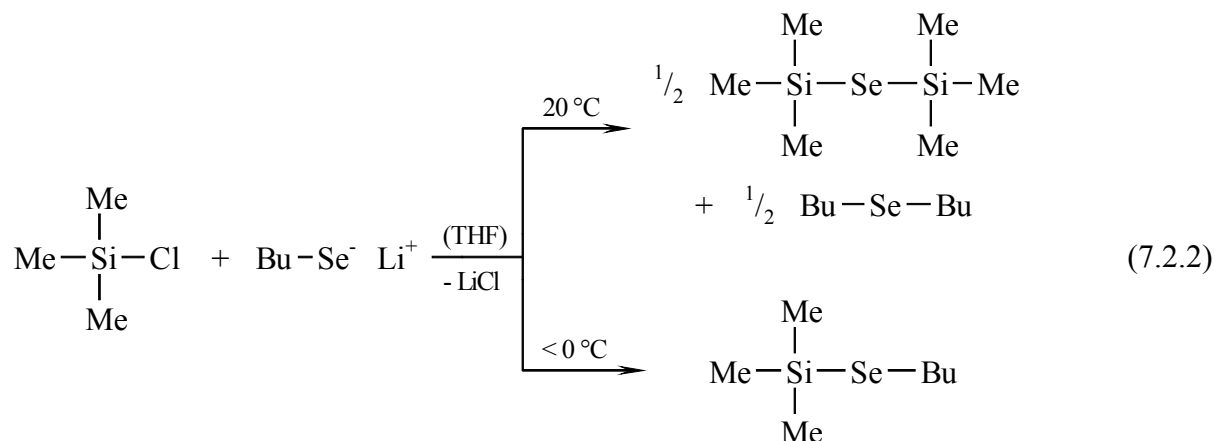
## 7.2. Seleno- und Tellurobutylsubstituierte Monosilane $\text{R}_{4-x}\text{Si}(\text{EBu})_x$ [704,705]

Im Gegensatz zu Thiobutanol sind Seleno- oder Tellurobutanol kommerziell nicht erhältlich, was in letzterem Falle auch auf die Instabilität einfacher Tellurole zurückzuführen ist.

Die Lithiumsalze sind aber leicht durch Chalcogeninsertion in die C–Li Bindung von *n*-BuLi zugänglich [59] (siehe auch 2.2.):

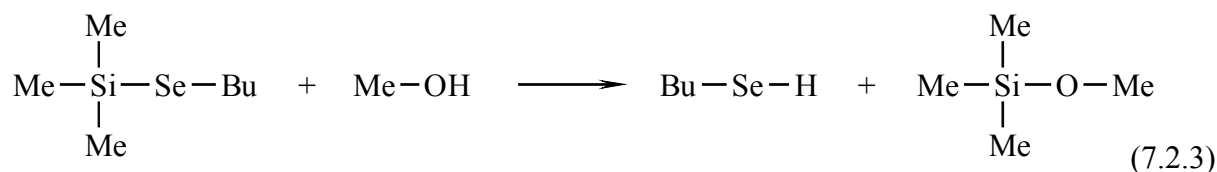


Wird die so gewonnene Lithiumselenobutylatlösung bei Raumtemperatur mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  umgesetzt, so bilden sich unter Dismutation hauptsächlich Hexamethyldisilselenan und Dibutylselenid, die aufgrund fast gleicher Siedpunkte ( $53 - 54 \text{ }^\circ\text{C} / 1 \text{ kPa}$ ) destillativ nicht trennbar sind. Diese Dismutation lässt sich aber weitgehend verhindern, wenn die Umsetzungen mit Chlorsilanen bei Temperaturen unter  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt werden:



So lassen sich durch Reaktion von  $\text{R}_{4-x}\text{SiCl}_x$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) mit  $x$  Äquivalenten  $\text{BuSeLi}$  die entsprechenden Selenobutylderivate  $\text{R}_{4-x}\text{Si}(\text{SeBu})_x$  darstellen. Auch bei Einsatz eines Überschusses des Chlorsilans (für  $x > 1$ ) entstehen aber kaum partiell selenobutylsubstituierte Silane. Um diese in besserer Ausbeute analog zu Gl. 7.1.1 gewinnen zu können, war die Darstellung von  $\text{BuSeH}$  erforderlich.

Butylselenol konnte durch Methanolyse von Selenobutyltrimethylsilan (dargestellt nach Gl. 7.2.2) und anschließende fraktionierte Destillation (Kp.  $113 \text{ }^\circ\text{C}$ ) gewonnen werden:



$\text{BuSeH}$ :  $\delta_{\text{Se}}$ :  $-16 \text{ ppm}$ ;  $\delta_{\text{C}}$ :  $17.4 \text{ (Se}-\underline{\text{C}}^1)$ ,  $36.1 \text{ (Se}-\underline{\text{C}}^2)$ ,  $22.7 \text{ (Se}-\underline{\text{C}}^3)$ ,  $13.4 \text{ ppm (Se}-\underline{\text{C}}^4\text{H}_3)$ ;  
 $\delta_{\text{H}}$ :  $-0.82 \text{ (Se}-\underline{\text{H}})$ ,  $^1\text{J}_{\text{SeH}}$ :  $43.3 \text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}_{\text{HH}}$ :  $6.7 \text{ Hz}$ ,  $2.47 \text{ (Se}-\underline{\text{C}}^1\text{H}_2)$ ,  $1.57 \text{ (Se}-\underline{\text{C}}^2\text{H}_2)$ ,  
 $1.29 \text{ (Se}-\underline{\text{C}}^3\text{H}_2)$  und  $0.80 \text{ ppm (Se}-\underline{\text{C}}^4\text{H}_3)$

Ähnlich wie die Reaktionen von Thiobutanol lieferten die Reaktionen von Butylselenol mit den polychlorierten Silanen  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{RSiCl}_3$  und  $\text{R}_2\text{SiCl}_2$  in Gegenwart von  $\text{NEt}_3$  auch partiell substituierte Produkte (in Abhängigkeit vom eingesetzten Molverhältnis), siehe auch Abb. 7.2.1. (vgl. mit Abb. 7.1.2.)

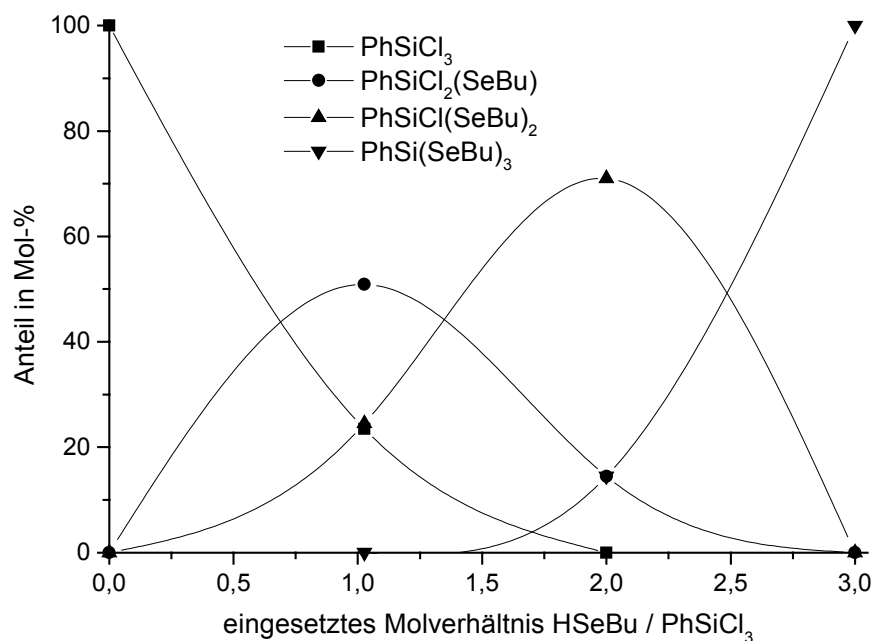
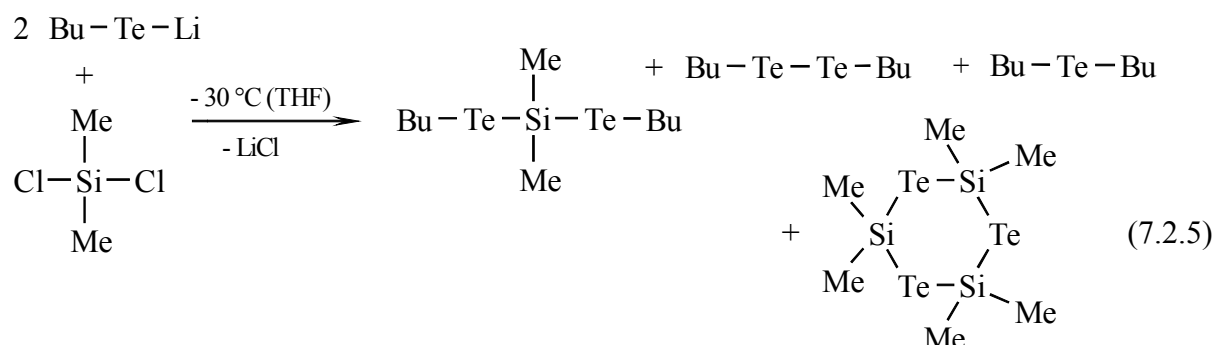
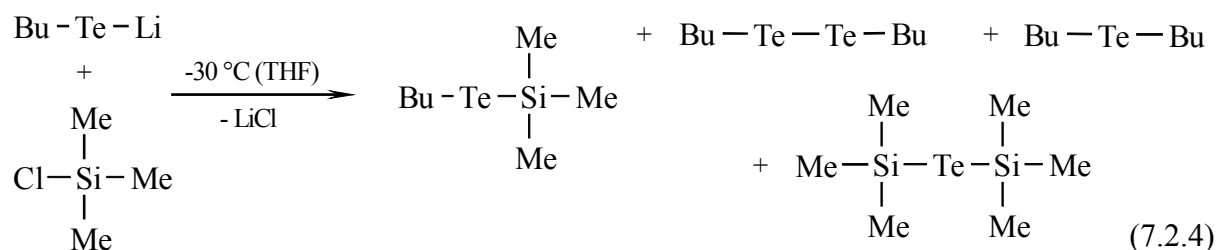


Abb. 7.2.1. Produktspektrum der Reaktion von  $\text{PhSiCl}_3$  mit  $\text{HSeBu} / \text{NEt}_3$  in Abhängigkeit vom eingesetzten Molverhältnis

Im Gegensatz dazu war die Synthese von Butyltellurol nicht möglich und tellurobutyl-substituierte Silane konnten ausschließlich analog zu Gl. 7.2.2 durch Reaktion von  $\text{BuTeLi}$  mit Chlorsilanen dargestellt werden. Allerdings ließ sich auch durch Reaktionstemperaturen von  $\leq -30$  °C die Dismutation analog zu Gl. 7.2.2. nicht völlig unterdrücken und darüber hinaus traten als Nebenprodukt auch größere Mengen Dibutylditellurid auf, z. B.:



$\text{Bu}_2\text{Te}$ :  $\delta_{\text{Te}}$ : 233 ppm,  $\delta_{\text{C}}$ : 2.2, 34.4, 25.1 und 13.4 ppm

$\text{Bu}_2\text{Te}_2$ :  $\delta_{\text{Te}}$ : 117 ppm,  $\delta_{\text{C}}$ : 4.2, 35.7, 24.6 und 13.3 ppm

Insgesamt steigt der Anteil an Nebenprodukten mit der Anzahl an Chlorsubstituenten im eingesetzten Silan und ist für  $R = \text{Ph}$  kleiner als für  $R = \text{Me}$  bei gleicher Anzahl an Chlorsubstituenten. Auf diesem Wege konnten aber nur vollständig tellurobutylsubstituierte Silane  $\text{R}_{4-x}\text{Si}(\text{TeBu})_x$  dargestellt werden.

Die NMR Daten aller erhaltenen selenobutyl- und tellurobutylsubstituierten Monosilane sind in den Tabellen 7.2.1. und 7.2.2. zusammengestellt.

Wie für die thiobutylsubstituierten Monosilane konnten auch hier multiple lineare Regressionen zur Beschreibung der Abhängigkeiten der  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{77}\text{Se}$  und  $^{125}\text{Te}$  NMR chemischen Verschiebungen sowie der Kopplungskonstanten  $^1\text{J}_{\text{SiSe}}$ ,  $^1\text{J}_{\text{SiTe}}$ ,  $^1\text{J}_{\text{SiC}}$  sowie  $^1\text{J}_{\text{TeC}}$  vom Substitutionsmuster angewendet werden. Die Ergebnisse der Regressionen sind in Tabellen 7.2.3. und 7.2.4. zusammengefasst.

Wie zu erwarten, stimmen die Werte von  $A_1$  und  $A_3$ , die den Einfluss von Chlor- und Phenylsubstituenten beschreiben, gut mit den Daten für thiobutylsubstituierte Silane in Tabelle 7.1.3. überein. Bei den Daten für tellurobutylsubstituierte Silane in Tabelle 7.2.4. muss berücksichtigt werden, dass die Anzahl der für die Regressionen verwendbaren Datensätze wesentlich geringer war, da keine Silane, die außerdem noch Chlorsubstituenten tragen, synthetisierbar waren. Dafür wurden noch die Verbindungen  $\text{HSi}(\text{TeBu})_3$  und  $\text{MeHSi}(\text{TeBu})_2$ , die einen Si-H Substituenten tragen, in die Regression mit aufgenommen. Während die Effekte von SBu, SeBu und TeBu Substituenten auf die  $^{13}\text{C}$  NMR Verschiebungen der Phenylsubstituenten keinen einheitlichen Trend aufweisen und recht ähnlich sind, nehmen vom Schwefel über Selen zum Tellur die Effekte der Chalcogenobutylsubstituenten auf  $\delta_{\text{H}}$  und  $\delta_{\text{C}}$  der an Silicium gebundenen Methylgruppen deutlich zu:  $\delta_{\text{H}}$ : 0.235 ppm (S), 0.354 ppm (Se), 0.554 ppm (Te) und  $\delta_{\text{C}}$ : 1.31 ppm (S), 2.36 ppm (Se), 2.77 ppm (Te). Dies entspricht dem bekannten zunehmenden Effekt schwererer Halogene auf  $\delta_{\text{H}}$  und  $\delta_{\text{C}}$  von Si-CH<sub>3</sub> [662].

Vor allem für  $E = \text{Se}$  ergibt sich auch eine sehr gute Korrelation von  $\delta_{\text{E}}$  und  $^1\text{J}_{\text{SiE}}$  mit dem Substitutionsmuster (Regressionskoeffizient  $r = 0.992$  bzw.  $0.999$ ), siehe auch Abbn. 7.2.2. und 7.2.3. Wie bei  $^1\text{J}_{\text{SiC}}$  steigt auch der Betrag von  $^1\text{J}_{\text{SiE}}$  mit der Anzahl an Chlor-, Chalcogenobutyl und Phenylsubstituenten an (abgestuft in dieser Reihenfolge entsprechend der Elektronegativitäten dieser Substituenten).

Insgesamt zeigt sich, dass die Werte von  $\delta_{\text{Se}}$  selenobutylsubstituierter Silane mit denen von  $\delta_{\text{Te}}$  analoger tellurobutylsubstituierter Silane parallel verlaufen, analoges gilt auch für  $^1\text{J}_{\text{SiSe}}$  und  $^1\text{J}_{\text{SiTe}}$ , siehe Abbn. 7.2.4. und 7.2.5. Zur Interpretation dieser Korrelationen siehe Abschnitte 6.3. und 6.4.



Tabelle 7.2.1.  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{29}Si$  und  $^{77}Se$  NMR Daten (Hz, ppm) selenobutylsubstituierter Monosilane

Verbindung	$\delta_{Si}$	$\delta_{Se}$	$^1J_{SiSe}$	$\delta_C$		$^{13}C$				SeBu		$\delta_H$		SeBu			
				SiMe	$^1J_{SiC}$	SiPh ipso	ortho	meta	para	C <sup>1</sup>	C <sup>2</sup>	SiMe	SiPh	$m+p$	C <sup>1</sup> H <sub>2</sub>	C <sup>2</sup> H <sub>2</sub>	
Me <sub>3</sub> Si(SeBu)	11.3	-108	110.8	1.8	52.1	-	-	-	-	-	18.2 <sup>c)</sup>	35.2	0.38	-	-	2.45	1.63
Me <sub>2</sub> SiCl(SeBu)	28.7	-49	146.8	5.7	-	-	-	-	-	-	21.5	34.4	0.77	-	-	2.66	1.67
Me <sub>2</sub> Si(SeBu) <sub>2</sub>	18.1	-96	137.3	3.8	53.6	-	-	-	-	-	21.3	34.5	0.71	-	-	2.59	1.67
MeSiCl <sub>2</sub> (SeBu)	18.4	5	183.2	9.9	-	-	-	-	-	-	23.9	33.9	1.11	-	-	2.81	1.74
MeSiCl(SeBu) <sub>2</sub>	20.3	-28	170.6	8.9	-	-	-	-	-	-	23.8	34.1	1.09	-	-	2.732/2.726*	1.73
MeSi(SeBu) <sub>3</sub>	13.5	-63	159.4	6.3	-	-	-	-	-	-	23.6	34.3	1.06	-	-	2.67	1.71
SiCl <sub>3</sub> (SeBu)	-12.1	63	217.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.92	-
SiCl <sub>2</sub> (SeBu) <sub>2</sub>	-3.1	44	204.6	-	-	-	-	-	-	-	25.9	33.6	-	-	-	2.84	1.78
SiCl(SeBu) <sub>3</sub>	1.7	14	194.0	-	-	-	-	-	-	-	26.0	33.8	-	-	-	2.80	1.77
Si(SeBu) <sub>4</sub>	1.9	-30	180.2	-	-	-	-	-	-	-	25.7	33.8	-	-	-	2.76	1.74
Me <sub>2</sub> PhSi(SeBu)	6.2	-116	113.7	0.4	53.9 <sup>a)</sup>	136.9	133.7	127.8	129.55	19.1	34.7	0.63	7.61	7.30	-	2.34	1.51
MePh <sub>2</sub> Si(SeBu)	2.2	-134	118.6	-0.8	55.4 <sup>b)</sup>	135.1	134.6	127.9	129.8	19.9	34.5	0.89	7.64	7.29	-	2.35	1.49
Ph <sub>3</sub> Si(SeBu)	-1.3	-145	122.5	-	-	133.5	135.7	127.9	129.9	20.6	34.2	-	7.71	7.27	-	2.39	1.45
MePhSiClSeBu	20.0	-60	151.6	4.8	-	134.3	133.4	128.1	130.8	22.0	34.0	0.92	-	-	-	-	-
MePhSi(SeBu) <sub>2</sub>	13.0	-109	140.9	2.8	-	135.1	133.9	128.0	130.2	21.8	34.2	0.93	7.71	7.33	2.553/2.541*	1.60	-
Ph <sub>2</sub> SiCl(SeBu)	12.4	-60	156.2	-	-	133.0	134.45	128.2	131.0	22.0	33.9	-	-	-	-	2.55	1.52
Ph <sub>2</sub> Si(SeBu) <sub>2</sub>	10.1	-109	144.6	-	-	133.8	134.9	128.05	130.4	22.4	34.0	-	-	-	-	2.58	1.54
PhSiCl <sub>2</sub> (SeBu)	8.1	-9	183.7	-	-	132.9	133.5	128.4	132.1	23.6	33.7	-	-	-	-	2.75	1.68
PhSiCl(SeBu) <sub>2</sub>	12.9	-38	175.9	-	-	133.7	133.9	128.2	131.4	24.2	33.8	-	-	-	-	2.69	1.66
PhSi(SeBu) <sub>3</sub>	11.3	-80	163.3	-	-	134.0	134.3	128.0	130.7	24.0	33.9	-	7.81	7.37	-	2.63	1.63

a)  $^1J_{SiC}$  (SiPh): 69.0 Hz, b)  $^1J_{SiC}$  (SiPh): 70.9 Hz,  $^1J_{SeC}$ : 53.5 Hz, \*: diastereotopie Wasserstoffatome

Se- $C^3H_2-C^4H_3$  bleiben relativ konstant:  $\delta_C$ : 22.6 – 22.9 (C<sup>3</sup>) und 13.3 – 13.6 (C<sup>4</sup>),  $\delta_H$ : 1.22 – 1.44 (C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>) und 0.75 – 0.93 (C<sup>4</sup>H<sub>3</sub>).

Tabelle 7.2.2.  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{29}Si$  und  $^{125}Te$  NMR Daten (Hz, ppm) tellurobutylsubstituierter Monosilane

Verbindung	$\delta_{Te}$	$^1J_{TeC}$	$\delta_{Si}$	$^1J_{SiTe}$	$\delta_C$	$^1J_{SiC}$						$\delta_H$					
						SiMe	SiMe	Ph	ortho	meta	para	TeBu	SiMe	SiPh	TeBu		
						ipso	ortho	meta	para	C <sup>1</sup>	C <sup>2</sup>	ortho	meta	para	C <sup>1</sup> H <sub>2</sub>	C <sup>2</sup> H <sub>2</sub>	
Me <sub>3</sub> Si(TeBu)	-327	128.0	-4.3	281.8	3.26	50.5	-	-	-	-3.66	35.72	0.565	-	-	2.45	1.68	
Me <sub>2</sub> Si(TeBu) <sub>2</sub>	-277	134.6	-24.6	363.0	5.94	-	-	-	-	3.35	35.19	1.092	-	-	2.53	1.71	
MeSi(TeBu) <sub>3</sub>	-193	139.0	-70.0	421.8	8.33	-	-	-	-	8.27	34.69	1.677	-	-	2.59	1.78	
Si(TeBu) <sub>4</sub>	-97	142.8	-139.6	454.9	-	-	-	-	-	12.94	34.27	-	-	-	2.66	1.84	
PhMe <sub>2</sub> Si(TeBu)	-327	127.0	-8.6	296.9	1.84	52.0	137.3	133.85	127.95	-1.90	35.74	0.82	7.63	7.35	2.40	1.54	
Ph <sub>2</sub> MeSi(TeBu)	-352		-8.9	315.9	0.76	53.0	135.3 <sup>a)</sup>	134.9	127.95	-0.74	35.36	1.075	7.64	7.32	2.30	1.46	
Ph <sub>3</sub> Si(TeBu)	-366	124.2	-8.6	331.5	-	-	133.8	136.0	127.95	0.55	35.12	-	7.67	7.33	2.26	1.36	
PhMeSi(TeBu) <sub>2</sub>	-287		-25.6	377.1	4.62	-		134.4	128.0	4.12	35.04	1.355	7.72	7.35	2.46	1.64	
Ph <sub>2</sub> Si(TeBu) <sub>2</sub>	-308	131.1	-20.2	390.7	-	-	133.4	135.45	128.0	5.25	34.6	-	7.74	7.31	2.43	1.55	
PhSi(TeBu) <sub>3</sub>	-215	137.3	-62.0	433.1	-	-	132.7	135.15	128.1	9.18	34.55	-	7.82	7.35	2.55	1.69	
HMeSi(TeBu) <sub>2</sub>	-327		-55.5							3.77	35.16	1.18 <sup>b)</sup>	-	-	2.60	1.72	
HSi(TeBu) <sub>3</sub>	-252		-109.2							8.43	34.71	- <sup>c)</sup>	-	-	2.64	1.78	

a)  $^1J_{SiC}$ : 68.5

b) Si-H: 5.15 ( $^3J_{HH}$ : 3.7)

c) Si-H: 5.17 ( $^1J_{SiH}$ : 232,  $^2J_{TeH}$ : 33.0)

Te-C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>-C<sup>4</sup>H<sub>3</sub> bleiben relativ konstant:  $\delta_C$ : 24.9 – 25.2 (C<sup>3</sup>) und 13.2 – 13.6 (C<sup>4</sup>),  $\delta_H$ : 1.17 – 1.40 (C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>) und 0.71 – 0.92 (C<sup>4</sup>H<sub>3</sub>).

Tabelle 7.2.3. Ergebnisse der multiplen linearen Regression der  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR Parameter in  $\text{Me}_x\text{Ph}_y\text{SiCl}_{4-x-y-z}(\text{SeBu})_z$

$$\text{Parameter} = A0 + A1 \cdot X_{\text{Cl}} + A2 \cdot X_{\text{Se}} + A3 \cdot X_{\text{Ph}}$$

$X_{\text{Cl}}$  = Anzahl an Chlorsubstituenten,  $X_{\text{Se}}$  = Anzahl an Selenobutylsubstituenten

$X_{\text{Ph}}$  = Anzahl an Phenylsubstituenten

Parameter	A0 (ppm)	A1 (ppm)	A2 (ppm)	A3 (ppm)	r	sd (ppm)
$\delta_{\text{Se}}$	-139.4	61.1	26.2	-10.4	0.992	7.8
$\delta_{\text{C}} \text{Si}-\underline{\text{CH}}_3$	-0.40	3.62	2.36	-1.30	0.991	0.49
$\delta_{\text{C}} \text{Se}-\underline{\text{CH}}_2$	16.35	2.43	2.40	0.56	0.993	0.29
$\delta_{\text{C}} \text{Se}-\underline{\text{CH}}_2-\underline{\text{CH}}_2$	35.40	-0.53	-0.39	-0.29	0.974	0.098
$\delta_{\text{C}} \textit{ipso}$ (Ph)	139.38	-2.18	-1.28	-1.44	0.974	0.35
$\delta_{\text{C}} \textit{ortho}$ (Ph)	132.05	-0.06	0.41	1.06	0.995	0.11
$\delta_{\text{C}} \textit{meta}$ (Ph)	127.69	0.26	0.11	0.05	0.963	0.04
$\delta_{\text{C}} \textit{para}$ (Ph)	128.84	1.24	0.57	0.19	0.999	0.05
$\delta_{\text{H}} \text{Si}-\underline{\text{CH}}_3$	0.015	0.349	0.354	0.244	0.996	0.03
$\delta_{\text{H}} \text{Se}-\underline{\text{CH}}_2$	2.346	0.160	0.106	-0.026	0.977	0.04
$^1\text{J}_{\text{SiSe}}$	88.5 Hz	35.05 Hz	23.5 Hz	3.6 Hz	0.999	1.4 Hz
$^1\text{J}_{\text{SiC}} (\text{Me})$	48.4 Hz	9.72 Hz	3.00 Hz	1.94 Hz	0.985	2.0 Hz

Tabelle 7.2.4. Ergebnisse der multiplen linearen Regression der  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR Parameter in  $\text{Me}_x\text{Ph}_y\text{SiH}_{4-x-y-z}(\text{TeBu})_z$

$$\text{Parameter} = A0 + A2 \cdot X_{\text{Te}} + A3 \cdot X_{\text{Ph}} + A4 \cdot X_{\text{H}}$$

$X_{\text{Te}}$  = Anzahl an Tellurobutylsubstituenten

$X_{\text{Ph}}$  = Anzahl an Phenylsubstituenten,  $X_{\text{H}}$  = Anzahl an Wasserstoffsubstituenten

Parameter	A0 (ppm)	A2 (ppm)	A3 (ppm)	A4 (ppm)	r	sd (ppm)
$\delta_{\text{Te}}$	-399.6	69.8	-14.9	-64.4	0.986	15.3
$\delta_{\text{C}} \text{Si}-\underline{\text{CH}}_3$	0.23	2.77	-1.13	-	0.998	0.22
$\delta_{\text{C}} \text{Te}-\underline{\text{CH}}_2$	-8.41	5.47	1.21	0.84	0.996	0.52
$\delta_{\text{C}} \text{Te}-\underline{\text{CH}}_2-\underline{\text{CH}}_2$	36.31	-0.53	-0.23	-0.06	0.979	0.11
$\delta_{\text{C}} \textit{ipso}$ (Ph)	141.17	-2.22	-1.74	-	0.998	0.15
$\delta_{\text{C}} \textit{ortho}$ (Ph)	132.14	0.62	1.07	-	0.998	0.07
$\delta_{\text{C}} \textit{meta}$ (Ph)	127.88	0.06	0.01	-	0.956	0.02
$\delta_{\text{C}} \textit{para}$ (Ph)	129.14	0.42	0.11	-	0.999	0.02
$\delta_{\text{H}} \text{Si}-\underline{\text{CH}}_3$	0.002	0.554	0.258	0.070	0.9998	0.014
$\delta_{\text{H}} \text{Te}-\underline{\text{CH}}_2$	2.380	0.073	-0.062	0.059	0.993	0.018
$^1\text{J}_{\text{SiTe}}$	227.6 Hz	61.7 Hz	15.7 Hz	-	0.985	11.8 Hz
$^1\text{J}_{\text{TeC}}$	123.66 Hz	4.98 Hz	-1.42 Hz	-	0.996	0.68 Hz

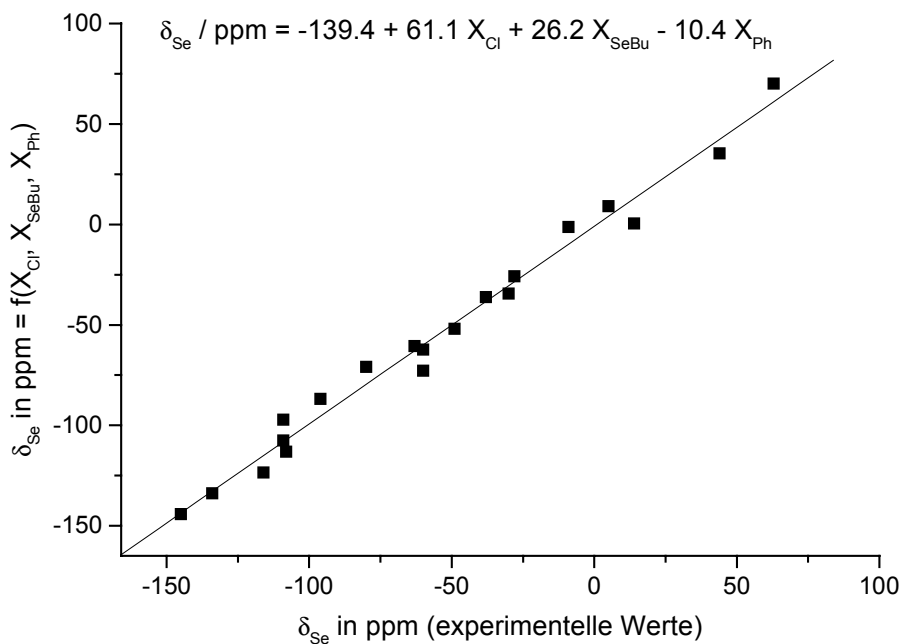


Abb. 7.2.2.  $^{77}\text{Se}$  NMR chemische Verschiebungen in  $\text{Me}_x\text{Ph}_y\text{SiCl}_{4-x-y-z}(\text{SeBu})_z$  als Funktion der Anzahl an Chlor-, Selenobutyl und Phenylsubstituenten; Vergleich der experimentellen Werte mit den Ergebnissen der multiplen linearen Regression (Tabelle 7.2.3.)

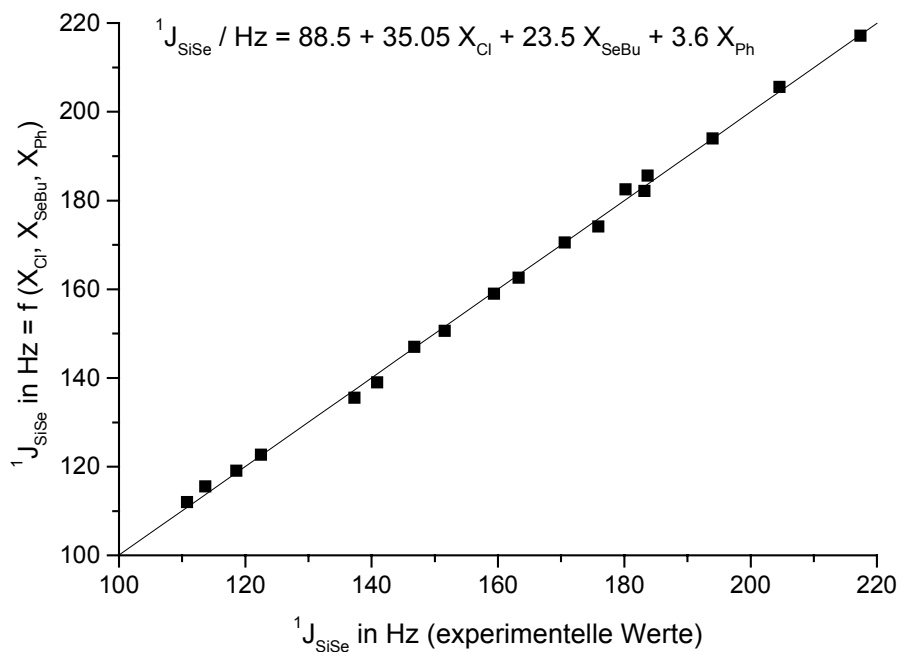


Abb. 7.2.2. Betrag der Kopplungskonstante  $^1J_{\text{SiSe}}$  in  $\text{Me}_x\text{Ph}_y\text{SiCl}_{4-x-y-z}(\text{SeBu})_z$  als Funktion der Anzahl an Chlor-, Selenobutyl und Phenylsubstituenten; Vergleich der experimentellen Werte mit den Ergebnissen der multiplen linearen Regression (Tabelle 7.2.3.)

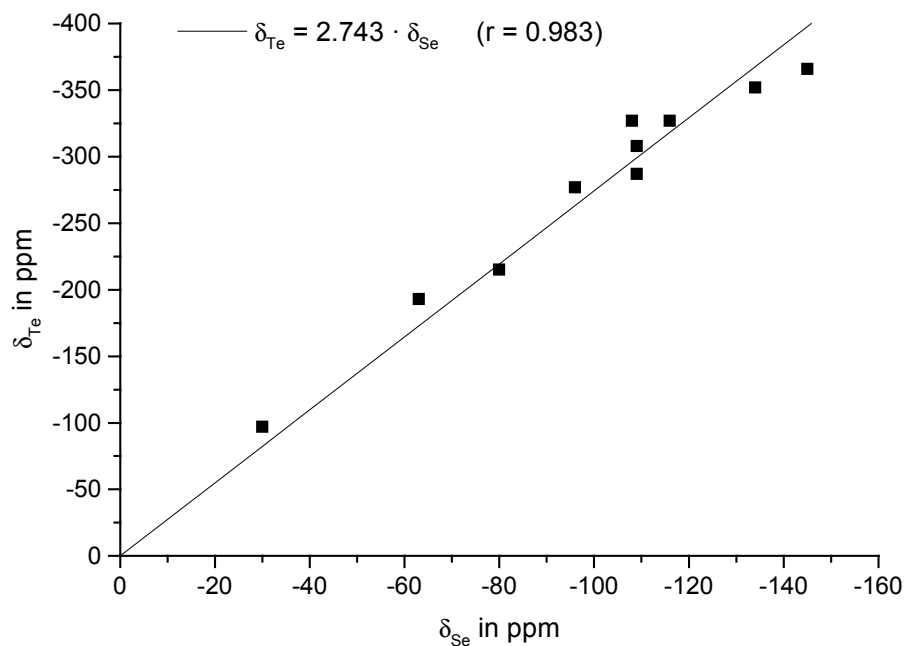


Abb. 7.2.4. Korrelation von  $\delta_{Se}$  und  $\delta_{Te}$  in analogen chalcogenobutylsubstituierten Silanen  
 $Me_xPh_ySi(EBu)_{4-x-y}$  ( $E = Se, Te$ )

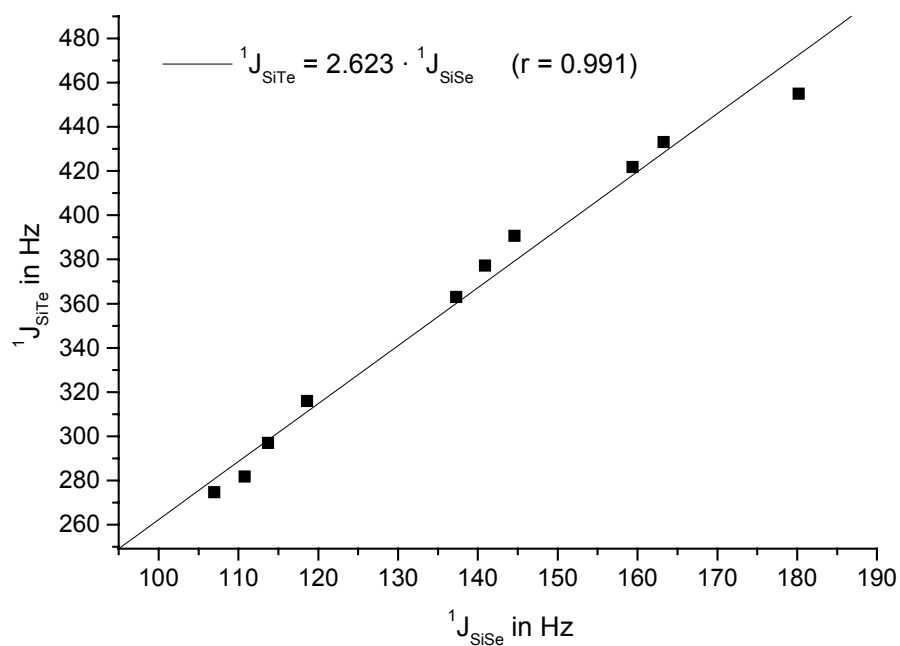


Abb. 7.2.5. Korrelation von  $^1J_{SiSe}$  und  $^1J_{SiTe}$  in analogen chalcogenobutylsubstituierten Silanen  
 $Me_xPh_ySi(EBu)_{4-x-y}$  ( $E = Se, Te$ )

Dagegen lassen sich die  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebungen seleno- und tellurobutylsubstituierter Silane nicht mit einfachen Regressionen beschreiben. Auch eine Regression analog zu den thiobutylsubstituierten Silanen, wie in Tabelle 7.1.3. und Abb. 7.1.3. dargestellt, führt zu keinen Ergebnissen. In allen Verbindungsreihen  $\text{Me}_{4-x}\text{Si}(\text{EBu})_x$  ergibt sich eine parabelförmige Abhängigkeit der  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebung von  $x$ , wie das auch für  $\text{Me}_{4-x}\text{SiX}_x$  mit  $\text{X} = \text{Halogen}$  bereits bekannt ist (siehe Abb. 6.3.2.):

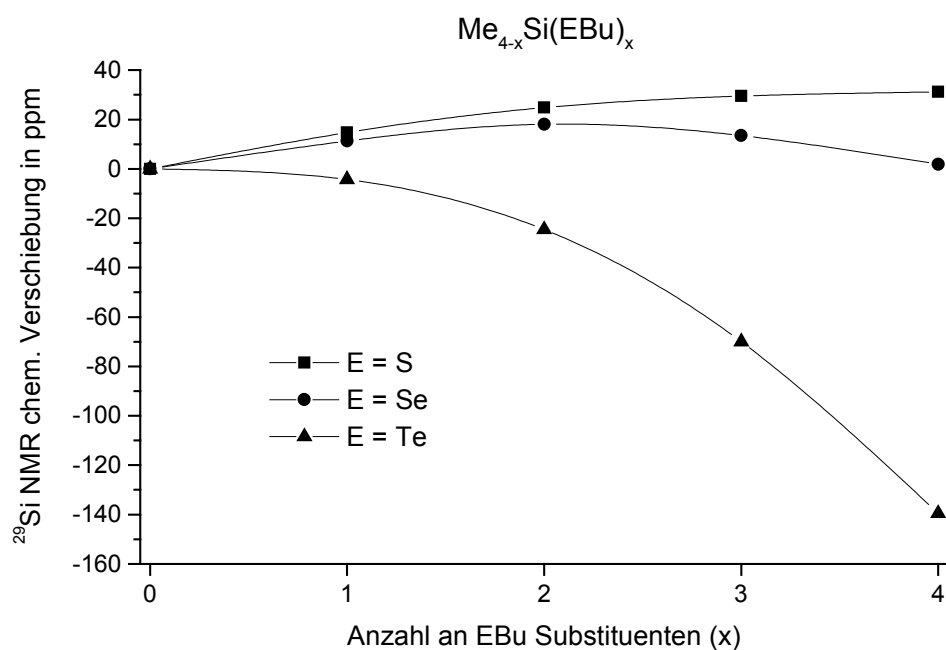


Abb. 7.2.6. Vergleich der  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebungen von thiobutyl-, selenobutyl und tellurobutylsubstituierten Monosilanen  $\text{Me}_{4-x}\text{Si}(\text{EBu})_x$

Wie man aus Abb. 7.2.6. entnehmen kann, ergeben sich für alle  $x$  Hochfeldverschiebungen für  $\delta_{\text{Si}}$ , wenn man von  $\text{E} = \text{S}$  zu den schwereren Chalcogenen Selen und – in weit größerem Ausmaße – Tellur geht.

### 7.3. Thiobutyl- und selenobutylsubstituierte Oligosilane [702,704]

Reaktionen entsprechend Gl. 7.1.1. lassen sich auch auf Verbindungen mit Si–Si Bindungen übertragen. So reagiert Chlorpentamethyldisilan mit Thiobutanol und  $\text{NEt}_3$  glatt zu Thiobutylpentamethyldisilan.

Bei der Reaktion von 1,2-Dichlortetramethyldisilan mit je einem Äquivalent BuSH und  $\text{NEt}_3$  entsteht das Monosubstitutionsprodukt  $\text{ClSiMe}_2\text{--SiMe}_2\text{SBu}$  zu einem Anteil von 68 % neben äquimolaren Mengen des Ausgangsdisilans und dem Disubstitutionsprodukt  $\text{BuSSiMe}_2\text{--SiMe}_2\text{SBu}$ , welches auch rein durch Reaktion mit zwei Äquivalenten BuSH und  $\text{NEt}_3$  erhältlich ist.

Die Reaktionen von 1,1,2-Trichlortrimethyldisilan und 1,1,2,2-Tetrachlordimethyldisilan mit BuSH und  $\text{NEt}_3$  wurden detaillierter untersucht. In Abhängigkeit vom eingesetzten Molverhältnis Disilan : BuSH und  $\text{NEt}_3$  ergeben sich Produktgemische, wie in den Abbn. 7.3.1. und 7.3.2. dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass bei  $\text{SiCl}_2\text{Me--SiClMe}_2$  die Erstsitution bevorzugt an der  $\text{--SiCl}_2\text{Me}$  Gruppe stattfindet, das heißt,  $\text{SiCl}_2\text{Me--SiMe}_2\text{SBu}$  wird nur in relativ geringer Menge ( $< 5\%$ ) gebildet.

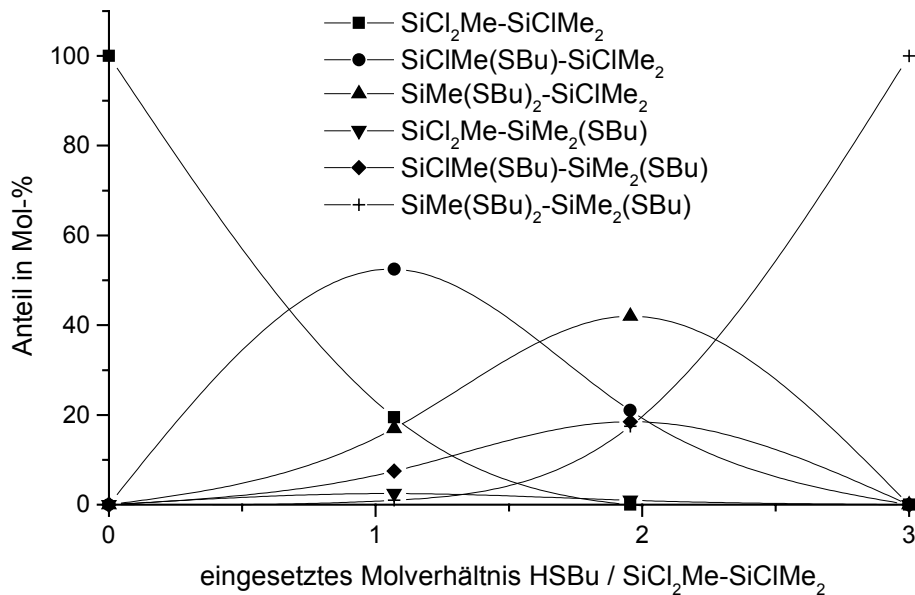


Abb. 7.3.1. Produktspektrum der Reaktion von  $\text{SiCl}_2\text{Me--SiClMe}_2$  mit  $\text{HSBu} / \text{NEt}_3$  in Abhängigkeit vom eingesetzten Molverhältnis

Bei der Reaktion von  $\text{SiCl}_2\text{Me-SiCl}_2\text{Me}$  mit zwei Äquivalenten  $\text{BuSH}$  und  $\text{NEt}_3$  dominiert das symmetrische Disubstitutionsprodukt  $\text{SiClMe(SBu)-SiClMe(SBu)}$ , von dem es zwei Diastereomere gibt, eine achirale Mesoform und ein Enantiomerenpaar. Die beiden Diastereomere entstehen dabei in fast gleichen Mengen (52:48).

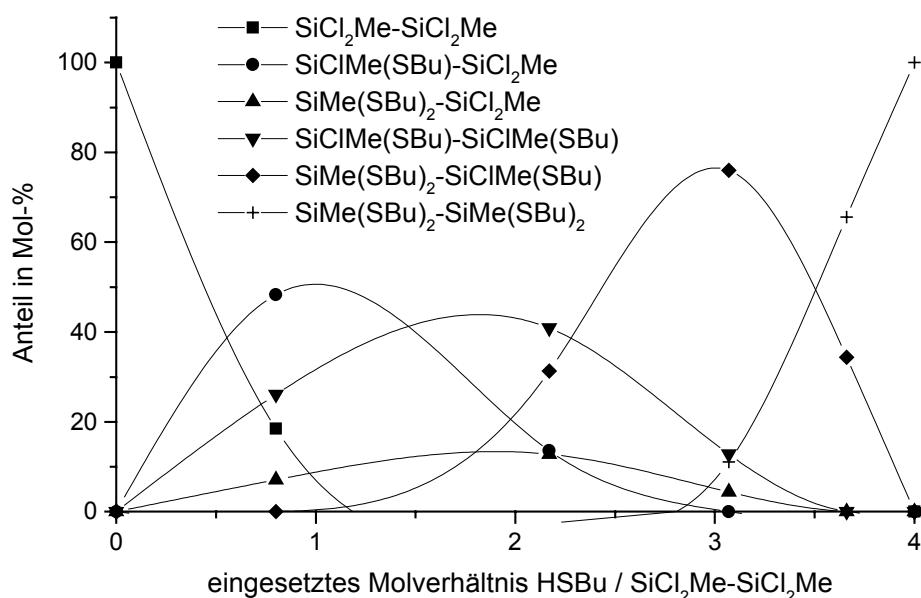


Abb. 7.3.2. Produktspektrum der Reaktion von  $\text{SiCl}_2\text{Me-SiCl}_2\text{Me}$  mit  $\text{HSBu} / \text{NEt}_3$  in Abhängigkeit vom eingesetzten Molverhältnis

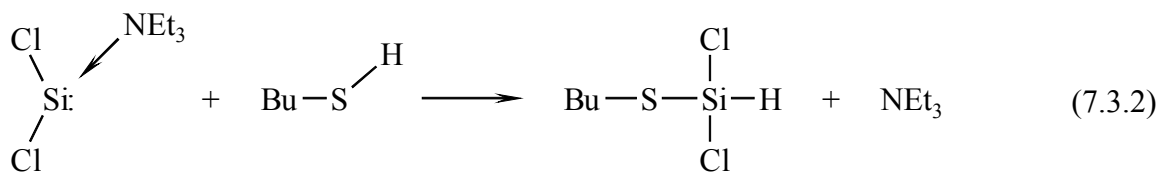
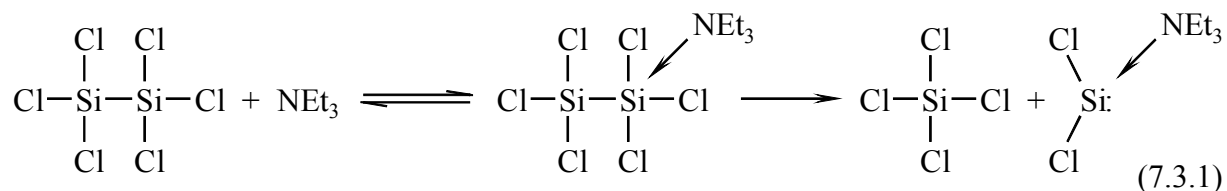
Überraschend verlief dagegen die Reaktion von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  mit  $\text{HSBu}$  und  $\text{NEt}_3$ : Statt der erwarteten thiobutylsubstituierten Disilane  $\text{Si}_2\text{Cl}_{6-x}(\text{SBu})_x$  entstanden die (bereits aus 7.1. bekannten) thiobutylsubstituierten Monosilane  $\text{SiCl}_{4-x}(\text{SBu})_x$  und  $\text{HSiCl}_{3-x}(\text{SBu})_x$ .

Aus vorangegangenen Untersuchungen [508] war bekannt, dass Disilane mit  $\text{SiCl}_3$  Gruppen sehr empfindlich gegen Amine sind und dabei leicht in ein Monosilan und ein LEWIS-Base-stabilisiertes Silylen zerfallen (siehe dazu auch Gleichungen 5.1.25 – 5.1.29).

Das so gebildete Silylen insertiert leicht in eine  $\text{Si-Cl}$  Bindung eines weiteren Disilans unter Bildung höherer Oligosilane.

In diesem Falle scheint das Silylen  $:\text{SiCl}_2$  in die  $\text{S-H}$  Bindung des Thiobutanols insertiert zu sein, was die Bildung von Monosilanen mit einer  $\text{Si-H}$  Bindung erklärt:





Weitere Substitutionsreaktionen mit BuSH / NEt<sub>3</sub> führen dann zum beobachteten Produktgemisch. Auch durch Anwendung niedriger Temperaturen und Variation der Molverhältnisse der Edukte ließ sich diese Si–Si Bindungsspaltung nicht zurückdrängen.

Bei der Darstellung der entsprechenden Selenverbindungen ergab die Reaktion von Chlorpentamethyldisilan mit BuSeLi bei 0 °C in glatter Reaktion Selenobutylpentamethyldisilan, während die Reaktion von 1,2-Dichlortetramethyldisilan mit einem Äquivalent BuSeLi das Monosubstitutionsprodukt SiClMe<sub>2</sub>–SiMe<sub>2</sub>(SeBu) zu 45 Mol-% neben SiClMe<sub>2</sub>–SiClMe<sub>2</sub> und SiMe<sub>2</sub>(SeBu)–SiMe<sub>2</sub>(SeBu) lieferte. Die Produktzusammensetzungen der Reaktion von SiCl<sub>2</sub>Me–SiCl<sub>2</sub>Me mit BuSeLi in verschiedenen Molverhältnissen sind in Abb. 7.3.3. dargestellt.

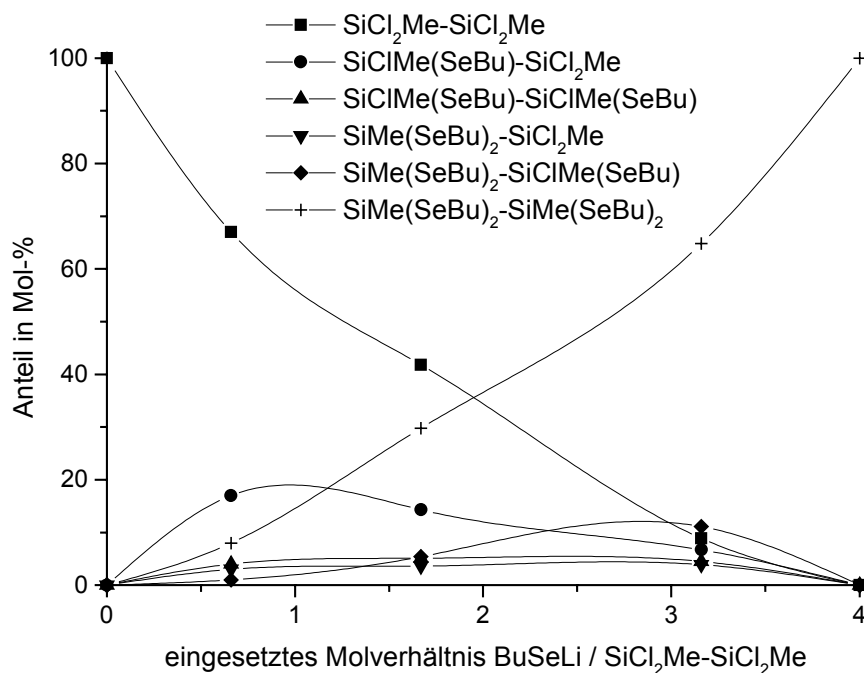


Abb. 7.3.3. Produktspektrum der Reaktion von SiCl<sub>2</sub>Me–SiCl<sub>2</sub>Me mit BuSeLi in Abhängigkeit vom eingesetzten Molverhältnis

Zum Vergleich wurde  $\text{SiCl}_2\text{Me}-\text{SiCl}_2\text{Me}$  mit zwei Äquivalenten  $\text{BuSeH}$  und  $\text{NEt}_3$  umgesetzt, was ein Produktgemisch aus 2 Mol-%  $\text{SiCl}_2\text{Me}-\text{SiCl}_2\text{Me}$ , 21 Mol-%  $\text{SiClMe}(\text{SeBu})-\text{SiCl}_2\text{Me}$ , 29 Mol-%  $\text{SiClMe}(\text{SeBu})-\text{SiClMe}(\text{SeBu})$  (beide Diastereomere), 28 Mol-%  $\text{SiMe}(\text{SeBu})_2-\text{SiCl}_2\text{Me}$ , 17 Mol-%  $\text{SiMe}(\text{SeBu})_2-\text{SiClMe}(\text{SeBu})$  und 4 Mol-%  $\text{SiMe}(\text{SeBu})_2-\text{SiMe}(\text{SeBu})_2$  ergab. Das heißt, wie bei den Monosilanen, liefert auch hier die Reaktion mit  $\text{BuSeH} / \text{NEt}_3$  größere Anteile an partiell substituierten Produkten als die Umsetzung mit  $\text{BuSeLi}$ , obwohl die Lösung von  $\text{BuSeLi}$  langsam und unter Rühren zur Lösung des Disilans getropft wurde.

Analoge Reaktionen von Methylchlordisilanen mit Lösungen von  $\text{BuTeLi}$  führten nur im Falle von  $\text{SiClMe}_2-\text{SiClMe}_2$  zur Detektion eines tellurobutylsubstituierten Disilans,  $\text{SiMe}_2(\text{TeBu})-\text{SiMe}_2(\text{TeBu})$  ( $\delta_{\text{Te}}$ :  $-352$  ppm,  $\delta_{\text{Si}}$ :  $-26.0$  ppm,  $^1J_{\text{SiTe}}$ :  $307.6$  Hz,  $^2J_{\text{SiTe}}$ :  $33.0$  Hz,  $\delta_{\text{C}}(\text{SiMe}_2)$ :  $-1.2$  ppm) [705], allerdings neben weiteren, nicht identifizierbaren Produkten. In allen anderen Fällen trat ein komplexes Produktgemisch auf, das mittels NMR-Spektroskopie nicht charakterisierbar war.

Um die Auswirkungen sterisch anspruchsvollerer Alkylreste am Thiol auszutesten, wurden  $\text{SiClMe}_2-\text{SiClMe}_2$  und  $\text{SiCl}_2\text{Me}-\text{SiCl}_2\text{Me}$  auch mit *tert*-Butylthiol und  $\text{NEt}_3$  umgesetzt. Während in ersterem Falle lediglich längere Reaktionszeiten zur vollständigen Substitution nötig waren, gelang im zweiten Falle auch nach einem Tag Reaktionszeit mit vier Äquivalenten  $^t\text{BuSH}$  und  $\text{NEt}_3$  nur eine partielle Substitution zu einem Gemisch aus 71 Mol-%  $\text{SiClMe}(\text{S}^t\text{Bu})-\text{SiClMe}(\text{S}^t\text{Bu})$  (beide Diastereomere in einem Verhältnis von 56:44) neben 15 Mol-%  $\text{SiCl}_2\text{Me}-\text{SiClMe}(\text{S}^t\text{Bu})$  und 14 Mol-%  $\text{SiMe}(\text{S}^t\text{Bu})_2-\text{SiClMe}(\text{S}^t\text{Bu})$ . Das vollständig substituierte Produkt  $\text{SiMe}(\text{S}^t\text{Bu})_2-\text{SiMe}(\text{S}^t\text{Bu})_2$  konnte jedoch durch anschließende Reaktion des Produktgemisches mit  $\text{LiS}^t\text{Bu}$  in THF erhalten werden.

Die NMR Daten aller synthetisierten Thiobutyl- und selenobutylsubstituierten Disilane sowie der Methylchlordisilane sind in den Tabellen 7.3.1. und 7.3.2. zusammengestellt.

Tabelle 7.3.1.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{29}\text{Si}$  NMR Daten (Hz, ppm) thiobutylsubstituierter Disilane und von Methylchloridisilanen ( $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR Daten der Thiobutylsubstituenten siehe in [702])

Verbindung	$\delta_{\text{Si}}$		$^1\text{J}_{\text{SiSi}}$ Si <sup>A</sup> Si <sup>B</sup>	$^1\text{J}_{\text{SiC}}$		$\delta_{\text{C}}$		$\delta_{\text{H}}$	
	Si <sup>A</sup>	Si <sup>B</sup>		Si <sup>A</sup> C	Si <sup>B</sup> C	Si <sup>A</sup> Me	Si <sup>B</sup> Me	Si <sup>A</sup> Me	Si <sup>B</sup> Me
SiMe <sub>3</sub> -SiMe <sub>3</sub>	-19.8	–		43.3	–	-2.5	–	0.04	–
Si <sup>A</sup> Me <sub>2</sub> Cl-Si <sup>B</sup> Me <sub>3</sub>	22.9	-18.2	94.0	44.8	46.1	2.0	-3.0	0.47	0.16
Si <sup>A</sup> Me <sub>2</sub> (SBu)-Si <sup>B</sup> Me <sub>3</sub>	-1.0	-18.1	87.0	43.8	44.7	-1.2	-1.9	0.32	0.13
SiMe <sub>2</sub> Cl-SiMe <sub>2</sub> Cl	17.4	–		48.8	–	1.5	–	0.56	–
Si <sup>A</sup> Me <sub>2</sub> (SBu)-Si <sup>B</sup> Me <sub>2</sub> Cl	-2.7	20.2	99.6	46.7	46.7	-1.8	2.2	0.40	0.53
SiMe <sub>2</sub> (SBu)-SiMe <sub>2</sub> (SBu)	-1.6	–		46.0	–	-0.9	–	0.38	–
Si <sup>A</sup> Cl <sub>2</sub> Me-Si <sup>B</sup> Me <sub>3</sub>	34.3	-13.9						0.81	0.28
Si <sup>A</sup> Cl <sub>2</sub> Me-Si <sup>B</sup> ClMe <sub>2</sub>	24.7	15.0	127.0	54.0	52.0	5.8	0.8	0.93	0.66
Si <sup>A</sup> ClMe(SBu)-Si <sup>B</sup> ClMe <sub>2</sub>	20.1	16.7	116.6	51.5	50.5	2.5	1.8	0.77	0.61
Si <sup>A</sup> Me(SBu) <sub>2</sub> -Si <sup>B</sup> ClMe <sub>2</sub>	8.3	18.6	105.5	49.0	49.1	-0.8	2.7	0.62	0.57
Si <sup>A</sup> Cl <sub>2</sub> Me-Si <sup>B</sup> Me <sub>2</sub> (SBu)	28.4	-1.4				6.7	-2.2	0.81	0.51
Si <sup>A</sup> ClMe(SBu)-Si <sup>B</sup> Me <sub>2</sub> (SBu)	23.1	-1.2	105.0		47.2	3.3	-1.2	0.75	0.48
Si <sup>A</sup> Me(SBu) <sub>2</sub> -Si <sup>B</sup> Me <sub>2</sub> (SBu)	10.3	-0.8	99.5	48.1	47.1	-0.1	-0.4	0.60	0.45
SiCl <sub>2</sub> Me-SiCl <sub>2</sub> Me	17.6	–		57.5	–	5.1	–	0.98	–
Si <sup>A</sup> ClMe(SBu)-Si <sup>B</sup> Cl <sub>2</sub> Me	15.8	20.8	141.5	55.0	55.9	2.1	6.4	0.84	0.94
Si <sup>A</sup> Me(SBu) <sub>2</sub> -Si <sup>B</sup> Cl <sub>2</sub> Me	6.9	24.1	125.9	51.1	53.5	-0.8	7.2	0.69	0.90
SiClMe(SBu)-SiClMe(SBu) A	17.8	–		52.7	–	3.2	–	0.82	–
SiClMe(SBu)-SiClMe(SBu) B	18.3	–		53.5	–	3.0	–	0.82	–
Si <sup>A</sup> Me(SBu) <sub>2</sub> -Si <sup>B</sup> ClMe(SBu)	8.0	20.3	115.2	50.3	51.0	-0.1	3.8	0.66	0.78
SiMe(SBu) <sub>2</sub> -SiMe(SBu) <sub>2</sub>	9.1	–		49.1	–	0.4	–	0.63	–
Si <sup>A</sup> Me <sub>2</sub> (S <sup>t</sup> Bu)-Si <sup>B</sup> Me <sub>2</sub> Cl	-8.1	21.5	100.4	47.1	47.5	0.2	2.1	0.53	0.53
SiMe <sub>2</sub> (S <sup>t</sup> Bu)-SiMe <sub>2</sub> (S <sup>t</sup> Bu)	-6.1	–		45.8	–	1.1	–	0.51	–
Si <sup>A</sup> ClMe(S <sup>t</sup> Bu)-Si <sup>B</sup> Cl <sub>2</sub> Me	9.6	21.5	141.2	55.2	55.8	4.1	6.0	0.92	0.94
Si <sup>A</sup> Me(S <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> -Si <sup>B</sup> Cl <sub>2</sub> Me	-4.3	24.9	124.4	51.5	53.9	2.2	7.0	0.84	0.90
SiClMe(S <sup>t</sup> Bu)-SiClMe(S <sup>t</sup> Bu) A	12.3	–		54.0	–	5.2	–	0.91	–
SiClMe(S <sup>t</sup> Bu)-SiClMe(S <sup>t</sup> Bu) B	12.7	–		55.2	–	5.0	–	0.91	–
Si <sup>A</sup> Me(S <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> -Si <sup>B</sup> ClMe(S <sup>t</sup> Bu)	-2.6	15.4				3.0	6.0	0.81	0.90
SiMe(S <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> -SiMe(S <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub>	0.1	–		49.1	–	4.0	–	0.80	–
Si <sup>A</sup> Cl <sub>3</sub> -Si <sup>B</sup> Me <sub>3</sub> [508]	17.5	-7.2	115.7	–	49.2	–	–	–	0.40
Si <sup>A</sup> Cl <sub>3</sub> -Si <sup>B</sup> ClMe <sub>2</sub> [508]	7.8	15.7	150.6	–	–	–	–	–	0.76
Si <sup>A</sup> Cl <sub>3</sub> -Si <sup>B</sup> Cl <sub>2</sub> Me [508]	-0.2	14.0	245.6	–	–	–	–	–	1.10

Tabelle 7.3.2.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  und  $^{77}\text{Se}$  NMR Daten (Hz, ppm) selenobutylsubstituierter Disilane  
 ( $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR Daten der Selenobutylsubstituenten siehe in [704])

Verbindung	$\delta_{\text{Si}}$		$^1\text{J}_{\text{SiSi}}$ Si <sup>A</sup> Si <sup>B</sup>	$^1\text{J}_{\text{SiC}}$		$\delta_{\text{Se}}$	$^1\text{J}_{\text{SiSe}}$	$^2\text{J}_{\text{SiSe}}$	$\delta_{\text{C}}$		$\delta_{\text{H}}$	
	Si <sup>A</sup>	Si <sup>B</sup>		Si <sup>A</sup> Me	Si <sup>B</sup> Me				Si <sup>A</sup> Me	Si <sup>B</sup> Me	Si <sup>A</sup> Me	Si <sup>B</sup> Me
Si <sup>A</sup> Me <sub>3</sub> -Si <sup>B</sup> Me <sub>2</sub> Cl	-18.2	22.9	94.0	46.1	44.8	-	-	-	-3.0	2.0	0.16	0.47
Si <sup>A</sup> Me <sub>3</sub> -Si <sup>B</sup> Me <sub>2</sub> SeBu	-17.5	-5.6	86.1	45.2	42.8	-128	119.5	14.6	-2.15	-1.1	0.14	0.43
Si <sup>A</sup> Me <sub>2</sub> Cl-Si <sup>B</sup> Me <sub>2</sub> SeBu	20.0	-8.3	97.2	41.8	45.2	-136	121.5	16.0	1.2	-1.8	0.54	0.52
SiMe <sub>2</sub> (SeBu)-SiMe <sub>2</sub> (SeBu)	-6.7	-	-	44.7	-	-125	122.2	15.1	-0.8	-	0.51	-
Si <sup>A</sup> Me <sub>2</sub> Cl-Si <sup>B</sup> Me(SeBu) <sub>2</sub>	18.6	-1.4	100.6	-	-	-122	150.2	17.0	2.6	-0.2	0.60	0.84
Si <sup>A</sup> Me <sub>2</sub> (SeBu)-Si <sup>B</sup> Me(SeBu) <sub>2</sub>	-6.0	0.8	93.3	-	-	A: -119 B: -113	124.9 150.6	15.5 14.1	-0.1	0.7	0.57	0.82
Si <sup>A</sup> MeCl <sub>2</sub> -Si <sup>B</sup> MeCl(SeBu)	20.4	11.7	135.6	-	-	-60	168.6	-	6.1	2.8	-	-
SiMeCl(SeBu)-SiMeCl(SeBu) A	13.7	-	-	-	-	-45.9	168.1	14.6	3.7	-	-	-
SiMeCl(SeBu)-SiMeCl(SeBu) B	14.0	-	-	-	-	-46.7	166.7	14.1	3.8	-	-	-
Si <sup>A</sup> MeCl <sub>2</sub> -Si <sup>B</sup> Me(SeBu) <sub>2</sub>	22.4	-3.9	118.1	-	-	-123	154.5	20.4	6.8	-0.25	-	-
Si <sup>A</sup> MeCl(SeBu)-Si <sup>B</sup> Me(SeBu) <sub>2</sub>	15.3	-2.1	104.0	-	-	A: -35 B: -113.7/ -114.0 <sup>(a)</sup>	168.1 153.6	17.7 12.0	4.5	0.6	-	-
SiMe(SeBu) <sub>2</sub> -SiMe(SeBu) <sub>2</sub>	-1.1	-	-	45.2	-	-106	154.1	16.0	1.2	-	0.87	-

a) diastereotopie SeBu Gruppen

Auch im Falle der Disilane wurde versucht, Korrelationen zwischen den NMR Parametern und dem Substitutionsmuster zu finden. So ergaben sich lineare Abhängigkeiten der  $^{77}\text{Se}$ ,  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR chemischen Verschiebungen sowie der Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{SiC}}$ ,  $^1J_{\text{SiSe}}$  und  $^2J_{\text{SiSe}}$  von der Anzahl an Chlor- und Chalcogenobutylsubstituenten, wobei man aber zwischen den Substituenten am gleichen ( $\text{Si}^1$ ) und am benachbarten Siliciumatom ( $\text{Si}^2$ ) zu unterscheiden hat. Wie man aus den Tabellen 7.3.3. und 7.3.4. entnehmen kann, haben im Falle von  $\delta_{\text{H}} \text{Si-CH}_3$  die Substituenten am Nachbar-Siliciumatom etwa  $\frac{1}{4}$  des Effektes der Substituenten am gleichen Siliciumatom.

Tabelle 7.3.3. *Ergebnisse der multiplen linearen Regressionen von NMR-Parametern in thio-butylsubstituierten Disilanen  $\text{Si}_2\text{Me}_x\text{Cl}_{6-x-y}(\text{SBu})_y$*

$$\text{Parameter} = A0 + A1 \cdot X_{\text{Cl}1} + A2 \cdot X_{\text{Cl}2} + A3 \cdot X_{\text{S}1} + A4 \cdot X_{\text{S}2}$$

$$X_{\text{Cl}1} = \text{Anzahl an Chlorsubstituenten an Si}^1, X_{\text{Cl}2} = \text{Anzahl an Chlorsubstituenten an Si}^2,$$

$$X_{\text{S}1} = \text{Anzahl an Thiobutylsubstituenten an Si}^1, X_{\text{S}2} = \text{Anzahl an Thiobutylsubstituenten an Si}^2$$

Parameter	A0 (ppm)	A1 (ppm)	A2 (ppm)	A3 (ppm)	A4 (ppm)	r	sd (ppm)
$\delta_{\text{H}} \text{Si-CH}_3$	0.090	0.357	0.094	0.220	0.059	0.996	0.024
$\delta_{\text{C}} \text{Si-CH}_3$	-2.46	4.33	-0.42	1.09	0.45	0.999	0.14
$^1J_{\text{SiC}}$	42.2 Hz	4.22 Hz	3.04 Hz	1.85 Hz	1.48 Hz	0.981	0.78 Hz

Tabelle 7.3.4. *Ergebnisse der multiplen linearen Regressionen von NMR-Parametern in sele-nobutylsubstituierten Disilanen  $\text{Si}_2\text{Me}_x\text{Cl}_{6-x-y}(\text{SeBu})_y$*

$$\text{Parameter} = A0 + A1 \cdot X_{\text{Cl}1} + A2 \cdot X_{\text{Cl}2} + A3 \cdot X_{\text{Se}1} + A4 \cdot X_{\text{Se}2}$$

$$X_{\text{Cl}1} = \text{Anzahl an Chlorsubstituenten an Si}^1, X_{\text{Cl}2} = \text{Anzahl an Chlorsubstituenten an Si}^2,$$

$$X_{\text{S}1} = \text{Anzahl an Thiobutylsubstituenten an Si}^1, X_{\text{S}2} = \text{Anzahl an Thiobutylsubstituenten an Si}^2$$

Parameter	A0 (ppm)	A1 (ppm)	A2 (ppm)	A3 (ppm)	A4 (ppm)	r	sd (ppm)
$\delta_{\text{H}} \text{Si-CH}_3$	0.081	0.371	0.095	0.334	0.073	0.998	0.021
$\delta_{\text{C}} \text{Si-CH}_3$	-2.71	4.36	-0.33	1.56	0.47	0.995	0.31
$\delta_{\text{Se}}$	-143.9	81.8	-4.4	13.5	5.9	0.999	2.18
$^1J_{\text{SiSe}}$	90.3 Hz	42.9 Hz	3.14 Hz	28.7 Hz	3.0 Hz	0.9997	0.56 Hz
$^2J_{\text{SiSe}}$	13.15 Hz	2.20 Hz	-2.42 Hz	0.13 Hz	1.16 Hz	0.980	0.56 Hz

Erwartungsgemäß ergeben sich in beiden Tabellen etwa gleiche Koeffizienten für den Einfluss von Chlorsubstituenten auf  $\delta_H$  und  $\delta_C$  der Si–Me Gruppen. Wie in den Monosilanen verursachen Selenobutylsubstituenten eine stärkere Tieffeldverschiebung von  $\delta_H$  und  $\delta_C$  der Si–Me Gruppen als Thiobutylsubstituenten.

Auch die Kopplungskonstante  $^1J_{SiSi}$  steigt mit der Einführung von Chlorsubstituenten und – aufgrund der niedrigeren Elektronegativitäten in geringerem Maße – mit der Anzahl an Thiobutyl bzw. Selenobutylsubstituenten an. Allerdings ist dieser Anstieg für eine größere Anzahl elektronegativer Substituenten nicht mehr linear, so dass ein quadratisches Glied in die Regression mit einbezogen werden musste. Die besten Korrelationen für maximal vier Chlorsubstituenten ergaben sich mit den folgenden Ansätzen:

für thiobutylsubstituierte Disilane ( $r = 0.997$ ,  $sd = 1.47$  Hz):

$$^1J_{SiSi} / \text{Hz} = 83.32 + 5.58 \cdot X + 3.013 \cdot X^2 \quad \text{mit } X = X_{Cl} + \frac{1}{2} X_S \quad (7.3.3)$$

für selenobutylsubstituierte Disilane ( $r = 0.998$ ,  $sd = 1.62$  Hz):

$$^1J_{SiSi} / \text{Hz} = 81.3 + 10.7 \cdot X_{Cl} + 1.73 \cdot X_{Cl}^2 + 3.9 \cdot X_{Se} \quad (7.3.4)$$

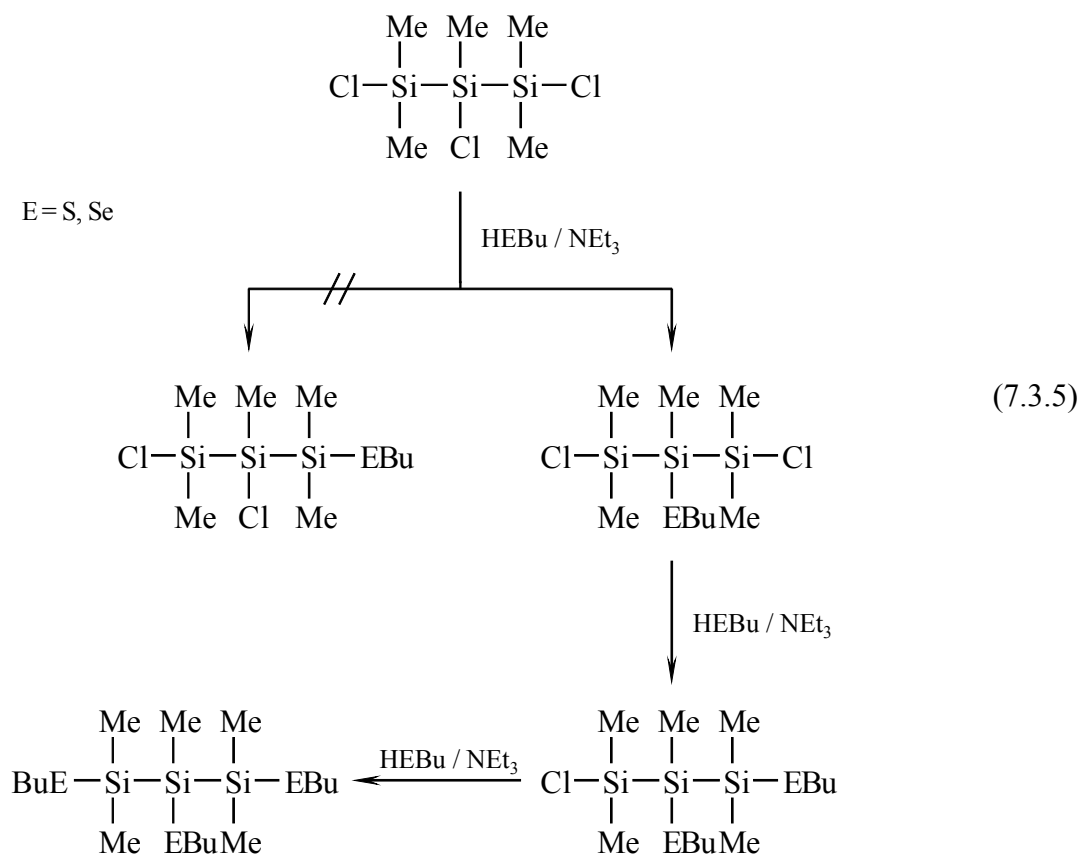
Dagegen konnte keine einfache Methode zur Korrelation der  $^{29}\text{Si}$  chemischen Verschiebung mit dem Substitutionsmuster gefunden werden. Es kann nur qualitativ festgestellt werden, dass der Austausch eines Chlor- durch einen Thiobutyl- oder Selenobutylsubstituenten mit einer Hochfeldverschiebung des betroffenen Siliciumatoms von mehreren ppm verbunden ist und ein entgegengesetzter, aber kleinerer Effekt für das benachbarte Siliciumatom beobachtet wird (Ausnahme:  $\text{SiMe}_3$  Gruppen).

Schließlich wurden auch von höheren Oligosilanen mit 3 bis 6 Siliciumatomen eine Reihe von thiobutylsubstituierten Derivaten durch Reaktion mit HSBu und  $\text{NEt}_3$  dargestellt. In die Untersuchungen wurden auch einige Carbosilane ( $\text{CH}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ ,  $\text{CH}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$ ) sowie das Chlorsiloxan  $\text{O}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$  mit einbezogen, um auch hier Vergleichs-NMR-Daten acyclischer Verbindungen zu gewinnen, siehe Tabelle 7.3.5.

Bei der Reaktion von 1,2,3-Trichlorpentamethyltrisilan mit HSBu und  $\text{NEt}_3$  bzw. HSeBu und  $\text{NEt}_3$  besteht die Möglichkeit einer Erstsstitution eines terminalen oder eines mittelständigen Chlorsubstituenten. Verschiedene Reaktionen dieses Trisilans haben schon unterschiedliche Ergebnisse geliefert, so erfolgt die Hydrierung mit  $\text{Me}_3\text{SnH}$  in Gegenwart einer LEWIS-Base selektiv zuerst am mittelständigen Chlorsubstituenten [569], während bei der Reaktion mit  $\text{HNEt}_2$  die terminalen Siliciumatome zuerst aminiert werden [594], und in der Alkoxy-

lierungsreaktion mit  $\text{HC}(\text{OMe})_3$  in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  wird der Chlorsubstituent am mittleren Siliciumatom überhaupt nicht angegriffen [706].

Die NMR-Spektren der Reaktionsprodukte von  $\text{SiClMe}(\text{SiClMe}_2)_2$  mit einem Äquivalent  $\text{HEBu}$  und  $\text{NEt}_3$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) zeigen eindeutig, dass zuerst der Chlorsubstituent am mittleren Siliciumatom durch eine Chalcogenobutylgruppe ersetzt wird:



Auch bei den Reaktionen einer Reihe weiterer Oligosilane mit Thiobutanol und Triethylamin wurden partielle Substitutionsprodukte charakterisiert (siehe Tab. 7.3.5 und 7.3.6.), z. B.:

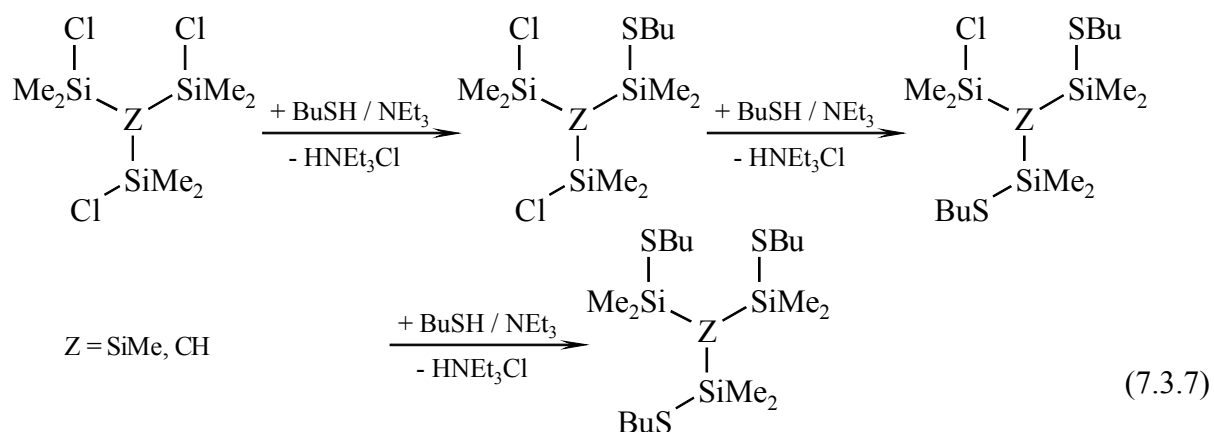
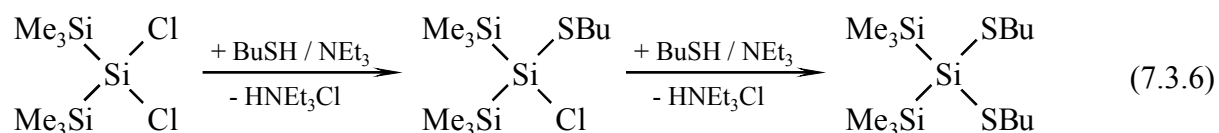


Tabelle 7.3.5.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{29}\text{Si}$  NMR-Daten (Hz, ppm) thiobutylsubstituierter Oligosilane ( $\text{Si}_3 - \text{Si}_6$ ) und verwandter Verbindungen sowie der eingesetzten chlosubstituierten Derivate

Verbindung	$\delta_{\text{Si}}$	$^1\text{J}_{\text{SiSi}}$	$\delta_{\text{C}}^{\text{a)}$	$^1\text{J}_{\text{SiC}}$	$\delta_{\text{H}}^{\text{a)}$
$(\text{Si}^{\text{A}}\text{ClMe}_2)_2\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_2$	A: 25.55 B: -43.84	81.0	3.00 -7.67	46.7 41.3	0.553 0.275
$(\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}_2\text{SBu})_2\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_2$	A: 2.11 B: -44.49	75.8	-0.15 -6.16	43.6 40.1	0.406 0.235
$(\text{Si}^{\text{A}}\text{ClMe}_2)_2\text{Si}^{\text{B}}\text{ClMe}$	A: 19.83 B: -0.58	89.3	1.88 / 2.55 <sup>b)</sup> -2.22		0.645 / 0.652 0.714
$(\text{Si}^{\text{A}}\text{ClMe}_2)_2\text{Si}^{\text{B}}\text{MeSBu}$	A: 22.53 B: -26.99	84.4	3.15 / 3.40 <sup>b)</sup> -5.73		0.617 0.216
$\text{Si}^{\text{A}}\text{ClMe}_2 - \text{Si}^{\text{B}}\text{MeSBu} - \text{Si}^{\text{C}}\text{Me}_2\text{SBu}$	A: 23.20 B: -25.87 C: 0.92		3.34 / 3.59 <sup>b)</sup> -4.96 0.15 / 0.18 <sup>b)</sup>		0.611 / 0.618 0.216 0.480 / 0.484
$(\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}_2\text{SBu})_2\text{Si}^{\text{B}}\text{MeSBu}$	A: 1.31 B: -24.63	76.3	0.18 / 0.31 <sup>b)</sup> -4.15		0.478 0.204
$(\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}_3)_2\text{Si}^{\text{B}}\text{Cl}_2$	A: -11.14 B: 34.59	75.3	-3.02 -	47.9 -	0.261 -
$(\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}_3)_2\text{Si}^{\text{B}}\text{ClSBu}$	A: -11.65 B: 17.73	75.3	-1.52 -	47.8 -	0.257 -
$(\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}_3)_2\text{Si}^{\text{B}}(\text{SBu})_2$	A: -12.62 B: -6.43	73.0	-0.34 -	46.1 -	0.236 -
$(\text{Si}^{\text{A}}\text{Cl}_2\text{Me})_2\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_2$	A: 32.74 B: -35.59	95.7	7.83 -7.77	52.1 41.4	0.955 0.450
$[\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}(\text{SBu})_2]_2\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_2$	A: 14.27 B: -38.98	80.0	0.80 -4.72	41.4	0.657 0.355
$\text{CH}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$	28.52	-	4.3 CH <sub>2</sub> : 10.9	58.3 49.1	0.509 0.580
$\text{CH}_2(\text{SiMe}_2\text{SBu})_2$	14.76	-	2.05 CH <sub>2</sub> : 6.10	53.7 46.8	0.371 0.332
$\text{O}(\text{SiClMe}_2)_2$	7.16	-	3.92	72.2	0.498
$\text{Si}^{\text{A}}\text{ClMe}_2 - \text{O} - \text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_2\text{SBu}$	A: 5.39 B: 10.25	71.5 66.4	4.08 2.07	- -	0.476 0.406
$\text{O}(\text{SiMe}_2\text{SBu})_2$	8.13	-	2.29	-	0.381

(Fortsetzung siehe nächste Seite)



Tabelle 7.3.5. (Fortsetzung)

Verbindung	$\delta_{\text{Si}}$	$^1J_{\text{SiSi}}$	$\delta_{\text{C}}^{\text{a)}$	$^1J_{\text{SiC}}$	$\delta_{\text{H}}^{\text{a)}$
HC(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0.40	–	3.53 CH: 4.17	50.6 37.5	0.266 -0.623
HC(SiClMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	26.38	–	6.14 CH: 15.69	60.2 39.5	0.664 0.713
HC(Si <sup>A</sup> ClMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (Si <sup>B</sup> Me <sub>2</sub> SBu)	A: 26.95 B: 12.70	–	6.62 / 6.54 <sup>b)</sup> 3.48		0.652 0.542
HC(Si <sup>A</sup> ClMe <sub>2</sub> )(Si <sup>B</sup> Me <sub>2</sub> SBu) <sub>2</sub>	A: 27.66 B: 13.34	–	6.95 3.88 / 3.86 <sup>b)</sup>		0.642 0.531
HC(SiMe <sub>2</sub> SBu) <sub>3</sub>	13.99	–	4.30	55.2	0.520
[–Si <sup>A</sup> Me <sub>2</sub> –Si <sup>B</sup> ClMe <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	A: -42.76 B: 26.98	78.7	-6.34 3.22	40.3 45.7	0.264 0.527
[–Si <sup>A</sup> Me <sub>2</sub> –Si <sup>B</sup> Me <sub>2</sub> SBu] <sub>2</sub>	A: -42.59 B: 2.83	74.0	-5.46 0.01	40.7 43.0	0.240 0.390
[–CH <sub>2</sub> –SiClMe <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	32.73	–	0.95 CH <sub>2</sub> : 10.59	56.7 59.0	0.411 0.818
[–CH <sub>2</sub> –SiMe <sub>2</sub> SBu] <sub>2</sub>	18.61	–	-1.68 CH <sub>2</sub> : 8.97	53.2 53.7	0.276 0.729
[–Si <sup>A</sup> Me(Si <sup>B</sup> Me <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	A: -81.78 B: -11.69	63.1	-9.82 0.98	44.2	0.014 0.141
[–Si <sup>A</sup> Me(Si <sup>B</sup> ClMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	A: -73.78 B: 28.31	68.6	-10.33 5.10	36.0 46.8	0.450 0.678
[–Si <sup>A</sup> Me(Si <sup>B</sup> Me <sub>2</sub> SBu) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	A: -74.71 B: 5.70	64.6	-8.44 2.22	44.7	0.400 0.545

a) Auf die Wiedergabe der NMR Daten der Thiobutylsubstituenten wurde aus Platzgründen verzichtet.

b) diastereotopie Methylgruppen

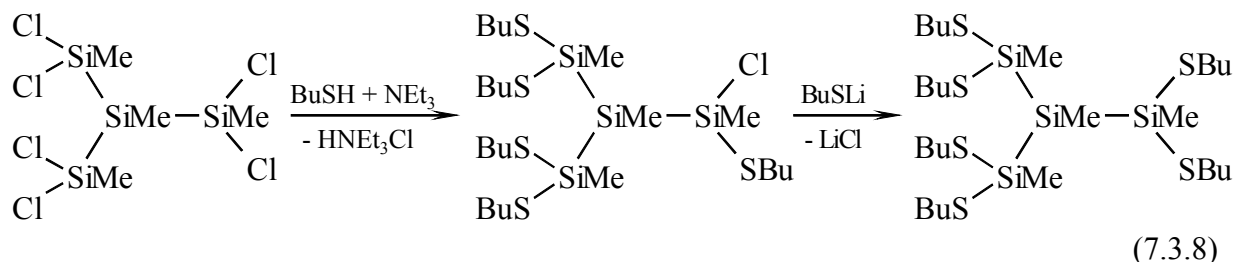
Die Reaktion von  $\text{MeSi}(\text{SiClMe}_2)_3$  mit einem bzw. zwei Äquivalenten BuSH und  $\text{NEt}_3$  entsprechend Gl. 7.3.7 lieferte das einfach bzw. zweifach thiobutylsubstituierte Isotetrasilan in etwa 57 % Anteil neben den anderen Substitutionsprodukten.

Tabelle 7.3.6. NMR-Daten (Hz, ppm) der Isotetrasilane  $\text{SiMe}(\text{SiXMe}_2)_3$ ,  $X = \text{Me, Cl, SBu}$

Verbindung	$\delta_{\text{Si}}$	$^1J_{\text{SiC}}$	$^1J_{\text{SiSi}}$	$\delta_{\text{C}}^{\text{a)}$	$\delta_{\text{H}}^{\text{a)}$
$\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}(\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_3)_3$	A: -87.9 B: -12.8	43.7	-	-13.6 0.3	0.05 0.14
$\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}(\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_3)_2(\text{Si}^{\text{C}}\text{ClMe}_2)$	A: -83.6 B: -12.7 C: 30.6		-	-13.5 0.1 5.0	0.15 0.19 0.54
$\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}(\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_3)(\text{Si}^{\text{C}}\text{ClMe}_2)_2$	A: -79.8 B: -12.6 C: 28.7	47.5	- 54.0 66.8	-13.45 -0.1 4.75 / 4.80	0.25 0.24 0.59
$\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}(\text{Si}^{\text{B}}\text{ClMe}_2)_3$	A: -76.2 B: 27.1	37.4 48.3	- 68.8	-13.4 4.6	0.36 0.65
$\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}(\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_3)_2(\text{Si}^{\text{C}}\text{Me}_2\text{SBu})$	A: -85.0 B: -12.4 C: 5.5		-	-12.8 0.3 1.5	0.13 0.18 0.42
$\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}(\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_3)(\text{Si}^{\text{C}}\text{ClMe}_2)(\text{Si}^{\text{D}}\text{Me}_2\text{SBu})$	A: -80.9 B: -12.3 C: 29.9 D: 4.2		-	-12.8 0.1 5.04 / 5.07 1.33 / 1.36	0.24 0.23 0.59 0.46
$\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}(\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_3)(\text{Si}^{\text{C}}\text{Me}_2\text{SBu})_2$	A: -82.1 B: -12.1 C: 5.1		-	-12.2 0.35 1.52 / 1.57	0.21 0.22 0.46
$\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}(\text{Si}^{\text{B}}\text{ClMe}_2)_2(\text{Si}^{\text{C}}\text{Me}_2\text{SBu})$	A: -77.3 B: 28.2 C: 3.4	48.8 44.1	- 65.7 65.1	-12.8 4.8 1.15	0.33 0.64 0.51
$\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}(\text{Si}^{\text{B}}\text{ClMe}_2)(\text{Si}^{\text{C}}\text{Me}_2\text{SBu})_2$	A: -78.4 B: 29.2 C: 4.1	46.1	- 65.2 63.1	-12.1 5.0 1.35	0.31 0.64 0.51
$\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}(\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_2\text{SBu})_3$	A: -79.4 B: 4.8	45.8	- 62.8	-11.5 1.55	0.29 0.50

a) Auf die Wiedergabe der NMR Daten der Thiobutylsubstituenten wurde aus Platzgründen verzichtet.

Die Reaktion des Isotetrasilans  $\text{MeSi}(\text{SiCl}_2\text{Me})_3$  führt auch mit einem Überschuss an HSBu und  $\text{NEt}_3$  ausschließlich zum fünffach thiobutylsubstituierten Produkt  $\text{SiMe}(\text{SiClMeSBu})[\text{SiMe}(\text{SBu})_2]_2$  mit einem verbliebenen Chlorsubstituenten. Das sechsfach thiobutylsubstituierte Produkt  $\text{SiMe}[\text{SiMe}(\text{SBu})_2]_3$  ist aber durch anschließende Reaktion mit einem Äquivalent BuSLi erhältlich:



Bei der Reaktion von  $\text{MeSi}(\text{SiCl}_2\text{Me})_3$  mit 1 – 4 Äquivalenten HSBu und  $\text{NEt}_3$  entstehen komplexe Produktgemische, siehe auch Abb. 7.3.4., deren Charakterisierung durch NMR-Spektroskopie sich dadurch weiter verkompliziert, dass einige partiell substituierte Verbindungen als Gemisch von Diastereomeren auftreten bzw. diastereotope Silylgruppen besitzen, siehe Schema 7.3.1. Die NMR Daten dieser Verbindungen einschließlich der relativen Anteile der einzelnen Diastereomeren sind in Tabellen 7.3.7. und 7.3.8. wiedergegeben.

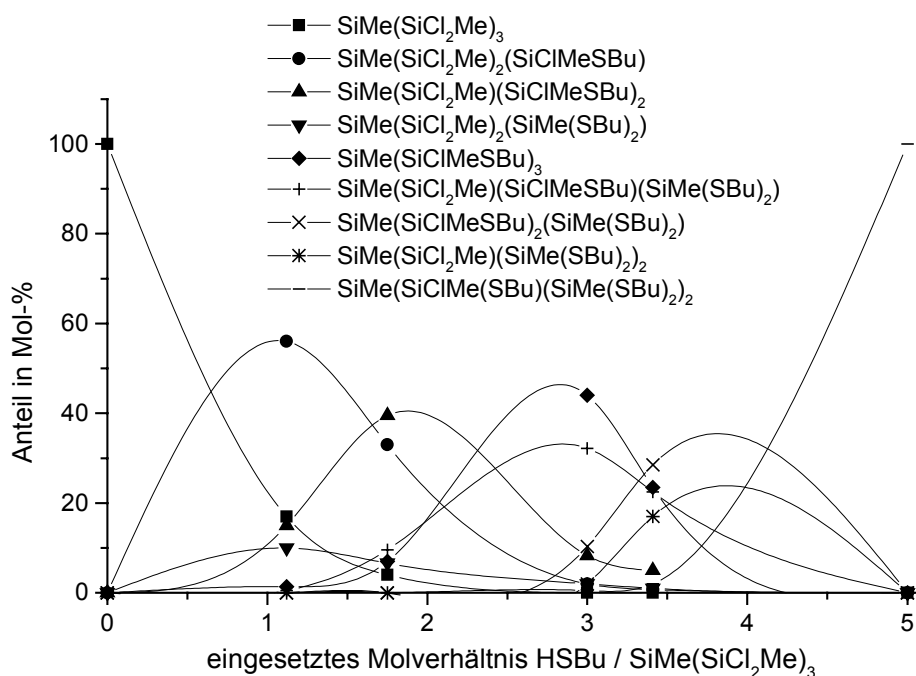
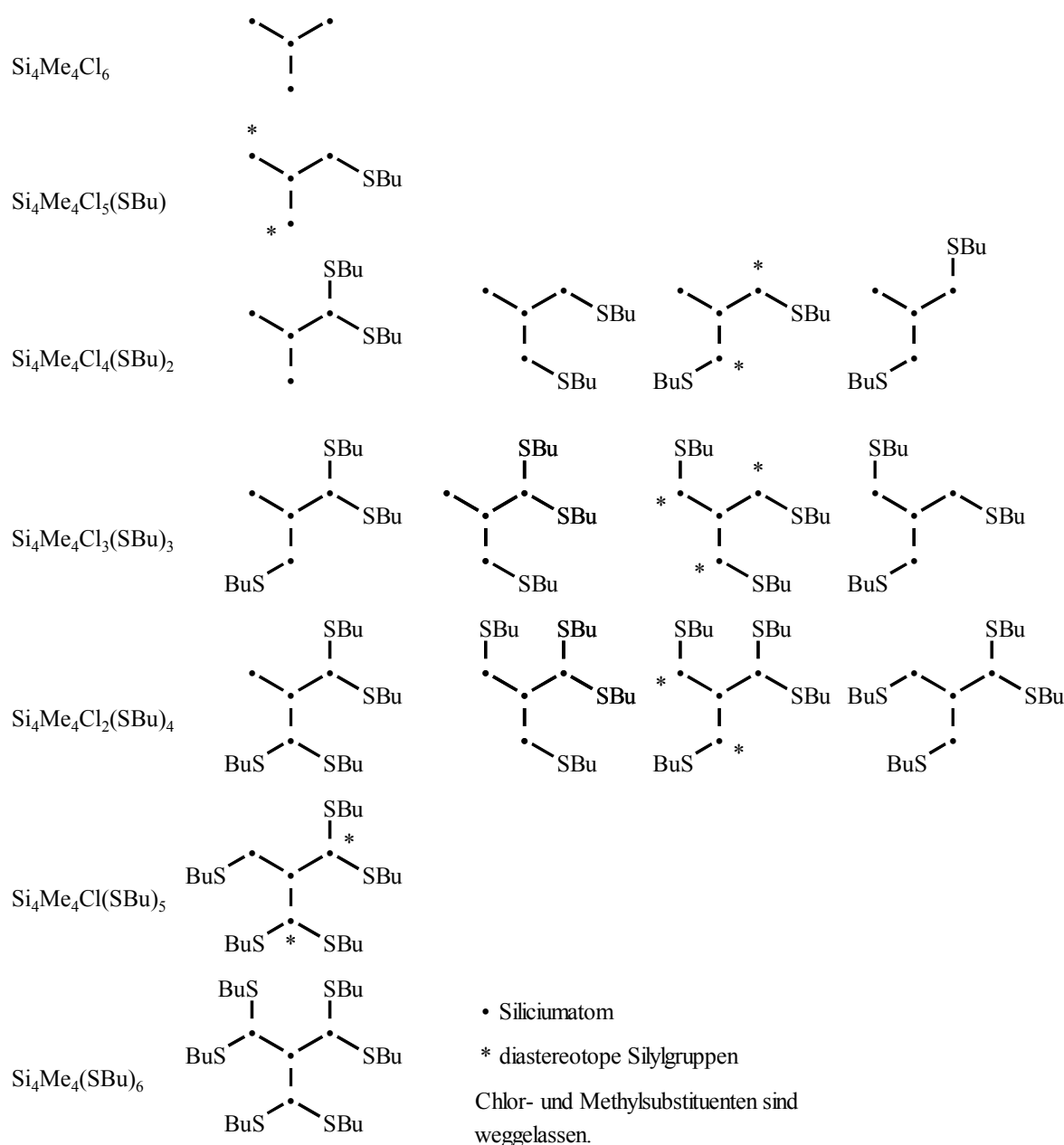


Abb. 7.3.4. Produktspektrum der Reaktion von  $\text{SiMe}(\text{SiCl}_2\text{Me})_3$  mit HSBu /  $\text{NEt}_3$  in Abhängigkeit vom eingesetzten Molverhältnis

Die Reaktion von  $\text{SiMe}(\text{SiCl}_2\text{Me})_3$  mit dem sterisch anspruchsvolleren *tert*-Butylthiol ( $\text{HS}^t\text{Bu}$ ) und  $\text{NEt}_3$  führte lediglich zum schrittweisen Ersatz eines Chlorsubstituenten in jeder  $\text{SiCl}_2\text{Me}$  Einheit, mit drei oder mehr Äquivalenten  $\text{HS}^t\text{Bu}$  /  $\text{NEt}_3$  erhält man ausschließlich  $\text{MeSi}(\text{SiClMeS}^t\text{Bu})_3$  (als Gemisch der beiden Diastereomere). Bei den Verbindungen  $\text{MeSi}(\text{SiClMeSR})_3$  ( $\text{R} = n\text{-Bu}, t\text{-Bu}$ ) ist eine eindeutige Zuordnung der  $^{29}\text{Si}$  NMR Signale der beiden Diastereomere leicht möglich, da eines der beiden  $\text{C}_3$ -symmetrisch ist und damit nur ein Signal für die drei terminalen Silylgruppen aufweist. Diese symmetrischen Isomere werden hier nur zu einem Anteil von 22 bzw. 23 % (bezogen auf den Gesamtgehalt an  $\text{MeSi}(\text{SiClMeSR})_3$ ,  $\text{R} = n\text{-Bu}, t\text{-Bu}$ ) gebildet, siehe Tabelle 7.3.7.



Schema 7.3.1.

Übersicht über alle Stereoisomere der Isotetrasilane  $\text{MeSi}(\text{SiX}_2\text{Me})_3$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{SBu}$

Tabelle 7.3.7.  $^{29}\text{Si}$  NMR chem. Versch. der Isotetrasilane  $\text{SiMe}(\text{SiX}_2\text{Me})_3$ ,  $X = \text{Cl}, \text{SBu}, \text{S}^t\text{Bu}$ 

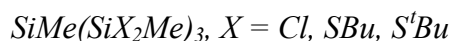
Verbindung	i. a.	$^1\text{SiMe}$	$\text{SiCl}_2\text{Me}$	$\text{SiClMeSBu}$	$\text{SiMe}(\text{SBu})_2$
$\text{SiMe}(\text{SiCl}_2\text{Me})_3$	–	$-63.52^{\text{a)}$	$30.79^{\text{b)}$	–	–
$\text{SiMe}(\text{SiCl}_2\text{Me})_2(\text{SiClMeSBu})$	–	$-64.78$	$32.13/32.09^{\#}$	$24.54$	–
$\text{SiMe}(\text{SiCl}_2\text{Me})_2(\text{SiMe}(\text{SBu})_2)$	–	$-65.41$	$33.40$	–	$12.04$
$\text{SiMe}(\text{SiCl}_2\text{Me})(\text{SiClMeSBu})_2$ A	65 %	$-66.15$	$33.44$	$25.78$	–
$\text{SiMe}(\text{SiCl}_2\text{Me})(\text{SiClMeSBu})_2$ B	35 %	$-66.04$	$33.36$	$25.71$	–
$\text{SiMe}(\text{SiCl}_2\text{Me})(\text{SiClMeSBu})(\text{SiMe}(\text{SBu})_2)$ A	53 %	$-66.75$	$34.67$	$26.93$	$12.98$
$\text{SiMe}(\text{SiCl}_2\text{Me})(\text{SiClMeSBu})(\text{SiMe}(\text{SBu})_2)$ B	47 %	$-66.86$	$34.64$	$26.87$	$12.96$
$\text{SiMe}(\text{SiClMeSBu})_3$ A	22 %	$-67.58$	–	$26.97$	–
$\text{SiMe}(\text{SiClMeSBu})_3$ B	78 %	$-67.51$	–	$27.05/27.01/26.98^{\#}$	–
$\text{SiMe}(\text{SiCl}_2\text{Me})(\text{SiMe}(\text{SBu})_2)_2$	–	$-67.26$	$35.82$	–	$13.82$
$\text{SiMe}(\text{SiClMeSBu})_2(\text{SiMe}(\text{SBu})_2)$ A	47 %	$-68.27$	–	$28.13$	$13.92$
$\text{SiMe}(\text{SiClMeSBu})_2(\text{SiMe}(\text{SBu})_2)$ B	29 %	$-68.16$	–	$28.19$	$13.90$
$\text{SiMe}(\text{SiClMeSBu})_2(\text{SiMe}(\text{SBu})_2)$ C	23 %	$-68.27$	–	$28.09$	$13.90$
$\text{SiMe}(\text{SiClMeSBu})(\text{SiMe}(\text{SBu})_2)_2$	–	$-68.73$	–	$29.22$	$14.75$
$\text{SiMe}(\text{SiMe}(\text{SBu})_2)_3$	–	$-69.00^{\text{c)}$	–	–	$15.51^{\text{d)}$
$\text{SiMe}(\text{SiCl}_2\text{Me})_2(\text{SiClMeS}^t\text{Bu})$	–	$-64.35$	$32.44/32.32^{\#}$	$18.68$	–
$\text{SiMe}(\text{SiCl}_2\text{Me})(\text{SiClMeS}^t\text{Bu})_2$ A	47 %	$-65.28$	$33.89$	$20.27$	–
$\text{SiMe}(\text{SiCl}_2\text{Me})(\text{SiClMeS}^t\text{Bu})_2$ B	28 %	$-64.88$	$33.65$	$20.44$	–
$\text{SiMe}(\text{SiCl}_2\text{Me})(\text{SiClMeS}^t\text{Bu})_2$ C	25 %	$-65.19$	$34.08$	$20.13$	–
$\text{SiMe}(\text{SiClMeS}^t\text{Bu})_3$ A	23 %	$-66.24$	–	$21.85$	–
$\text{SiMe}(\text{SiClMeS}^t\text{Bu})_3$ B	77 %	$-65.78$	–	$22.04/21.87/21.59^{\#}$	–

$^{\#}$ : diastereotope Silylgruppen; i.a.: Anteil des jeweiligen Isomers (A, B, C)

Für  $\text{SiMe}(\text{SiCl}_2\text{Me})(\text{SiClMeSBu})_2$  können nur zwei der drei theoretisch möglichen Isomere NMR-spektroskopisch unterschieden werden.

a)  $^1J_{\text{SiC}}$ : 40.1 Hz,  $^1J_{\text{SiSi}}$ : 86.4 Hz; b)  $^1J_{\text{SiC}}$ : 56.0 Hz;

c)  $^1J_{\text{SiC}}$ : 37.3 Hz,  $^1J_{\text{SiSi}}$ : 68.2 Hz; d)  $^1J_{\text{SiC}}$ : 47.8 Hz

Tabelle 7.3.8.  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR chemische Verschiebungen (ppm) der Isotetrasilane

Verbindung	$\delta_{\text{C}}$				$\delta_{\text{H}}$			
	$^t\text{SiMe}$	$\text{SiCl}_2$ Me	$\text{SiClMe}$ SBu	$\text{SiMe}$ (SBu) $_2$	$^t\text{SiMe}$	$\text{SiCl}_2$ Me	$\text{SiClMe}$ SBu	$\text{SiMe}$ (SBu) $_2$
$\text{SiMe}(\text{SiCl}_2\text{Me})_3$	-12.35	9.22	–	–	0.603	1.163	–	–
$\text{SiMe}(\text{SiCl}_2\text{Me})_2(\text{SiClMeSBu})$	-11.84	9.44	5.57	–	0.579	1.157	1.054	–
$\text{SiMe}(\text{SiCl}_2\text{Me})_2(\text{SiMe}(\text{SBu})_2)$	-11.12	9.67	–	1.92	0.551		–	0.894
$\text{SiMe}(\text{SiCl}_2\text{Me})(\text{SiClMeSBu})_2$	-11.32	9.67	5.77	–	0.558	1.151		–
$\text{SiMe}(\text{SiCl}_2\text{Me})(\text{SiClMeSBu})(\text{SiMe}(\text{SBu})_2)$	A: -10.61 B: -10.67	9.91 9.89	5.94	2.07	0.533	1.145		0.879
$\text{SiMe}(\text{SiClMeSBu})_3$	-10.79	–	5.94	–	0.526	–	1.030	–
$\text{SiMe}(\text{SiCl}_2\text{Me})(\text{SiMe}(\text{SBu})_2)_2$	-9.93	10.14	–	2.18			–	
$\text{SiMe}(\text{SiClMeSBu})_2(\text{SiMe}(\text{SBu})_2)$	A: -10.10 B: -10.07 C: -10.17	–	6.12	2.23	0.509	–		
$\text{SiMe}(\text{SiClMeSBu})(\text{SiMe}(\text{SBu})_2)_2$	-9.41	–	6.25	2.35	0.491	–	1.047	0.870
$\text{SiMe}(\text{SiMe}(\text{SBu})_2)_3$	-8.75	–	–	2.40	0.468	–	–	0.878
$\text{SiMe}(\text{SiCl}_2\text{Me})_2(\text{SiClMeS}^t\text{Bu})$	-11.92	9.60	7.99	–	0.547	1.157	1.206	1.558
$\text{SiMe}(\text{SiCl}_2\text{Me})(\text{SiClMeS}^t\text{Bu})_2$	A: -11.44 B: -11.52 C: -11.40	9.97	8.31	–	0.495	1.152	1.207	1.550
$\text{SiMe}(\text{SiClMeS}^t\text{Bu})_3$	-11.04	–	9.07	–	0.444	1.208	1.542	–

*SBu* in *SiClMeSBu*:  $\delta_{\text{C}}$ : 27.73, 34.40, 21.77, 13.57;  $\delta_{\text{H}}$ : 2.74, 1.64, 1.43, 0.92

*SBu* in *SiMe(SBu) $_2$* :  $\delta_{\text{C}}$ : 27.82, 34.50, 21.90, 13.63;  $\delta_{\text{H}}$ : 2.68, 1.64, 1.43, 0.92

*S<sup>t</sup>Bu* in *SiClMeS<sup>t</sup>Bu*:  $\delta_{\text{C}}$ : 51 – 52 (*S–C*), 35.0 (*CH<sub>3</sub>*);  $\delta_{\text{H}}$ : 1.55

Auch die Reaktion mit BuSeLi wurde auf einige Methylchlortri- und -isotetrasilane angewendet. Die NMR Daten der auf diese Weise dargestellten selenobutylsubstituierten Oligosilane sind in Tabelle 7.3.9. aufgelistet.

Tabelle 7.3.9.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  und  $^{77}\text{Se}$  NMR Daten (Hz, ppm) selenobutylsubstituierter Tri und Isotetrasilane ( $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR Daten der Selenobutylsubstituenten siehe in [704])

Verbindung	$\delta_{\text{Si}}$	$^1\text{J}_{\text{SiSi}}$	$^1\text{J}_{\text{SiC}}$	$\delta_{\text{Se}}$	$\text{J}_{\text{SiSe}}$	$\delta_{\text{C}}$ (SiMe)	$\delta_{\text{H}}$ (SiMe)
$\text{Si}^{\text{A}}\text{ClMe}_2\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_2\text{--Si}^{\text{C}}\text{Me}_2\text{SeBu}$	A: 26.3 B: -43.2 C: -3.8		53.0		$^2\text{J}$ : 15.1 $^1\text{J}$ : 121.5	3.2 -6.8 -0.1	0.54 0.26 0.52
$(\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}_2\text{SeBu})_2\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_2$	A: -2.9 B: -43.2			-119	$^2\text{J}$ : 14.6 $^1\text{J}$ : 122.0	0.1 -5.9	0.51 0.25
$(\text{Si}^{\text{A}}\text{ClMe}_2)_2\text{Si}^{\text{B}}\text{MeSeBu}$	A: 22.5 B: -35.6	81.6	48.6 39.4	-176	$^2\text{J}$ : 11.7 $^1\text{J}$ : 129.3	1.85/2.22 <sup>a)</sup> -2.25	0.63 0.66
$(\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}_2\text{SeBu})_2\text{Si}^{\text{B}}\text{MeSeBu}$	A: -4.5 B: -32.7	70.5	44.7	-111 -158	$^1\text{J}$ : 125.4 $^2\text{J}$ : 9.7 $^1\text{J}$ : 128.3 $^2\text{J}$ : 15.5	0.51/0.69 <sup>a)</sup> -4.5	0.58 0.61
$(\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}_3)_2\text{Si}^{\text{B}}\text{Cl}(\text{SeBu})$	A: -11.4 B: 11.2			-80	$^1\text{J}$ : 163.3	-0.1 -	0.25 -
$(\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}_3)_2\text{Si}^{\text{B}}(\text{SeBu})_2$	A: -11.4 B: -18.8	64.2	44.7	-145	$^1\text{J}$ : 152.1	-0.1 -	0.25 -
$\text{MeSi}^{\text{A}}(\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_3)_2(\text{Si}^{\text{C}}\text{Me}_2\text{SeBu})$	A: -84.1 B: -12.2 C: -0.1			-99	$^2\text{J}$ : 15.1 $^1\text{J}$ : 125.4	-12.7 0.4 1.7	0.18 0.52
$\text{MeSi}^{\text{A}}(\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_3)(\text{Si}^{\text{C}}\text{Me}_2\text{SeBu})_2$	A: -80.5 B: -11.9 C: -0.7			-100	$^2\text{J}$ : 16.5 $^1\text{J}$ : 125.4	-11.7 0.4 1.75/1.80 <sup>a)</sup>	0.23 0.56
$\text{MeSi}^{\text{A}}(\text{Si}^{\text{B}}\text{ClMe}_2)_2(\text{Si}^{\text{C}}\text{Me}_2\text{SeBu})$	A: -76.6 B: 28.1 C: -3.1			-104	$^2\text{J}$ : 18.0 $^3\text{J}$ : 15.0 $^1\text{J}$ : 124.4	-12.5 4.9 1.3	0.34 0.64 0.62
$\text{MeSi}^{\text{A}}(\text{Si}^{\text{B}}\text{ClMe}_2)(\text{Si}^{\text{C}}\text{Me}_2\text{SeBu})_2$	A: -77.0 B: 29.1 C: -2.1			-102	$^2\text{J}$ : 17.0 $^3\text{J}$ : 17.0 $^1\text{J}$ : 124.4	-11.6 5.2 1.54/1.60 <sup>a)</sup>	0.32 0.64 0.62
$\text{MeSi}^{\text{A}}(\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_2\text{SeBu})_3$	A: -77.3 B: -1.1			-100	$^2\text{J}$ : 17.0 $^1\text{J}$ : 125.4	-10.8 1.9	0.30 0.61
$\text{MeSi}^{\text{A}}(\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}(\text{SeBu})_2)_3$	A: -66.1 B: 3.8		45.7	-87	$^2\text{J}$ : 12.6 $^1\text{J}$ : 154.5	-7.4 3.3	0.46 1.01

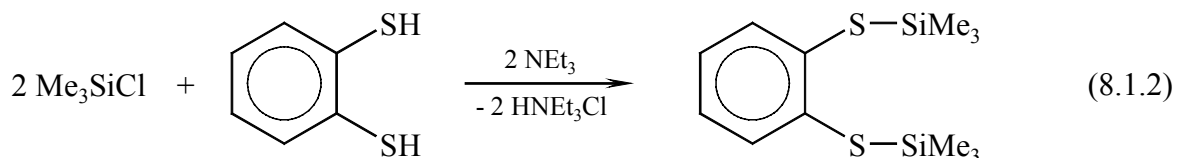
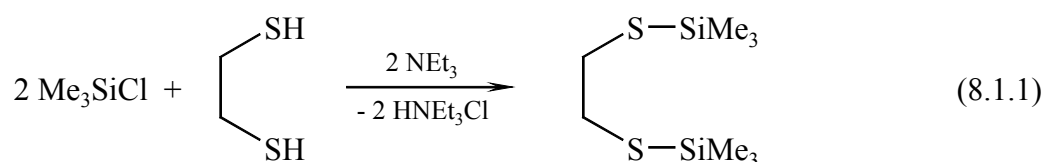
a) diastereotope Methylgruppen

## 8. 1,2-Dithiolat-Derivate des Siliciums

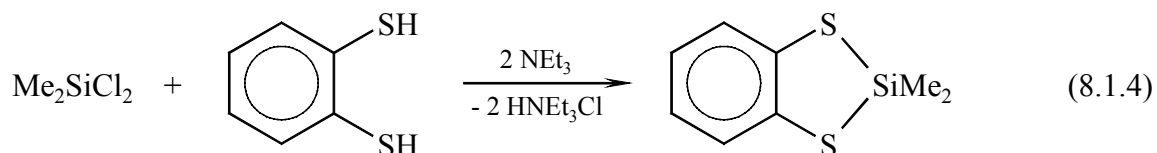
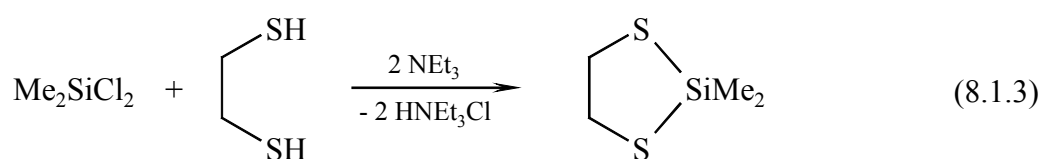
Im Gegensatz zu Reaktionen von Methylchlorsilanen mit einfachen Mercaptanen ist im Falle der Reaktion mit 1,2-Dithiolen (Ethan-1,2-dithiol, Benzen-1,2-dithiol) auch die Bildung cyclischer Verbindungen möglich, wobei eine außerordentlich hohe Neigung zum Ringschluss besteht, so dass in diesen Fällen meist keine acyclischen Nebenprodukte beobachtet werden.

### 8.1. 1,2-Dithiolat-Derivate von Monosilanen [707]

Während die Reaktionen von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  mit Ethan-1,2-dithiol bzw. Benzen-1,2-dithiol lediglich zu den acyclischen *Bis*(trimethylsilyl)-Derivaten der 1,2-Dithiole führen:



bilden sich bei den Reaktionen von  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  mit den beiden Dithiolen cyclische Verbindungen mit einem  $\text{SiS}_2\text{C}_2$ -Fünfring:



Das 2,2-Dimethyl-1,3-dithia-2-silaindan ist ein niedrigschmelzender Feststoff (F. 55 °C). Trotz seiner sehr guten Löslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln konnten Einkristalle erhalten werden, die sich für eine Kristallstrukturanalyse eignen. Das Ergebnis ist in Abb. 8.1.1. wiedergegeben. Der  $\text{C}_2\text{S}_2\text{Si}$  Ring ist hier nicht planar, der Winkel zwischen den Ebenen der Atome C1, C6, S1, S2 und S1, S2, Si1 beträgt 20.0(1)°.



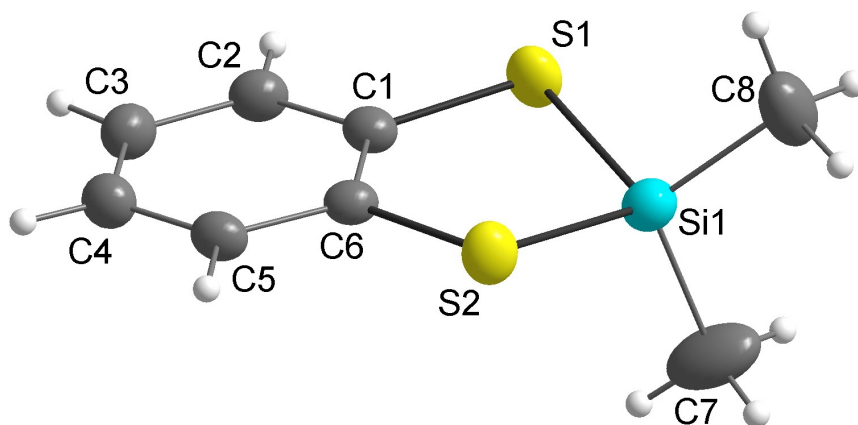
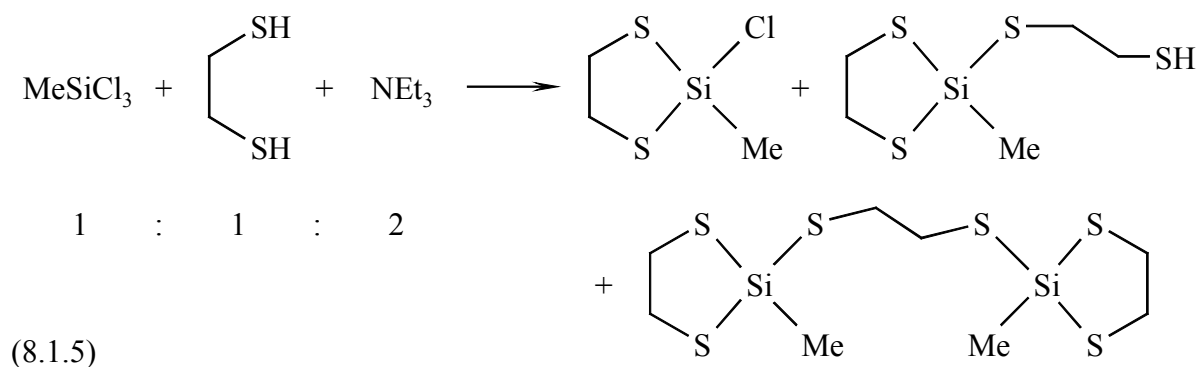


Abb. 8.1.1. Molekülstruktur von 2,2-Dimethyl-1,3-dithia-2-silaindan,  $C_8H_4(S)_2SiMe_2$  (**1**)

$Si1-S1$ : 2.1541(7) Å,  $Si1-S2$ : 2.1529(6) Å,  $Si1-C7$ : 1.836(2) Å,  $Si1-C8$ : 1.853(2) Å,  
 $S1-C1$ : 1.776(2) Å,  $S2-C6$ : 1.773(2) Å,  $S1-Si1-S2$ : 98.18(2)°,  
 $C1-S1-Si1$ : 97.44(5)°,  $C6-S2-Si1$ : 97.58(5)°

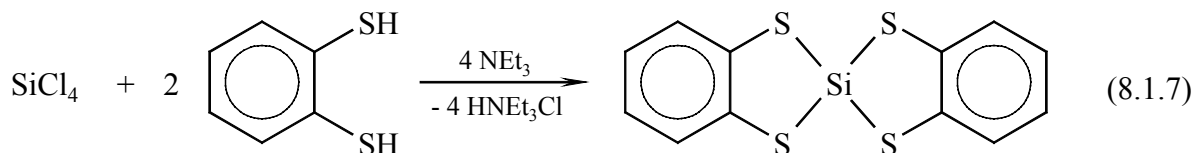
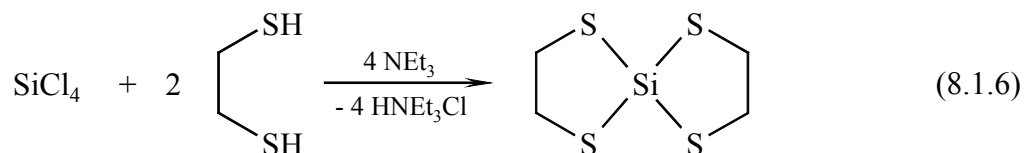
(Weitere Daten zur Strukturbestimmung: siehe 12.7.)

Etwas komplexer ist die Reaktion von  $MeSiCl_3$  mit Ethan-1,2-dithiol. Ausgehend von einem Molverhältnis  $MeSiCl_3 : HSCH_2CH_2SH : NEt_3 = 1 : 1 : 2$  erhält man drei Produkte:



Die Verbindung mit einem verbliebenen Chlorsubstituenten tritt nicht mehr auf, wenn das eingesetzte Molverhältnis auf  $1 : \frac{3}{2} : 3$  verändert wird.

Schließlich bilden sich bei der Reaktion von  $SiCl_4$  mit Ethan- oder Benzen-1,2-dithiol Spiroverbindungen:





Während die  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebungen der beiden acyclischen Dithiolate mit  $\text{SiMe}_3$  Einheiten nur wenig vom Wert des Thiobutylderivats ( $\text{Me}_3\text{SiSBu}$ ,  $\delta_{\text{Si}}$ : 14.7 ppm, siehe Tab. 7.1.1.) abweichen, findet man für alle cyclischen Derivate eine deutliche Tieffeldverschiebung im Vergleich zu  $\text{Me}_{4-x}\text{Si}(\text{SBu})_x$  bzw. auch  $\text{MeSiCl}(\text{SBu})_2$ , siehe auch Abb. 8.1.2.

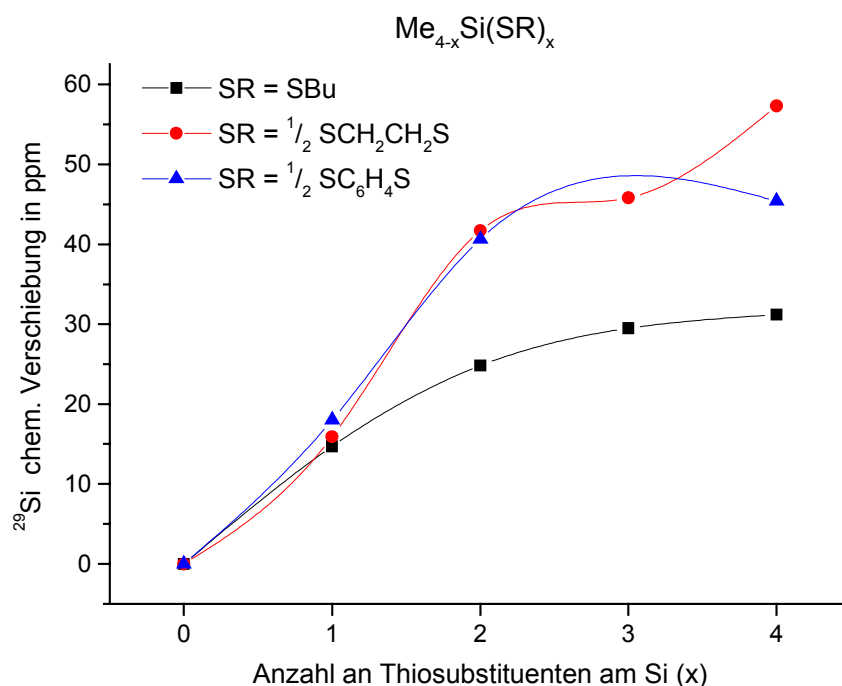


Abb. 8.1.2. Vergleich der  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebungen acyclischer thiobutyl-substituierter Silane mit 1,2-Dithiol-Derivaten des Siliciums

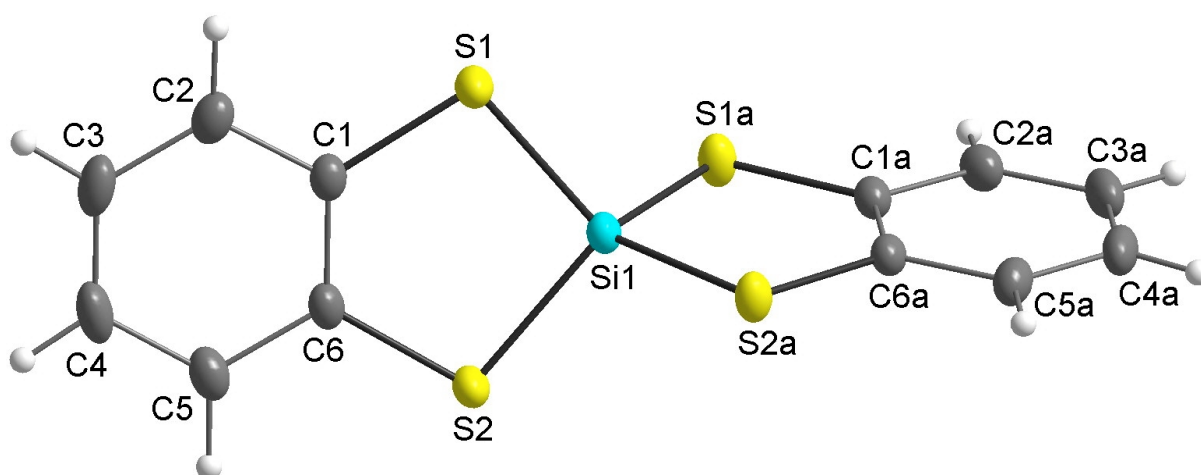


Abb. 8.1.3. Molekülstruktur von Spiro-bis(phenylendithia)silan,  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{S})_2]_2\text{Si}$  (2)

$$\begin{aligned} \text{Si1-S1: } & 2.1299(6) \text{ \AA}, \text{ Si1-S2: } 2.1381(6) \text{ \AA}, \\ \text{S1-C1: } & 1.778(2) \text{ \AA}, \text{ S2-C6: } 1.779(2) \text{ \AA}, \text{ S1-Si1-S2: } 100.08(2)^\circ, \\ \text{C1-S1-Si1: } & 98.46(6)^\circ, \text{ C6-S2-Si1: } 98.40(6)^\circ, \text{ Spirowinkel am Si: } 83.39^\circ \end{aligned}$$

Die Verbindung kristallisiert in  $\text{C2/c}$  und ist isotyp zu den Germaniumverbindungen



Während die  $\delta_{\text{Si}}$  aller anderen Ethandithiolat- und Benzendithiolatderivate des Siliciums relativ ähnlich sind, findet man einen deutlicheren Unterschied für die beiden Spiroverbindungen  $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{S})_2]_2\text{Si}$  und  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{S})_2]_2\text{Si}$ . Die Ursache dafür ist möglicherweise im unterschiedlichen Spirowinkel der beiden Verbindungen zu suchen. Während die Struktur von  $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{S})_2]_2\text{Si}$  bekannt war (Abb. 2.3.2.), konnte nun auch jene des Benzen-1,2-dithiolates  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{S})_2]_2\text{Si}$  bestimmt werden, Abb. 8.1.2.

Wie bei den analogen Germaniumverbindungen (Abb. 2.3.3.) findet man auch hier einen etwas "abgeplatteten"  $\text{SiS}_4$ -Tetraeder mit einem Spirowinkel von nur  $83.4^\circ$  (Tetraeder:  $90^\circ$ ). Diese Verzerrung ist aber wesentlich kleiner als beim Ethan-1,2-dithiolat-Derivat  $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{S})_2]_2\text{Si}$  mit einem Spirowinkel von  $74.4^\circ$  (Abb. 2.3.2.).

DFT-Berechnungen der beiden Spirosilane zeigten, dass im Falle des Ethan-1,2-dithiolat-Derivates eine Geometrie mit einem Spirowinkel von  $77.2^\circ$  das Minimum der Energiehyperfläche darstellt, was in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse ist, siehe auch Abb. 8.1.4. Wird dieser Winkel auf  $90^\circ$  fixiert, resultiert eine Geometrie, die energetisch um  $6.5 \text{ kJ/mol}$  höher liegt. Dagegen zeigte die optimierte Struktur des Benzen-1,2-dithiolat-Derivates einen Spirowinkel von  $90^\circ$ . Wird dieser Winkel auf den in der Struktur gefundenen Wert von  $83.4^\circ$  fixiert, steigt die Gesamtenergie des Moleküls um  $0.8 \text{ kJ/mol}$ , siehe auch Tabelle 8.1.2.

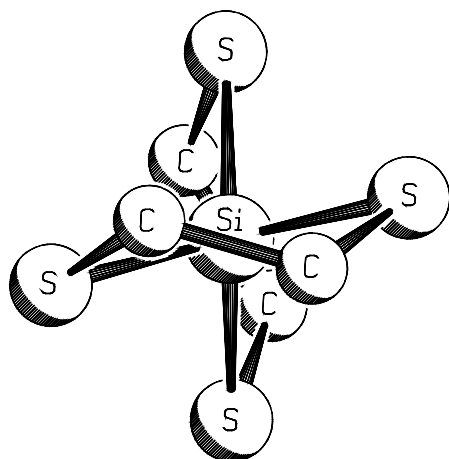


Abb. 8.1.4.

*Berechnete Struktur von spiro- $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{S})_2]_2\text{Si}$*

*(B3LYP/6-31G\*)*

*mit einem abgeflachten  $\text{SiS}_4$  Tetraeder*

*(Spirowinkel:  $77.2^\circ$ )*

*(Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.)*

Für  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{S})_2]_2\text{Si}$  konnten aus  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR Spektren bei relativ niedriger Rotationsfrequenz auch die Hauptachsenwerte der chemischen Verschiebung  $\delta_{11}$ ,  $\delta_{22}$  und  $\delta_{33}$  bestimmt werden. Trotz der ersten Koordinationssphäre aus vier Schwefelatomen ergibt sich – vermutlich aufgrund der verzerrt tetraedrischen Geometrie um das Siliciumatom – eine relativ große Spanne  $\delta_{11} - \delta_{33}$  von etwa  $82 \text{ ppm}$ , siehe dazu auch Abschnitt 11.7.

Tabelle 8.1.2. Ergebnisse der DFT Berechnungen (B3LYP/6-31G\*) der Spirosilane

[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(S)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Si und [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(S)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Si sowie von C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(S)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>

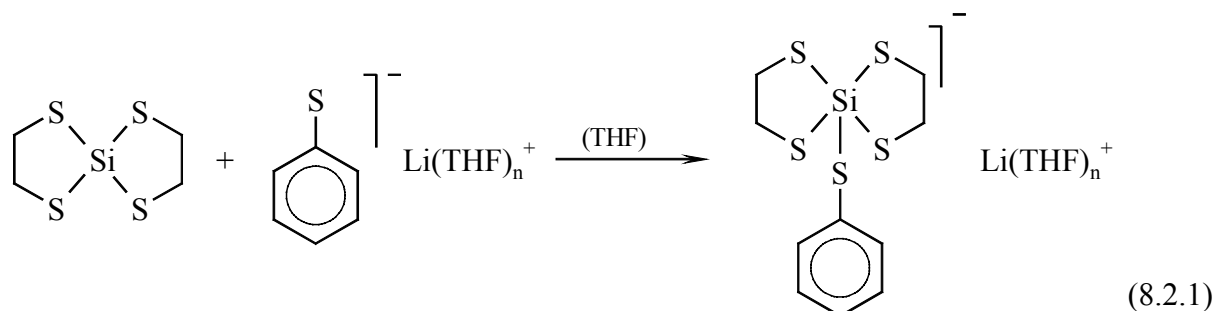
Verbindung	Bindungs- längen (Å)	Bindungs- winkel (°)	Spiro- winkel (°)	∠ C <sub>2</sub> S <sub>2</sub> / SiS <sub>2</sub> (°) <sup>a)</sup>	Gesamt- energie (H)	Gesamtenergie mit Nullpunkts- korrektur (H)
[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (S) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Si volloptimiert	Si-S: 2.157 S-C: 1.852 C-C: 1.525	SSiS: 100.5 CSSi: 96.2 CCS: 111.3	77.2	–	–2039.62241	–2039.49984
[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (S) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Si mit fixiertem Spirowinkel	Si-S: 2.161 S-C: 1.853 C-C: 1.525	SSiS: 100.6 CSSi: 96.2 CCS: 111.6	90.0	–	–2039.61975	–2039.49736
[C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (S) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Si volloptimiert	Si-S: 2.153 S-C: 1.788	SSiS: 99.5 CSSi: 98.5	90.0	0	–2344.47273	–2344.30433
[C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (S) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Si mit fixiertem Spirowinkel <sup>b)</sup>	Si-S: 2.153 S-C: 1.789	SSiS: 99.6 CSSi: 98.5	83.4	0	–2344.47244	–2344.30401
[C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (S) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub>	Si-S: 2.171 S-C: 1.793 Si-C: 1.882	SSiS: 98.9 CSSi: 97.6 CSiC: 110.5	90.0	15.3	–1396.83449	–1396.67580

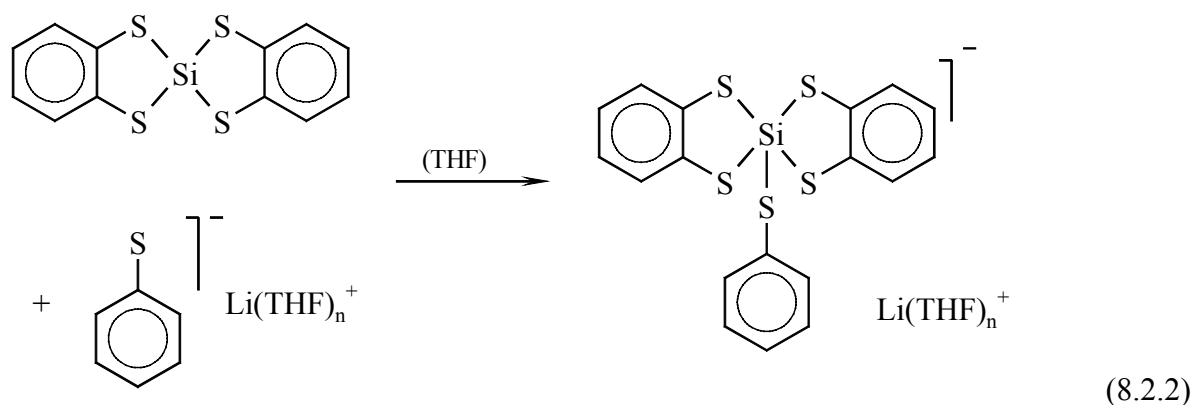
a) Winkel zwischen den Ebenen C<sub>2</sub>S<sub>2</sub> und SiS<sub>2</sub> (nur für Benzendithiolate)

b) trotz des fixierten Spirowinkels ergeben sich 0 imaginäre Schwingungsfrequenzen, was den geringen Energieunterschied zur volloptimierten Struktur unterstreicht.

## 8.2. Hypervalente Silicate mit einer SiS<sub>5</sub>-Koordination [708]

Die Geometrie der Spiroverbindungen [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(S)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Si bzw. [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(S)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Si mit einem "abgeplatteten" SiS<sub>4</sub>-Tetraeder lassen vermuten, dass es möglich sein sollte, einen fünften Liganden an das Siliciumatom zu koordinieren. Nach Reaktion der beiden Spiroverbindungen mit einer Lösung von PhSLi (dargestellt durch Lithiierung von Thiophenol mit BuLi in THF) konnte NMR-spektroskopisch die Bildung von Thiosilicaten mit einer SiS<sub>5</sub>-Koordination nachgewiesen werden:





In beiden Fällen verschwindet das  $^{29}\text{Si}$  NMR Signal der Spiroverbindung bei Zugabe eines Äquivalents PhSLi völlig und ein neues Signal bei deutlich höherem Feld erscheint. Sowohl aus dem Verschiebungsbereich der  $^{29}\text{Si}$  NMR Signale als auch aus der Integration der  $^{13}\text{C}$  NMR-Signale folgt, dass es sich um Spezies mit fünffach koordiniertem Silicium, das heißt 1:1 Addukte handeln muss, siehe auch Tabelle 8.2.1.

Auch die  $^{13}\text{C}$  und  $^1\text{H}$  NMR Signale der Spiroverbindungen werden durch die Koordination des Thiophenolatliganden signifikant verschoben.

Tabelle 8.2.1.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{29}\text{Si}$  NMR chem. Verschiebungen der Thiosilicate mit  $\text{SiS}_5$ -Koordination und Vergleich mit den eingesetzten Spirosilanen bzw. PhSLi ( $\Delta\delta$ )

Verbindung	$\delta_{\text{Si}} / \Delta\delta$	$\delta_{\text{C}} / \Delta\delta$	$\delta_{\text{H}} / \Delta\delta$
	-85.9 / -143.2	CH <sub>2</sub> : 36.9 / -0.7 Ph: i: 144.6 / -2.5 o: 132.6 / -0.2 m: 127.3 / -0.2 p: 121.7 / +0.8	CH <sub>2</sub> : 2.86 / -0.32 Ph: o: 7.25 / -0.06 m: 6.84 / -0.01 p: 6.72 / +0.02
	-63.0 / -108.4	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> : i: 142.2 / +7.4 124.8 / -2.2 122.2 / -3.9 Ph: i: 140.0 / -7.1 o: 135.3 / +2.5 m: 126.9 / -0.6 p: 125.2 / +4.3	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> : 7.10 / +0.02 7.42 / +0.06 Ph: o: 7.25 / -0.06 m: 6.97 / +0.12 p: 6.77 / +0.07

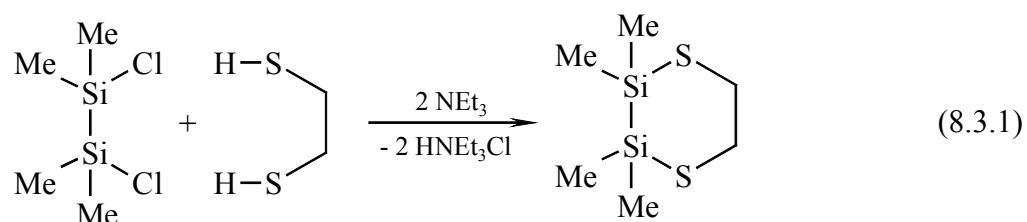
Zum Vergleich PhSLi in THF:  $\delta_{\text{C}}$  i: 147.1, o: 132.8, m: 127.5, p: 120.9;  
 $\delta_{\text{H}}$  o: 7.31, m: 6.85, p: 6.70 ppm

Auf der anderen Seite beobachtet man auch Veränderungen der chemischen Verschiebungen des Thiophenolatliganden durch die Koordination an den beiden Spirosilanen, wobei die Effekte bei der Koordination am Benzendithiol-Derivat deutlich größer sind, was auf eine zusätzliche Beeinflussung der chemischen Verschiebungen des Thiophenolatliganden durch den Ringstrom in den beiden Benzenringen der Spiroverbindung schließen lässt.

Leider gelang es bisher nicht, kristalline Produkte aus diesen Lösungen zu isolieren, zum Teil kristallisierten aus den Lösungen wieder die eingesetzten Spiroverbindungen aus.

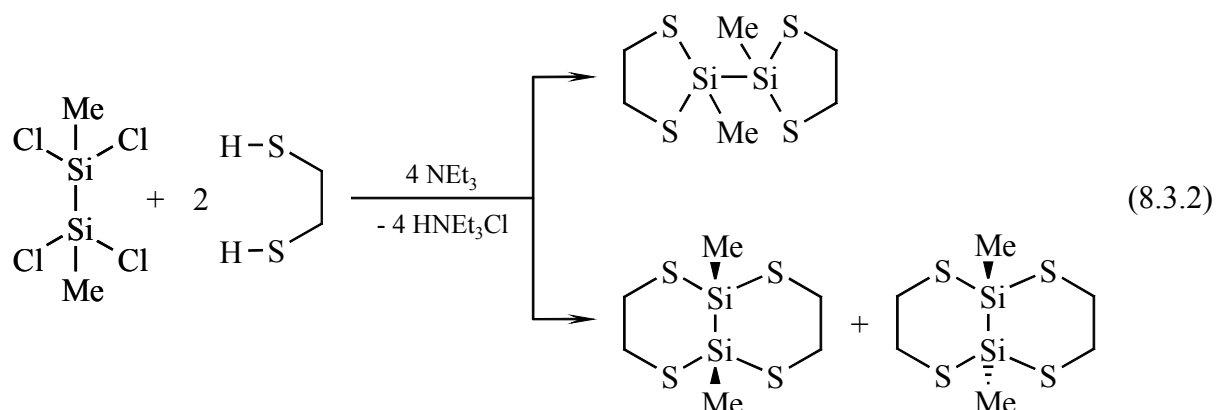
### 8.3. 1,2-Dithiolat-Derivate von Disilanen [707]

Die Reaktion von 1,2-Dichlortetramethyldisilan mit Ethan-1,2-dithiol führt in Gegenwart von Triethylamin zur Bildung eines Sechsrings  $\text{Si}_2\text{S}_2\text{C}_2$  (NMR-Daten: Tabelle 8.3.1.):



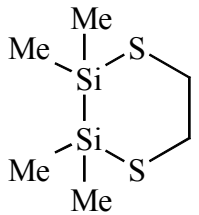
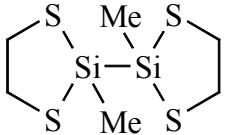
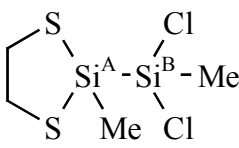
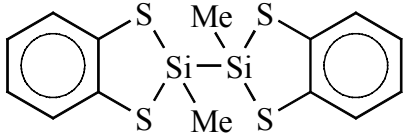
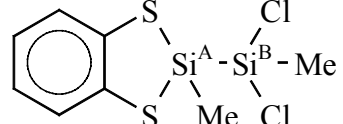
Dagegen liefert die analoge Reaktion mit Benzen-1,2-dithiol kein einheitliches Produkt. Die NMR-Spektren des Reaktionsproduktes deuten eher auf die Bildung acyclischer Oligomerer hin. Bemerkenswert ist, dass die Bildung des Sechsringes entsprechend Gl. 8.3.1. mit einer signifikanten Hochfeldverschiebung des  $^{29}\text{Si}$  NMR Signals im Vergleich zur acyclischen thiobutylsubstituierten Verbindung  $\text{BuS-SiMe}_2\text{-SiMe}_2\text{-SBu}$  (Tabelle 7.3.1.,  $\delta_{\text{Si}}$ :  $-1.6$  ppm) verbunden ist. Auch die  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR Verschiebungen der Ethyleneinheit des Sechsringes unterscheiden sich deutlich von den Werten in fünfgliedrigen Cyclen (vgl. Tabellen 8.1.1. und 8.3.1.).

Die Reaktion von Tetrachlor-1,2-dimethyldisilan mit Ethan-1,2-dithiol könnte zur Bildung von Produkten mit Fünfringen oder Sechsringen führen:



Es wird in den NMR-Spektren die Bildung nur eines Produktes beobachtet, das zwar kristallin anfällt, von den gebildeten Kristallen ließ sich aber keine Kristallstrukturanalyse durchführen. Aus den NMR-Daten, siehe Tabelle 8.3.1. folgt aber eindeutig, dass es sich um das Isomer mit fünfgliedrigen Ringen handeln muss. So ist die  $^{29}\text{Si}$  NMR chemische Verschiebung gegenüber der acyclischen thiobutylsubstituierten Verbindung  $(\text{BuS})_2\text{SiMe}-\text{SiMe}(\text{SBU})_2$  (Tabelle 7.3.1.,  $\delta_{\text{Si}}$ : 9.1 ppm) um 14.7 ppm ins Tieffeld verschoben, und auch die  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR Daten der Ethyleneinheiten entsprechen denen von Monosilanderivaten mit fünfgliedrigen Ringen.

Tabelle 8.3.1. NMR Daten (ppm, Hz) der Ethan- und Benzen-1,2-dithiol Derivate von Methylchlordisilanen

Verbindung	$\delta_{\text{Si}}$	$^1J_{\text{SiC}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$
	-9.1	45.6	CH <sub>2</sub> : 30.1 CH <sub>3</sub> : -1.8	2.92 0.44
	23.8	46.5	CH <sub>2</sub> : 37.5 CH <sub>3</sub> : 2.4	3.13 0.74
	A: 23.2 B: 22.3	49.7 54.6	CH <sub>2</sub> : 37.4 CH <sub>3</sub> A: 1.1 B: 5.9	3.15 0.81 0.92
	20.8	47.6	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> : 137.1 (i) 125.5, 128.1 CH <sub>3</sub> : 2.6	6.97, 7.34 0.87
	A: 21.2 B: 20.1		CH <sub>3</sub> A: 1.0 B: 5.8	0.89 0.97

Um dies weiter zu untermauern, wurden DFT Berechnungen der drei möglichen isomeren Produkte (*bis*-Cyclopentyl-Struktur, *cis*- und *trans*-Dekalin-Struktur) durchgeführt, die Abbildung 8.3.1. zeigt die berechneten Geometrien. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 8.3.2. zusammengefasst und die relativen Energien der drei Isomere in Schema 8.3.1. illustriert. Es zeigt sich, dass das Isomer mit der *bis*-Cyclopentyl-Struktur mit Abstand das



energetisch günstigste Isomer darstellt, was in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen ist.

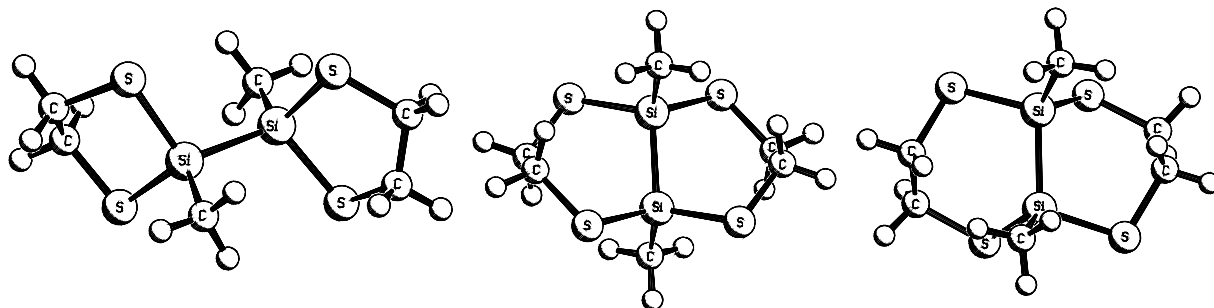
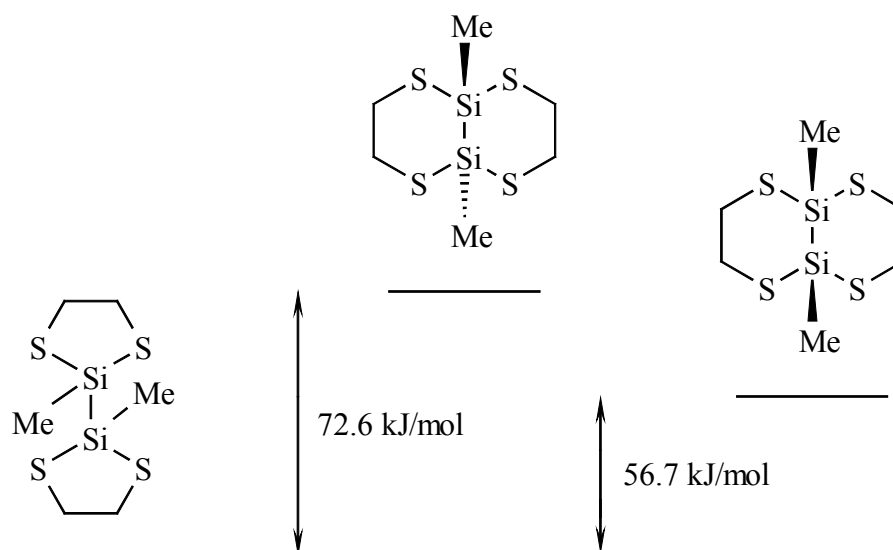


Abb. 8.3.1. Berechnete Geometrien der drei Isomere von  $\text{Me}_2\text{Si}_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2$   
(B3LYP/6-31G\*)

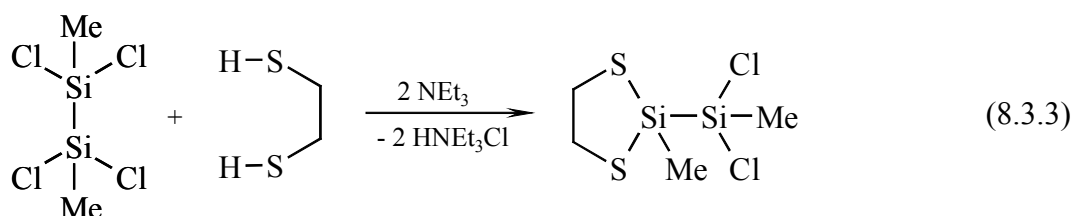
Tabelle 8.3.2. Ergebnisse der DFT Berechnungen (B3LYP/6-31G\*) der drei Isomere von  
 $\text{Me}_2\text{Si}_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2$

Isomer	Bindungslängen (Å)	Bindungswinkel (°)	Gesamtenergie (H)	Gesamtenergie mit Nullpunkts- korrektur (H)
	Si-Si: 2.363 Si-S: 2.177	S-Si-S: 99.7 C-S-Si: 96.2	-2408.97290	-2408.77482
	Si-Si: 2.319 Si-S: 2.177	S-Si-S: 113.0 C-S-Si: 102.0	-2408.94512	-2408.74697
	Si-Si: 2.348 Si-S: 2.169 / 2.175	S-Si-S: 105.0 C-S-Si: 102.1 / 105.8	-2408.95120	-2408.75302



Schema 8.3.1. *Relative Energien der drei Isomere von  $\text{Me}_2\text{Si}_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2$   
(Ergebnisse der DFT-Berechnungen, B3LYP/6-31G\*)*

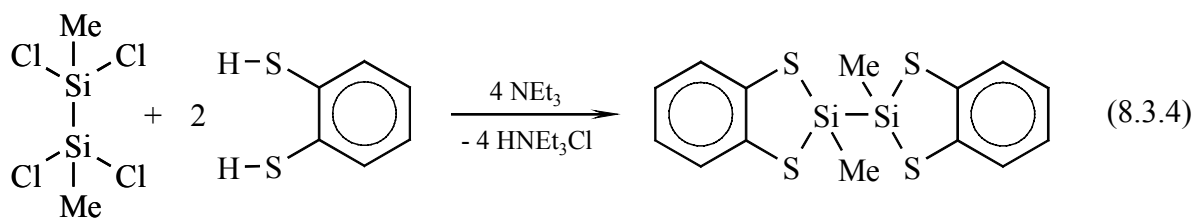
Bei der Reaktion von  $\text{SiCl}_2\text{Me-SiCl}_2\text{Me}$  mit Ethan-1,2-dithiol und  $\text{NEt}_3$  im Molverhältnis 1 : 1 : 2 entsteht nur ein partiell substituiertes Produkt mit einem Anteil von 56 % neben dem Ausgangsdisilan und der vollständig substituierten Verbindung (NMR-Daten: Tabelle 8.3.1.):



Der Versuch einer Abtrennung des partiell substituierten Produktes durch Destillation im Vakuum führte unter Äquilibration wieder zu einem Gemisch aus allen drei Verbindungen.

Dieser scharfe Kontrast zum relativ komplexen Produktgemisch bei der Reaktion von  $\text{SiCl}_2\text{Me-SiCl}_2\text{Me}$  mit weniger als vier Äquivalenten  $\text{BuSH}$  und  $\text{NEt}_3$ , siehe Abb. 7.3.1., zeigt einmal mehr die große Tendenz zur Bildung cyclischer Produkte.

Als recht ähnlich erwiesen sich die Ergebnisse der Reaktion von  $\text{SiCl}_2\text{Me-SiCl}_2\text{Me}$  mit Benzen-1,2-dithiol und Triethylamin. Auch hier entsteht nur ein Produkt bei der Reaktion im Molverhältnis 1 : 2 : 4:



Die Struktur dieser Verbindung konnte durch eine Kristallstrukturanalyse zweifelsfrei aufgeklärt werden. Danach handelt es sich ebenfalls um das Isomer mit einer *bis*-Cyclopentyl-Struktur, siehe auch Abb. 8.3.2. Die Kristallstruktur enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, beide mit einem kristallographischen Inversionszentrum in der Mitte der Si–Si Bindung. Die Geometrien der beiden Moleküle sind sehr ähnlich, so dass nur Molekül A hier wiedergegeben ist.

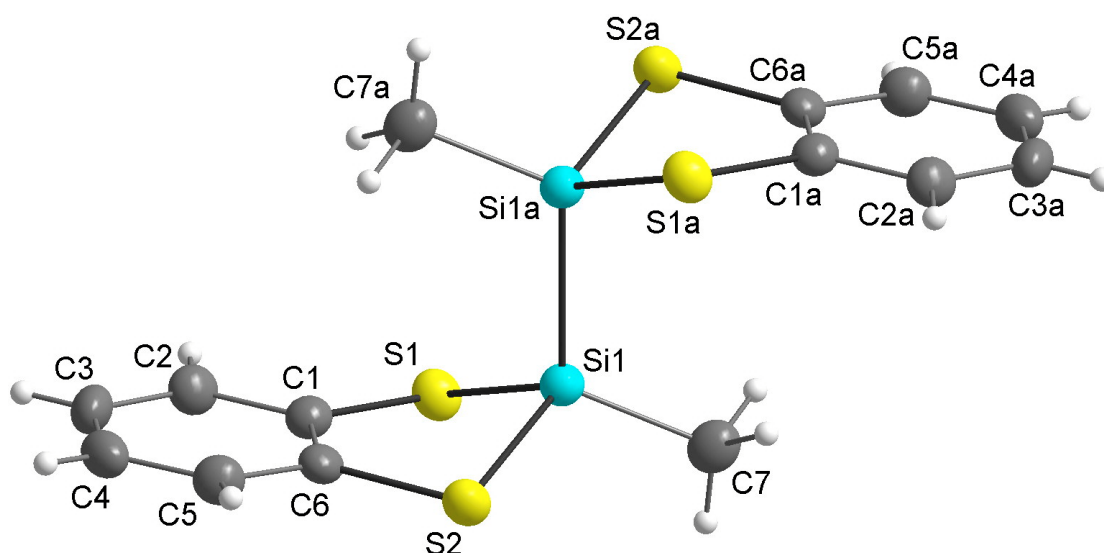


Abb. 8.3.2.

Molekülstruktur von *bis*(2-Methyl-1,3-dithia-2-silaindan-2-yl),  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{S})_2\text{SiMe}]_2$  (**3**), Molek. A

Molekül A: Si1-S1: 2.151(2) Å, Si1-S2: 2.150(2) Å, Si1-C7: 1.852(5) Å, Si1-Si1a: 2.336(3),  
S1-C1: 1.783(5) Å, S2-C6: 1.781(5) Å, S1-Si1-S2: 97.94(7)°, Si1-S1-C1: 93.4(2)°,  
Si1-S2-C6: 93.9(2)°

Molekül B: Si2-S3: 2.154(2) Å, Si2-S4: 2.153(2) Å, Si2-C14: 1.851(6) Å, Si2-Si2a: 2.337(3),  
S3-C8: 1.779(5) Å, S4-C13: 1.776(5) Å, S3-Si2-S4: 98.08(7)°,  
Si2-S3-C8: 93.9(2)°, Si2-S4-C13: 94.1(2)°

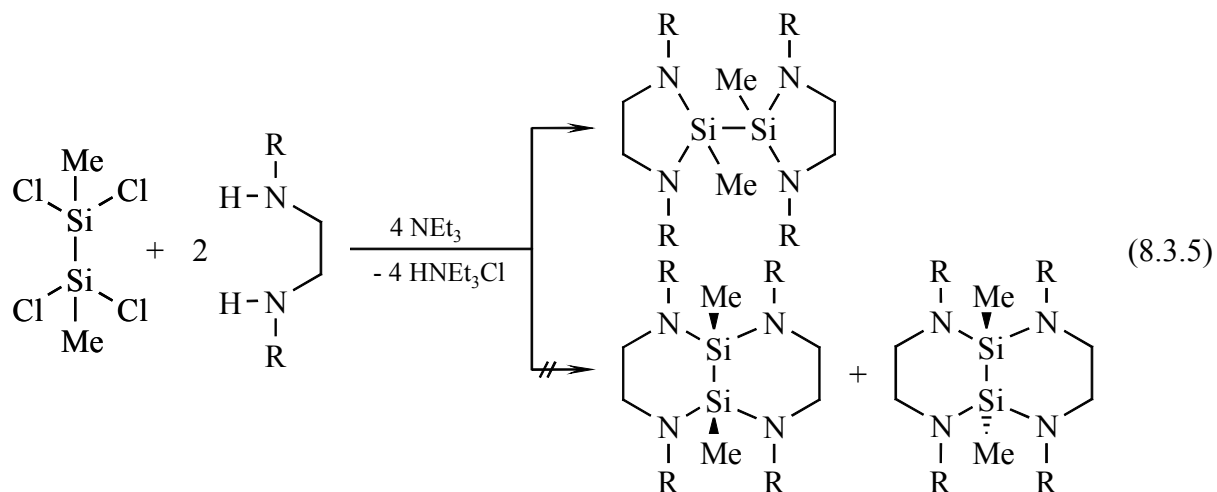
(Weitere Daten zur Strukturbestimmung: siehe 12.7.)

Auffallend ist, dass hier, wie auch in  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{S})_2\text{SiMe}_2$ , die  $\text{C}_2\text{S}_2\text{Si}$  Fünfringe gefaltet sind (Briefumschlagkonformationen), im Gegensatz zur Spiroverbindung  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{S})_2]_2\text{Si}$  mit völlig planaren Fünfringen. Möglicherweise ist die Ursache dafür in den unterschiedlichen elektronenziehenden Eigenschaften der weiteren Substituenten am Siliciumatom zu suchen (eine Habilitation Uwe Herzog

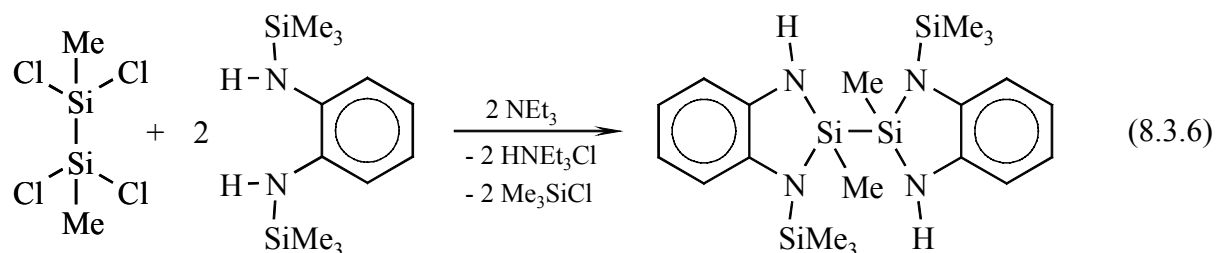
Silylgruppe  $-\text{SiMe}(\text{S})_2\text{C}_6\text{H}_4$  und eine Methylgruppe; zwei Methylgruppen bzw. ein weiterer Dithiolatrest), die zu unterschiedlichen Bindungswinkeln an den Schwefelatomen führen ( $93.4 - 94.1^\circ$ ;  $97.4$  und  $97.6^\circ$  in  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{S})_2\text{SiMe}_2$  bzw.  $98.4$  und  $98.5^\circ$  in der Spiroverbindung), was wiederum einen Einfluss auf den Faltungswinkel des Fünfringes hat.

Wird  $\text{SiCl}_2\text{Me}-\text{SiCl}_2\text{Me}$  analog zu Gl. 8.3.3 nur mit einem Äquivalent Benzen-1,2-dithiol umgesetzt, so entsteht auch hier nur ein partiell substituiertes Disilan,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{S})_2\text{SiMe}-\text{SiCl}_2\text{Me}$  (Anteil: 67 % neben Ausgangsdisilan und dem vollständig substituierten Produkt). Die NMR-Daten der Benzendithiolat-Derivate von  $\text{SiCl}_2\text{Me}-\text{SiCl}_2\text{Me}$  sind in Tabelle 8.3.1. wiedergegeben. Die  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebungen sind denen der analogen Ethandithiolat-Derivate sehr ähnlich. Schließlich stimmen auch die  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR Verschiebungen des Benzendithiolat-Substituenten gut mit den Daten cyclischer Benzendithiolat-Derivate von Monosilanen (Tabelle 8.1.1.) überein.

Abschließend sei bemerkt, dass die Umsetzungen von  $\text{SiCl}_2\text{Me}-\text{SiCl}_2\text{Me}$  mit 1,2-Diaminoethanen bzw. *o*-Phenylendiaminen ebenfalls ausschließlich die Isomere mit einer *bis*-Cyclopentyl-Struktur liefern ( $\text{R} = \text{SiMe}_3$  [709],  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Ph}$  [710]):



Im Falle von *N,N'*-*Bis*(trimethylsilyl)-*o*-phenylendiamin wird die teilweise Abspaltung von Trimethylsilylgruppen beobachtet [709]:



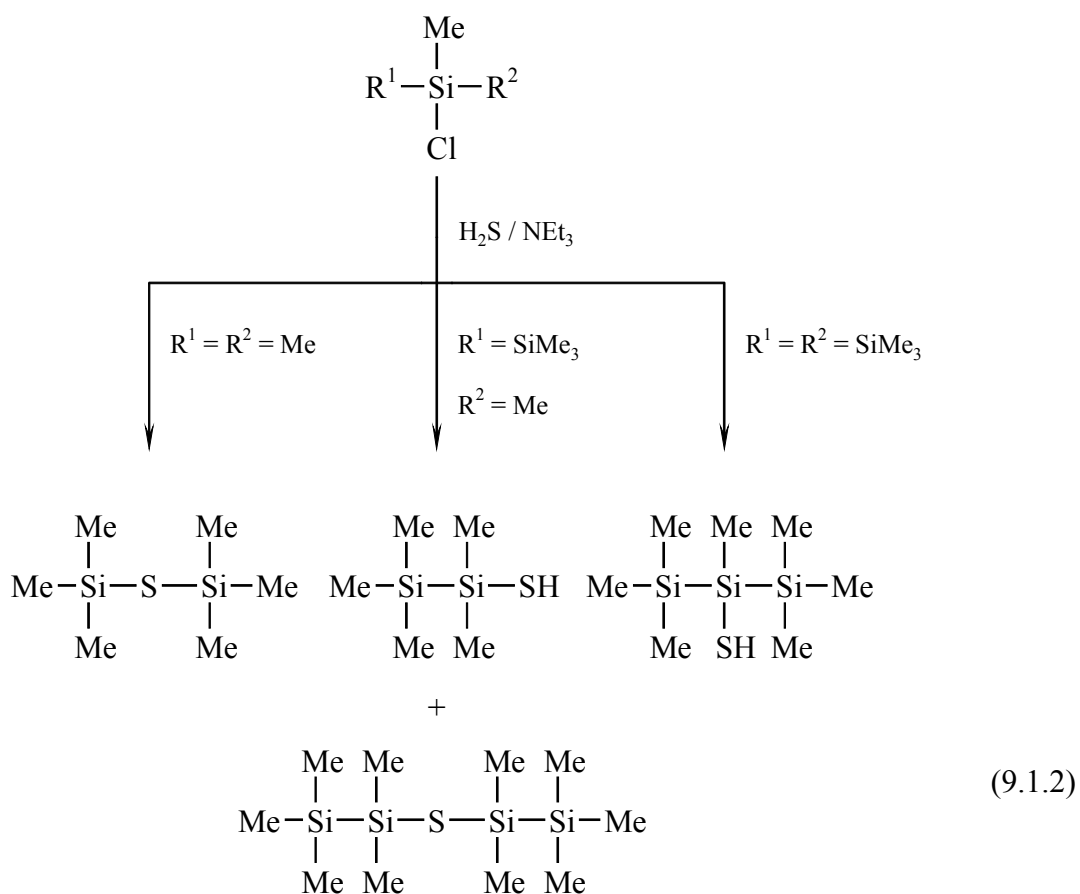
## 9. Acyclische Organosiliciumchalcogenide

### 9.1. Disilylchalcogenide, Oligosilanylchalcogenolate und -chalcogenole [711]

Bis(oligosilanyl)chalcogenide  $[(\text{Me}_3\text{Si})_x\text{Me}_{3-x}\text{Si}]_2\text{E}$  ( $x = 0 - 3$ ,  $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) konnten durch Reaktionen der entsprechenden Chlorsilane  $(\text{Me}_3\text{Si})_x\text{Me}_{3-x}\text{SiCl}$  mit  $\text{Li}_2\text{E}$  (dargestellt *in situ* aus  $\text{Li}[\text{BEt}_3\text{H}]$  und elementarem Chalcogen entsprechend Gl. 4.1.3) synthetisiert werden:



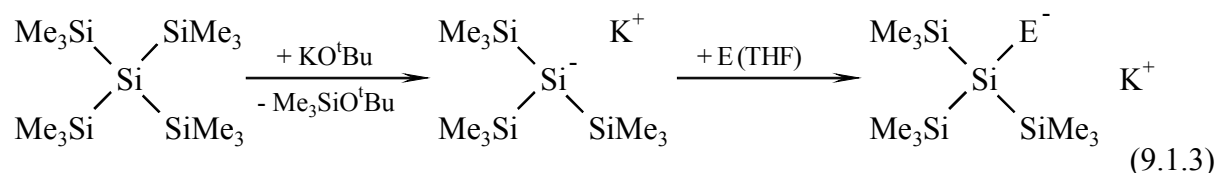
Im Falle der Schwefelverbindungen können alternativ die Chlorsilane auch mit  $\text{H}_2\text{S}$  in Gegenwart von  $\text{NEt}_3$  umgesetzt werden. Dabei ergab sich für  $x = 0$  Hexamethyldisilthian als einziges siliciumhaltiges Produkt, während für  $x = 1$  ein 2 : 1 Gemisch aus Bis(pentamethyldisilanyl)sulfid und Pentamethyldisilanthiol entstand und für  $x = 2$  ausschließlich Heptamethyltrisilan-2-thiol resultierte:



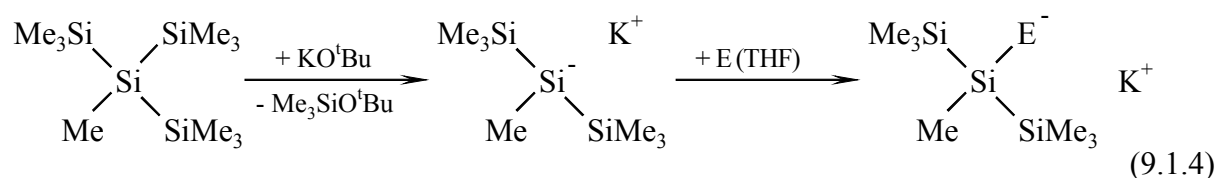
Diese Ergebnisse zeigen sehr schön, wie durch die zunehmende sterische Abschirmung durch Trimethylsilylsubstituenten die Reaktion des primär gebildeten Thiols mit einem weiteren Äquivalent des Chlorsilans unter Bildung eines Disilylsulfids behindert wird.

Neben den Massenspektren ist das Auftreten eines  $^1\text{H}$  NMR Signals für die SH Protonen ( $\delta_{\text{H}}$ : 0 bis  $-1$  ppm) der eindeutigste Beweis für das Vorhandensein der Thiole.

Zur Darstellung entsprechender Oligosilanylselehole und -tellurole wurde der Weg über die entsprechenden Chalcogenolate wählt, die durch Chalcogeninsertionsreaktionen in Oligosilanylalkaliverbindungen entstehen (siehe auch 3.2.):

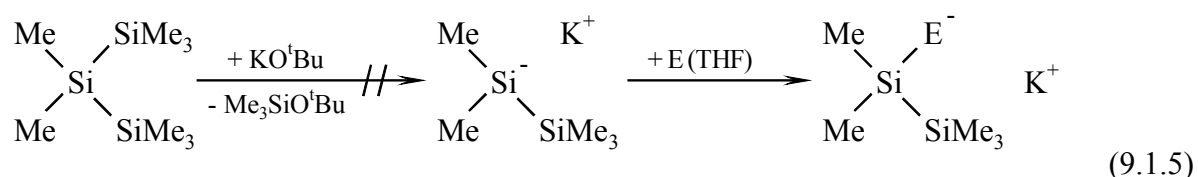


$(\text{Me}_3\text{Si}^A)_3\text{Si}^B\text{K}$ , NMR (in THF,  $\text{CDCl}_3$  + TMS extern; ppm, Hz):  $\delta_{\text{Si}}$  A:  $-4.95$ , B:  $-194.24$   
( $^1J_{\text{SiSi}}$ : 8.9);  $\delta_{\text{C}}$ : 6.81;  $\delta_{\text{H}}$ : 0.144

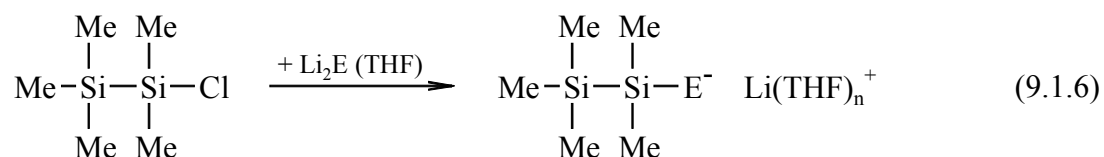


$(\text{Me}_3\text{Si}^A)_2\text{MeSi}^B\text{K}$ , NMR (in THF,  $\text{CDCl}_3$  + TMS extern; ppm, Hz):  $\delta_{\text{Si}}$  A:  $-6.72$ , B:  $-129.56$   
( $^1J_{\text{SiSi}}$ : 10.3);  $\delta_{\text{C}}$  A: 3.20 ( $^1J_{\text{SiC}}$ : 33.7), B:  $-9.52$ ;  $\delta_{\text{H}}$  A:  $-0.069$ , B:  $-0.283$

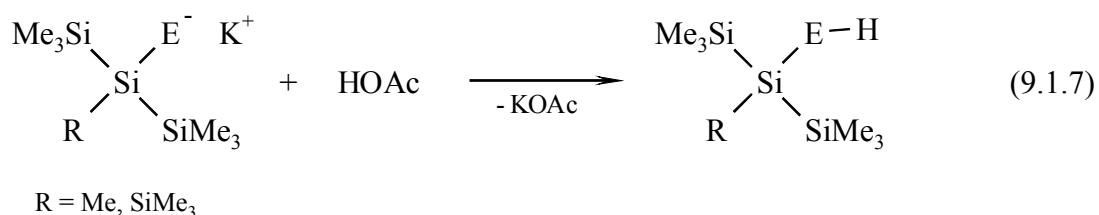
Diese Reaktionen ließen sich nicht auf die Darstellung von Pentamethyldisilanylchalcogenolaten übertragen, da  $\text{Si}_3\text{Me}_8$  nicht mit  $\text{KO}^t\text{Bu}$  reagierte:



THF-Lösungen der Pentamethyldisilanylchalcogenolate waren aber durch Reaktion von Chlorpentamethyldisilan mit einem Überschuss an  $\text{Li}_2\text{E}$  erhältlich:



Die anschließende Protonierung der gebildeten Oligosilanylchalcogenolate  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiMeEK}$  und  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiEK}$  mit Essigsäure lieferte die entsprechenden Chalcogenole:



Die NMR Daten aller dargestellten Disilylchalcogenide, Oligosilanylchalcogenolate und -chalcogenole sind in den Tabellen 9.1.1 – 9.1.3. zusammengestellt.

Tabelle 9.1.1. NMR Daten (Hz, ppm) der Disilylchalcogenide  $[(\text{Me}_3\text{Si})_x\text{Me}_{3-x}\text{Si}]_2\text{E}$   
( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}; x = 0, 1, 2, 3$ )

Verbindung	$\delta_{\text{E}}$	$\delta_{\text{Si}}$	${}^n\text{J}_{\text{SiE}}$	${}^1\text{J}_{\text{SiSi}}$	$\delta_{\text{C}}$	${}^1\text{J}_{\text{SiC}}$	$\delta_{\text{H}}$
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$	–	14.65	–	–	4.12	53.9	0.353
$(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}}\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_2)_2\text{S}$	–	A: –17.89 B: 0.22	–	88.4	–2.80 1.35	46.6 44.4	0.139 0.382
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_2\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}]_2\text{S}$	–	A: –14.86 B: –20.98	–	73.9	–1.55 –2.62	46.5 39.1	0.154 0.463
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}]_2\text{S}$	–	A: –10.65 B: –49.91	– –	60.4	0.96 –	– –	0.240 –
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$	–337	11.76	107.4	–	4.56	52.5	0.452
$(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}}\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_2)_2\text{Se}$	–405	A: –17.24 B: –3.26	21.9 129.3	87.8	–2.46 1.99	45.2 42.0	0.133 0.512
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_2\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}]_2\text{Se}$	–555	A: –15.01 B: –27.47	12.6 135.6	71.9	–1.27 –3.57	46.0	0.172 0.549
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}]_2\text{Se}$	–629	A: –10.96 B: –60.47	9.5 151.2	57.6	1.24 –	45.4 –	0.256 –
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Te}$	–852	–4.71	274.6	–	5.58	51.0	0.604
$(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}}\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_2)_2\text{Te}$	–948	A: –16.48 B: –23.46	45.2 318.0	84.1	–2.42 1.51	40.8	0.143 0.664
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_2\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}]_2\text{Te}$	–1158	A: –14.73 B: –54.53	24.3 324.1	68.0	–0.97 –5.27	45.5 33.0	0.196 0.648
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}]_2\text{Te}$	–1240	A: –10.95 B: –97.11	18.0 347.2	54.9	1.79 –	– –	0.284 –

Tabelle 9.1.2. NMR Daten (Hz, ppm) der Lithium- und Kaliumoligosilanylchalcogenolate

 $(Me_3Si)_xMe_{3-x}Si-E M^I$  ( $E = S, Se, Te; x = 1, 2, 3$ ) in THF-Lösung

Verbindung	$\delta_E$	$\delta_{Si}$	$^1J_{SiE}$	$^1J_{SiSi}$	$\delta_C$	$^1J_{SiC}$	$\delta_H$
$Me_3Si^A Me_2Si^B SLi$	–	A: –21.29 B: –9.95	–	95.2	–1.81 5.37	41.3 42.3	–0.013 0.154
$(Me_3Si^A)_2 MeSi^B SK$	–	A: –19.37 B: –31.85	–	80.3	–1.40 –1.02	39.8	0.016 0.207
$(Me_3Si^A)_3 Si^B SK$	–	A: –16.30 B: –62.15	–	66.6	0.10 –	41.3 –	0.074 –
$Me_3Si^A Me_2Si^B SeLi$	–572	A: –21.87 B: –17.79	164.7	91.9	–2.26 4.79		–0.011 0.289
$(Me_3Si^A)_2 MeSi^B SeK$	–641	A: –20.16 B: –41.95	172.6	77.5	–1.39 –1.4		0.030 0.349
$(Me_3Si^A)_3 Si^B SeK$	–816	A: –18.20 B: –77.55	170.6	64.1	0.30 –	42.3 –	0.096 –
$Me_3Si^A Me_2Si^B TeLi$	–1338	A: –21.67 B: –46.43	429	87.5	–2.52 4.05		0.014 0.486
$(Me_3Si^A)_2 MeSi^B TeK$	–1443	A: –20.11 B: –75.28	424	73.4	–1.25 –3.52	42.0	0.064 0.568
$(Me_3Si^A)_3 Si^B TeK$	–1652	A: –18.68 B: –119.57	407	60.7	0.53 –	43.1 –	0.140 –

Tabelle 9.1.3. NMR Daten (Hz, ppm) der Oligosilanylchalcogenole

 $(Me_3Si)_x Me_{3-x} Si-EH$  ( $E = S, x = 1, 2, 3; E = Se, Te, x = 2, 3$ )

Verbindung	$\delta_E$	$\delta_{Si}$	$^nJ_{SiE}$	$^1J_{SiSi}$	$\delta_C$	$^1J_{SiC}$	$\delta_H CH_3$	$\delta_H EH$	$^1J_{EH}$
$Me_3Si^A Si^B Me_2SH$	–	A: –17.66 B: 0.73	–	90.9	–2.50 2.29	44.5 42.8	0.122 0.408	–0.28	–
$(Me_3Si^A)_2 MeSi^B SH$	–	A: –14.49 B: –25.99	–	72.6	–1.96 –2.56	45.2 35.9	0.166 0.388	–0.46	–
$(Me_3Si^A)_3 Si^B SH$	–	A: –11.25 B: –60.88	–	60.3	–0.27	45.2	0.213	–0.84	–
$(Me_3Si^A)_2 MeSi^B SeH$	–379	A: –14.12 B: –31.71	7.9 94.5	70.8	–1.78 –3.37	45.4 34.5	0.178 0.501	–2.73	41.0
$(Me_3Si^A)_3 Si^B SeH$	–476	A: –11.4 B: –69.9	< 7 87.1	57.8	–0.02	46.2	0.225	–3.22	36.8
$(Me_3Si^A)_2 MeSi^B TeH$	–814	A: –13.19 B: –55.04	15.5 232.8	67.5	–1.43 –4.95	46.2 32.6	0.197 0.675	–8.24	62.1
$(Me_3Si^A)_3 Si^B TeH$	–950	A: –11.20 B: –100.15	11.2 209.0	55.4	0.56	46.1	0.251	–8.96	74.3



Erwartungsgemäß werden die NMR Signale der zentralen Siliciumatome ( $\text{Si}^{\text{B}}$ ) sowie die  $^{77}\text{Se}$  und  $^{125}\text{Te}$  NMR Signale in allen drei Substanzklassen mit zunehmender Anzahl an Trimethylsilylgruppen ( $x$ ) zu höherem Feld verschoben. Dabei steigen die Differenzen der  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebungen von  $\text{Si}^{\text{B}}$  zwischen den Chalcogenolen und der entsprechenden Disilylchalcogeniden (für gleiches E und gleiches  $x$ ) mit steigender Anzahl an Trimethylsilylgruppen ( $x$ ) an und sinken bei gleichem  $x$  in der Reihe  $\text{E} = \text{S} > \text{Se} > \text{Te}$ , so dass die Ursache wohl in der Verzerrung der Geometrien durch sterische Wechselwirkungen der Trimethylsilylgruppen zu suchen ist. Diese sollte mit  $x$  steigen und unter den Chalcogenen für  $\text{E} = \text{S}$  am größten sein.

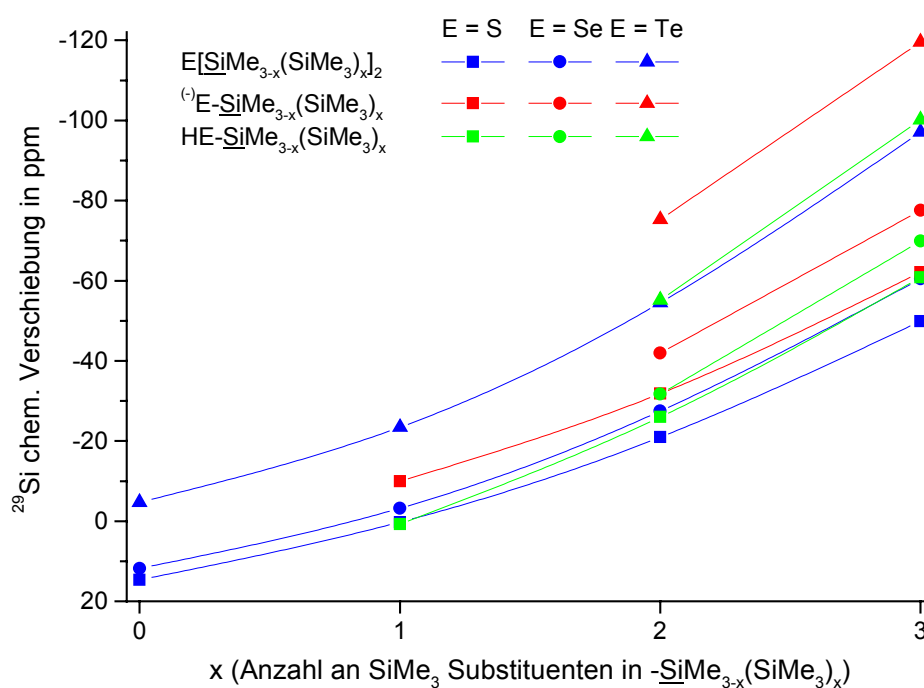


Abb. 9.1.1.  $^{29}\text{Si}$  NMR chemische Verschiebungen der zentralen Siliciumatome in  $[(\text{Me}_3\text{Si})_x\text{Me}_{3-x}\text{Si}]_2\text{E}$ ,  $(\text{Me}_3\text{Si})_x\text{Me}_{3-x}\text{SiE}^-$  und  $(\text{Me}_3\text{Si})_x\text{Me}_{3-x}\text{SiEH}$

Diese zunehmenden sterischen Wechselwirkungen äußern sich auch beim Vergleich der  $^{77}\text{Se}$  und  $^{125}\text{Te}$  NMR chemischen Verschiebungen der drei Verbindungsklassen, siehe Abb. 9.1.2. In allen Fällen ergibt sich keine lineare Abhängigkeit zwischen  $\delta_{\text{Se}}$  und  $\delta_{\text{Te}}$  analoger Verbindungen, wie das für viele andere Substanzklassen beobachtet wurde (siehe Abschnitt 6.3. und die folgenden Kapitel). Die Abweichung von der Linearität scheint dabei für die Disilylchalcogenide am größten zu sein.

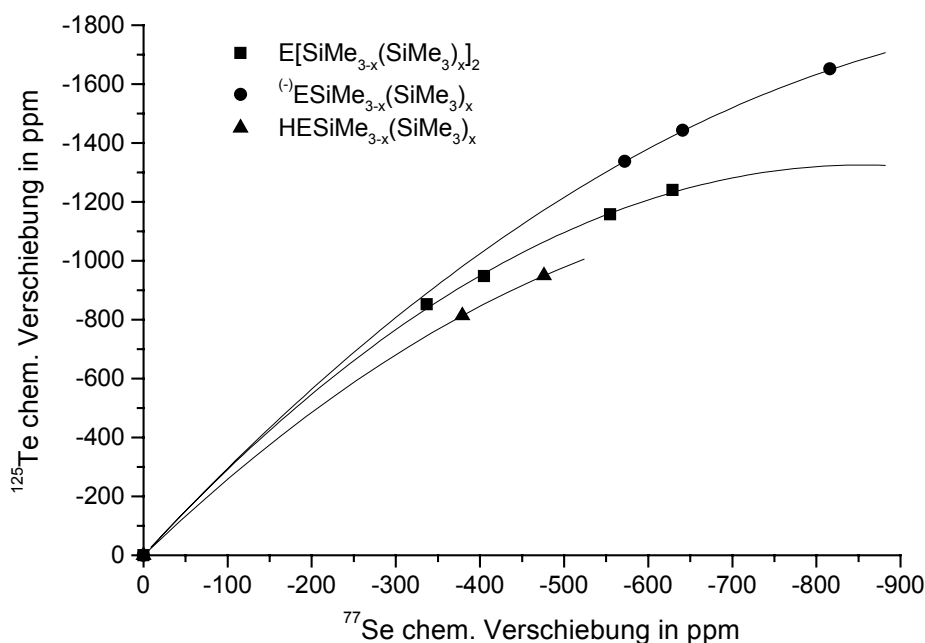
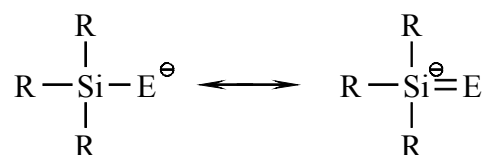


Abb. 9.1.2. Vergleich der  $^{125}\text{Te}$  und  $^{77}\text{Se}$  NMR chemischen Verschiebungen in  $[(\text{Me}_3\text{Si})_x\text{Me}_{3-x}\text{Si}]_2\text{E}$ ,  $(\text{Me}_3\text{Si})_x\text{Me}_{3-x}\text{SiE}^-$  und  $(\text{Me}_3\text{Si})_x\text{Me}_{3-x}\text{SiEH}$  ( $\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$ ).

Die Anfangssteigung  $\delta_{\text{Te}} / \delta_{\text{Se}}$  ist in allen drei Verbindungsklassen zwischen 2.7 und 3.1.

Beim Vergleich der Kopplungskonstanten  ${}^n\text{J}_{\text{SiE}}$  fällt auf, dass für die Disilylchalcogenide  ${}^1\text{J}_{\text{SiE}}$  mit  $x$  deutlich ansteigt, während  ${}^2\text{J}_{\text{SiE}}$  ebenso deutlich sinkt (von  $x = 1$  bis 3 auf weniger als die Hälfte). In den Oligosilanylchalcogenolen sinken dagegen sowohl  ${}^1\text{J}_{\text{SiE}}$  als auch  ${}^2\text{J}_{\text{SiE}}$  mit steigender Anzahl an  $\text{SiMe}_3$  Substituenten ( $x$ ).

In den Oligosilanylchalcogenolaten finden sich deutlich größere Werte für die  ${}^1\text{J}_{\text{SiE}}$  Kopplungskonstanten als in den entsprechenden Chalcogenolen und Disilylchalcogeniden, was mit einem partiellen Doppelbindungscharakter der  $\text{Si}-\text{E}$  Bindungen in diesen ionischen Spezies erklärt werden kann (siehe sinngemäß auch die Schemata 4.4.2. und 4.5.3.):

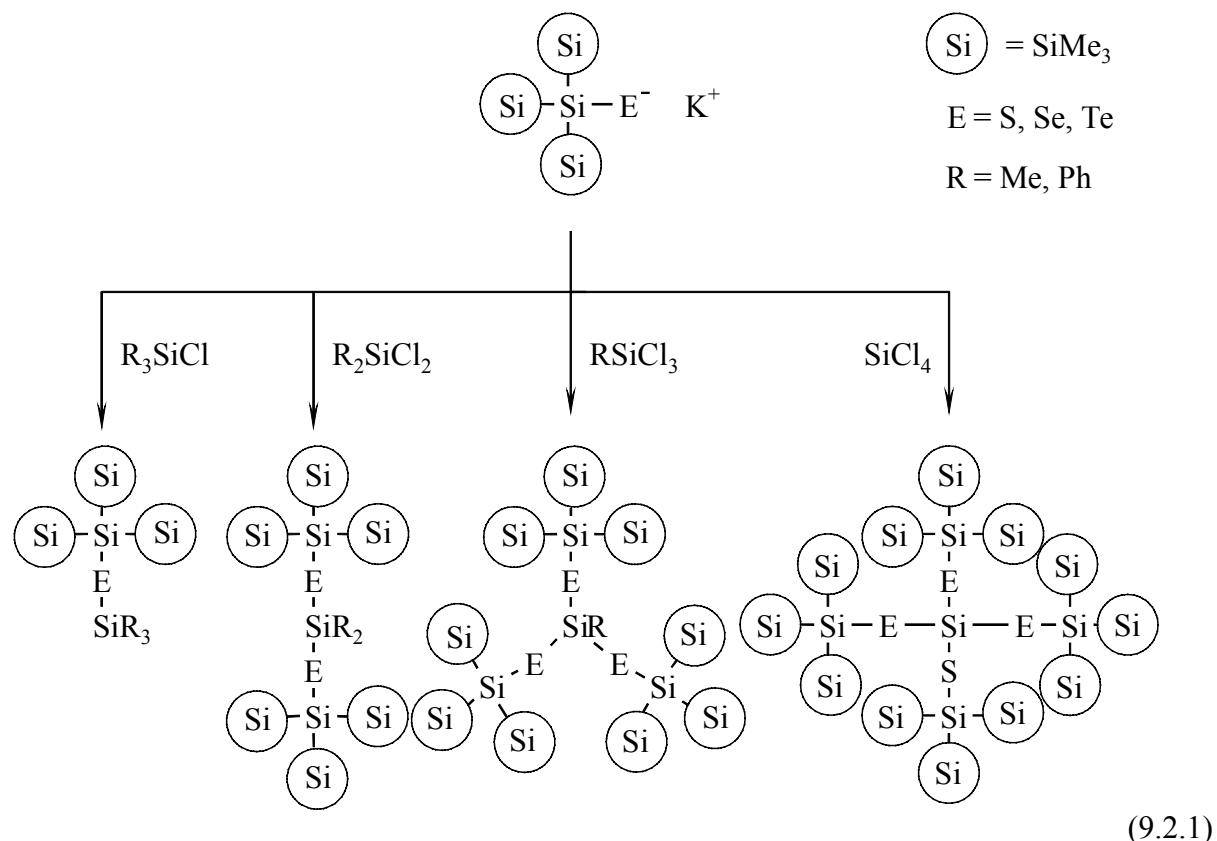


Schema 9.1.1. Mesomere Grenzstrukturen in Silylchalcogenolaten ( $\text{R} = \text{Me}, \text{SiMe}_3$ )

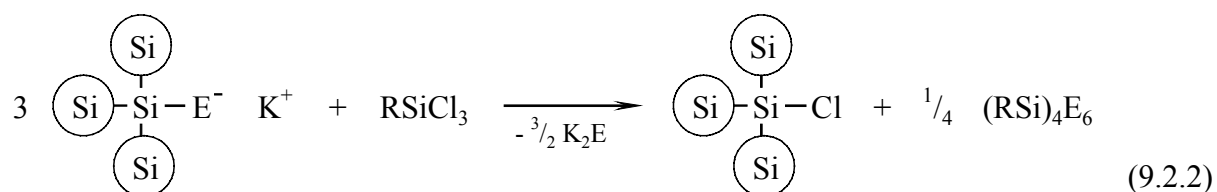
Abschließend sei noch auf die  ${}^1\text{H}$  NMR chemischen Verschiebungen der  $\text{E}-\text{H}$  Protonen hingewiesen, die vor allem für  $\text{E} = \text{Te}$  extrem ins Hochfeld verschoben sind ( $\delta_{\text{H}}$ :  $-8$  bis  $-9$  ppm).

## 9.2. Hypersilylchalcogenolate von Silicium, Germanium und Zinn [712]

Die in 9.1. beschriebenen Oligosilanylchalcogenolate, von denen die Hypersilylchalcogenolate die stabilsten sind, eröffnen die Möglichkeit, durch Reaktionen mit Methylchlorsilanen, -germanen bzw. -stannanen entsprechende hypersilylchalcogenosubstituierter Derivate zu synthetisieren:



Dabei traten vor allem bei Umsetzungen mit Organotrichlorsilanen, aber auch mit Diorganodichlorsilanen (bzw. den analogen Zinnverbindungen) Nebenreaktionen auf, die zur Bildung von Hypersilylchlorid und entsprechenden Organosiliciumchalcogeniden führten:



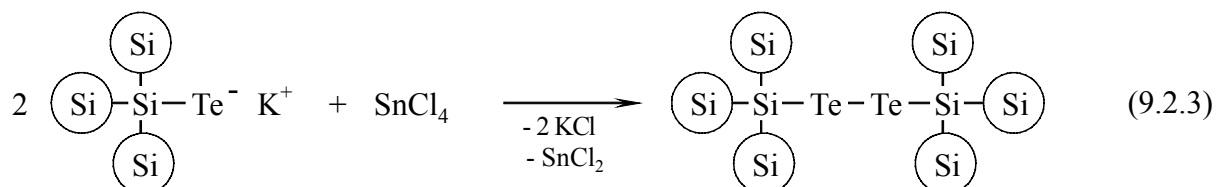
$(\text{Me}_3\text{Si}^A)_3\text{Si}^B\text{Cl}$ : NMR (Hz, ppm)  $\delta_{\text{Si}^A}$ : -11.48 ( $^1J_{\text{SiC}}$ : 46.3), B: -11.68;  $\delta_{\text{C}}$ : -0.73;  $\delta_{\text{H}}$ : 0.227

Durch die Wahl unpolarer Lösungsmittel bei niedrigen Reaktionstemperaturen (-40 °C) konnten diese Nebenreaktionen zurückgedrängt, aber nicht völlig eliminiert werden.

Überraschenderweise waren solche Halogenaustauschreaktionen bei Umsetzungen mit den Tetrachloriden des Siliciums, Germaniums oder Zinns nur in geringerem Maße zu beob-

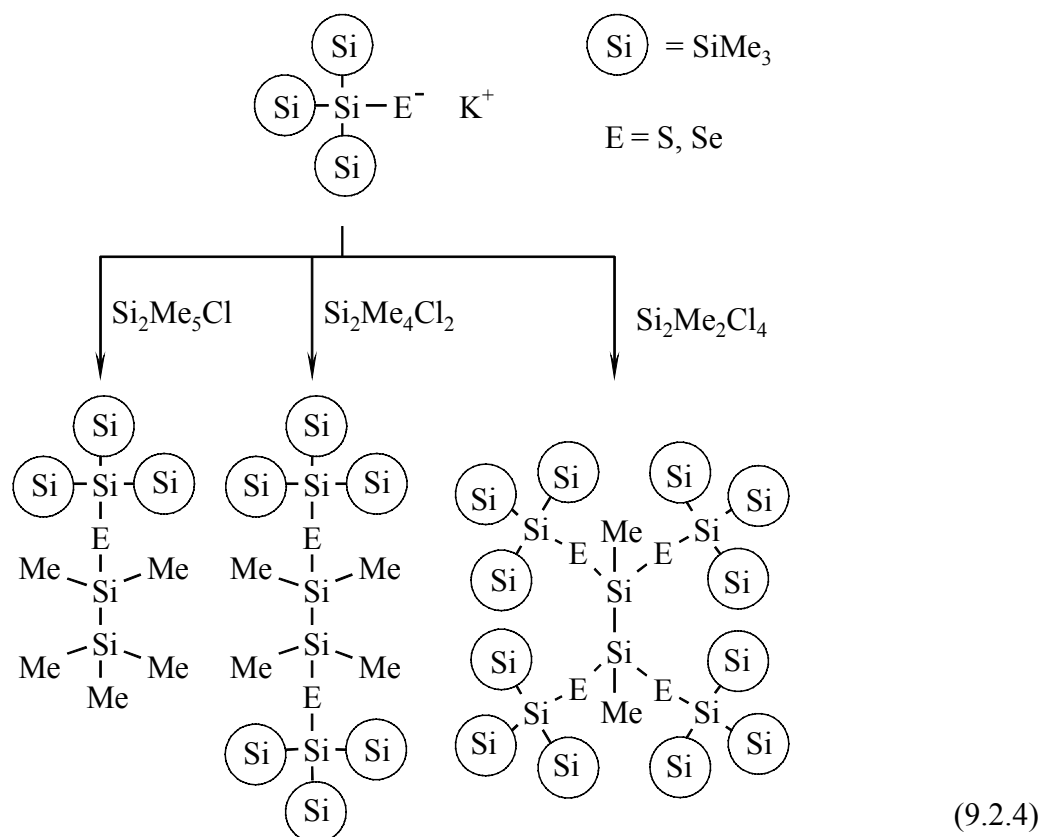
bachten. Eine Ursache könnte sein, dass diese Edukte aufgrund des fehlenden Dipolmoments eine andere Reaktivität aufweisen (Zum Vergleich sei daran erinnert, dass alle Methylchlorstannane kristalline Festkörper mit verbrückenden Chlorsubstituenten darstellen,  $\text{SnCl}_4$  dagegen ist eine Flüssigkeit mit isolierten tetraedrischen  $\text{SnCl}_4$  Molekülen.)

Bei der Umsetzung von Kaliumhypersilyltellurat mit Zinntetrachlorid trat eine Redoxreaktion unter Bildung von *Bis*(hypersilyl)ditellurid und Zinn(II)chlorid ein:



$(\text{Me}_3\text{Si}^A)_3\text{Si}^B\text{TeTeSi}(\text{SiMe}_3)_3$  NMR (Hz, ppm)  $\delta_{\text{Te}}$ : -671;  
 $\delta_{\text{Si}^A}$ : -8.2 ( $^2J_{\text{Si}^A\text{Te}}$ : 12.6), B: -96.6 ( $^1J_{\text{Si}^B\text{Te}}$ : 283.3,  $^2J_{\text{Si}^B\text{Te}}$ : 14.1);  $\delta_{\text{C}}$ : 1.66 ( $^1J_{\text{SiC}}$ : 46.2);  $\delta_{\text{H}}$ : 0.30

Neben Monosilanen wurden auch Chlorpentamethyldisilan, 1,2-Dichlortetramethyldisilan und 1,1,2,2-Tetrachlordimethyldisilan mit Kaliumhypersilylthiolat bzw. -selenolat umgesetzt:



Die  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{77}\text{Se}$  und  $^{125}\text{Te}$  NMR Daten aller so dargestellten hypersilylchalcogenosubstituierten Silane, Disilane, Germane und Stannane sind in den Tabellen 9.2.1. – 9.2.3. zusammengefasst.

Tabelle 9.2.1.  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{77}\text{Se}$  und  $^{125}\text{Te}$  NMR Daten (Hz, ppm) hypersilylchalcogenosubstituierter Silane

Verbindung	$\delta\text{E}$	$\delta\text{Si}^{\text{A}}$	$^1\text{J}_{\text{Si}^{\text{A}}\text{Si}^{\text{B}}}$	$\delta\text{Si}^{\text{B}}$	$^1\text{J}_{\text{Si}^{\text{B}}\text{E}}$	$\delta\text{Si}^{\text{C}}$	$^1\text{J}_{\text{Si}^{\text{C}}\text{E}}$
$(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{SSi}^{\text{C}}\text{Me}_3$	–	–11.2	60.6	–58.0	–	15.6	–
$(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{SSi}^{\text{C}}\text{Me}_2\text{Ph}$	–	–11.1	60.3	–58.4	–	8.1	–
$(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{SSi}^{\text{C}}\text{MePh}_2$	–	–10.8	59.3	–57.7	–	2.0	–
$(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{SSi}^{\text{C}}\text{Ph}_3$	–	–10.5	57.8	–54.5	–	–4.0	–
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{S}]_2\text{Si}^{\text{C}}\text{Me}_2$	–	–10.4	58.8	–54.4	–	30.4	–
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{S}]_2\text{Si}^{\text{C}}\text{PhMe}$	–	–10.2	61.2	–53.0	–	20.0	–
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{S}]_2\text{Si}^{\text{C}}\text{Ph}_2$	–	–10.0	57.4	–51.9	–	9.9	–
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{S}]_3\text{Si}^{\text{C}}\text{Me}$	–	–10.0	61.2	–51.6	–	25.3	–
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{S}]_3\text{Si}^{\text{C}}\text{Ph}$	–	–9.9	58.8	–50.2	–	14.7	–
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{S}]_4\text{Si}^{\text{C}}$	–	–9.5	55.2	–46.8	–	5.9	–
$(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{SeSi}^{\text{C}}\text{Me}_3$	–502	–11.6	58.8	–69.0	123.4	11.1	124.9
$(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{SeSi}^{\text{C}}\text{Me}_2\text{Ph}$	–502	–11.6	58.3	–68.0	122.0	4.9	132.2
$(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{SeSi}^{\text{C}}\text{MePh}_2$	–508	–11.5	57.8	–67.4	121.5	–0.2	
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{Se}]_2\text{Si}^{\text{C}}\text{Me}_2$	–412	–10.8	56.9	–61.8	114.6	25.7	164.3
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{Se}]_2\text{Si}^{\text{C}}\text{PhMe}$	–417	–10.6	55.9	–60.6	114.7	16.2	180.1
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{Se}]_2\text{Si}^{\text{C}}\text{Ph}_2$	–427	–10.5	55.8	–59.3	117.0	8.0	188.3
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{Se}]_3\text{Si}^{\text{C}}\text{Me}$	–310	–10.5	55.4	–58.0	117.1	8.6	193.4
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{Se}]_3\text{Si}^{\text{C}}\text{Ph}$	–302	–10.3		–56.6		–0.3	196.5
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{Se}]_4\text{Si}^{\text{C}}$	–213	–9.8	54.4	–51.9	115.0	–21.2	235.0
$(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{TeSi}^{\text{C}}\text{Me}_3$	–1076	–11.9	56.4	–100.5	288.7	–7.6	318.8
$(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{TeSi}^{\text{C}}\text{MePh}_2$	–1060	–11.3	56.8	–98.3	285.7	–14.0	356.6
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{Te}]_2\text{Si}^{\text{C}}\text{Me}_2$	–873	–11.4	54.4	–93.6	294.5	–44.7	404.3
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{Te}]_2\text{Si}^{\text{C}}\text{PhMe}$	–853	–11.1	54.4	–91.8	295.9	–47.4	419.9
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{Te}]_2\text{Si}^{\text{C}}\text{Ph}_2$	–834	–10.8	53.9	–90.6		–41.6	
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{Te}]_3\text{Si}^{\text{C}}\text{Me}$	–682	–10.6	53.0	–86.4	280.9	–86.6	
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{Te}]_4\text{Si}^{\text{C}}$	–468	–9.9	52.0	–79.6	269.7	–112.5	

In den  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektren der hypersilylchalcogenosubstituierten Zinnverbindungen treten zusätzlich zu den Satelliten durch die Kopplungen  $^1J_{\text{SiE}}$ ,  $^1J_{\text{SiSi}}$  und  $^1J_{\text{SiC}}$  noch Kopplungssatelliten durch die  $^2J$  und  $^3J$  Kopplungen mit den magnetisch aktiven Zinnisotopen  $^{117}\text{Sn}$  und  $^{119}\text{Sn}$  auf, die einen weiteren Beweis für die Konnektivitäten liefern, siehe auch Abb. 9.2.1.

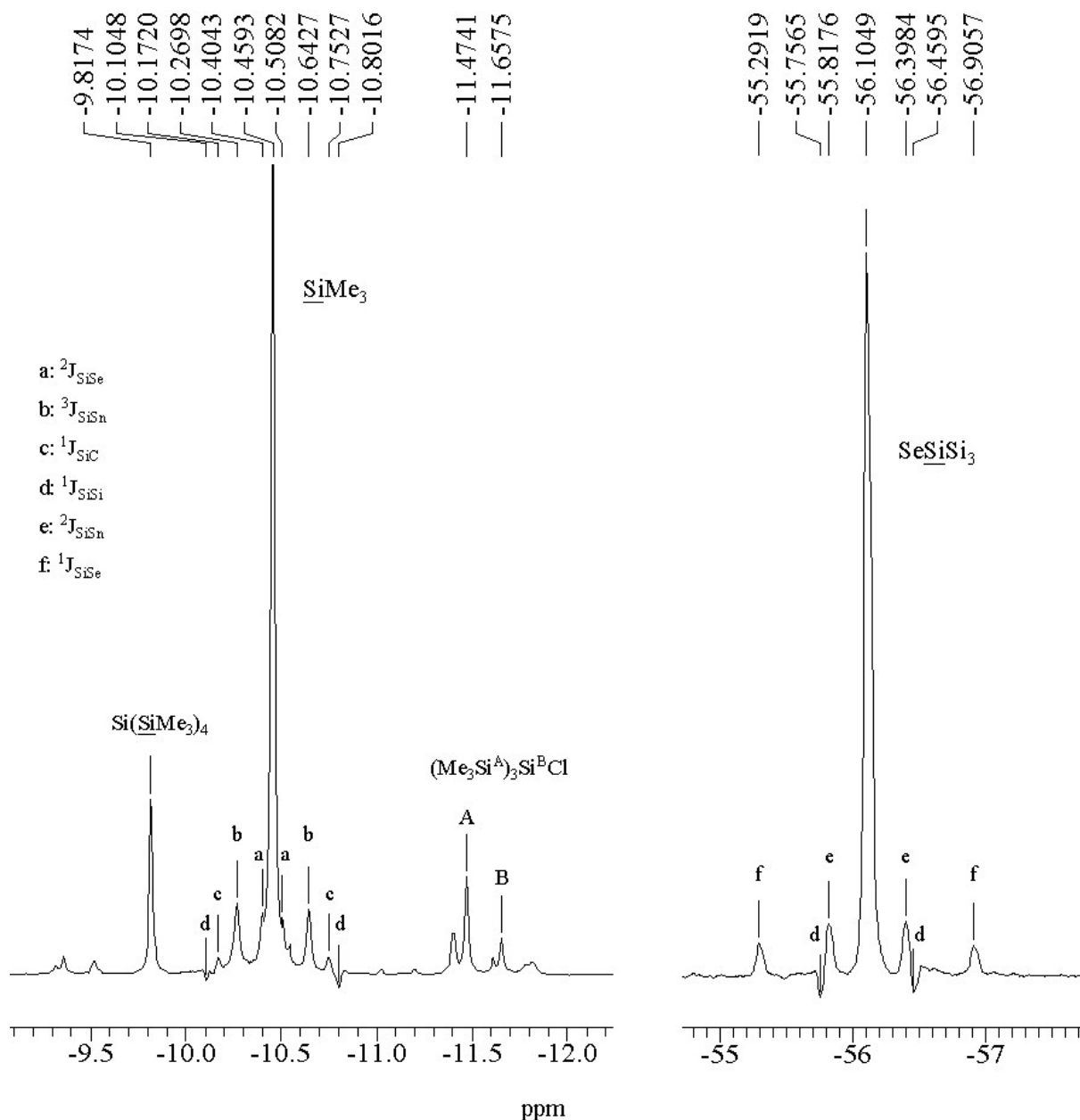


Abb. 9.2.1.  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektrum (INEPT) von  $[(\text{Me}_3)_3\text{SiSe}]_3\text{SnPh}$  mit der Zuordnung der Satelliten zu den einzelnen Kopplungen. Die Probe enthielt außerdem noch kleine Mengen nichtumgesetztes  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$  und  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCl}$  (Nebenprodukt)  
Durch die verwendete Pulsfolge haben die  $^1J_{\text{SiSi}}$  Satelliten umgekehrte Phase.

Tabelle 9.2.2.  $^{29}\text{Si}$  und  $^{77}\text{Se}$  NMR Daten (Hz, ppm) hypersilylchalcogenosubstituierter Disilane

Verbindung	$\delta\text{Se}$	$\delta\text{Si}^{\text{A}}$	$\delta\text{Si}^{\text{B}}$	$^1\text{J}_{\text{Si}^{\text{A}}\text{Si}^{\text{B}}}$	$^1\text{J}_{\text{Si}^{\text{B}}\text{Se}}$	$\delta\text{Si}^{\text{C}}$	$^1\text{J}_{\text{Si}^{\text{C}}\text{Se}}$	$\delta\text{Si}^{\text{D}}$
$(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}-\text{S}-\text{Si}^{\text{C}}\text{Me}_2\text{Si}^{\text{D}}\text{Me}_3$	–	–11.3	–57.8	59.8	–	–0.8	–	–17.1
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}-\text{S}-\text{Si}^{\text{C}}\text{Me}_2-]_2$	–	–11.2	–56.5	59.3	–	–0.8	–	–
$\{[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}-\text{S}]_2\text{Si}^{\text{C}}\text{Me}-\}_2$	–	–11.2	–58.0	60.7	–	15.6	–	–
$(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}-\text{Se}-\text{Si}^{\text{C}}\text{Me}_2\text{Si}^{\text{D}}\text{Me}_3$	–527	–11.8	–67.1	58.3	127.8	–5.7	143.8	–16.5
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}-\text{Se}-\text{Si}^{\text{C}}\text{Me}_2-]_2$	–523	–11.7	–65.4	57.3	126.8	–6.1	144.3	–

Tabelle 9.2.3.  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  und  $^{125}\text{Te}$  NMR Daten (Hz, ppm) hypersilylchalcogenosubstituierter Germane und Stannane

Verbindung	$\delta\text{Sn}$	$\delta\text{E}$	$^1\text{J}_{\text{SnE}}$	$\delta\text{Si}^{\text{A}}$	$^3\text{J}_{\text{SiSn}}$	$\delta\text{Si}^{\text{B}}$	$^2\text{J}_{\text{SiSn}}$	$^1\text{J}_{\text{Si}^{\text{A}}\text{Si}^{\text{B}}}$	$^1\text{J}_{\text{SiE}}$
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{S}]_2\text{SnMe}_3$	91	–	–	–11.5	20.0	–55.0	35.8		–
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{S}]\text{SnMe}_2$	123	–	–	–11.0	25.7	–52.9	41.8		–
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{S}]_2\text{SnPh}_2$	11	–	–	–10.6	27.9	–50.6	45.4	58.1	–
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{S}]_3\text{SnMe}$	115	–	–	–10.5	32.1	–49.6	49.6	58.3	–
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{S}]_3\text{SnPh}$	61	–	–	–10.2	32.6	–47.6	51.4	58.8	–
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{S}]_4\text{Sn}$	25	–	–	–9.4	49.1	–44.6	64.1	56.9	–
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{Se}]\text{SnMe}_3$	44	–436	1202	–11.9	18.2	–65.4	33.3	58.1	124.0
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{Se}]_2\text{SnMe}_2$	41	–391	1303	–11.5		–62.3	38.8		124.8
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{Se}]_2\text{SnPh}_2$	–84	–504	1595	–10.9	26.6	–59.5	42.4	56.9	125.3
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{Se}]_3\text{SnMe}$	–110	–364	1686	–10.8	29.2	–58.3	45.7	56.9	127.3
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{Se}]_3\text{SnPh}$	–140	–384	1779	–10.5	29.6	–56.1	46.2	55.9	128.3
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{Se}]_4\text{Sn}$	–356	–208	1955	–10.2	36.6	–52.5	55.8	55.2	132.5
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{S}]_4\text{Ge}$	–	–	–	–9.6	–	–47.1	–	57.8	–
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{Se}]_4\text{Ge}$	–	–28	–	–10.0	–	–51.8	–	54.4	123.9
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}\text{Te}]_4\text{Ge}$	–	–88	–	–9.0	–	–76.2	–	51.0	274.6

Beim Vergleich der Daten zeigen sich folgende Trends:

Mit steigender Anzahl an Hypersilylchalcogenosubstituenten (x) werden die  $^{29}\text{Si}$  NMR Signale der zentralen Siliciumatome der Hypersilylgruppen zu tieferem Feld verschoben, siehe auch Abb. 9.2.2. Bei gleichem x ergibt sich beim Ersatz von Methylsubstituenten durch Phenylgruppen am zentralen Atom M (Si, Sn) eine deutliche Hochfeldverschiebung des NMR Signals des Zentralatoms M (je Substituent: 5 – 10 ppm für  $^{29}\text{Si}$ , 30 – 50 ppm für  $^{119}\text{Sn}$ ) sowie eine leichte Tieffeldverschiebung für die zentralen Siliciumatome der Hypersilylgruppen ( $\text{Si}^{\text{B}}$ ).

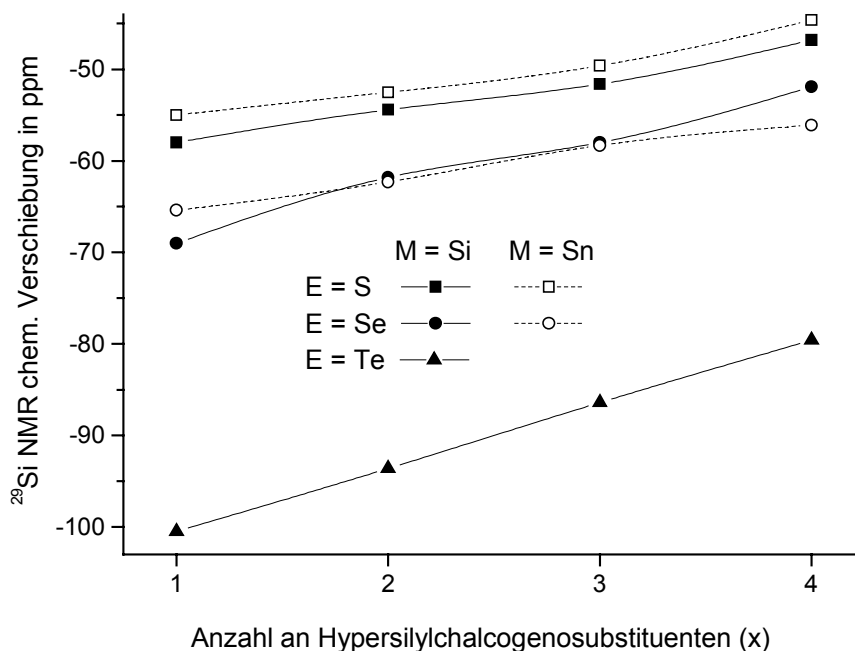


Abb. 9.2.2. Die  $^{29}\text{Si}$  NMR chemische Verschiebung der zentralen Atome der Hypersilylgruppen als Funktion der Anzahl an  $\text{ESi}(\text{SiMe}_3)_3$  Gruppen ( $x$ ) in  $\text{Me}_{4-x}\text{M}[\text{ESi}(\text{SiMe}_3)_3]_x$

Auch die  $^{77}\text{Se}$  bzw.  $^{125}\text{Te}$  NMR Signale der Chalcogenatome erfahren mit steigendem  $x$  eine Tieffeldverschiebung, für  $^{77}\text{Se}$  im Mittel um 96.9 ppm je  $\text{SeSi}(\text{SiMe}_3)_3$  Substituent und für  $^{125}\text{Te}$  um 201.9 ppm je  $\text{TeSi}(\text{SiMe}_3)_3$  Substituent, siehe auch Abb. 9.2.3.

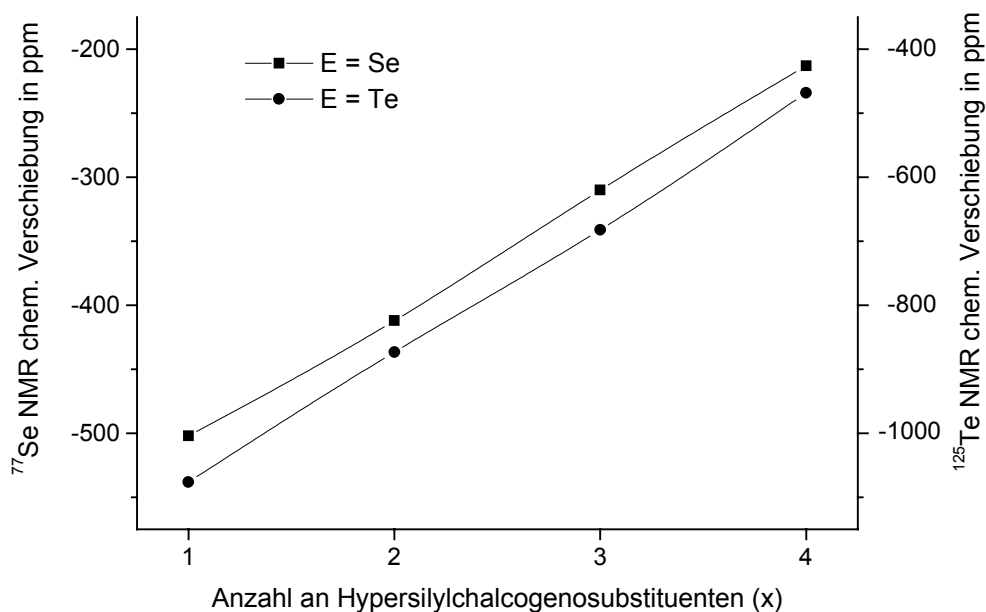


Abb. 9.2.3.  $^{77}\text{Se}$  und  $^{125}\text{Te}$  NMR chemische Verschiebungen als Funktion der Anzahl an  $\text{ESi}(\text{SiMe}_3)_3$  Gruppen ( $x$ ) in  $\text{Me}_{4-x}\text{Si}[\text{ESi}(\text{SiMe}_3)_3]_x$



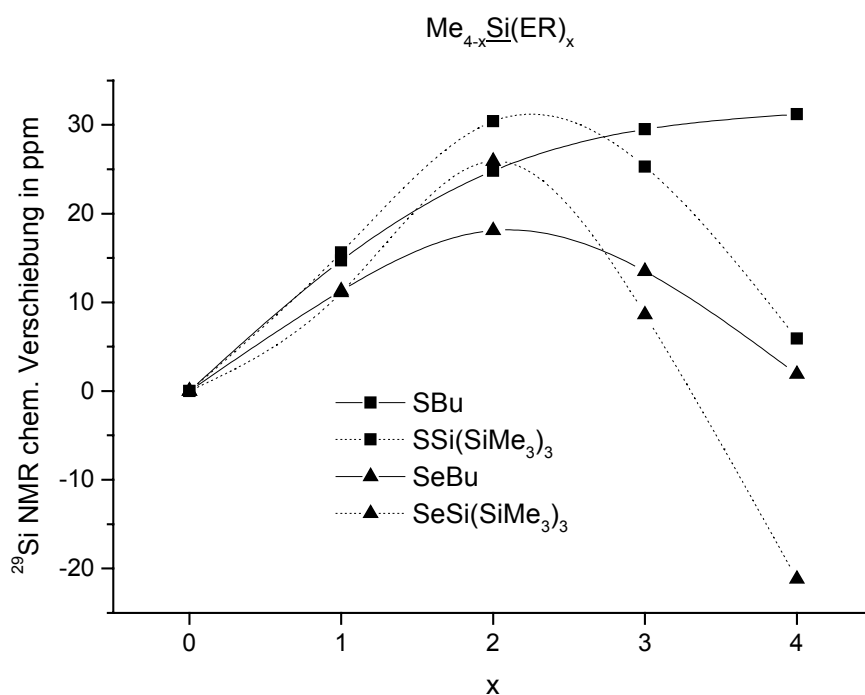


Abb. 9.2.4. Vergleich der  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebungen hypersilylchalcogeno-substituierter und chalcogenobutylsubstituierter Silane

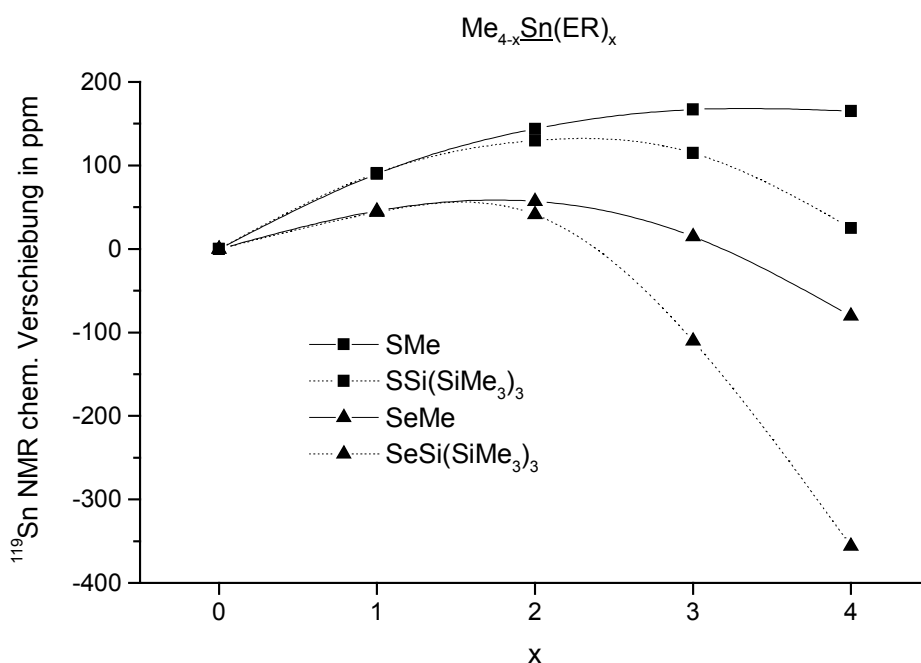


Abb. 9.2.5. Vergleich der  $^{119}\text{Sn}$  NMR chemischen Verschiebungen hypersilylchalcogeno-substituierter und chalcogenomethylsubstituierter Stannane

Die Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{SiE}}$  bzw.  $^1J_{\text{SnE}}$  zwischen dem Zentralatom M ( $\text{Si}^{\text{C}}$  bzw. Sn) und den Chalcogenatomen steigen mit der Anzahl an Hypersilylchalcogenosubstituenten deutlich an. Diese Trends entsprechen sinngemäß den bereits für chalcogenobutylsubstituierte Silane gemachten und diskutierten Beobachtungen, vergleiche die Kapitel 7.1. und 7.2.

Interessant ist auch ein Vergleich der  $^{29}\text{Si}$  NMR Verschiebungen der zentralen Siliciumatome der Verbindungen  $\text{Me}_{4-x}\text{Si}[\text{ESi}(\text{SiMe}_3)_3]_x$  mit den Werten für chalcogenobutylsubstituierte Silane  $\text{Me}_{4-x}\text{Si}(\text{EBu})_x$ , die die gleiche erste Koordinationssphäre am Siliciumatom aufweisen, siehe Abb. 9.2.4. Während die Werte (bei gleichem Chalcogen) für  $x = 1$  recht ähnlich sind und für  $x = 2$  eine leichte Tieffeldverschiebung für die hypersilylchalcogenosubstituierten Silane beobachtet wird, zeigt sich ab  $x = 3$  eine zunehmende Hochfeldverschiebung, was als Ergebnis der sterischen Überladung durch drei bzw. vier Hypersilylchalcogenosubstituenten gedeutet werden kann.

Ein ähnliches Bild zeigt sich auch beim Vergleich der  $^{119}\text{Sn}$  NMR chemischen Verschiebungen hypersilylchalcogenosubstituierter und chalcogenomethylsubstituierter Stannane, Abb. 9.2.5. Während für  $x = 1$  die  $^{119}\text{Sn}$  NMR chem. Verschiebungen nahezu identisch sind, ergeben sich ab 2 Chalcogenosubstituenten zunehmende Hochfeldverschiebungen für die hypersilylchalcogenosubstituierten Derivate.

Von einem zweifach hypersilyltelluros substituierten Silan sowie drei dreifach hypersilylchalcogenosubstituierten Stannanen konnten auch Kristallstrukturanalysen durchgeführt werden, siehe die Abbildungen 9.2.6. – 9.2.9. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 9.2.4. – 9.2.6. zusammengefasst.

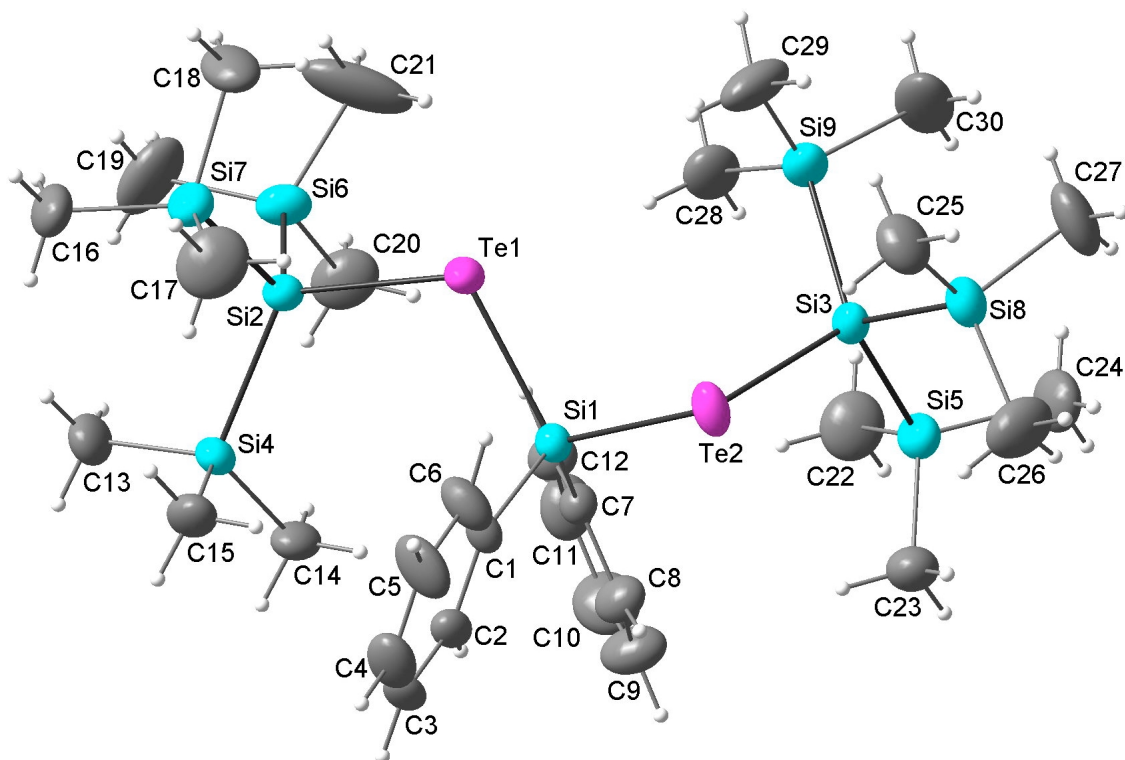


Abb. 9.2.6. Molekülstruktur von  $\text{Ph}_2\text{Si}[\text{TeSi}(\text{SiMe}_3)_3]_2$  (4, Ellipsoide für 30 % Wahrscheinlkt.)

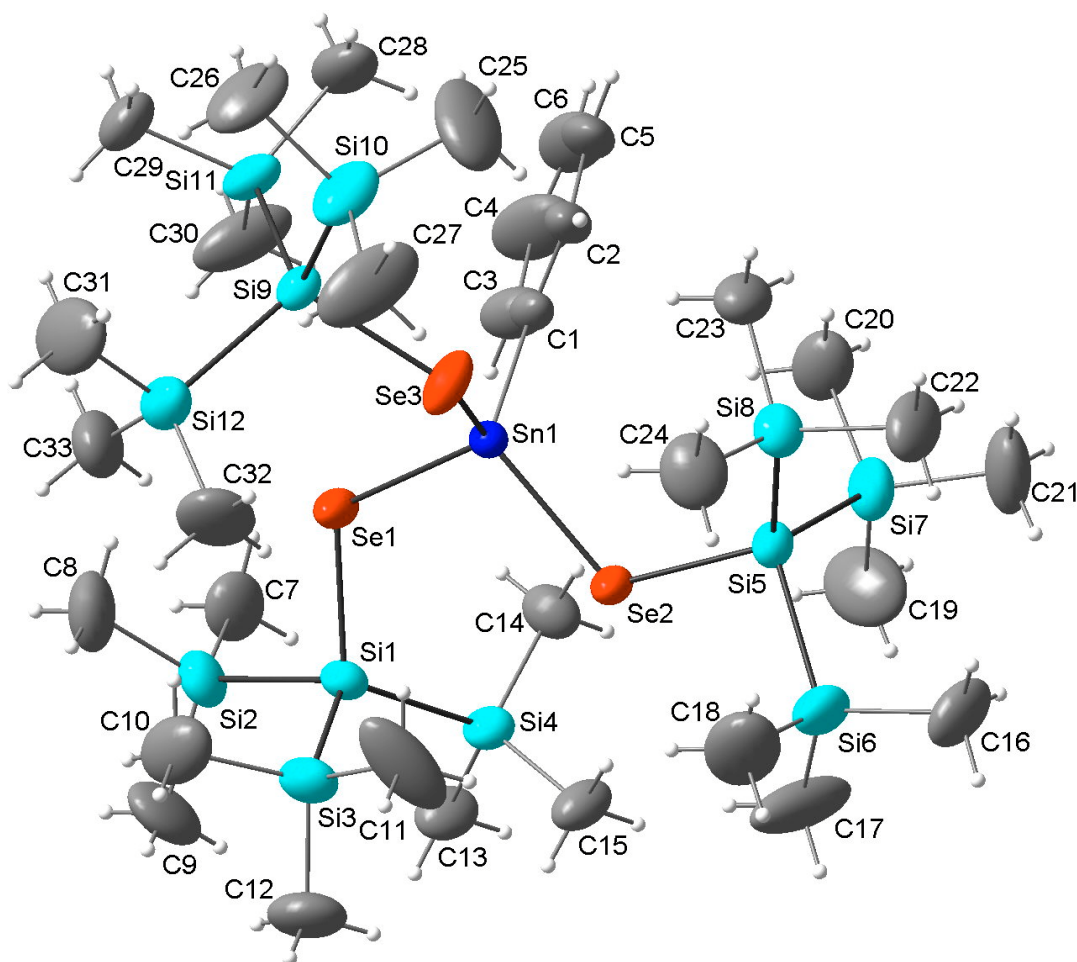


Abb. 9.2.7. Molekülstruktur von  $\text{PhSn}[\text{SeSi}(\text{SiMe}_3)_3]_2$  (5, Ellipsoide für 30 % Wahrscheinlkt.)

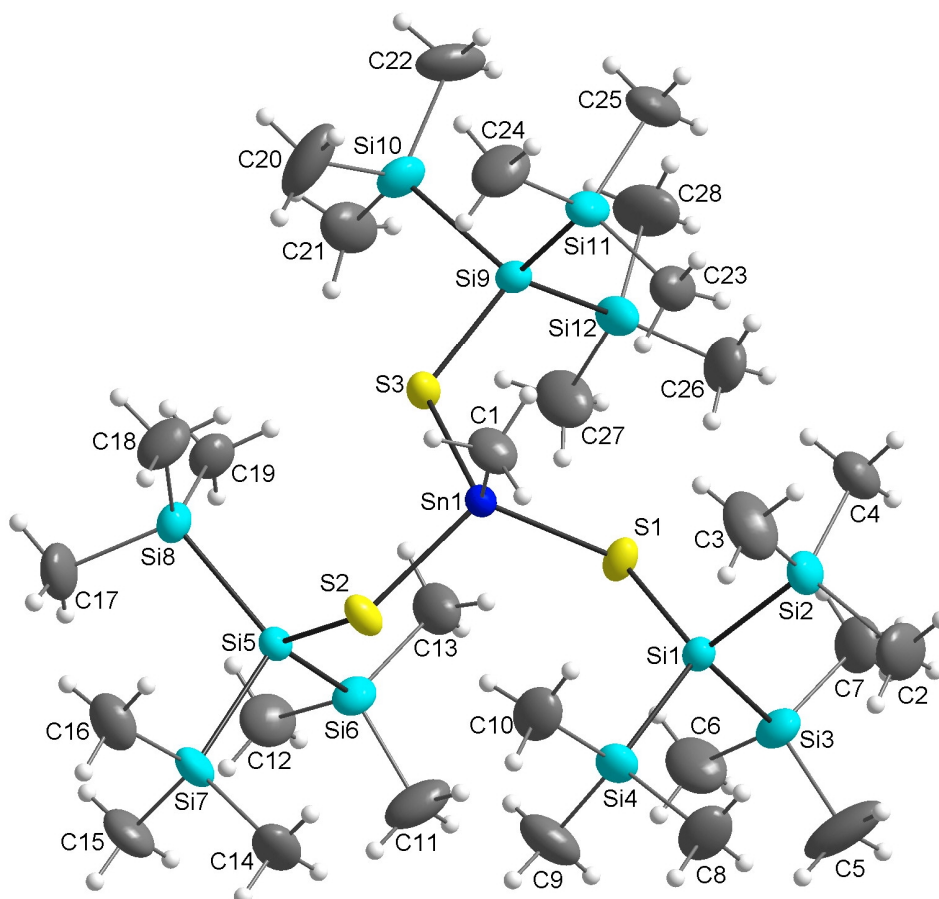


Abb. 9.2.8. Molekülstruktur von  $\text{MeSn}[\text{SSi}(\text{SiMe}_3)_3]_3$  (6, Ellipsoide für 30 % Wahrscheinlkt.)

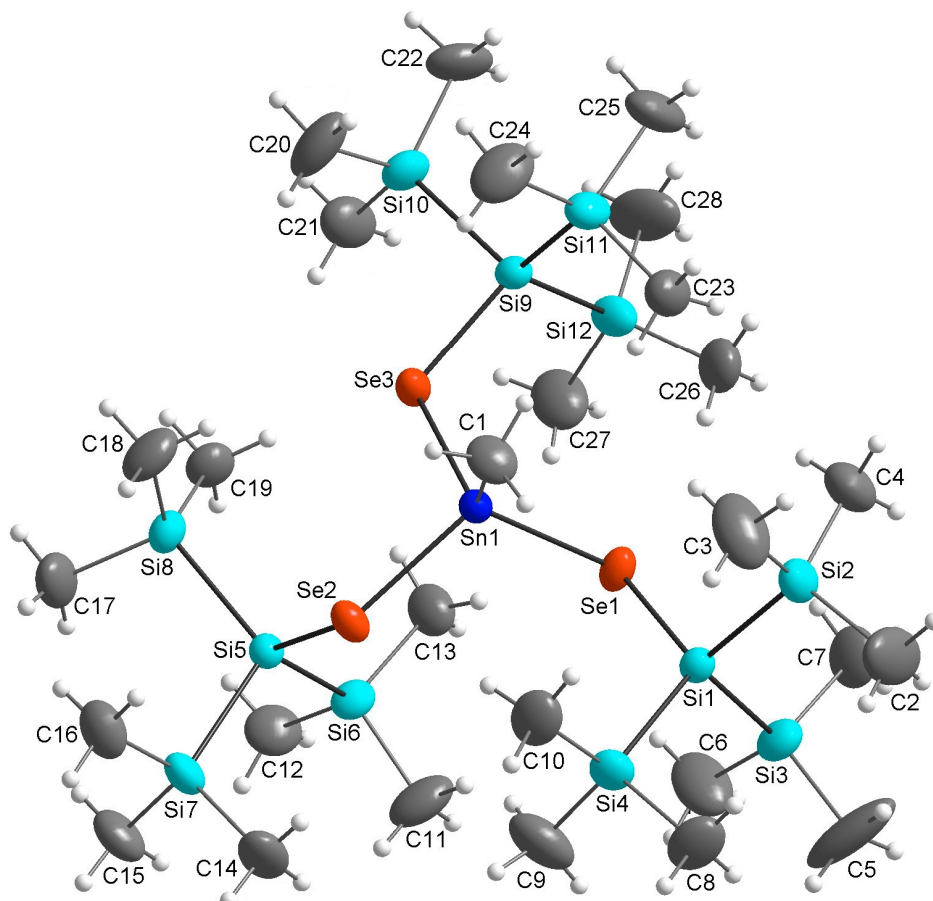


Abb. 9.2.9. Molekülstruktur von  $\text{MeSn}[\text{SeSi}(\text{SiMe}_3)_3]_3$  (7, Ellipsoide für 30 % Wahrscheinlkt.)

Tabelle 9.2.4. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von  $Ph_2Si[TeSi(SiMe_3)_3]_2$  (4)

Atome	Bindungslänge (Å)	Atome	Bindungswinkel (°)
Si1–Te1	2.501(2)	Te1–Si1–Te2	104.71(7)
Si1–Te2	2.501(2)	C1–Si1–C7	110.4(3)
Te1–Si2	2.555(2)	Si1–Te1–Si2	111.91(7)
Te2–Si3	2.538(2)	Si1–Te2–Si3	113.40(6)

Tabelle 9.2.5. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von  $PhSn[SeSi(SiMe_3)_3]_2$  (5)

Atome	Bindungslänge (Å)	Atome	Bindungswinkel (°)
Sn1–Se1	2.514(1)	Se1–Sn1–Se2	107.41(3)
Sn1–Se2	2.515(1)	Se1–Sn1–Se3	113.30(3)
Sn1–Se3	2.508(1)	Se2–Sn1–Se3	103.98(3)
Se1–Si1	2.300(1)	Sn1–Se1–Si1	114.75(5)
Se2–Si5	2.318(2)	Sn1–Se2–Si5	116.98(5)
Se3–Si9	2.313(2)	Sn1–Se3–Si9	113.61(5)

Tabelle 9.2.6. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von  $MeSn[ESi(SiMe_3)_3]_3$  (6, 7)

Atome	Bindungslänge (Å)		Atome	Bindungswinkel (°)	
	E = S (6)	E = Se (7)		E = S (6)	E = Se (7)
Sn1–E1	2.3980(7)	2.5208(5)	E1–Sn1–E2	113.44(3)	113.99(2)
Sn1–E2	2.3975(7)	2.5249(4)	E1–Sn1–E3	106.12(3)	107.55(2)
Sn1–E3	2.3927(7)	2.5189(5)	E2–Sn1–E3	106.21(3)	105.30(2)
E1–Si1	2.185(1)	2.325(1)	Sn1–E1–Si1	116.19(4)	112.84(3)
E2–Si5	2.176(1)	2.315(1)	Sn1–E2–Si5	118.58(4)	115.63(3)
E3–Si9	2.180(1)	2.321(1)	Sn1–E3–Si9	116.89(4)	114.63(3)

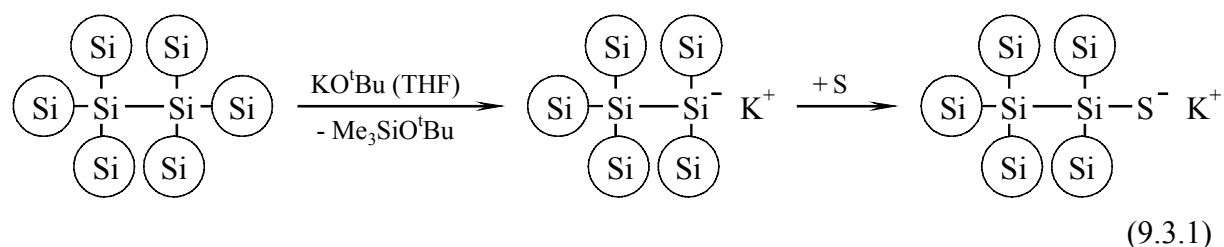
Die Verbindungen **6** und **7** kristallisieren in der gleichen Raumgruppe und sind isotyp.

Die recht unterschiedlichen Bindungswinkel E–Sn–E sowie die – im Vergleich zu anderen Verbindungen – relativ großen Bindungswinkel an den Chalcogenatomen spiegeln die sterische Überladung am zentralen Silicium- bzw. Zinnatom wider, die sich vor allem durch die Aufweitung der Winkel an den Chalcogenatomen abbauen lässt. Die Bindungslängen liegen alle im Bereich typischer Einfachbindungen, wengleich in  $Ph_2Si[TeSi(SiMe_3)_3]_2$  die

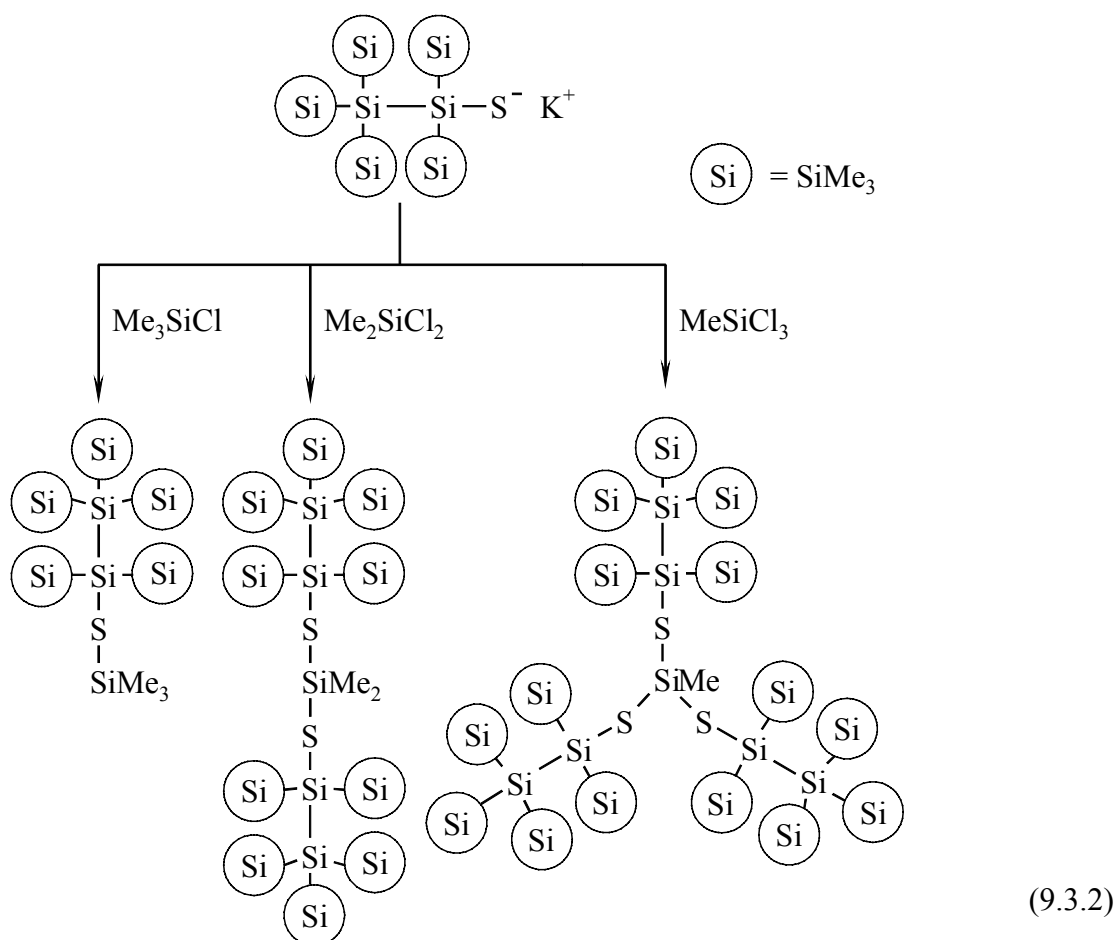
Si–Te Bindungen zum zentralen Si-Atom deutlich kürzer sind als zu den Si-Atomen der Hypersilyleinheiten (siehe dazu auch 11.3. und Abbn. 11.3.11. – 11.3.12.).

### 9.3. Heptasilanylthiolate $[(Me_3Si)_3Si-Si(SiMe_3)_2-S]_xSiMe_{4-x}$

Wie bereits in Gl. 5.1.16 angedeutet, wird bei der Reaktion von *Hexakis*(trimethylsilyl)disilan mit Kalium-*tert*-butylat eine terminale Si–Si Bindung gespalten unter Bildung einer Heptasilanylkalium-Verbindung. Dies eröffnet die Möglichkeit, zu noch sperrigeren Oligosilanylchalcogenolat-Ionen zu gelangen. Allerdings zeigte sich, dass die Insertion von Chalcogen nur für E = Schwefel gelang, die Reaktionen der anderen Chalcogene sind wahrscheinlich aus sterischen Gründen nicht mehr möglich:

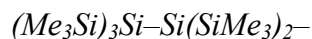


Die Umsetzungen mit Methylchlorsilanen führten zu heptasilanylthiosubstituierten Silanen:



Die NMR-Daten heptasilanylthiosubstituierter Silane und des eingesetzten Heptasilanylthiolations sind in Tabelle 9.3.1. zusammengefasst.

Tabelle 9.3.1.  $^{29}\text{Si}$  NMR Daten von Verbindungen mit der Heptasilanyleinheit



Verbindung	$\delta_{\text{Si}^{\text{A}}}$	$^1J_{\text{Si}^{\text{A}}\text{Si}^{\text{B}}}$	$\delta_{\text{Si}^{\text{B}}}$	$\delta_{\text{Si}^{\text{C}}}$	$^1J_{\text{Si}^{\text{C}}\text{Si}^{\text{D}}}$	$\delta_{\text{Si}^{\text{D}}}$	$\delta_{\text{Si}^{\text{E}}}$
$(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}-\text{Si}^{\text{C}}(\text{Si}^{\text{D}}\text{Me}_3)_2\text{K}$	-11.1	48.7	-129.0	-190.6		-6.5	-
$(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}-\text{Si}^{\text{C}}(\text{Si}^{\text{D}}\text{Me}_3)_2\text{SK}$	-9.8	50.1	-128.2	-53.7	71.2	-17.5	-
$(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}-\text{Si}^{\text{C}}(\text{Si}^{\text{D}}\text{Me}_3)_2\text{SSi}^{\text{E}}\text{Me}_3$	-9.1	51.6	-118.1	-44.5	58.8	-11.3	15.3
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}-\text{Si}^{\text{C}}(\text{Si}^{\text{D}}\text{Me}_3)_2\text{S}]_2\text{Si}^{\text{E}}\text{Me}_2$	-8.9	50.5	-117.6	-40.0	58.3	-10.1	28.6
$[(\text{Me}_3\text{Si}^{\text{A}})_3\text{Si}^{\text{B}}-\text{Si}^{\text{C}}(\text{Si}^{\text{D}}\text{Me}_3)_2\text{S}]_3\text{Si}^{\text{E}}\text{Me}$	-8.8	50.1	-117.1	-34.5	55.4	-9.1	17.5

Ein Vergleich der  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebungen der zentralen Siliciumatome der heptasilanylthiosubstituierten Silane ( $\text{Si}^{\text{E}}$  in Tabelle 9.3.1.) mit den chemischen Verschiebungen der entsprechenden hypersilylthiosubstituierten Silane (Tabelle 9.2.1.,  $\text{Si}^{\text{C}}$ ) offenbart ab  $x = 2$  eine zunehmende Hochfeldverschiebung für die heptasilanylthiosubstituierten Silane, was mit der zusätzlichen sterischen Überladung in diesen Verbindungen zusammenhängen dürfte, siehe Abb. 9.3.1.

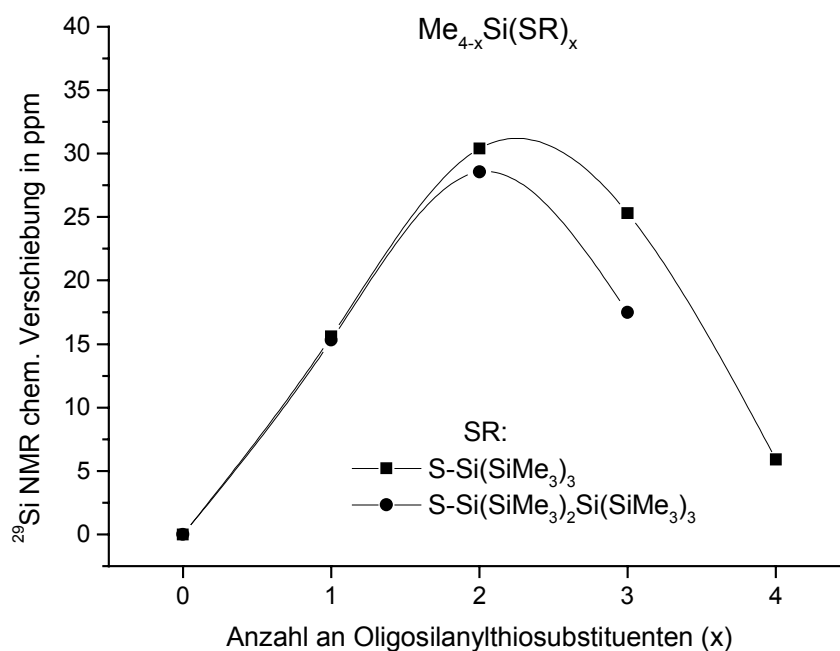


Abb. 9.3.1. Vergleich der  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebung von  $\text{Me}_{4-x}\text{Si}(\text{SR})_x$  in Abhängigkeit von  $x$  für  $\text{SR} = \text{SSi}(\text{SiMe}_3)_3$  und  $\text{SSi}(\text{SiMe}_3)_2\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$

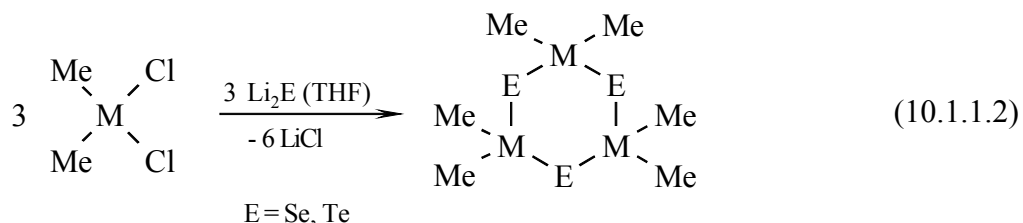
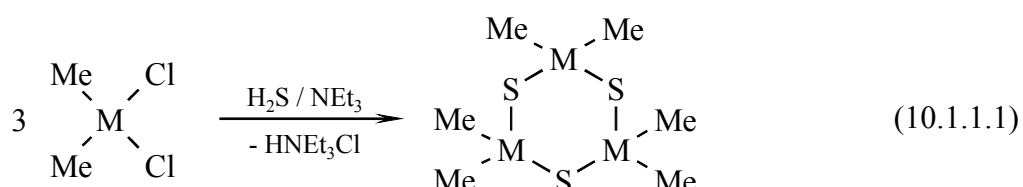
## 10. Cyclische Silicium-Chalcogen-Verbindungen und analoge Germanium- und Zinnverbindungen

### 10.1. Dimere und trimere Chalcogenide $(R_2ME)_x$ ( $R = Me, Ph, SiMe_3$ ;

$M = Si, Ge, Sn$ )

#### 10.1.1. Methylverbindungen $(Me_2ME)_3$ [713]

Die Reaktionen von Dimethyldichlorsilan, -german und -stannan mit  $H_2S / NEt_3$  bzw Lithiumchalcogeniden (*in situ* aus  $Li[BEt_3H]$  und Chalcogen entsprechend Gl. 4.1.3) führten ausschließlich zu den trimeren Dimethylsilicium-, -germanium- und -zinnchalcogeniden  $(Me_2ME)_3$ :



deren NMR-Daten teilweise bereits bekannt waren (Kapitel 4.2. und Tabelle 4.3.1.2.). Die vollständigen NMR-Daten aller neun Verbindungen dieser Reihe sind in Tabelle 10.1.1.1. zusammengestellt.

Im Vergleich zu den acyclischen chalcogenobutylsubstituierten Silanen  $Me_2Si(EBu)_2$  mit dem gleichen Chalcogen [ $E = S$   $\delta_{Si}$ : 24.8 ppm (Tab. 7.1.1.),  $E = Se$   $\delta_{Si}$ : 18.1 ppm (Tab. 7.2.1.) und  $E = Te$   $\delta_{Si}$ : -24.6 ppm (Tab. 7.2.2.)] sind die  $^{29}Si$  NMR chemischen Verschiebungen der Sechsringe  $(Me_2SiE)_3$  um etwa 3 ppm zu höherem Feld verschoben.

Ein analoger Trend (Hochfeldverschiebung um jeweils 11 ppm) zeigt sich auch beim Vergleich der  $^{119}Sn$  chemischen Verschiebungen der Sechsringe  $(Me_2SnE)_3$  mit den acyclischen chalcogenomethylsubstituierten Verbindungen  $Me_2Sn(SMe)_2$  ( $\delta_{Sn}$ : 144 ppm [29]) und  $Me_2Sn(SeBu)_2$  ( $\delta_{Sn}$ : 57 ppm [58]).



Tabelle 10.1.1.1.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  und  $^{125}\text{Te}$  NMR Daten der Verbindungen  $(\text{Me}_2\text{ME})_3$  ( $M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ;  $E = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ )

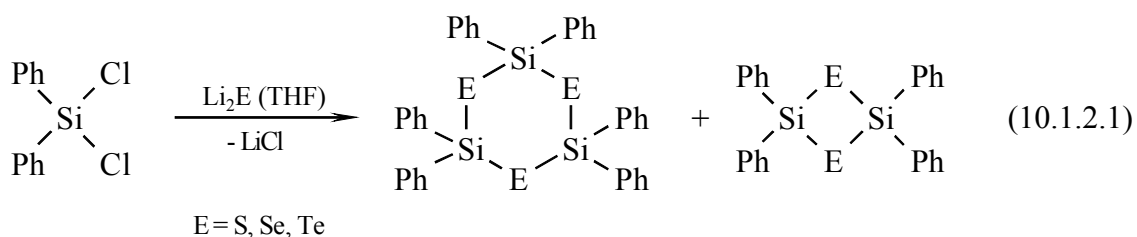
Verbindung	$\delta_{\text{E}}$	$\delta_{\text{M}}$	$^2J_{\text{SnSn}}^{\text{a)}$	$^1J_{\text{ME}}$	$\delta_{\text{C}}$	$^1J_{\text{MC}}$	$\delta_{\text{H}}$
$(\text{Me}_2\text{SiS})_3$	–	21.1	–	–	7.95	59.6	0.69
$(\text{Me}_2\text{SiSe})_3$	Se: –244	15.2	–	130.7	8.7	55.4	0.91
$(\text{Me}_2\text{SiTe})_3$	Te: –618	–23.7	–	344.5	8.8	49.5 $^2J_{\text{TeC}}$ : 18.4	1.26 $^3J_{\text{TeH}}$ : 8.8
$(\text{Me}_2\text{GeS})_3$	–	–	–	–	10.6	–	0.97
$(\text{Me}_2\text{GeSe})_3$	Se: –182	–	–	–	11.1	–	1.15
$(\text{Me}_2\text{GeTe})_3$	Te: –476	–	–	–	10.3	– $^2J_{\text{TeC}}$ : 9.6	1.42 $^3J_{\text{TeH}}$ : 7.3
$(\text{Me}_2\text{SnS})_3$	–	133	193	–	4.8	405.1	0.86
$(\text{Me}_2\text{SnSe})_3$	Se: –360	46	231	1217	4.4	363.5	0.99 $^2J_{\text{SnH}}$ : 57.8
$(\text{Me}_2\text{SnTe})_3$	Te: –859	–192	239	3098	1.9	298.0	1.17 $^2J_{\text{SnH}}$ : 52.0

a) Werte für die Kopplung  $^2J_{^{119}\text{Sn}^{117}\text{Sn}}$

Beim Vergleich der Daten fällt auf, dass die chemischen Verschiebungen ( $\delta_{\text{Se}}$ ,  $\delta_{\text{Te}}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ ,  $\delta_{\text{H}}$ ) der Germaniumverbindungen nicht zwischen den Werten der entsprechenden Silicium- und Zinnverbindungen liegen, sondern in allen Fällen zu tieferem Feld verschoben sind. Dieser Trend findet sich auch in allen anderen untersuchten Verbindungsklassen und kann mit der im Vergleich zu Silicium und Zinn höheren Elektronegativität des Germaniums erklärt werden (Ge: 2.02, im Gegensatz zu Si: 1.74 und Sn: 1.72, Werte nach ALLRED und ROCHOW [714]).

### 10.1.2. Phenylverbindungen $(\text{Ph}_2\text{ME})_x$ ( $x = 2, 3$ ) [715]

Setzt man statt der Methylverbindungen entsprechend Gl. 10.1.1.2 die Phenylverbindungen  $\text{Ph}_2\text{MCl}_2$  ein, so resultieren für  $M = \text{Si}$  und  $E = \text{S}$  bzw.  $\text{Se}$  Gemische aus den cyclischen Trimeren und Dimeren (ca. 3 : 1), während für  $E = \text{Te}$  nur das Trimer beobachtet werden konnte:



Die Verbindungen konnten NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Die NMR Daten der Schwefelverbindungen stimmten mit Literaturwerten [716] weitgehend überein, während die der Selen- und Tellurverbindungen noch unbekannt waren.

Tabelle 10.1.2.1.  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{77}\text{Se}$  und  $^{125}\text{Te}$  NMR Daten der Verbindungen  $(\text{Ph}_2\text{SiE})_x$   
( $x = 2, 3$ ;  $E = \text{S, Se, Te}$ )

Verbindung	$\delta_E$	$^1J_{\text{SiE}}$	$\delta_{\text{Si}}$	$\delta_C$			
				<i>ipso</i>	<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
$(\text{Ph}_2\text{SiS})_3$	–	–	4.48	135.02	134.66	127.68	130.11
$(\text{Ph}_2\text{SiS})_2$	–	–	–3.55				
$(\text{Ph}_2\text{SiSe})_3$	Se: –294	137.8	3.77	135.26	135.03	127.73	130.11
$(\text{Ph}_2\text{SiSe})_2$	Se: –211	99.1	–22.30				
$(\text{Ph}_2\text{SiTe})_3$	Te: –673	373.2	–19.56	133.33	135.66	127.82	130.18

Bemerkenswert sind die deutlichen Unterschiede in den  $^{29}\text{Si}$  und  $^{77}\text{Se}$  NMR chemischen Verschiebungen sowie der Kopplungskonstante  $^1J_{\text{SiSe}}$  zwischen den trimeren und dimeren Diphenylsiliciumchalcogeniden, deren Ursache nur in den geometrischen Unterschieden aufgrund der unterschiedlichen Ringgrößen liegen kann.

Diphenyldichlorstannan reagiert dagegen mit Lithiumchalcogeniden ausschließlich zu den trimeren Diphenylzinnchalcogeniden, deren NMR-Daten in Tabelle 10.1.2.2. zusammengestellt sind.

Tabelle 10.1.2.2.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{125}\text{Te}$  und  $^{119}\text{Sn}$  NMR Daten der Verbindungen  $(\text{Ph}_2\text{SnE})_3$   
(ppm, Hz;  $E = \text{S, Se, Te}$ )

E	$\delta_E$	$\delta_{\text{Sn}}$	$^1J_{\text{SnE}}$	$^2J_{\text{SnSn}}$ a)	$\delta_C$								$\delta_H$	
					<i>ipso</i>	$^1J_{\text{SnC}}$	<i>ortho</i>	$^2J_{\text{SnC}}$	<i>meta</i>	$^3J_{\text{SnC}}$	<i>para</i>	$^4J_{\text{SnC}}$	<i>o</i>	<i>m+p</i>
S	–	18	–	215	140.6	632	135.4	53	128.7	71	129.8	15	7.51	7.26
Se	–436	–43	1324	238	140.0	580	135.5	53	128.6	67	129.7	14	7.48	7.28
Te	–991	–201	3369	252	137.5	486	135.6	51	128.5	62	129.4	15	7.46	7.15

a) Werte für die Kopplung  $^2J_{^{119}\text{Sn}^{117}\text{Sn}}$

Wie auch bei den Siliciumverbindungen, sind die  $^{77}\text{Se}$  und  $^{125}\text{Te}$  NMR Resonanzen im Vergleich zu den analogen Methylverbindungen (Tabelle 10.1.1.1.) um einige ppm zu höherem Feld verschoben, während die Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{SnE}}$  und  $^2J_{\text{SnSn}}$  fast unverändert bleiben (Anstieg um 3 – 5 %).

Aufgrund des Übergangs von  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen in den Methylgruppen zu  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen und der damit verbundenen höheren s-Bindungsordnung in den Phenylgruppen steigen die Kopplungskonstanten  $^1J_{SnC}$  (bei gleichem E) etwa um den Faktor 1.6 an.

Wie bei den Siliciumverbindungen  $\delta_{Si}$  (außer für E = Te), so liegen auch für die Zinnverbindungen die  $\delta_{Sn}$  Daten für die Phenylderivate bei höherem Feld, wobei aber die Differenz zu den Methylderivaten vom Schwefel zum Tellur fast auf 0 abnimmt, siehe auch Abbildung 10.1.2.1.

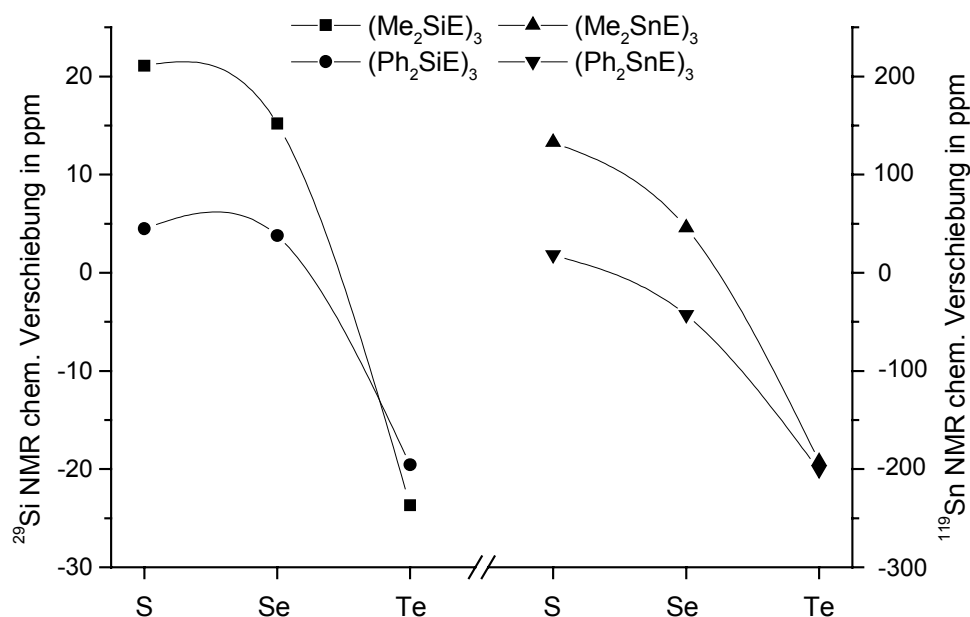


Abb. 10.1.2.1. Vergleich der  $^{29}Si$  und  $^{119}Sn$  NMR chemischen Verschiebungen der Verbindungen  $(R_2ME)_3$  für  $R = Me$  und  $Ph$  ( $M = Si, Sn, E = S, Se, Te$ )

Von allen drei Zinnverbindungen  $(Ph_2SnE)_3$  ( $E = S, Se, Te$ , **8** – **10**) wurden Kristallstrukturanalysen durchgeführt. Alle drei Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe  $P2_1/n$ , doch während  $(Ph_2SnS)_3$  und  $(Ph_2SnSe)_3$  isomorph sind, tritt in der Struktur von  $(Ph_2SnTe)_3$  eine andere Packung der Moleküle auf, verbunden mit deutlich verschiedenen Zellparametern. Die Struktur von  $(Ph_2SnS)_3$  ist identisch mit den bereits in [210] und [211] beschriebenen Daten. Die Molekülstrukturen der Selen- und Tellurverbindung sind in den Abbildungen 10.1.2.2. und 10.1.2.3. wiedergegeben, die Schwefelverbindung ist der Selenverbindung nahezu analog. Die unterschiedliche Packung der Moleküle in der Elementarzelle ist in den Abbildungen 10.1.2.4. und 10.1.2.5. verdeutlicht. Auch hier ergibt sich für die Schwefelverbindung ein mit der Selenverbindung praktisch identisches Bild.

Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 10.1.2.3. zusammengefasst.

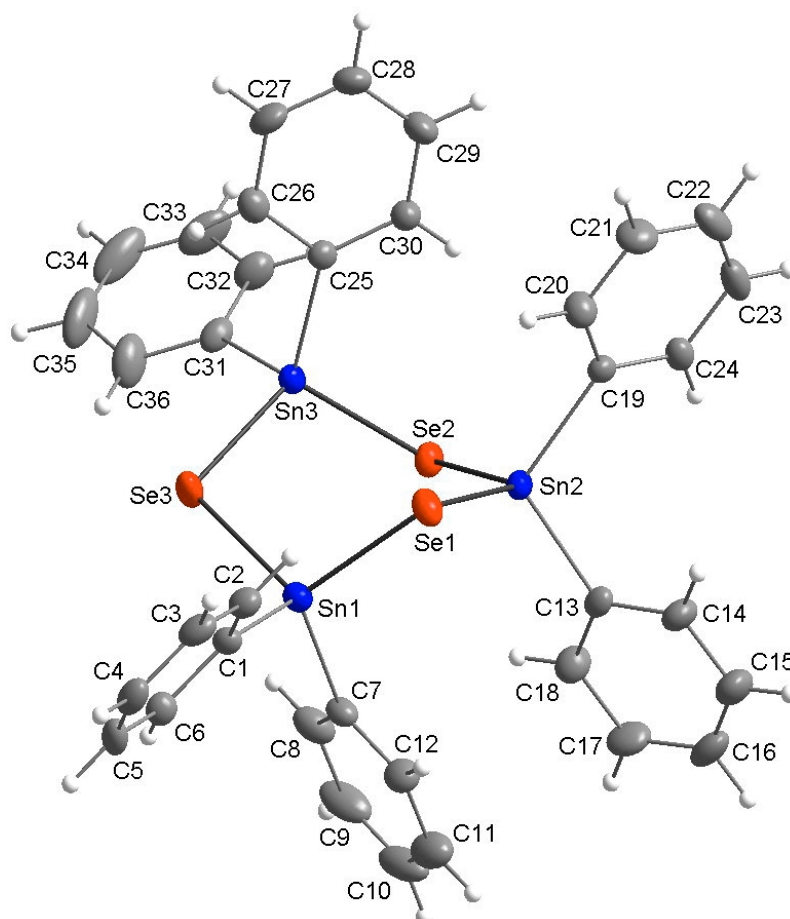


Abb. 10.1.2.2. Molekülstruktur von  $(Ph_2SnSe)_3$  (**9**, Ellipsoide für 30 % Wahrscheinlichkeit)

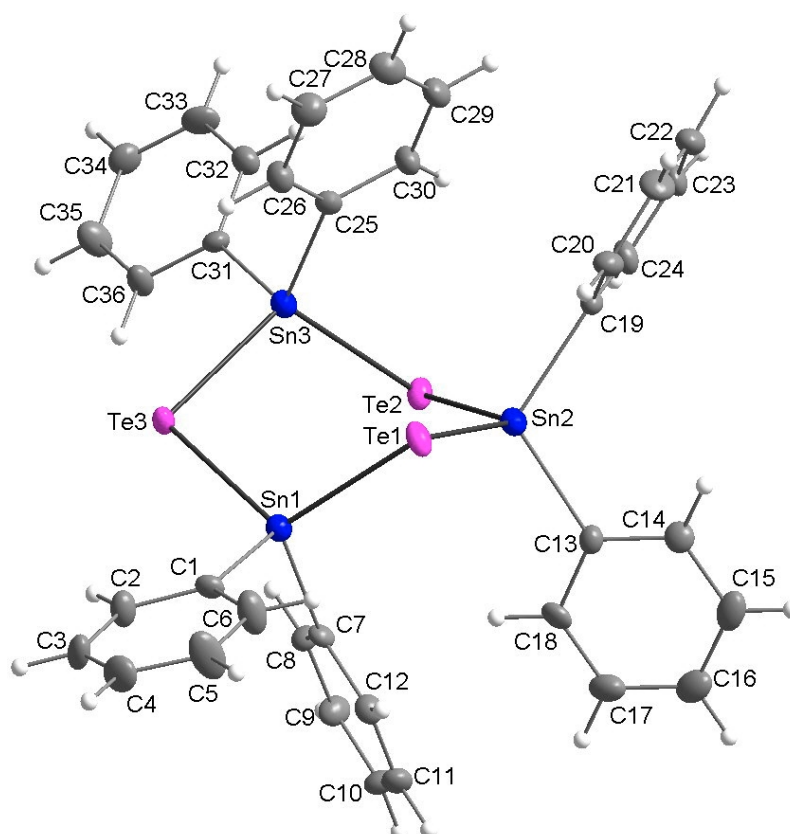


Abb. 10.1.2.3. Molekülstruktur von  $(Ph_2SnTe)_3$  (**10**, Ellipsoide für 30 % Wahrscheinlichkeit)

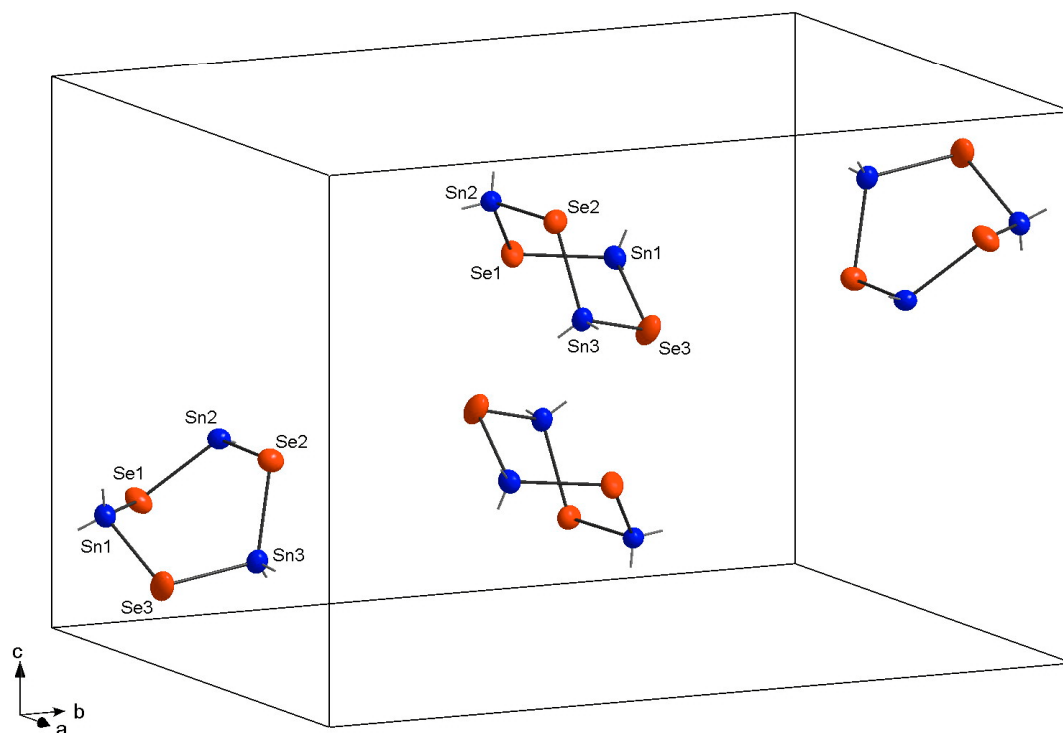


Abb. 10.1.2.4.  $(Ph_2SnSe)_3$  (**9**) – Packung der Moleküle in der Elementarzelle -  
(die Phenylsubstituenten sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen),  
eine analoge Packung der Moleküle zeigt  $(Ph_2SnS)_3$

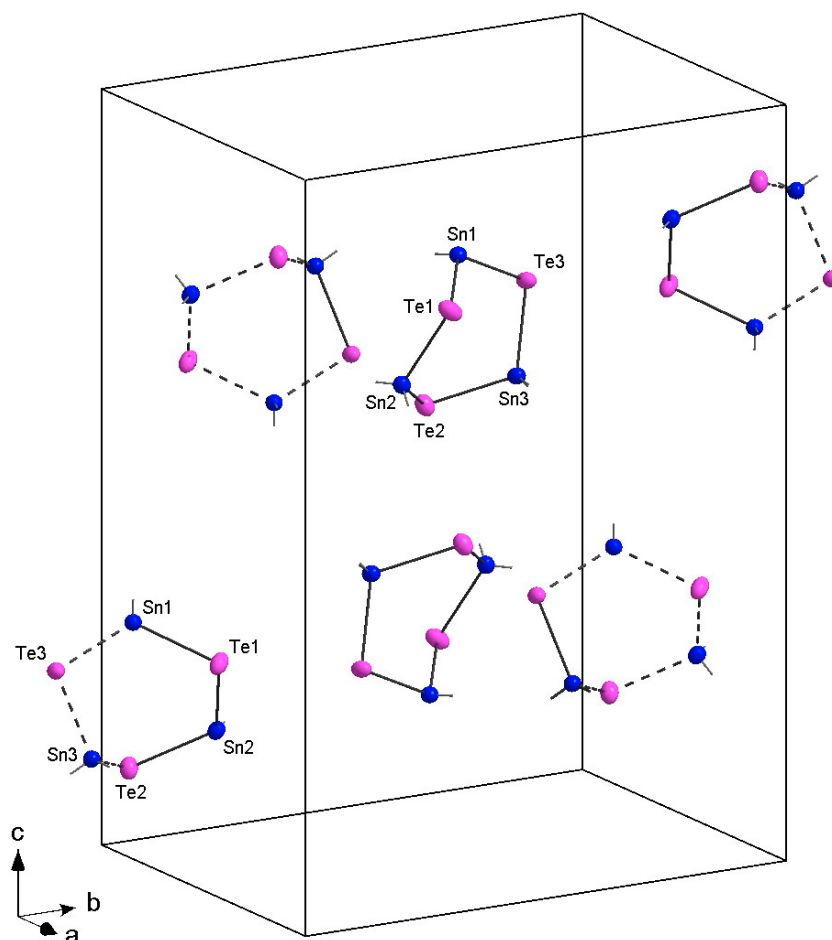


Abb. 10.1.2.5.  $(Ph_2SnTe)_3$  (**10**) – Packung der Moleküle in der Elementarzelle  
(Die Phenylsubstituenten sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.)

Aufgrund der unterschiedlichen Packung der Moleküle sind einige der Phenylsubstituenten von  $(\text{Ph}_2\text{SnTe})_3$  anders orientiert.

Tabelle 10.1.2.3. Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) und Bindungswinkel ( $^\circ$ ) der trimeren Diphenylzinn-chalcogenide  $(\text{Ph}_2\text{SnE})_3$  (**8** – **10**)

Atome	E = S ( <b>8</b> )	E = Se ( <b>9</b> )	E = Te ( <b>10</b> )
Sn1–E1	2.4025(8)	2.5201(9)	2.7249(10)
Sn1–E3	2.4081(9)	2.5377(9)	2.7341(12)
Sn2–E1	2.4008(8)	2.5206(8)	2.7383(11)
Sn2–E2	2.4248(9)	2.5456(10)	2.7396(10)
Sn3–E2	2.3995(10)	2.5206(9)	2.7203(11)
Sn3–E3	2.3986(9)	2.5214(9)	2.7303(12)
Sn1–C1	2.128(3)	2.132(5)	2.143(8)
Sn1–C7	2.130(3)	2.137(5)	2.118(7)
Sn2–C13	2.118(3)	2.121(5)	2.148(8)
Sn2–C19	2.131(3)	2.139(5)	2.127(8)
Sn3–C25	2.136(3)	2.133(5)	2.150(8)
Sn3–C31	2.134(3)	2.149(5)	2.146(8)
E1–Sn1–E3	109.67(3)	111.74(3)	115.93(3)
E1–Sn2–E2	111.90(3)	113.71(2)	115.48(3)
E2–Sn3–E3	111.91(3)	112.95(2)	113.14(3)
Sn1–E1–Sn2	103.56(3)	101.15(3)	98.69(3)
Sn2–E2–Sn3	105.69(3)	103.11(3)	97.74(4)
Sn1–E3–Sn3	104.96(3)	101.68(2)	95.82(3)

Alle Sn–E Bindungslängen stehen in guter Übereinstimmung mit den Werten für die entsprechenden Methylverbindungen (siehe Abschnitt 4.2.2.) und sind nahe an den berechneten Bindungslängen von Sn–S: 2.39  $\text{\AA}$ , Sn–Se: 2.53  $\text{\AA}$ , Sn–Te: 2.73  $\text{\AA}$  für Sn–E Einfachbindungen [717]. Die Winkel an den Chalcogenatomen sind alle kleiner als der Tetraederwinkel und nehmen in der Reihe S > Se > Te ab (Mittelwerte von 104.74°, 101.98° und 97.42°) in Übereinstimmung mit dem steigenden p-Charakter der Bindungorbitale an den schwereren Chalcogenatomen (siehe auch 10.7.).

Alle drei Verbindungen zeigen einen zentralen Ring  $\text{Sn}_3\text{E}_3$  in einer *twist*-Boot-Konformation mit angenäherter  $\text{C}_2$ -Symmetrie. Diese Konformation wird auch in der Abfolge der Torsions-

winkel (Tabelle 10.1.2.4.) deutlich, die angenähert der Sequenz  $+\varphi_1, +\varphi_2, -(\varphi_1 + \varphi_2), +\varphi_1, +\varphi_2, -(\varphi_1 + \varphi_2)$  folgt, während man für eine Sesselkonformation  $+\varphi, -\varphi, +\varphi, -\varphi, +\varphi, -\varphi$  und für eine Bootkonformation  $+\varphi, -\varphi, 0, +\varphi, -\varphi, 0$  erwarten würde.

Tabelle 10.1.2.4. *Torsionswinkel der trimeren Diphenylzinnchalcogenide (Ph<sub>2</sub>SnE)<sub>3</sub> (8 – 10)*

Atome	E = S	E = Se	E = Te
Sn1–E1–Sn2–E2	36.99(4)	35.39(3)	34.88(4)
E1–Sn2–E2–Sn3	29.56(4)	30.35(3)	29.64(4)
Sn2–E2–Sn3–E3	–71.26(4)	–74.09(3)	–83.18(4)
E2–Sn3–E3–Sn1	33.73(4)	36.24(3)	48.06(3)
Sn3–E3–Sn1–E1	39.39(4)	40.48(4)	35.02(3)
E3–Sn1–E1–Sn2	–78.13(4)	–79.02(4)	–77.93(4)

Diese etwas ungewöhnliche Konformation der Sechsringe Sn<sub>3</sub>E<sub>3</sub> ist eine Folge der sterischen Behinderung der Phenylsubstituenten, die in einer *twist*-Boot-Konformation minimal wird.

DFT-Berechnungen an (Ph<sub>2</sub>SnS)<sub>3</sub> auf dem Niveau B3LYP/6-31G\* konnten dies bestätigen. Wie erwartet, ergab sich als globales Minimum eine Geometrie mit dem zentralen Sechsring Sn<sub>3</sub>S<sub>3</sub> in einer *twist*-Boot-Konformation, die der experimentell in der Kristallstruktur von (Ph<sub>2</sub>SnS)<sub>3</sub> gefundenen Geometrie sehr ähnlich ist. Lediglich die Orientierungen der Phenylringe unterscheiden sich geringfügig davon aufgrund von Packungseffekten in der Kristallstruktur.

Daneben konnte noch eine Sesselkonformation von (Ph<sub>2</sub>SnS)<sub>3</sub> lokalisiert werden. Allerdings ergab die Schwingungsanalyse eine negative Schwingungsfrequenz von  $-7.9 \text{ i cm}^{-1}$ , die einer Rotation eines Phenylringes entspricht und wohl der begrenzten Genauigkeit der Berechnung auf diesem Level der Theorie geschuldet ist. Schließlich wurde noch eine – nur leicht verdrehte – Bootkonformation von (Ph<sub>2</sub>SnS)<sub>3</sub> berechnet, die nur um 3.4 kJ/mol über dem globalen Minimum liegt. Dieser Konformation entspricht jedoch kein lokales Minimum auf der Energiehyperfläche, und eine weitere Optimierung der Geometrie führt schließlich zur *twist*-Boot-Konformation. Trotzdem vermittelt diese Konformation eine Vorstellung von der Geometrie und relativen Energie einer möglichen Boot-Konformation. Die Geometrien und relativen Gesamtenergien der drei berechneten Konformeren von (Ph<sub>2</sub>SnS)<sub>3</sub> sind in Abb. 10.1.2.6. dargestellt; die Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel sind in Tabelle 10.1.2.5. zusammengestellt.

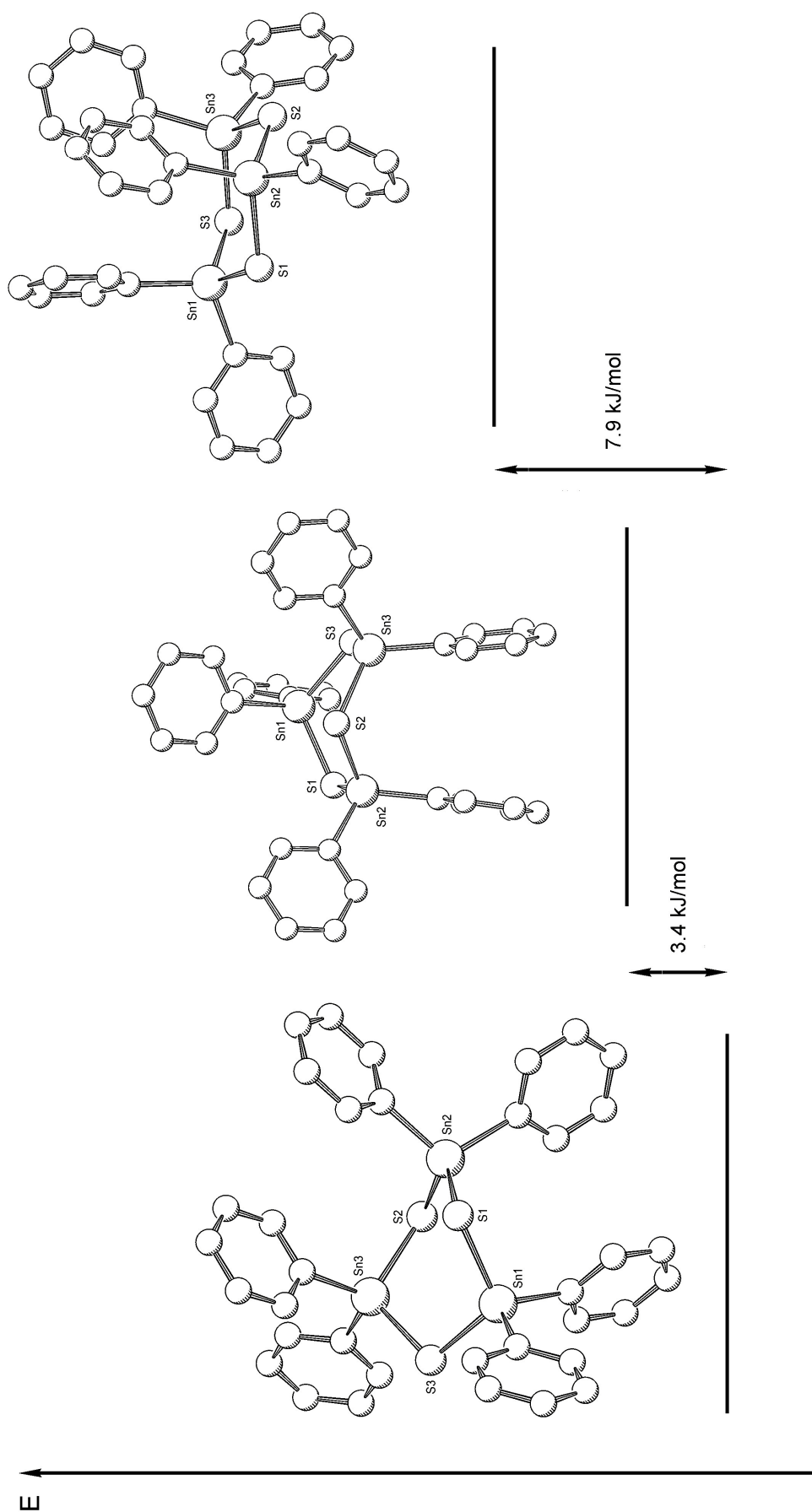


Abb. 10.1.2.6. Geometrien und relative Energien der drei berechneten Konformationen von  $(Ph_2SnS)_3$



Tabelle 10.1.2.5. *Berechnete Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel der drei Konformere von (Ph<sub>2</sub>SnS)<sub>3</sub>*

Atome	<i>twist</i> -Boot	Boot	Sessel
Sn1–S1	2.434	2.429	2.428
Sn1–S3	2.432	2.430	2.437
Sn2–S1	2.437	2.438	2.436
Sn2–S2	2.438	2.431	2.428
Sn3–S2	2.433	2.432	2.434
Sn3–S3	2.433	2.436	2.427
Mittelwert	2.434	2.433	2.432
S1–Sn1–S3	111.4	112.7	113.1
S1–Sn2–S2	110.7	111.6	112.6
S2–Sn3–S3	110.9	111.9	113.6
Sn1–S1–Sn2	107.8	108.2	111.5
Sn2–S2–Sn3	108.0	109.7	111.8
Sn1–S3–Sn3	107.2	108.7	112.0
Sn1–S1–Sn2–S2	+33.8	+9.0	–53.4
S1–Sn2–S2–Sn3	+31.1	–61.8	+52.5
Sn2–S2–Sn3–S3	–71.5	+51.8	–51.2
S2–Sn3–S3–Sn1	+36.0	+7.7	+50.3
Sn3–S3–Sn1–S1	+32.3	–62.5	–51.1
S3–Sn1–S1–Sn2	–70.8	+52.9	+52.7

Die berechnete Geometrie der *twist*-Boot-Konformation von (Ph<sub>2</sub>SnS)<sub>3</sub> stimmt recht gut mit den Daten der Kristallstrukturanalyse (Tabellen 10.1.2.3. und 10.1.2.4.) überein, die berechneten Bindungslängen Sn–S sind jedoch im Mittel um 0.028 Å länger und die Bindungswinkel Sn–S–Sn um 2 – 4° größer.

Auch von der Silicium-Tellurverbindung (Ph<sub>2</sub>SiTe)<sub>3</sub> konnten Einkristalle erhalten werden, das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse ist in Abb. 10.1.2.7. wiedergegeben.

Im Unterschied zur entsprechenden Zinnverbindung tritt hier zusätzlich eine schwache intermolekulare Te–Te Wechselwirkung (Te3–Te3a, Abb. 10.1.2.8.) auf, die vermutlich auch die Ursache dafür ist, dass der zentrale Sechsring Si<sub>3</sub>Te<sub>3</sub> in einer nur leicht verdrehten Bootkonformation vorliegt.

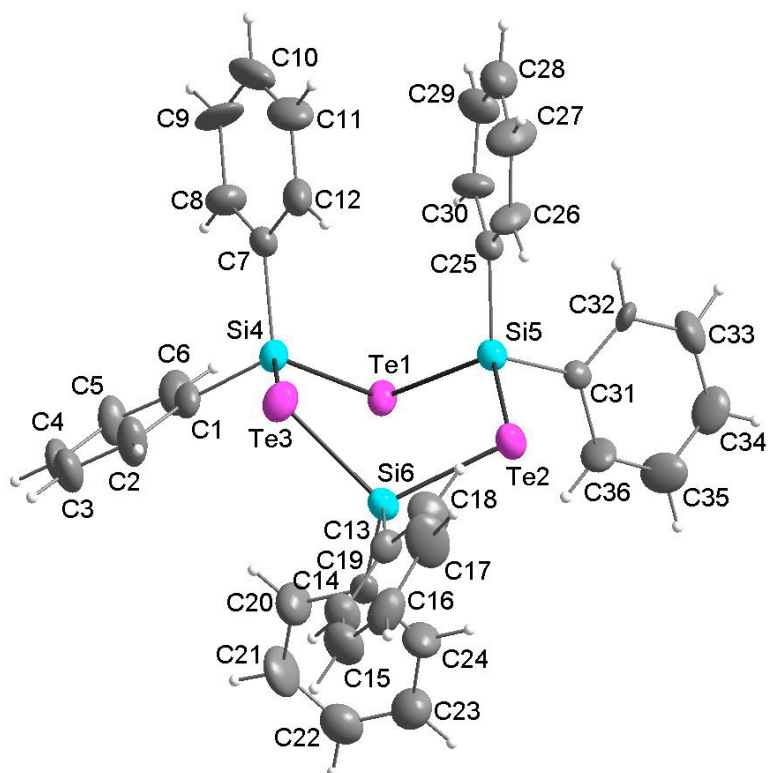


Abb. 10.1.2.7. Molekülstruktur von  $(Ph_2SiTe)_3$  (**11**, Ellipsoide für 30 % Wahrscheinlichkeit)

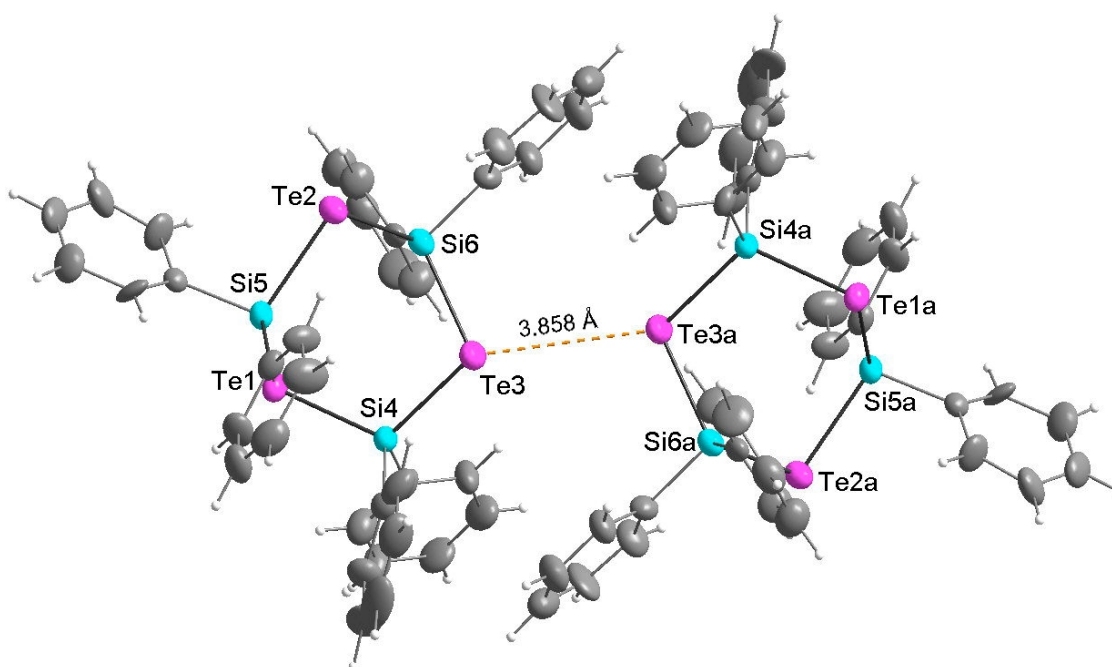


Abb. 10.1.2.8. Molekülstruktur von  $(Ph_2SiTe)_3$  (**11**) mit der intermolekularen Te–Te Wechselwirkung, die zu einer Dimersierung in der Kristallstruktur führt.

Solche intermolekularen Te–Te Kontakte sind bisher für Organosilicium-Tellur-Verbindungen nicht beschrieben worden.

Die wichtigsten Bindungslängen und-winkel von  $(\text{Ph}_2\text{SiTe})_3$  sind in Tabelle 10.1.2.6., die Torsionswinkel in Tabelle 10.1.2.7. zusammengestellt.

Tabelle 10.1.2.6. *Bindungslängen und Bindungswinkel in  $(\text{Ph}_2\text{SiTe})_3$  (II)*

Atome	Bindungslänge (Å)	Atome	Bindungslänge (Å)
Si4–Te1	2.508(5)	Si4–C1	1.887(17)
Te1–Si5	2.490(5)	Si4–C7	1.898(16)
Si5–Te2	2.506(5)	Si5–C25	1.879(15)
Te2–Si6	2.496(5)	Si5–C31	1.886(16)
Si6–Te3	2.484(5)	Si6–C13	1.884(16)
Te3–Si4	2.481(5)	Si6–C19	1.887(17)
Atome	Bindungswinkel (°)	Atome	Bindungswinkel (°)
Te1–Si4–Te3	115.96(18)	Si4–Te1–Si5	100.61(15)
Te1–Si5–Te2	113.28(18)	Si5–Te2–Si6	102.39(15)
Te2–Si6–Te3	112.29(18)	Si6–Te3–Si4	101.68(16)

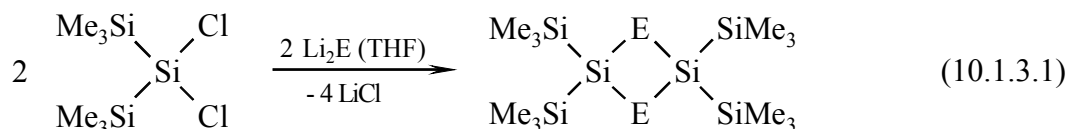
Tabelle 10.1.2.7. *Torsionswinkel in  $(\text{Ph}_2\text{SiTe})_3$  (II)*

Atome	Torsionswinkel (°)	Atome	Torsionswinkel (°)
Si4–Te1–Si5–Te2	–71.34	Te2–Si6–Te3–Si4	–72.30
Te1–Si5–Te2–Si6	21.13	Si6–Te3–Si4–Te1	13.08
Si5–Te2–Si6–Te3	53.80	Te3–Si4–Te1–Si5	50.40

Die Bindungslängen Si–Te sind ähnlich jenen zwischen der zentralen  $\text{Ph}_2\text{Si}$  Einheit und den beiden Telluratomen in  $\text{Ph}_2\text{Si}[\text{TeSi}(\text{SiMe}_3)_3]_2$  (siehe Tab. 9.2.4.), dagegen sind die Bindungswinkel an den Telluratomen in der cyclischen Verbindung  $(\text{Ph}_2\text{SiTe})_3$  um ca.  $11^\circ$  kleiner als in  $\text{Ph}_2\text{Si}[\text{TeSi}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ . Unter den Torsionswinkeln im zentralen Ring  $\text{Si}_3\text{Te}_3$  (Tab. 10.1.2.7.) sind zwei (Te1–Si5–Te2–Si6 und Si6–Te3–Si4–Te1) relativ klein, was eine nur wenig verdrehte Bootkonformation dieses Ringes bestätigt.

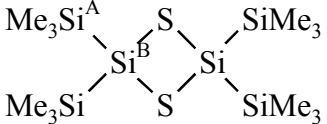
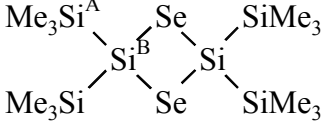
### 10.1.3. Trimethylsilylverbindungen $[(Me_3Si)_2SiE]_2$ [718]

Wird der sterische Anspruch der Substituenten am Siliciumatom weiter erhöht, so resultieren bei der Reaktion der Dihalogenide mit  $H_2S$  bzw. Lithiumchalcogeniden ausschließlich die Dimeren Vierringverbindungen  $(R_2SiE)_2$ , so zum Beispiel für  $R = SiMe_3$  ( $E = S, Se$ ):



Die NMR Daten der beiden persilylierten Vierringe sind in Tabelle 10.1.3.1. wiedergegeben.

Tabelle 10.1.3.1.  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{29}Si$  und  $^{77}Se$  NMR Daten (Hz, ppm) der Cyclodisilchalcogenane  $[(Me_3Si)_2SiE]_2$  ( $E = S, Se$ )

Verbindung	$\delta_{Se}$	$^1J_{SiSe}$	$\delta_{Si}$	$^1J_{SiSi}$	$\delta_C$	$^1J_{SiC}$	$\delta_H$
	–	–	A: –13.60 B: 26.32	69.0	–2.00	46.2	0.271
	–476	87.5	A: –16.52 B: –1.48	64.42	–2.10		0.292

Gegenüber den beiden acyclischen chalcogenobutylsubstituierten Trisilanen  $(Me_3Si^A)_2Si^B(EBu)_2$  (Tabellen 7.3.5. bzw. 7.3.9.) ergibt sich für  $\delta_{Si^B}$  eine Tieffeldverschiebung um 32.75 ppm ( $E = S$ ) bzw. 17.3 ppm ( $E = Se$ ), während  $\delta_{Si^A}$  eine Hochfeldverschiebung erfährt. Bemerkenswert ist weiterhin die relativ kleine Kopplungskonstante  $^1J_{SiSe}$  der Selenverbindung  $[(Me_3Si)_2SiSe]_2$ , was auch der deutlichen Abnahme dieser Kopplungskonstante von  $(Ph_2SiSe)_3$  zu  $(Ph_2SiSe)_2$  (Tabelle 10.1.2.1.) entspricht.

Von der Schwefelverbindung  $[(Me_3Si)_2SiS]_2$  gelang auch eine Kristallstrukturanalyse, deren Ergebnis in Abb. 10.1.3.1. dargestellt ist. Die Struktur zeigt einen symmetriebedingt exakt planaren Vierring  $Si_2S_2$  mit einem S–Si–S Winkel von  $83.3^\circ$ . Dieser relativ kleine Bindungswinkel bedingt einen nichtbindenden transannularen Si $\cdots$ Si Abstand von 2.886 Å. Die – im Vergleich zu anderen Silicium-Schwefel-Verbindungen – relativ langen Si–S Abstände spiegeln die Verzerrung der Geometrie durch die Ausbildung des Vierringes wider und mögen für die Selenverbindungen auch die Ursache für die relativ kleinen Kopplungskonstanten  $^1J_{SiSe}$  in den Vierringen sein.

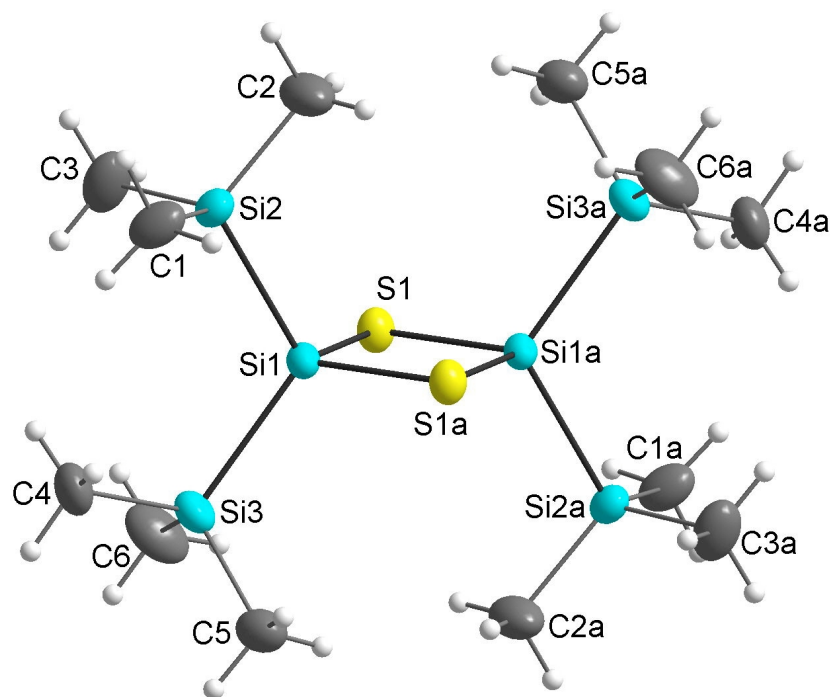


Abb. 10.1.3.1.

Molekülstruktur von  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiS}]_2$  (**12**)  
(Ellipsoide für 30 % Wahrscheinlichkeit)

Das Molekül besitzt ein kristallographisches Inversionszentrum in der Mitte des  $\text{Si}_2\text{S}_2$ -Ringes.

$\text{Si1-Si2}$ : 2.349(1) Å,  $\text{Si1-Si3}$ : 2.369(1) Å,  $\text{Si1-S1}$ : 2.178(1) Å,  $\text{Si1-S1a}$ : 2.164(1) Å,  
 $\text{Si1}\cdots\text{Si1a}$ : 2.886(2) Å,  $\text{S1-Si1-S1a}$ : 96.68(4)°,  $\text{Si1-Si1-Si1a}$ : 83.32(4)°,  $\text{Si2-Si1-Si3}$ : 113.51(4)°

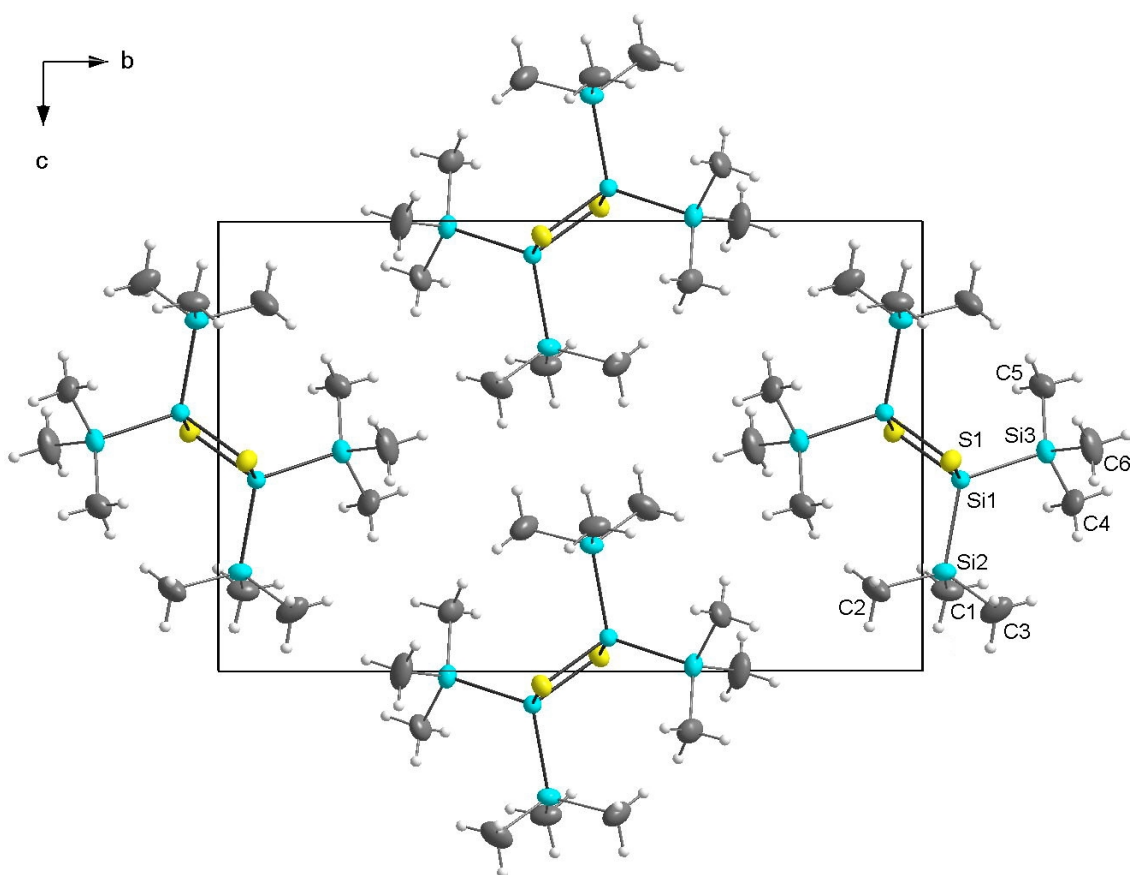
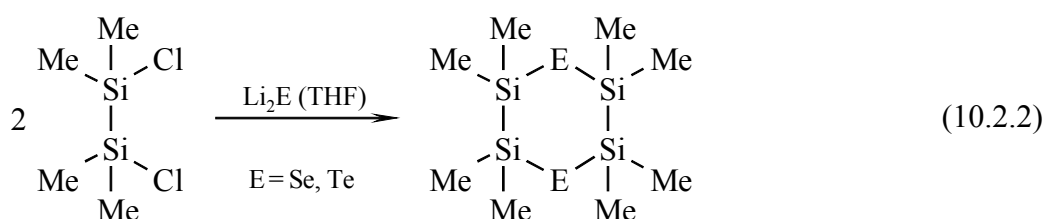
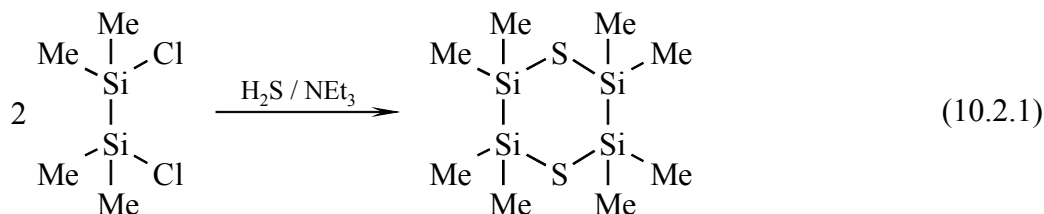


Abb. 10.1.3.2. Packung der Moleküle von  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiS}]_2$  im Kristall, Blick entlang der kristallographischen  $a$ -Achse

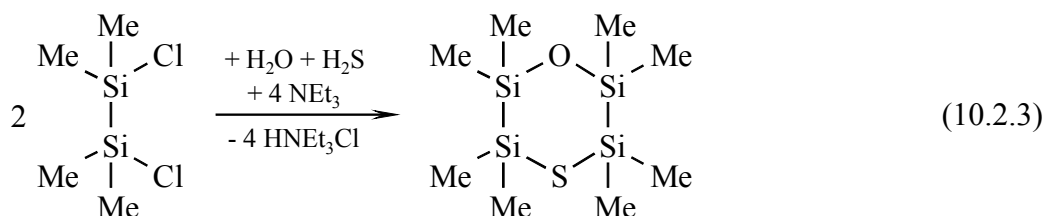
### 10.2. Sechsringe mit Disilaneinheiten $E(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2E$ [713]

Zu einem anderen Typ von Sechsringen gelangt man bei der Reaktion von 1,2-Dichlortetra-methyldisilan mit  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NEt}_3$  bzw. mit  $\text{Li}_2E$ :



Bei der Darstellung der Tellurverbindung muss die Reaktion bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt werden, andernfalls tritt Si–Si Bindungsspaltung unter ausschließlicher Bildung des Fünfringes  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{Te})_2\text{SiMe}_2$  ein (siehe auch nächstes Kapitel).

Wird bei den Synthesen nicht auf absoluten Ausschluss von Feuchtigkeit bzw. Luftsauerstoff geachtet, so entstehen als Nebenprodukte die gemischten Cyclen  $\text{O}(\text{SiMe}_2\text{--SiMe}_2)_2\text{E}$ :



bzw. sogar das Cyclosiloxan  $\text{O}(\text{SiMe}_2\text{--SiMe}_2)_2\text{O}$  [719,720]. Diese Nebenprodukte konnten sowohl durch NMR als auch aufgrund ihrer Massenspektren charakterisiert werden (siehe: Experimenteller Teil).

Schließlich sind die Cyclen  $E(\text{SiMe}_2\text{--SiMe}_2)_2E'$  ( $E, E' = \text{S, Se, Te, } E \neq E'$ ) im Gemisch neben den Verbindungen  $E(\text{SiMe}_2\text{--SiMe}_2)_2E$  und  $E'(\text{SiMe}_2\text{--SiMe}_2)_2E'$  nachweisbar, wenn  $\text{ClSiMe}_2\text{--SiMe}_2\text{Cl}$  mit einem 1 : 1 Gemisch von  $\text{Li}_2E$  und  $\text{Li}_2E'$  (*in situ* aus  $\text{Li}[\text{BEt}_3\text{H}]$  und zwei verschiedenen Chalcogenen) umgesetzt wird.

Die NMR Daten der so erhältlichen Sechsringe mit vier  $\text{SiMe}_2$  Gruppen und zwei Chalcogenatomen in 1,4-Stellung sind in den Tabellen 10.2.1. und 10.2.2. zusammengestellt.

Tabelle 10.2.1. NMR Daten (Hz, ppm) der Sechsringverbindungen  $E(\text{SiMe}_2\text{-SiMe}_2)_2E$   
( $E = \text{O, S, Se, Te}$ )

Verbindung	$\delta_E$	$\delta_{\text{Si}}$	$^1J_{\text{SiE}}$	$\delta_C$	$^1J_{\text{SiC}}$	$\delta_H$
$\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{O}$	–	3.7	–	2.28		0.21
$\text{S}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{S}$	–	–4.8	–	1.94	45.4	0.44
$\text{Se}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{Se}$	Se: –369	–9.1	109.8	1.40	44.1	0.55
$\text{Te}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{Te}$	Te: –885	–28.9	280.2 $^2J_{\text{SiTe}}: 13$	1.00	42.3	0.72

Tabelle 10.2.2. NMR Daten (Hz, ppm) der Sechsringverbindungen  $E(\text{SiMe}_2\text{-SiMe}_2)_2E'$   
( $E, E' = \text{O, S, Se, Te}; E \neq E'$ )

Verbindung	$\delta_E$	$^1J_{\text{SiE}}$	$^2J_{\text{SiTe}}$	$\delta_{\text{Si}}$	$^1J_{\text{SiC}}$	$^1J_{\text{SiSi}}$	$\delta_C$	$\delta_H$
$\text{O}(\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}_2\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_2)_2\text{S}$	–	–	–	A: 4.7 B: –8.4	58.3 43.7	100.1	2.31 1.88	0.26 0.38
$\text{O}(\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}_2\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_2)_2\text{Se}$	Se: –374	103.0	–	A: 4.1 B: –13.6	43.2	98.0	1.85 1.75	0.26 0.48
$\text{O}(\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}_2\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_2)_2\text{Te}$	Te: –902	255.1	10.2	A: 3.8 B: –35.6	40.8	95.7	1.48 1.12	0.26 0.64
$\text{S}(\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}_2\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_2)_2\text{Se}$	Se: –370	107.9	–	A: –3.9 B: –10.1	45.7 45.7	92.8	1.81 1.52	0.45 0.54
$\text{S}(\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}_2\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_2)_2\text{Te}$	Te: –916	267.2	8.3	A: –2.5 B: –32.8	43.7	89.4	1.73 0.97	0.47 0.70
$\text{Se}(\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}_2\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_2)_2\text{Te}$	Se: –366 Te: –890	112.2 273.1	8.7	A: –7.3 B: –31.5	44.5 41.8	88.0	1.37 0.93	0.57 0.71

Im Vergleich zu den acyclischen chalcogenobutylsubstituierten Disilanen  $\text{BuESiMe}_2\text{-SiMe}_2\text{EBu}$  ( $E = \text{S}$ :  $\delta_{\text{Si}}$ : –1.6 ppm, Tab. 7.3.1.;  $E = \text{Se}$ :  $\delta_{\text{Si}}$ : –6.7 ppm, Tab. 7.3.2.;  $E = \text{Te}$ :  $\delta_{\text{Si}}$ : –26.0 ppm, Abschnitt 7.3.) sind die  $^{29}\text{Si}$  NMR Signale der Sechsringverbindungen  $E(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2E$  um etwa 2 – 3 ppm zu höherem Feld verschoben, während die  $^{13}\text{C}$  NMR Signale der Methylgruppen um etwa den selben Betrag zu tieferem Feld verschoben sind und die Beträge der Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{SiC}}$  praktisch unverändert bleiben (jeweils für gleiches E).

In den Sechsringen mit zwei verschiedenen Chalcogenatomen werden die  $^{29}\text{Si}$  NMR Signale der  $\text{SiMe}_2$  Gruppen, die an das elektronegativere Chalcogen gebunden sind, zu tieferem Feld verschoben, die anderen  $^{29}\text{Si}$  NMR Signale dagegen zu höherem Feld (im Vergleich zu den Verbindungen mit zwei gleichen Chalcogenatomen). Der Effekt steigt mit dem Unterschied

der Elektronegativitäten der beiden Chalcogenatome und kann auch für viele andere unsymmetrisch substituierte Disilane beobachtet werden.

In den Sechsringen mit zwei verschiedenen Chalcogenatomen konnten auch die Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{SiSi}}$  bestimmt werden. Erwartungsgemäß steigt der Wert von  $^1J_{\text{SiSi}}$  mit den Elektronegativitäten der beiden Chalcogenatome.

Von den Sechsringen  $\text{E}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{E}$  mit  $\text{E} = \text{S}$  und  $\text{Se}$ , die in Form farbloser langer Kristallnadeln anfallen, konnten auch Kristallstrukturanalysen durchgeführt werden, siehe Abbildungen 10.2.1. und 10.2.2.

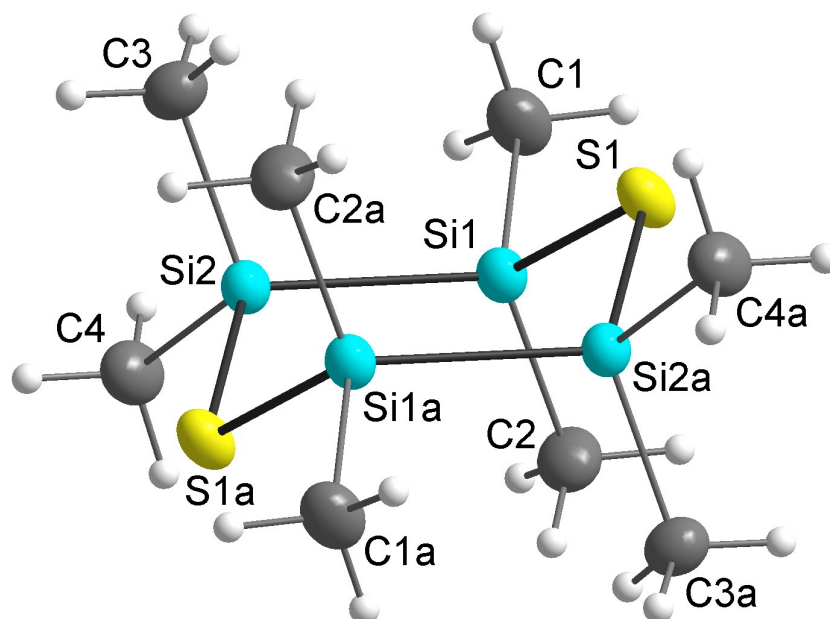


Abb. 10.2.1. Molekülstruktur von  $\text{S}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{S}$  (**13**)

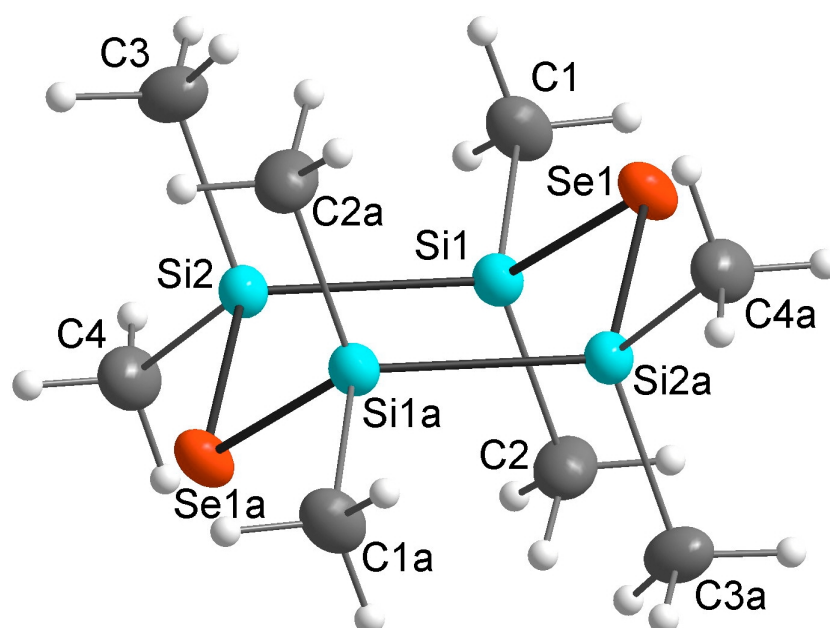


Abb. 10.2.2. Molekülstruktur von  $\text{Se}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{Se}$  (**14**)



Die beiden Verbindungen sind isomorph. Im Gegensatz zu den Verbindungen  $(R_2ME)_3$  (siehe Abschnitt 10.1.) liegt hier in beiden Fällen der Sechsring in einer Sesselkonformation vor und weist ein kristallographisches Inversionszentrum im Zentrum des Sechsrings auf. Die wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel der beiden Verbindungen sind in Tabelle 10.2.3. zusammengefasst.

Tabelle 10.2.3. Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) und Winkel ( $^\circ$ ) der Sechsringe  $E(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2E$

$E = S$  (13),  $Se$  (14)

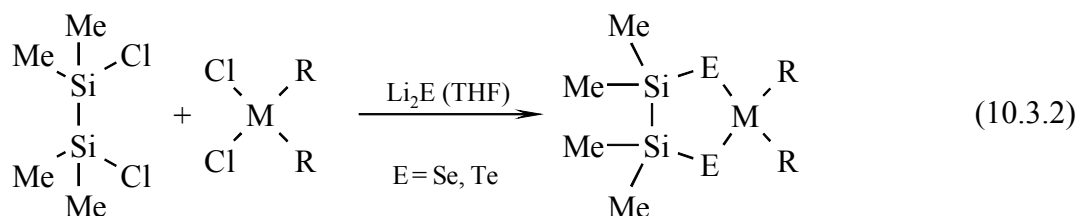
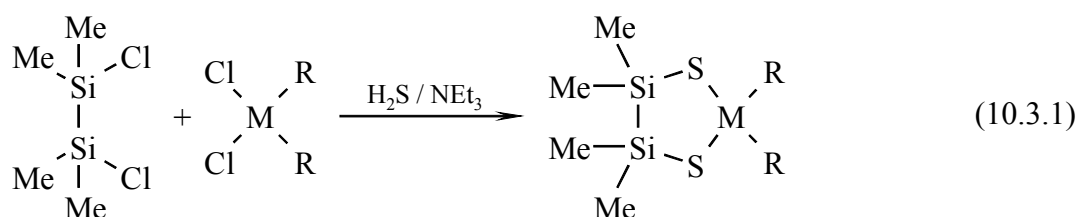
Atome	Bindungslänge		Atome	Winkel	
	E = S	E = Se		E = S	E = Se
Si1–Si2	2.3373(4)	2.3306(10)	Si1–E1–Si2a	106.45(1)	105.14(3)
Si1–E1	2.1562(4)	2.2908(8)	E1–Si1–Si2	111.90(2)	111.37(4)
Si2a–E1	2.1545(4)	2.2883(8)	E1a–Si2–Si1	113.29(2)	112.27(3)
Si1–C1	1.8713(11)	1.870(3)	C1–Si1–C2	109.21(6)	110.17(16)
Si1–C2	1.8691(11)	1.863(8)	C3–Si2–C4	109.68(5)	110.65(15)
Si2–C3	1.8666(11)	1.871(3)	E1–Si1–Si2–E1a	–59.65(2)	–62.40(4)
Si2–C4	1.8709(11)	1.867(3)	Si2a–E1–Si1–Si2	55.74(2)	58.17(4)

Im Vergleich zu anderen Organosiliciumchalcogeniden sind die Si–S und Si–Se Bindungslängen in den beiden Sechsringen  $E(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2E$  relativ groß. Im Allgemeinen sinkt die Bindungslänge Si–E mit der Anzahl an Chalcogensubstituenten am Siliciumatom. In den beiden hier betrachteten Cyclen hat jedes Siliciumatom aber nur einen Chalcogensubstituenten. Auch die Bindungswinkel an den Chalcogenatomen sind zwar kleiner als der Tetraederwinkel, aber – im Vergleich mit anderen cyclischen und polycyclischen Organosiliciumchalcogeniden – verhältnismäßig groß.

Prinzipiell sind die Strukturen von  $E(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2E$  auch mit den Anionen von  $\text{Na}_8\text{Ge}_4\text{Se}_{10}$  (II) und  $\text{Na}_8\text{Ge}_4\text{Te}_{10}$  (II) (siehe Abb. 4.5.20) vergleichbar (ebenfalls ein Sechsring in Sesselkonformation mit Chalcogenatomen in 1,4-Positionen des Rings), wenn man die terminalen Chalcogenatome der Anionen gegen Methylgruppen ersetzt.

10.3. Fünfringe  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{E})_2\text{MR}_x$  ( $\text{MR}_x = \text{BPh}, \text{C}(\text{CH}_2)_5, \text{SiMe}_2, \text{SiPhMe}, \text{SiPh}_2, \text{GeMe}_2, \text{SnMe}_2, \text{SnPh}_2, \text{PbPh}_2, \text{SbPh}$ ) [713,721]

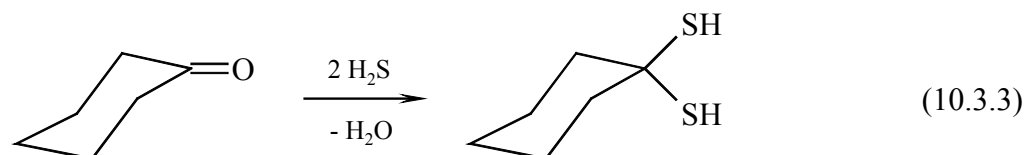
Lässt man Diorganodichlorsilane, -germane, -stannane oder -plumbane und 1,2-Dichlortetra-methyldisilan nicht separat sondern im Gemisch mit  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NEt}_3$  bzw. mit  $\text{Li}_2\text{E}$  reagieren, so entstehen nicht die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Sechsringe, sondern fünfgliedrige Ringverbindungen mit einer Disilaneinheit und einer  $\text{MR}_2$  Gruppe, verbunden durch zwei Chalcogenatome ( $\text{MR}_2 = \text{SiMe}_2, \text{SiPhMe}, \text{SiPh}_2, \text{GeMe}_2, \text{SnMe}_2, \text{SnPh}_2, \text{PbPh}_2$ ):



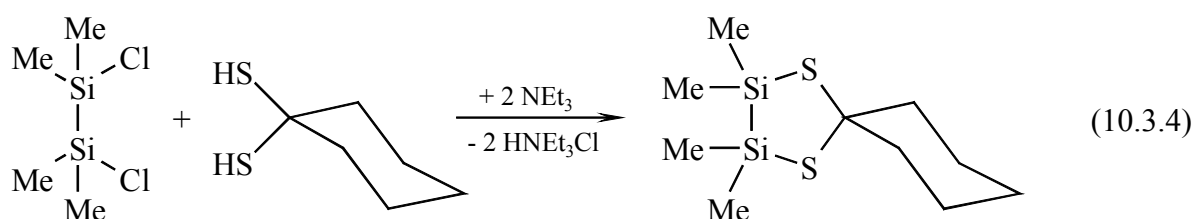
Die Silicium-Tellur-Verbindung  $\text{Me}_4\text{Si}(\text{Te})_2\text{SiMe}_2$  bildet sich auch bei der Reaktion des Disilans  $\text{ClSiMe}_2\text{-SiMe}_2\text{Cl}$  mit  $\text{Li}_2\text{Te}$  bei Raumtemperatur unter teilweiser Spaltung von Si-Si Bindungen, siehe auch 10.2.

Auch Kohlenstoff ließ sich durch Reaktion des Disilans mit einem 1,1-Dithiol in die Position von M einbauen.

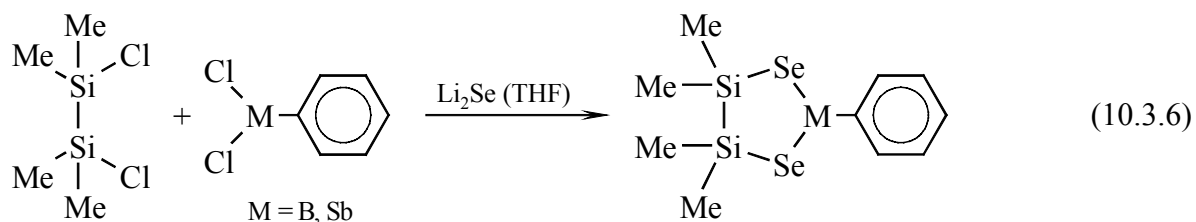
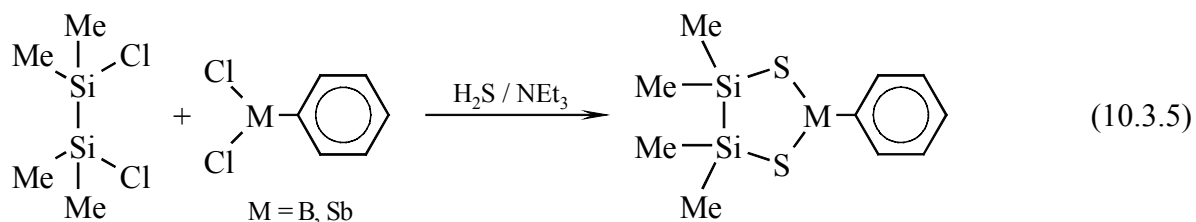
Das dafür benötigte Cyclohexan-1,1-dithiol war durch Reaktion von Cyclohexanon mit  $\text{H}_2\text{S}$  in Gegenwart von Morpholin nach [722] zugänglich:



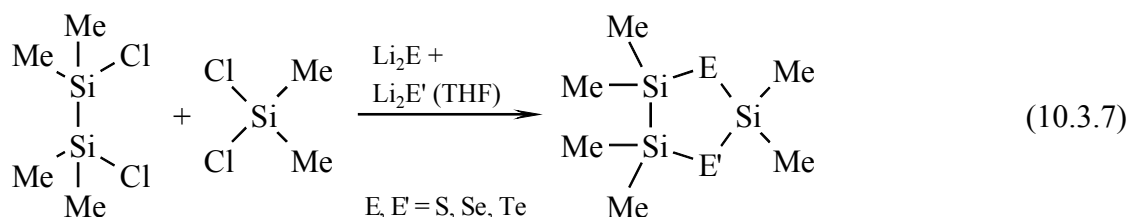
*cyclo-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>C(SH)<sub>2</sub>*, NMR (ppm): <sup>13</sup>C: 53.3 (CS<sub>2</sub>), 45.7 (ortho), 23.6 (meta), 24.9 (para); <sup>1</sup>H: 2.53 (SH), 1.87 (ortho), 1.52 (meta), 1.32 (para)



Schließlich gelang durch Reaktionen mit  $\text{PhBCl}_2$  bzw.  $\text{PhSbCl}_2$  (durch Äquilibrierung aus  $\text{SbCl}_3$  und  $\text{SbPh}_3$ ) auch der Einbau von Bor bzw. Antimon in diese fünfgliedrigen Cyclen:

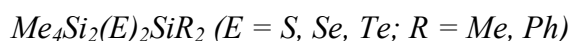


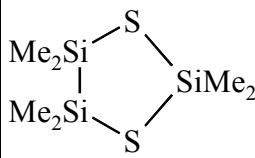
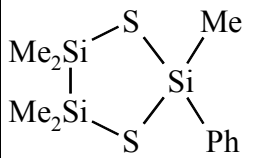
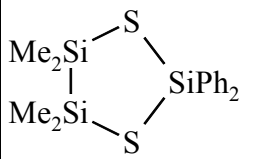
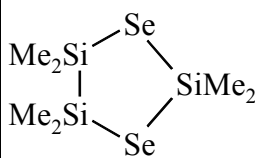
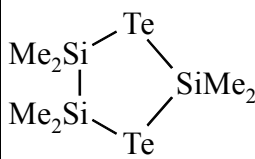
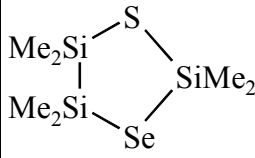
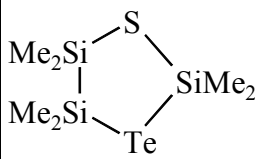
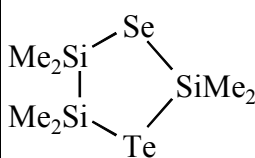
Ähnlich wie bei den zuvor besprochenen Sechsringen waren auch hier Fünfringe mit zwei verschiedenen Chalcogenatomen detektierbar, wenn man das Gemisch aus  $\text{ClSiMe}_2\text{-SiMe}_2\text{Cl}$  und  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  mit einem 1:1 Gemisch zweier verschiedener Lithiumchalcogenide umsetzt:



Neben den Massenspektren (siehe Experimenteller Teil) wurden alle dargestellten Fünfringe NMR-spektroskopisch charakterisiert, siehe Tabellen 10.3.1. und 10.3.2.

Beim Vergleich mit den chalcogenobutylsubstituierten Silanen bzw. Disilanen sowie den entsprechenden Sechsringen der Kapitel 10.1. und 10.2. ergeben sich für die Siliciumatome in den Fünfringen starke Tieffeldverschiebungen der  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebungen (bei gleichem Chalcogen E). Eine genauere Betrachtung zeigt, dass diese Tieffeldverschiebung im Vergleich zu den gleichen Silylgruppen in sechsgliedrigen Ringen für die Disilaneinheiten von den Schwefel- zu den Tellurverbindungen stark ansteigt, während sie für die Monosilaneinheiten von den Schwefel- zu den Tellurverbindungen fast auf Null absinkt, siehe dazu auch Abbildung 10.3.1.

Tabelle 10.3.1.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{77}\text{Se}$  und  $^{125}\text{Te}$  NMR Daten (Hz, ppm) der fünfgliedrigen Cyclen

Verbindung	$\delta_{\text{E}}$	Gruppe	$\delta_{\text{Si}}$	$^1\text{J}_{\text{SiE}}$	andere J	$\delta_{\text{C}}$ (Me)	$^1\text{J}_{\text{SiC}}$	$\delta_{\text{H}}$
	–	Si <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> SiMe <sub>2</sub>	11.0 34.1	– –	– –	1.09 8.46	46.5 58.3	0.48 0.62
	–	Si <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> SiPhMe	11.4 25.5	– –	– –	0.84/ 1.05 <sup>#</sup> 1.91 <sup>a)</sup>	46.7 60.3	0.35/ 0.51 0.84 <sup>a)</sup>
	–	Si <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> SiPh <sub>2</sub>	11.1 17.8	– –	– –	0.88 b)	46.7	0.40 b)
	Se: –302	Si <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> SiMe <sub>2</sub>	14.0 24.8	105.5 128.3	$^2\text{J}_{\text{SeC}}$ : 6.0 –	0.7 9.8	45.2 54.0	0.58 0.85
	Te: –774	Si <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> SiMe <sub>2</sub>	10.2 –22.8	279.9 334.3	$^2\text{J}_{\text{SiTe}}$ : 28.7 $^2\text{J}_{\text{TeC}}$ : 19.8 $^2\text{J}_{\text{TeC}}$ : 17.1	0.3 11.0	42.8 47.6	0.71 1.20
	Se: –312	SSiMe <sub>2</sub> SeSiMe <sub>2</sub> E <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub>	14.5 10.3 29.9	– 104.0 125.4	– – –	0.9 0.8 9.2	45.6 44.7 56.4	0.49 0.58 0.73
	Te: –827	SSiMe <sub>2</sub> TeSiMe <sub>2</sub> E <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub>	21.2 –2.1 10.5	– 268.2 329.0	$^2\text{J}_{\text{SiTe}}$ : 24.4 $^1\text{J}_{\text{SiSi}}$ : 84.6 $^2\text{J}_{\text{TeC}}$ : 16.0	0.5 0.5 10.5	45.2 43.7 53.5	0.49 0.71 0.89
	Se: –288 Te: –806	SeSiMe <sub>2</sub> TeSiMe <sub>2</sub> E <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub>	21.1 2.0 3.1	109.3 272.7 Se: 129.3 Te: 334.3	$^2\text{J}_{\text{SiTe}}$ : 25.8 $^1\text{J}_{\text{SiSi}}$ : 84.0 –	0.5 0.4 10.8	44.7 42.8 50.0	0.58 0.71 1.01

a) Ph:  $^{13}\text{C}$ : 138.5 (ipso),  $^1\text{J}_{\text{SiC}}$ : 76.8), 133.6 (ortho), 127.7 (meta), 129.9 (para),  
 $^1\text{H}$ : 7.73 (ortho), 7.36 (meta + para)

b) Ph:  $^{13}\text{C}$ : 136.6 (ipso), 134.7 (ortho), 127.7 (meta), 130.1 (para),  
 $^1\text{H}$ : 7.72 (ortho), 7.35 (meta + para)

#: diastereotopie Methylgruppen

Tabelle 10.3.2.  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{125}\text{Te}$  und  $^{207}\text{Pb}$  NMR Daten (Hz, ppm) der fünf-  
gliedrigen Cyclen  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{E})_2\text{MR}_x$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ;  
 $\text{MR}_x = \text{GeMe}_2, \text{SnMe}_2, \text{SnPh}_2, \text{PbPh}_2, \text{C}(\text{CH}_2)_5, \text{BPh}, \text{SbPh}$ )

Verbindung	$\delta_{\text{E}}$	Gruppe	$\delta_{\text{M}}$	$^1\text{J}_{\text{ME}}$	andere J	$\delta_{\text{C}}$ (Me)	$^1\text{J}_{\text{MC}}$	$\delta_{\text{H}}$
	–	$\text{Si}_2\text{Me}_4$ $\text{GeMe}_2$	12.2 –	– –	– –	1.1 10.6	46.2 –	0.46 0.90
	Se: –294	$\text{Si}_2\text{Me}_4$ $\text{GeMe}_2$	14.8 –	111.3 –	$^2\text{J}_{\text{SiSe}}$ : 6.3 –	0.6 11.8	44.7 –	0.55 1.09
	Te: –740	$\text{Si}_2\text{Me}_4$ $\text{GeMe}_2$	10.8 –	292.5 –	$^2\text{J}_{\text{SiTe}}$ : 28.7 $^2\text{J}_{\text{TeC}}$ : 17.6 –	0.3 12.2	42.3 –	0.67 1.40
	–	$\text{Si}_2\text{Me}_4$ $\text{SnMe}_2$	10.6 183	–	$^2\text{J}_{\text{SiSn}}$ : 10.2 –	1.6 3.5		0.42 0.80
	–	$\text{Si}_2\text{Me}_4$ $\text{SnPh}_2$	11.7 68	–	$^2\text{J}_{\text{SiSn}}$ : 10.2 $^3\text{J}_{\text{SnC}}$ : 16.8 –	1.5 a)		0.42 a)
	Se: –439	$\text{Si}_2\text{Me}_4$ $\text{SnMe}_2$	12.2 98	112.6 1170	$^2\text{J}_{\text{SiSe}}$ : 7.2 $^3\text{J}_{\text{SnC}}$ : 14.4 $^2\text{J}_{\text{SiSn}}$ : 13.0	1.1 3.3		0.52 0.89
	Se: –467	$\text{Si}_2\text{Me}_4$ $\text{SnPh}_2$	13.2 10	110.3 1266	$^2\text{J}_{\text{SiSe}}$ : 8.3 $^3\text{J}_{\text{SnC}}$ : 15.6 $^2\text{J}_{\text{SiSn}}$ : 12.4	1.1 b)		0.53 b)
	Te: –1018	$\text{Si}_2\text{Me}_4$ $\text{SnMe}_2$	6.7 –139	291.5 2966	$^2\text{J}_{\text{SiTe}}$ : 31.1 –	0.9 7.7		0.67 1.1

a) Ph  $^{13}\text{C}$ : 140.0 (ipso,  $^1\text{J}_{\text{SnC}}$ : 620.0), 135.2 (ortho,  $^2\text{J}_{\text{SnC}}$ : 51.9), 128.7 (meta,  $^3\text{J}_{\text{SnC}}$ : 67.1), 129.9 (para,  $^4\text{J}_{\text{SnC}}$ : 13.6);  $^1\text{H}$ : 7.63 (ortho) 7.32 (meta + para)

b) Ph  $^{13}\text{C}$ : 140.0 (ipso,  $^1\text{J}_{\text{SnC}}$ : 557.5), 135.4 (ortho,  $^2\text{J}_{\text{SnC}}$ : 53.2), 128.7 (meta,  $^3\text{J}_{\text{SnC}}$ : 66.5), 129.8 (para,  $^4\text{J}_{\text{SnC}}$ : 16.4);  $^1\text{H}$ : 7.65 (ortho) 7.36 (meta + para)

(Fortsetzung nächste Seite)

Tabelle 10.3.2. Fortsetzung

Verbindung	$\delta_E$	Gruppe	$\delta_M$	$^1J_{ME}$	andere J	$\delta_C$ (Me)	$^1J_{MC}$	$\delta_H$
	–	Si <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> PbPh <sub>2</sub>	11.5 268	– –	$^2J_{SiPb}$ : 7.3 $^3J_{PbC}$ : 25.3 –	2.6 c)	45.7	0.37 c)
	Se: –390	Si <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> PbPh <sub>2</sub>	13.0 25	116.3 1544	$^2J_{SiPb}$ : 9.2 $^3J_{PbC}$ : 24.5 –	2.3 d)		0.49 d)
	–	Si <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> <u>C</u> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	10.5 70.7	–	–	–0.1 e)	47.1	0.49 e)
	–	Si <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> BPh	17.0 64.1	–	–	–0.4 f)	46.6	0.54 f)
	Se: +33	Si <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> BPh	18.1 70.0	97.2	–	–0.5 g)	45.2	0.65 g)
	–	Si <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> SbPh	22.1 –	–	–	2.24/ 3.04 <sup>#</sup> h)	46.9	0.12/ 0.40
	Se: –239	Si <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> SbPh	24.0 –	121.5	$^2J_{SiSe}$ : 8.3	1.90/ 3.18 <sup>#</sup> i)		0.20/ 0.48

c) Ph  $^{13}C$ : 157.3 (*ipso*,  $^1J_{PbC}$ : 581), 135.2 (*ortho*,  $^2J_{PbC}$ : 97.4), 130.2 (*meta*,  $^3J_{PbC}$ : 115.8), 129.8 (*para*,  $^4J_{PbC}$ : 26.8);  $^1H$ : 7.66 (*ortho*) 7.43 (*meta*), 7.30 (*para*)

d) Ph  $^{13}C$ : 155.6 (*ipso*), 135.3 (*ortho*,  $^2J_{PbC}$ : 93.6), 129.9 (*meta*,  $^3J_{PbC}$ : 105.8), 129.5 (*para*,  $^4J_{PbC}$ : 23.0);  $^1H$ : 7.65 (*ortho*) 7.41 (*meta*), 7.30 (*para*)

e) Cyclohexanring  $^{13}C$ : 46.65 (*ortho*), 24.2 (*meta*), 25.0 (*para*);  
 $^1H$ : 2.02 (*ortho*,  $^3J_{HH}$ : 5.7), 1.68 (*meta*), 1.41 (*para*,  $^3J_{HH}$ : 6.6)

f) Ph  $^{13}C$ : 134.1 (*ortho*), 127.6 (*meta*), 131.7 (*para*);  
 $^1H$ : 8.04 (*ortho*), *m*: 7.35 (*meta*), 7.43 (*para*)

g) Ph  $^{13}C$ : 133.9 (*ortho*), 127.7 (*meta*), 131.7 (*para*);  
 $^1H$ : 8.24 (*ortho*,  $^3J_{HH}$ : 6.6) 7.34 (*meta*), 7.45 (*para*,  $^3J_{HH}$ : 7.3)

h) Ph  $^{13}C$ : 145.1 (*ipso*), 134.2 (*ortho*), 128.6 (*meta*), 129.3 (*para*);  
 $^1H$ : 7.75 (*ortho*) 7.38 (*meta* + *para*)

i) Ph  $^{13}C$ : 139.8 (*ipso*), 135.0 (*ortho*), 128.5 (*meta*), 129.0 (*para*);  
 $^1H$ : 7.81 (*ortho*) 7.32 (*meta* + *para*)

#: *diastereotope Methylgruppen*

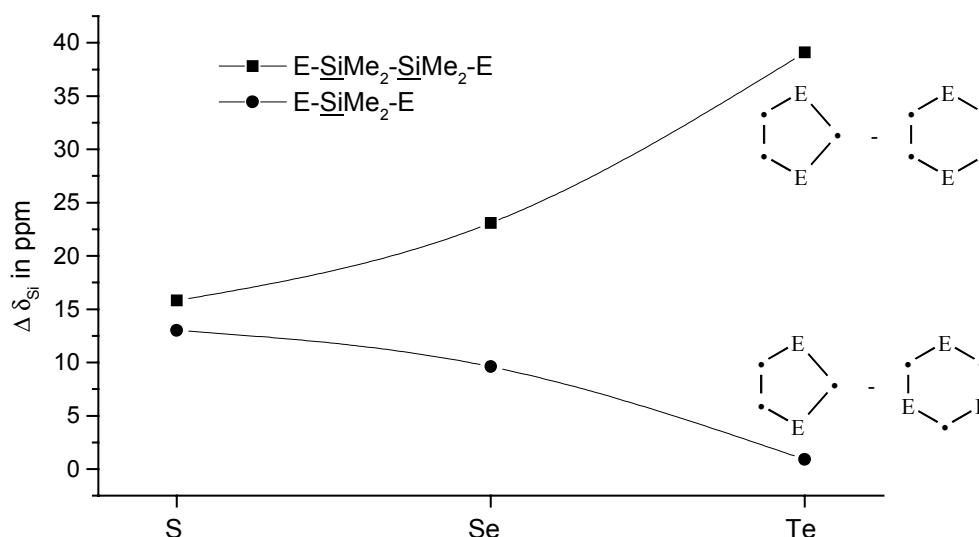


Abb. 10.3.1. Differenz der  $^{29}Si$  NMR chemischen Verschiebungen von Monosilanyl- und Disilanyl-Einheiten in fünfgliedrigen Ringen  $Me_4Si_2(E)_2SiMe_2$  und sechsgliedrigen Ringen  $(Me_2SiE)_3$  bzw.  $E(Si_2Me_4)_2E$  ( $\Delta\delta_{Si}$ ) in Abhängigkeit vom Chalcogen E (S, Se oder Te)

Prinzipiell sind diese Tieffeldverschiebungen in den fünfgliedrigen Ringen auch für die  $^{119}Sn$  und  $^{207}Pb$  NMR chemischen Verschiebungen zu beobachten, wenn man die Daten aus Tabelle 10.3.2. mit den  $^{119}Sn$  bzw.  $^{207}Pb$  NMR chemischen Verschiebungen von  $(Me_2SnS)_3$ ,  $(Me_2SnSe)_3$ ,  $(Me_2SnTe)_3$ ,  $(Ph_2SnS)_3$ ,  $(Ph_2SnSe)_3$  (siehe Kapitel 10.1.) und  $(Ph_2PbS)_3$  ( $\delta_{Pb}$ : 173.4 [211]) vergleicht, siehe auch Abb. 10.3.2. Allerdings beträgt der Unterschied der  $^{119}Sn$  NMR chemischen Verschiebungen unabhängig vom Chalcogen etwa 50 ppm. Im Falle von  $^{207}Pb$  sind es 95 ppm für  $E = S$ , für andere Chalcogene sind die Sechsringe  $(Ph_2PbE)_3$  bisher noch nicht bekannt.

Versucht man den Einfluss der Ringgröße auf die  $^{77}Se$  und  $^{125}Te$  NMR chemischen Verschiebungen abzuschätzen, so ergibt sich das in Abbildung 10.3.3. dargestellte Bild. Die chemischen Verschiebungen der Fünfringe  $Me_4Si_2(E)_2SiMe_2$  liegen ziemlich exakt in der Mitte zwischen den chemischen Verschiebungen der beiden Sechsringe  $(Me_2SiE)_3$  und  $E(Si_2Me_4)_2E$ , wobei in den Fünfringen jedes Chalcogenatom zwischen einer Monosilan- und einer Disilaneinheit sitzt, während es sich in den Sechsringen entweder zwischen zwei Monosilaneinheiten oder zwischen zwei Disilaneinheiten befindet. Das heißt, die Ringgröße hat keinen signifikanten Einfluss auf die  $^{77}Se$  und  $^{125}Te$  NMR chemische Verschiebung, wohl aber die zweite Koordinationssphäre (d. h. die übernächsten Nachbarn; Monosilanyleinheit und ein weiteres Chalcogenatom oder Disilanyleinheit).

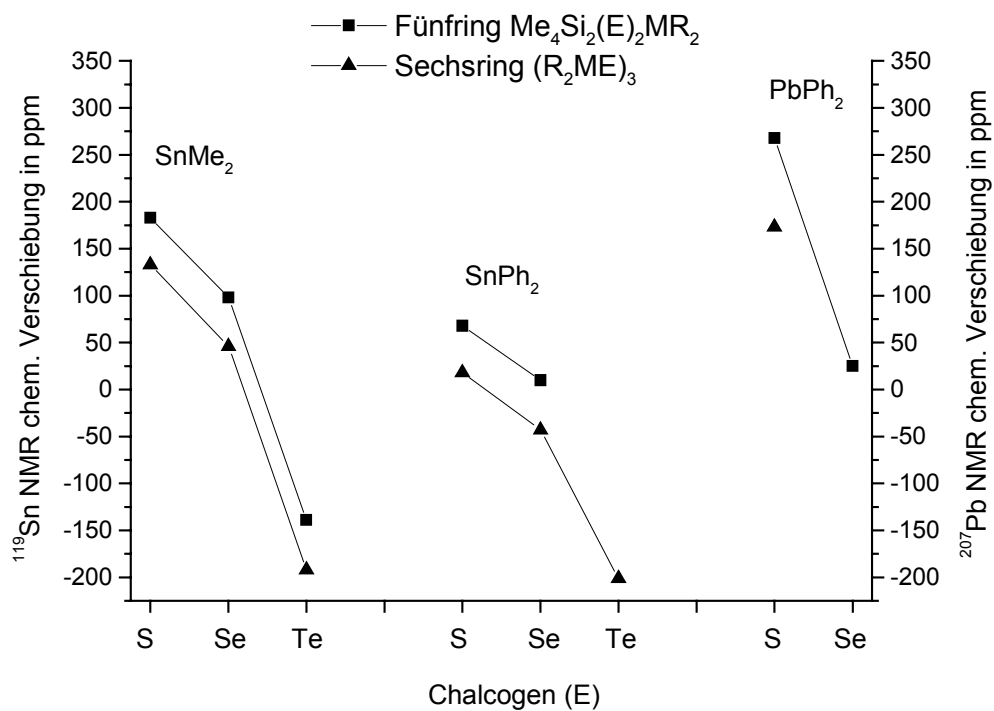


Abb. 10.3.2.  $^{119}\text{Sn}$  und  $^{207}\text{Pb}$  NMR chemische Verschiebungen der Einheiten  $\text{MR}_2 = \text{SnMe}_2$ ,  $\text{SnPh}_2$  und  $\text{PbPh}_2$  in den Fünfringen  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{E})_2\text{MR}_2$  und den Sechsringen  $(\text{R}_2\text{ME})_3$

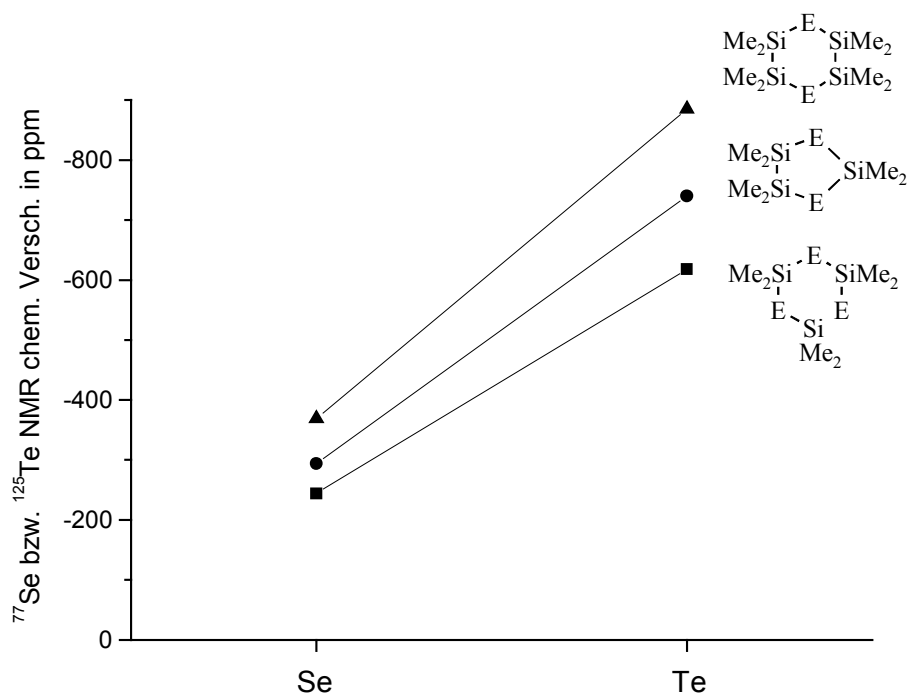


Abb. 10.3.3. Vergleich der  $^{77}\text{Se}$  bzw.  $^{125}\text{Te}$  NMR chemischen Verschiebungen der Fünfringe  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{E})_2\text{SiMe}_2$  mit den Sechsringen  $\text{E}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{E}$  und  $(\text{Me}_2\text{SiE})_3$  ( $\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$ )



Während die anderen Fünfringe fast ausschließlich ölige Flüssigkeiten darstellen, konnte von der kristallinen Bleiverbindung  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{S})_2\text{PbPh}_2$  eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden, siehe Abb. 10.3.4.

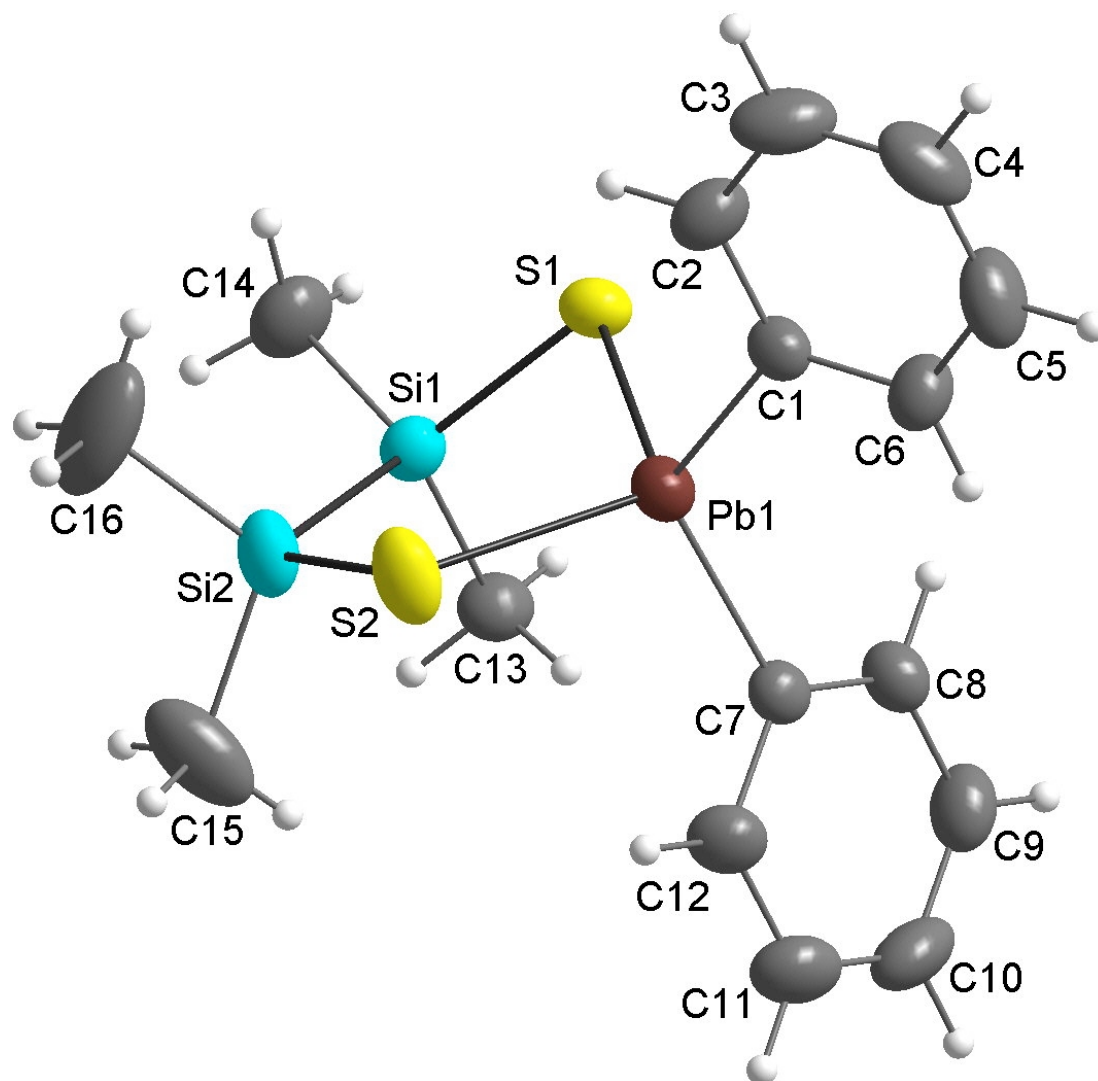


Abb. 10.3.4. *Molekülstruktur von  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{S})_2\text{PbPh}_2$  (15)*

Der fünfgliedrige Ring  $\text{Si}_2\text{S}_2\text{Pb}$  nimmt in dieser Verbindung annähernd eine Briefumschlagkonformation ein, bei der sich die Disilaneinheit, S2 und Pb1 in einer Ebene befinden. Das Schwefelatom S1 liegt  $1.032(1)$  Å außerhalb dieser Ebene.

Der Winkel zwischen den beiden Ebenen Si1-Si2-S2-Pb1 und Si1-S1-Pb1 beträgt  $41.65(3)^\circ$ . Bemerkenswert sind ferner die beiden Bindungswinkel an den Schwefelatomen, die sich um fast  $5^\circ$  unterscheiden.

Die Bindungslängen Pb-S und Pb-C sind vergleichbar mit den Werten, die für  $(\text{Ph}_2\text{PbS})_3$  gefunden wurden (siehe Abb. 4.2.2.4.). Aufgrund der kleineren Ringgröße sind aber die Bindungswinkel S-Pb-S und die Winkel an den Schwefelatomen kleiner als in  $(\text{Ph}_2\text{PbS})_3$ .

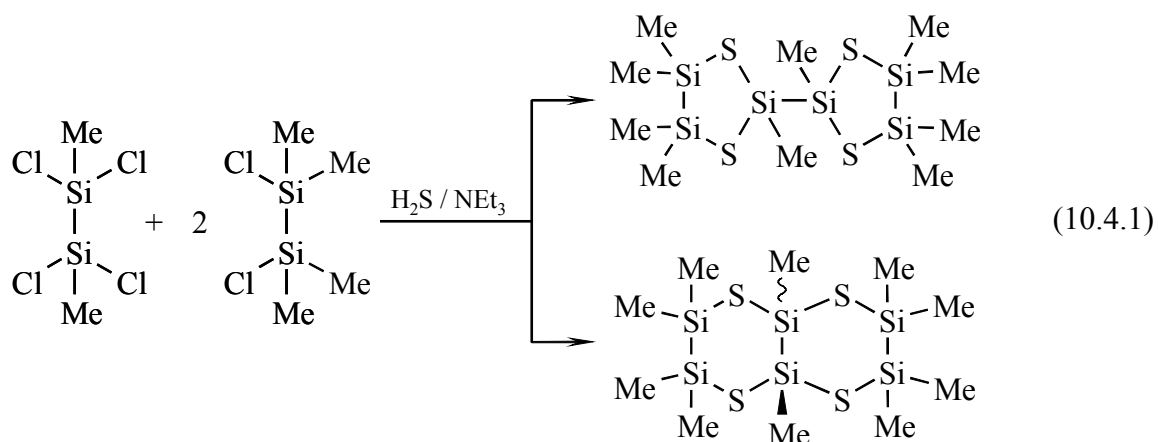
Tabelle 10.3.3. Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel von  $Me_4Si_2(S)_2PbPh_2$  (15)

Atome	Bindungslänge (Å)	Atome	Bindungswinkel (°)	Atome	Torsionswinkel (°)
Pb1–S1	2.499(1)	S1–Pb1–S2	103.96(4)	Si1–Si2–S2–Pb1	–3.28(8)
Pb1–S2	2.492(1)	Pb1–S1–Si1	95.73(5)	Si2–S2–Pb1–S1	27.73(6)
Si1–S1	2.151(2)	Pb1–S2–Si2	100.48(5)	S2–Pb1–S1–Si1	–42.39(5)
Si2–S2	2.140(2)	S1–Si1–Si2	108.63(6)	Pb1–S1–Si1–Si2	41.00(6)
Si1–Si2	2.356(2)	Si1–Si2–S2	111.17(6)	S1–Si1–Si2–S2	–27.16(9)
Pb1–C1	2.197(3)	C1–Pb1–C7	120.5(1)		
Pb1–C7	2.204(4)	C13–Si1–C14	110.2(2)		
Si–C	1.86 – 1.88	C15–Si2–C16	109.7(3)		

#### 10.4. Siliciumchalcogenide mit Bis-cyclopentyl Struktur



Lässt man ein Gemisch von  $ClSiMe_2-SiMe_2Cl$  und  $Cl_2SiMe-SiMeCl_2$  (2:1) mit  $H_2S / NEt_3$  reagieren, sind (analog zu den Betrachtungen in 8.3. über 1,2-Dithiolatderivate von  $Cl_2SiMe-SiMeCl_2$ ) Reaktionsprodukte mit einer *cis*- bzw. *trans*-Dekalin-Struktur oder einer *Bis*-cyclopentyl-Struktur denkbar:



Auch hier entsteht nur ein Reaktionsprodukt, das Isomer mit der *Bis*-cyclopentyl-Struktur. Neben den im Vergleich zu  $BuSMe_2Si-SiMe_2SBu$  und  $(BuS)_2MeSi-SiMe(SBu)_2$  deutlich zu tieferem Feld verschobenen  $^{29}Si$  NMR Signalen konnte dies auch zweifelsfrei durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt werden, siehe Abbildung 10.4.1.

Die selektive Bildung dieses Isomers belegt einmal mehr die große Neigung in diesen Systemen, fünfgliedrige Cyclen zu bilden.

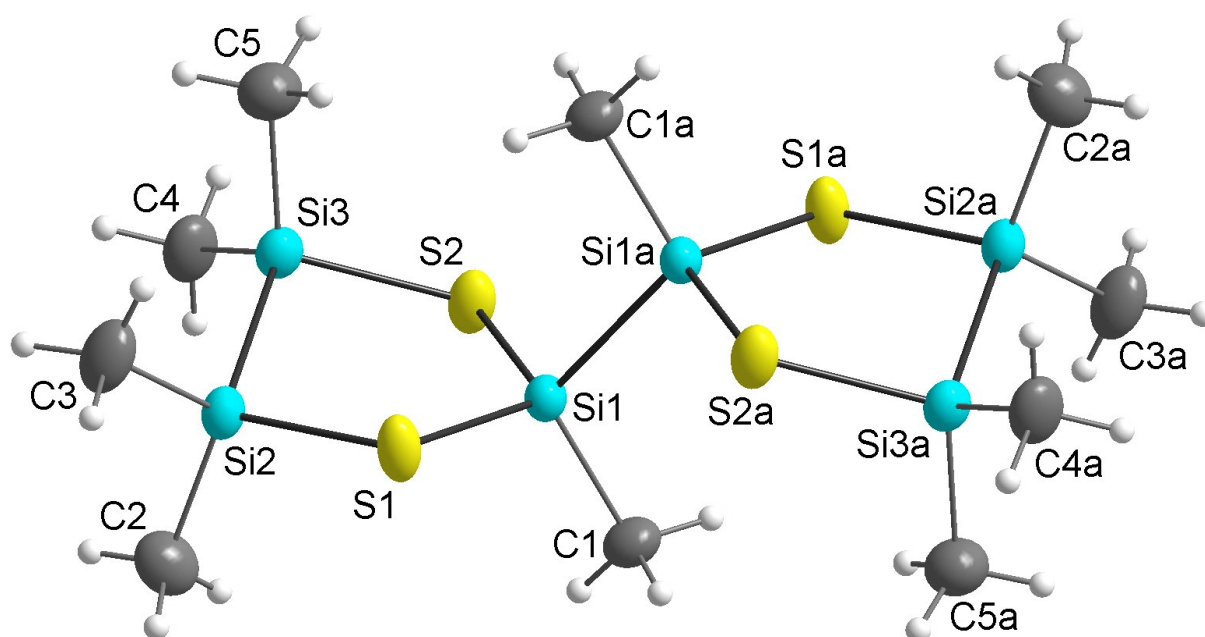


Abb. 10.4.1. Molekülstruktur von  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{S})_2\text{SiMe-SiMe}(\text{S})_2\text{Si}_2\text{Me}_4$  (**16**)

Das Molekül besitzt ein kristallographisches Inversionszentrum in der Mitte der Bindung  $\text{Si1-Si1a}$ .

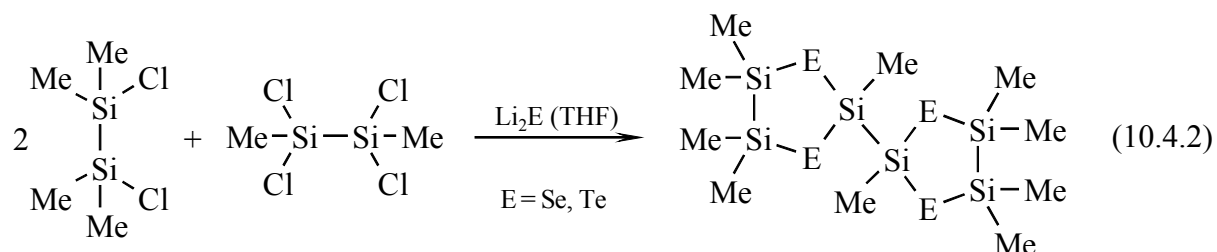
Die beiden Molekülhälften zeigen jeweils einen fünfgliedrigen Ring in einer *twist*-Konformation – im Gegensatz zur Geometrie der strukturell charakterisierten Bleiverbindung im vorangegangenen Abschnitt.

Tabelle 10.4.1. Bindungslängen, Bindungs- und Torsionswinkel von  $[\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{S})_2\text{SiMe}]_2$  (**16**)

Atome	Bindungslänge (Å)	Atome	Bindungswinkel (°)	Atome	Torsionswinkel (°)
Si1-Si1a	2.323(2)	Si1-S1-Si2	104.38(5)	Si1-S1-Si2-Si3	-27.42(6)
Si1-S1	2.146(1)	Si1-S2-Si3	103.85(5)	S1-Si2-Si3-S2	35.87(6)
Si1-S2	2.141(1)	S1-Si1-S2	112.65(5)	Si2-Si3-S2-Si1	-28.83(6)
Si2-S1	2.155(1)	S1-Si2-Si3	103.05(5)	Si3-S2-Si1-S1	12.73(6)
Si3-S2	2.154(1)	S2-Si3-Si2	103.65(5)	S2-Si1-S1-Si2	10.55(7)
Si2-Si3	2.331(1)	Si1a-Si1-C1	111.22(14)		
Si1-C1	1.853(4)	C2-Si2-C3	110.5(2)		
Si2-C2	1.848(4)	C4-Si3-C5	109.1(2)		
Si2-C3	1.860(4)				
Si3-C4	1.865(4)				
Si3-C5	1.874(4)				

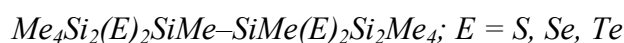
Die hier beobachtete Geometrie inklusive der Bindungslängen und -winkel stellt auch ein gutes Modell für die Struktur des einfachen Fünfringes  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{S})_2\text{SiMe}_2$  dar, wie die DFT-Berechnungen dieser Ringverbindung zeigen (siehe 10.7.).

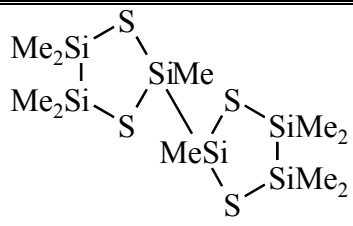
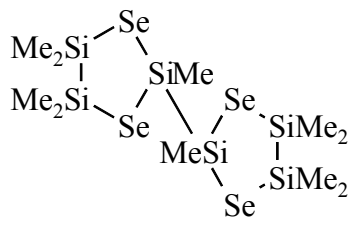
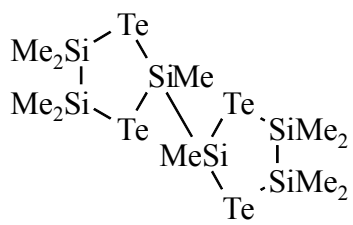
Auch die entsprechenden Selen- und Tellurverbindungen waren durch Reaktion eines Gemisches der beiden Methylchlorosilane mit  $\text{Li}_2\text{E}$  zugänglich:



Die NMR-Daten der drei Silicium-Chalcogen-Verbindungen mit *Bis*-cyclopentyl-Struktur sind in Tabelle 10.4.2 zusammengefasst.

Tabelle 10.4.2.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{77}\text{Se}$  und  $^{125}\text{Te}$  NMR Daten (Hz, ppm) der Verbindungen



Verbindung	$\delta_{\text{E}}$	Gruppe	$\delta_{\text{Si}}$	$^1\text{J}_{\text{SiE}}$	$^2\text{J}_{\text{SiE}}$	$\delta_{\text{C}}$	$^1\text{J}_{\text{SiC}}$	$\delta_{\text{H}}$
	–	SiMe SiMe <sub>2</sub>	20.25 12.55	– –	– –	7.17 0.90/ 1.41 <sup>#</sup>	48.6 46.2	0.73 0.49/ 0.50 <sup>#</sup>
	–347	SiMe SiMe <sub>2</sub>	8.42 15.91	144.3 107.4	19.9 6.3	6.93 0.59/ 1.02 <sup>#</sup>	43.2	0.96 0.57/ 0.58 <sup>#</sup>
	–856	SiMe SiMe <sub>2</sub>	–42.80 11.97	356.7 251.7	34.0 29.6	5.35 0.52/ 0.88 <sup>#</sup>		1.30 0.67/ 0.71 <sup>#</sup>

<sup>#</sup>: diastereotopie Methylgruppen

Im Vergleich zu den einfachen Fünfringen  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{E})_2\text{SiMe}_2$  zeigen die  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebungen der  $\text{Si}_2\text{Me}_4$  Einheiten nur geringe zusätzliche Tieffeldverschiebungen von 1.5 – 2 ppm.

Aufgrund der Symmetrie der Moleküle sind die Methylgruppen jeder  $\text{SiMe}_2$  Einheit in  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{E})_2\text{SiMe}-\text{SiMe}(\text{E})_2\text{Si}_2\text{Me}_4$  diastereotop mit zwei verschiedenen  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR chemischen Verschiebungen. Die Mittelwerte entsprechen aber relativ genau den Daten der einfachen Fünfringe  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{E})_2\text{SiMe}_2$ .

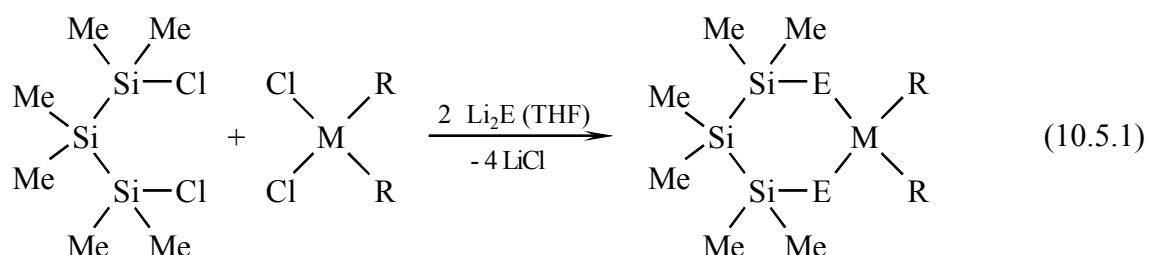
Für die  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebungen der  $\text{SiMe}$  Einheiten bieten sich Vergleiche zu den Thiobutyl- bzw. Selenobutylderivaten  $\text{SiMe}(\text{EBu})_2-\text{SiMe}(\text{EBu})_2$  (7.3.) bzw. zu den 1,2-Dithiolat Derivaten  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{S})_2\text{SiMe}-\text{SiMe}(\text{S})_2\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{S})_2\text{SiMe}-\text{SiMe}(\text{S})_2\text{C}_6\text{H}_4$  (8.3.) an. Ähnlich wie bei den 1,2-Dithiolat Derivaten ergeben sich im Vergleich zu den acyclischen Chalcogenobutylderivaten deutliche Tieffeldverschiebungen von 11.1 ppm ( $\text{E} = \text{S}$ ) und 14.4 ppm ( $\text{E} = \text{Se}$ ).

Abschließend sei bemerkt, dass die  $^{77}\text{Se}$  und  $^{125}\text{Te}$  NMR chemischen Verschiebungen recht nahe bei den Daten für die Sechsringe  $\text{E}(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2)_2\text{E}$  liegen. In beiden Fällen befinden sich die Chalcogenatome zwischen zwei Disilan-Einheiten. Die Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{SiE}}$  sind zur zentralen  $\text{Si}_2\text{Me}_2$  Einheit deutlich größer als zu den peripheren  $\text{Si}_2\text{Me}_4$  Einheiten. Dies spiegelt den bereits für die chalcogenobutylsubstituierten Silane und Oligosilane diskutierten Trend wider, dass die Kopplungskonstanten mit der Anzahl an Chalcogen-substituenten am Siliciumatom ansteigen und ist analog auch in den einfachen Fünfringen  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{E})_2\text{SiMe}_2$  zu beobachten.

### 10.5. Sechsringe $Z(\text{SiMe}_2-\text{E})_2\text{MR}_2$ ( $Z = \text{SiMe}_2, \text{CH}_2, \text{O}$ ; $M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ;

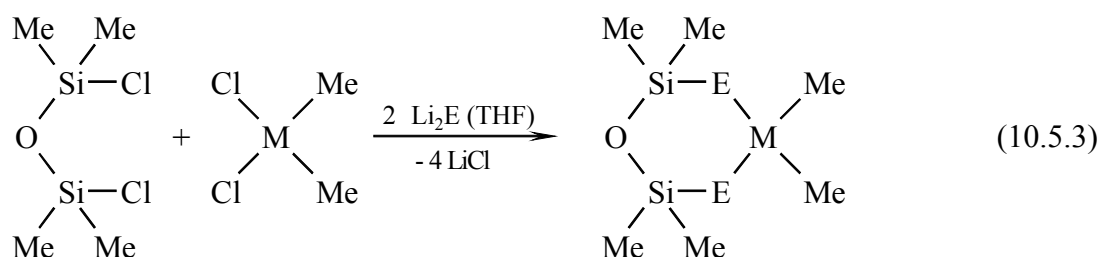
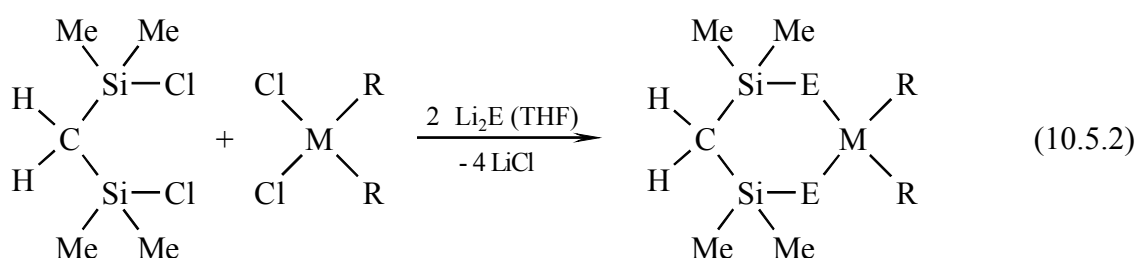
$R = \text{Me}, \text{Ph}$ ) [723]

Ähnlich, wie sich die Fünfringe  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{E})_2\text{MR}_2$  bei der Reaktion eines Gemisches von  $\text{ClSiMe}_2-\text{SiMe}_2\text{Cl}$  und  $\text{Cl}_2\text{MR}_2$  mit  $\text{H}_2\text{S} / \text{NEt}_3$  bzw.  $\text{Li}_2\text{E}$  bilden, sind durch Reaktion eines Gemisches aus dem Trisilan  $\text{ClSiMe}_2-\text{SiMe}_2-\text{SiMe}_2\text{Cl}$  und  $\text{Cl}_2\text{MR}_2$  mit  $\text{Li}_2\text{E}$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) Sechsringe der Struktur  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SiMe}_2-\text{E})_2\text{MR}_2$  zugänglich:

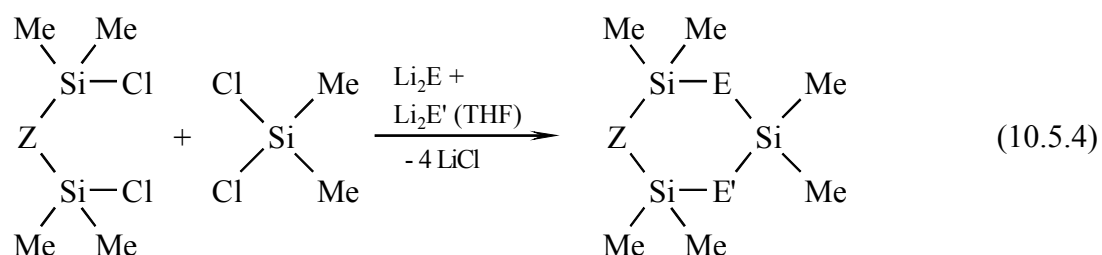


Das dazu benötigte 1,3-Dichlorhexamethyltrisilan konnte neben  $\text{ClSiMe}_2\text{-(SiMe}_2\text{)}_2\text{-SiMe}_2\text{Cl}$  und  $\text{ClSiMe}_2\text{-(SiMe}_2\text{)}_4\text{-SiMe}_2\text{Cl}$  durch Spaltung von *cyclo*- $\text{Si}_6\text{Me}_{12}$  mit  $\text{PCl}_5$  entsprechend Gl. 5.2.1.17 und anschließende fraktionierte Destillation gewonnen werden. Die NMR-Daten der so dargestellten Sechsring-Verbindungen mit zwei Chalcogenatomen in 1,3-Stellung sind in den Tabellen 10.5.1. und 10.5.2. wiedergegeben.

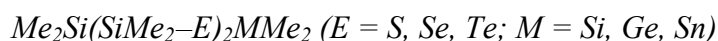
In diesen Reaktionen konnten statt dem Trisilan auch das chlorfunktionalisierte Disilylmethan  $\text{ClSiMe}_2\text{-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{Cl}$  sowie das Siloxan  $\text{ClSiMe}_2\text{-O-SiMe}_2\text{Cl}$  eingesetzt werden, was zu Sechsringen mit einer Disilylmethan- bzw. einer Siloxaneinheit führte, siehe auch die Tabellen 10.5.3. bis 10.5.5.:



Schließlich gelang auch die Detektion von Sechsringen mit zwei verschiedenen Chalcogenen, wenn die Reaktionen entsprechend Gl. 10.5.1 – 10.5.3 mit Gemischen zwei verschiedener Lithiumchalcogenide durchgeführt wurden ( $\text{Z} = \text{SiMe}_2, \text{CH}_2, \text{O}$ ):



So entstand durch Reaktion des Chlorsiloxans ( $\text{Z} = \text{O}$ ) mit einem Gemisch von  $\text{Li}_2\text{S}$  und  $\text{Li}_2\text{Se}$  der Sechsring  $\text{O(SiMe}_2\text{)}_2\text{(S,Se)}_2\text{SiMe}_2$ , in dem drei  $\text{SiMe}_2$  Einheiten durch drei verschiedene Elemente der 16. Gruppe des Periodensystems verbunden sind, siehe Tabelle 10.5.6., letzte Zeile. Wie die meisten anderen dieser Cyclen, konnte dieser Sechsring neben der NMR-Spektroskopie auch durch sein Massenspektrum charakterisiert werden.

Tabelle 10.5.1.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  und  $^{125}\text{Te}$  NMR Daten der sechsgliedrigen Ringe

Verbindung	$\delta_{\text{E}}$	$\delta_{\text{Si}} / \delta_{\text{Sn}}$	$^n\text{J}_{\text{SiE}} / ^1\text{J}_{\text{SnE}}$	$^1\text{J}_{\text{SiSi}}$	$\delta_{\text{C}}$	$^1\text{J}_{\text{SiC}} / ^1\text{J}_{\text{SnC}}$	$\delta_{\text{H}}$
	–	A: –47.00 B: 3.75 C: 19.55	– – –	81.4	–7.16 2.00 9.07	38.8 45.7 56.9	0.237 0.486 0.604
	Se: –321	A: –48.66 B: 0.56 C: 9.57	$^1\text{J}_{\text{SiSe}}$ : 103.0 $^1\text{J}_{\text{SiSe}}$ : 133.6	80.7	–7.37 1.52 10.05	38.4 43.3 54.4	0.253 0.587 0.806
	Te: –776	A: –54.03 B: –18.35 C: –40.11	$^2\text{J}_{\text{SiTe}}$ : 4.4 $^1\text{J}_{\text{SiTe}}$ : 259.0 $^1\text{J}_{\text{SiTe}}$ : 345.5	77.7	–7.88 0.83 <sup>a)</sup> 10.94 <sup>b)</sup>	38.4 41.4 48.5	0.300 0.742 <sup>c)</sup> 1.172 <sup>d)</sup>
	–	A: –47.90 B: 3.94 C: –	– – –	81.6	–7.23 2.22 11.07	39.3 46.2 –	0.226 0.478 0.872
	Se: –293	A: –49.78 B: 0.18 C: –	$^1\text{J}_{\text{SiSe}}$ : 106.9 –	80.2	–7.49 1.74 11.93	38.9 43.2 –	0.250 0.586 1.052
	Te: –710	A: –55.48 B: –19.50 C: –	$^1\text{J}_{\text{SiTe}}$ : 265.8 –	77.3	–8.05 1.09 <sup>e)</sup> 12.03 <sup>f)</sup>	37.8 41.2 –	0.309 0.750 1.356
	–	A: –46.01 <sup>g)</sup> B: 4.79 <sup>h)</sup> C: 114.8	– – –	81.0	–7.10 3.24 <sup>i)</sup> 3.53	43.7 406.4	0.216 0.485 0.765 <sup>j)</sup>
	Se: –405	A: –47.74 <sup>k)</sup> B: 0.10 <sup>l)</sup> C: 22.2	$^1\text{J}_{\text{SiSe}}$ : 108.9 $^1\text{J}_{\text{SiSe}}$ : 1220	80.2	–7.35 2.76 <sup>m)</sup> 3.22	38.9 42.8 362.0	0.241 0.602 0.876 <sup>n)</sup>
	Te: –942	A: –53.01 <sup>o)</sup> B: –21.00 <sup>p)</sup> C: –237.3	$^1\text{J}_{\text{SiTe}}$ : 265.8 $^1\text{J}_{\text{SnTe}}$ : 3056	76.9	–7.83 2.11 <sup>q)</sup> 1.18 <sup>r)</sup>	38.0 41.3 286.8	0.296 0.776 1.097

a)  $^2\text{J}_{\text{TeC}}$ : 19.2 Hzb)  $^2\text{J}_{\text{TeC}}$ : 19.9 Hzc)  $^3\text{J}_{\text{TeH}}$ : 12.1 Hzd)  $^3\text{J}_{\text{TeH}}$ : 10.2 Hze)  $^2\text{J}_{\text{TeC}}$ : 19.2 Hzf)  $^2\text{J}_{\text{TeC}}$ : 12.3 Hzg)  $^3\text{J}_{\text{SiSn}}$ : 19.8 Hzh)  $^2\text{J}_{\text{SiSn}}$ : 21.3 Hzi)  $^3\text{J}_{\text{SnC}}$ : 12.6 Hzj)  $^2\text{J}_{\text{SnH}}$ : 61.5 Hzk)  $^3\text{J}_{\text{SiSn}}$ : 18.8 Hzl)  $^2\text{J}_{\text{SiSn}}$ : 23.3 Hzm)  $^3\text{J}_{\text{SnC}}$ : 13.0 Hzn)  $^2\text{J}_{\text{SnH}}$ : 59.3 Hzo)  $^3\text{J}_{\text{SiSn}}$ : 14.9 Hzp)  $^2\text{J}_{\text{SiSn}}$ : 20.8 Hzq)  $^3\text{J}_{\text{SnC}}$ : 12.3 Hzr)  $^2\text{J}_{\text{TeC}}$ : 9.2 Hz

Tabelle 10.5.2. NMR Daten der sechsgliedrigen Ringe  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SiMe}_2\text{-E})_2\text{MR}_2$  (E = S, Se, Te;  $\text{MR}_2 = \text{SiPhMe}$ ,  $\text{SiPh}_2$ ,  $\text{SnPh}_2$ )

Verbindung	$\delta_{\text{E}}$	$\delta_{\text{Si}} / \delta_{\text{Sn}}$	$^1\text{J}_{\text{SiE}} / ^1\text{J}_{\text{SnSe}}$ $^n\text{J}_{\text{SiSn}}$	$^1\text{J}_{\text{SiSi}}$	$\delta_{\text{C}}$ (SiMe)	$^1\text{J}_{\text{SiC}}$	$\delta_{\text{H}}$ (SiMe)	$\delta_{\text{C}}$ (Ph)	$^n\text{J}_{\text{MC}}$	$\delta_{\text{H}}^{\text{a)}$ (Ph)
	–	A: -46.50 B: 4.37 C: 11.34	– – –	81.6	-7.11 / -7.26 1.59 / 2.15 9.25	39.3 44.7	0.172 / 0.250 0.327 / 0.524 0.759	i: 138.94 o: 133.54 m: 127.60 p: 129.71	–	7.779 7.338 7.348
	Se: -338	A: -48.42 B: 1.01 C: 4.03	– $^1\text{J}_{\text{SiSe}}$ : 103.0 $^1\text{J}_{\text{SiSe}}$ : 138.5	80.7	-7.32 / -7.42 1.18 / 1.66 10.09 <sup>b)</sup>	42.8	0.203 / 0.269 0.445 / 0.622 0.973	i: 138.47 o: 133.79 m: 127.63 p: 129.74	–	7.792 7.330 7.327
	Te: -785	A: -54.08 B: -17.99 C: -40.22	– $^1\text{J}_{\text{SiTe}}$ : 258.0 $^1\text{J}_{\text{SiTe}}$ : 360.6	77.3	-7.87 / -7.96 0.63 / 1.02 10.56	38.9 41.8	0.267 / 0.322 0.648 / 0.774 1.386 <sup>c)</sup>	i: 137.13 o: 134.20 m: 127.73 p: 129.76	–	7.780 7.338 7.294
	–	A: -46.48 B: 4.88 C: 3.18	– – –	81.2	-7.23 1.83	38.9 44.7	0.177 0.380	i: 138.00 o: 134.28 m: 127.63 p: 129.80	–	7.778 7.296 7.286
	Se: -344	A: -48.80 B: 1.27 C: -0.80	– $^1\text{J}_{\text{SiSe}}$ : 103.0 $^1\text{J}_{\text{SiSe}}$ : 141.6	79.7	-7.46 1.38	39.0 43.3	0.204 0.478	i: 137.44 o: 134.67 m: 127.63 p: 129.83	–	7.775 7.288 7.286
	–	A: -46.32 B: 5.75 C: 1.5	$^3\text{J}_{\text{SiSn}}$ : 21.3 $^2\text{J}_{\text{SiSn}}$ : 20.8	79.7	-7.01 3.23 <sup>d)</sup>	38.9 45.7	0.194 0.427	i: 141.13 o: 135.33 m: 128.76 p: 129.89	632.6 52.4 68.1 14.1	– 7.658 7.374 7.354
	Se: -436	A: -47.95 B: 0.78 C: -62.4	$^3\text{J}_{\text{SiSn}}$ : 19.8 $^1\text{J}_{\text{SiSe}}$ : 106.9 $^1\text{J}_{\text{SnSe}}$ : 1323 $^2\text{J}_{\text{SiSn}}$ : 22.7	79.2	-7.26 2.73 <sup>e)</sup>	38.9 43.2	0.219 0.535	i: 140.62 o: 135.33 m: 128.58 p: 129.60	565.25 2.2 65.6 12.5	– 7.645 7.339 7.305

 a) Ergebnisse von Simulationen der  $^1\text{H}$  NMR Spektren

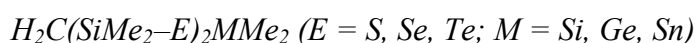
 b)  $^2\text{J}_{\text{SeC}}$ : 10.7

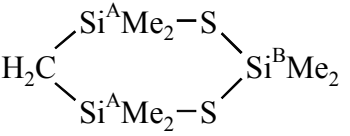
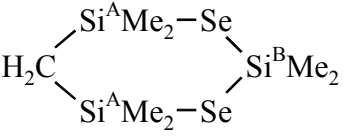
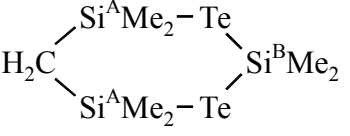
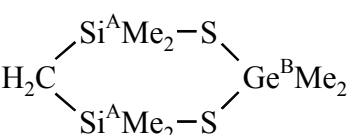
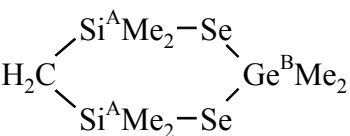
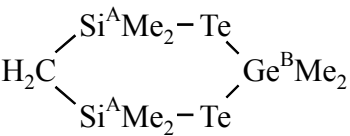
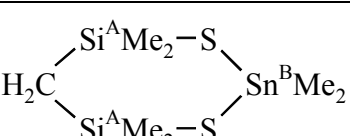
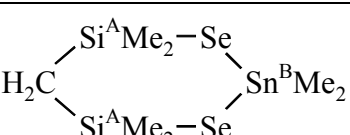
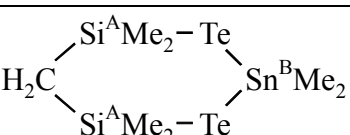
 c)  $^3\text{J}_{\text{TeH}}$ : 9.1

 d)  $^3\text{J}_{\text{SnC}}$ : 14.9

 e)  $^3\text{J}_{\text{SnC}}$ : 14.6



Tabelle 10.5.3.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  und  $^{125}\text{Te}$  NMR Daten der sechsgliedrigen Ringe

Verbindung	$\delta_{\text{E}}$	$\delta_{\text{Si}} / \delta_{\text{Sn}}$	$^1\text{J}_{\text{SiE}} / ^1\text{J}_{\text{SnE}}$ $^2\text{J}_{\text{SiSn}}$	$\delta_{\text{C}}$	$^1\text{J}_{\text{SiC}} /$ $^1\text{J}_{\text{SnC}}$	$\delta_{\text{H}}$
	–	A: 14.89 B: 19.21	– –	5.12 8.83 CH <sub>2</sub> : 6.02	55.9 59.3 48.1	0.440 0.625 0.284
	Se: –314	A: 13.91 B: 9.12	$^1\text{J}_{\text{SiSe}}$ : 102.5 $^1\text{J}_{\text{SiSe}}$ : 130.7	5.43 9.83 CH <sub>2</sub> : 5.45	53.9 54.9 45.7	0.536 0.837 0.410
	Te: –763	A: 1.72 B: –41.38	$^1\text{J}_{\text{SiTe}}$ : 267.8 $^1\text{J}_{\text{SiTe}}$ : 336.8	6.16 <sup>a)</sup> 10.75 <sup>b)</sup> CH <sub>2</sub> : 3.32	52.0 48.6 45.2	0.682 1.206 0.513
	–	A: 14.82 B: –	–	5.36 10.68 CH <sub>2</sub> : 6.41	55.4 – 48.1	0.434 0.900 0.257
	Se: –289	A: 13.56 B: –	$^1\text{J}_{\text{SiSe}}$ : 106.9	5.67 11.53 CH <sub>2</sub> : 5.72	53.9 – 46.1	0.534 1.084 0.397
	Te: –702	A: 0.98 B: –	$^1\text{J}_{\text{SiTe}}$ : 275.5	6.41 11.65	52.1 –	0.686 1.398 0.528
	–	A: 15.26 B: 113.8 $^2\text{J}_{\text{SnH}}$ : 61.9	– – $^2\text{J}_{\text{SiSn}}$ : 19.8	6.16 3.09 CH <sub>2</sub> : 8.87	54.9 407.7 48.1	0.437 0.806 0.281
	Se: –403	A: 13.27 B: 25.2	$^1\text{J}_{\text{SiSe}}$ : 108.9 $^1\text{J}_{\text{SnSe}}$ : 1191 $^2\text{J}_{\text{SiSn}}$ : 22.8	6.51 <sup>c)</sup> 2.74 CH <sub>2</sub> : 8.09	53.6 359.8 47.1	0.547 0.917 0.449
	Te: –943	A: –0.67 B: –231.8	$^1\text{J}_{\text{SiTe}}$ : 277.5 $^1\text{J}_{\text{SnTe}}$ : 2978 $^2\text{J}_{\text{SiSn}}$ : 23.3	7.27 0.67 CH <sub>2</sub> : 5.54	52.0	0.704 1.134 0.613

a)  $^2\text{J}_{\text{TeC}}$ : 24.5 Hz      b)  $^2\text{J}_{\text{TeC}}$ : 17.6 Hz      c)  $^2\text{J}_{\text{SeC}}$ : 9.2 Hz

Tabelle 10.5.4. NMR Daten der sechsgliedrigen Ringe  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SiMe}_2\text{-E})_2\text{SiR}_2$  (E = S, Se;  $\text{MR}_2 = \text{SiPhMe}, \text{SiPh}_2$ )

Verbindung	$\delta_{\text{Se}}$	$\delta_{\text{Si}}$	$^1\text{J}_{\text{SiSe}} / ^1\text{J}_{\text{SiS}}$ $^n\text{J}_{\text{SiSn}}$	$\delta_{\text{C}}$ (Me, CH <sub>2</sub> )	$^1\text{J}_{\text{SiC}}$	$\delta_{\text{H}}$ (Me, CH <sub>2</sub> )	$\delta_{\text{C}}$ (Ph)	$\delta_{\text{H}}^{\text{a)}$ (Ph)
	-	A: 15.31 B: 11.41	-	4.93 / 5.14 8.29	55.5 60.7	0.271 / 0.463 0.790	i: 138.76 <sup>b)</sup> o: 133.73 m: 127.75 p: 129.86	- 7.790 7.366 7.378
	-326	A: 14.07 B: 4.25	$^1\text{J}_{\text{SiSe}}: 102.0$ $^1\text{J}_{\text{SiSe}}: 135.1$	5.21 / 5.40 9.15 <sup>d)</sup>	53.9	0.369 / 0.548 1.001	i: 138.17 o: 133.90 m: 127.71 p: 129.83	- 7.806 7.352 7.344
	-	A: 15.62 B: 3.89	-	5.03	55.2	0.341	i: 137.30 o: 134.48 m: 127.76 p: 130.00	- 7.763 7.331 7.337
	-331	A: 14.08 B: 0.24	$^1\text{J}_{\text{SiSe}}: 101.6$ $^1\text{J}_{\text{SiSe}}: 139.0$	5.27 <sup>e)</sup>	53.5	0.412	i: 136.71 <sup>f)</sup> o: 134.78 m: 127.69 p: 129.95	- 7.771 7.314 7.320
				CH <sub>2</sub> : 5.39	46.6	0.272		

a) Ergebnisse von Simulationen der  $^1\text{H}$  NMR Spektren

b)  $^1\text{J}_{\text{SiC}}: 78.2$

c)  $^2\text{J}_{\text{HH}}: 13$

d)  $^2\text{J}_{\text{SiC}}: 12.3$

e)  $^2\text{J}_{\text{SiC}}: 11.5$

f)  $^1\text{J}_{\text{SiC}}: 75.6$

Tabelle 10.5.5.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  und  $^{125}\text{Te}$  NMR Daten der sechsgliedrigen Ringe $O(\text{SiMe}_2\text{-E})_2\text{MMe}_2$  ( $E = \text{S, Se, Te}$ ;  $M = \text{Si, Ge, Sn}$ )

Verbindung	$\delta_E$	$\delta_{\text{Si}} / \delta_{\text{Sn}}$	$^1\text{J}_{\text{SiE}} / ^1\text{J}_{\text{SnSe}}$ $^2\text{J}_{\text{SiSn}}$	$\delta_{\text{C}}$	$^2\text{J}_{\text{SeC}}$	$^1\text{J}_{\text{SiC}} / ^1\text{J}_{\text{SnC}}$	$\delta_{\text{H}}$
	–	A: 10.38 B: 19.49	– –	5.59 8.41	– –	67.1 59.3	0.474 0.680
	Se: –259	A: 9.18 B: 9.83	$^1\text{J}_{\text{SiSe}}$ : 115.6 $^1\text{J}_{\text{SiSe}}$ : 129.3	6.68 9.64	11.5 9.2	65.6 54.4	0.570 0.883
	Te: –697	A: –0.84 B: –39.57	$^1\text{J}_{\text{SiTe}}$ : 305.7 $^1\text{J}_{\text{SiTe}}$ : 334.3	8.69 13.90	– –	61.7 49.2	0.726 1.191
	–	A: 10.36 B: –	– –	5.78 10.39	– –	67.1 –	0.469 0.958
	Se: –233	A: 8.86 B: –	$^1\text{J}_{\text{SiSe}}$ : 120.0 –	6.84 11.42	– –	65.3 –	0.567 1.130
	–	A: 10.61 B: 109.6	– $^2\text{J}_{\text{SiSn}}$ : 15.8	6.31	– –	66.6 411.0	0.464 0.853
	Te: –344	A: 8.42 B: 23.2	$^1\text{J}_{\text{SiSe}}$ : 122.5 $^1\text{J}_{\text{SnSe}}$ : 1172 $^2\text{J}_{\text{SiSn}}$ : 20.2	7.45 2.79	10.0	65.1 366.5	0.568 0.959

Tabelle 10.5.6.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{77}\text{Se}$  und  $^{125}\text{Te}$  NMR Daten der sechsgliedrigen Ringe $Z(\text{SiMe}_2\text{-E})_2\text{MMe}_2$  ( $Z = \text{SiMe}_2, \text{CH}_2, \text{O}, \text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) mit zwei verschiedenen Chalcogenen E

Verbindung	$\delta_{\text{E}}$	$\delta_{\text{Si}}$	$^1\text{J}_{\text{SiE}}$	$^1\text{J}_{\text{SiSi}}$	$\delta_{\text{C}}$	$^1\text{J}_{\text{SiC}}$	$\delta_{\text{H}}$
	Se: -329	A: -47.75 B: 4.83 C: -0.62 D: 14.95	- - $^1\text{J}_{\text{SiSe}}$ : 102.0 $^1\text{J}_{\text{SiSe}}$ : 130.7	- AB: 82.5 AC: 80.7 -	-7.26 2.05 1.44 9.63	38.7 44.7 43.7 56.5	0.245 0.492 0.582 0.700
	Te: -831	A: -50.00 B: 6.50 C: -21.43 D: -5.39	- - $^1\text{J}_{\text{SiTe}}$ : 251.2 $^1\text{J}_{\text{SiTe}}$ : 338.7	- - - -	-7.38 2.26 0.64 10.81	38.4 - - 52.9	0.268 0.503 0.729 0.864
	Se: -306 Te: -811	A: -51.14 B: 2.24 C: -20.13 D: -12.94	- $^1\text{J}_{\text{SiSe}}$ : 105.0 $^1\text{J}_{\text{SiTe}}$ : 253.7 $^1\text{J}_{\text{SiSe}}$ : 135.1 $^1\text{J}_{\text{SiTe}}$ : 344.5	AB: 81.2 AC: 77.6 -	-7.55 1.72 0.68 10.85	38.4 43.2 42.3 51.5	0.277 0.599 0.733 0.981
	Se: -323	A: 16.03 B: 12.64 C: 14.61	- $^1\text{J}_{\text{SiSe}}$ : 102.0 $^1\text{J}_{\text{SiSe}}$ : 127.8	- -	5.12 5.43 9.42 CH <sub>2</sub> : 5.80	55.9 53.6 - -	0.441 0.535 0.731 0.374
	Te: -820	A: 17.71 B: -2.27 C: -5.95	- $^1\text{J}_{\text{SiTe}}$ : 260.5 $^1\text{J}_{\text{SiTe}}$ : 330.0	- -	5.25 6.28 10.62 CH <sub>2</sub> : 4.89	55.4 - -	0.439 0.680 0.898 0.455
	Se: -299 Te: -798	A: 15.77 B: -0.62 C: -13.61	$^1\text{J}_{\text{SiSe}}$ : 104.5 $^1\text{J}_{\text{SiTe}}$ : 262.4 $^1\text{J}_{\text{SiSe}}$ : 131.7 $^1\text{J}_{\text{SiTe}}$ : 336.3	- -	5.51 6.19 10.65 CH <sub>2</sub> : 4.56	54.4 52.2 51.5 -	0.538 0.682 1.017 0.491
	Se: -267	A: 10.73 B: 8.65 C: 15.02	- $^1\text{J}_{\text{SiSe}}$ : 115.2 $^1\text{J}_{\text{SiSe}}$ : 127.3	- -	5.56 6.72 9.10	67.1 65.2 57.3	0.470 0.570 0.776

Vergleicht man die  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebungen der Trisilaneinheit der Sechsringe in der Tabelle 10.5.1. mit den Daten für die beiden chalcogenobutylsubstituierten Trisilane  $\text{BuSSi}^{\text{B}}\text{Me}_2\text{-Si}^{\text{A}}\text{Me}_2\text{-Si}^{\text{B}}\text{Me}_2\text{SBu}$  ( $\delta_{\text{Si}}$  A:  $-44.5$ , B:  $2.1$  ppm, Tab. 7.3.5.) und  $\text{BuSeSi}^{\text{B}}\text{Me}_2\text{-Si}^{\text{A}}\text{Me}_2\text{-Si}^{\text{B}}\text{Me}_2\text{SeBu}$  ( $\delta_{\text{Si}}$  A:  $-43.2$ , B:  $-2.9$  ppm, Tab. 7.3.9.), so beobachtet man für das mittlere Siliciumatom ( $\text{Si}^{\text{A}}$ ) eine Hochfeldverschiebung in den Sechsringen  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SiMe}_2\text{E})_2\text{MMe}_2$ , die für  $\text{E} = \text{Se}$  wesentlich größer ist als für  $\text{E} = \text{S}$ . Für  $\text{E} = \text{Te}$  sind die  $^{29}\text{Si}$  NMR Signale für  $\text{Si}^{\text{A}}$  noch deutlich weiter ins Hochfeld verschoben, hier ist aber der Vergleich mit einem acyclischen tellurobutylsubstituierten Trisilan nicht möglich.

Für verschiedene Atome M ist die Hochfeldverschiebung der Signale für  $\text{Si}^{\text{A}}$  bei  $\text{M} = \text{Ge}$  maximal, was eher auf elektronische, denn auf sterische Ursachen schließen lässt. (Das Germaniumatom liegt in seiner Größe zwischen Silicium und Zinn, hat aber, wie bereits erwähnt, eine höhere Elektronegativität als Silicium und Zinn.)

Die terminalen Siliciumatome der Trisilaneinheit ( $\text{Si}^{\text{B}}$ ) sind in den Sechsringen gegenüber den Trisilanen  $\text{BuESi}^{\text{B}}\text{Me}_2\text{-Si}^{\text{A}}\text{Me}_2\text{-Si}^{\text{B}}\text{Me}_2\text{EBu}$  um bis zu 3 ppm ins Tieffeld verschoben, wobei aber die Trends recht uneinheitlich sind. Weitere geringe Tieffeldverschiebungen ergeben sich beim Ersatz von Methyl gegen Phenylsubstituenten an  $\text{Si}^{\text{C}}$  bzw. Sn (vergleiche Tabelle 10.5.2.). Ähnliches beobachtet man auch in den Sechsringen  $\text{O}(\text{SiMe}_2\text{S})_2\text{MMe}_2$ . Hier sind im Vergleich zu  $\text{O}(\text{SiMe}_2\text{SBu})_2$  ( $\delta_{\text{Si}}$ :  $8.13$  ppm, Tab. 7.3.5.) die  $^{29}\text{Si}$  NMR Signale der Siloxaneinheit um gut 2 ppm zu tieferem Feld verschoben.

Dagegen beobachtet man in den Sechsringen  $\text{H}_2\text{C}(\text{SiMe}_2\text{S})_2\text{MMe}_2$  nur marginale Unterschiede der  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebungen der Disilylmethaneinheit zum thiobutylsubstituierten Derivat  $\text{H}_2\text{C}(\text{SiMe}_2\text{SBu})_2$  ( $\delta_{\text{Si}}$ :  $14.76$  ppm, Tab. 7.3.5.).

Schließlich sind die  $^{77}\text{Se}$  und  $^{125}\text{Te}$  NMR chemischen Verschiebungen der Sechsringe  $\text{Z}(\text{SiMe}_2\text{E})_2\text{MMe}_2$  bei gleichem Atom M für  $\text{Z} = \text{SiMe}_2$  und  $\text{CH}_2$  sehr ähnlich und liegen für  $\text{M} = \text{Si}$  nahe bei den Werten für die entsprechenden Fünfringe (d. h.  $\text{Z} = \text{nichts}$ ), dagegen treten für  $\text{Z} = \text{O}$  deutlichere Verschiebungen zu tieferem Feld auf, siehe auch Abb. 10.5.1. Zum Vergleich sind auch die Verschiebungen der Sechsringe  $(\text{Me}_2\text{ME})_3$  in die Abbildung mit aufgenommen, die aber fast ausschließlich bei deutlich tieferem Feld liegen.

Die  $^{29}\text{Si}$  bzw.  $^{119}\text{Sn}$  NMR chemischen Verschiebungen der Monosilyl bzw. Stannyleinheiten der Sechsringe  $\text{Z}(\text{SiMe}_2\text{E})_2\text{MMe}_2$  sind für  $\text{Z} = \text{SiMe}_2$  und  $\text{Z} = \text{CH}_2$  fast identisch, lediglich für  $\text{Z} = \text{O}$  treten größere Abweichungen auf. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen mit denen der entsprechenden Fünfringe (d. h.  $\text{Z} = \text{nichts}$ ) ergibt eine relativ konstante Hochfeldverschiebung von  $15 - 18$  ppm für  $\text{M} = \text{Si}$  sowie von  $70 - 100$  ppm für  $\text{M} = \text{Sn}$  ( $\text{E} = \text{S}$ ,  $\text{Se}$  und  $\text{Te}$ , Abb. 10.5.2.).

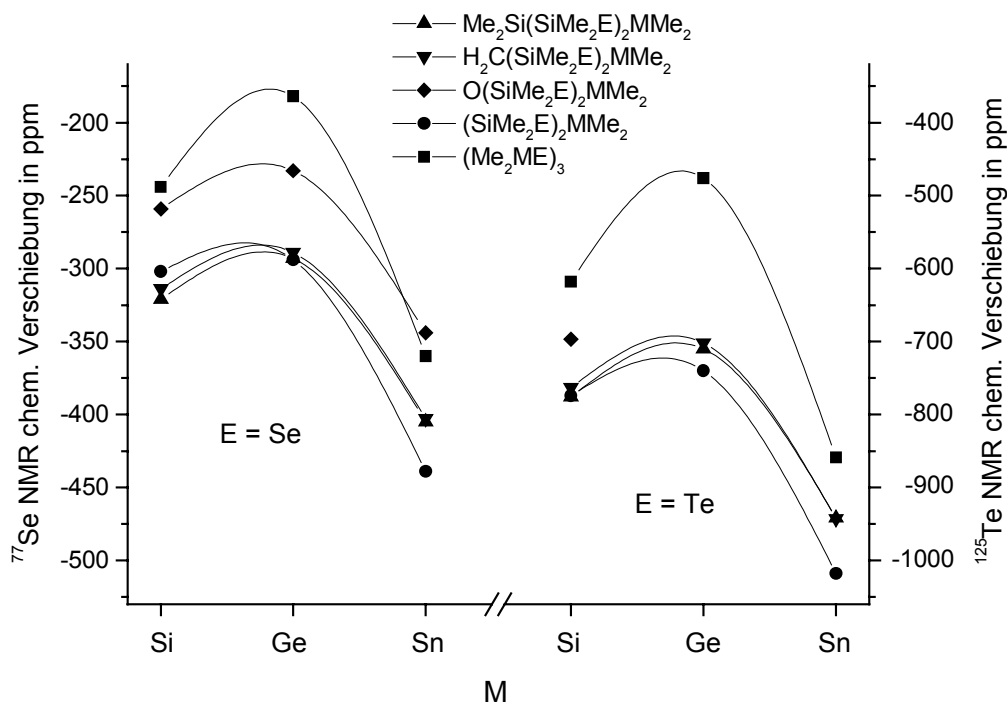


Abb. 10.5.1.  $^{77}\text{Se}$  und  $^{125}\text{Te}$  NMR chemische Verschiebungen in den Sechsringen  $Z(\text{SiMe}_2\text{E})_2\text{MMe}_2$ , den Fünfringen  $(\text{SiMe}_2\text{E})_2\text{MMe}_2$  sowie in  $(\text{Me}_2\text{ME})_3$  ( $Z = \text{SiMe}_2, \text{CH}_2, \text{O}$ ;  $M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ;  $E = \text{Se}, \text{Te}$ )

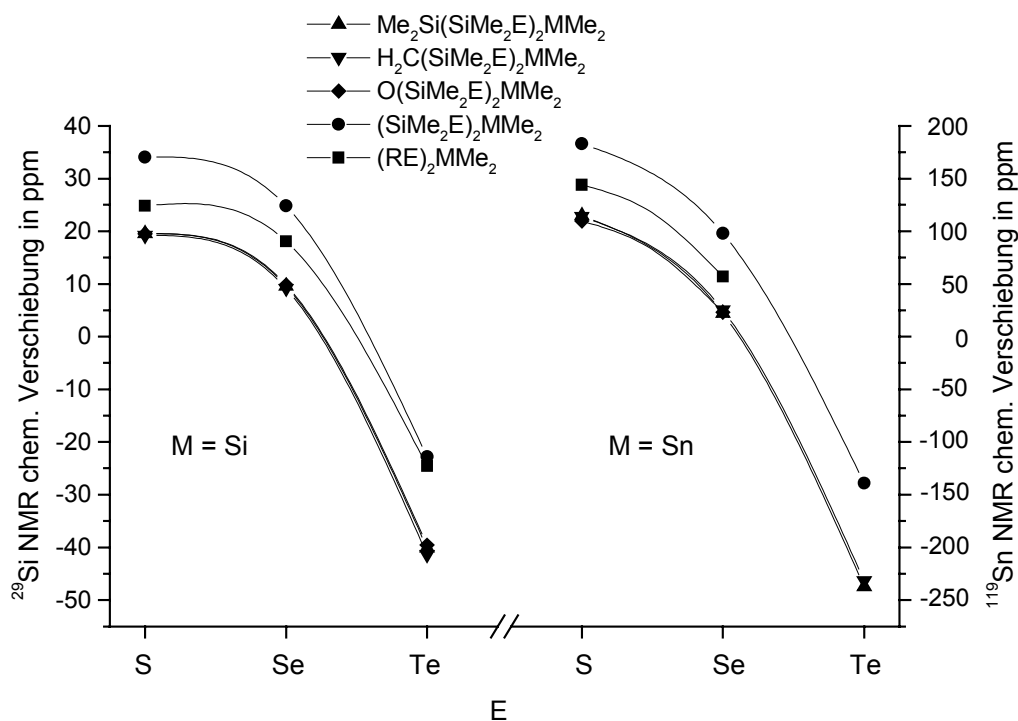


Abb. 10.5.2.  $^{29}\text{Si}$  und  $^{119}\text{Sn}$  NMR chemische Verschiebungen von  $M$  in den Sechsringen  $Z(\text{SiMe}_2\text{E})_2\text{MMe}_2$ , den Fünfringen  $(\text{SiMe}_2\text{E})_2\text{MMe}_2$  sowie in  $(\text{RE})_2\text{MMe}_2$  ( $Z = \text{SiMe}_2, \text{CH}_2, \text{O}$ ;  $M = \text{Si}, \text{Sn}$ ;  $E = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ;  $R = \text{Bu}$  für  $M = \text{Si}$  und  $\text{Me}$  für  $M = \text{Sn}$ )

Dagegen bewegen sich die  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebungen der acyclischen Verbindungen  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{EBu})_2$  mit steigender Ordnungszahl des Chalcogenatoms von den Daten der Sechsringe hin zu den Verschiebungen der Fünfringe. Analoges kann auch für  $\delta_{\text{Sn}}$  der entsprechenden Zinnverbindungen beobachtet werden, siehe auch Abb. 10.5.2.

Beim Ersatz von Methylsubstituenten durch Phenylgruppen ergibt sich je ausgetauschtem Substituenten bei  $\text{E} = \text{S}$  im Mittel eine Hochfeldverschiebung von  $\delta_{\text{Si}}(\text{Si}^{\text{C}})$  um etwa 8 ppm. Diese sinkt über 4 – 5 ppm für  $\text{E} = \text{Se}$  auf praktisch 0 ppm für  $\text{E} = \text{Te}$  ab. Analoge Hochfeldverschiebungen zeigen sich auch beim Vergleich der  $^{119}\text{Sn}$  NMR Verschiebungen von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SiMe}_2\text{E})_2\text{SnMe}_2$  und  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SiMe}_2\text{E})_2\text{SnPh}_2$  ( $\Delta\delta_{\text{Sn}}$ : –113.5 ppm für  $\text{E} = \text{S}$  und –84.6 ppm für  $\text{E} = \text{Se}$ ).

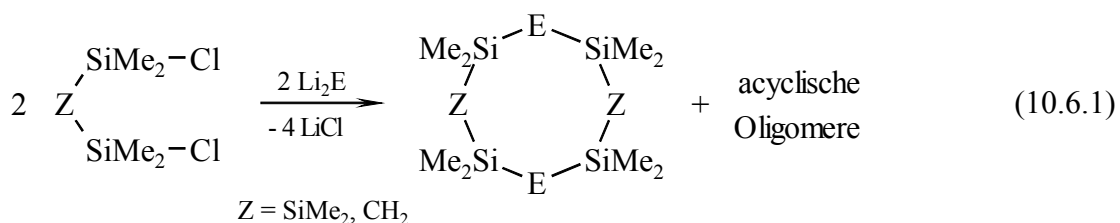
Beim Vergleich der Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{SiE}}$  bzw.  $^1J_{\text{SnE}}$  der Sechsringe  $\text{Z}(\text{SiMe}_2\text{E})_2\text{MMe}_2$  sowie der Fünfringe  $(\text{SiMe}_2\text{E})_2\text{MMe}_2$  ergeben sich nur geringe Unterschiede. So sind die  $^1J_{\text{ME}}$  in den Sechsringen für  $\text{Z} = \text{SiMe}_2$  um 2 – 3 % größer und für  $\text{Z} = \text{O}$  etwa 1 % kleiner als für  $\text{Z} = \text{CH}_2$ .

Die  $^1J_{\text{SiE}}$  Kopplungskonstanten der  $\text{Z}(\text{SiMe}_2\text{E})_2$  Einheiten steigen in der Reihe  $\text{Z} = \text{SiMe}_2 \leq \text{CH}_2 < \text{Fünfring} (\text{Z} = \text{nichts}) < \text{O}$  an, was (bis auf die Fünfringe) mit dem Anstieg der Elektronegativität der an das koppelnde Siliciumatom gebundenen Atomgruppe  $\text{Z}$  erklärbar ist.

### 10.6. Fünfringe $\text{Z}_2(\text{SiMe}_2)_2\text{E}$ und Achtringe $(\text{SiMe}_2\text{--Z--SiMe}_2\text{--E})_2$

( $\text{Z} = \text{SiMe}_2, \text{CH}_2$ ) [723]

Setzt man 1,3-Dichlorhexamethyltrisilan bzw. das Disilylmethan  $\text{ClMe}_2\text{Si--CH}_2\text{--SiMe}_2\text{Cl}$  in Abwesenheit von  $\text{R}_2\text{MCl}_2$  mit  $\text{Li}_2\text{S}$  oder  $\text{Li}_2\text{Se}$  um, so erhält man ölige Produktgemische, die hauptsächlich aus den Achtringen  $(\text{SiMe}_2\text{--Z--SiMe}_2\text{--E})_2$  bestehen, aber auch erhebliche Anteile an offenkettigen Oligomeren  $(\text{--SiMe}_2\text{--Z--SiMe}_2\text{--E--})_x$  enthalten:



Die Achtringe konnten auch durch ihre Massenspektren nachgewiesen werden.

In den GPC-Spektren der Produkte mit  $\text{E} = \text{Schwefel}$  lassen sich neben den Achtringen auch die acyclischen Oligomere  $(\text{SiMe}_2\text{--Z--SiMe}_2\text{--E--})_x$  mit  $x = 2$  bis ca. 10 detektieren, siehe auch Abb. 10.6.1.

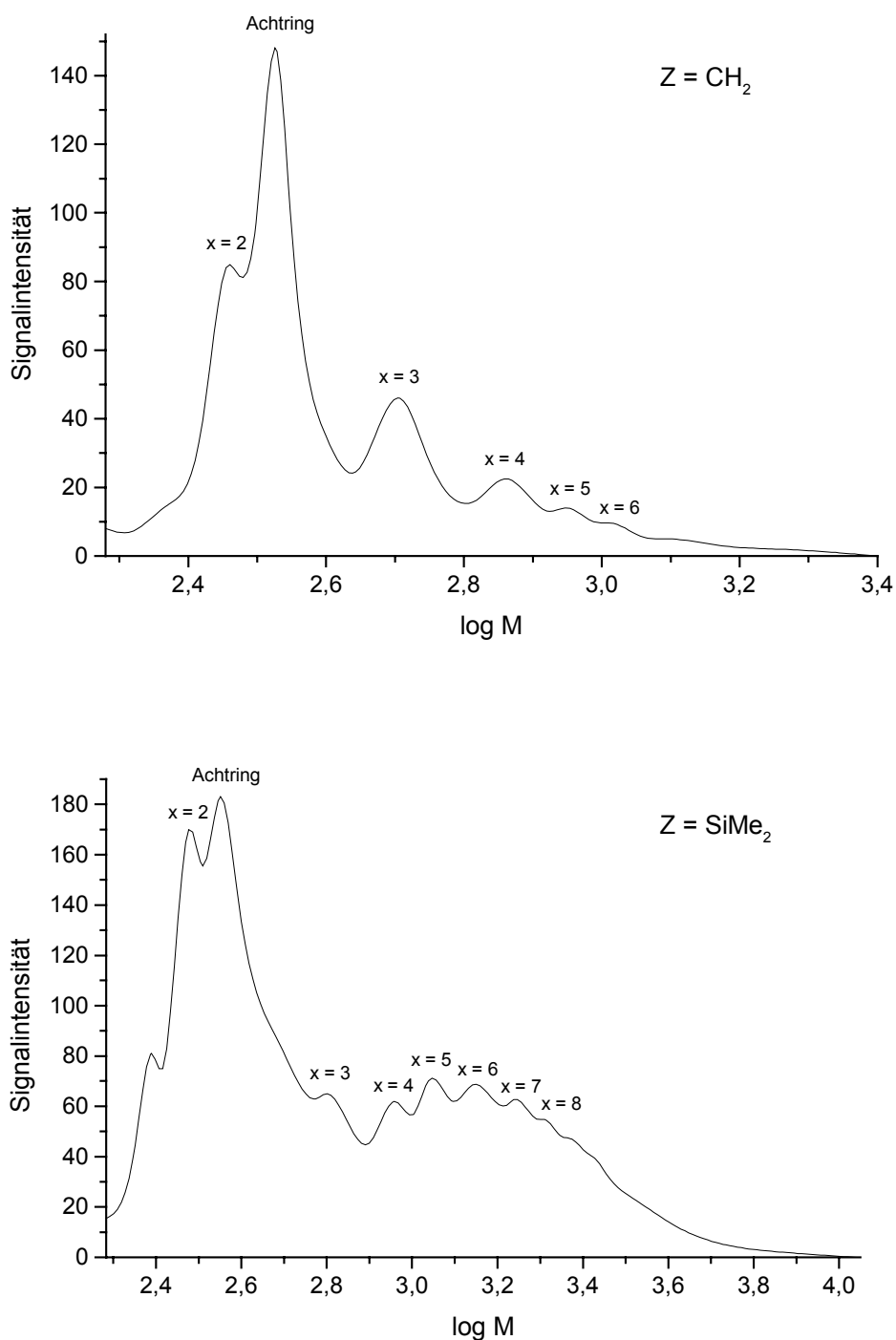


Abb. 10.6.1. GPC-Spektren von  $(\text{SiMe}_2\text{-Z-SiMe}_2\text{-S})_x$  mit  $Z = \text{CH}_2$  (oben) und  $\text{SiMe}_2$  (unten)  
(Brechungsindex-Detektor, Eichung der Molmassen mit Polystyrenstandards)

Wie man den GPC-Spektren entnehmen kann, entstehen für  $Z = \text{SiMe}_2$  wesentlich größere Anteile an höhermolekularen Oligomeren als für  $Z = \text{CH}_2$ .

In den UV-VIS Spektren der Produkte mit  $Z = \text{SiMe}_2$  liegt das längstwellige Absorptionsmaximum bei 220 nm mit einer Schulter bei etwa 240 nm (E = S) bzw. zwei Schultern bei



etwa 240 und 265 nm ( $E = \text{Se}$ ), siehe auch Abb. 10.6.2. Dies deutet darauf hin, dass in diesen (niedermolekularen) Polymeren eine deutlich geringere  $\sigma$ -Elektronendelokalisierung auftritt als in Polysilanen. Das Absorptionsmaximum bei 220 nm entspricht in etwa denen von  $\text{Si}_3\text{Me}_8$  ( $\lambda_{\text{max}}$ : 216.3 nm) und  $1\text{-Si}_3\text{Me}_7\text{SH}$  ( $\lambda_{\text{max}}$ : 219.0 nm) [724], d. h. die Chalcogenatome unterbrechen die  $\sigma$ -Elektronendelokalisierung weitgehend.

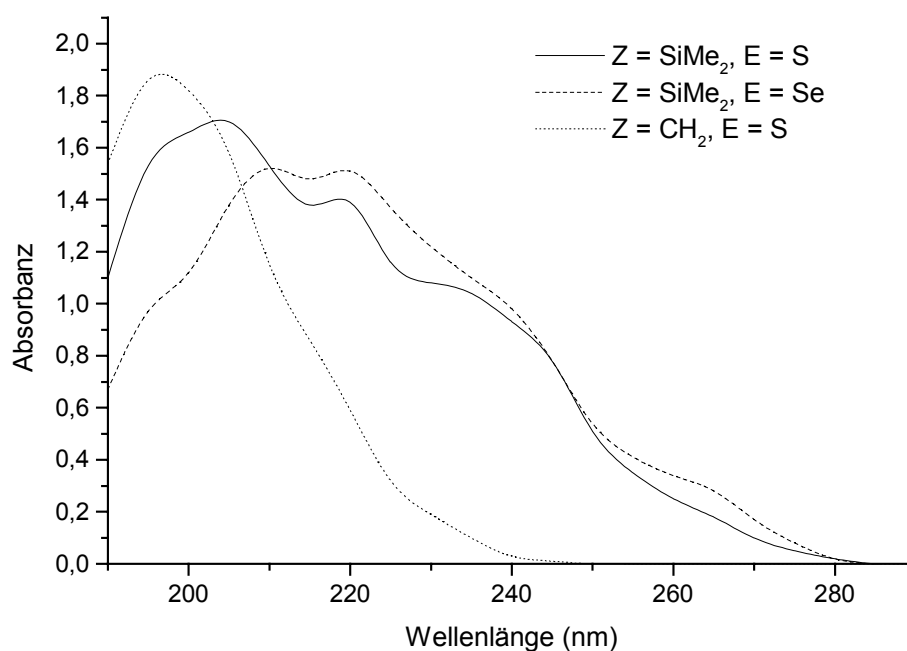


Abb. 10.6.2. *UV-VIS-Spektren der Produkte  $(\text{SiMe}_2\text{-Z-SiMe}_2\text{-E})_n$  ( $Z = \text{SiMe}_2, \text{CH}_2$ ;  $E = \text{S}, \text{Se}$ ;  $n = 2$  (Achtringe) sowie  $x$  (acyclische Oligomere))*

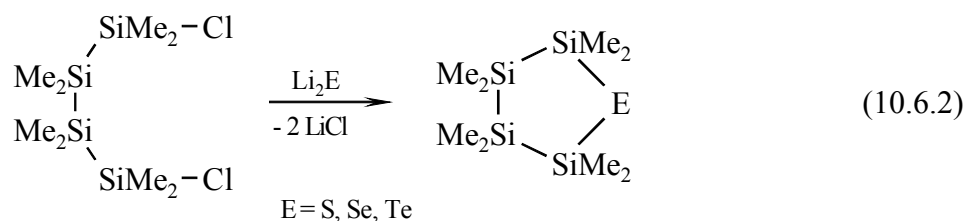
In den NMR-Spektren sind nur für  $Z = \text{CH}_2$  die Signale der Achtring-Verbindungen von denen der acyclischen Oligomere zu unterscheiden. Letztere zeichnen sich durch eine etwas größere Linienbreite aus. Die Daten sind in Tabelle 10.6.1. zusammengefasst.

Im Vergleich zu den Trisilaneinheiten bzw. Disilylmethaneinheiten in den Sechsringen  $\text{Z}(\text{SiMe}_2\text{E})_2\text{SiMe}_2$  sind vor allem die  $^{29}\text{Si}$  bzw.  $^{13}\text{C}$  NMR Signale der Z-Einheit ( $\text{SiMe}_2$  bzw.  $\text{CH}_2$ ) sowohl in den Achtringen als auch in den acyclischen Oligomeren deutlich zu tieferem Feld verschoben, was aufgrund der unveränderten ersten und zweiten Koordinationssphäre ausschließlich auf die Beeinflussung der Geometrie durch die Ringbildung zurückzuführen sein kann.

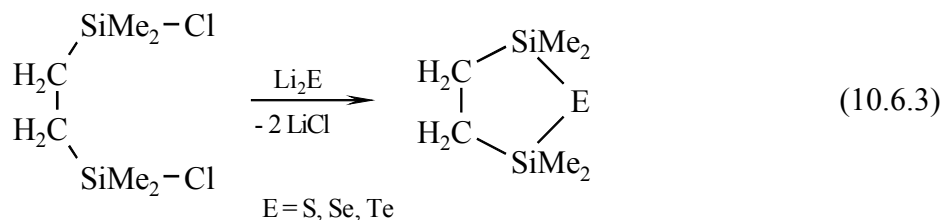
Tabelle 10.6.1. NMR Daten der Achtringe  $(\text{SiMe}_2\text{-Z-SiMe}_2\text{-E})_2$  sowie der acyclischen Oligomere  $(\text{SiMe}_2\text{-Z-SiMe}_2\text{-E})_x$  ( $\text{Z} = \text{SiMe}_2, \text{CH}_2$ ;  $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ )

Verbindung	$\delta_{\text{Se}}$	$\delta_{\text{Si}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$
$[\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}_2\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_2\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}_2\text{-S}]_2$	–	A: 4.29 B: -42.12	3.60 -6.66	0.487 0.210
$[\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}_2\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_2\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}_2\text{-Se}]_2$	-380	A: 0.18 B: -41.53	3.41 -6.20	0.602 0.231
$[\text{SiMe}_2\text{-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{-S}]_2$	–	12.63	5.41 ( $^1\text{J}_{\text{SiC}}$ : 55.4) CH <sub>2</sub> : 9.54	0.397 0.181
$[\text{SiMe}_2\text{-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{-S}]_n$	–	13.72	5.47 CH <sub>2</sub> : 12.56	0.438 0.212
$[\text{SiMe}_2\text{-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{-Se}]_2$	-293 $^1\text{J}_{\text{SiSe}}$ : 109.8	9.77	5.88 CH <sub>2</sub> : 9.31	0.493
$[\text{SiMe}_2\text{-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{-Se}]_n$	-291	10.87	5.93 CH <sub>2</sub> : 13.14	0.546

Wird die Oligosilankette des Trisilans  $\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_3\text{Cl}$  um eine weitere  $\text{SiMe}_2$  Einheit verlängert, so entstehen bei der Reaktion von  $\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_4\text{Cl}$  mit  $\text{Li}_2\text{E}$  (bzw. auch mit  $\text{H}_2\text{S}$  /  $\text{NEt}_3$ ) die Fünfringe  $(\text{Me}_2\text{Si})_4\text{E}$ , wie das für  $\text{E} = \text{S}$  und  $\text{Se}$  bereits in [240,241] (siehe auch Gl. 4.3.1.7) beschrieben wurde:



In analoger Weise reagiert auch das 1,2-Disilylethan mit  $\text{Li}_2\text{E}$  zu Produkten mit einem  $\text{C}_2\text{Si}_2\text{E}$  Fünfring:



Die Schwefelverbindung  $(\text{H}_2\text{CSiMe}_2)_2\text{S}$  ist bereits einmal, ausgehend vom Dimethylaminderivat  $(\text{H}_2\text{CSiMe}_2\text{-NMe}_2)_2$ , durch Reaktion mit  $\text{H}_2\text{S}$  in Gegenwart von Zinkiodid (130 °C, 1h, 75 % isolierte Ausbeute) dargestellt und als weniger geruchsintensives Schwefeltransferreagens vorgeschlagen worden [725].

Tabelle 10.6.2. NMR Daten der fünfgliedrigen Ringe (Z-SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>E  
(Z = SiMe<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>; E = S, Se, Te)

Verbindung	$\delta_E$	$\delta_{Si}$	$\delta_C$	$^1J_{SiC}$	$^2J_{EC}$	$\delta_H$
	–	A: –44.20 B: 9.55  $^1J_{SiSi}$ : 75.5 $^2J_{SiSi}$ : 13.6	–7.02 2.43	40.2 44.1	– –	0.224 0.391
	Se: –340	A: –41.40 B: 5.92  $^1J_{SiSe}$ : 103.0 $^2J_{SiSe}$ : 4.9  $^1J_{SiSi}$ : 73.7 $^2J_{SiSi}$ : 13.6	–6.91 2.10	39.9 42.9	– 10.0	0.220 0.496
	Te: –854	A: –36.40 B: –13.49  $^1J_{SiTe}$ : 257.6 $^2J_{SiTe}$ : 18.5  $^1J_{SiSi}$ : 70.5 $^2J_{SiSi}$ : 13.6	–6.89 1.68	39.3 41.3	– 19.9	0.212 0.655  $^3J_{TeH}$ : 11.0
	–	34.15	Me: 2.49 CH <sub>2</sub> : 13.12	52.1 54.4	– –	0.353 0.959
	Se: –428	33.95  $^1J_{SiSe}$ : 101.6	Me: 2.90 CH <sub>2</sub> : 14.68	51.4 52.9		0.455 1.016
	Te: –1047	23.28  $^1J_{SiTe}$ : 263.4	Me: 3.80 CH <sub>2</sub> : 17.49	49.7 50.6	15.3 19.2	0.606 1.075

Im Vergleich zum acyclischen thiobutylsubstituierten Tetrasilan  $\text{BuS}(\text{SiMe}_2)_4\text{SBu}$  ( $\delta_{\text{Si}}$ : 2.83 (terminale Si),  $-42.59$  ppm (mittlere Si), siehe auch Tab. 7.3.5.) ergibt sich für die terminalen Siliciumatome der Tetrasilaneinheit von *cyclo*- $(\text{SiMe}_2)_4\text{S}$  ( $\text{Si}^{\text{B}}$  in Tab. 10.6.2.) eine Tieffeldverschiebung von etwa 6.7 ppm, dagegen eine Hochfeldverschiebung von 1.6 ppm für die mittleren Siliciumatome ( $\text{Si}^{\text{A}}$ ) der Tetrasilaneinheit. Im Falle des cyclischen Disilylethanderivates  $(\text{CH}_2\text{SiMe}_2)_2\text{S}$  sind sowohl  $\delta_{\text{Si}}$  als auch  $\delta_{\text{C}}$  der Ethyleneinheit gegenüber  $\text{BuSSiMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{SiMe}_2\text{SBu}$  (Tab. 7.3.5.) signifikant zu tieferem Feld verschoben ( $\Delta\delta$ : 15.5 ppm (Si) bzw. 4.5 ppm (C)).

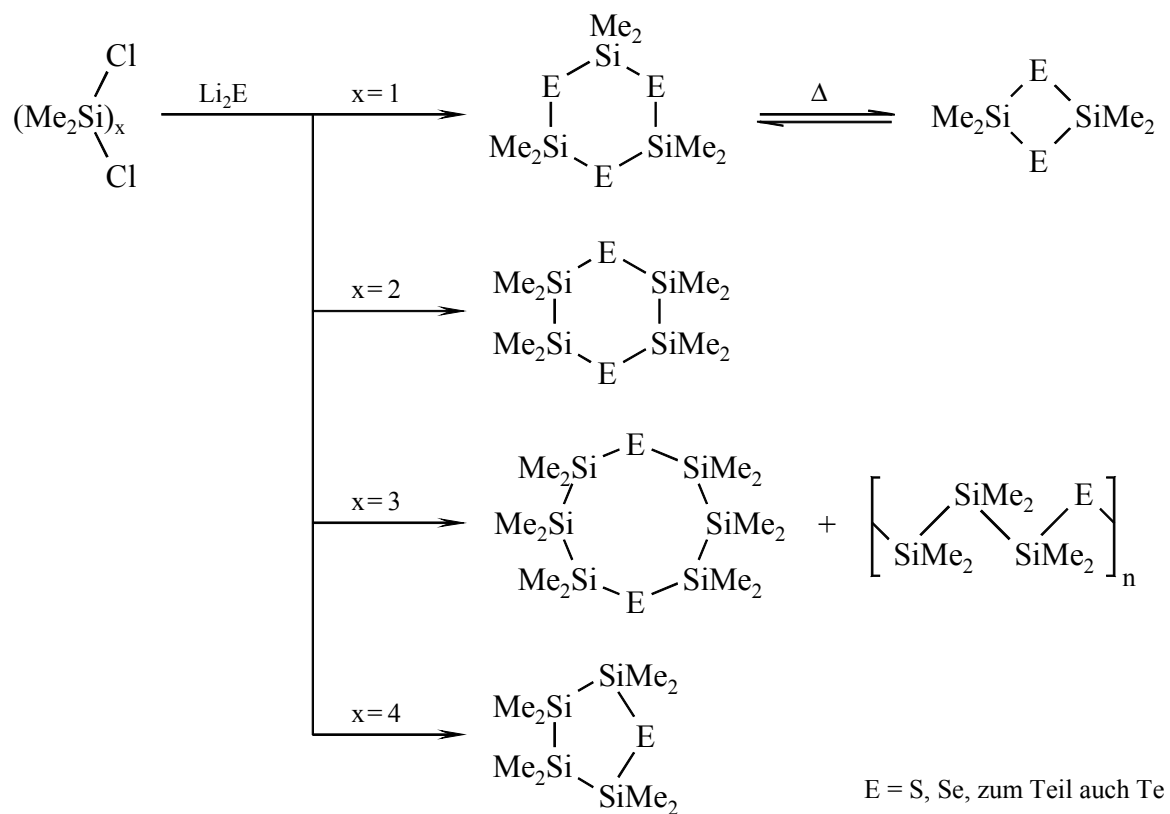
Auch die  $^{13}\text{C}$  NMR chemischen Verschiebungen der Methylgruppen ändern sich deutlich beim Übergang zu den cyclischen Verbindungen. Dagegen bleiben die Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{SiSi}}$  und  $^1J_{\text{SiC}}$  praktisch unverändert.

Wenn man abschließend die Strukturen der Reaktionsprodukte der Dichlorsilane  $\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_x\text{Cl}$  ( $x = 1, 2, 3$  und  $4$ ) mit Lithiumchalcogeniden zusammenfasst, siehe Schema 10.6.1., so zeigen sich Parallelen zu entsprechenden Silicium-Phosphor-Verbindungen. So ist S isolobal zur Einheit PR ( $R = \text{H}, \text{Ph}, \dots$ ) und die Reaktionen der Dichlorsilane  $\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_x\text{Cl}$  mit Dilithiumphenylphosphid ( $\text{Li}_2\text{PPh}$ ) ergeben ganz analoge Reaktionsprodukte [726], siehe auch Schema 10.6.2. Für  $x = 3$  konnte allerdings die Bildung eines Achtringes nicht nachgewiesen werden, vielmehr entstand ein unlösliches Polymer  $[(\text{SiMe}_2)_3\text{PPh}]_x$ . Die Struktur des Sechsrings  $\text{PhP}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{PPh}$  mit zwei Disilaneinheiten und PPh in 1,4-Stellung konnte aufgeklärt werden. Wie bei  $\text{E}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{E}$  ( $E = \text{S}, \text{Se}$ ; Abbn. 10.2.1. und 10.2.2.) nimmt der Sechsring eine Sesselkonformation ein und die beiden Phenylsubstituenten befinden sich in äquatorialen Positionen [727].

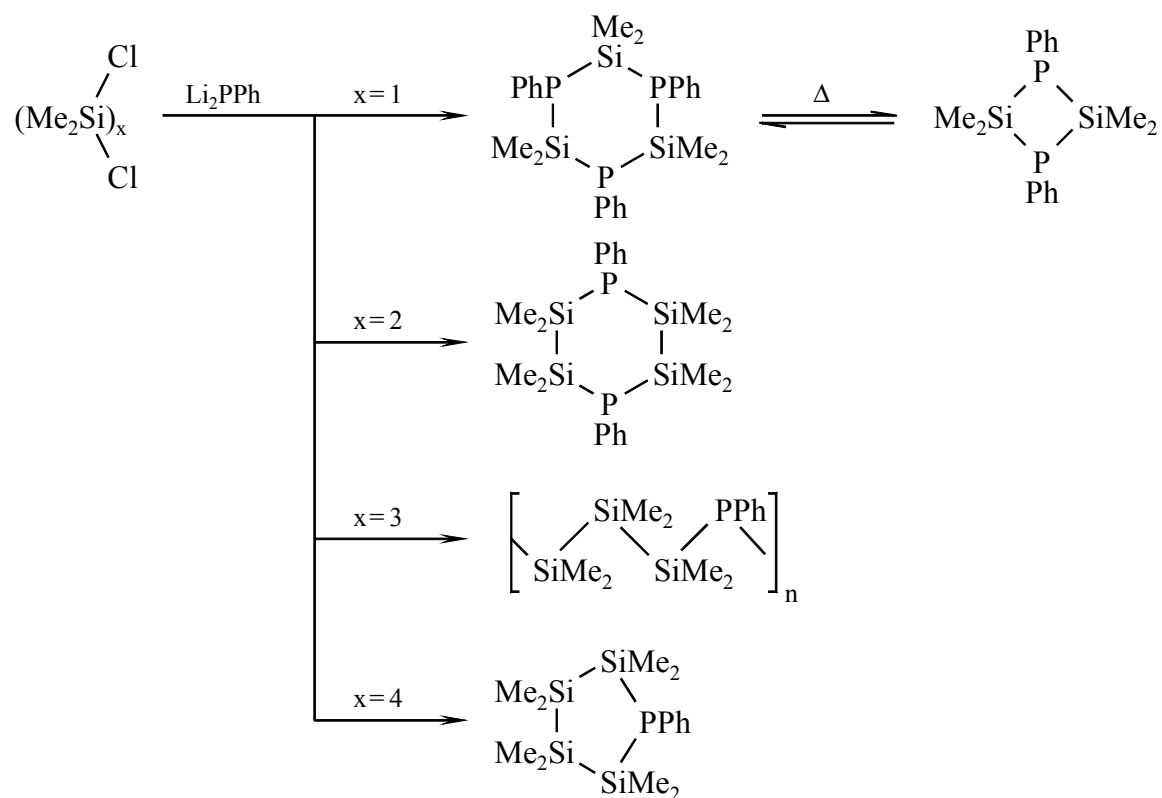
Die  $^{29}\text{Si}$  und  $^{31}\text{P}$  NMR-Daten der Silicium-Phosphorcyclen  $(\text{Me}_2\text{Si})_x(\text{PPh})_y$  sind zum Vergleich mit den entsprechenden Schwefelverbindungen in Tabelle 10.6.3. zusammengestellt.

Eine Parallele zu den  $^1J_{\text{SiSe}}$  Kopplungskonstanten von Vier- und Sechsringen (siehe Tab. 10.1.2.1. und Kapitel 10.1.3.) zeigt sich bei den Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{SiP}}$  der ersten beiden in Tabelle 10.6.3. aufgeführten Verbindungen, die sich nur durch die Ringgröße unterscheiden. Auch hier ist die  $^1J$  Kopplung im Vierring deutlich kleiner als im Sechsring (und allen weiteren in Tabelle 10.6.3. aufgeführten Verbindungen).

Schließlich findet man auch hier eine Tieffeldverschiebung der  $^{29}\text{Si}$  NMR Signale der an Phosphor gebundenen Siliciumatome im Fünfring *cyclo*- $(\text{Me}_2\text{Si})_4\text{PPh}$  ( $-11.91$  ppm) im Vergleich zum ähnlich aufgebauten Sechsring *cyclo*- $(\text{Me}_2\text{Si})_5\text{PPh}$  ( $\delta_{\text{Si}}(\text{SiP})$ :  $-17.48$  ppm) bzw. auch zu den Sechsringen mit Disilaneinheiten.

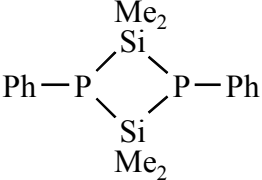
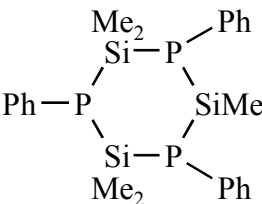
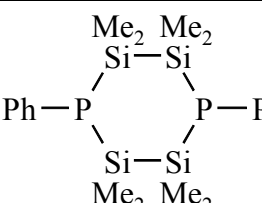
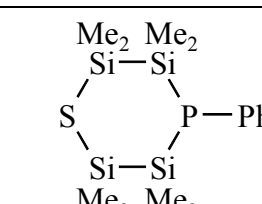
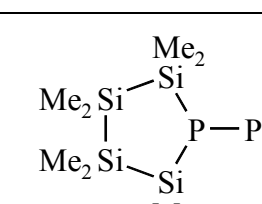
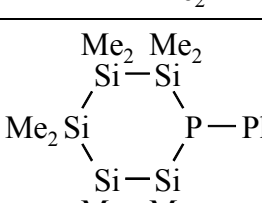


Schema 10.6.1. Strukturen der Reaktionsprodukte von  $Cl(SiMe_2)_xCl$  mit  $Li_2E$  ( $x = 1 - 4$ )



Schema 10.6.2. Strukturen der Reaktionsprodukte von  $Cl(SiMe_2)_xCl$  mit  $Li_2PPh$  ( $x = 1 - 4$ )

Tabelle 10.6.3.  $^{29}\text{Si}$  und  $^{31}\text{P}$  NMR-Daten (Hz, ppm) der Silicium-Phosphorcyclen  
 $(\text{Me}_2\text{Si})_x(\text{PPh})_y$ , sowie von  $S(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{PPh}$  [726,728]

Verbindung	$\delta_{\text{P}}$	$^n\text{J}_{\text{SiP}}$	$\delta_{\text{Si}}$
	-123.3	$^1\text{J}_{\text{SiP}}$ : 26.7	-1.07
	-135.3	$^1\text{J}_{\text{SiP}}$ : 40.0 $^3\text{J}_{\text{SiP}}$ : 1.9	-0.14
	-139.4	$^1\text{J}_{\text{SiP}}$ : 46.4 $^2\text{J}_{\text{SiP}}$ : 24.6	-18.99
	-140.0	$^1\text{J}_{\text{SiP}}$ : 43.4 $^2\text{J}_{\text{SiP}}$ : 27.1	-16.7 (SiP) -3.9 (SiS)
	-132.8	$^1\text{J}_{\text{SiP}}$ : 39.3 $^2\text{J}_{\text{SiP}}$ : 12.0	-11.91 (SiP) -42.60
	-138.0	$^1\text{J}_{\text{SiP}}$ : 48.0 $^2\text{J}_{\text{SiP}}$ : 27.5 $^3\text{J}_{\text{SiP}}$ : 3.5	-17.48 (SiP) -43.01 -42.41

### 10.7. DFT Berechnungen an cyclischen Silcium-Chalcogen-Verbindungen

Um sowohl die selektive Bildung der fünfgliedrigen Cyclen  $\text{Me}_4\text{Si}(\text{E})_2\text{MR}_2$  (Kapitel 10.3.) als auch die signifikanten Tieffeldverschiebungen der  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebungen dieser Fünfringe im Vergleich zu denselben Silyleinheiten in den Sechsringen  $(\text{Me}_2\text{SiE})_3$  bzw.  $\text{E}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{E}$  besser zu verstehen, wurden eine Reihe von DFT-Berechnungen an diesen Verbindungen durchgeführt.

So wurden auf dem Niveau B3LYP/6-31G\* vollständige Geometrieoptimierungen sowie NBO-Analysen der Verbindungen  $(\text{Me}_2\text{SiE})_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{E})_2\text{SiMe}_2$  und  $\text{E}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{E}$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) vorgenommen. Die Schwingungsanalysen zeigten jeweils 0 imaginäre Frequenzen, so dass es sich in allen Fällen um wahre Minima handelte.

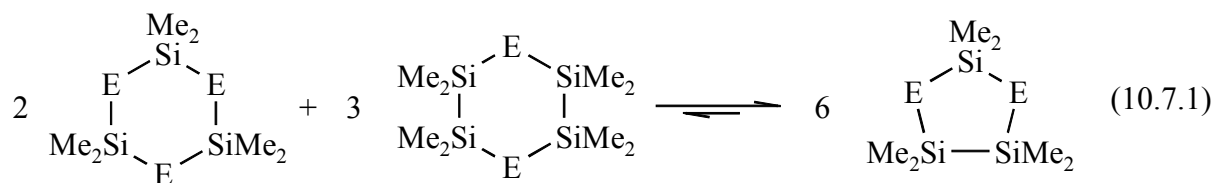
Für  $(\text{Me}_2\text{SiE})_3$  wurden zwei Geometrien gefunden, die Sesselkonformationen mit annähernder  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie liegen für  $\text{E} = \text{S}$  um 7.92 kJ/mol und für  $\text{E} = \text{Se}$  um 6.65 kJ/mol energetisch höher als die *twist*-Boot-Konformationen mit einer exakten  $\text{C}_2$ -Symmetrie, die damit (wie auch bei den analogen Zinnverbindungen, siehe 4.2.2. und 10.1.2.), die stabilsten Konformationen dieses Typs von Sechsringen darstellen. Diese etwas ungewöhnliche Konformation ist auf die sterische Wechselwirkung der axialen Substituenten an den Siliciumatomen zurückzuführen und äußert sich vor allem in vergrößerten Si–E–Si und E–Si–E Bindungswinkeln in den Sesselkonformationen. In der Selenverbindung ist die sterische Behinderung aufgrund der längeren Si–Se Bindungen etwas geringer, was den energetischen Abstand zur Sesselkonformation etwas herabsetzt.

Die Fünfringe  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{E})_2\text{SiMe}_2$  zeigen im Gegensatz zur entsprechenden Zinnverbindung  $\text{Me}_4\text{Sn}_2(\text{Se})_2\text{SnMe}_2$  (Abb. 4.3.1.4.) eine verdrehte Halbsessel-Konformation (mit annähernder  $\text{C}_2$ -Symmetrie), wie sie auch mittels Kristallstrukturanalyse in  $[\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{S})_2\text{SiMe}]_2$  (siehe Abb. 10.4.1.) experimentell gefunden wurde. (Hier sind formal zwei dieser Fünfringe durch eine Si–Si Bindung miteinander verknüpft.)

Dagegen ergab sich für die Sechsringe  $\text{E}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{E}$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) eine Sesselkonformation des Rings in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Kristallstrukturanalysen (siehe Abbn. 10.2.1. und 10.2.2.).

Die berechneten Geometrien und die Atomnummerierung sind in Abb. 10.7.1. dargestellt. Die Geometrien der Selenverbindungen unterscheiden sich davon nur geringfügig, siehe dazu auch die Tabellen 10.7.1. – 10.7.3.

Interessant ist zunächst ein Vergleich der Gesamtenergien der energetisch günstigsten Konformationen der drei Ringtypen, wenn man die Ringsegmentaustauschreaktion entsprechend Gl. 10.7.1 betrachtet:



Laut [238] lässt sich für E = S diese Ringsegmentaustauschreaktion beim Erwärmen einer Mischung der Sechsringe mit Pyridin auch experimentell beobachten.

Die DFT-Berechnungen ergeben für E = S einen Energiegewinn bei der Bildung des Fünfrings von 20.2 kJ/mol. Dieser Wert verringert sich etwas auf 18.8 kJ/mol für E = Se. Dazu kommt aber noch ein hier nicht berücksichtigter entropischer Effekt, da sich aus fünf Molekülen der Sechsringe sechs Moleküle des Fünfrings bilden.

Dies kann die mit hoher Selektivität erfolgende Bildung der Fünfringe bei der Reaktion eines Gemisches von  $\text{ClSiMe}_2\text{-SiMe}_2\text{Cl}$  und  $\text{R}_2\text{MCl}_2$  (M = Si, Ge, Sn, Pb; R = Me, Ph) entsprechend den Gln. 10.3.1 und 10.3.2 erklären.

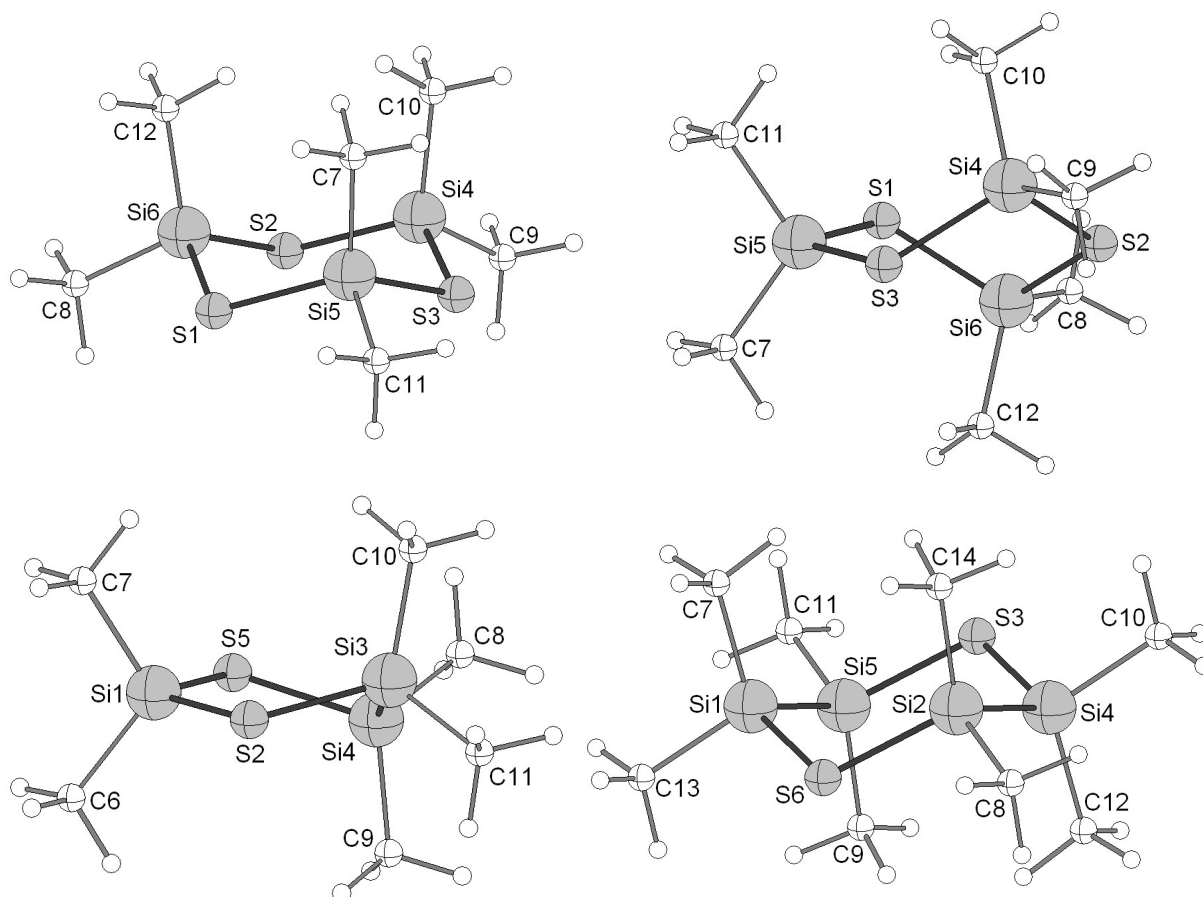


Abb. 10.7.1. Berechnete Geometrien von  $(\text{Me}_2\text{SiS})_3$  (Sessel, oben links; twist-Boot, oben rechts),  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{S})_2\text{SiMe}_2$  (unten links) und  $\text{S}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{S}$  (unten rechts)



Tabelle 10.7.1. Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der beiden Isomere von (Me<sub>2</sub>SiE)<sub>3</sub>

Atome	E = S		E = Se	
	Sessel	<i>twist</i> -Boot	Sessel	<i>twist</i> -Boot
E1–Si5	2.172	2.175	2.336	2.340
E1–Si6	2.172	2.177	2.336	2.342
E2–Si4	2.172	2.176	2.336	2.341
E2–Si6	2.172	2.176	2.336	2.341
E3–Si4	2.173	2.177	2.337	2.342
E3–Si5	2.172	2.175	2.336	2.340
Si4–C9	1.881	1.881	1.882	1.882
Si4–C10	1.887	1.883	1.888	1.884
Si5–C11	1.881	1.883	1.882	1.885
Si5–C7	1.888	1.883	1.889	1.885
Si6–C8	1.881	1.881	1.882	1.882
Si–C12	1.888	1.883	1.888	1.884
Si6–E1–Si5	108.78	106.79	106.68	105.07
Si4–E2–Si6	109.04	105.87	106.84	104.26
Si4–E3–Si5	108.78	106.79	106.83	105.07
E2–Si4–E3	113.40	112.45	114.44	112.64
E1–Si5–E3	113.28	112.44	114.25	113.17
E1–Si6–E3	113.32	112.45	114.31	112.64

Tabelle 10.7.2. Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der Fünfringe Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>(E)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>

Atome	Bindungslänge		Atome	Bindungswinkel	
	E = S	E = Se		E = S	E = Se
Si1–E	2.179 (2.144)	2.345	Si1–E–Si	103.77 (104.12)	101.37
Si3–E2 / Si4–E5	2.185 (2.154)	2.345	E2–Si1–E5	111.62 (112.65)	111.31
Si3–Si4	2.358 (2.323)	2.360	E–Si–Si	102.15 (103.35)	103.52
Si1–C	1.885 (1.853)	1.886			
Si3–C <sub>ax</sub> / Si4–C <sub>ax</sub>	1.894 (1.861)	1.894			
Si3–C <sub>eq</sub> / Si4–C <sub>eq</sub>	1.895 (1.862)	1.896			

Die Zahlen in Klammern sind die entsprechenden (z. T. gemittelten) Werte aus der Kristallstrukturanalyse von Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>(S)<sub>2</sub>SiMe–SiMe(S)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub> (siehe 10.4.)

Tabelle 10.7.3. Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der Sechsringe E(Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>)<sub>2</sub>E

Atome	E = S		E = Se	
	berechnet	Kristallstruktur	berechnet	Kristallstruktur
Si–E	2.187	2.154 / 2.156	2.354	2.291 / 2.288
Si–Si	2.365	2.337	2.362	2.331
Si–C <sub>eq</sub>	1.898	1.871 / 1.871	1.899	1.870 / 1.867
Si–C <sub>ax</sub>	1.896	1.869 / 1.867	1.895	1.863 / 1.871
Si–E–Si	109.25	106.45	107.06	105.14
E–Si–Si	110.48	111.90 / 113.29	110.04	111.37 / 112.27

Im Allgemeinen ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den aus Kristallstrukturdaten abgeleiteten Geometrien.

Die etwas größeren Bindungslängen (ca. 0.03 Å bei Si–S und Si–Si, 0.06 Å bei Si–Se) sowie die Differenzen bei den Bindungswinkeln sind ein Resultat der begrenzten Genauigkeit der Berechnungen durch den Basissatz STO 6-31G\*.

Um mögliche Ursachen für die signifikanten Tieffeldverschiebungen der <sup>29</sup>Si NMR Signale sowohl der Monosilanyl- als auch der Disilanyleinheit in den Fünfringen zu finden, wurden NBO-Analysen der Verbindungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen wiedergegeben. Dabei ergeben sich weder bei den Elektronenkonfigurationen noch bei den NBO- oder Mulliken-Ladungen erkennbare Unterschiede aufgrund der unterschiedlichen Ringgröße. Wie zu erwarten war, sind die Siliciumatome in den Schwefelverbindungen wesentlich stärker positiv (und die Schwefelatome deutlich stärker negativ) geladen als in den entsprechenden Selenverbindungen.

Im Gegensatz zur <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si und <sup>77</sup>Se NMR Spektroskopie dominiert in der <sup>1</sup>H NMR der diamagnetische Anteil die Abschirmung (bzw. auch die chemische Verschiebung), da Elektronendichte bei Wasserstoffatomen nur im kugelsymmetrischen 1s Orbital vorhanden ist. Damit sollte die chemische Verschiebung mit der Ladung der H Atome korrelieren, was auch der Fall ist, wenn man die Mulliken-Ladungen verwendet, siehe Abb. 10.7.2. Zur Vereinfachung wurde die Gesamtladung der entsprechenden CH<sub>3</sub> Gruppen für die Darstellung verwendet.

Dagegen ergeben sich für die <sup>13</sup>C oder <sup>29</sup>Si NMR chemischen Verschiebungen keinerlei Korrelationen mit der Ladung (siehe Abbn. 10.7.2. und 10.7.3.), da in diesen Fällen der paramagnetische Anteil die chemische Verschiebung dominiert und hier die Symmetrie der Elektronenverteilung um den Atomkern entscheidend ist.

Tabelle 10.7.4. *Atomladungen und Elektronenkonfigurationen in  
(Me<sub>2</sub>SiS)<sub>3</sub>-Sesselkonformation*

Atom	NBO-Ladung (inkl. H-Subst.)	Mulliken-Ladung (inkl. H-Subst.)	Natürliche Elektronenkonfiguration
Si4	+1.51042	+0.551953	(Ne) 3s <sup>0.87</sup> 3p <sup>1.56</sup> 3d <sup>0.04</sup> 4p <sup>0.02</sup>
Si5	+1.51006	+0.552918	(Ne) 3s <sup>0.87</sup> 3p <sup>1.56</sup> 3d <sup>0.04</sup> 4p <sup>0.02</sup>
Si6	+1.51013	+0.553389	(Ne) 3s <sup>0.87</sup> 3p <sup>1.56</sup> 3d <sup>0.04</sup> 4p <sup>0.02</sup>
S1	-0.64989	-0.327145	(Ne) 3s <sup>1.72</sup> 3p <sup>4.91</sup> 3d <sup>0.01</sup>
S2	-0.65053	-0.327593	(Ne) 3s <sup>1.72</sup> 3p <sup>4.91</sup> 3d <sup>0.01</sup>
S3	-0.65061	-0.327164	(Ne) 3s <sup>1.72</sup> 3p <sup>4.91</sup> 3d <sup>0.01</sup>
C7 (ax)	-1.21376 (-0.44122)	-0.643333 (-0.118768)	(He) 2s <sup>1.23</sup> 2p <sup>3.97</sup> 3p <sup>0.01</sup>
C8 (eq)	-1.21159 (-0.41860)	-0.654837 (-0.106882)	(He) 2s <sup>1.23</sup> 2p <sup>3.98</sup> 3p <sup>0.01</sup>
C9 (eq)	-1.21143 (-0.41859)	-0.654581 (-0.106799)	(He) 2s <sup>1.23</sup> 2p <sup>3.98</sup> 3p <sup>0.01</sup>
C10 (ax)	-1.21430 (-0.44140)	-0.642418 (-0.118092)	(He) 2s <sup>1.23</sup> 2p <sup>3.97</sup> 3p <sup>0.01</sup>
C11 (eq)	-1.21151 (-0.41850)	-0.654808 (-0.106800)	(He) 2s <sup>1.23</sup> 2p <sup>3.98</sup> 3p <sup>0.01</sup>
C12 (ax)	-1.21386 (-0.44132)	-0.643576 (-0.119017)	(He) 2s <sup>1.23</sup> 2p <sup>3.97</sup> 3p <sup>0.01</sup>

Tabelle 10.7.5. *Atomladungen und Elektronenkonfigurationen in  
(Me<sub>2</sub>SiS)<sub>3</sub>-Twist-Boot-Konformation (C<sub>2</sub>-symmetrisch)*

Atom	NBO-Ladung (inkl. H-Subst.)	Mulliken-Ladung (inkl. H-Subst.)	Natürliche Elektronenkonfiguration
Si4 / Si6	+1.52535	+0.555897	(Ne) 3s <sup>0.87</sup> 3p <sup>1.54</sup> 3d <sup>0.04</sup> 4p <sup>0.02</sup>
Si5	+1.51514	+0.580282	(Ne) 3s <sup>0.87</sup> 3p <sup>1.55</sup> 3d <sup>0.04</sup> 4p <sup>0.02</sup>
S1 / S3	-0.65754	-0.356740	(Ne) 3s <sup>1.73</sup> 3p <sup>4.91</sup> 3d <sup>0.02</sup>
S2	-0.66072	-0.326849	(Ne) 3s <sup>1.73</sup> 3p <sup>4.92</sup> 3d <sup>0.01</sup>
C7 / C11	-1.21738 (-0.43246)	-0.645444 (-0.112333)	(He) 2s <sup>1.23</sup> 2p <sup>3.98</sup> 3p <sup>0.01</sup>
C8 / C9 (eq)	-1.21561 (-0.42510)	-0.652037 (-0.109607)	(He) 2s <sup>1.23</sup> 2p <sup>3.98</sup> 3p <sup>0.01</sup>
C10 / C12 (ax)	-1.22553 (-0.43746)	-0.650252 (-0.103934)	(He) 2s <sup>1.23</sup> 2p <sup>3.98</sup> 3p <sup>0.01</sup>

Tabelle 10.7.6. *Atomladungen und Elektronenkonfigurationen in (Me<sub>2</sub>SiSe)<sub>3</sub>-Twist-Boot-Konformation (C<sub>2</sub>-symmetrisch)*

Atom	NBO-Ladung (inkl. H-Subst.)	Mulliken-Ladung (inkl. H-Subst.)	Natürliche Elektronenkonfiguration
Si4 / Si6	+1.32678	+0.453422	(Ne) 3s <sup>0.95</sup> 3p <sup>1.66</sup> 3d <sup>0.04</sup> 4p <sup>0.02</sup>
Si5	+1.31399	+0.456556	(Ne) 3s <sup>0.95</sup> 3p <sup>1.67</sup> 3d <sup>0.04</sup> 4p <sup>0.02</sup>
Se1 / Se3	-0.47759	-0.274524	(Ar) 4s <sup>1.74</sup> 4p <sup>4.73</sup>
Se2	-0.48111	-0.253718	(Ar) 4s <sup>1.74</sup> 4p <sup>4.74</sup>
C7 / C11	-1.20966 (-0.42304)	-0.636282 (-0.097201)	(He) 2s <sup>1.23</sup> 2p <sup>3.98</sup> 3p <sup>0.01</sup>
C8 / C9 (eq)	-1.20871 (-0.41511)	-0.647955 (-0.098036)	(He) 2s <sup>1.22</sup> 2p <sup>3.97</sup> 3p <sup>0.01</sup>
C10 / C12 (ax)	-1.21857 (-0.42746)	-0.639958 (-0.085081)	(He) 2s <sup>1.23</sup> 2p <sup>3.98</sup> 3p <sup>0.01</sup>

Tabelle 10.7.7. *Atomladungen und Elektronenkonfigurationen in Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>(S)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>*

Atom	NBO-Ladung (inkl. H-Subst.)	Mulliken-Ladung (inkl. H-Subst.)	Natürliche Elektronenkonfiguration
Si1	+1.51926	+0.602800	(Ne) 3s <sup>0.88</sup> 3p <sup>1.54</sup> 3d <sup>0.04</sup> 4p <sup>0.02</sup>
Si3	+1.18497	+0.473678	(Ne) 3s <sup>0.96</sup> 3p <sup>1.81</sup> 3d <sup>0.03</sup> 4p <sup>0.01</sup>
Si4	+1.18529	+0.474061	(Ne) 3s <sup>0.96</sup> 3p <sup>1.81</sup> 3d <sup>0.03</sup> 4p <sup>0.01</sup>
S2	-0.65619	-0.387418	(Ne) 3s <sup>1.73</sup> 3p <sup>4.91</sup> 3d <sup>0.01</sup>
S5	-0.65666	-0.387800	(Ne) 3s <sup>1.73</sup> 3p <sup>4.91</sup> 3d <sup>0.01</sup>
C6	-1.21719 (-0.43848)	-0.638880 (-0.116045)	(He) 2s <sup>1.23</sup> 2p <sup>3.97</sup> 3p <sup>0.01</sup>
C7	-1.21727 (-0.43888)	-0.638751 (-0.116390)	(He) 2s <sup>1.23</sup> 2p <sup>3.97</sup> 3p <sup>0.01</sup>
C8 (eq)	-1.19205 (-0.42028)	-0.651011 (-0.135283)	(He) 2s <sup>1.22</sup> 2p <sup>3.96</sup> 3p <sup>0.01</sup>
C9 (ax)	-1.19896 (-0.42943)	-0.650996 (-0.136115)	(He) 2s <sup>1.22</sup> 2p <sup>3.96</sup> 3p <sup>0.01</sup>
C10 (ax)	-1.19895 (-0.42948)	-0.651309 (-0.136382)	(He) 2s <sup>1.22</sup> 2p <sup>3.96</sup> 3p <sup>0.01</sup>
C11 (eq)	-1.19198 (-0.42009)	-0.651080 (-0.135107)	(He) 2s <sup>1.22</sup> 2p <sup>3.96</sup> 3p <sup>0.01</sup>

Tabelle 10.7.8. *Atomladungen und Elektronenkonfigurationen in Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>(Se)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>*

Atom	NBO-Ladung (inkl. H-Subst.)	Mulliken-Ladung (inkl. H-Subst.)	Natürliche Elektronenkonfiguration
Si1	+1.31782	+0.456655	(Ne) 3s <sup>0.95</sup> 3p <sup>1.67</sup> 3d <sup>0.04</sup> 4p <sup>0.02</sup>
Si3	+1.09787	+0.409813	(Ne) 3s <sup>0.99</sup> 3p <sup>1.86</sup> 3d <sup>0.03</sup> 4p <sup>0.01</sup>
Si4	+1.09787	+0.409809	(Ne) 3s <sup>0.99</sup> 3p <sup>1.86</sup> 3d <sup>0.03</sup> 4p <sup>0.01</sup>
Se2	-0.48845	-0.288821	(Ar) 4s <sup>1.75</sup> 4p <sup>4.74</sup>
Se5	-0.48844	-0.288818	(Ar) 4s <sup>1.75</sup> 4p <sup>4.74</sup>
C6	-1.21057 (-0.42919)	-0.630455 (-0.100226)	(He) 2s <sup>1.23</sup> 2p <sup>3.97</sup> 3p <sup>0.01</sup>
C7	-1.21057 (-0.42919)	-0.630457 (-0.100226)	(He) 2s <sup>1.23</sup> 2p <sup>3.97</sup> 3p <sup>0.01</sup>
C8 (eq)	-1.18902 (-0.41530)	-0.649318 (-0.127422)	(He) 2s <sup>1.22</sup> 2p <sup>3.96</sup> 3p <sup>0.01</sup>
C9 (ax)	-1.19576 (-0.42384)	-0.643154 (-0.121672)	(He) 2s <sup>1.22</sup> 2p <sup>3.96</sup> 3p <sup>0.01</sup>
C10 (eq)	-1.19576 (-0.42384)	-0.643153 (-0.121670)	(He) 2s <sup>1.22</sup> 2p <sup>3.96</sup> 3p <sup>0.01</sup>
C11 (ax)	-1.18902 (-0.41530)	-0.649318 (-0.127422)	(He) 2s <sup>1.22</sup> 2p <sup>3.96</sup> 3p <sup>0.01</sup>

Tabelle 10.7.9. *Atomladungen und Elektronenkonfigurationen in S(Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S*

Atom	NBO-Ladung (inkl. H-Subst.)	Mulliken-Ldg. (inkl. H-Subst.)	Natürliche Elektronenkonfiguration
Si	+1.18351	+0.489830	(Ne) 3s <sup>0.96</sup> 3p <sup>1.81</sup> 3d <sup>0.03</sup> 4p <sup>0.01</sup>
S	-0.65919	-0.391433	(Ne) 3s <sup>1.72</sup> 3p <sup>4.92</sup> 3d <sup>0.01</sup> 4p <sup>0.01</sup>
C7, 9, 12, 14 (ax)	-1.19606 (-0.43098)	-0.660223 (-0.133815)	(He) 2s <sup>1.22</sup> 2p <sup>3.96</sup> 3p <sup>0.01</sup>
C8, 10, 11, 13 (eq)	-1.19029 (-0.42293)	-0.655485 (-0.140060)	(He) 2s <sup>1.22</sup> 2p <sup>3.96</sup> 3p <sup>0.01</sup>

Tabelle 10.7.10. *Atomladungen und Elektronenkonfigurationen in Se(Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Se*

Atom	NBO-Ladung (inkl. H-Subst.)	Mulliken-Ldg. (inkl. H-Subst.)	Natürliche Elektronenkonfiguration
Si	+1.09392	+0.419255	(Ne) 3s <sup>0.99</sup> 3p <sup>1.87</sup> 3d <sup>0.03</sup> 4p <sup>0.01</sup>
Se	-0.49991	-0.290760	(Ar) 4s <sup>1.75</sup> 4p <sup>4.75</sup>
C7, 9, 12, 14 (ax)	-1.19263 (-0.42534)	-0.652872 (-0.133815)	(He) 2s <sup>1.22</sup> 2p <sup>3.96</sup> 3p <sup>0.01</sup>
C8, 10, 11, 13 (eq)	-1.18696 (-0.41863)	-0.653317 (-0.140060)	(He) 2s <sup>1.22</sup> 2p <sup>3.96</sup> 3p <sup>0.01</sup>

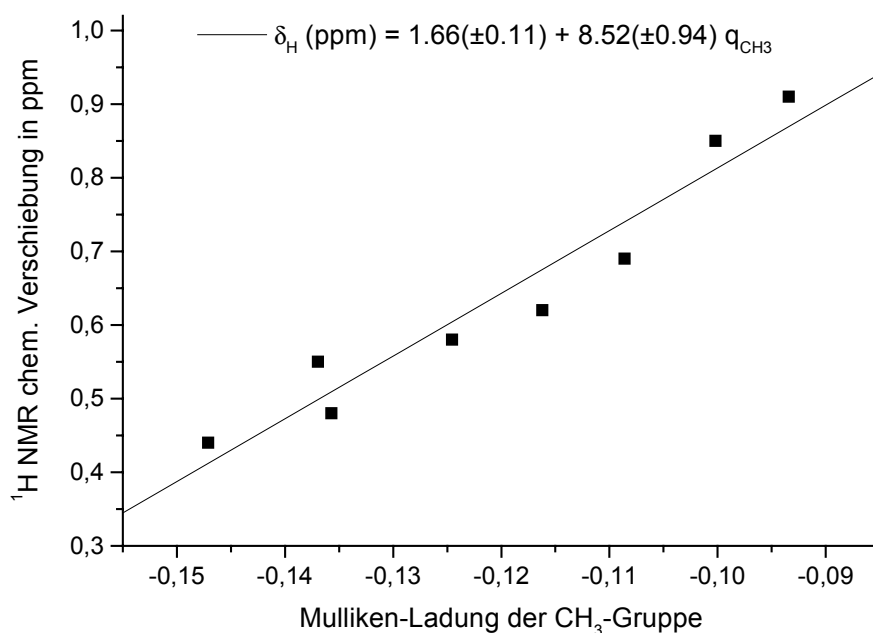


Abb. 10.7.1. Korrelation zwischen den  $^1\text{H}$  NMR chemischen Verschiebungen der Verbindungen  $(\text{Me}_2\text{SiE})_3$  (twist-Boot),  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{E})_2\text{SiMe}_2$  und  $\text{E}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{E}$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) und den berechneten Mulliken-Ladungen der  $\text{CH}_3$  Gruppen. Für  $\text{CH}_3$  Gruppen, die in den NMR Spektren ein gemeinsames NMR Signal liefern, wurde der Mittelwert der Mulliken-Ladungen verwendet.

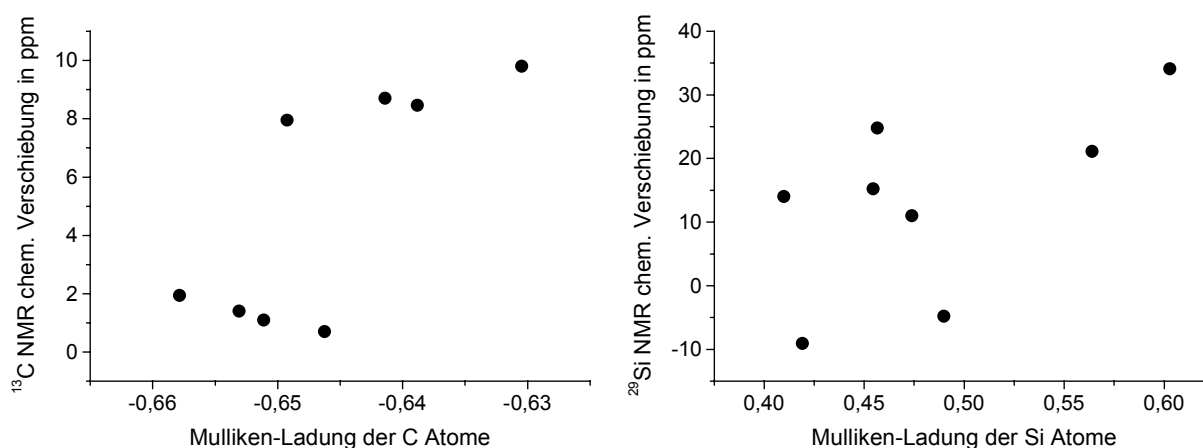


Abb. 10.7.2. Korrelation zwischen den  $^{13}\text{C}$  NMR (links) bzw. den  $^{29}\text{Si}$  NMR (rechts) chemischen Verschiebungen der Verbindungen  $(\text{Me}_2\text{SiE})_3$  (twist-Boot),  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{E})_2\text{SiMe}_2$  und  $\text{E}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{E}$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) und den berechneten Mulliken-Ladungen der C bzw. Si Atome. Für Atome, die in den NMR Spektren ein gemeinsames NMR Signal liefern, wurde der Mittelwert der Mulliken-Ladungen verwendet.

Schließlich ergeben sich einige interessante Schlussfolgerungen aus der Analyse der Bindungorbitale der fünf- und sechsgliedrigen Cyclen, siehe Tabellen 10.7.11. – 10.7.17. Zunächst findet man sowohl für Schwefel als auch für Selen zwei sehr verschiedene *lone-pair*-Orbitale. Das energetisch tiefer liegende Orbital (erkennbar an der deutlich höheren Besetzung mit Elektronen) ist ein sp-Hybridorbital mit einem sehr hohen s-Anteil. Dieser steigt von Schwefel (ca. 57 – 58 %) zu Selen (ca. 65 %) deutlich weiter an. Dies entspricht der bekannten Tatsache, dass bei den schwereren Hauptgruppenelementen das s-Orbital immer weniger an der Hybridisierung beteiligt wird und auch die Abgabe der Elektronen aus diesem Orbital zur Erreichung der maximalen Gruppenwertigkeit mit steigender Ordnungszahl immer schwieriger wird.

Das zweite *lone-pair*-Orbital dagegen hat reinen p-Charakter.

Tabelle 10.7.11. Bindungorbitale und *n*-Elektronenpaare in  $(\text{SiMe}_2\text{S})_3$  Sesselkonformation  
(Natural bond orbital analysis)

Atome	Besetzung (Elektronen)	Atom 1			Atom 2		
		Anteil (%)	Hybridisierung	s-Anteil (%)	Anteil (%)	Hybridisierung	s-Anteil (%)
Si6–S1	1.95957	Si: 28.95	$\text{sp}^{3.49}\text{d}^{0.07}$	21.91	S: 71.05	$\text{sp}^{3.76}\text{d}^{0.02}$	20.93
Si6–S2	1.95960	Si: 28.94	$\text{sp}^{3.50}\text{d}^{0.07}$	21.90	S: 71.06	$\text{sp}^{3.76}\text{d}^{0.02}$	20.95
Si4–S2	1.95966	Si: 28.94	$\text{sp}^{3.50}\text{d}^{0.07}$	21.90	S: 71.06	$\text{sp}^{3.75}\text{d}^{0.02}$	20.97
Si4–S3	1.95957	Si: 28.94	$\text{sp}^{3.50}\text{d}^{0.07}$	21.90	S: 71.06	$\text{sp}^{3.76}\text{d}^{0.02}$	20.94
Si5–S3	1.95969	Si: 28.93	$\text{sp}^{3.50}\text{d}^{0.07}$	21.90	S: 71.07	$\text{sp}^{3.75}\text{d}^{0.02}$	20.99
Si5–S1	1.95950	Si: 28.95	$\text{sp}^{3.50}\text{d}^{0.07}$	21.91	S: 71.05	$\text{sp}^{3.77}\text{d}^{0.02}$	20.90
Si4–C9	1.97375	Si: 27.69	$\text{sp}^{2.60}\text{d}^{0.04}$	27.46	C: 72.31	$\text{sp}^{2.36}$	29.76
Si4–C10	1.97258	Si: 27.11	$\text{sp}^{2.45}\text{d}^{0.04}$	28.69	C: 72.89	$\text{sp}^{2.41}$	29.34
Si5–C7	1.97256	Si: 27.13	$\text{sp}^{2.45}\text{d}^{0.04}$	28.68	C: 72.87	$\text{sp}^{2.41}$	29.33
Si5–C11	1.97377	Si: 27.69	$\text{sp}^{2.60}\text{d}^{0.04}$	27.48	C: 72.31	$\text{sp}^{2.36}$	29.76
Si6–C8	1.97376	Si: 27.69	$\text{sp}^{2.60}\text{d}^{0.04}$	27.47	C: 72.31	$\text{sp}^{2.36}$	29.77
Si6–C12	1.97257	Si: 27.12	$\text{sp}^{2.45}\text{d}^{0.04}$	28.68	C: 72.88	$\text{sp}^{2.41}$	29.33
S1 LP1	1.94152	100	$\text{sp}^{0.75}$	57.27	–	–	–
S1 LP2	1.87027	100	p	0.85	–	–	–
S2 LP1	1.94127	100	$\text{sp}^{0.75}$	57.21	–	–	–
S2 LP2	1.87046	100	p	0.83	–	–	–
S3 LP1	1.94121	100	$\text{sp}^{0.75}$	57.21	–	–	–
S3 LP2	1.87049	100	p	0.81	–	–	–

Tabelle 10.7.12. Bindungorbitale und *n*-Elektronenpaare in (SiMe<sub>2</sub>S)<sub>3</sub> twist-Boot-Konformation (Natural bond orbital analysis)

Atome	Besetzung (Elektronen)	Atom 1			Atom 2		
		Anteil (%)	Hybridisierung	s-Anteil (%)	Anteil (%)	Hybridisierung	s-Anteil (%)
Si6–S1 Si4–S3	1.95903	Si: 28.40	sp <sup>3.57</sup> d <sup>0.07</sup>	21.54	S: 71.60	sp <sup>3.63</sup> d <sup>0.02</sup>	21.50
Si6–S2 Si4–S2	1.95867	Si: 28.78	sp <sup>3.51</sup> d <sup>0.07</sup>	21.85	S: 71.22	sp <sup>3.72</sup> d <sup>0.02</sup>	21.11
Si5–S3 Si5–S1	1.95959	Si: 28.88	sp <sup>3.52</sup> d <sup>0.07</sup>	21.78	S: 71.12	sp <sup>3.72</sup> d <sup>0.02</sup>	21.12
Si4–C9 Si6–C8	1.97313	Si: 27.39	sp <sup>2.60</sup> d <sup>0.04</sup>	27.52	C: 72.61	sp <sup>2.34</sup>	29.95
Si4–C10 Si6–C12	1.97207	Si: 27.23	sp <sup>2.40</sup> d <sup>0.04</sup>	29.06	C: 72.77	sp <sup>2.42</sup>	29.21
Si5–C7 Si5–C11	1.97333	Si: 27.31	sp <sup>2.51</sup> d <sup>0.04</sup>	28.20	C: 72.69	sp <sup>2.35</sup>	29.81
S1 LP1 S3 LP1	1.94594	100	sp <sup>0.76</sup>	56.85	–	–	–
S1 LP2 S3 LP2	1.86554	100	p	0.47	–	–	–
S2 LP1	1.94160	100	sp <sup>0.73</sup>	57.73	–	–	–
S2 LP2	1.87434	100	p	0.00	–	–	–

Tabelle 10.7.13. Bindungorbitale und *n*-Elektronenpaare in (SiMe<sub>2</sub>Se)<sub>3</sub> twist-Boot-Konform.

Atome	Besetzung (Elektronen)	Atom 1			Atom 2		
		Anteil (%)	Hybridisierung	s-Anteil (%)	Anteil (%)	Hybridisierung	s-Anteil (%)
Si6–Se1 Si4–Se3	1.95262	Si: 32.82	sp <sup>3.80</sup> d <sup>0.06</sup>	20.56	Se: 67.18	sp <sup>4.72</sup>	17.48
Si6–Se2 Si4–Se2	1.95158	Si: 33.28	sp <sup>3.71</sup> d <sup>0.06</sup>	20.93	Se: 66.72	sp <sup>4.84</sup>	17.13
Si5–Se3 Si5–Se1	1.95338	Si: 33.42	sp <sup>3.73</sup> d <sup>0.06</sup>	20.87	Se: 66.58	sp <sup>4.85</sup>	17.09
Si4–C9 Si6–C8	1.97385	Si: 27.93	sp <sup>2.46</sup> d <sup>0.03</sup>	28.65	C: 72.07	sp <sup>2.34</sup>	29.96
Si4–C10 Si6–C12	1.97171	Si: 27.80	sp <sup>2.30</sup> d <sup>0.03</sup>	29.99	C: 72.20	sp <sup>2.42</sup>	29.20
Si5–C7 Si5–C11	1.97342	Si: 27.85	sp <sup>2.39</sup> d <sup>0.03</sup>	29.21	C: 72.15	sp <sup>2.35</sup>	29.81
Se1 LP1 Se3 LP1	1.94552	100	sp <sup>0.55</sup>	64.62	–	–	–
Se1 LP2 Se3 LP2	1.86163	100	p	0.80	–	–	–
Se2 LP1	1.94067	100	sp <sup>0.52</sup>	65.73	–	–	–
Se2 LP2	1.87121	100	p	0.00	–	–	–



Tabelle 10.7.14. Bindungorbitale und n-Elektronenpaare in  $Me_2Si(S)_2Si_2Me_4$ 

Atome	Besetzung (Elektronen)	Atom 1			Atom 2		
		Anteil (%)	Hybridisierung	s-Anteil (%)	Anteil (%)	Hybridisierung	s-Anteil (%)
Si1–S2	1.95981	Si: 28.99	$sp^{3.49}d^{0.07}$	21.92	S: 71.01	$sp^{3.80}d^{0.02}$	20.77
Si1–S5	1.95985	Si: 28.98	$sp^{3.49}d^{0.07}$	21.91	S: 71.02	$sp^{3.79}d^{0.02}$	20.78
Si3–S2	1.96254	Si: 28.65	$sp^{4.01}d^{0.07}$	19.68	S: 71.35	$sp^{3.65}d^{0.02}$	21.42
Si4–S5	1.96259	Si: 28.65	$sp^{4.01}d^{0.07}$	19.68	S: 71.35	$sp^{3.65}d^{0.02}$	21.45
Si3–Si4	1.92800	Si: 50.01	$sp^{2.82}d^{0.03}$	26.00	Si: 49.99	$sp^{2.82}d^{0.03}$	25.99
Si1–C6	1.97291	Si: 27.10	$sp^{2.52}d^{0.04}$	28.07	C: 72.90	$sp^{2.36}$	29.77
Si1–C7	1.97290	Si: 27.09	$sp^{2.52}d^{0.04}$	28.07	C: 72.91	$sp^{2.36}$	29.77
Si3–C10	1.97760	Si: 27.87	$sp^{2.63}d^{0.03}$	27.31	C: 72.13	$sp^{2.34}$	29.88
Si3–C11	1.97655	Si: 28.05	$sp^{2.66}d^{0.03}$	27.04	C: 71.95	$sp^{2.34}$	29.92
Si4–C8	1.97652	Si: 28.05	$sp^{2.66}d^{0.03}$	27.04	C: 71.95	$sp^{2.34}$	29.92
Si4–C9	1.97758	Si: 27.87	$sp^{2.63}d^{0.03}$	27.31	C: 72.13	$sp^{2.34}$	29.88
S2 LP1	1.95246	100	$sp^{0.73}$	57.76	–	–	–
S2 LP2	1.87186	100	p	0.01	–	–	–
S5 LP1	1.95247	100	$sp^{0.73}$	57.72	–	–	–
S5 LP2	1.87198	100	p	0.01	–	–	–

Tabelle 10.7.15. Bindungorbitale und n-Elektronenpaare in  $Me_2Si(Se)_2Si_2Me_4$ 

Atome	Besetzung (Elektronen)	Atom 1			Atom 2		
		Anteil (%)	Hybridisierung	s-Anteil (%)	Anteil (%)	Hybridisierung	s-Anteil (%)
Si1–Se2	1.95375	Si: 33.49	$sp^{3.72}d^{0.06}$	20.93	Se: 66.51	$sp^{4.91}$	16.91
Si1–Se5	1.95375	Si: 33.49	$sp^{3.72}d^{0.06}$	20.93	Se: 66.51	$sp^{4.91}$	16.91
Si3–Se2	1.95575	Si: 32.51	$sp^{4.39}d^{0.07}$	18.33	Se: 67.49	$sp^{4.74}$	17.43
Si4–Se5	1.95575	Si: 32.51	$sp^{4.39}d^{0.07}$	18.33	Se: 67.49	$sp^{4.74}$	17.43
Si3–Si4	1.92948	Si: 50.00	$sp^{2.74}d^{0.02}$	26.53	Si: 50.00	$sp^{2.74}d^{0.02}$	26.53
Si1–C6	1.97308	Si: 27.63	$sp^{2.40}d^{0.03}$	29.15	C: 72.37	$sp^{2.35}$	29.83
Si1–C7	1.97308	Si: 27.63	$sp^{2.40}d^{0.03}$	29.15	C: 72.37	$sp^{2.35}$	29.83
Si3–C10	1.97739	Si: 28.13	$sp^{2.57}d^{0.03}$	27.74	C: 71.87	$sp^{2.34}$	29.93
Si3–C11	1.97626	Si: 28.29	$sp^{2.61}d^{0.03}$	27.46	C: 71.71	$sp^{2.33}$	30.00
Si4–C8	1.97626	Si: 28.29	$sp^{2.61}d^{0.03}$	27.46	C: 71.71	$sp^{2.33}$	30.00
Si4–C9	1.97739	Si: 28.13	$sp^{2.57}d^{0.03}$	27.74	C: 71.87	$sp^{2.34}$	29.93
Se2 LP1	1.95289	100	$sp^{0.52}$	65.65	–	–	–
Se2 LP2	1.87173	100	p	0.00	–	–	–
Se5 LP1	1.95289	100	$sp^{0.52}$	65.65	–	–	–
Se5 LP2	1.87173	100	p	0.00	–	–	–

Tabelle 10.7.16. Bindungorbitale und *n*-Elektronenpaare in  $S(Si_2Me_4)_2S$ 

Atome	Besetzung (Elektronen)	Atom 1			Atom 2		
		Anteil (%)	Hybridisierung	s-Anteil (%)	Anteil (%)	Hybridisierung	s-Anteil (%)
Si–S	1.96541	Si: 29.08	$sp^{3.84}d^{0.07}$	20.40	S: 70.92	$sp^{3.62}d^{0.02}$	21.59
Si–Si	1.92712	Si: 50.00	$sp^{2.76}d^{0.03}$	26.41	Si: 50.00	$sp^{2.76}d^{0.03}$	26.41
Si1–C <sub>ax</sub>	1.97754	Si: 27.76	$sp^{2.64}d^{0.03}$	27.20	C: 72.24	$sp^{2.34}$	29.89
Si1–C <sub>eq</sub>	1.97576	Si: 27.89	$sp^{2.81}d^{0.03}$	26.00	C: 72.11	$sp^{2.32}$	30.10
S LP1	1.95224	100	$sp^{0.76}$	56.71	–	–	–
S LP2	1.88406	100	p	0.06	–	–	–

Tabelle 10.7.17. Bindungorbitale und *n*-Elektronenpaare in  $Se(Si_2Me_4)_2Se$ 

Atome	Besetzung (Elektronen)	Atom 1			Atom 2		
		Anteil (%)	Hybridisierung	s-Anteil (%)	Anteil (%)	Hybridisierung	s-Anteil (%)
Si–Se	1.95903	Si: 32.98	$sp^{4.24}d^{0.06}$	18.86	Se: 67.02	$sp^{4.65}$	17.71
Si–Si	1.92924	Si: 50.00	$sp^{2.68}d^{0.02}$	26.97	Si: 50.00	$sp^{2.68}d^{0.02}$	26.97
Si1–C <sub>ax</sub>	1.97744	Si: 28.04	$sp^{2.59}d^{0.03}$	27.65	C: 71.96	$sp^{2.34}$	29.93
Si1–C <sub>eq</sub>	1.97584	Si: 28.15	$sp^{2.73}d^{0.03}$	26.59	C: 71.85	$sp^{2.32}$	30.15
Se LP1	1.95408	100	$sp^{0.55}$	64.57	–	–	–
Se LP2	1.88370	100	p	0.00	–	–	–

Aus den Gleichungen zur Beschreibung von Kopplungskonstanten (siehe 6.4.) ergibt sich, dass für deren Größe vor allem die Bindungsordnung und die s-Elektronendichte am Kernort entscheidend sind. Damit sollte mit steigendem s-Anteil des Bindungorbitals an den beiden miteinander koppelnden Atomkernen die Kopplungskonstante ansteigen. In den Abbildungen 10.7.3. und 10.7.4. sind die Zusammenhänge zwischen den experimentell beobachteten Kopplungskonstanten  $^1J_{SiSe}$  und  $^1J_{SiC}$  und der Summe der s-Anteile der Bindungorbitale an den beiden koppelnden Atomen dargestellt. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass ein weiterer wesentlicher Parameter die Bindungsordnung (erkennbar auch an der Bindungslänge) darstellt und diese weitgehend parallel zu steigenden s-Anteilen des Bindungorbitals zunimmt, d. h. die Bindungslänge abnimmt (vgl. Tabellen 10.7.1. – 10.7.3.). Beim Vergleich der Bindungorbitale der Sechsringe mit denen der Fünfringe ergeben sich aber keine Unterschiede, die sich auf die unterschiedlichen Ringgrößen zurückführen lassen könnten.

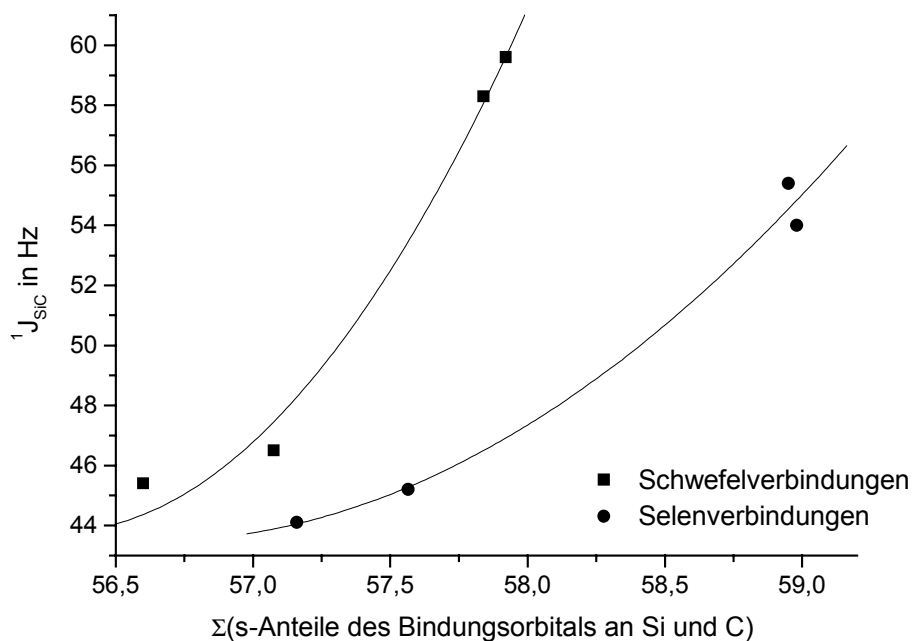


Abb. 10.7.3. Zusammenhang zwischen der Summe der *s*-Anteile des Bindungsorbitals  $\sigma_{SiC}$  an Si und C (Mittelwerte) und den experimentellen Kopplungskonstanten  $^1J_{SiC}$  in  $(Me_2SiE)_3$ ,  $Me_4Si_2(E)_2SiMe_2$  und  $E(Si_2Me_4)_2E$  ( $E = S, Se$ ). Für die Schwefel- und Selenverbindungen ergeben sich zwei verschiedene Kurvenverläufe.

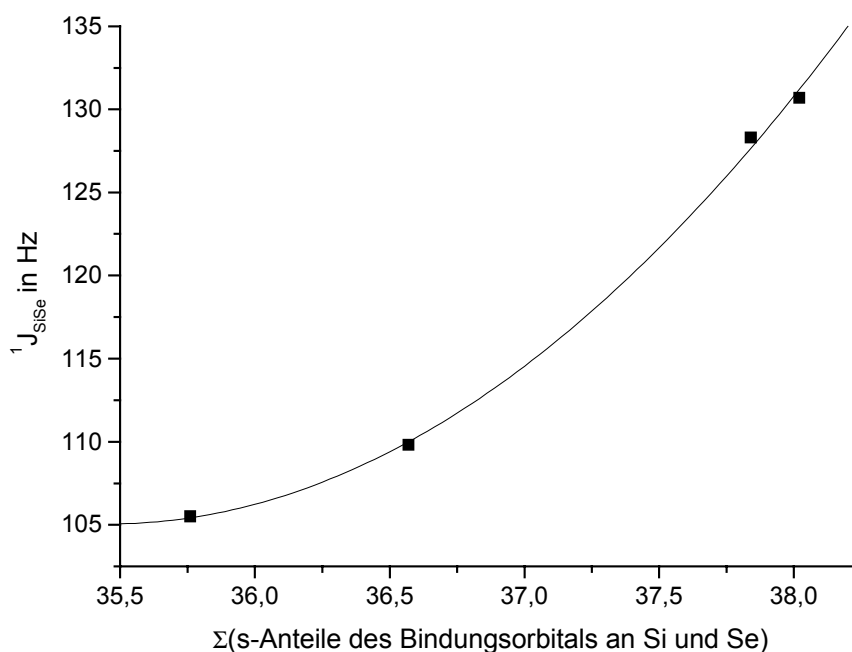


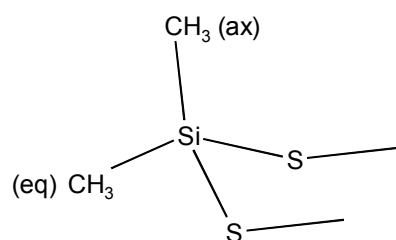
Abb. 10.7.4. Zusammenhang zwischen der Summe der *s*-Anteile des Bindungsorbitals  $\sigma_{SiSe}$  an Si und Se (Mittelwerte) und den experimentellen Kopplungskonstanten  $^1J_{SiSe}$  in  $(Me_2SiSe)_3$ ,  $Me_4Si_2(Se)_2SiMe_2$  und  $Se(Si_2Me_4)_2Se$ .

Schließlich wurden die aus der Second Order Perturbation Theory ableitbaren Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Bindungsoptionalen bzw. *lone-pair*-Orbitalen und leeren antibindenden Orbitalen analysiert.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 10.7.18. – 10.7.21. zusammengestellt. Dabei muss zwischen Si–C Bindungsoptionalen zu axialen und equatorialen Methylgruppen unterschieden werden. Sowohl für die Monosilanyleinheiten  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{E}-)_2$  als auch für die Disilanyleinheiten  $(-\text{Si})\text{Me}_2\text{Si}(\text{E}-)$  zeigt sich, dass die größten Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen mit dem *lone-pair*-Orbital LP2 mit reinem p-Charakter als Donororbital auftreten. Die größten Differenzen zwischen Fünf- und Sechsring ergeben bei den Monosilanyleinheiten für die Wechselwirkungen  $\text{LP2}(\text{E}) \rightarrow \sigma^*(\text{SiE})$  und  $\text{LP2}(\text{E}) \rightarrow \sigma^*(\text{SiC}_{\text{eq}})$  sowie bei den Disilanyleinheiten für die Wechselwirkungen  $\text{LP2}(\text{E}) \rightarrow \sigma^*(\text{SiSi})$ ,  $\text{LP2}(\text{E}) \rightarrow \sigma^*(\text{SiC}_{\text{eq}})$  und  $\text{LP2}(\text{E}) \rightarrow \sigma^*(\text{SiC}_{\text{ax}})$ . Die wesentlich geringere Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem *lone-pair* LP2 am Chalcogenatom und dem antibindenden Orbital der Si–E bzw. Si–Si Bindung folgt aus dem in den Fünfringen geringeren Bindungswinkel und der räumlichen Orientierung der Bindungsoptionale. Diese veränderten Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen führen zu Unterschieden in der Symmetrie der Elektronenverteilung um die Siliciumatome, was wiederum einen entscheidenden Einfluss auf die  $^{29}\text{Si}$  NMR chemische Verschiebung hat. Wie man aber aus den Daten der Tabellen 10.7.18. – 10.7.21. erkennt, ist der beobachtete Gesamteffekt eine Summe vieler kleinerer Beiträge, so dass es schwierig ist, die beobachteten Tieffeldverschiebungen in den Fünfringen einem bestimmten Parameter zuzuordnen.

Tabelle 10.7.18. Donor-Akzeptor Wechselwirkungen ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) nach der Second Order

## Perturbation Theory

Vergleich in der Einheit  $S\text{-SiMe}_2\text{-S}$ 

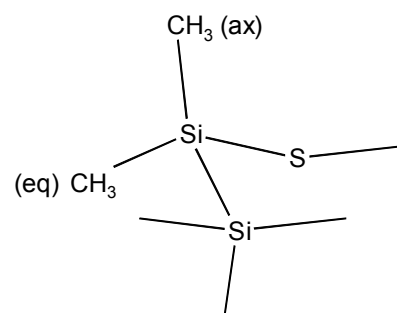
Donor	Akzeptor	WW im Sechsring				WW im Fünfring		Diff. Sechsr. Fünfr.
		Sesselkonformation		twist-Boot-Konf.		twist-Konform.		
			$\emptyset$		$\emptyset$		$\emptyset$	
$\sigma$ (Si-S)	$\sigma^*$ (Si-S)	1.75	1.74	1.98	1.86	2.03	2.02	-0.16
		1.74		2.03		2.02		
		1.74		1.56		2.02		
$\sigma$ (Si-S)	$\sigma^*$ (Si-C <sub>ax</sub> )	2.69	2.69	2.08	2.48	2.97	2.98	-0.50
		2.68		2.51		2.98		
		2.69		2.85		2.98		
$\sigma$ (Si-S)	$\sigma^*$ (Si-C <sub>eq</sub> )	2.85	2.86	3.26	2.97	2.29	2.29	-0.68
		2.87		2.79		2.29		
		2.87		2.85		2.29		
$\sigma$ (Si-C <sub>ax</sub> )	$\sigma^*$ (Si-S)	2.62	2.63	2.07	2.39	1.96	1.96	0.43
		bis		2.75		1.97		
		2.63		2.35		1.97		
$\sigma$ (Si-C <sub>eq</sub> )	$\sigma^*$ (Si-S)	1.51	1.52	1.94	1.80	2.05	2.06	-0.26
		bis		1.66		2.07		
		1.52		1.81		2.07		
$\sigma$ (Si-C <sub>ax</sub> )	$\sigma^*$ (Si-C <sub>eq</sub> )	1.91	1.91	2.17	2.10	2.46	2.46	-0.36
				2.07		2.46		
				2.07		2.46		
$\sigma$ (Si-C <sub>eq</sub> )	$\sigma^*$ (Si-C <sub>ax</sub> )	2.11	2.11	2.30	2.30	2.46	2.46	-0.16
LP1 (S)	$\sigma^*$ (Si-S)	1.66	1.69	0.86	2.20	3.24	3.25	-1.25
		bis		2.54		3.27		
		1.72		3.21		3.27		
LP1 (S)	$\sigma^*$ (Si-C <sub>ax</sub> )	1.18	1.22	< 0.5	0.91	< 0.5	< 0.5	0.51
		bis		0.58		< 0.5		
		1.24		1.76		< 0.5		
LP1 (S)	$\sigma^*$ (Si-C <sub>eq</sub> )	1.17	1.18	0.62	0.81	< 0.5	< 0.5	0.41
		bis		0.90		< 0.5		
		1.20		0.92		< 0.5		
LP2 (S)	$\sigma^*$ (Si-S)	6.84	6.90	2.82	4.96	0.55	0.60	4.36
		bis		3.54		0.64		
		6.97		8.52		0.64		
LP2 (S)	$\sigma^*$ (Si-C <sub>ax</sub> )	5.99	6.04	4.17	6.23	6.91	6.95	-0.72
		bis		6.97		7.00		
		6.08		7.55		7.00		
LP2 (S)	$\sigma^*$ (Si-C <sub>eq</sub> )	< 0.5	< 0.5	0.52	1.11	3.38	3.45	-2.34
				1.14		3.52		
				1.68		3.52		

Die letzte Spalte bezieht sich auf den Sechsring in twist-Boot-Konformation.

Tabelle 10.7.19. Donor-Akzeptor Wechselwirkungen ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) nach der Second Order

Perturbation Theory

Vergleich in der Einheit  $\text{Si-SiMe}_2\text{-S}$

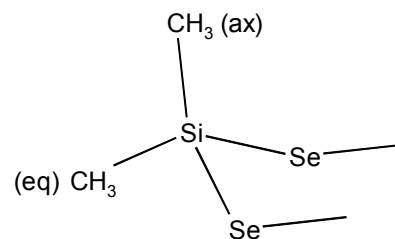


Donor	Akzeptor	WW im Sechsring	WW im Fünfring		Diff. Sechsring - Fünfring
				∅	
$\sigma(\text{Si-Si})$	$\sigma^*(\text{Si-S})$	2.88	3.42 / 3.43	3.42	-0.54
$\sigma(\text{Si-Si})$	$\sigma^*(\text{Si-C}_{\text{ax}})$	3.13	2.78 / 2.78	2.78	0.35
$\sigma(\text{Si-Si})$	$\sigma^*(\text{Si-C}_{\text{eq}})$	2.33	2.27 / 2.28	2.28	0.05
$\sigma(\text{Si-S})$	$\sigma^*(\text{Si-Si})$	< 0.5	< 0.5 / < 0.5	< 0.5	-
$\sigma(\text{Si-S})$	$\sigma^*(\text{Si-C}_{\text{ax}})$	2.02	1.92 / 1.93	1.92	0.10
$\sigma(\text{Si-S})$	$\sigma^*(\text{Si-C}_{\text{eq}})$	2.89	2.58 / 2.58	2.58	0.31
$\sigma(\text{Si-C}_{\text{ax}})$	$\sigma^*(\text{Si-Si})$	0.52	0.50 / 0.50	0.50	0.02
$\sigma(\text{Si-C}_{\text{ax}})$	$\sigma^*(\text{Si-S})$	2.31	2.13 / 2.13	2.13	0.18
$\sigma(\text{Si-C}_{\text{ax}})$	$\sigma^*(\text{Si-C}_{\text{eq}})$	1.95	2.25 / 2.25	2.25	-0.30
$\sigma(\text{Si-C}_{\text{eq}})$	$\sigma^*(\text{Si-Si})$	< 0.5	< 0.5 / < 0.5	< 0.5	-
$\sigma(\text{Si-C}_{\text{eq}})$	$\sigma^*(\text{Si-S})$	1.65	1.83 / 1.83	1.83	-0.18
$\sigma(\text{Si-C}_{\text{eq}})$	$\sigma^*(\text{Si-C}_{\text{ax}})$	2.11	2.33 / 2.33	2.33	-0.22
LP1 (S)	$\sigma^*(\text{Si-Si})$	1.75	1.56 / 1.58	1.57	0.18
LP1 (S)	$\sigma^*(\text{Si-C}_{\text{ax}})$	0.73	< 0.5 / < 0.5	< 0.5	0.33
LP1 (S)	$\sigma^*(\text{Si-C}_{\text{eq}})$	1.39	0.68 / 0.69	0.68	0.71
LP2 (S)	$\sigma^*(\text{Si-Si})$	3.31	1.43 / 1.43	1.43	1.88
LP2 (S)	$\sigma^*(\text{Si-C}_{\text{ax}})$	6.71	7.59 / 7.59	7.59	-0.88
LP2 (S)	$\sigma^*(\text{Si-C}_{\text{eq}})$	< 0.5	1.33 / 1.39	1.36	-0.96

Werte < 0.5 wurden in den Tabellen 10.7.18 – 10.7.21 bei Mittelwerten bzw. Differenzen mit  $0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  berücksichtigt.

Tabelle 10.7.20. Donor-Akzeptor Wechselwirkungen ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) nach der Second Order

Perturbation Theory

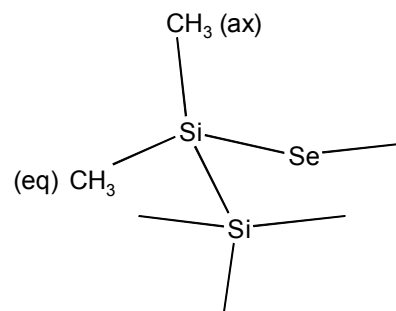
Vergleich in der Einheit  $\text{Se-SiMe}_2\text{-Se}$ 

(Nur die Daten für Wechselwirkungen mit den lone-pair-Orbitalen als Donororbitale, da diese die größten Beiträge liefern)

Donor	Akzeptor	WW im Sechsring (twist-Boot-Konf.)	$\emptyset$	WW im Fünfring	Differenz Sechsring - Fünfring
LP1 (Se)	$\sigma^*$ (Si-Se)	0.81 / 2.56 / 3.15	2.17	3.28	-1.01
LP1 (Se)	$\sigma^*$ (Si-C <sub>ax</sub> )	< 0.5 / 1.50 / < 0.5	0.77	< 0.5	0.37
LP1 (Se)	$\sigma^*$ (Si-C <sub>eq</sub> )	0.78 / 0.74 / 0.55	0.69	< 0.5	0.29
LP2 (Se)	$\sigma^*$ (Si-Se)	3.84 / 9.20 / 3.14	5.39	0.66	4.73
LP2 (Se)	$\sigma^*$ (Si-C <sub>ax</sub> )	6.26 / 3.69 / 7.00	5.65	6.27	-0.62
LP2 (Se)	$\sigma^*$ (Si-C <sub>eq</sub> )	< 0.5 / 0.96 / 1.43	0.93	3.02	-2.09

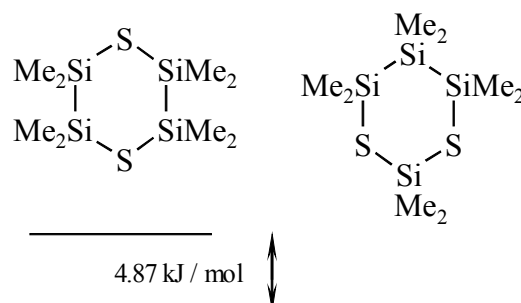
Tabelle 10.7.21. Donor-Akzeptor Wechselwirkungen ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) nach der Second Order

Perturbation Theory

Vergleich in der Einheit  $\text{Si-SiMe}_2\text{-Se}$ 

Donor	Akzeptor	WW im Sechsring	WW im Fünfring	Diff. Sechsring - Fünfring
LP1 (Se)	$\sigma^*$ (Si-Si)	1.36	1.29	0.07
LP1 (Se)	$\sigma^*$ (Si-C <sub>ax</sub> )	0.67	< 0.5	0.27
LP1 (Se)	$\sigma^*$ (Si-C <sub>eq</sub> )	1.08	0.56	0.52
LP2 (Se)	$\sigma^*$ (Si-Si)	3.05	1.39	1.66
LP2 (Se)	$\sigma^*$ (Si-C <sub>ax</sub> )	5.66	6.65	-0.99
LP2 (Se)	$\sigma^*$ (Si-C <sub>eq</sub> )	0.54	1.02	-0.48

Die in Kapitel 10.5. beschriebenen Sechsringe  $Z(\text{SiMe}_2\text{-E})_2\text{MR}_2$  stellen für  $Z = \text{MR}_2 = \text{SiMe}_2$  Isomere zu den Sechsringen  $\text{E}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{E}$  dar. DFT Berechnungen für  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SiMe-S})_2\text{SiMe}_2$  lieferten auf dem Niveau  $\text{B3LYP}/6\text{-}31\text{G}^*$  eine Gesamtenergie inklusive Nullpunktschwingungskorrektur, die um  $4.87 \text{ kJ/mol}$  tiefer liegt als für das Isomer  $\text{S}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{S}$ :



Schema 10.7.1.

*Relative Energien von Octamethyl-1,4-dithia- und -1,3-dithiatetrasilacyclohexan*

Interessant war weiterhin die Frage nach der Konformation des Sechsrings  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SiMe-S})_2\text{SiMe}_2$ , da er zur einen Hälfte dem *cyclo-Si<sub>6</sub>Me<sub>12</sub>* entspricht, welches in der Kristallstruktur eine Sesselkonformation aufweist [729], zur anderen Hälfte aber dem *cyclo-(Me<sub>2</sub>SiS)<sub>3</sub>*, welches – wie oben gezeigt – in einer *twist-Boot* Konformation vorliegt.

Die Geometrieoptimierungen für  $Z(\text{SiMe}_2\text{-S})_2\text{SiMe}_2$  ( $Z = \text{SiMe}_2, \text{CH}_2$ ) ergaben in beiden Fällen, dass die Sesselkonformation das Energieminimum darstellt, siehe auch Abbn. 10.7.5. und 10.7.6.

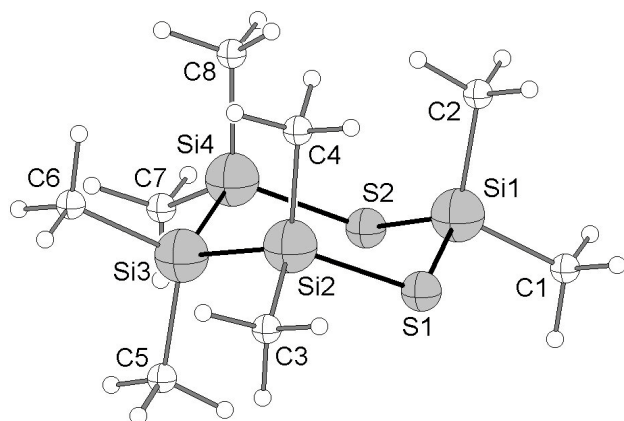


Abb. 10.7.5. Geometrieoptimierte Struktur (DFT,  $\text{B3LYP}/6\text{-}31\text{G}^*$ ) von Octamethyl-1,3-dithiatetrasilacyclohexan  
Die Verbindung ist exakt  $C_s$ -symmetrisch mit:  
 $\text{Si1-Si1}$ :  $2.173 \text{ \AA}$ ,  $\text{Si1-Si2}$ :  $2.191 \text{ \AA}$ ,  
 $\text{Si2-Si3}$ :  $2.366 \text{ \AA}$ ,  $\text{Si1-Si1-S2}$ :  $115.15^\circ$ ,  
 $\text{Si1-Si1-Si2}$ :  $110.08^\circ$ ,  $\text{Si1-Si2-Si3}$ :  $109.81^\circ$ ,  
 $\text{Si2-Si3-Si4}$ :  $110.17^\circ$ .

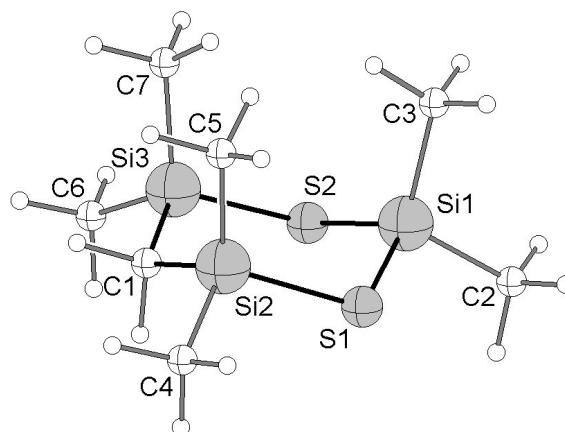


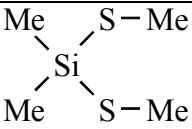
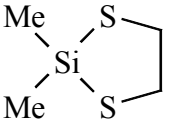
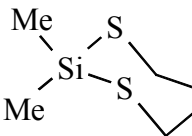
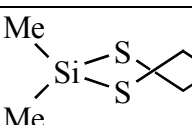
Abb. 10.7.6. Geometrieoptimierte Struktur (DFT,  $\text{B3LYP}/6\text{-}31\text{G}^*$ ) von Hexamethyl-1,3-dithia-2,4,6-trisilacyclohexan  
Die Verb. ist fast exakt  $C_s$ -symmetrisch mit:  
 $\text{Si1-Si1}$ :  $2.170 \text{ \AA}$ ,  $\text{Si1-Si2}$ :  $2.180 \text{ \AA}$ ,  $\text{Si2-C1}$ :  
 $1.892 \text{ \AA}$ ,  $\text{Si1-Si1-S2}$ :  $113.67^\circ$ ,  $\text{Si1-Si1-Si2}$ :  
 $107.88^\circ$ ,  $\text{Si1-Si2-C1}$ :  $111.02^\circ$ ,  $\text{Si2-C1-Si3}$ :  
 $122.27^\circ$ .



Einen direkten Vergleich zwischen einer acyclischen Verbindung, einem fünf- und einem sechsgliedrigen Ring unter Wahrung der gleichen ersten und zweiten Koordinationssphäre kann man auch zwischen dem Methanthiolat, dem Ethan-1,2-dithiolat und dem Propan-1,3-dithiolat der  $\text{Me}_2\text{Si}$  Einheit herstellen. Von allen drei Verbindungen sind die experimentellen  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebungen bekannt, nicht aber die Kristallstrukturen, da es sich durchweg um Flüssigkeiten handelt.

So wurden zunächst die Geometrien der drei Verbindungen auf dem Niveau B3LYP/6-31G\* optimiert. Dabei ergaben sich für  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SMe})_2$  und *cyclo*- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{S})_2\text{C}_2\text{H}_4$   $\text{C}_2$ -symmetrische Konformationen als Minima während für *cyclo*- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{S})_2\text{C}_3\text{H}_6$  in Analogie zu den oben diskutierten Sechsringen ( $\text{Me}_2\text{SiS}$ )<sub>3</sub>,  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SiMe}_2\text{-S})_2\text{SiMe}_2$  und  $\text{H}_2\text{C}(\text{SiMe}_2\text{-S})_2\text{SiMe}_2$  eine  $\text{C}_2$ -symmetrische *twist*-Boot und eine  $\text{C}_s$ -symmetrische Sesselkonformation in Frage kommen, wobei hier letztere um 1.7 kJ/mol energetisch günstiger ist. Die berechneten Geometrien sind in Abb. 10.7.7. dargestellt und die wesentlichen Bindungsparameter in Tab. 10.7.22. wiedergegeben. Dabei zeigen sich bei den Bindungswinkeln S–Si–S und S–Si–C die deutlichsten Unterschiede zwischen der Geometrie des Fünfringes und denen der acyclischen Verbindung bzw. des Sechsringes.

Tabelle 10.7.22. Berechnete (DFT, B3LYP/6-31G\*) geometrische Parameter von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SMe})_2$ ,  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{S})_2\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{S})_2\text{C}_3\text{H}_6$  (Sessel und *twist*-Boot Konformation)

Verbindung	Bindungslängen (Å)		Bindungswinkel		
	Si–S	Si–C	S–Si–S	C–Si–C	S–Si–C
	2.167	1.886	111.8	111.8	104.5, 112.2
	2.175	1.885	100.1	109.8	109.3, 114.1
	2.163	1.881, 1.889	107.9	111.4	107.9, 110.4
	2.170	1.885	105.6	110.3	107.0, 113.5

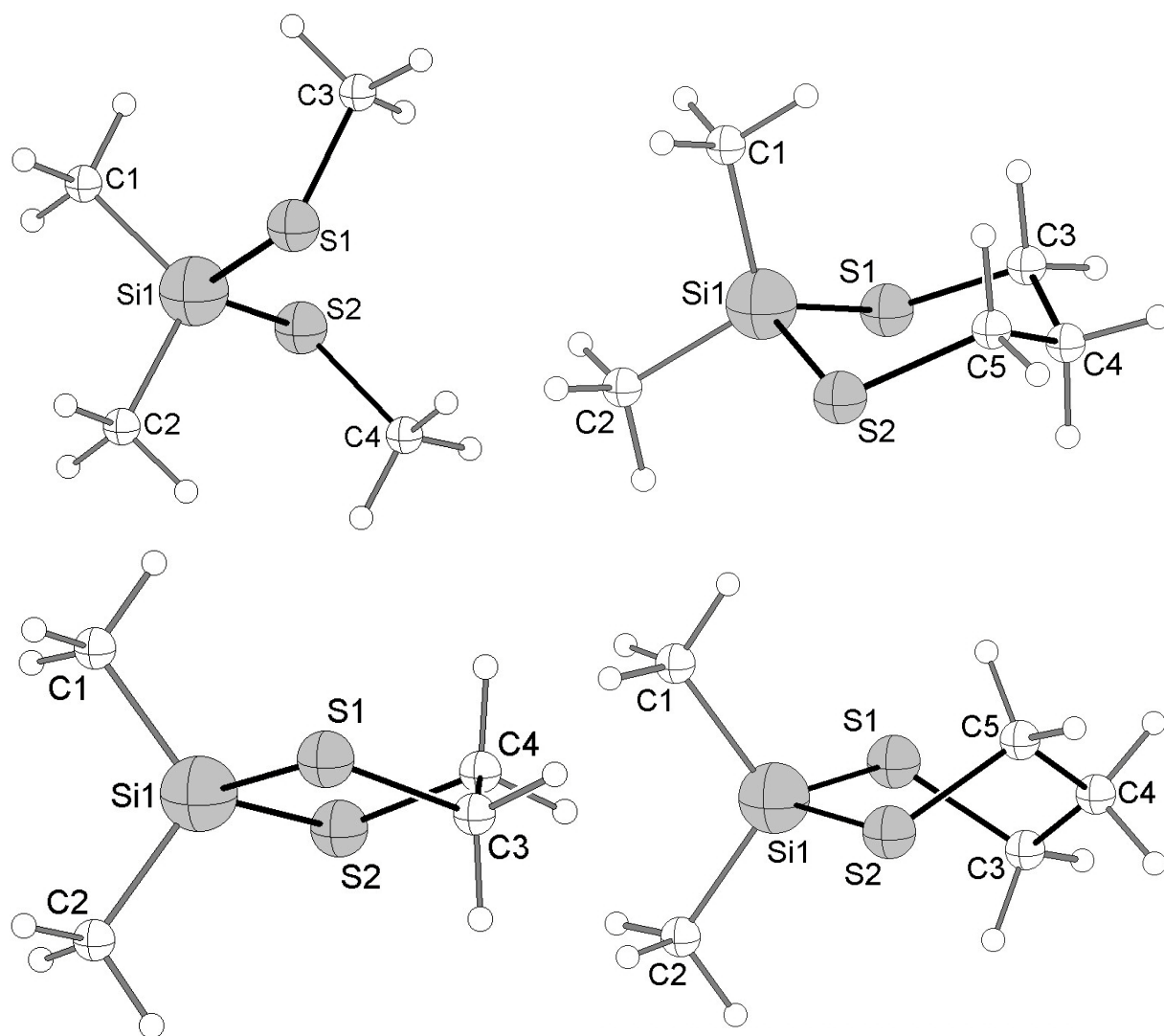
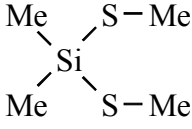
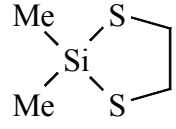
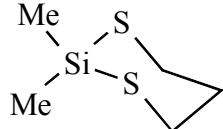


Abb. 10.7.7. Berechnete Geometrien von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SMe})_2$  (oben links),  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{S})_2\text{C}_2\text{H}_4$  (unten links) sowie der Sessel- und der twist-Boot-Konformationen von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{S})_2\text{C}_3\text{H}_6$  (rechts) (DFT, B3LYP/6-31G\*)

Die  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebungen wurden sowohl mit dem GIAO- als auch mit dem IGLO-Verfahren berechnet, wobei sich die experimentell beobachtete starke Tieffeldverschiebung in der Fünfringverbindung  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{S})_2\text{C}_2\text{H}_4$  in jedem Falle in den berechneten Werten widerspiegelt, siehe Tabelle 10.7.23. Die mittels GIAO-HF/A//B3LYP/6-31G\* berechneten chemischen Verschiebungen liegen dabei mit Abstand am dichtesten an den experimentellen Werten (Abweichung: 0.6 – 2.7 ppm). Der Vorteil der IGLO Methode liegt sicher darin, dass es hier möglich ist, den Beitrag einzelner Elektronenpaare an der Abschirmung zu bestimmen, siehe Tabelle 10.7.24. Erstaunlicherweise zeigt sich hier, dass beim Übergang von der acyclischen Verbindung zum Fünfring der Beitrag der Si–S Bindungselektronen zum paramagnetischen Anteil der Abschirmung konstant bleibt und die Unterschiede lediglich von den

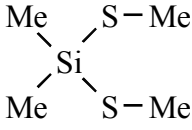
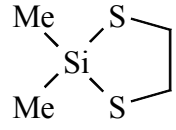
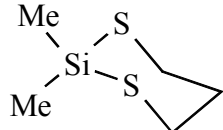
Si–C Bindungselektronen herrühren, obwohl sich die Geometrie der Me<sub>2</sub>Si Einheit nicht merklich verändert, siehe Tabelle 10.7.22. Vergleicht man die acyclische Verbindung Me<sub>2</sub>Si(SMe)<sub>2</sub> mit dem Sechsring Me<sub>2</sub>Si(S)<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> so ändern sich sowohl die Beiträge der Si–S als auch der Si–C Bindungselektronen, wobei der erste Effekt überwiegt.

Tabelle 10.7.23. Experimentelle und berechnete <sup>29</sup>Si NMR chemische Verschiebungen (ppm) von Me<sub>2</sub>Si(SMe)<sub>2</sub>, cyclo-Me<sub>2</sub>Si(S)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und cyclo-Me<sub>2</sub>Si(S)<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>

			
δ <sub>Si</sub> exp.	28.1 [40]	41.7 <sup>a)</sup>	22.5 [730]
GIAO-HF/A	30.8	43.7	23.1
GIAO-B3LYP/A	41.9	59.8	30.6
GIAO-MPW1PW91/A	39.1	57.1	28.0
SOS-DFPT/IGLO-III	38.2	56.1	25.6

a) aus Tabelle 8.1.1.

Tabelle 10.7.24. Ergebnisse der IGLO-Berechnungen (SOS-DFPT/IGLO-III//B3LYP/6-31G\*) von Me<sub>2</sub>Si(SMe)<sub>2</sub>, cyclo-Me<sub>2</sub>Si(S)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und cyclo-Me<sub>2</sub>Si(S)<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>

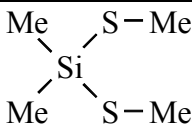
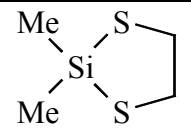
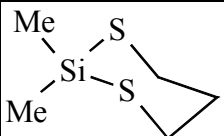
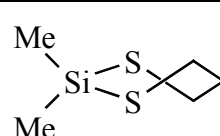
			
δ <sub>Si</sub> ber. (ppm)	38.2	56.1	25.6
σ <sup>dia</sup> (ppm)	konstant	konstant	konstant
σ <sup>para</sup> (ppm)	-470	-484	-462
Beitrag Si–S zu σ <sup>para</sup> (ppm)	2 × (-108)	2 × (-108)	2 × (-102)
Beitrag Si–C zu σ <sup>para</sup> (ppm)	2 × (-127)	2 × (-134)	2 × (-129)

In den parallel dazu durchgeführten NBO-Analysen zeigen sich bei den Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen für die Fünfringverbindung deutlich größere Werte für alle Wechselwirkungen, die die bindenden bzw. antibindenden Orbitale der Si–C Bindungen beinhalten., sowie auch für die Wechselwirkung σ<sub>SiS</sub> → σ<sup>\*</sup><sub>SiS</sub>, siehe Tabelle 10.7.25.

Der größte Unterschied sowohl zur acyclischen Verbindung als auch zum Sechsring tritt bei der Wechselwirkung σ<sub>SiC</sub> → σ<sup>\*</sup><sub>SiC</sub> auf (20 kcal/mol statt 1 kcal/mol).

Dagegen finden sich kaum signifikante Unterschiede zwischen der acyclischen und der Sechsringverbindung. Die größten Differenzen treten bei den Wechselwirkungen mit dem *lone-pair* LP2 der Schwefelatome auf (Differenz: 2 bzw. 3 kcal/mol bei Berücksichtigung der energetisch stabileren Sesselkonformation des Sechsrings).

Tabelle 10.7.25. *Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen (kcal mol<sup>-1</sup>) nach der Second Order Perturbation Theory in Me<sub>2</sub>Si(SMe)<sub>2</sub>, cyclo-Me<sub>2</sub>Si(S)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und cyclo-Me<sub>2</sub>Si(S)<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>*

Donor	Akzeptor				
LP2 (S)	σ*(Si-S)	11	1	8	4
LP2 (S)	σ*(Si-C)	8	6	10	11
σ(Si-S)	σ*(Si-S)	2	11	3	3
σ(Si-S)	σ*(Si-C)	5	13	5	5
σ(Si-C)	σ*(Si-S)	5	15	4	4
σ(Si-C)	σ*(Si-C)	1	20	1	2

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Ursachen der Tieffeldverschiebungen in Silicium-Schwefel-Fünfringen (bzw. die Hochfeldverschiebungen in entsprechenden Sechsringen) im Vergleich zu acyclischen Verbindungen mit der gleichen Koordination am Siliciumatom komplex sind und neben den Si-S Bindungen bzw. den Wechselwirkungen mit den p-Typ *lone-pair* Orbitalen der Schwefelatome auch die Elektronen der Si-C Bindungen berücksichtigt werden müssen.

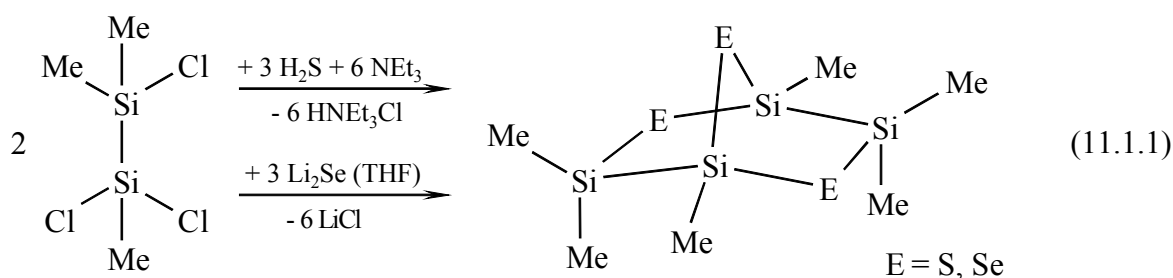
Somit sind die beobachteten Veränderungen der <sup>29</sup>Si NMR chemischen Verschiebung oft die Summe vieler kleinerer Effekte und entziehen sich damit einer einfachen Erklärung.

## 11. Polycyclische Silicium-Chalcogen-Verbindungen

### 11.1. Norbornane ( $(MeRSi-SiMe)_2E_3$ ( $R = Me, Ph; E = S, Se, Te$ ) [731]

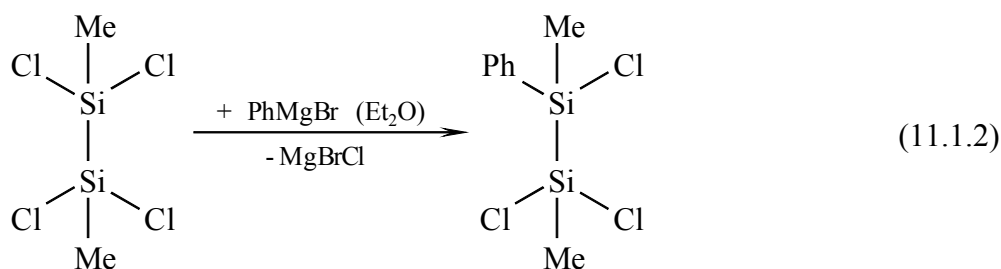
Die Untersuchungen an monocyclischen Silicium-Chalcogen-Verbindungen (Kapitel 10.) haben gezeigt, dass in diesen Systemen fünfgliedrige Ringe  $Si_3E_2$  die bevorzugte Ringgröße darstellen.

Ausgehend von einem 1,1,2-Trichlordisilan sollte man durch Reaktion mit  $H_2S / NEt_3$  bzw.  $Li_2E$  die Bildung von Norbornanen, in denen zwei Disilaneinheiten unter Ausbildung von zwei Fünfringen  $Si_3E_2$  durch drei Chalcogenatome verbunden sind, erwarten, z. B.:



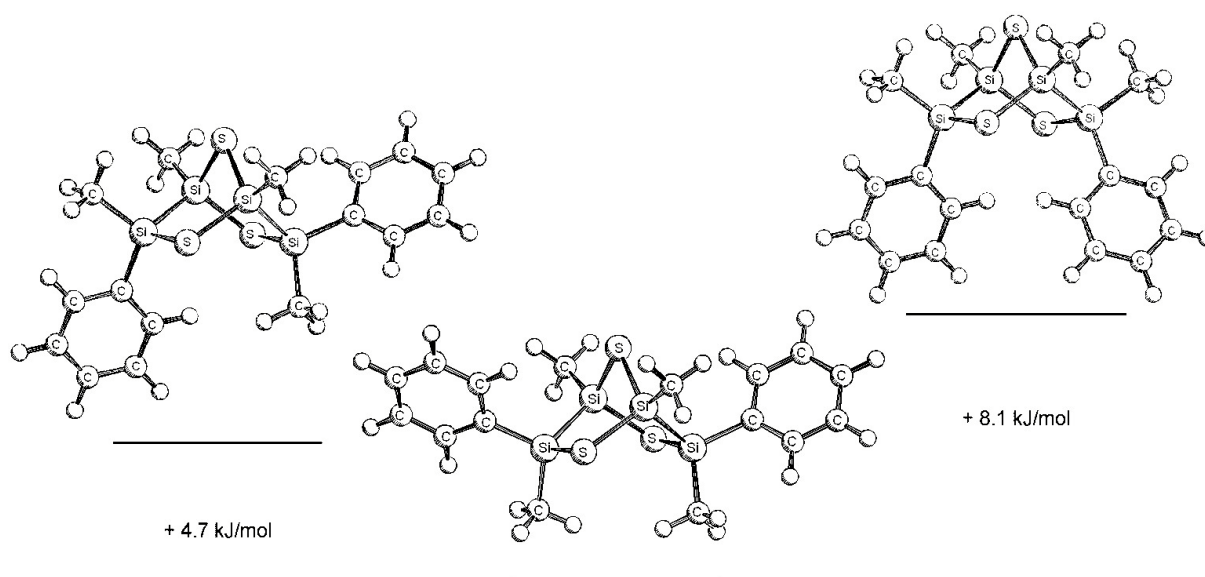
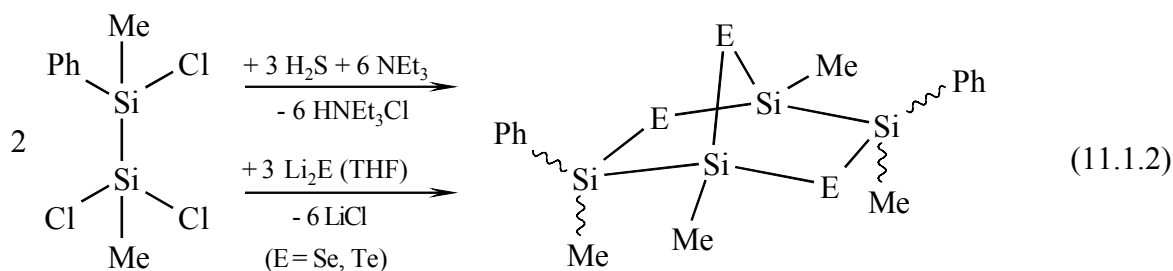
Die Reaktionen von  $Cl_2MeSi-SiMe_2Cl$  mit  $H_2S / NEt_3$  bzw.  $Li_2Se$  liefern jeweils nur eine Silicium-Chalcogen-Verbindung, bei denen es sich um die erwarteten Norbornane handelt, wie die Auswertung der GC/MS und NMR-Spektren belegte.

Da beide Verbindungen flüssig sind, wurde durch Einbau von Phenylsubstituenten versucht, zu kristallinen Norbornan-Derivaten zu gelangen. Durch Reaktion von  $Cl_2MeSi-SiMeCl_2$  mit einem Äquivalent Phenyl-GRIGNARD-Reagenz, konnte  $Cl_2MeSi-SiPhMeCl$  erhalten werden:



Das erhaltene Produkt enthielt laut NMR-Analyse jeweils etwa 10 % der Monobromdichlorverbindungen  $BrClMeSi-SiPhMeCl$  und  $Cl_2MeSi-SiPhMeBr$ , was aber für die weiteren Umsetzungen keine Bedeutung hatte. Die Reaktionen mit  $H_2S / NEt_3$  bzw.  $Li_2E$  ( $E = Se, Te$ ) lieferten in allen drei Fällen ausschließlich die gewünschten Norbornane, allerdings entstehen die Produkte als Gemische dreier Stereoisomere, die sich durch die räumliche Orientierung

der Phenylsubstituenten unterscheiden, siehe auch Schema 11.1.1. Darüber hinaus ist jedes Isomer chiral, liegt also als Gemisch der beiden Enantiomeren vor.



Schema 11.1.1.

*Berechnete Geometrien (B3LYP/6-31G<sup>\*</sup>) und relative Gesamtenergien (mit Nullpunktskorrektur) der drei Isomeren von (PhMeSi-SiMe)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Bindungslängen und -winkel: [731])*

Die DFT-Berechnungen der drei isomeren Schwefelverbindungen zeigen, dass das Isomer, in welchem beide Phenylsubstituenten axiale Positionen einnehmen, das thermodynamisch stabilste Isomer ist, gefolgt von dem Isomer mit den Phenylsubstituenten in axialer und äquatorialer Position. Aus den NMR Spektren der Produkte lässt sich entnehmen, dass für E = S ein Isomer (bei dem es sich um das laut Berechnungen stabilste Isomer handelt) zu einem Anteil von 53 % gebildet wird. Das Isomer mit einem Phenylsubstituenten in axialer und einem in equatorialer Position lässt sich leicht dadurch identifizieren, dass es aufgrund der geringeren Symmetrie die doppelte Anzahl an NMR-Signalen zeigt (für E = S 39 % Anteil im Produkt). Im Isomer mit beiden Phenylsubstituenten in equatorialen Positionen behindern sich die Phenylsubstituenten gegenseitig, es wird für E = S nur zu einem Anteil von 8 % gebildet.

Der Anteil steigt aufgrund der längeren Si–E Bindungen (und damit verbunden einem größeren Abstand der Phenylringe) für E = Se und Te auf 10 bzw. 11.5 % an.

Durch fraktionierte Kristallisation aus einer Hexan–CDCl<sub>3</sub> Lösung konnte das Isomer von (PhMeSi–SiMe)<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, in dem beide Phenylsubstituenten axiale Positionen einnehmen, in Form von Einkristallen isoliert werden. Abbildung 11.1.1. zeigt das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse. Die asymmetrische Einheit enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, die aufgrund der Symmetrie der Elementarzelle in Form beider Enantiomere im Kristall vorhanden sind. Die beiden Moleküle zeigen fast identische Bindungslängen und -winkel, lediglich die Orientierungen der Phenylringe, die durch die Torsionswinkel C–C–Si–Si beschrieben werden können, unterscheiden sich deutlich. Während die Torsionswinkel C22–C17–Si5–Si6 und C30–C25–Si7–Si8 von Molekül B relativ ähnlich sind (+63.42 und +76.74°) und auch nahe an den Werten von +68.0 und +74.6° der berechneten Struktur (Schema 11.1.1.) liegen, sind die entsprechenden Winkel C2–C1–Si1–Si2 und C10–C9–Si3–Si4 in Molekül A recht unterschiedlich (–71.07 und +73.39°), was wohl auf Packungseffekte in der Kristallstruktur zurückzuführen ist. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 11.1.1. zusammengestellt.

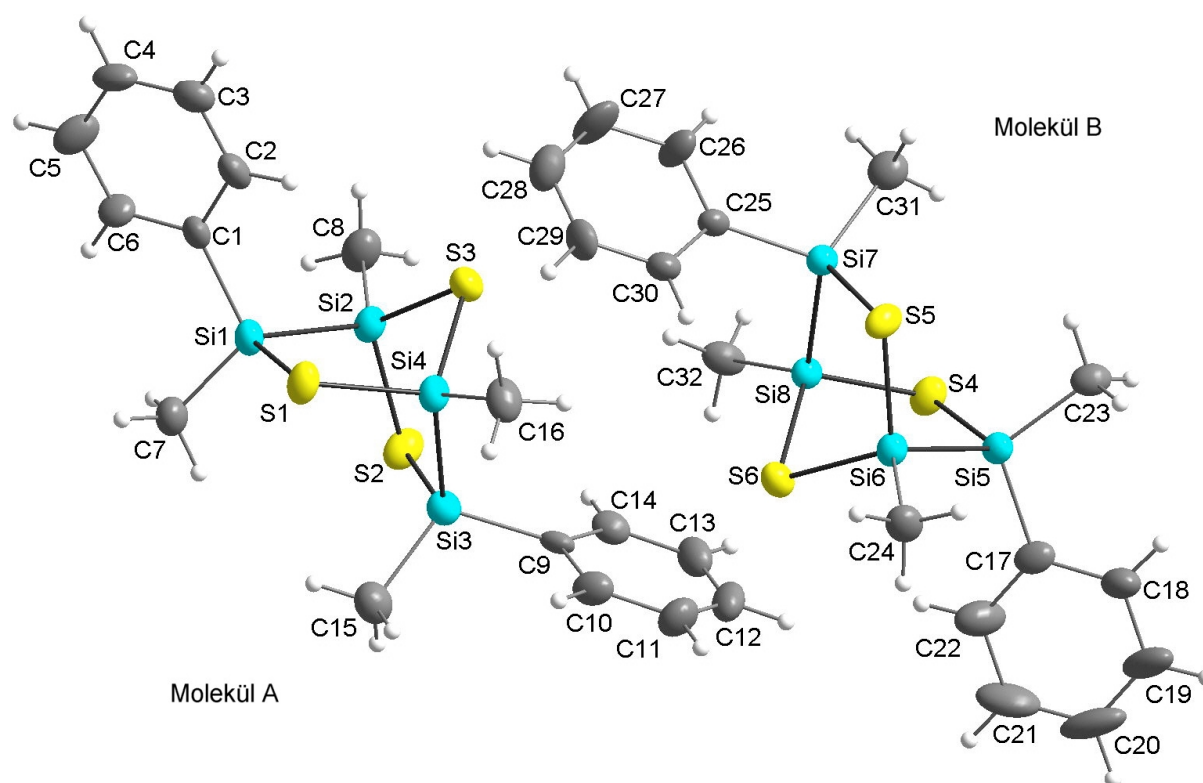


Abb. 11.1.1. Molekülstruktur von (PhMeSi–SiMe)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (**17**) mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

Tabelle 11.1.1. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $(\text{PhMeSi-SiMe})_2\text{S}_3$  (17)

Molekül A		Molekül B		Molekül A		Molekül B	
Atome	Bindungslänge (Å)	Atome	Bindungslänge (Å)	Atome	Bindungswinkel (°)	Atome	Bindungswinkel (°)
Si1-Si2	2.351(3)	Si5-Si6	2.353(3)	Si1-S1-Si4	98.1(1)	Si5-S4-Si8	99.0(1)
Si3-Si4	2.352(3)	Si7-Si8	2.337(3)	Si3-S2-Si2	98.3(1)	Si7-S5-Si6	98.7(1)
Si1-S1	2.164(3)	Si5-S4	2.164(3)	Si2-S3-Si4	88.6(1)	Si6-S6-Si8	88.5(1)
Si3-S2	2.166(3)	Si7-S5	2.162(3)	Si1-Si2-S2	109.2(1)	Si5-Si6-S5	107.1(1)
Si2-S2	2.152(3)	Si6-S5	2.148(3)	Si3-Si4-S1	108.4(1)	Si7-Si8-S4	108.7(1)
Si4-S1	2.141(3)	Si8-S4	2.147(3)	Si2-Si1-S1	103.1(1)	Si6-Si5-S4	102.4(1)
Si2-S3	2.148(3)	Si6-S6	2.155(2)	Si4-Si3-S2	102.8(1)	Si8-Si7-S5	102.9(1)
Si4-S3	2.155(3)	Si8-S6	2.163(3)	Si1-Si2-S3	101.4(1)	Si5-Si6-S6	102.0(1)
Si1-C1	1.867(8)	Si5-C17	1.861(8)	Si3-Si4-S3	102.3(1)	Si7-Si8-S6	101.8(1)
Si3-C9	1.853(7)	Si7-C25	1.868(7)	S1-Si4-S3	109.2(1)	S4-Si8-S6	109.0(1)
Si1-C7	1.841(7)	Si5-C23	1.852(7)	S2-Si2-S3	109.0(1)	S5-Si6-S6	109.9(1)
Si3-C15	1.872(8)	Si7-C31	1.843(8)	C1-Si1-C7	111.6(3)	C17-Si5-C23	109.8(3)
Si2-C8	1.853(8)	Si6-C24	1.870(7)	C9-Si3-C15	110.1(3)	C25-Si7-C31	111.6(3)
Si4-C16	1.863(6)	Si8-C32	1.852(6)				

Der bemerkenswerteste Parameter der Struktur sind die Bindungswinkel an den Schwefelbrücken (S3 und S6), die mit 88.6 bzw. 88.5° ca. 4.6° kleiner sind als der Winkel von 93.1° an der Methylenbrücke in der Stammverbindung Norbornan ( $\text{C}_7\text{H}_{12}$ ) [732]. Aus diesen kleinen Bindungswinkeln an S3 und S6 resultieren auch kurze Si-Si Abstände (Si2-Si4 und Si6-Si8), die mit 3.01 Å nur 28 % länger sind als eine normale Si-Si Einfachbindung [733]. Die Bindungswinkel an den anderen Schwefelatomen (S1, S2, S4 und S5) sind mit 98 – 99° dagegen im normalen Bereich für fünfgliedrige Ringe  $\text{Si}_3\text{S}_2$  in polycyclischen Silthianen.

In den berechneten Geometrien von  $(\text{Me}_2\text{Si-SiMe})_2\text{S}_3$  sowie der drei Isomere von  $(\text{PhMeSi-SiMe})_2\text{S}_3$  betragen die Bindungswinkel an den Schwefelbrücken 89° und an den anderen beiden Schwefelatomen 99 – 100°, was in sehr guter Übereinstimmung mit der Kristallstrukturanalyse ist.

Die NMR-Daten aller dargestellten Norbornane  $(\text{Me}_2\text{Si-SiMe})_2\text{E}_3$  (E = S, Se) und  $(\text{PhMeSi-SiMe})_2\text{S}_3$  (E = S, Se, Te; jeweils drei Isomere) sind in den Tabellen 11.1.2. und 11.1.3. zusammengestellt.

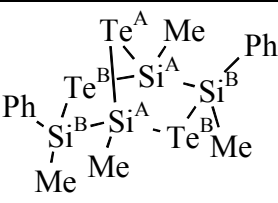
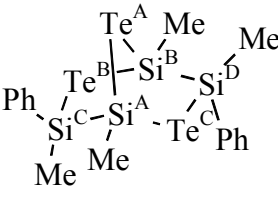
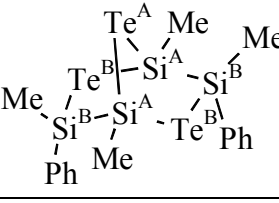


Tabelle 11.1.2. NMR Daten (Hz, ppm) der Norbornane (RMeSi–SiMe)<sub>2</sub>E<sub>3</sub>

(E = S, Se; R = Me, Ph)

Verbindung	$\delta_{\text{Se}}$	$^1J_{\text{SiSe}}$	$\delta_{\text{Si}}$	$\delta_{\text{C}}$ (Me)	$\delta_{\text{H}}$ (Me)
	–	–	A: 21.3 B: 10.5 $^1J_{\text{SiSi}}$ : 100.6	2.4 ( $^1J_{\text{SiC}}$ : 48.6) 0.1 / 0.3	0.91 0.40 / 0.58
	–	–	A: 21.64 B: 0.71 $^1J_{\text{SiSi}}$ : 101.1	–2.07 0.14 <sup>a)</sup>	0.92 0.83 <sup>a)</sup>
	–	–	A: 22.45 B: 19.59 C: 1.16 D: 3.12 $^1J_{\text{Si}^{\text{A}}\text{Si}^{\text{C}}}$ : 102.0 $^1J_{\text{Si}^{\text{B}}\text{Si}^{\text{D}}}$ : 101.6	–2.39 1.71 C/D: 0.40 / 0.46 b)	0.92 1.01 0.82 0.67
	–	–	A: 20.74 B: 3.73	1.77 0.67 <sup>c)</sup>	0.99 0.64
	A: –219.5 B: –319.1	$\text{Si}^{\text{A}}\text{Se}^{\text{A}}$ : 125.4 $\text{Si}^{\text{A}}\text{Se}^{\text{B}}$ : 135.1 $\text{Si}^{\text{B}}\text{Se}^{\text{B}}$ : 103.0	A: 15.11 B: 14.33	1.97 –0.04 / 0.14	1.11 0.48 / 0.70
	A: –185.9 B: –297.1	$\text{Si}^{\text{A}}\text{Se}^{\text{A}}$ : 127.3 $\text{Si}^{\text{A}}\text{Se}^{\text{B}}$ : 133.6 $\text{Si}^{\text{B}}\text{Se}^{\text{B}}$ : 108.8	A: 15.56 B: 3.83 $^1J_{\text{SiSi}}$ : 91.1	–2.18 –0.08 <sup>d)</sup>	1.03 0.97
	A: –199.7 B: –303.4 C: –335.2	$\text{Si}^{\text{A}}\text{Se}^{\text{A}}$ : 127.3 $\text{Si}^{\text{A}}\text{Se}^{\text{C}}$ : 134.1 $\text{Si}^{\text{B}}\text{Se}^{\text{A}}$ : 124.4 $\text{Si}^{\text{B}}\text{Se}^{\text{B}}$ : 138.0 $\text{Si}^{\text{C}}\text{Se}^{\text{B}}$ : 109.8 $\text{Si}^{\text{D}}\text{Se}^{\text{C}}$ : 107.9	A: 16.62 B: 12.65 C: 4.49 D: 7.11 $^1J_{\text{Si}^{\text{B}}\text{Si}^{\text{D}}}$ : 92.3	–2.48 0.67 C/D: 0.06 / 0.09 e)	1.02 1.11 0.97 0.76
	A: –207.9 B: –335.8	$\text{Si}^{\text{A}}\text{Se}^{\text{A}}$ : 124.4 $\text{Si}^{\text{A}}\text{Se}^{\text{B}}$ : 138.0 $\text{Si}^{\text{B}}\text{Se}^{\text{B}}$ : 107.9	A: 13.93 B: 7.65	0.75 0.27 <sup>f)</sup>	1.11 0.74

Tabelle 11.1.3. NMR Daten (Hz, ppm) der Norbornane (PhMeSi–SiMe)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

Verbindung	$\delta_{\text{Te}}$	${}^n\text{J}_{\text{SiTe}}$	$\delta_{\text{Si}}$	$\delta_{\text{C}}$ (Me)	$\delta_{\text{H}}$ (Me)
	A: -593 B: -741	${}^1\text{J}_{\text{Si}^{\text{A}}\text{Te}^{\text{A}}}$ : 337.1 ${}^1\text{J}_{\text{Si}^{\text{A}}\text{Te}^{\text{B}}}$ : 331.9 ${}^2\text{J}_{\text{Si}^{\text{A}}\text{Te}^{\text{B}}}$ : 31.6 ${}^1\text{J}_{\text{Si}^{\text{B}}\text{Te}^{\text{B}}}$ : 302.7 ${}^2\text{J}_{\text{Si}^{\text{B}}\text{Te}^{\text{C}}}$ : 20.4	A: -22.44 B: 3.55	-2.65 -1.22 <sup>g)</sup>	1.09 0.99
	A: -627 B: -749 C: -807	${}^1\text{J}_{\text{Si}^{\text{A}}\text{Te}^{\text{A}}}$ : 335.5 ${}^1\text{J}_{\text{Si}^{\text{A}}\text{Te}^{\text{C}}}$ : 326.3 ${}^2\text{J}_{\text{Si}^{\text{A}}\text{Te}^{\text{B}}}$ : 32.6 ${}^1\text{J}_{\text{Si}^{\text{B}}\text{Te}^{\text{A}}}$ : 326.3 ${}^1\text{J}_{\text{Si}^{\text{B}}\text{Te}^{\text{B}}}$ : 319.4 ${}^2\text{J}_{\text{Si}^{\text{B}}\text{Te}^{\text{C}}}$ : 29.6 ${}^1\text{J}_{\text{Si}^{\text{C}}\text{Te}^{\text{B}}}$ : 299.7 ${}^2\text{J}_{\text{Si}^{\text{C}}\text{Te}^{\text{C}}}$ : 19.4 ${}^1\text{J}_{\text{Si}^{\text{D}}\text{Te}^{\text{C}}}$ : 295.5 ${}^2\text{J}_{\text{Si}^{\text{D}}\text{Te}^{\text{C}}}$ : 17.5	A: -20.70 B: -26.75 C: 4.48 D: 8.69	-2.83 -1.73 -1.31 / -1.33 <sup>h)</sup>	1.07 1.11 1.01 0.80
	A: -654 B: -809	${}^1\text{J}_{\text{Si}^{\text{A}}\text{Te}^{\text{A}}}$ : 318.8 ${}^1\text{J}_{\text{Si}^{\text{A}}\text{Te}^{\text{B}}}$ : 308.1 ${}^1\text{J}_{\text{Si}^{\text{B}}\text{Te}^{\text{B}}}$ : 295.5	A: -24.86 B: 9.21	-1.90 -1.26 <sup>i)</sup>	

a) Ph,  ${}^{13}\text{C}$ : i: 135.60, o: 134.10, m: 128.02, p: 129.75;  ${}^1\text{H}$ : o: 7.61, m: 7.35, p: 7.39

b) Ph,  ${}^{13}\text{C}$ : C i: 134.28, o: 134.06, m: 128.0, p: 129.70;

D i: 135.74, o: 134.49, m: 128.0, p: 129.96

c) Ph,  ${}^{13}\text{C}$ : i: 133.81, o: 134.64, m: 128.0, p: 129.83

d) Ph,  ${}^{13}\text{C}$ : i: 135.15, o: 134.17, m: 127.92, p: 129.59

e) Ph,  ${}^{13}\text{C}$ : C i: 135.18, o: 134.2, m: 127.9, p: 129.60;

D i: 133.64, o: 134.68, m: 127.9, p: 129.87

f) Ph,  ${}^{13}\text{C}$ : i: 133.57, o: 135.03, m: 127.9, p: 129.83

g) Ph,  ${}^{13}\text{C}$ : i: 134.66, o: 134.54, m: 127.89, p: 129.39

h) Ph,  ${}^{13}\text{C}$ : C o: 134.60, m: 127.9, p: 129.40;

D o: 135.25, m: 127.9, p: 129.80

i) Ph,  ${}^{13}\text{C}$ : o: 135.22, m: 127.9, p: 129.79

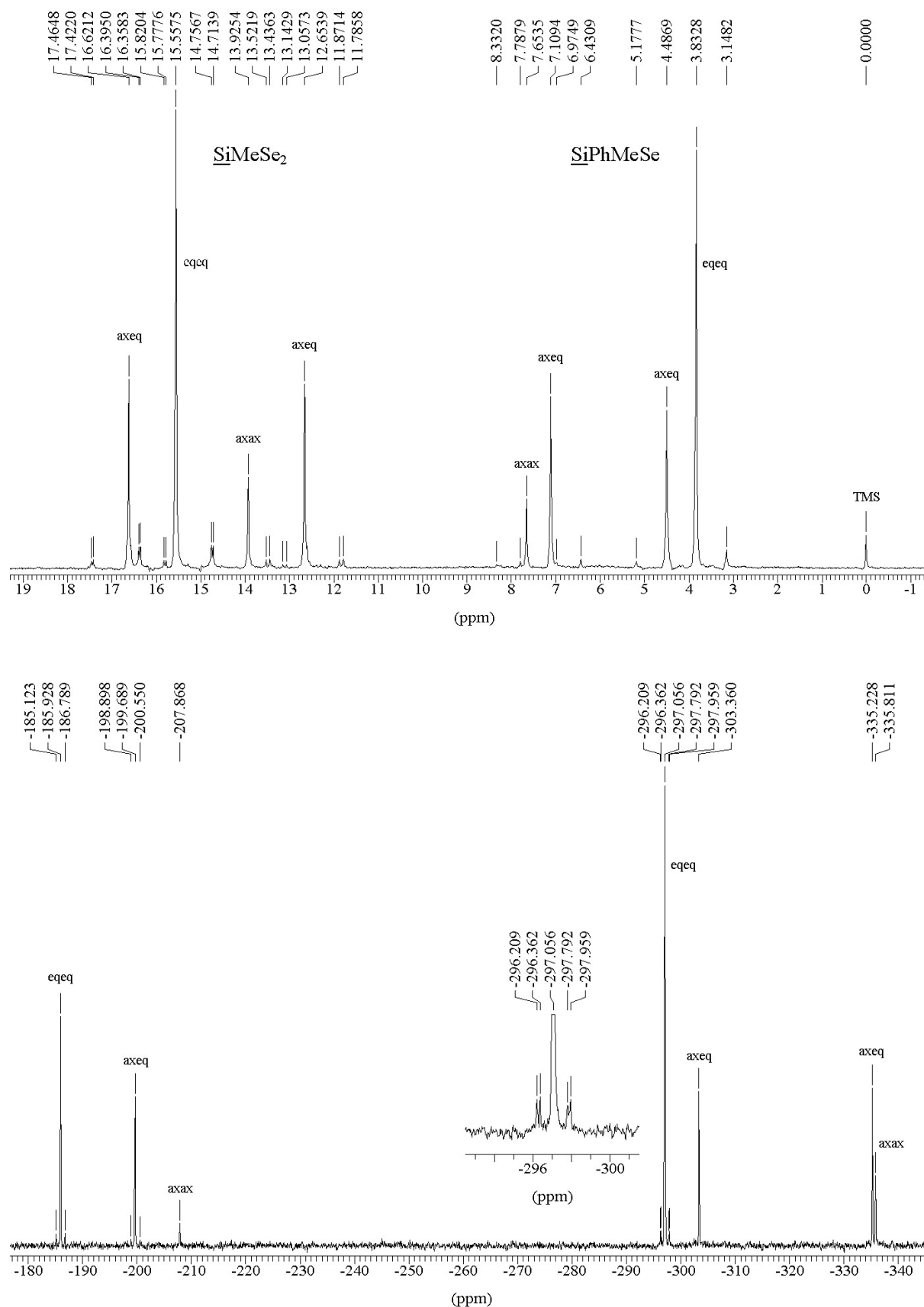
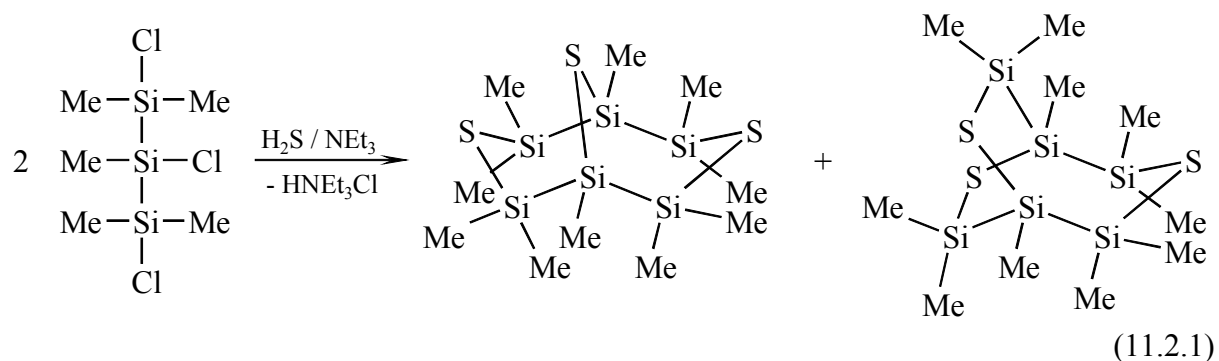


Abb. 11.1.2.  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektrum (oben) und  $^{77}\text{Se}$  NMR Spektrum (unten) der drei Isomere von  $(\text{PhMeSi}-\text{SiMe})_2\text{Se}_3$  (eqeq: beide Phenylsubstituenten in equatorialen Positionen, axeq: Phenylsubst. axial und equatorial, axax: beide Phenylsubstituenten in axialen Positionen). Beschriftet sind auch alle Satelliten, die durch Kopplungen  $^1J_{\text{SiSe}}$  hervorgerufen werden.

Beim Vergleich der  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebungen der Norbornane  $(\text{Me}_2\text{Si}-\text{SiMe})_2\text{E}_3$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) mit denen der acyclischen chalcogenobutylsubstituierten Disilane  $\text{BuESiMe}_2-\text{SiMe}(\text{EBu})_2$  ( $\text{E} = \text{S}$ : Tab. 7.3.1.,  $\text{E} = \text{Se}$ : Tab. 7.3.2.) ergeben sich für die Norbornane bei gleicher erster Koordinationssphäre der Siliciumatome Tieffeldverschiebungen von 11 ppm ( $\text{E} = \text{S}$ ) bzw. 14 und 20 ppm ( $\text{E} = \text{Se}$ ). Dies entspricht den bereits oben gemachten Feststellungen für monocyclische Systeme, dass in fünfgliedrigen Cyclen die  $^{29}\text{Si}$  NMR Signale zu tieferem Feld verschoben werden und dieser Effekt für Disilaneinheiten von  $\text{E} = \text{S}$  über  $\text{Se}$  zu  $\text{Te}$  ansteigt (siehe auch Abb. 10.3.1.). Andererseits bleiben die Beträge der Kopplungskonstanten  $^1\text{J}_{\text{SiSi}}$  für gleiches  $\text{E}$  fast unverändert. Für  $\text{E} = \text{Se}$  konnten alle auftretenden Kopplungskonstanten  $^1\text{J}_{\text{SiSe}}$  und für  $\text{E} = \text{Te}$  darüber hinaus noch eine Reihe von Kopplungskonstanten  $^2\text{J}_{\text{SiTe}}$  aus den Spektren ermittelt werden, siehe auch Abb. 11.1.2. Die ungewöhnliche Bindungssituation der Chalcogenatome in Brückenposition äußert sich auch in  $^{77}\text{Se}$  bzw.  $^{125}\text{Te}$  NMR chemischen Verschiebungen, die relativ weit zu tieferem Feld verschoben sind.

### 11.2. Bicyclo[3.3.1]nonane und Bicyclo[3.2.2]nonane $(\text{Me}_5\text{Si}_3)_2\text{E}_3$ [734]

Werden die drei Chlorfunktionen von  $\text{Cl}_2\text{MeSi}-\text{SiMe}_2\text{Cl}$  (siehe Gl. 11.1.1) auf drei Siliciumatome verteilt – das entspricht dem Trisilan  $\text{ClMe}_2\text{Si}-\text{SiClMe}-\text{SiMe}_2\text{Cl}$  (dargestellt aus  $\text{Si}_3\text{Me}_8$  bzw. 2-Ph $\text{Si}_3\text{Me}_7$  entsprechend Gl. 5.2.1.9) – so kann man ebenfalls durch Reaktion mit  $\text{H}_2\text{S} / \text{NEt}_3$  bzw.  $\text{Li}_2\text{E}$  die Bildung von bicyclischen Produkten mit zwei Oligosilaneinheiten erwarten. Allerdings sind in diesem Falle zwei isomere Produkte, zum einen mit einem Bicyclo[3.3.1]nonangerüst, zum anderen mit einem Bicyclo[3.2.2.]nonangerüst, denkbar:



Die GC/MS- sowie die NMR-Spektren zeigen, dass beide Isomere gebildet werden, wobei das Produkt mit Bicyclo[3.3.1]nonanstruktur mit etwa 65 % Anteil dominiert. Die Zuordnung der NMR-Signale zu den beiden Isomeren ist leicht möglich, da aufgrund der unterschiedlichen Symmetrien im Isomer mit Bicyclo[3.3.1]nonanstruktur alle vier  $\text{SiMe}_2$  Einheiten äquivalent sind und nur ein  $^{29}\text{Si}$  NMR Signal liefern, während es im Isomer mit Bicyclo[3.2.2.]nonanstruktur



In Übereinstimmung mit den auftretenden Ringgrößen (Sechsringe bzw. größere Ringe) resultieren im Vergleich mit den  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebungen der acyclischen chalcogenobutylsubstituierten Trisilane  $\text{BuESiMe}_2\text{-SiMe(EBu)-SiMe}_2\text{EBu}$  ( $\text{E} = \text{S}$ : Tab. 7.3.5.,  $\text{E} = \text{Se}$ : Tab. 7.3.9.) sowohl für die zentralen SiMe als auch für die terminalen  $\text{SiMe}_2$  Einheiten Hochfeldverschiebungen um mehrere ppm. Lediglich für das Isomer mit Bicyclo-[3.2.2]nonanstruktur ergeben sich für  $\text{Si}^{\text{A}}$  und  $\text{Si}^{\text{C}}$  Tieffeldverschiebungen, allerdings nur um 3.5 bzw. 2.5 ppm.

Von der Selenverbindung gelang auch eine Kristallstrukturanalyse, deren Ergebnis in Abbildung 11.2.1. dargestellt ist, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 11.2.2. wiedergegeben.

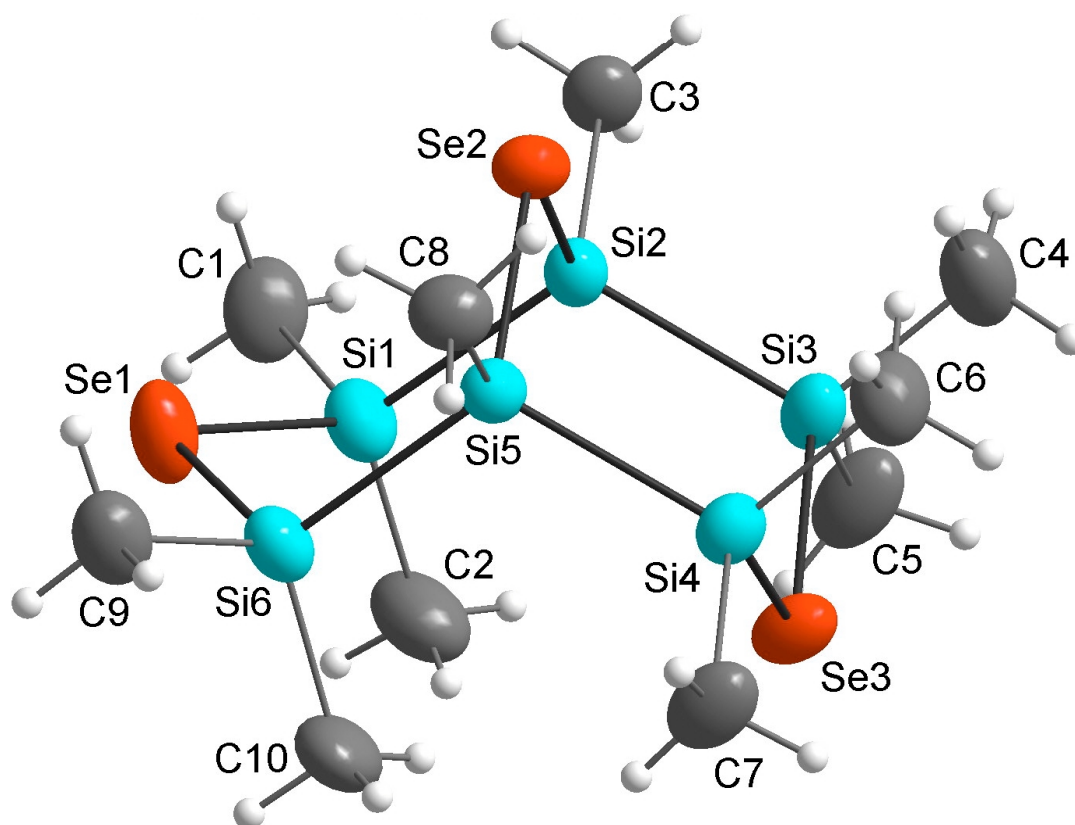


Abb. 11.2.1. Molekülstruktur von  $(\text{Me}_5\text{Si}_3)_2\text{Se}_3$  (**18**)

Bemerkenswert ist, dass einer der beiden Sechsringe eine Sesselkonformation einnimmt, während der andere in einer Bootkonformation vorliegt, was sich auch in der Abfolge der Torsionswinkel widerspiegelt (vgl. Tab. 11.2.3.; Sessel:  $+\varphi, -\varphi, +\varphi, -\varphi, +\varphi, -\varphi$ ; Boot:  $+\varphi, -\varphi, 0, +\varphi, -\varphi, 0$ ). Alle Bindungslängen sind im üblichen Bereich für entsprechende Einfachbindungen. Während die Bindungswinkel an den Selenatomen 1 und 3 fast gleich sind, ist der Si–Se–Si Winkel an Se2 um fast  $3^\circ$  kleiner, obwohl auch dieser nur Bestandteil von Sechs-

ringen ist. Dies entspricht aber dem allgemeinen Trend zu kleineren Bindungswinkeln beim Übergang von einfachen Ringen zu polycyclischen Systemen.

Tabelle 11.2.1. Bindungslängen und -winkel in  $(Me_5Si_3)_2Se_3$  (**18**)

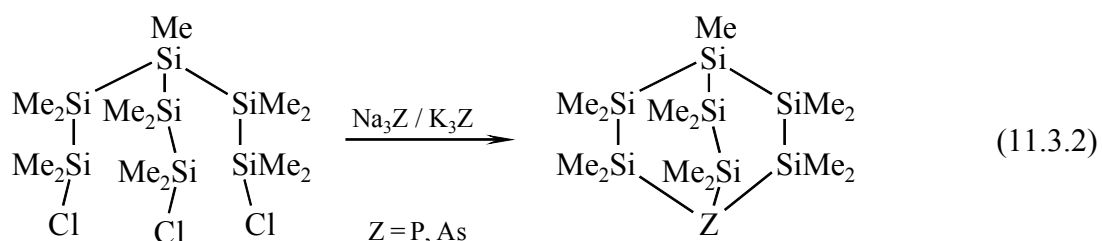
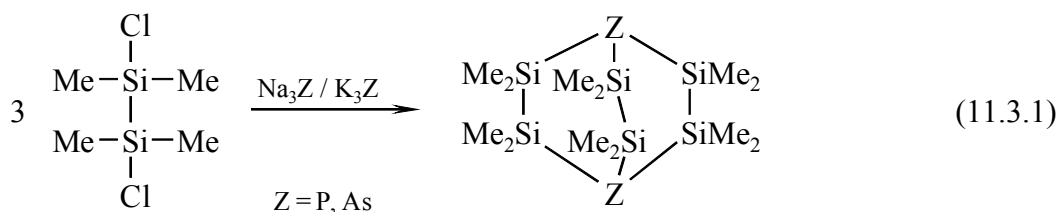
Atome	Bindungslänge in Å	Atome	Bindungswinkel in °
Si1–Si2	2.355(2)	Si1–Si2–Si3	114.03(9)
Si2–Si3	2.336(2)	Si4–Si5–Si6	113.95(8)
Si4–Si5	2.335(2)	Si1–Se1–Si6	104.44(7)
Si5–Si6	2.363(2)	Si2–Se2–Si5	101.76(6)
Si1–Se1	2.276(2)	Si3–Se3–Si4	104.77(6)
Si2–Se2	2.299(2)	Se1–Si1–Si2	111.32(8)
Si3–Se3	2.292(2)	Se2–Si2–Si1	112.56(7)
Si4–Se3	2.295(2)	Se2–Si2–Si3	109.22(7)
Si5–Se2	2.299(1)	Se3–Si3–Si2	110.43(7)
Si6–Se1	2.293(2)	Se3–Si4–Si5	110.49(7)
Si1–C1	1.894(7)	Se2–Si5–Si4	108.32(7)
Si1–C2	1.842(8)	Se2–Si5–Si6	112.42(7)
Si2–C3	1.878(6)	Se1–Si6–Si5	111.08(7)
Si3–C4	1.868(7)		
Si3–C5	1.866(7)		
Si4–C6	1.867(7)		
Si4–C7	1.863(6)		
Si5–C8	1.883(6)		
Si6–C9	1.887(7)		
Si6–C10	1.861(7)		

Tabelle 11.2.2. Torsionswinkel in den beiden Sechsringen von  $(Me_5Si_3)_2Se_3$  (**18**)

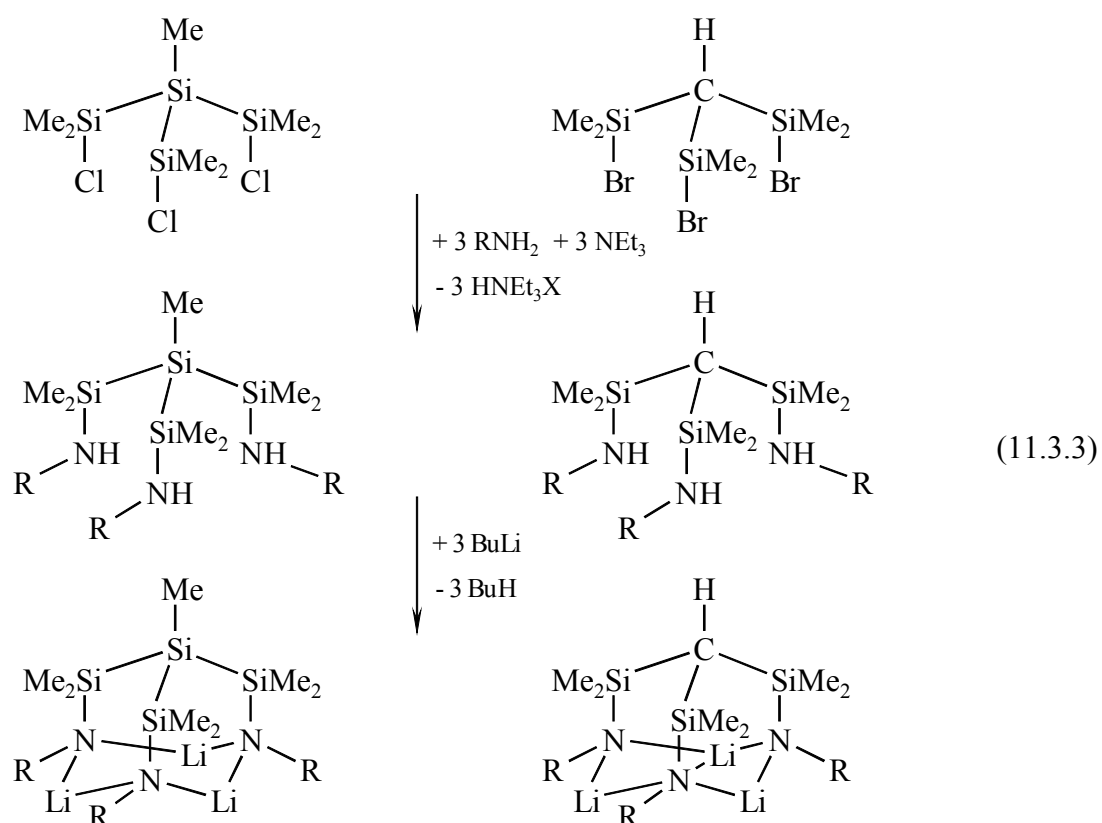
Atome	Torsionswinkel in °	Atome	Torsionswinkel in °
Si2–Si1–Se1–Si6	–58.41	Si2–Si3–Se3–Si4	–58.89
Si1–Se1–Si6–Si5	59.34	Si3–Se3–Si4–Si5	59.88
Se1–Si6–Si5–Se2	0.83	Se3–Si4–Si5–Se2	–67.85
Si6–Si5–Se2–Si2	–59.85	Si4–Si5–Se2–Si2	66.97
Si5–Se2–Si2–Si1	61.07	Si5–Se2–Si2–Si3	–66.64
Se2–Si2–Si1–Se1	–2.50	Se2–Si2–Si3–Se3	66.44

11.3. Bicyclo[2.2.2]octane  $Z(\text{SiMe}_2\text{-E})_3\text{MR}$  ( $Z = \text{SiMe}, \text{CH}; M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn};$   
 $R = \text{Me}, \text{Ph}, \text{Vi}$ ) [735,736]

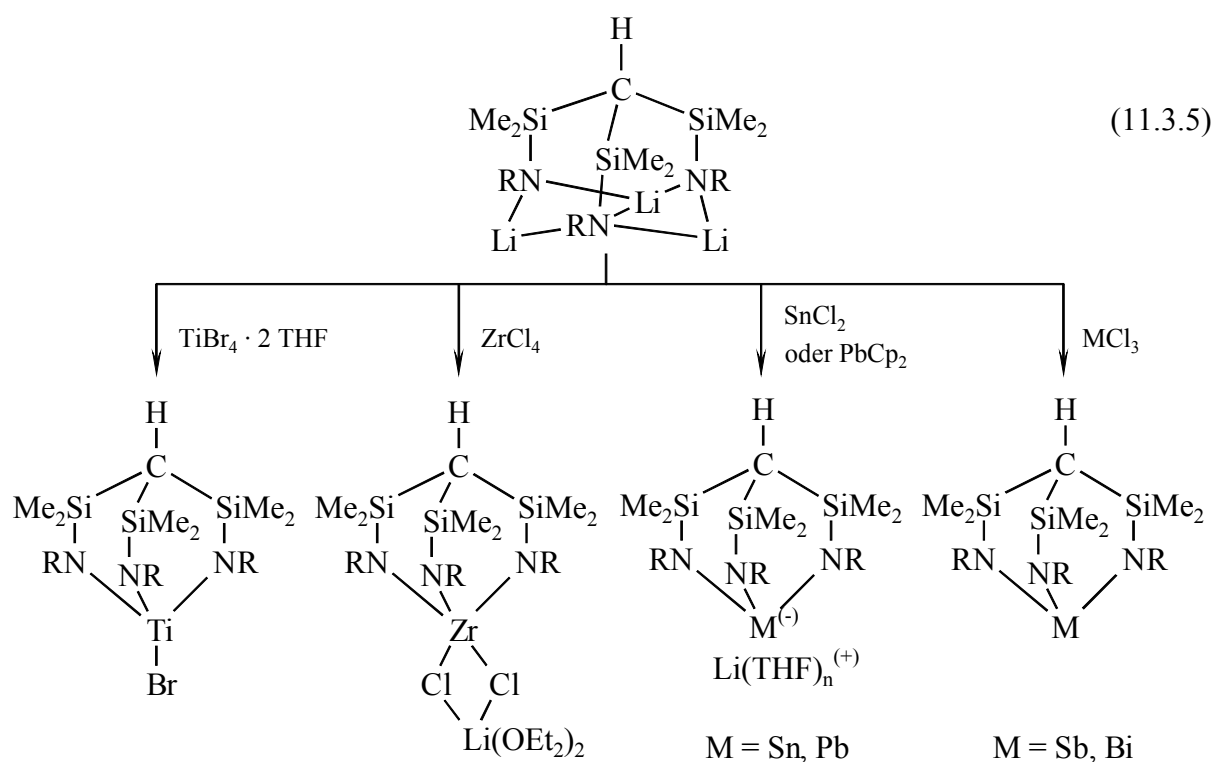
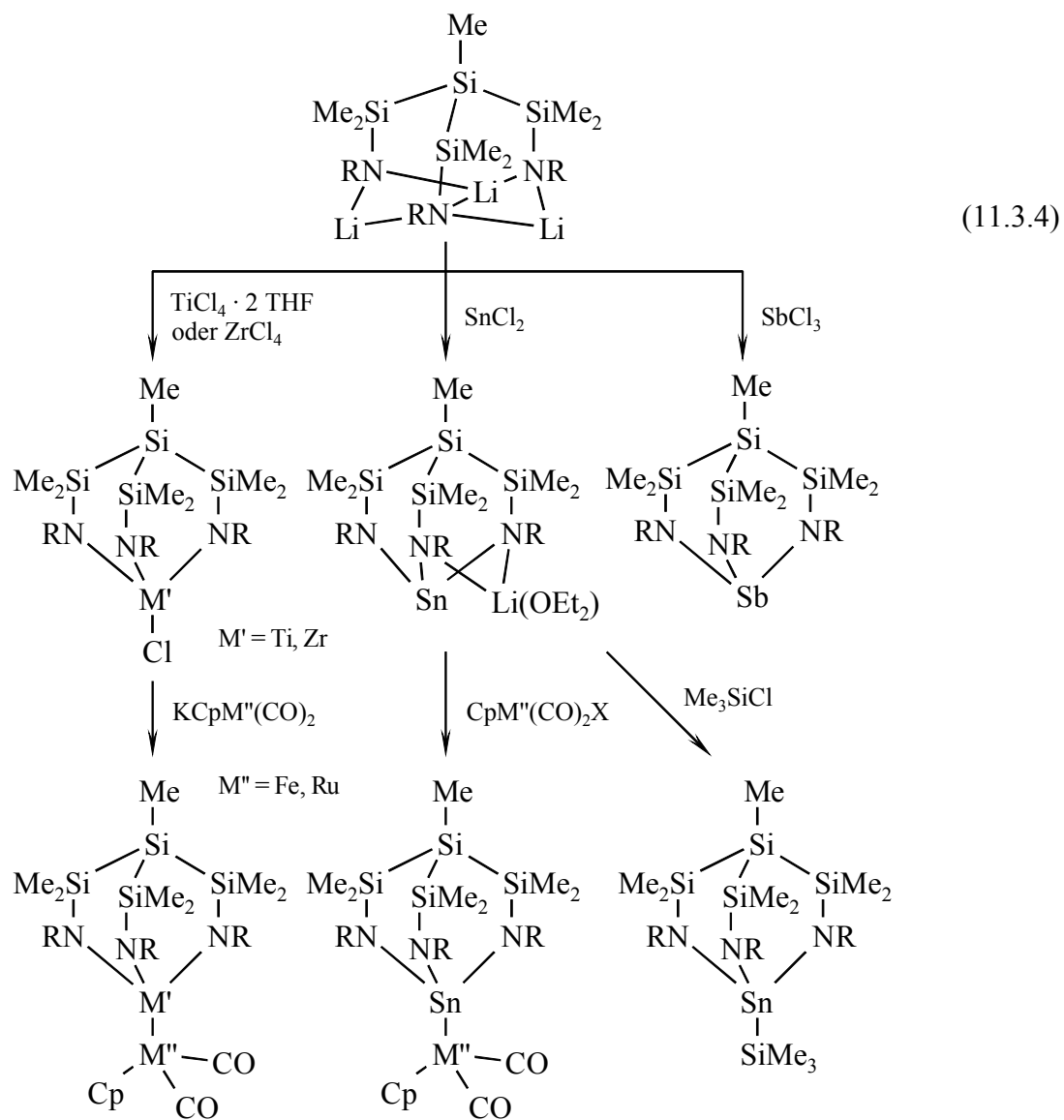
Bicyclo[2.2.2]octane sind aufgrund ihrer Symmetrie ein interessantes bicyclisches System. Heterobicyclo[2.2.2]octane mit Oligosilaneinheiten und Phosphor bzw. Arsen in Brückenkopffositionen sind bereits von HASSLER [737,738] und DRIESS [739] beschrieben worden:



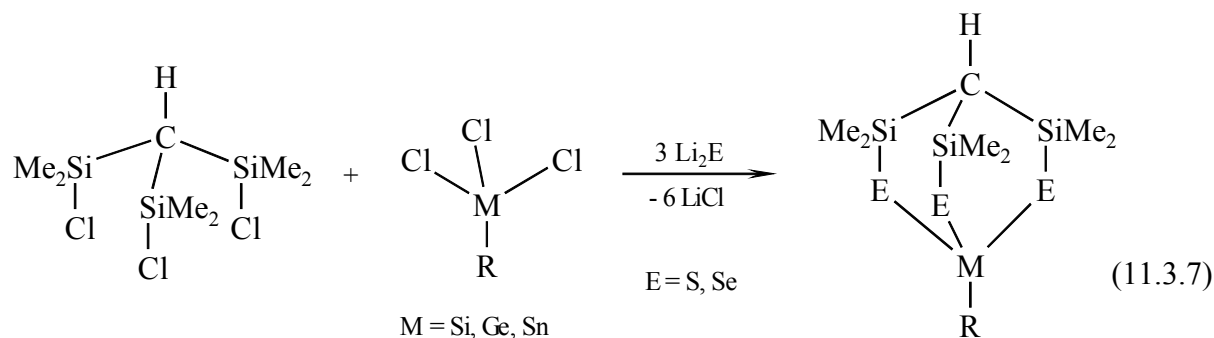
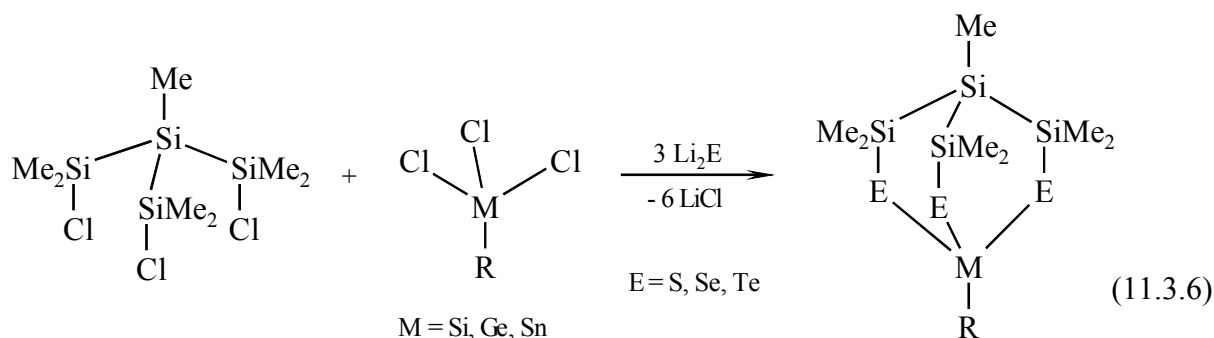
GADE et al. konnten ausgehend vom Isotetrasilan  $\text{MeSi}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$  bzw. Trisilylmethan  $\text{HC}(\text{SiMe}_2\text{Br})_3$  Aminosilane darstellen [740-746], deren Lithiierung und anschließende Reaktion mit Halogeniden von Elementen der 4. und 13. – 15. Gruppe schließlich Heterobicyclo[2.2.2]octane mit einer Isotetrasilan- bzw. Trisilylmethaneinheit lieferte [747-761], z. B.:



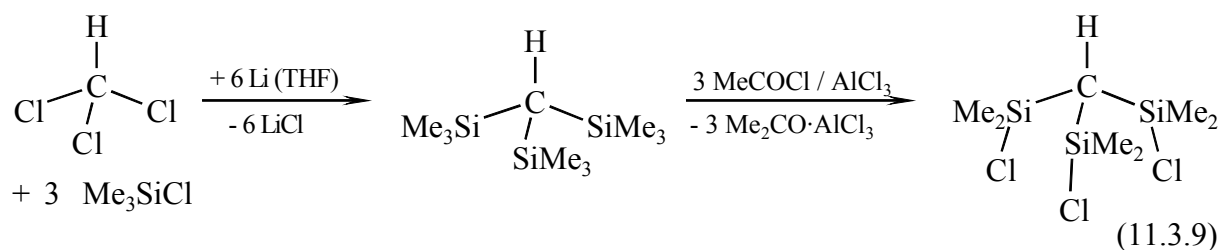
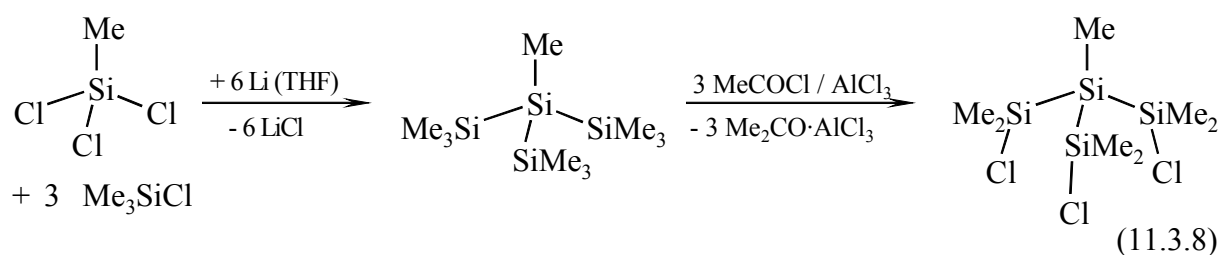




Im Gegensatz zu diesem schrittweisen Aufbau der Bicyclo[2.2.2]octangerüste zeigte sich, dass die verwandten chalcogenhaltigen Bicyclo[2.2.2]octane  $Z(\text{SiMe}_2\text{-E})_3\text{MR}$  ( $Z = \text{MeSi}$ ,  $\text{HC}$ ;  $\text{E} = \text{S}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Te}$ ;  $\text{MR} = \text{SiMe}$ ,  $\text{SiPh}$ ,  $\text{SiVi}$ ,  $\text{GeMe}$ ,  $\text{GePh}$ ,  $\text{SnMe}$ ,  $\text{SnPh}$ ) in hoher Selektivität in einem Schritt durch Reaktion von äquimolaren Gemischen aus  $Z(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$  und  $\text{Cl}_3\text{MR}$  mit drei Äquivalenten Lithiumchalcogenid zugänglich sind:



Die dazu erforderlichen Verbindungen  $Z(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$  ( $Z = \text{MeSi}$ ,  $\text{CH}$ ) wurden nach Methoden, wie in Abschnitt 5. beschrieben, dargestellt:



*Dabei ist es wichtig festzustellen, dass im Falle von  $Z = \text{CH}$  bei der Chlorierung mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid offensichtlich selektiv nur Si-C Bindungen innerhalb der  $\text{SiMe}_3$  Einheiten gespalten werden.*

Lediglich im Falle der Tellurverbindungen entstanden für  $Z = \text{SiMe}$  neben den gewünschten Bicyclen auch größere Mengen (bis 50 %) nicht weiter indentifizierter Nebenprodukte. Trotz allem ist aber die Bildung der tellurhaltigen Bicyclo[2.2.2]octane bemerkenswert, da sie die ersten Verbindungen mit der Baueinheit  $\text{RM}(\text{Te}-)_3$  ( $M: \text{Si, Ge, Sn}$ ) darstellen.

Für  $Z = \text{CH}$  konnten keine tellurhaltigen Bicyclo[2.2.2]octane synthetisiert werden.

Die NMR Daten aller synthetisierten Bicyclo[2.2.2]octane sind in den Tabellen 11.3.1. – 11.3.3. zusammengestellt.

Table 11.3.1.  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{77}\text{Se}$  und  $^{125}\text{Te}$  NMR Daten (Hz, ppm) der Bicyclo[2.2.2]octane



E	M	R	$\delta_E$	$\delta_M$	$^1J_{ME}$	$\delta_{\text{Si}^A}$	$\delta_{\text{Si}^B}$	$^1J_{\text{SiSi}}$	$^1J_{\text{SiBE}}$	$^3J_{\text{MSi}^A}$
S	Si	Me	–	Si: 11.44	–	–89.60	–0.80	65.8	–	17.3
S	Si	Ph	–	Si: 2.92	–	–88.35	–0.50	65.8	–	14.9
S	Ge	Me	–	–	–	–92.83	0.86	66.1	–	–
S	Ge	Ph	–	–	–	–91.17	1.11	65.6	–	–
S	Sn	Me	–	Sn: 66.3	–	–86.85	3.26 <sup>a)</sup>	65.8	–	133.6
S	Sn	Ph	–	Sn: 3.4	–	–85.57	3.54 <sup>b)</sup>	65.8	–	129.5
Se	Si	Me	Se: –101	Si: –20.00	155.0	–94.43	–5.47	65.6	99.5	17.2
Se	Si	Ph	Se: –107	Si: –24.83	157.3	–93.04	–5.30	65.1	99.7	16.3
Se	Ge	Me	Se: –29	–	–	–98.49	–4.62	65.7	103.1	–
Se	Ge	Ph	Se: –41	–	–	–96.63	–4.60	65.1	103.0	–
Se	Sn	Me	Se: –188	Sn: –150.9	1362	–91.38	–3.59 <sup>c)</sup>	65.1	104.4	142.4
Se	Sn	Ph	Se: –198	Sn: –200.0	1387	–89.78	–3.59 <sup>d)</sup>	65.1	103.8	138.3
Te	Si	Me	Te: –287	Si: –146.5	378.4	–108.05	–27.01 <sup>e)</sup>	63.1	262.4	
Te	Si	Ph	Te: –305			–105.66	–26.85			
Te	Ge	Ph	Te: –119	–	–	–111.31	–27.40			–
Te	Sn	Ph	Te: –501	Sn: –725.0		–103.14	–28.86 <sup>f)</sup>	62.4	267.8	132.2

a)  $^2J_{\text{SiSn}}$ : 24.4

b)  $^2J_{\text{SiSn}}$ : 23.7

c)  $^2J_{\text{SiSn}}$ : 27.8

d)  $^2J_{\text{SiSn}}$ : 27.1

e)  $^2J_{\text{SiTe}}$ : 10.9

f)  $^2J_{\text{SiSn}}$ : 26.2 und  $^2J_{\text{SiTe}}$ : 13.0

Table 11.3.2.  $^{13}\text{C}$  und  $^1\text{H}$  NMR Daten (Hz, ppm) der Bicyclo[2.2.2]octane $\text{MeSi}^A(\text{Si}^B\text{Me}_2\text{-E})_3\text{MR}$  ( $M = \text{Si, Ge, Sn}$ ;  $R = \text{Me, Ph}$ ;  $E = \text{S, Se, Te}$ )

E	M	R	$\delta_{\text{C}}$						$\delta_{\text{H}}$		
			$\text{Si}^A\text{Me}$	$^1J_{\text{Si}^A\text{C}}$	$\text{Si}^B\text{Me}_2$	$^1J_{\text{Si}^B\text{C}}$	R	$^1J_{\text{MC}}$	$\text{Si}^A\text{Me}$	$\text{Si}^B\text{Me}_2$	R
S	Si	Me	-15.33	35.3	3.39	46.8	10.57	66.0	0.31	0.59	0.83
S	Si	Ph	-15.20		3.43		i: 137.52 o: 128.86 m: 128.06 p: 133.40		0.32	0.62	o: 7.86 m+p: 7.40
S	Ge	Me	-15.51	35.9	3.88	46.3	13.28	–	0.29	0.59	1.14
S	Ge	Ph	-15.24		3.98	47.1	o: 131.91 m: 128.38 p: 130.0	–	0.32	0.64	o: 7.79 m+p: 7.39
S	Sn	Me	-13.84 $^4J_{\text{SnC}}: 21$	33.2	4.90	46.1	4.52	576	0.25	0.60	0.99
S	Sn	Ph	-13.54 $^4J_{\text{SnC}}: 19$	32.7	3.43 $^3J_{\text{SnC}}: 8$	46.1	i: 139.90 o: 134.51 m: 128.92 p: 130.51	730 a)	0.28	0.64	o: 7.60 m+p: 7.39
Se	Si	Me	-16.66		2.75	45.1	12.03	57.0	0.37	0.68	1.15
Se	Si	Ph	-16.51	33.2	2.78	45.1	i: 137.53 o: 128.88 m: 128.09 p: 133.19		0.34	0.70	o: 7.86 m+p: 7.3
Se	Ge	Me	-16.98		3.17	44.1	14.49	–	0.36	0.69	1.43
Se	Ge	Ph	-16.64	32.6	3.25	44.7	i: 139.18 o: 131.52 m: 128.19 p: 130.20	–	0.39	0.72	o: 7.78 m+p: 7.37
Se	Sn	Me	-14.93 $^4J_{\text{SnC}}: 25$		4.11	44.1	4.87		0.32	0.69	1.17
Se	Sn	Ph	-14.54 $^4J_{\text{SnC}}: 24$	31.9	4.18 $^3J_{\text{SnC}}: 8$	44.1	i: 139.22 o: 134.45 m: 128.70 p: 130.24	b)	0.49	0.86	o: 7.57 m+p: 7.36
Te	Si	Me	-21.31		1.36		13.82		0.47	0.79	
Te	Si	Ph	-21.13		1.40						o: 7.7 m+p: 7.3
Te	Ge	Ph						–			
Te	Sn	Ph	-18.47		2.74		o: 134.75 m: 128.36 p: 129.79		0.49	0.86	o: 7.57 m+p: 7.36

a)  $^2J_{\text{SnC}}: 58.3$ ,  $^3J_{\text{SnC}}: 81.5$ ,  $^4J_{\text{SnC}}: 16.8$ b)  $^2J_{\text{SnC}}: 58.3$ ,  $^3J_{\text{SnC}}: 74.3$ ,  $^4J_{\text{SnC}}: 16.0$

Table 11.3.3.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  und  $^{77}\text{Se}$  NMR Daten (Hz, ppm) der Bicyclo[2.2.2]octane

M	R	E	$\delta_{\text{Se}}$	$\delta_{\text{M}}$		$\delta_{\text{Si}}$		$\delta_{\text{C}}$			$\delta_{\text{H}}$			
				(Si/Sn)	$^1\text{J}_{\text{MSe}}$	SiMe <sub>2</sub>	$^1\text{J}_{\text{SiSe}}$	R	SiMe <sub>2</sub>	$^1\text{J}_{\text{SiC}}$	CH	R	SiMe <sub>2</sub>	CH
Si	Me	S	–	19.37	–	12.70	–	8.71	6.93	57.0	1.32	0.91	0.56	0.06
Si	Me	Se	–180	–5.72	149.5	11.76	98.7	9.93 $^1\text{J}_{\text{SiC}}$ : 57.0	7.23	55.2	1.96	1.23	0.66	–0.05
Si	Ph	S	–	11.28	–	12.98	–	i: 135.88 o: 133.41 m: 128.00 p: 130.80	7.04	56.4	5.83	a)	0.60	0.14
Si	Ph	Se	–187	–10.80	–	11.91	99.1		7.29	53.5			0.69	
Si	Vi	S	–	7.89	–	12.82	–	CH: 135.32 CH <sub>2</sub> : 135.46	7.00	56.0	5.86	b)	0.57	0.13
Si	Vi	Se	–193	–15.25	149.7	11.79	98.8	CH: 135.23 CH <sub>2</sub> : 135.29	7.27	53.8	2.52	c)	0.67	0.02
Ge	Me	S	–	–	–	13.89	–	11.37	7.52	55.9	1.45	1.24	0.56	0.05
Ge	Me	Se	–130	–	–	12.44	103.5	12.28	7.72	53.5	2.61	1.51	0.66	–0.06
Sn	Me	S	–	105	–	15.09	–	9.32	8.45	55.2	3.57	1.14	0.57	0.10
Sn	Me	Se	–283	–68	1320	12.75	106.4	7.73	8.71		1.87	1.29	0.67	

a) Phenyl, o: 7.83, m+p: 7.39

b) Vinyl, CH: 6.32 ( $^1\text{J}_{\text{CH}}$ : 145.4), CH<sub>2</sub>: ( $^1\text{J}_{\text{CH}}$ : 146.6) 6.10 ( $^3\text{J}_{\text{HH}}$ : 19,  $^2\text{J}_{\text{HH}}$ : 2) / 6.15 ( $^3\text{J}_{\text{HH}}$ : 15)

c) Vinyl, CH: 6.44, CH<sub>2</sub>: 6.07 ( $^3\text{J}_{\text{HH}}$ : 19,  $^2\text{J}_{\text{HH}}$ : 2) / 6.08 ( $^3\text{J}_{\text{HH}}$ : 12)

Ein Vergleich der  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebungen der Isotetrasilaneinheit in  $\text{MeSi}^{\text{A}}(\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_2\text{E})_3\text{MR}$  mit den acyclischen Verbindungen  $\text{MeSi}^{\text{A}}(\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_2\text{SBu})_3$  ( $\delta_{\text{A}}$ : –79.4,  $\delta_{\text{B}}$ : 4.8 ppm, siehe Tab. 7.3.6.) und  $\text{MeSi}^{\text{A}}(\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_2\text{SeBu})_3$  ( $\delta_{\text{A}}$ : –77.3,  $\delta_{\text{B}}$ : –1.1 ppm, siehe Tab. 7.3.9.) zeigt deutliche Hochfeldverschiebungen für  $\text{Si}^{\text{A}}$  (ca. 6 – 21 ppm) und in geringerem Maße auch für  $\text{Si}^{\text{B}}$  (ca. 1 – 6 ppm). In den Bicyclo[2.2.2]octanen mit einer Trisilylmethaneinheit ( $\text{HC}(\text{SiMe}_2\text{E})_3\text{MR}$ ) tritt in Analogie dazu das  $^{13}\text{C}$  NMR Signal bei verhältnismäßig hohem Feld auf (zum Vergleich  $\text{HC}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$   $\delta_{\text{C}}(\text{HC})$ : 15.7 ppm und  $\text{HC}(\text{SiMe}_3)_3$   $\delta_{\text{C}}(\text{HC})$ : 3.9 ppm, siehe Tab. 7.3.5.). Dagegen finden sich nur geringe Hochfeldverschiebungen der  $^{29}\text{Si}$  NMR Signale der  $\text{SiMe}_2$  Gruppen in  $\text{HC}(\text{SiMe}_2\text{E})_3\text{MR}$  im Vergleich zu  $\text{HC}(\text{SiMe}_2\text{SBu})_3$  ( $\delta_{\text{Si}}$ : 14.0 ppm, siehe Tabelle 7.3.5.). Diese Beobachtungen bestätigen den allgemeinen Trend, dass in sechsgliedrigen Ringen (im Vergleich zu acyclischen Verbindungen) Hochfeldverschiebungen beobachtet werden und speziell ähneln die Feststellungen hier jenen über die

monocyclischen Verbindungen  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SiMe}_2\text{E})_2\text{MR}_2$  bzw.  $\text{H}_2\text{C}(\text{SiMe}_2\text{E})_2\text{MR}_2$  in Kapitel 10.5. Die Hochfeldverschiebungen für die Brückenkopfatome ( $\text{Si}^{\text{A}}$  bzw.  $\text{HC}$  und M) fallen hier aber deutlicher aus, da diese Atome an mehreren Sechsringen beteiligt sind.

Die Abhängigkeiten der  $^{29}\text{Si}$  bzw.  $^{119}\text{Sn}$  NMR chemischen Verschiebungen der  $\text{MeM}(\text{E}-)_3$  Einheit in Abhängigkeit vom Ringsystem ist in Abb. 11.3.1. dargestellt.

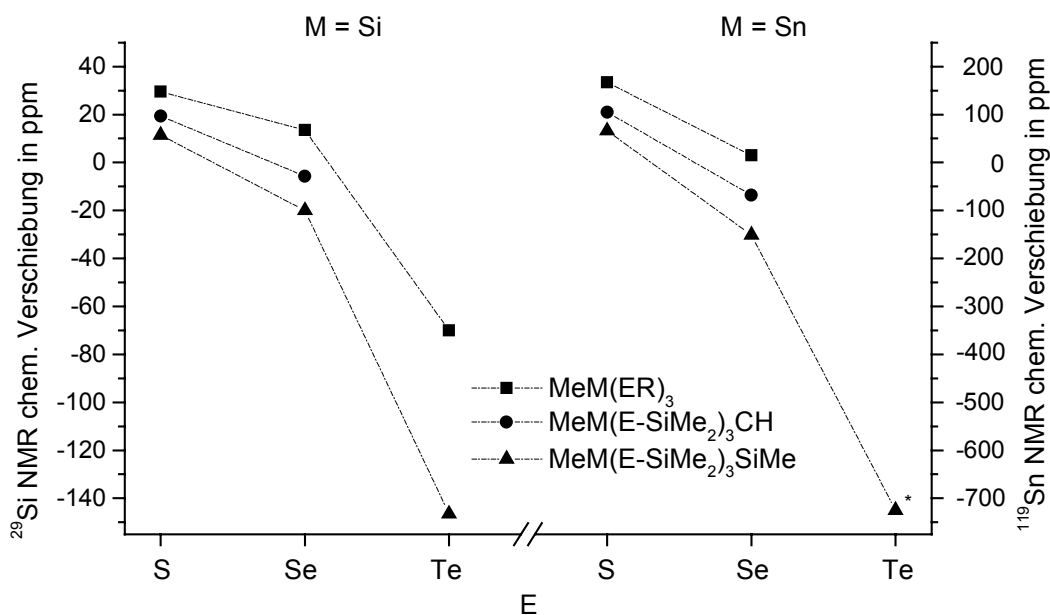


Abb. 11.3.1. Abhängigkeit der  $^{29}\text{Si}$  bzw.  $^{119}\text{Sn}$  NMR chemischen Verschiebungen der  $\text{MeM}(\text{E}-)_3$  Einheiten in Abhängigkeit vom Chalcogen E sowie von der Art des Ringsystems ( $R = \text{Bu}$  für  $M = \text{Si}$  und  $R = \text{Me}$  für  $M = \text{Sn}$ ; \*:  $\delta_{\text{Sn}}$  von  $\text{PhSn}(\text{Te}-\text{SiMe}_2)_3\text{SiMe}$ )

Man erkennt, dass in den Bicyclo[2.2.2]octanen mit einer Isotetrasilaneinheit deutlich größere Hochfeldverschiebungen auftreten (in Bezug zu  $\text{MeM}(\text{ER})_3$ ) und dass diese Hochfeldverschiebungen für  $E = \text{Se}$  und vor allem  $E = \text{Te}$  gegenüber  $E = \text{S}$  stark ansteigen.

Während die Beträge der Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{SiSi}}$ ,  $^1J_{\text{SiSe}}$ ,  $^1J_{\text{SiTe}}$ ,  $^1J_{\text{SnSe}}$  und  $^1J_{\text{SiC}}$  in den üblichen Bereichen für diese Kopplungskonstanten liegen, sind die  $^3J$  Kopplungskonstanten zwischen den Brückenkopfatomen bemerkenswert groß. So betragen in  $\text{MeSi}(\text{SiMe}_2-\text{E})_3\text{MR}$  die Kopplungskonstanten  $^3J_{\text{SiSi}} \approx 15 - 17 \text{ Hz}$  ( $M = \text{Si}$ ) und  $^3J_{\text{SiSn}} \approx 130 - 145 \text{ Hz}$  ( $M = \text{Sn}$ ). Letztere sind etwa 5 mal größer als die Kopplungskonstanten  $^2J_{\text{SiSn}}$  zu den  $\text{SiMe}_2$  Einheiten.

Die Ursache dafür ist in der Struktur des bicyclischen Systems zu suchen, für die  $^3J$  Kopplungen zwischen den Brückenkopfatomen gibt es drei äquivalente Wege durch das Bindungssystem, die in der Regel additiv zum Betrag der beobachteten Kopplungskonstante beitragen (siehe Kapitel 6.4.). Darüber hinaus sind  $^3J$  Kopplungen vom eingeschlossenen

Diederwinkel abhängig und in den Bicyclo[2.2.2]octanen wird dieser auf einen bestimmten Wert (von ca. 30°, siehe weiter unten) fixiert.

Von einer Reihe der dargestellten Bicyclo[2.2.2]octane konnten auch Kristallstrukturanalysen durchgeführt werden. Die Strukturen sind in den Abbildungen 11.3.2. – 11.3.9. dargestellt.

Die wesentlichen Bindungslängen und -winkel der strukturell charakterisierten Bicyclo[2.2.2]octane sind in den Tabellen 11.3.4. – 11.3.11. wiedergegeben. In allen Verbindungen mit  $M = \text{Si}$  kann man gut erkennen, dass die Bindungen von den Chalcogenatomen zum Brückenkopf-Siliciumatom im Mittel um 0.04 – 0.05 Å kürzer sind als zu den Siliciumatomen der  $\text{SiMe}_2$  Gruppen. Dies entspricht dem allgemeinen Trend, dass die Bindungslängen  $M-E$  ( $M = \text{Si, Ge, Sn}$ ) mit zunehmender Anzahl an Chalcogensubstituenten am Atom  $M$  abnehmen. Wie die Berechnungen (vgl. Tabellen 10.7.4. – 10.7.10.) gezeigt haben, nimmt die positive Ladung am Siliciumatom mit der Anzahl an Chalcogensubstituenten zu, und mit zunehmender Polarität der Bindung bedingt die attraktive Coulomb-Wechselwirkung kürzere Bindungslängen. Damit einher geht auch ein Anstieg der Kopplungskonstanten  $^1J_{ME}$ , wie das in den Abbildungen 11.3.11. und 11.3.12. für die Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{SiSe}}$  und  $^1J_{\text{SnSe}}$  dargestellt ist.

Aufgrund des Bindungssystems ist in allen strukturell charakterisierten Verbindungen die  $\text{RME}_3$  Kappe gegenüber der Isotetrasilaneinheit um rund 20 ° bzw. gegenüber der Trisilylmethaneinheit um 18 – 19° verdreht, was zu Torsionswinkeln  $M-E-Si-Si$  von 30° – 33° bzw.  $M-E-Si-C$  von 26 – 29° führt. Diese gegenseitige Verdrehung verursacht eine Chiralität der Bicyclo[2.2.2]octane.

Die Verbindung  $\text{HC}(\text{SiMe}_2\text{S})_3\text{SiMe}$  kristallisiert im Gegensatz zu allen anderen in dieser Arbeit röntgenographisch untersuchten Verbindungen in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1$ . Aus Abb. 11.3.10 kann man entnehmen, wie sich alle Moleküle so anordnen, dass die  $\text{S}_3\text{SiMe}$  Einheiten in Richtung der kristallographischen  $b$ -Achse orientiert sind. Aufgrund der fehlenden Zentrosymmetrie haben hier alle Moleküle die gleiche Chiralität, d. h. man erhält ein Konglomerat enantiomerenreiner Kristalle. Wie man aber aus den NMR Spektren entnehmen kann, erfolgt in Lösung eine schnelle Inversion, andernfalls müsste man zwei verschiedene  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR Signale für die Methylgruppen der  $\text{SiMe}_2$  Einheiten beobachten.

Molekülstrukturen von Bicyclo[2.2.2]octanen  $\text{MeSi}(\text{SiMe}_2\text{E})_3\text{MMe}$

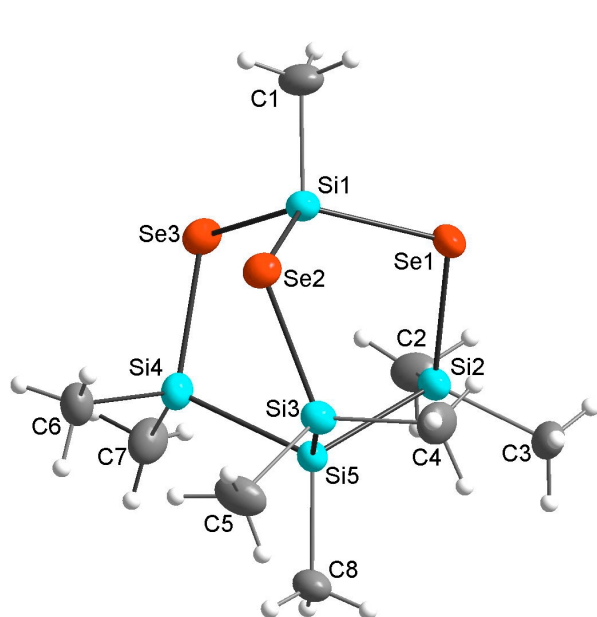


Abb. 11.3.2. Molekülstruktur von  $\text{MeSi}(\text{SiMe}_2\text{Se})_3\text{SiMe}$  (**19**)

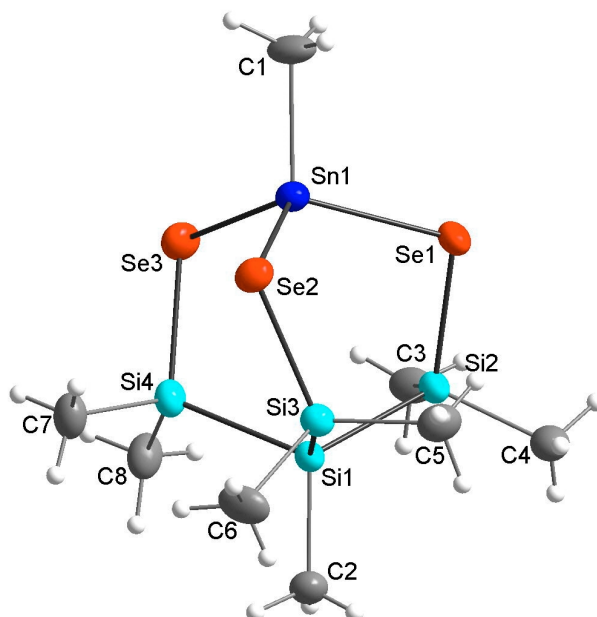


Abb. 11.3.3. Molekülstruktur von  $\text{MeSi}(\text{SiMe}_2\text{Se})_3\text{SnMe}$  (**20**)

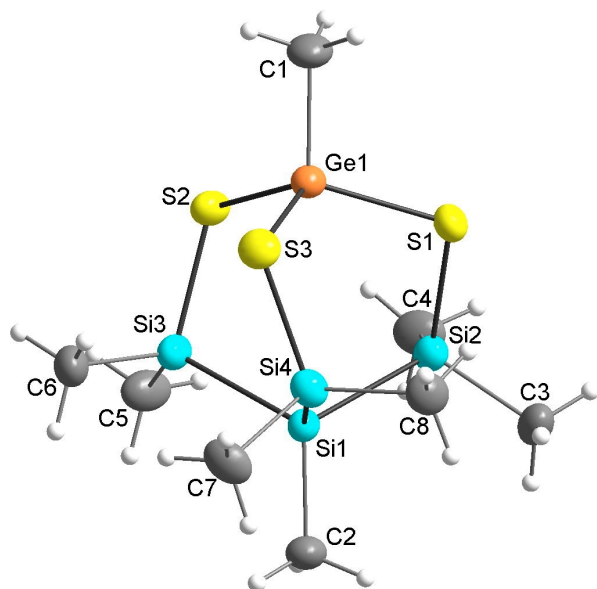


Abb. 11.3.4. Molekülstruktur von  $\text{MeSi}(\text{SiMe}_2\text{S})_3\text{GeMe}$  (**21**)

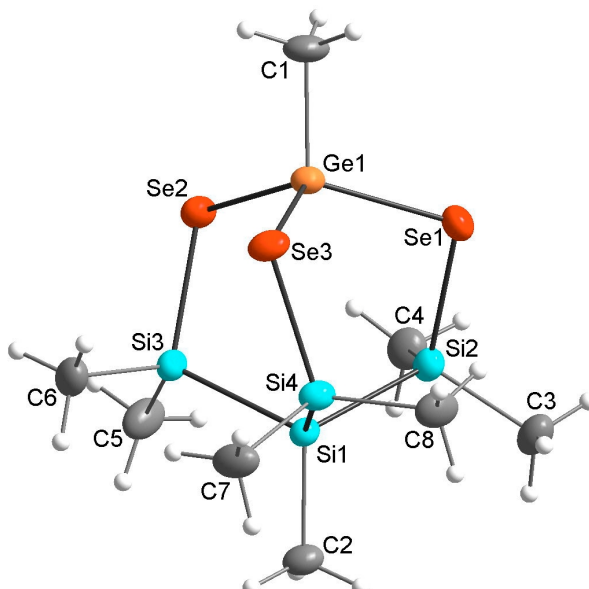


Abb. 11.3.5. Molekülstruktur von  $\text{MeSi}(\text{SiMe}_2\text{Se})_3\text{GeMe}$  (**22**)



Molekülstrukturen von Bicyclo[2.2.2]octanen  $HC(SiMe_2E)_3MMe$

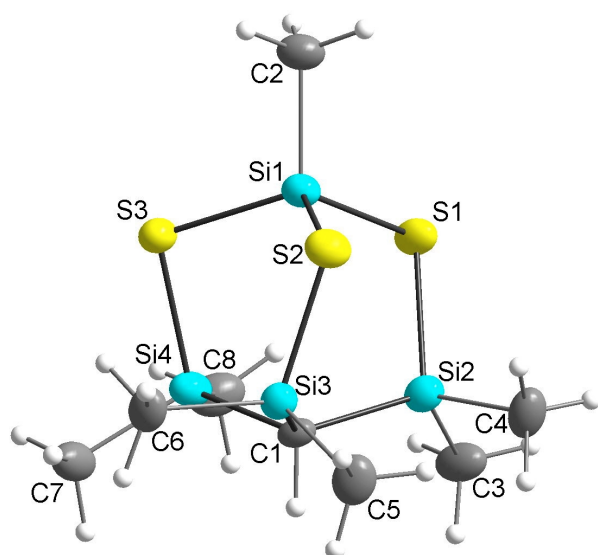


Abb. 11.3.6. Molekülstruktur von  $HC(SiMe_2S)_3SiMe$  (**23**)

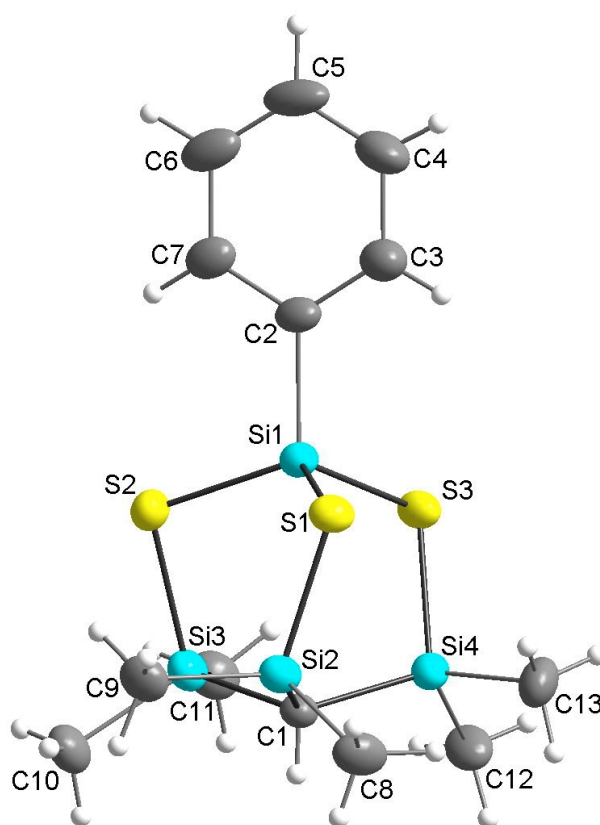


Abb. 11.3.7. Molekülstruktur von  $HC(SiMe_2S)_3SiPh$  (**24**)

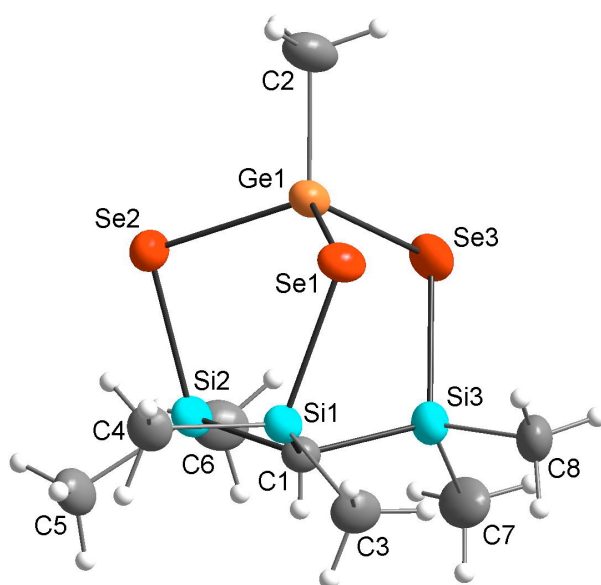


Abb. 11.3.8. Molekülstruktur von  $HC(SiMe_2Se)_3GeMe$  (**25**)

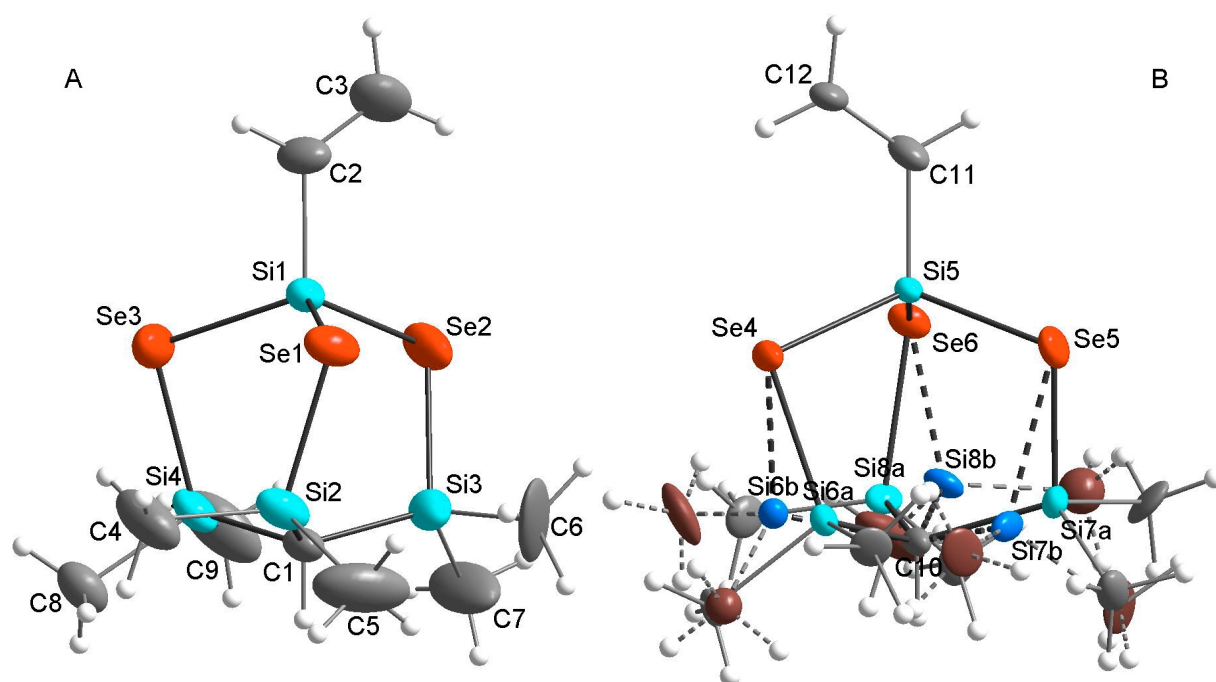


Abb. 11.3.9 Strukturen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle in der Kristallstruktur von  $\text{HC}(\text{SiMe}_2\text{Se})_3\text{SiVi}$  (**26**, B: Ellipsoide für 30 % Wahrscheinlichkeit). Im Molekül B ist die Trisilylmethaneinheit fehlgeordnet mit Besetzungsfaktoren von 44 % (Si6a – Si8a) und 56 % (Si6b – Si8b).

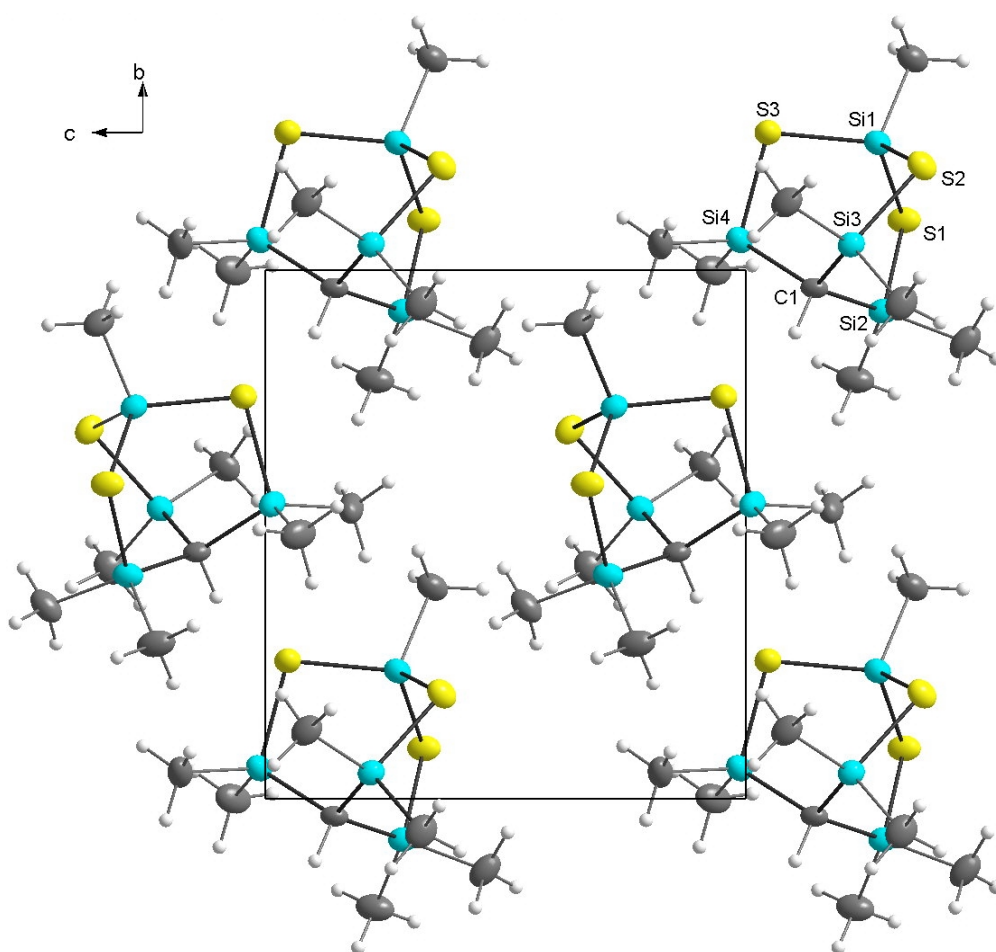


Abb. 11.3.10. Kristallstruktur von  $\text{HC}(\text{SiMe}_2\text{S})_3\text{SiMe}$  (**23**), Blick entlang der krist. a-Achse

Tabelle 11.3.4. Bindungslängen und -winkel in  $\text{MeSi}(\text{SiMe}_2\text{Se})_3\text{SiMe}$  (19)

Atome	Bindungslänge in Å	Atome	Winkel in °
Si1–Se1	2.2722(7)	Se1–Si1–Se2	112.89(3)
Si1–Se2	2.2794(7)	Se1–Si1–Se3	111.00(3)
Si1–Se3	2.2770(7)	Se2–Si1–Se3	113.46(3)
Si2–Se1	2.3054(7)	Si1–Se1–Si2	103.30(3)
Si3–Se2	2.3011(7)	Si1–Se2–Si3	100.96(2)
Si4–Se3	2.2996(7)	Si1–Se3–Si4	100.63(2)
Si2–Si5	2.3271(9)	Se1–Si2–Si5	106.23(3)
Si3–Si5	2.3232(10)	Se2–Si3–Si5	108.63(3)
Si4–Si5	2.3345(8)	Se3–Si4–Si5	108.22(3)
Si1–C1	1.852(3)	Si2–Si5–Si3	108.09(4)
Si2–C2	1.866(3)	Si2–Si5–Si4	107.28(3)
Si2–C3	1.875(3)	Si3–Si5–Si4	106.19(3)
Si3–C4	1.865(3)		
Si3–C5	1.871(3)	Si1–Se1–Si2–Si5	30.71(3)
Si4–C6	1.874(3)	Si1–Se2–Si3–Si5	30.92(4)
Si4–C7	1.873(3)	Si1–Se3–Si4–Si5	32.86(4)
Si5–C8	1.888(3)		

Tabelle 11.3.5. Bindungslängen und -winkel in  $\text{MeSi}(\text{SiMe}_2\text{Se})_3\text{SnMe}$  (20)

Atome	Bindungslänge in Å	Atome	Winkel in °
Sn1–Se1	2.5269(6)	Se1–Sn1–Se2	111.63(2)
Sn1–Se2	2.5296(5)	Se1–Sn1–Se3	107.14(2)
Sn1–Se3	2.5230(5)	Se2–Sn1–Se3	112.40(2)
Si2–Se1	2.3055(11)	Sn1–Se1–Si2	102.63(3)
Si3–Se2	2.3055(12)	Sn1–Se2–Si3	99.40(3)
Si4–Se3	2.3041(12)	Sn1–Se3–Si4	98.20(3)
Si1–Si2	2.3386(15)	Se1–Si2–Si1	108.27(5)
Si1–Si3	2.3403(14)	Se2–Si3–Si1	110.60(5)
Si1–Si4	2.3429(17)	Se3–Si4–Si1	111.61(5)
Sn1–C1	2.128(4)	Si2–Si1–Si3	110.00(5)
Si1–C2	1.890(4)	Si2–Si1–Si4	108.62(6)
Si2–C3	1.863(5)	Si3–Si1–Si4	109.34(6)
Si2–C4	1.871(6)		
Si3–C5	1.864(5)	Sn1–Se1–Si2–Si1	27.21(6)
Si3–C6	1.869(5)	Sn1–Se2–Si3–Si1	30.68(5)
Si4–C7	1.873(5)	Sn1–Se3–Si4–Si1	31.77(5)
Si4–C8	1.881(4)		

Tabelle 11.3.6. Bindungslängen und -winkel in  $\text{MeSi}(\text{SiMe}_2\text{S})_3\text{GeMe}$  (21)

Atome	Bindungslänge in Å	Atome	Winkel in °
Ge1–S1	2.2277(6)	S1–Ge1–S2	111.77(2)
Ge1–S2	2.2288(6)	S1–Ge1–S3	112.46(2)
Ge1–S3	2.2285(6)	S2–Ge1–S3	110.03(2)
Si2–S1	2.1685(7)	Ge1–S1–Si2	103.11(2)
Si3–S2	2.1751(7)	Ge1–S2–Si3	104.72(2)
Si4–S3	2.1690(7)	Ge1–S3–Si4	103.14(3)
Si1–Si2	2.3284(7)	S1–Si2–Si1	108.36(3)
Si1–Si3	2.3311(7)	S2–Si3–Si1	106.28(3)
Si1–Si4	2.3395(7)	S3–Si4–Si1	107.21(3)
Ge1–C1	1.930(2)	Si2–Si1–Si3	107.05(3)
Si1–C2	1.892(2)	Si2–Si1–Si4	104.99(2)
Si2–C3	1.878(2)	Si3–Si1–Si4	106.11(3)
Si2–C4	1.867(2)		
Si3–C5	1.874(2)	Ge1–S1–Si2–Si1	31.43(3)
Si3–C6	1.873(2)	Ge1–S2–Si3–Si1	32.24(3)
Si4–C7	1.876(2)	Ge1–S3–Si4–Si1	34.16(3)
Si4–C8	1.871(2)		

Tabelle 11.3.7. Bindungslängen und -winkel in  $\text{MeSi}(\text{SiMe}_2\text{Se})_3\text{GeMe}$  (22)

Atome	Bindungslänge in Å	Atome	Winkel in °
Ge1–Se1	2.3546(5)	Se1–Ge1–Se2	113.27(1)
Ge1–Se2	2.3540(5)	Se1–Ge1–Se3	109.96(2)
Ge1–Se3	2.3524(5)	Se2–Ge1–Se3	112.45(2)
Si2–Se1	2.2991(8)	Ge1–Se1–Si2	99.82(2)
Si3–Se2	2.3021(8)	Ge1–Se2–Si3	100.40(2)
Si4–Se3	2.3052(8)	Ge1–Se3–Si4	102.91(2)
Si1–Si2	2.3398(9)	Se1–Si2–Si1	109.11(3)
Si1–Si3	2.3268(10)	Se2–Si3–Si1	109.17(3)
Si1–Si4	2.3310(9)	Se3–Si4–Si1	106.79(3)
Ge1–C1	1.935(3)	Si2–Si1–Si3	107.28(3)
Si1–C2	1.890(3)	Si2–Si1–Si4	107.77(3)
Si2–C3	1.878(3)	Si3–Si1–Si4	108.71(4)
Si2–C4	1.873(3)		
Si3–C5	1.870(3)	Ge1–Se1–Si2–Si1	32.58(3)
Si3–C6	1.863(3)	Ge1–Se2–Si3–Si1	30.87(3)
Si4–C7	1.868(2)	Ge1–Se3–Si4–Si1	29.89(3)
Si4–C8	1.866(3)		

Tabelle 11.3.8. Bindungslängen und -winkel in  $HC(SiMe_2S)_3SiMe$  (23)

Atome	Bindungslänge in Å	Atome	Winkel in °
Si1–S1	2.133(2)	S1–Si1–S2	110.41(8)
Si1–S2	2.129(2)	S1–Si1–S3	110.57(8)
Si1–S3	2.138(2)	S2–Si1–S3	111.14(7)
Si2–S1	2.172(2)	Si1–S1–Si2	99.41(6)
Si3–S2	2.165(2)	Si1–S2–Si3	99.90(7)
Si4–S3	2.168(2)	Si1–S3–Si4	99.68(8)
Si2–C1	1.898(4)	S1–Si2–C1	107.8(2)
Si3–C1	1.891(5)	S2–Si3–C1	107.6(2)
Si4–C1	1.885(5)	S3–Si4–C1	107.9(2)
Si1–C2	1.860(6)	Si2–C1–Si3	112.5(2)
Si2–C3	1.861(6)	Si2–C1–Si4	113.3(2)
Si2–C4	1.855(5)	Si3–C1–Si4	113.1(3)
Si3–C5	1.852(6)		
Si3–C6	1.868(5)	Si1–S1–Si2–C1	27.6(2)
Si4–C7	1.862(5)	Si1–S2–Si3–C1	27.5(2)
Si4–C8	1.864(5)	Si1–S3–Si4–C1	26.7(2)

Tabelle 11.3.9. Bindungslängen und -winkel in  $HC(SiMe_2S)_3SiPh$  (24)

Atome	Bindungslänge in Å	Atome	Winkel in °
Si1–S1	2.1358(8)	S1–Si1–S2	111.44(3)
Si1–S2	2.1263(8)	S1–Si1–S3	109.49(3)
Si1–S3	2.1372(8)	S2–Si1–S3	111.57(3)
Si2–S1	2.1765(8)	Si1–S1–Si2	98.93(3)
Si3–S2	2.1737(8)	Si1–S2–Si3	99.20(3)
Si4–S3	2.1717(8)	Si1–S3–Si4	99.36(3)
Si2–C1	1.886(2)	S1–Si2–C1	107.10(7)
Si3–C1	1.882(2)	S2–Si3–C1	107.41(7)
Si4–C1	1.884(2)	S3–Si4–C1	107.35(7)
Si1–C2	1.867(2)	Si2–C1–Si3	113.02(10)
Si2–C8	1.864(2)	Si2–C1–Si4	113.01(10)
Si2–C9	1.856(2)	Si3–C1–Si4	113.64(11)
Si3–C10	1.859(2)		
Si3–C11	1.867(3)	Si1–S1–Si2–C1	29.07(7)
Si4–C12	1.862(2)	Si1–S2–Si3–C1	27.91(8)
Si4–C13	1.863(3)	Si1–S3–Si4–C1	27.30(7)

Tabelle 11.3.10. Bindungslängen und -winkel in  $HC(SiMe_2Se)_3GeMe$  (25)

Atome	Bindungslänge in Å	Atome	Winkel in °
Ge1–Se1	2.3426(6)	Se1–Ge1–Se2	110.88(3)
Ge1–Se2	2.3490(6)	Se1–Ge1–Se3	110.49(2)
Ge1–Se3	2.3450(7)	Se2–Ge1–Se3	108.18(2)
Si1–Se1	2.3030(11)	Ge1–Se1–Si1	96.29(3)
Si2–Se2	2.2970(11)	Ge1–Se2–Si2	96.87(3)
Si3–Se3	2.3047(13)	Ge1–Se3–Si3	95.71(4)
Si1–C1	1.892(4)	Se1–Si1–C1	108.85(14)
Si2–C1	1.887(4)	Se2–Si2–C1	109.08(13)
Si3–C1	1.882(4)	Se3–Si3–C1	109.41(13)
Ge1–C2	1.935(4)	Si1–C1–Si2	114.6(2)
Si1–C3	1.864(4)	Si1–C1–Si3	115.0(2)
Si1–C4	1.857(5)	Si2–C1–Si3	114.8(2)
Si2–C5	1.859(5)		
Si2–C6	1.858(5)	Ge1–Se1–Si1–C1	28.8(2)
Si3–C7	1.872(5)	Ge1–Se2–Si2–C1	26.3(2)
Si3–C8	1.860(4)	Ge1–Se3–Si3–C1	29.2(2)

Tabelle 11.3.11. Bindungslängen und -winkel in  $HC(SiMe_2Se)_3SiVi$  (26), Molekül A

Atome	Bindungslänge in Å	Atome	Winkel in °
Si1–Se1	2.274(5)	Se1–Si1–Se2	111.9(2)
Si1–Se2	2.253(5)	Se1–Si1–Se3	110.4(2)
Si1–Se3	2.265(5)	Se2–Si1–Se3	111.4(2)
Si2–Se1	2.298(5)	Si1–Se1–Si2	97.4(2)
Si3–Se2	2.316(7)	Si1–Se2–Si3	95.7(2)
Si4–Se3	2.303(6)	Si1–Se3–Si4	96.9(2)
Si2–C1	1.88(2)	Se1–Si2–C1	108.3(5)
Si3–C1	1.89(2)	Se2–Si3–C1	109.9(6)
Si4–C1	1.90(2)	Se3–Si4–C1	108.7(6)
Si1–C2	1.87(2)	Si2–C1–Si3	115.0(9)
Si2–C4	1.89(2)	Si2–C1–Si4	113.6(9)
Si2–C5	1.91(3)	Si3–C1–Si4	113.8(10)
Si3–C6	1.86(3)	Si1–C2–C3	126.0(16)
Si3–C7	1.85(3)		
Si4–C8	1.86(2)	Si1–Se1–Si2–C1	26.8(6)
Si4–C9	1.88(2)	Si1–Se2–Si3–C1	26.6(7)
C2–C3	1.29(3)	Si1–Se3–Si4–C1	26.3(6)

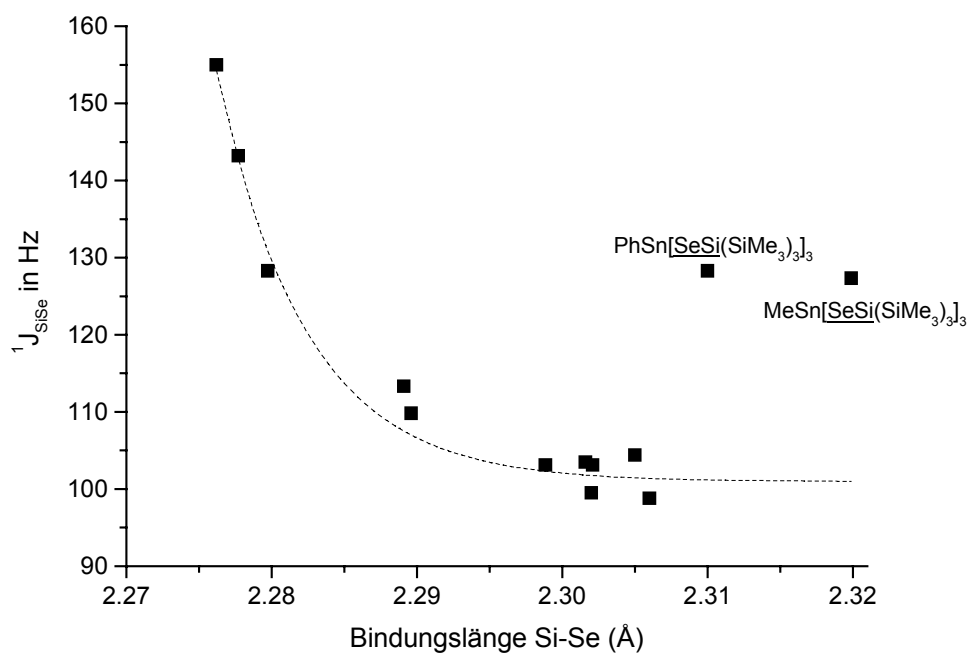


Abb. 11.3.11. Zusammenhang zwischen den aus Kristallstrukturdaten bestimmten Bindungslängen Si–Se (alle Daten dieser Arbeit) und den Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{SiSe}}$  in Lösung. Lediglich  $\text{RSn}[\text{SeSi}(\text{SiMe}_3)_3]_3$  ( $R = \text{Ph}, \text{Me}$ ) fallen aus dieser Korrelation heraus.

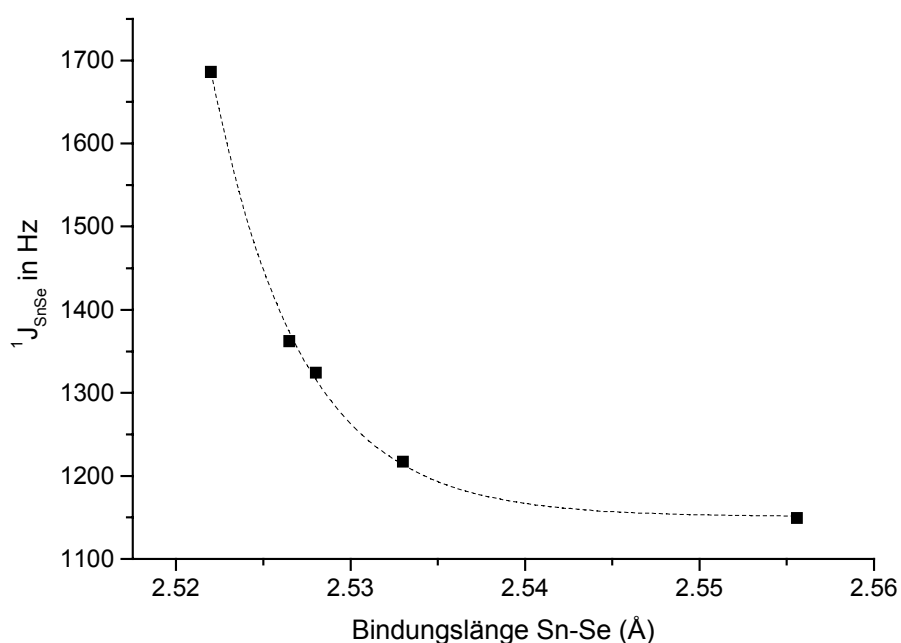
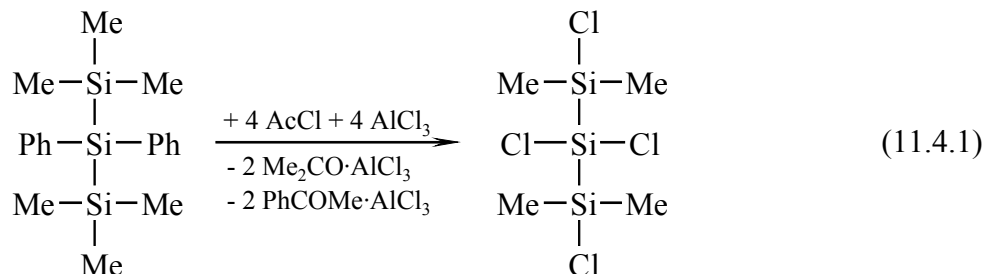


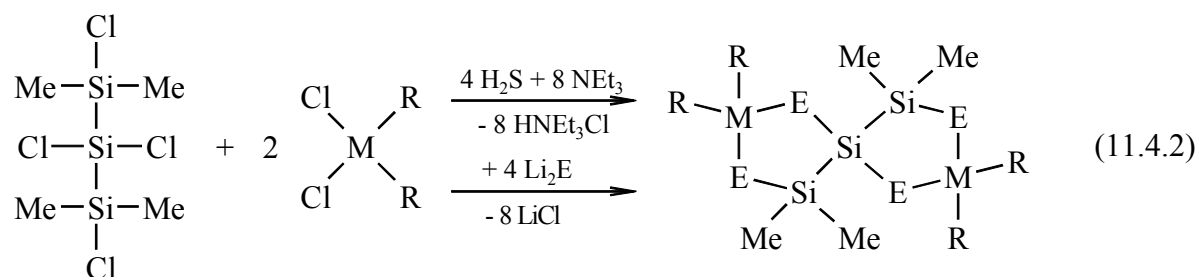
Abb. 11.3.11. Zusammenhang zwischen den aus Kristallstrukturdaten bestimmten Bindungslängen Sn–Se (alle Daten dieser Arbeit) und den Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{SnSe}}$  in Lösung.

11.4. 1,3,6,8-Tetrachalcogenaspiro[4.4]nonane  $Si(SiMe_2-E-MR_2-E)_2$  [734]

Die Reaktion von  $ClSiMe_2-SiCl_2-SiClMe_2$ , dargestellt durch Chlorierung von  $(Me_3Si)_2SiPh_2$  mit vier Äquivalenten Acetylchlorid und Aluminiumchlorid:



mit  $H_2S / NEt_3$  bzw.  $Li_2E$  liefert keine isolierbaren Produkte. Setzt man es jedoch in Gegenwart von  $R_2MCl_2$  ( $M = Si, Ge, Sn$ ) ein, so erhält man 1,3,6,8-Tetrachalcogenaspiro[4.4]nonane, meist jedoch in Gegenwart von etwas  $(R_2ME)_3$ :



Die NMR Daten aller auf diesem Wege synthetisierten Spiro[4.4]nonane sind in Tabelle 11.4.1. zusammengestellt.

Ähnlich wie in den einfachen Fünfringen  $Me_4Si_2(E)_2MR_2$  (Kapitel 10.3.) treten auch hier signifikante Tieffeldverschiebungen der  $^{29}Si$  NMR Signale auf. So z. B., wenn man  $Si^A$  (für  $E = S$ : 6 – 9 ppm, für  $E = Se$ : 5 – 9 ppm) mit den acyclischen Verbindungen  $(Me_3Si)_2Si(EBu)_2$  ( $E = S$ : –6.4 ppm, Tab. 7.3.5.;  $E = Se$ : –18.8 ppm, Tab. 7.3.9.) vergleicht oder auch für  $Si^B$  ( $E = S$ : 16 – 19 ppm,  $E = Se$ : 18 – 20 ppm) beim Vergleich mit den Trisilanen  $Me_2Si(SiMe_2EBu)_2$  ( $E = S$ : 2.1 ppm, Tab. 7.3.5.;  $E = Se$ : –2.9 ppm, Tab. 7.3.9.) und  $(BuE)MeSi(SiMe_2EBu)_2$  ( $E = S$ : 1.3 ppm, Tab. 7.3.5.;  $E = Se$ : –4.5 ppm, Tab. 7.3.9.).

Ähnliches gilt auch für  $M$  ( $Si, Sn$ ). Aufgrund des Einbaus der  $MR_2$  Einheiten in das bicyclische System ist für  $M = Si$  in allen Fällen  $\delta_{Si}$  um etwa 5 ppm gegenüber den einfachen Fünfringen  $Me_4Si_2(E)_2MR_2$  (bei gleichem  $R$  und  $E$ ) weiter zu tieferem Feld verschoben (vgl. Tab. 10.3.1.). Für  $M = Sn$  tritt eine weitere Tieffeldverschiebung von  $\delta_{Sn}$  gegenüber  $Me_4Si_2(E)_2MR_2$  von etwa 20 ppm auf.



Tabelle 11.4.1. NMR Daten (Hz, ppm) der Spiro[4.4]nonane Si(SiMe<sub>2</sub>-E-MR<sub>2</sub>-E)<sub>2</sub>

Verbindung	$\delta_E / \delta_{Sn}$	$\delta_{Si}$	$^1J_{SiE}$	$^1J_{SiSi}$	$\delta_C$	$^1J_{SiC}$	$\delta_H$
	–	A: 6.15 B: 16.75 C: 39.48	–	78.2	– 2.21 / 2.48 7.20 / 8.93	– 50.6 47.6 57.5 59.1	– 0.660 0.549 0.679 0.695
	–	A: 6.98 B: 16.54 C: 20.73	–		– 1.94 / 2.08 a)	– – –	– 0.474 / 0.416 a)
	Se <sup>A</sup> : –267 Se <sup>B</sup> : –280	A: 6.82 B: 18.14 C: 30.49	145.8 113.2	70.0	– 1.96 / 2.45 8.87 / 10.04	– – –	– 0.772 / 0.651 0.880
	Te <sup>A</sup> : –719 Te <sup>B</sup> : –731	A: –38.51 B: 9.01 C: –15.71	346.0 396.0 321.2		– 1.71 / 3.55 10.86 / 11.42	– – –	– 0.919 / 0.830 1.427 / 1.431
	–	A: 8.61 B: 18.52	–	77.8	– 2.07 / 2.65 9.72 / 11.38	– 49.5 47.5	– 0.646 / 0.503 0.964 / 0.980
	Se <sup>A</sup> : –255 Se <sup>B</sup> : –269	A: 8.75 B: 20.10	118.6	72.4	– 2.06 / 2.42 9.27 / 12.30	– – –	– 0.761 / 0.615 0.957 / 0.974
	Sn: 205.5	A: 7.35 B: 17.79	$^2J_{SiSn}$ : 22.3 $^2J_{SiSn}$ : 46.5 $^3J_{SiSn}$ : 10.9	78.0	– 2.32 / 3.31 3.34 / 4.91	– – b) c)	– 0.613 / 0.443 0.823 / 0.867
	Se <sup>A</sup> : –388 Se <sup>B</sup> : –406 Sn: 122.0	A: 4.80 B: 18.62	150.2 120.0 $^2J_{SiSeB}$ : 9.7 d)		– 2.64 / 2.73 3.57 / 4.58	– – –	– 0.732 / 0.580 0.99

a) Ph:  $^{13}C$ : i: 135.45 / 135.75, o: 134.53 / 135.01, m: 127.75 / 127.87, p: 130.41 / 130.44;

$^1H$ : m+p: 7.35, o: 7.67 / 7.74

b)  $^1J_{SnC}$ : 381.1      c)  $^1J_{SnC}$ : 401.8

d)  $^1J_{SnSeA}$ : 1156.8,  $^1J_{SnSeB}$ : 1181.3,  $^2J_{SnSiA}$ : 21.3,  $^2J_{SnSiB}$ : 41.6,  $^3J_{SnSiB}$ : 12.9

Auch die  $^{77}\text{Se}$  und  $^{125}\text{Te}$  NMR chemischen Verschiebungen sind gegenüber den einfachen Fünfringen  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{E})_2\text{MR}_2$  bei gleicher  $\text{MR}_2$  Einheit um einige ppm zu tieferem Feld verschoben.

Aufgrund der Symmetrie der Bicyclo[4.4]nonane sind die Methylgruppen an  $\text{Si}^{\text{B}}$  wie auch die Substituenten R (Me, Ph) an M jeweils diastereotop und liefern zwei verschiedene  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR Signale. Für  $\text{MR}_2 = \text{SiMe}_2$  und  $\text{E} = \text{S}$  wurde die relative Zuordnung der  $^1\text{H}$  zu den  $^{13}\text{C}$  NMR Signalen zweifelsfrei durch ein heterokorreliertes 2D NMR Experiment bestimmt, siehe Abb. 11.4.1. Für die anderen Verbindungen wurden die Signale in Tabelle 11.4.1. in Analogie dazu zugeordnet.

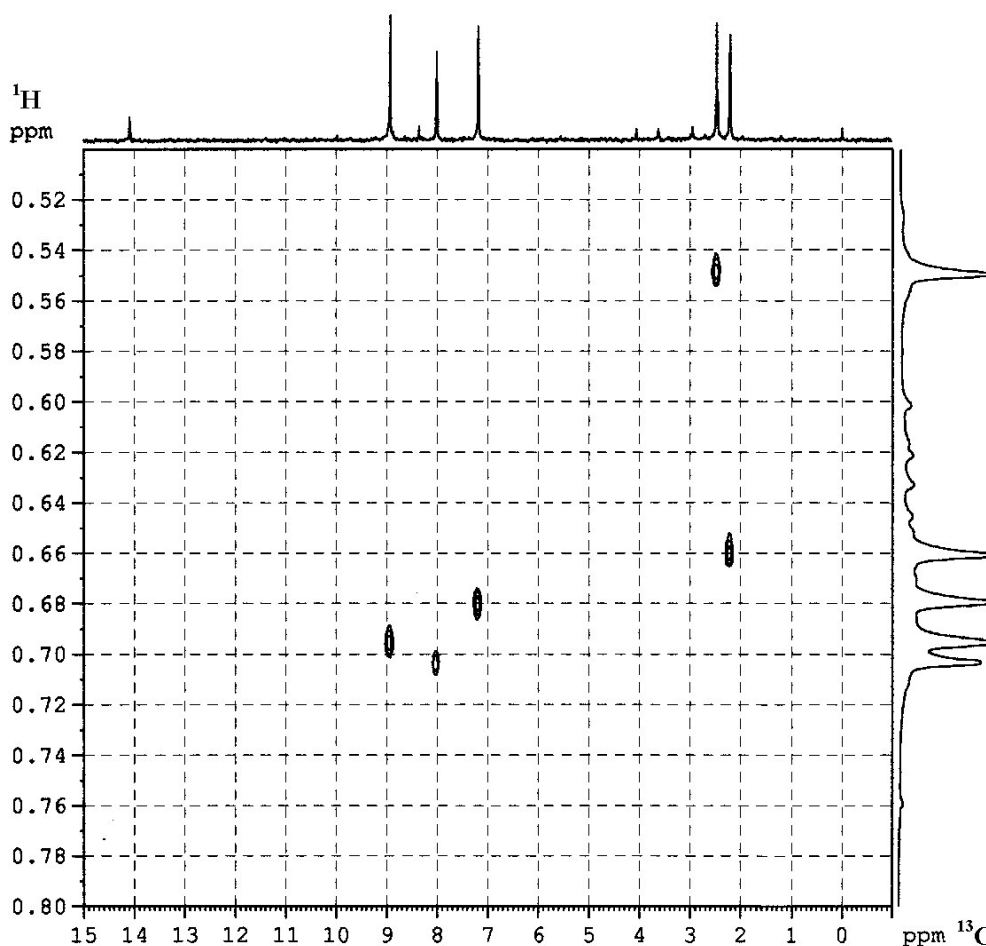
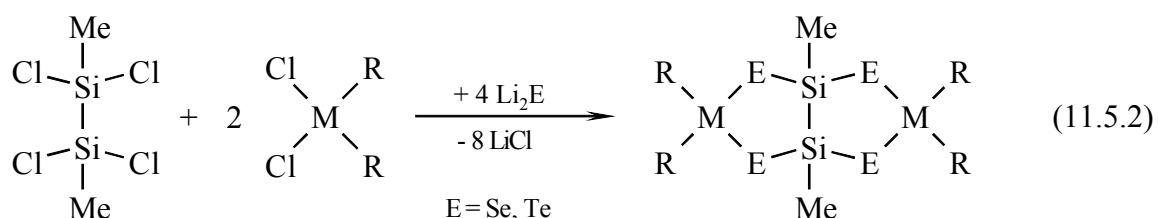
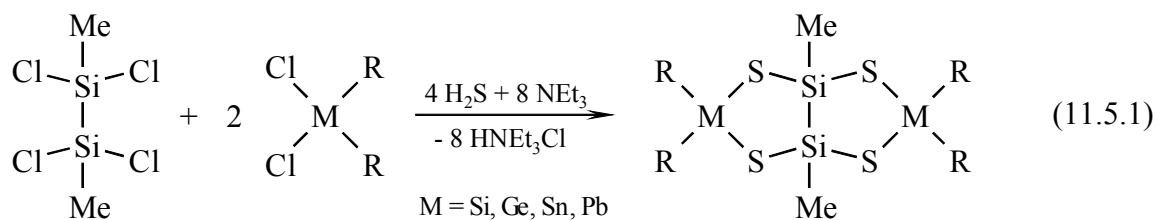


Abb. 11.4.1.  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$  korreliertes 2 D NMR Experiment von *spiro-Si(SiMe<sub>2</sub>-S-SiMe<sub>2</sub>-S)<sub>2</sub>*.

Die Probe enthielt außerdem noch etwa 15 Mol-%  $(\text{Me}_2\text{SiS})_3$ , welches das jeweils etwas kleinere Signal in beiden Spektren verursacht.

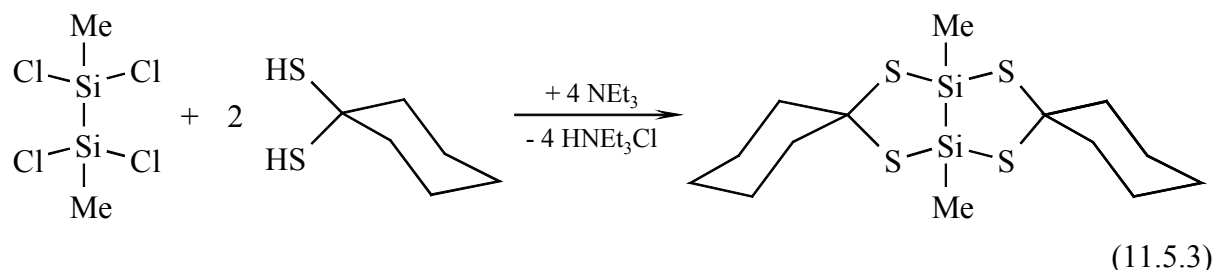
11.5. 2,4,6,8-Tetrachalcogenabicyclo[3.3.0]octane  $R_2M(E)_2Si_2Me_2(E)_2MR_2$  [762]

Wird statt eines 1,2,2,3-Tetrachlortrisilans (siehe vorangegangenes Kapitel) ein 1,1,2,2-Tetrachlordisilan im Gemisch mit zwei Äquivalenten  $R_2MCl_2$  mit  $H_2S / NEt_3$  bzw.  $Li_2E$  umgesetzt, so entsteht ebenfalls ein bicyclisches System mit zwei Fünfringen, in diesem Falle jedoch ein Bicyclo[3.3.0]octan:



Ähnlich wie bei den einfachen Fünfringen konnte durch Wahl verschiedener Dichlorverbindungen des Siliciums, Germaniums, Zinns und Bleis eine größere Palette von Verbindungen dieses bicyclischen Systems dargestellt werden, siehe auch Tabelle 11.5.1.

Durch Reaktion mit Cyclohexan-1,1-dithiol gelang auch der Einbau von Kohlenstoff in die Position von M, so dass damit Derivate mit allen Elementen der 14. Gruppe bekannt sind:



Aufgrund der Symmetrie des bicyclischen Systems sind die beiden Substituenten R an den Atomen M diastereotop. Die  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  bzw.  $^{207}\text{Pb}$  NMR chemischen Verschiebungen von M ähneln denen der einfachen Fünfringe  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{E})_2\text{MR}_2$  (Abschnitt 10.3.), zeigen also ähnliche Tieffeldverschiebungen im Vergleich zu acyclischen Verbindungen  $\text{R}_2\text{M}(\text{ER}')_2$ . Dagegen sind die  $^{77}\text{Se}$  bzw.  $^{125}\text{Te}$  NMR Signale gegenüber denen der analogen einfachen Fünfringe deutlich zu tieferem Feld verschoben ( $\delta_{\text{Se}}$ : 50 – 100 ppm,  $\delta_{\text{Te}}$ : 90 – 125 ppm).

Tabelle 11.5.1. NMR Daten (Hz, ppm) der Bicyclo[3.3.0]octane  $R_2M(E)_2Si_2Me_2(E)_2MR_2$ 

E	M	R	$\delta_E$	Gruppe	$\delta_{Si/Sn/Pb}$	$^2J_{SiM}$	$^1J_{ME/SiE}$	$^2J_{SiE}$	$\delta_C$	$^1J_{MC/SiC}$	$\delta_H$
S	C	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	–	Si <sub>2</sub> Me <sub>2</sub>	33.1		–	–	1.2 <sup>a)</sup>		0.92 <sup>a)</sup>
S	Si	Me	–	Si <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub>	29.8 35.3		–	–	5.2 7.5 / 8.2	52.2 58.7	0.91 0.66 / 0.73
S	Si	Ph	–	Si <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> SiPh <sub>2</sub>	28.7 17.3		–	–	4.7		0.69
S	Ge	Me	–	Si <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> GeMe <sub>2</sub>	33.2 –	–	–	–	5.6 10.4 / 10.5	51.5 –	0.87 0.95 / 1.03
S	Sn	Me	–	Si <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> SnMe <sub>2</sub>	29.8 181	10.2	–	–	6.4 3.5 / 4.8		0.94 0.79 / 0.87
S	Sn	Ph	–	Si <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> SnPh <sub>2</sub>	31.4 56	8.8	–	–	6.2 <sup>3</sup> J <sub>SnC</sub> : 16.8 <sup>b)</sup>	49.8	0.83 7.32 – 7.60
S	Pb	Ph	–	Si <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> PbPh <sub>2</sub>	32.9 247	4.4	–	–	8.8 <sup>3</sup> J <sub>PbC</sub> : 22.2 <sup>c)</sup>	48.3	0.70 <sup>c)</sup>
Se	Si	Me	–208	Si <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub>	32.6 28.7		138.5 128.3	10.2	6.0 7.7 / 9.3	53.9	1.07 0.88 / 0.95
Se	Ge	Me	–217	Si <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> GeMe <sub>2</sub>	35.8	–	144.3	9.7	5.9 11.53 / 11.58	–	1.02 1.15 / 1.21
Se	Sn	Me	–378	Si <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> SnMe <sub>2</sub>	31.1 114	14.1	143.2 1149	10.0	6.3 3.6 / 4.7	336.4 362.8	1.04 0.94 / 0.96
Se	Sn	Ph	–410	Si <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> SnPh <sub>2</sub>	32.4 16	12.6	142.9 1248		6.0 <sup>3</sup> J <sub>SnC</sub> : 15.7 <sup>d)</sup>		1.00 7.25 – 7.62
Se	Pb	Ph	–346	SiMe PbPh <sub>2</sub>	33.6 66	7.8	156.2 1477		8.7 <sup>3</sup> J <sub>PbC</sub> : 19.9 <sup>e)</sup>		0.89 <sup>e)</sup>
Te	Si	Me	–650	Si <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub>	11.9 –23.7		369.8 345.0	40.3	5.1 9.5 / 10.8		1.30 1.22
Te	Ge	Me	–645	Si <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> GeMe <sub>2</sub>	14.9	–	380.5	40.8	5.0 11.5 / 12.5	–	1.22 1.47 / 1.50
Te	Sn	Me	–913	Si <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> SnMe <sub>2</sub>	7.8 –72	8.7	372.7 2927	43.2	5.5 2.22 / 2.66		1.23 1.19

a) Cyclohexanring: <sup>13</sup>C: i: 74.4, o: 44.2 / 47.7, m: 23.9 / 24.1, p: 24.9; <sup>1</sup>H: o: 2.03 / 2.26, m: 1.65 / 1.70, p: 1.42

b) Ph: <sup>13</sup>C: i: 139.2 (<sup>1</sup>J<sub>SnC</sub>: 644.8) / 139.5 (<sup>1</sup>J<sub>SnC</sub>: 612.0), o: 135.15 (<sup>2</sup>J<sub>SnC</sub>: 51.9) / 135.5 (<sup>2</sup>J<sub>SnC</sub>: 55.9), m: 128.6 (<sup>3</sup>J<sub>SnC</sub>: 71.9) / 128.9 (<sup>3</sup>J<sub>SnC</sub>: 67.1), p: 130.0 (<sup>4</sup>J<sub>SnC</sub>: 15.2) / 130.2 (<sup>4</sup>J<sub>SnC</sub>: 14.3)

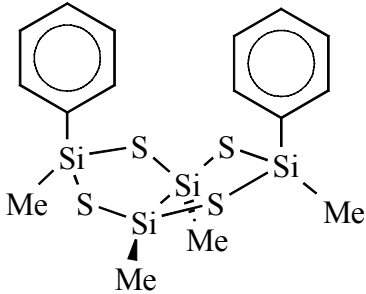
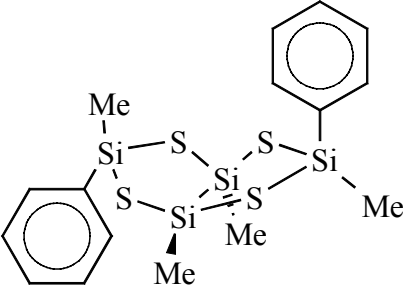
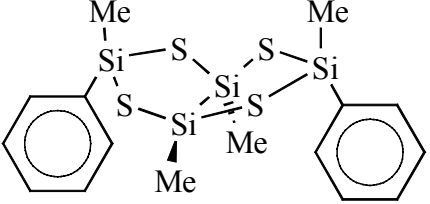
c) Ph: <sup>13</sup>C: i: 157.7 / 157.9, o: 135.3 (<sup>2</sup>J<sub>PbC</sub>: 97.4) / 135.6 (<sup>2</sup>J<sub>PbC</sub>: 88.9), m: 130.1 (<sup>3</sup>J<sub>PbC</sub>: 124.2) / 130.4 (<sup>3</sup>J<sub>PbC</sub>: 115.0), p: 129.9 / 130.0; <sup>1</sup>H: o: 7.65 / 7.67, m: 7.48 / 7.50, p: 7.36

d) Ph: <sup>13</sup>C: i: 139.3 / 140.0, o: 135.46 (<sup>2</sup>J<sub>SnC</sub>: 53.2) / 135.7 (<sup>2</sup>J<sub>SnC</sub>: 45.4), m: 128.7 (<sup>3</sup>J<sub>SnC</sub>: 68.8) / 128.9 (<sup>3</sup>J<sub>SnC</sub>: 67.3), p: 130.0 / 130.1

e) Ph: <sup>13</sup>C: i: 156.3 / 157.0, o: 135.4 (<sup>2</sup>J<sub>PbC</sub>: 93.6) / 135.5 (<sup>2</sup>J<sub>PbC</sub>: 98.2), m: 129.8 (<sup>3</sup>J<sub>PbC</sub>: 114.3) / 130.1 (<sup>3</sup>J<sub>PbC</sub>: 105.8), p: 129.6 / 129.7; <sup>1</sup>H: o: 7.65 / 7.67, m: 7.38 / 7.46, p: 7.33

Bei der Umsetzung eines Gemisches von  $\text{Cl}_2\text{MeSi-SiMeCl}_2$  und  $\text{PhMeSiCl}_2$  mit  $\text{H}_2\text{S} / \text{NEt}_3$  entstehen drei Produkte, die sich in der räumlichen Orientierung der Phenylringe unterscheiden. Die drei Isomere entstehen im Verhältnis 49 : 42 : 9, wobei das Isomer, welches zu 49 % gebildet wird, unzweifelhaft jenes ist, bei dem ein Phenylring in axialer und einer in equatorialer Position ist, da in diesem Falle ein doppelter Satz an NMR Signalen für die  $\text{SiPhMe}$  Einheiten auftritt. Bei dem nur in geringer Menge gebildeten Isomer handelt es sich vermutlich um das mit beiden Phenylsubstituenten in axialen Positionen (Tabelle 11.5.2., siehe auch entsprechende phenylsubstituierte Norbornane, Kapitel 11.1.).

Tabelle 11.5.2. NMR Daten (ppm) der drei Stereoisomere von  $\text{PhMeSi(S)}_2\text{Si}_2\text{Me}_2(\text{S})_2\text{SiPhMe}$

Isomer	Anteil	Gruppe	$\delta_{\text{Si}}$	$\delta_{\text{C}}$ (Me)	$\delta_{\text{H}}$ (Me)
	9 %	$\text{Si}_2\text{Me}_2$ $\text{SiPhMe}$	30.6 26.1	5.6 7.5	
	49 %	$\text{Si}_2\text{Me}_2$ $\text{SiPhMe}$	30.3 25.6 / 26.8	5.1 7.7 / 6.1	
	42 %	$\text{Si}_2\text{Me}_2$ $\text{SiPhMe}$	29.2 26.0	4.5 6.4	0.98 0.67

Wie bereits in Abb. 7.2.4. für chalcogenobutylsubstituierte Silane dargestellt, ergibt sich auch für alle cyclischen und polycyclischen Chalcogenverbindungen eine lineare Korrelation zwischen  $\delta_{\text{Se}}$  der Selenverbindungen und  $\delta_{\text{Te}}$  der analogen Tellurverbindungen, siehe Abb. 11.5.1. Der Anstieg ist mit 2.48 ähnlich dem in Abb. 7.2.4., allerdings deutlich größer als der mit 1.8 in der Literatur [667] angegebene Wert und auch größer als das Verhältnis der Atomradien der np Orbitale ( $\langle r^{-3} \rangle_{\text{np}(\text{Te})} / \langle r^{-3} \rangle_{\text{np}(\text{Se})} = 1.56$ ), siehe auch Abschnitt 6.3., so dass hier offensichtlich noch weitere Effekte einen Einfluss auf die  $^{77}\text{Se}$  und  $^{125}\text{Te}$  NMR chemischen Verschiebungen haben.

Ähnliche Korrelationen ergeben sich auch beim Vergleich von  $\delta_{\text{Si}}$  und  $\delta_{\text{Sn}}$  (Abb. 11.5.2.) bzw.  $\delta_{\text{Sn}}$  und  $\delta_{\text{Pb}}$  (Abb. 11.5.3.) analoger Silicium- und Zinn- bzw. Zinn- und Bleiverbindungen.

Auch hier sind die Anstiege aber größer als die Verhältnisse der Atomradien der np Orbitale ( $\langle r^{-3} \rangle_{\text{np}(\text{Sn})} / \langle r^{-3} \rangle_{\text{np}(\text{Si})} = 3.7$  und  $\langle r^{-3} \rangle_{\text{np}(\text{Pb})} / \langle r^{-3} \rangle_{\text{np}(\text{Sn})} = 1.84$ ).

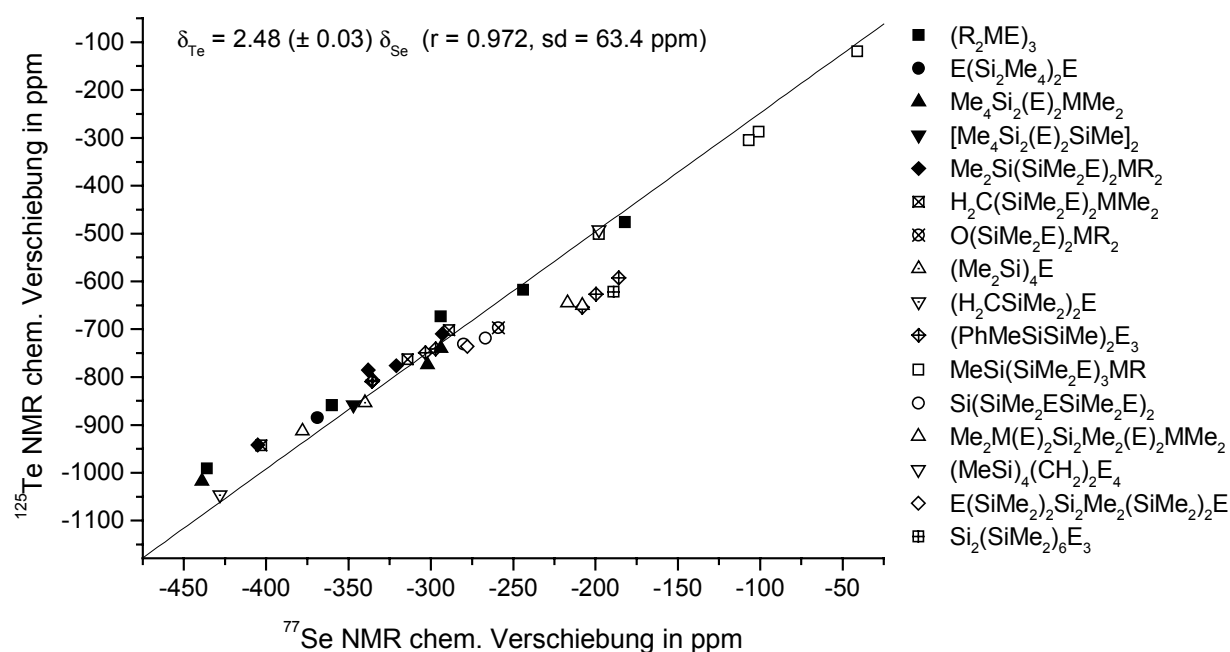


Abb. 11.5.1. Korrelation zwischen  $\delta_{\text{Se}}$  und  $\delta_{\text{Te}}$  aller in dieser Arbeit synthetisierten cyclischen und polycyclischen Chalcogenverbindungen ( $M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ;  $E = \text{Se}, \text{Te}$ ;  $R = \text{Me}, \text{Ph}$ )

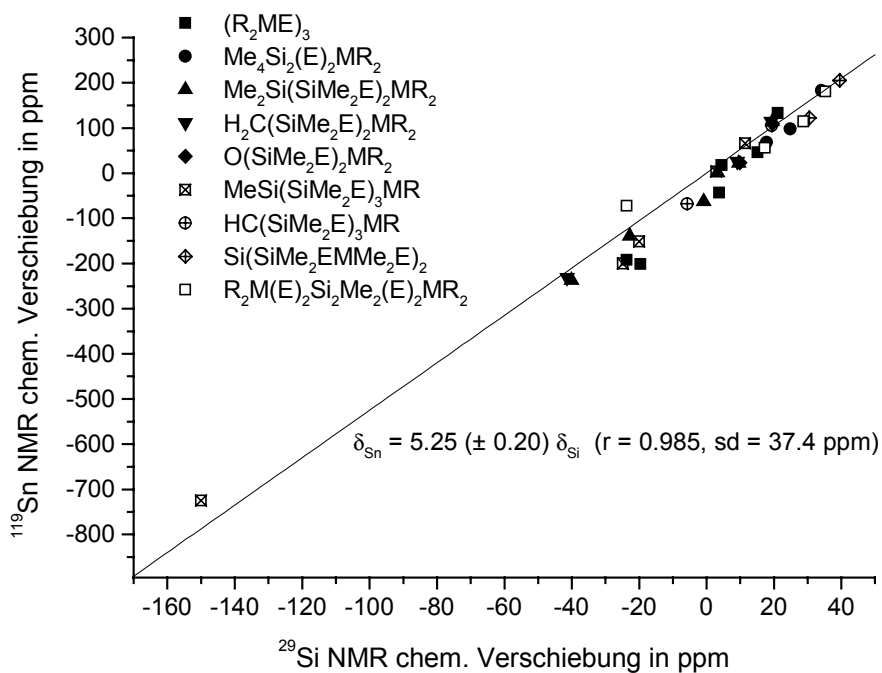


Abb. 11.5.2. Korrelation zwischen  $\delta_{Si}$  und  $\delta_{Sn}$  aller in dieser Arbeit synthetisierten cyclischen und polycyclischen Chalcogenverbindungen ( $M = Si, Sn$ ;  $E = S, Se, Te$ ;  $R = Me, Ph$ )

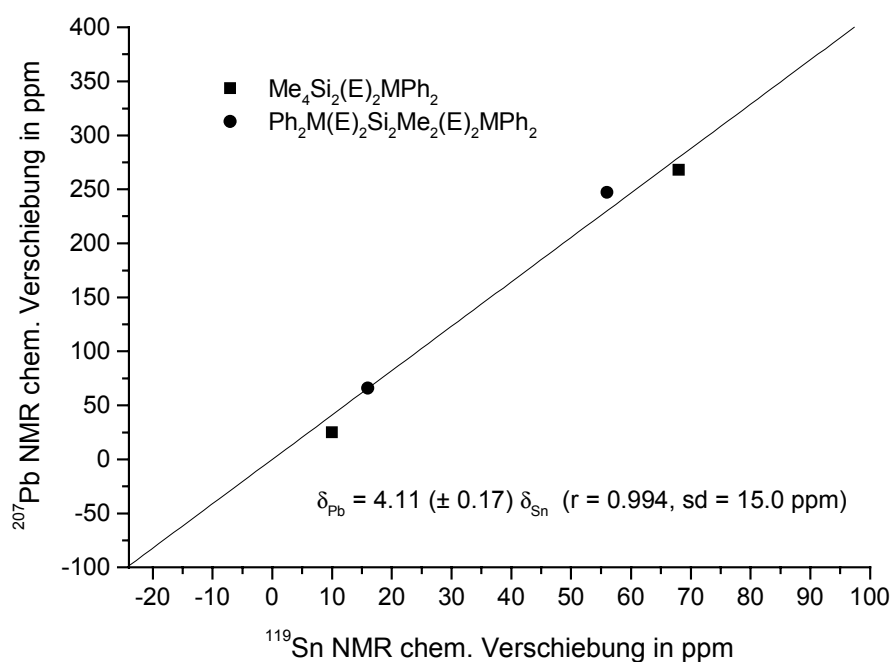


Abb. 11.5.3. Korrelation zwischen  $\delta_{Sn}$  und  $\delta_{Pb}$  aller in dieser Arbeit synthetisierten cyclischen und polycyclischen Chalcogenverbindungen ( $M = Sn, Pb$ ;  $E = S, Se$ )

Von je einer Verbindung mit  $M = C, Si, Ge$  und  $Sn$  konnten Kristallstrukturanalysen durchgeführt werden, siehe Abbildungen 11.5.4. – 11.5.7.

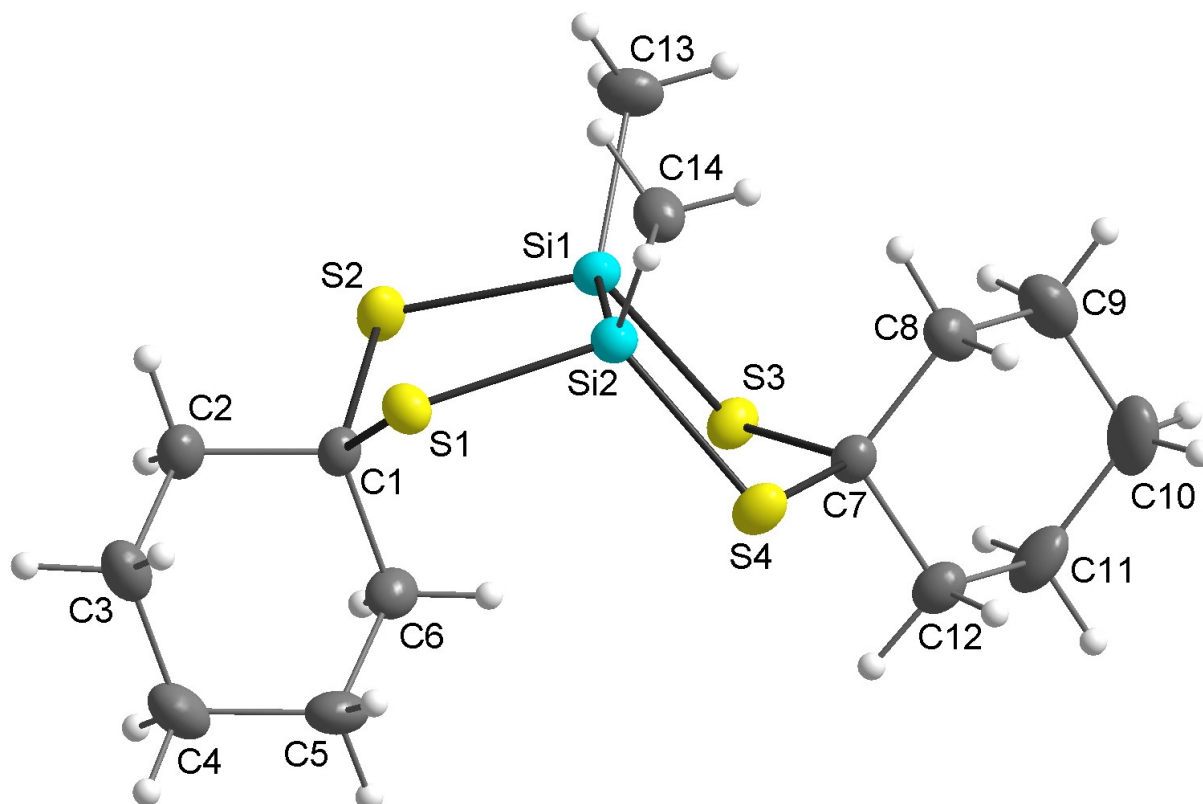


Abb. 11.5.4. Molekülstruktur von  $(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{S})_2\text{Si}_2\text{Me}_2(\text{S})_2\text{C}(\text{CH}_2)_5$  (**27**)

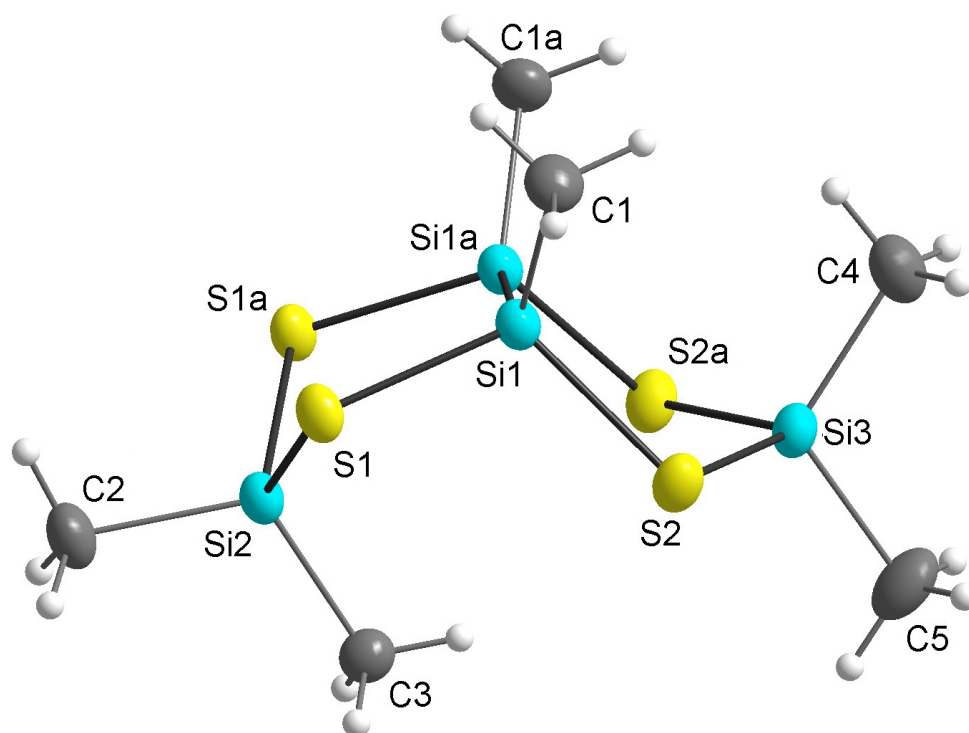


Abb. 11.5.5. Molekülstruktur von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{S})_2\text{Si}_2\text{Me}_2(\text{S})_2\text{SiMe}_2$  (**28**)



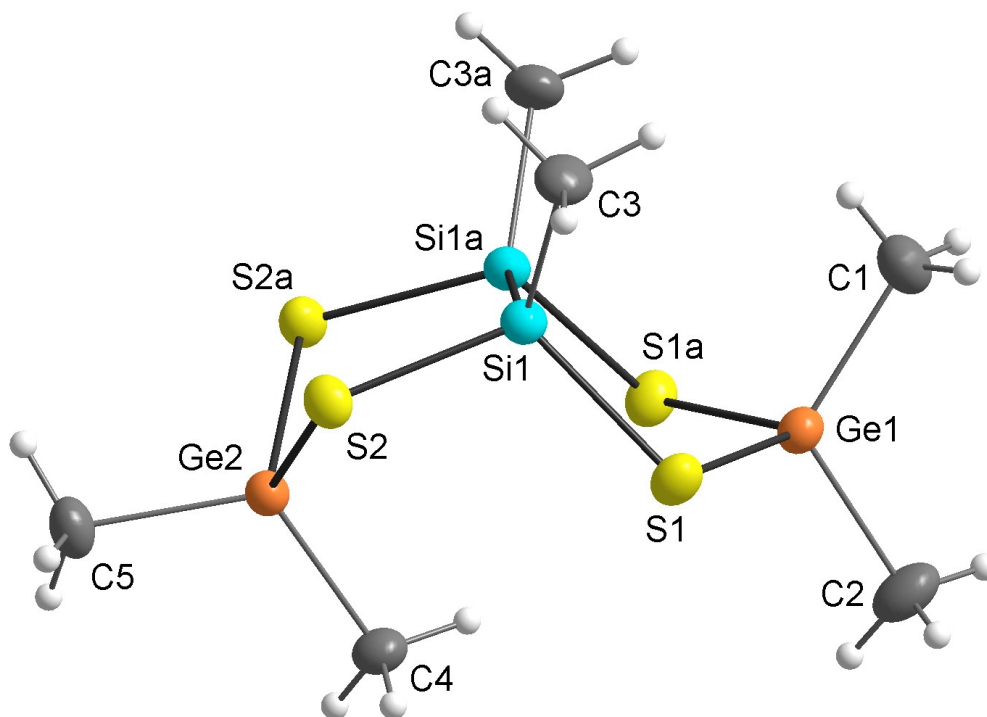


Abb. 11.5.6. Molekülstruktur von  $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{S})_2\text{Si}_2\text{Me}_2(\text{S})_2\text{GeMe}_2$  (**29**)

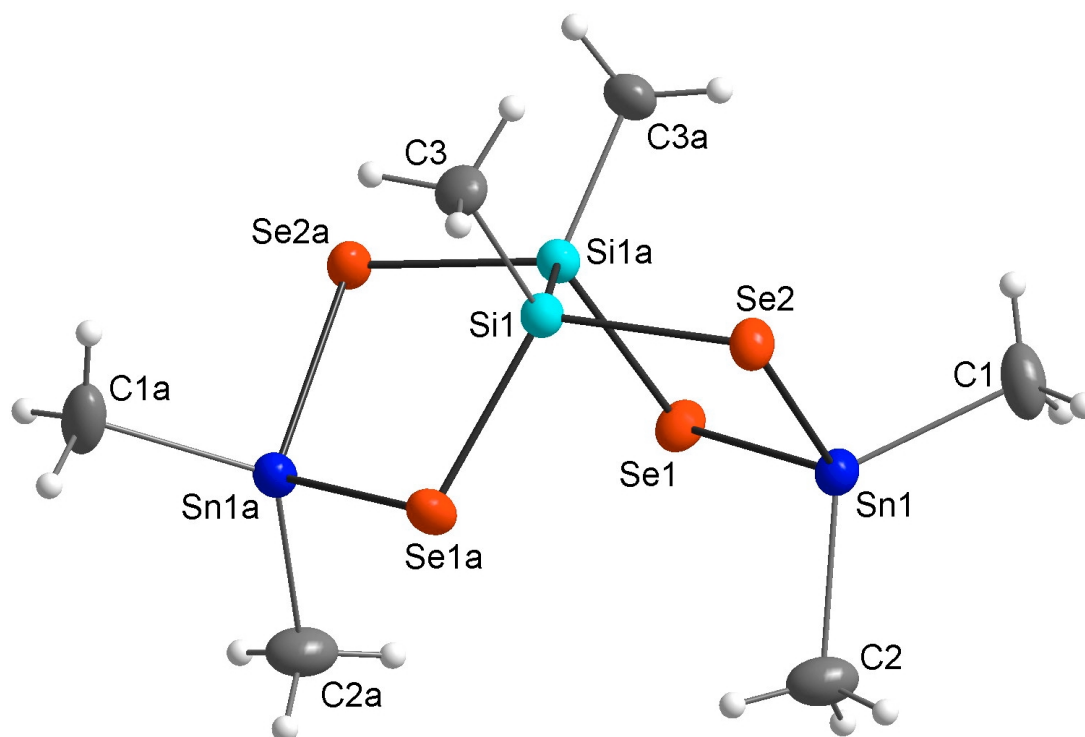


Abb. 11.5.7. Molekülstruktur von  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Se})_2\text{Si}_2\text{Me}_2(\text{Se})_2\text{SnMe}_2$  (**30**)

Tabelle 11.5.3. Bindungslängen und -winkel in  $(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{S})_2\text{Si}_2\text{Me}_2(\text{S})_2\text{C}(\text{CH}_2)_5$  (**27**)

Atome	Bindungslänge in Å	Atome	Bindungswinkel in °
Si1–Si2	2.3275(7)	S1–Si2–S4	112.89(3)
S1–Si2	2.1330(7)	S2–Si1–S3	113.57(3)
S2–Si1	2.1378(7)	Si1–Si2–S1	100.58(3)
S3–Si1	2.1463(7)	Si1–Si2–S4	100.32(3)
S4–Si2	2.1486(7)	Si2–Si1–S2	100.17(3)
S1–C1	1.863(2)	Si2–Si1–S3	100.26(3)
S2–C1	1.865(2)	Si1–S2–C1	103.11(6)
S3–C7	1.864(2)	Si2–S1–C1	103.59(6)
S4–C7	1.864(2)	Si1–S3–C7	100.46(6)
Si1–C13	1.863(2)	Si2–S4–C7	100.79(6)
Si2–C14	1.863(2)	S1–C1–S2	112.37(10)
		S3–C7–S4	112.25(10)

Tabelle 11.5.4. Bindungslängen und -winkel in  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{S})_2\text{Si}_2\text{Me}_2(\text{S})_2\text{SiMe}_2$  (**28**)

Atome	Bindungslänge in Å	Atome	Bindungswinkel in °
Si1–Si1a	2.3600(12)	Si1–S1–Si2	99.28(3)
S1–Si1	2.1343(7)	Si1–S2–Si3	98.96(3)
S1–Si2	2.1563(7)	S1–Si1–S2	109.76(3)
S2–Si1	2.1460(7)	S1–Si1–Si1a	104.92(2)
S2–Si3	2.1475(7)	S2–Si1–Si1a	105.40(2)
Si1–C1	1.855(2)	S1–Si2–S1a	106.67(4)
Si2–C2	1.851(3)	S2–Si3–S2a	109.15(4)
Si2–C3	1.852(3)	C2–Si2–C3	112.42(16)
Si3–C4	1.846(3)	C4–Si3–C5	112.86(19)
Si3–C5	1.846(4)		

Tabelle 11.5.5. Bindungslängen und -winkel in  $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{S})_2\text{Si}_2\text{Me}_2(\text{S})_2\text{GeMe}_2$  (29)

Atome	Bindungslänge in Å	Atome	Bindungswinkel in °
Si1–Si1a	2.3672(9)	S1–Si1–S2	109.80(2)
S1–Si1	2.1422(6)	S1–Si1–Si1a	106.58(2)
S2–Si1	2.1317(6)	S2–Si1–Si1a	105.89(2)
S1–Ge1	2.2360(5)	Si1–S1–Ge1	98.87(2)
S2–Ge2	2.2457(4)	Si1–S2–Ge2	98.58(2)
Si1–C3	1.859(2)	S1–Ge1–S1a	106.77(2)
Ge1–C1	1.928(3)	S2–Ge2–S2a	103.79(2)
Ge1–C2	1.931(3)	C1–Ge1–C2	115.91(14)
Ge2–C4	1.933(2)	C4–Ge2–C5	115.31(11)
Ge2–C5	1.929(2)		

Tabelle 11.5.6. Bindungslängen und -winkel in  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Se})_2\text{Si}_2\text{Me}_2(\text{Se})_2\text{SnMe}_2$  (30)

Atome	Bindungslänge in Å	Atome	Bindungswinkel in °
Si1–Si1a	2.333(2)	Se1–Si1–Se2a	109.51(4)
Si1–Se1	2.2802(10)	Si1a–Si1–Se1	105.84(4)
Si1–Se2a	2.2751(10)	Si1–Si1a–Se2	106.88(6)
Sn1–Se1	2.5546(5)	Si1–Se1–Sn1	98.61(3)
Sn1–Se2	2.5566(4)	Si1a–Se2–Sn1	96.39(3)
Si1–C3	1.861(4)	Se1–Sn1–Se2	107.79(1)
Sn1–C1	2.119(4)	C1–Sn1–C2	120.3(2)
Sn1–C2	2.126(4)		

Während die Bicyclo[3.3.0]octane mit  $\text{MR}_2 = \text{C}(\text{CH}_2)_5$ ,  $\text{SiMe}_2$  und  $\text{GeMe}_2$  eine *bis*-Briefumschlagkonformation mit einer  $\text{MR}_2$  Einheit in *exo* und einer in *endo* Position einnehmen, findet man in  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Se})_2\text{Si}_2\text{Me}_2(\text{Se})_2\text{SnMe}_2$  *twist*-Konformationen der beiden (kristallographisch äquivalenten) Fünfringe. Die Ursache dafür sind vermutlich die längeren Bindungen Sn–Se und Si–Se, während die zentrale Si–Si Bindung annähernd gleich bleibt. So wächst die Länge der Si–Si Bindung von  $M = \text{C}$  (2.33 Å) über  $M = \text{Si}$  (2.36 Å) bis  $M = \text{Ge}$  (2.37 Å), in  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Se})_2\text{Si}_2\text{Me}_2(\text{Se})_2\text{SnMe}_2$  liegt sie dagegen wieder bei 2.33 Å. Entsprechend sinkt der mittlere Bindungswinkel am Schwefel von  $101.99^\circ$  für  $M = \text{C}$  über  $99.12^\circ$  für  $M = \text{Si}$  auf  $98.72^\circ$  für  $M = \text{Ge}$ .

Bei der Zinn-Selen-Verbindung  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Se})_2\text{Si}_2\text{Me}_2(\text{Se})_2\text{SnMe}_2$  treten in der Kristallstruktur noch schwache intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Zinn und Selen auf, wie sie bereits für  $\text{Me}_4\text{Sn}_2(\text{Se})_2\text{SnMe}_2$  beschrieben wurden (siehe Abb. 4.3.1.4.).

Berücksichtigt man diese intermolekularen Wechselwirkungen, die mit 4.005 und 4.083 Å nur knapp unter der Summe der VAN DER WAALS Radien von 4.2 Å liegen, so steigt die Koordinationszahl der Selenatome auf 3 mit Winkelsummen von  $322.6^\circ$  an Se1 und  $318.5^\circ$  an Se2 und die Koordinationszahl am Zinnatom erreicht 6. Die Koordinationssphäre am Zinnatom kann als ein zweifach überkapptes Tetraeder beschrieben werden mit den Winkeln  $\text{Se1-Sn1-Se1b}$ :  $175.0^\circ$  und  $\text{Se2-Sn1-Se2c}$ :  $166.8^\circ$ , siehe auch Abb. 11.5.8.

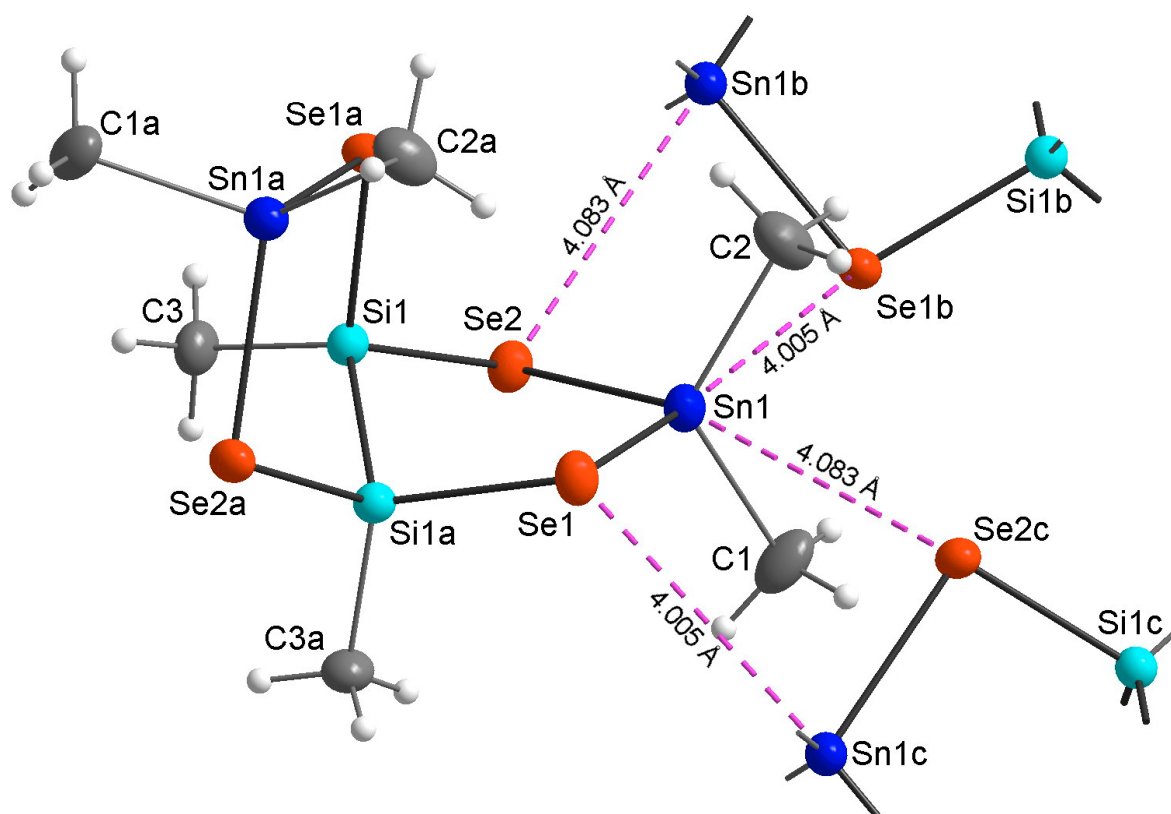


Abb. 11.5.8. *Intermolekulare Wechselwirkungen in  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Se})_2\text{Si}_2\text{Me}_2(\text{Se})_2\text{SnMe}_2$  (30)*

Um die Ursachen für das Auftreten der beiden Konformationen besser zu verstehen, wurden DFT Rechnungen beider Konformationen der Verbindungen  $\text{Me}_2\text{M}(\text{S})_2\text{Si}_2\text{Me}_2(\text{S})_2\text{MMe}_2$  ( $\text{M} = \text{C}$  (als Modell für  $(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{S})_2\text{Si}_2\text{Me}_2(\text{S})_2\text{C}(\text{CH}_2)_5$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$ ) sowie für  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Se})_2\text{Si}_2\text{Me}_2(\text{Se})_2\text{SnMe}_2$  durchgeführt. Im Falle der Zinnverbindungen konnte jeweils nur ein Energieinimum mit der *twist*-Konformation gefunden werden.

Die wichtigsten Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 11.5.7. zusammengefasst. Man erkennt, dass in allen Fällen in der *bis*-Briefumschlagkonformation die Si–Si Bindung länger ist als in der *twist*-Konformation.

Die relativen Energien der beiden Konformationen sind in Abbildung 11.5.9. veranschaulicht.

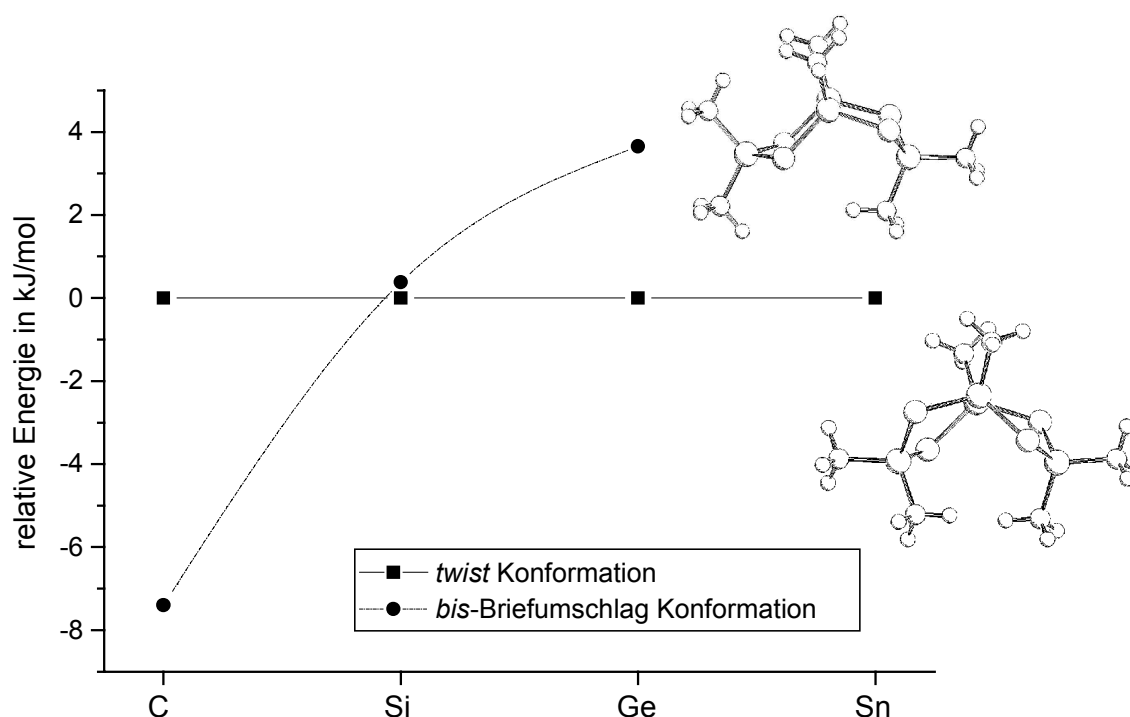


Abb. 11.5.9. Relative Energien der *bis*-Briefumschlag- und der *twist*-Konformationen von  $\text{Me}_2\text{M}(\text{S})_2\text{Si}_2\text{Me}_2(\text{S})_2\text{MMe}_2$  ( $\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ )  
DFT Berechnungen auf dem Niveau B3LYP/6-31G\*

Während für  $\text{M} = \text{C}$  die *bis*-Briefumschlagkonformation eindeutig auch die stabilere Konformation ist ( $-7.4$  kJ/mol), sind beide Konformationen für  $\text{M} = \text{Si}$  energetisch praktisch gleich. Für  $\text{M} = \text{Ge}$  besteht ein Widerspruch zwischen den Ergebnissen der Berechnungen und der experimentell in der Kristallstruktur gefundenen Konformation. Hier können wohl nur

Tabelle 11.5.7. Ergebnisse der DFT Berechnungen von  $Me_2M(S)_2Si_2Me_2(S)_2MMe_2$  ( $M = C, Si, Ge, Sn$ ) und  $Me_2Sn(Se)_2Si_2Me_2(Se)_2SnMe_2$   
*B3LYP/6-31G\**

Chalco-gen	S	S	S	S	S	S	Se	
M	C	Si	Ge	Sn	Sn			
Konformation	<i>bis-Brief-umschlag</i>	<i>twist</i>	<i>bis-Brief-umschlag</i>	<i>twist</i>	<i>bis-Brief-umschlag</i>	<i>twist</i>	<i>twist</i>	
Gesamtenergie / H	-2487.59397	-2487.59096	-2990.56098	-2990.56125	-2419.04330	-2419.04480	-2418.25497	-862.39606
Gesamtenergie mit Nullpunktskorr. / H	-2487.34091	-2487.33809	-2990.32305	-2990.32320	-2418.80780	-2418.80919	-2418.02269	-862.16696
Si-Si (Å)	2.352	2.326	2.381	2.353	2.393	2.360	2.365	2.371
Si-E (Å)	2.175	2.160	2.178	2.180	2.178	2.180	2.165	2.333
	2.158	2.174	2.165	2.166	2.163	2.165	2.185	2.353
M-E (Å)	1.884	1.875	2.184	2.189	2.282	2.297	2.445	2.631
	1.884	1.900	2.178	2.179	2.289	2.284	2.455	2.639
Si-E-M (°)	101.6	107.1	100.3	105.0	100.3	104.4	103.5	100.8
	102.8	103.7	101.0	101.2	101.8	100.1	99.1	96.7

Packungseffekte im Kristallgitter für das Auftreten der *bis*-Briefumschlagkonformation verantwortlich sein. Auf der anderen Seite ist die Kristallstruktur der Zinn-Selen-Verbindung  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Se})_2\text{Si}_2\text{Me}_2(\text{Se})_2\text{SnMe}_2$  wieder in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der DFT-Berechnungen.

Der geringe Energieunterschied von nur 0.4 kJ/mol der beiden Konformationen für  $M = \text{Si}$  lässt die Vermutung zu, dass in Lösung beide Konformationen nebeneinander vorliegen.

So zeigt ein  $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR Spektrum der Verbindung drei Signale: eines bei 27.0 ppm für die zentrale  $\text{Si}_2\text{Me}_2$  Einheit und zwei Signale bei 31.7 und 36.4 ppm für die beiden kristallographisch verschiedenen  $\text{SiMe}_2$  Einheiten, siehe Abb. 11.5.10. Auch wenn man den Mittelwert der Signale der beiden in Lösung äquivalenten  $\text{SiMe}_2$  Einheiten (34.05 ppm) ansetzt, zeigt sich ein deutlicher Unterschied zu den Verschiebungen in Lösung bei Raumtemperatur (29.8 ppm und 35.3 ppm, Tabelle 11.5.1.). Eine genauere Untersuchung der Lösungs-NMR offenbart, dass die  $^{29}\text{Si}$ , wie auch die  $^1\text{H}$  NMR Signale deutlich temperaturabhängig sind (Abbildungen 11.5.11. und 11.5.12). Die Ursache dafür ist vermutlich ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen den beiden Konformationen.

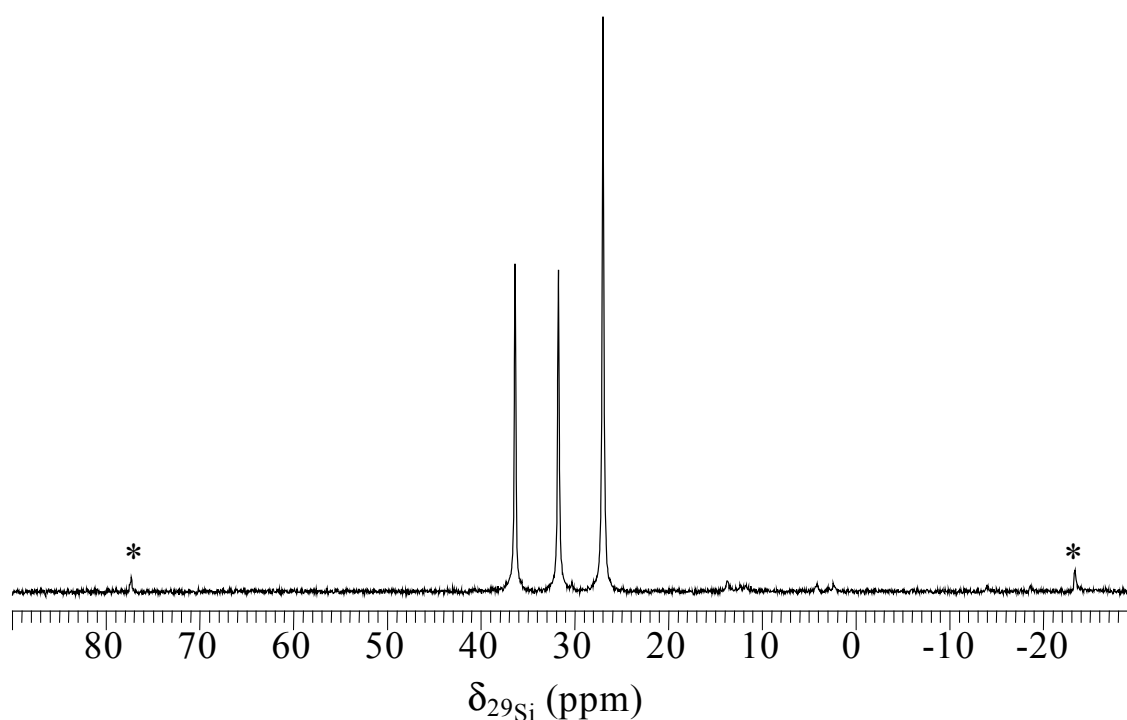


Abb. 11.5.10.  $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR Spektrum von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{S})_2\text{Si}_2\text{Me}_2(\text{S})_2\text{SiMe}_2$

*Die beiden kristallographisch unterschiedlichen  $\text{SiMe}_2$  Einheiten verursachen die beiden kleineren Signale. Die mit einem Stern markierten Signale sind Rotationsseitenbanden.*

*(Rotationsfrequenz: 3 kHz)*

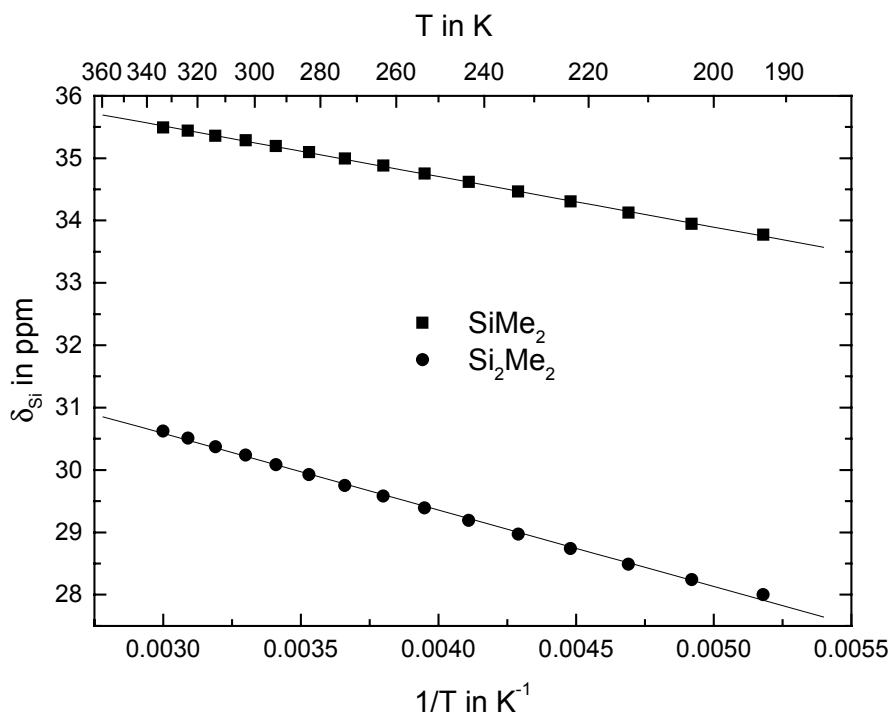


Abb. 11.5.11.  $^{29}\text{Si}$  NMR chemische Verschiebungen von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{S})_2\text{Si}_2\text{Me}_2(\text{S})_2\text{SiMe}_2$  als Funktion der Temperatur ( $-80 \dots +60$  °C, bei jeder Temperatur intern auf TMS geeicht) Bei tiefen Temperaturen nähern sich die Verschiebungen denen für das bis-Briefumschlag-Konformer (27.0 und 34.05 ppm).

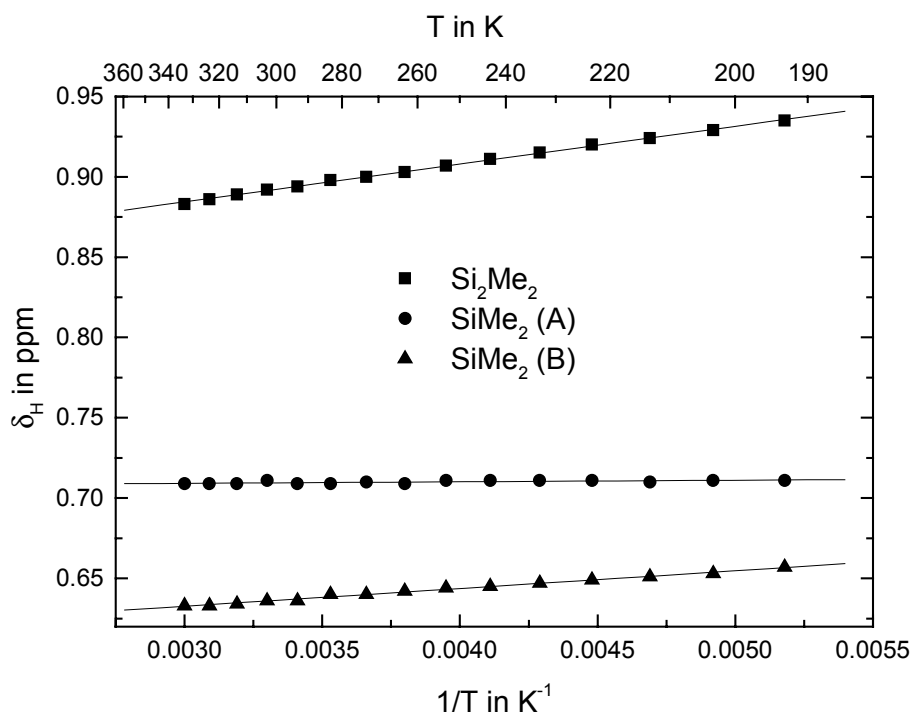


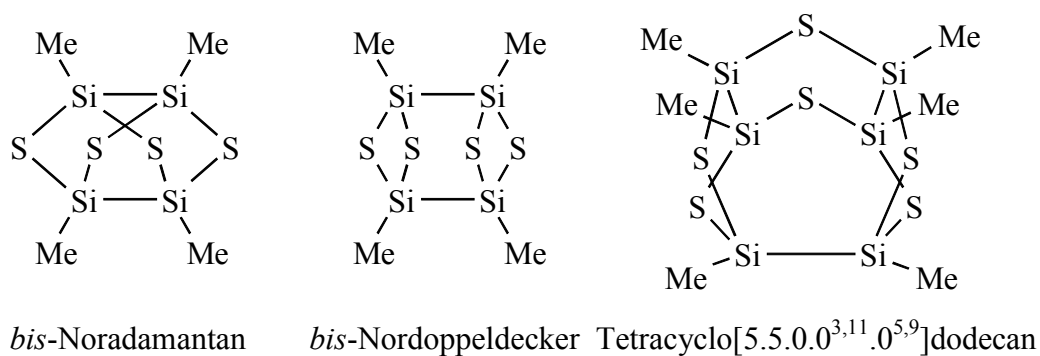
Abb. 11.5.12.  $^1\text{H}$  NMR chemische Verschiebungen von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{S})_2\text{Si}_2\text{Me}_2(\text{S})_2\text{SiMe}_2$  als Funktion der Temperatur ( $-80 \dots +60$  °C, bei jeder Temperatur intern auf TMS geeicht)



## 11.6. Adamantane, Noradamantane, Bisnoradamantane und $\text{Me}_6\text{Si}_6\text{S}_6$

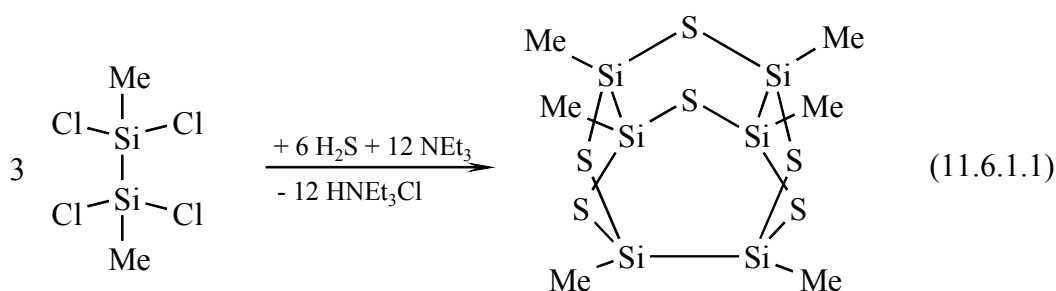
### 11.6.1. Reaktionen von 1,2- $\text{R}_2\text{Si}_2\text{Cl}_4$ mit $\text{H}_2\text{S}/\text{NEt}_3$ , $\text{Me}_6\text{Si}_6\text{S}_6$ und ${}^t\text{Bu}_4\text{Si}_4\text{S}_4$ [763]

Bei der Reaktion von  $\text{Cl}_2\text{MeSi-SiMeCl}_2$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NEt}_3$  ist die Bildung einer Verbindung  $\text{Me}_4\text{Si}_4\text{S}_4$  mit zwei Disilaneinheiten in Form eines Bisnoradamantans oder einer Bisnordoppeldeckerstruktur bzw. einer Verbindung  $\text{Me}_6\text{Si}_6\text{S}_6$  mit drei Disilaneinheiten denkbar:



Schema 11.6.1.1. Mögliche Strukturen der Verbindungen  $\text{Me}_4\text{Si}_4\text{S}_4$  und  $\text{Me}_6\text{Si}_6\text{S}_6$

Die Reaktion lieferte ein kristallines Produkt, das in Hexan völlig unlöslich und auch in Toluol und Chloroform nur mäßig löslich ist. Die  ${}^1\text{H}$ ,  ${}^{13}\text{C}$  und  ${}^{29}\text{Si}$  NMR Spektren (Tabelle 11.6.1.1.) zeigen jeweils zwei Signale im Intensitätsverhältnis 2 : 1, so dass die Verbindung mindestens aus drei Disilaneinheiten aufgebaut sein muss. Die Kristallstrukturanalyse beweist schließlich, dass es sich tatsächlich um eine Verbindung  $\text{Me}_6\text{Si}_6\text{S}_6$  mit einem Tetracyclo[5.5.0.0<sup>3,11</sup>.0<sup>5,9</sup>]-Gerüst handelt, siehe auch Abb. 11.6.1.1:



Die Ursache für die geringe Löslichkeit könnte in der guten Packung der Moleküle in der Elementarzelle liegen (allerdings ohne intermolekulare Si-S Kontakte < Summe der VAN DER WAALS Radien), siehe Abb. 11.6.1.2. Dies kommt auch in der im Vergleich zu anderen Silicium-Schwefelverbindungen  $\text{Me}_x\text{Si}_y\text{S}_z$  relativ hohen kristallographischen Dichte von  $1.492 \text{ g/cm}^3$  zum Ausdruck.

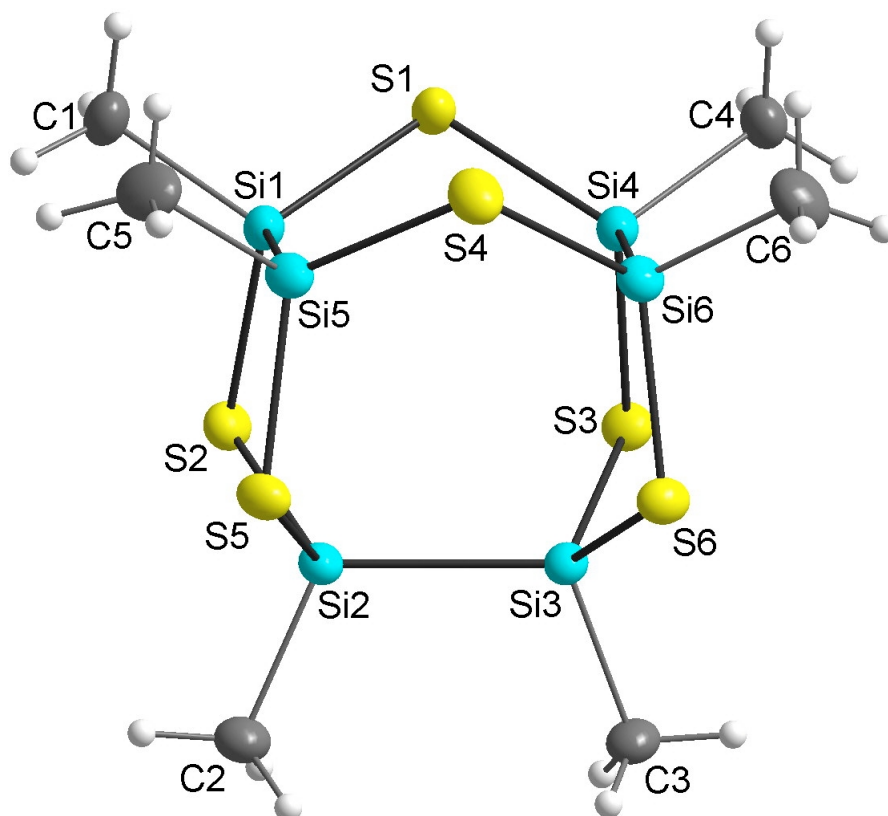


Abb. 11.6.1.1. Molekülstruktur von  $\text{Me}_6\text{Si}_6\text{S}_6$  (1,3,5,7,9,11-Hexamethyl-1,3,5,7,9,11-hexasila-hexathiatetracyclo[5.5.0.0<sup>3,11</sup>,0<sup>5,9</sup>]dodecan, **31**)

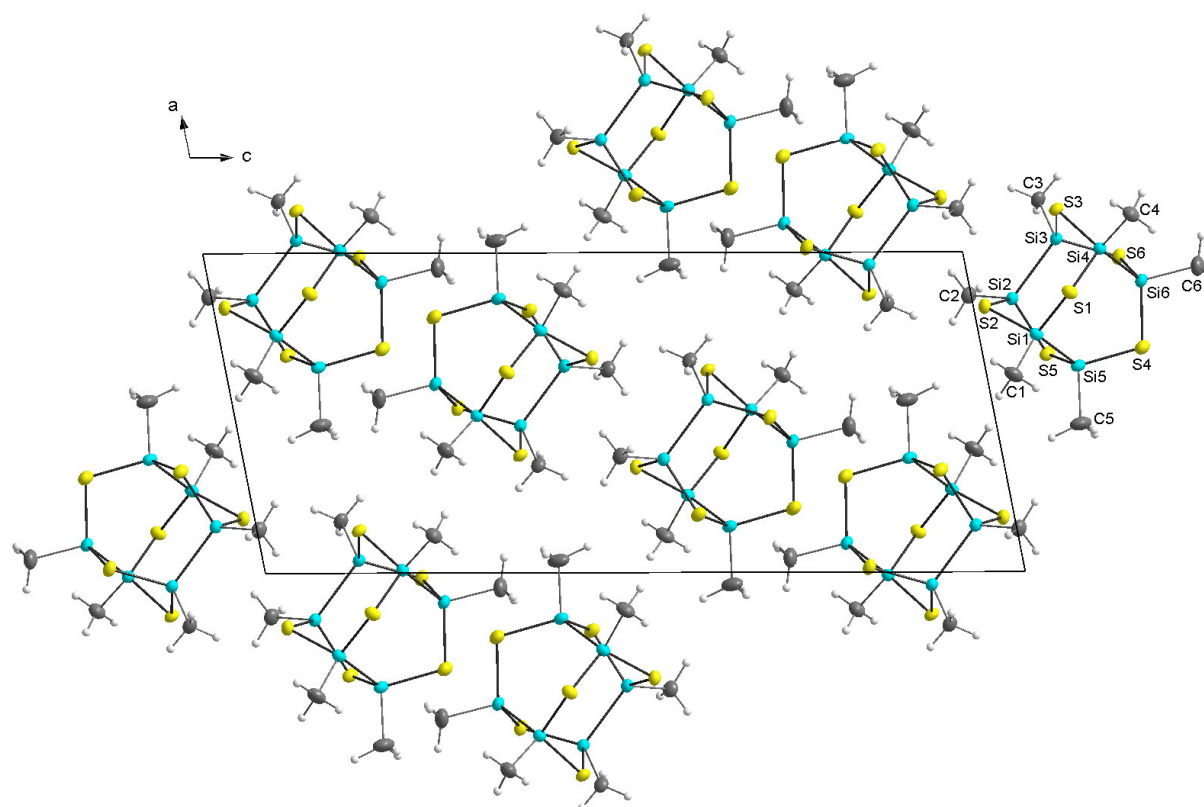


Abb. 11.6.1.2. Kristallstruktur von  $\text{Me}_6\text{Si}_6\text{S}_6$  (**31**), Blick entlang der kristallograph. *b*-Achse. Die *c*-Achse ist mit 24.270 Å wesentlich länger als die *a*- und *b*-Achse (10.395 und 8.108 Å).

Tabelle 11.6.1.1. Bindungslängen und -winkel in  $Me_6Si_6S_6$  (31)

Atome	Bindungslänge in Å	Atome	Bindungswinkel in °
S1–Si1	2.1404(10)	Si1–S1–Si4	105.06(4)
S1–Si4	2.1499(10)	Si1–S2–Si2	100.14(4)
S2–Si1	2.1469(10)	Si3–S3–Si4	100.27(4)
S2–Si2	2.1515(10)	Si5–S4–Si6	104.95(4)
S3–Si3	2.1438(10)	Si5–S5–Si2	100.59(4)
S3–Si4	2.1444(10)	Si6–S6–Si3	100.47(4)
S4–Si5	2.1286(10)	S1–Si1–S2	114.49(4)
S4–Si6	2.1340(11)	S1–Si1–Si5	113.58(4)
S5–Si5	2.1386(10)	S2–Si1–Si5	105.96(4)
S5–Si2	2.1498(10)	S5–Si2–S2	109.31(4)
S6–Si6	2.1387(10)	S5–Si2–Si3	110.32(4)
S6–Si3	2.1448(9)	S2–Si2–Si3	110.20(4)
Si1–Si5	2.3481(11)	S3–Si3–S6	110.33(4)
Si2–Si3	2.3642(11)	S3–Si3–Si2	110.40(4)
Si4–Si6	2.3578(10)	S6–Si3–Si2	110.12(4)
Si1–C1	1.863(3)	S3–Si4–S1	112.95(4)
Si2–C2	1.857(3)	S3–Si4–Si6	105.87(4)
Si3–C3	1.859(3)	S1–Si4–Si6	114.13(4)
Si4–C4	1.850(3)	S4–Si5–S5	114.27(5)
Si5–C5	1.862(3)	S4–Si5–Si1	114.86(4)
Si6–C6	1.862(3)	S5–Si5–Si1	105.46(4)
		S4–Si6–S6	114.14(5)
		S4–Si6–Si4	113.84(4)
		S6–Si6–Si4	105.61(4)

Alle Bindungslängen von  $Me_6Si_6S_6$  sind im normalen Bereich für Einfachbindungen. Bei den Bindungswinkeln Si–S–Si sind die Winkel an S1 und S4, die nur Teil eines Sechsrings und eines Siebenrings sind, um etwa 5° größer als die Winkel an den anderen Schwefelatomen, die auch Teil eines Fünfrings sind.

Bemerkenswert ist der deutliche Unterschied der  $^{29}Si$  NMR chemischen Verschiebungen der beiden nichtäquivalenten Arten Siliciumatome, obwohl die erste Koordinationssphäre gleich ist (siehe Tab. 11.6.1.3.). In beiden Fällen tritt aber eine deutliche Tieffeldverschiebung

gegenüber dem acyclischen thiobutylsubstituierten Disilan  $(\text{BuS})_2\text{SiMe-SiMe}(\text{SBU})_2$  ( $\delta_{\text{Si}}$ : 9.1 ppm, Tabelle 7.3.1.) auf.

Alle Siliciumatome sind Teil eines Fünfringes, die mit weniger stark zu tieferem Feld verschobenen NMR-Signalen sind aber auch an einem Sechsring beteiligt, was in der Regel zu einer Hochfeldverschiebung der NMR-Signale führt.

Um die Bildung des tetracyclischen  $\text{Me}_6\text{Si}_6\text{S}_6$  anstelle der tricyclischen Verbindungen  $\text{Me}_4\text{Si}_4\text{S}_4$  besser zu verstehen, wurden von allen drei Verbindungen DFT-Berechnungen durchgeführt. Die wichtigsten Bindungsparameter sowie die Gesamtenergien sind in Tabelle 11.6.1.2. zusammengestellt.

Tabelle 11.6.1.2. *Ergebnisse der DFT Berechnungen (B3LYP/6-31G\*) von  $\text{Me}_4\text{Si}_4\text{S}_4$  (Bisnoradamantan- und Bisnordoppeldeckerstruktur) sowie von  $\text{Me}_6\text{Si}_6\text{S}_6$*

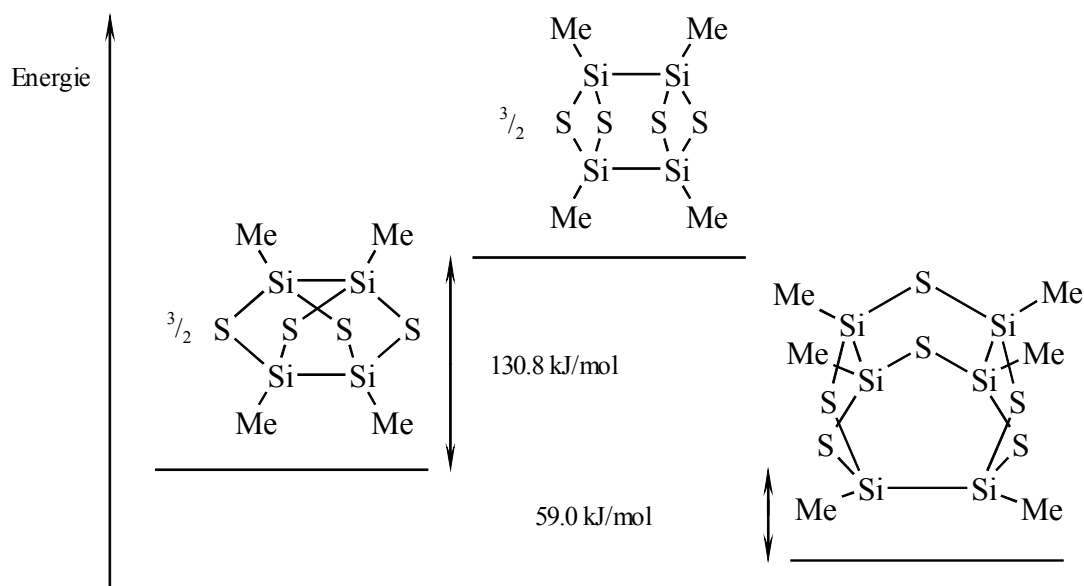
Verbindung	$\text{Me}_4\text{Si}_4\text{S}_4$		$\text{Me}_6\text{Si}_6\text{S}_6$
	Bisnoradamantan	Bisnordoppeldecker	
Gesamenergie (H)	-2910.69797	-2910.66369	-4366.07013
Gesamenergie mit Nullpunktkorrektur (H)	-2910.53392	-2910.50071	-4365.82337
Si-Si (Å)	2.440	2.422	2.384, 2.394 <sup>a)</sup>
Si-S (Å)	2.180	2.190	2.174, 2.177 <sup>b)</sup>
Si-S-Si (°)	86.7	76.4	99.9, 107.3 <sup>c)</sup>
S-Si-S (°)	103.5	94.8	114.1, 109.2 <sup>d)</sup>

a) Si2-Si3    b) Si2-S und Si3-S    c) S1 und S4    d) Si2 und Si3

Wie man aus den Daten erkennt, treten vor allem in der Bisnordoppeldecker- aber auch in der Bisnoradamantanstruktur relativ kleine Bindungswinkel an den Schwefelatomen auf, die neben den verhältnismäßig langen Si-Si und Si-S Bindungen auf die starken Ringspannungen in diesen Molekülen hindeuten.

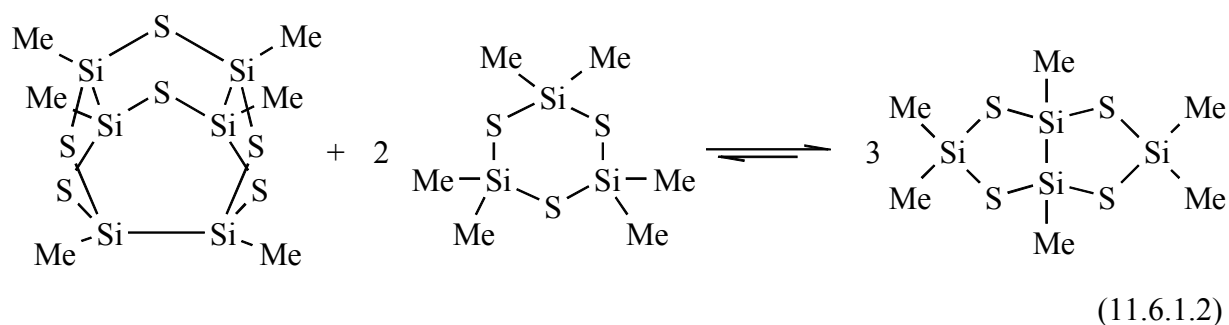
Die Bindungslängen und -winkel für  $\text{Me}_6\text{Si}_6\text{S}_6$  sind in guter Übereinstimmung mit den Daten aus der Kristallstrukturanalyse, wobei die berechneten Bindungslängen Si-Si und Si-S – wie auch für alle anderen berechneten Moleküle – um etwa 0.03 Å zu lang sind.

Ein Vergleich der Gesamtenergien der drei Verbindungen zeigt deutlich, dass das experimentell gefundene  $\text{Me}_6\text{Si}_6\text{S}_6$  das energetisch günstigste Reaktionsprodukt der Reaktion von  $\text{Cl}_2\text{MeSi-SiMeCl}_2$  mit  $\text{H}_2\text{S} / \text{NEt}_3$  darstellt, Schema 11.6.1.2.



Schema 11.6.1.2. *Relative Gesamtenergien (B3LYP/6-31G\*, mit Nullpunktkorrektur) der beiden Isomere von  $\text{Me}_4\text{Si}_4\text{S}_4$  sowie von  $\text{Me}_6\text{Si}_6\text{S}_6$ .*

Da damit die Reaktionsprodukte der Reaktionen von  $\text{Cl}_2\text{MeSi-SiMeCl}_2$  und  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  mit  $\text{H}_2\text{S} / \text{NEt}_3$  bekannt sind, kann auch berechnet werden, in wieweit die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Tetrachalcogenabicyclo[3.3.0]octane energetisch bevorzugt sind:

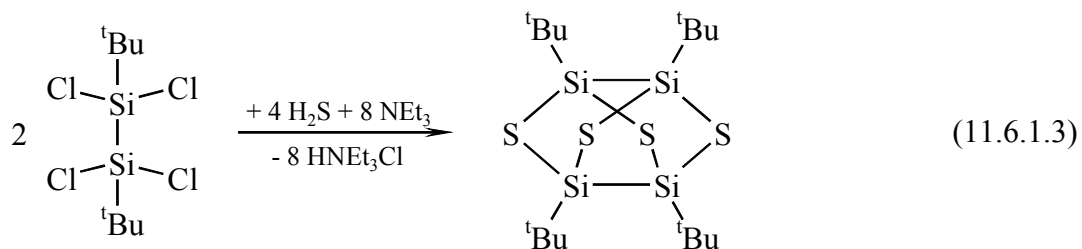


Ein Vergleich der Gesamtenergien (mit Nullpunktkorrektur) ergibt einen Energiegewinn von 15.2 kJ/mol bei der Bildung des Bicyclo[3.3.0]octans.

Um ein Bisoradamantan  $\text{R}_4\text{Si}_4\text{S}_4$  zu synthetisieren, müssen offensichtlich sperrigere Substituenten R als Methyl verwendet werden.

Um dies zu erreichen, wurde  ${}^t\text{BuCl}_2\text{Si-SiCl}_2{}^t\text{Bu}$  (dargestellt nach [572] aus  ${}^t\text{BuPh}_2\text{SiCl}$  über  ${}^t\text{BuPh}_2\text{Si-SiPh}_2{}^t\text{Bu}$ ) mit  $\text{H}_2\text{S} / \text{NEt}_3$  umgesetzt. Hierbei bildete sich eine kristalline Verbindung, die im  ${}^{29}\text{Si}$  und  ${}^1\text{H}$  NMR Spektrum jeweils nur ein Signal lieferte und ein Massen-

spektrum mit der für  ${}^t\text{Bu}_4\text{Si}_4\text{S}_4$  erwarteten Molmasse von 468 g/mol zeigte, so dass es sich hier offenbar tatsächlich um ein Bisnoradamantan handelt:



Dieses Bisnoradamantan ergänzt die bereits von ANDO et al. [468] beschriebene Serie von *tert*-butyl-substituierten Noradamantanen und Bisnoradamantanen ( ${}^t\text{Bu}_4\text{Si}_4\text{S}_5$ ,  ${}^t\text{Bu}_4\text{Ge}_4\text{S}_4$  und  ${}^t\text{Bu}_4\text{Ge}_4\text{S}_5$ , siehe auch Tabelle 11.6.1.3.).

Die  ${}^{29}\text{Si}$  NMR chemische Verschiebung von  ${}^t\text{Bu}_4\text{Si}_4\text{S}_4$  ist in guter Übereinstimmung mit der des kürzlich auch strukturell charakterisierten Bisnoradamantans  $\text{R}_4\text{Si}_4\text{S}_4$ ,  $\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\delta_{\text{Si}(\text{SiS})}$ : 19.6 ppm) [469], siehe auch Abb. 4.6.8.

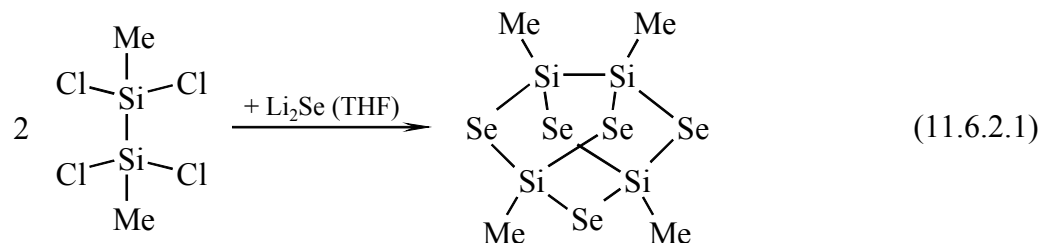
Tabelle 11.6.1.3.  ${}^1\text{H}$ ,  ${}^{13}\text{C}$  und  ${}^{29}\text{Si}$  NMR Daten (Hz, ppm) von  $\text{Me}_6\text{Si}_6\text{S}_6$  sowie  ${}^t\text{Bu}_4\text{M}_4\text{S}_4$  und  ${}^t\text{Bu}_4\text{M}_4\text{S}_5$  ( $M = \text{Si}, \text{Ge}$ )

Verbindung	$\delta_{\text{Si}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$
	A: 28.5 B: 14.1 (in $\text{C}_6\text{D}_6$ )	4.14 4.88 (in $\text{C}_6\text{D}_6$ )	0.71 0.78 (in $\text{C}_6\text{D}_6$ )
	21.5 ${}^1J_{\text{SiC}}$ : 53.4 <i>analoge Ge-Verbindung:</i> [468]	SiC: 23.50 CH <sub>3</sub> : 27.76  GeC: 35.7 CH <sub>3</sub> : 29.1	1.196  1.36
	[468] <i>analoge Ge-Verbindung:</i> [468]	SiC: 24.0 und 25.1 CH <sub>3</sub> : 25.4 und 28.2  GeC: 36.6 und 37.5 CH <sub>3</sub> : 26.6 und 28.9	1.215 und 1.219  1.34 und 1.42

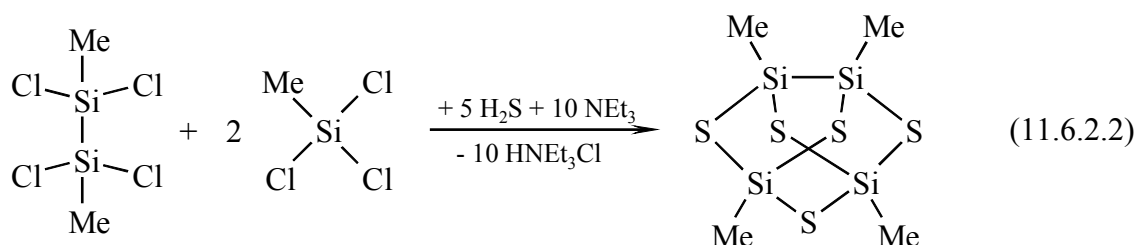
(Literaturdaten kursiv)

11.6.2. Noradamantane  $Me_2Si_2(E)_4(MR)_2E$  [764,765]

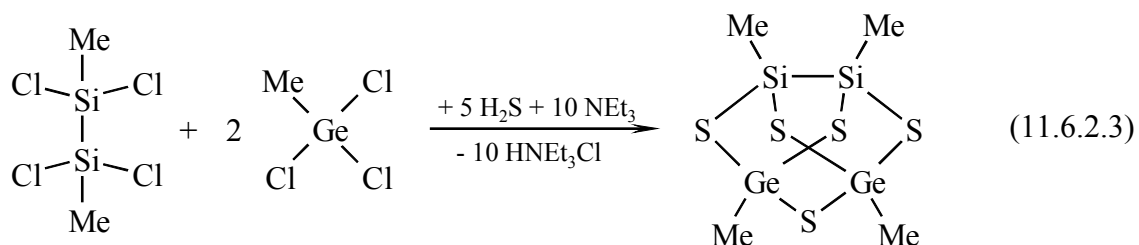
Die Reaktion von  $Cl_2MeSi-SiMeCl_2$  mit  $Li_2Se$  führt nicht zu einer dem  $Me_6Si_6S_6$  analogen Verbindung (siehe Gl. 11.6.1.1), sondern unter Spaltung einer Si-Si Bindung entsteht selektiv das Noradamantan  $Me_4Si_4Se_5$ :



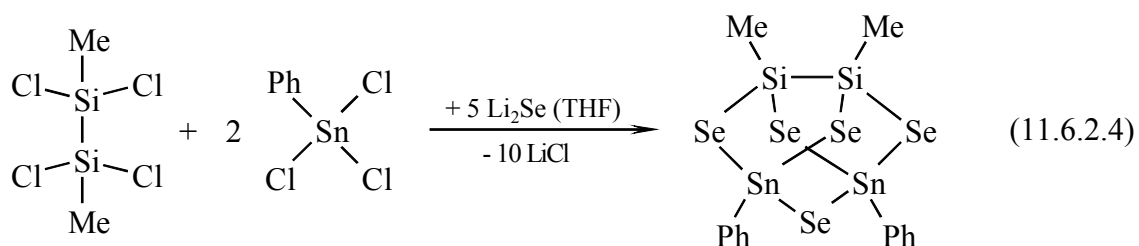
Die analoge Schwefelverbindung bildet sich bei der Reaktion eines Gemisches aus  $Cl_2MeSi-SiMeCl_2$  und  $MeSiCl_3$  mit  $H_2S$  und  $NEt_3$ :



Auf diesem Wege konnte auch ein gemischtes Silicium-Germanium-Noradamantan erhalten werden:



Schließlich gelang auch die Synthese eines Silicium-Zinn-Noradamantans durch Reaktion eines Gemisches von  $Cl_2MeSi-SiMeCl_2$  und  $PhSnCl_3$  mit  $Li_2Se$ :



Dagegen konnten durch Umsetzungen mit  $Li_2Te$  keine Produkte isoliert werden.

Die NMR Daten der so dargestellten Noradamantane sind zusammen mit denen der beiden Silsesquichalcogenide  $(\text{MeSi})_4\text{E}_6$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) mit Adamantanstruktur, die bei der Reaktion von  $\text{MeSiCl}_3$  mit  $\text{H}_2\text{S} / \text{NET}_3$  bzw.  $\text{Li}_2\text{E}$  entstehen (siehe 4.6.), in Tabelle 11.6.2.1. wiedergegeben. In den  $^{77}\text{Se}$  NMR Spektren der selenhaltigen Noradamantane werden zwei Signale im Intensitätsverhältnis von 4 : 1 beobachtet. Weiterhin beweist das Auftreten von  $^1\text{J}_{\text{SiSe}}$  und  $^2\text{J}_{\text{SiSe}}$  Satelliten am  $^{29}\text{Si}$  NMR Signal der Disilaneinheit sowie von zwei verschiedenen  $^1\text{J}_{\text{SiSe}}$  Satelliten im Verhältnis 2 : 1 an  $\text{Si}^{\text{A}}$  in  $\text{Me}_4\text{Si}_4\text{Se}_5$  bzw. am  $^{119}\text{Sn}$  Signal in  $\text{Me}_2\text{Si}_2(\text{PhSn})_2\text{Se}_5$  das Vorliegen einer Noradamantanstruktur, siehe auch Abbildungen 11.6.2.1. – 11.6.2.3. Verbunden mit dem Vorliegen von Fünfringen finden sich für  $\delta_{\text{Si}}$  deutliche Tieffeldverschiebungen beim Vergleich mit  $(\text{BuE})_2\text{MeSi-SiMe}(\text{EBu})_2$  bzw.  $\text{MeSi}(\text{EBu})_3$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) oder auch den entsprechenden Adamantanen  $(\text{MeSi})_4\text{E}_6$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ), die nur aus Sechsringen aufgebaut sind.

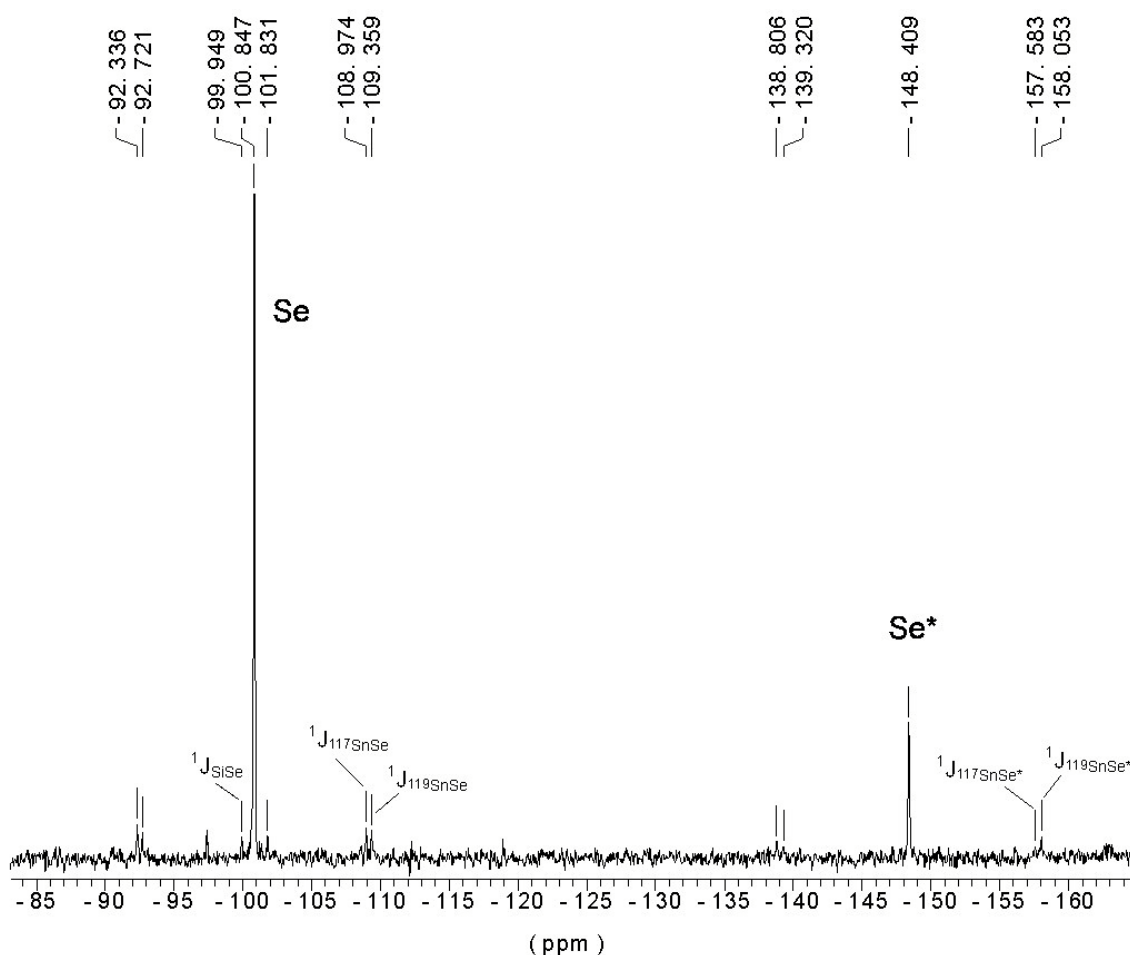


Abb. 11.6.2.1.  $^{77}\text{Se}$  NMR Spektrum von  $\text{Me}_2\text{Si}_2(\text{PhSn})_2\text{Se}_5$  mit den zwei Signalen für **Se** und **Se\*** im Intensitätsverhältnis 4 : 1 sowie den Satelliten, hervorgerufen durch die Kopplungen  $^1\text{J}_{\text{SiSe}}$  und  $^1\text{J}_{\text{SnSe}}$



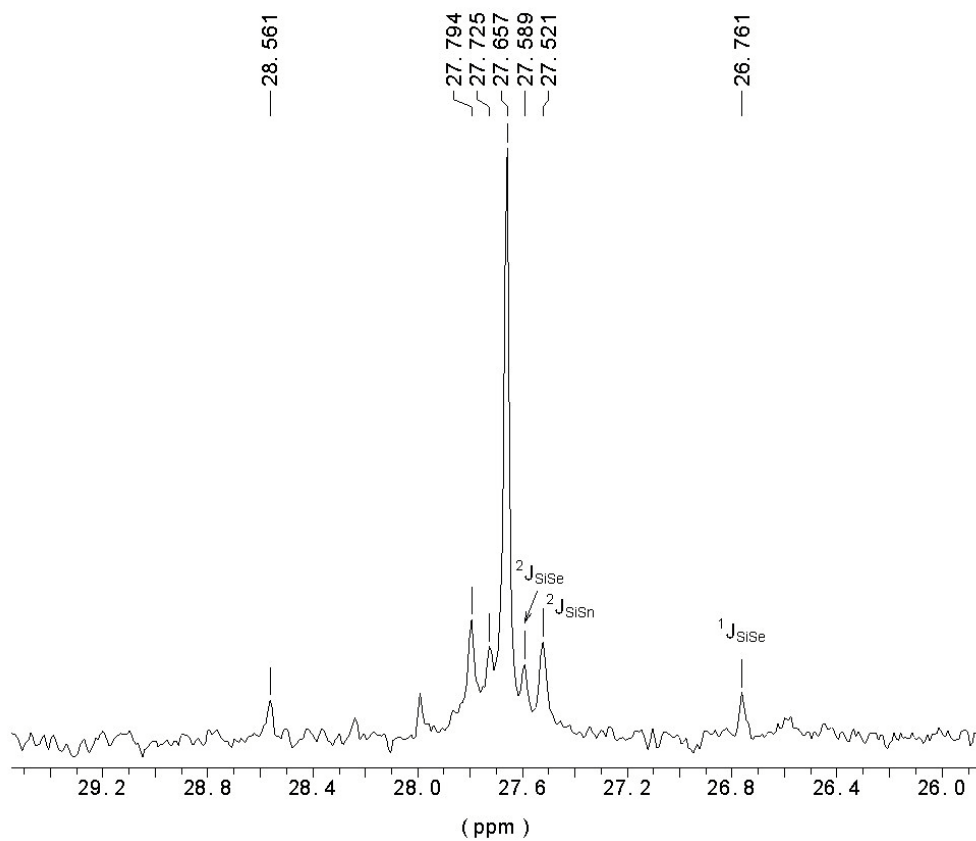


Abb. 11.6.2.2.  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektrum von  $\text{Me}_2\text{Si}_2(\text{PhSn})_2\text{Se}_5$  mit den Satelliten  $^1J_{\text{SiSe}}$  und  $^2J_{\text{SiSn}}$

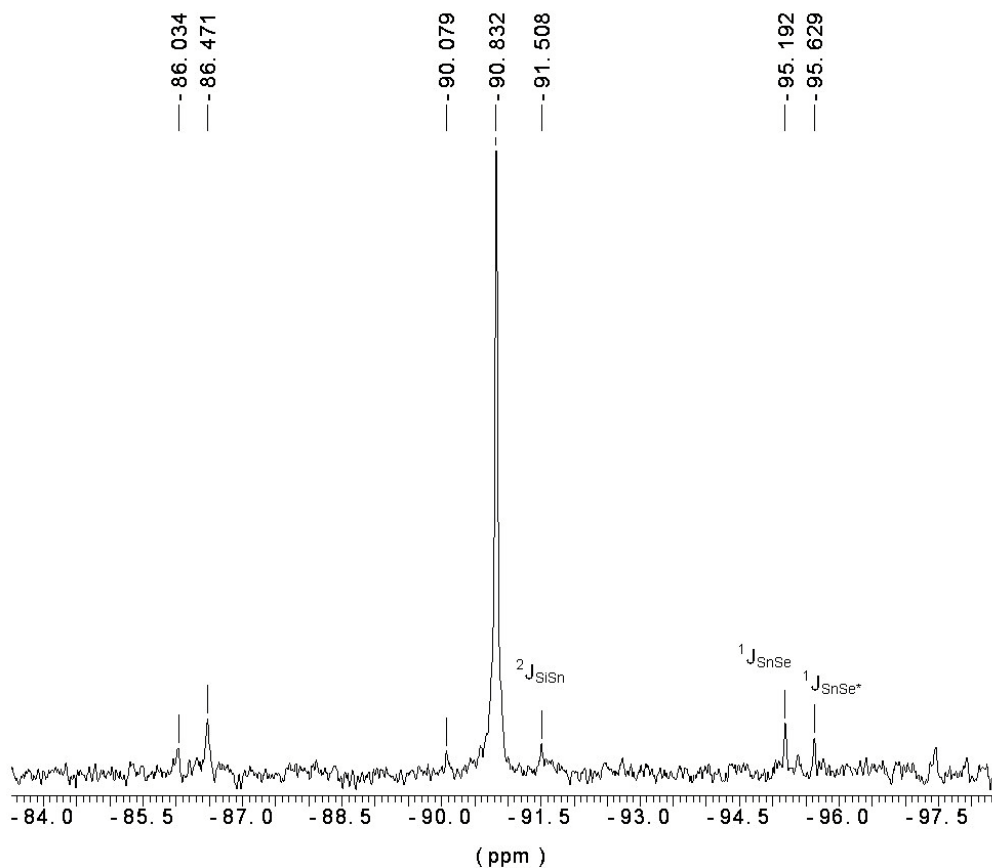


Abb. 11.6.2.3.  $^{119}\text{Sn}$  NMR Spektrum von  $\text{Me}_2\text{Si}_2(\text{PhSn})_2\text{Se}_5$  mit den Satelliten  $^1J_{\text{SnSe}}$  und  $^2J_{\text{SiSn}}$

Tabelle 11.6.2.1. NMR Daten (Hz, ppm) der Adamantane  $Me_4Si_4E_6$  sowie der Noradamantane  $Me_4Si_4E_5$  und  $Me_2Si_2(RM)_2E_5$  ( $E = S, Se$ ;  $RM = MeGe, PhSn$ )

Verbindung	$\delta_{Se}$	$\delta_{Si} / \delta_{Sn}$	$^nJ_{SiSe}$	$\delta_C$	$^1J_{SiC}$	$\delta_H$
	–	17.2	–	10.9		1.05
	–	MeSi <sup>A</sup> : 27.7 MeSi <sup>B</sup> : 23.9	–	8.8 1.8	65.6 53.0	1.05, 1.06 (1:1)
	–89	–0.2	$^1J_{SiSe}$ : 157.5	11.9		1.37 $^3J_{SeH}$ : 7
	Se: –53 Se*: –12	MeSi <sup>A</sup> : 3.5 MeSi <sup>B</sup> : 28.9	$^1J_{SiSe}$ : 147.7 $^1J_{SiSe^*}$ : 156.5 $^1J_{SiSe}$ : 134.1 $^2J_{SiSe}$ : 9.2	10.4 2.6		1.34 1.22
	–	MeSi: 29.9 MeGe: –	–	2.95 12.96	52.2 –	1.04 1.39
	Se: –101 Se*: –148	MeSi: 27.7 PhSn: –90.8 $^2J_{SiSn}$ : 22.1 $^2J_{SnSn}$ : 213	$^1J_{SiSe}$ : 143.1 $^2J_{SiSe}$ : 10.9 $^1J_{SnSe}$ : 1300 $^1J_{SnSe^*}$ : 1432	7.03 i: 139.07 o: 134.23 m: 129.46 p: 131.26		1.20 o: 7.62 m+p: 7.47

Die beiden Noradamantane  $Me_4Si_4S_5$  und  $Me_2Si_2(MeGe)_2S_5$  konnten auch durch Kristallstrukturanalysen charakterisiert werden, siehe die Abbildungen 11.6.2.4. und 11.6.2.5. Die wesentlichen Bindungsparameter sind in den Tabellen 11.6.2.2. – 11.6.2.4. wiedergegeben.

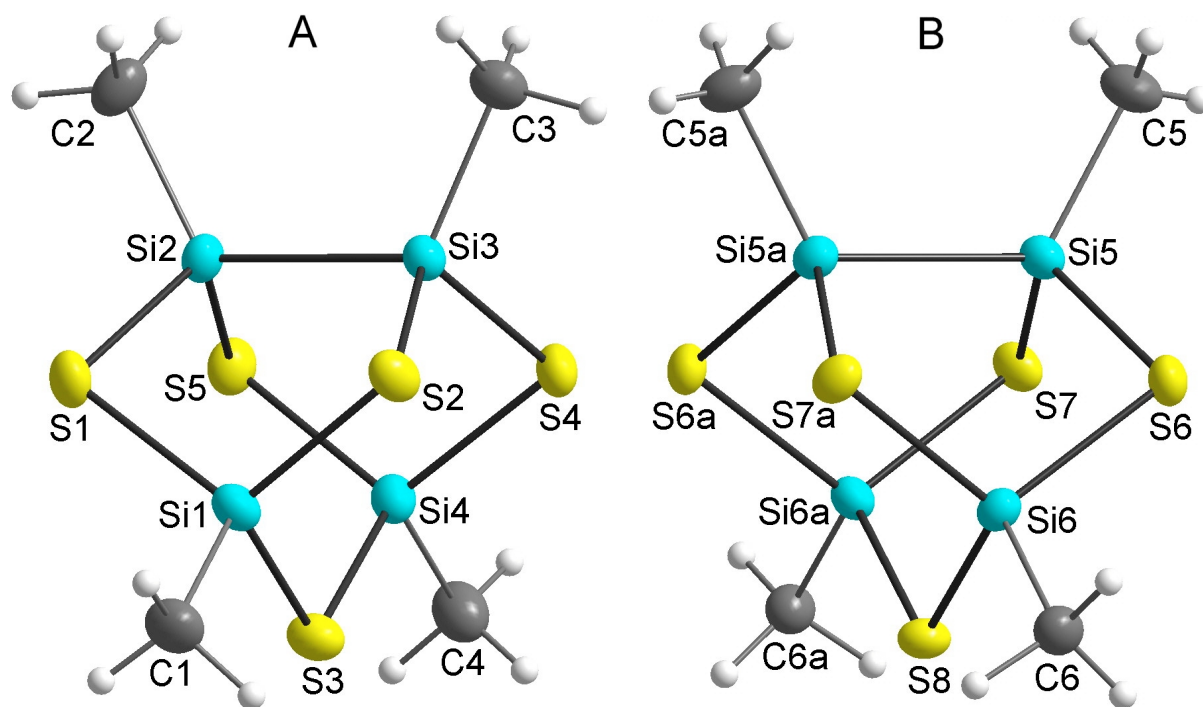


Abb. 11.6.2.4. *Molekülstruktur von  $\text{Me}_4\text{Si}_4\text{S}_5$  (32)*

*Die Verbindung kristallisiert mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle. Eines davon (Molekül B) besitzt kristallographische  $C_2$  Symmetrie.*

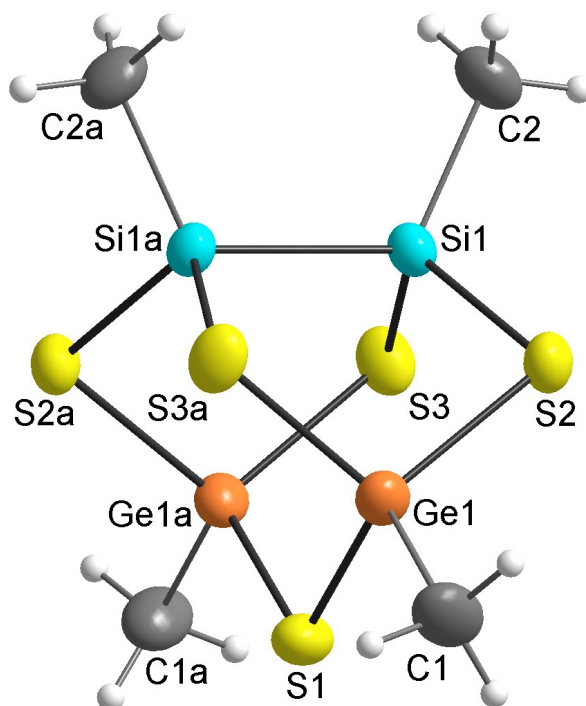


Abb. 11.6.2.5. *Molekülstruktur von  $\text{Me}_2\text{Si}_2(\text{MeGe})_2\text{S}_5$  (33)*

*Das Molekül besitzt kristallographische  $C_2$  Symmetrie.*

Tabelle 11.6.2.2. Bindungslängen und -winkel von  $Me_4Si_4S_5$  (32), Molekül A

Atome	Bindungslänge in Å	Atome	Bindungswinkel in °
Si2–Si3	2.373(1)	Si1–Si1–Si2	94.12(5)
S1–Si1	2.145(2)	Si1–S2–Si3	94.41(5)
S1–Si2	2.150(1)	Si1–S3–Si4	106.65(6)
S2–Si1	2.150(1)	Si4–S4–Si3	94.74(5)
S2–Si3	2.158(1)	Si4–S5–Si2	94.74(5)
S3–Si1	2.152(1)	S1–Si1–S2	108.75(6)
S3–Si4	2.163(1)	S1–Si1–S3	110.46(6)
S4–Si3	2.155(1)	S2–Si1–S3	112.01(6)
S4–Si4	2.148(1)	S1–Si2–S5	109.51(6)
S5–Si4	2.154(2)	S1–Si2–Si3	105.88(6)
S5–Si2	2.161(1)	S5–Si2–Si3	105.18(6)
Si1–C1	1.855(4)	S4–Si3–S2	110.15(6)
Si2–C2	1.851(5)	S4–Si3–Si2	104.93(5)
Si3–C3	1.857(4)	S2–Si3–Si2	104.21(5)
Si4–C4	1.845(5)	S4–Si4–S5	108.61(6)
		S4–Si4–S3	110.53(6)
		S5–Si4–S3	111.57(6)

Tabelle 11.6.2.3. Bindungslängen und -winkel von  $Me_4Si_4S_5$  (32), Molekül B

Atome	Bindungslänge in Å	Atome	Bindungswinkel in °
Si5–Si5a	2.381(2)	Si5–S6–Si6	94.66(6)
S6–Si5	2.155(1)	Si5–S7–Si6a	94.44(5)
S6–Si6	2.144(1)	Si6–S8–Si6a	106.49(7)
S7–Si5	2.165(1)	S6–Si5–S7	109.50(5)
S7–Si6a	2.147(1)	S6–Si5–Si5a	105.16(6)
S8–Si6	2.159(1)	S7–Si5–Si5a	104.54(7)
Si5–C5	1.853(4)	S6–Si6–S7a	108.81(5)
Si6–C6	1.854(4)	S6–Si6–S8	110.78(5)
		S7a–Si6–S8	111.54(6)

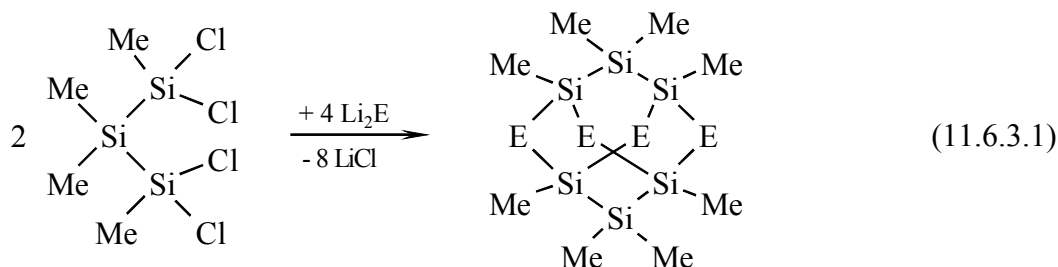
Tabelle 11.6.2.4. Bindungslängen und -winkel von  $\text{Me}_2\text{Si}_2(\text{MeGe})_2\text{S}_5$  (33)

Atome	Bindungslänge in Å	Atome	Bindungswinkel in °
Si1–Si1a	2.3648(12)	Ge1–S1–Ge1a	105.10(4)
S1–Ge1	2.2333(7)	Si1–S2–Ge1	94.77(3)
S2–Ge1	2.2236(7)	Si1–S3–Ge1a	95.14(3)
S2–Si1	2.1464(8)	S2–Ge1–S1	110.44(2)
S3–Ge1a	2.2201(7)	S3a–Ge1–S1	111.54(2)
S3–Si1	2.1489(8)	S2–Ge1–S3a	106.34(3)
Ge1–C1	1.930(2)	S2–Si1–S3	109.69(4)
Si1–C2	1.849(3)	S2–Si1–Si1a	106.89(4)
		S3–Si1–Si1a	105.33(4)

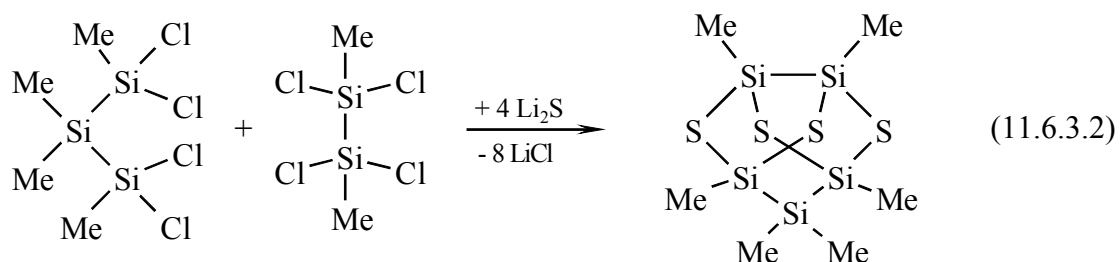
Die Bindungslängen Si–Si sind in beiden Verbindungen mit 2.365 – 2.381 Å relativ groß, was wohl eine Folge des Noradamantan-Ringsystems ist. Die Bindungswinkel an den Schwefelatomen, die nur Teil von Sechsringen sind (S3 und S8 in  $\text{Me}_4\text{Si}_4\text{S}_5$  sowie S1 in  $\text{Me}_2\text{Si}_2(\text{MeGe})_2\text{S}_5$ ) sind um 10 – 12° größer als die an den anderen Schwefelatomen, die auch in Fünfringe involviert sind. Insgesamt kann man die Positionen der fünf Schwefelatome in guter Näherung mit einer quadratischen Pyramide beschreiben.

### 11.6.3. Adamantane $Z_2(\text{SiMe})_4\text{E}_4$ und Noradamantane $Z(\text{SiMe})_4\text{E}_4$ ( $Z = \text{SiMe}_2, \text{CH}_2$ ) [764,766]

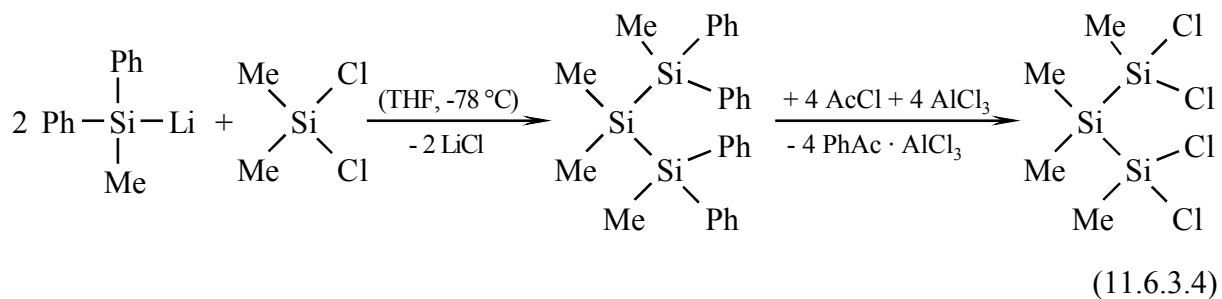
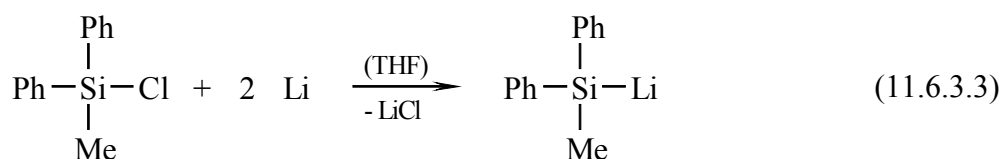
Die Reaktion des Trisilans  $\text{Cl}_2\text{MeSi–SiMe}_2\text{–SiMeCl}_2$  mit  $\text{Li}_2\text{E}$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) führt zur Bildung von Adamantanen, in denen zwei Trisilaneinheiten durch vier Chalcogenatome verbunden sind:



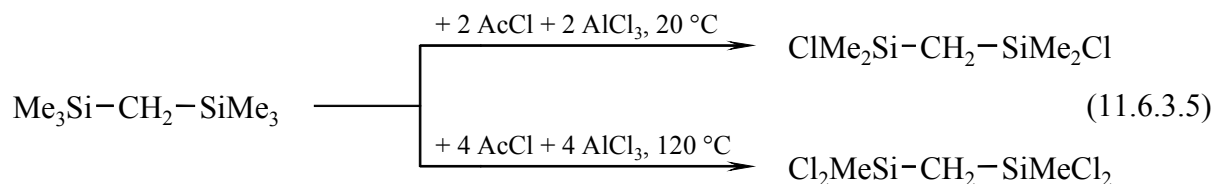
Setzt man das Trisilan im Gemisch mit  $\text{Cl}_2\text{MeSi–SiCl}_2\text{Me}$  ein, so bildet sich bei der Reaktion mit  $\text{Li}_2\text{S}$  ein Noradamantan mit einer Disilan- und einer Trisilaneinheit:



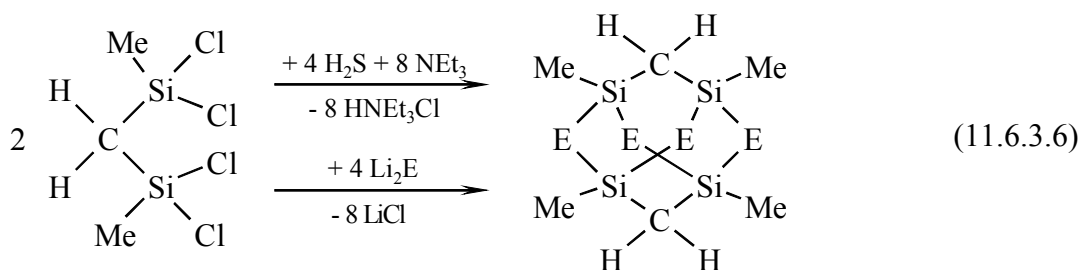
Das für diese Synthesen erforderliche Methylchlortrisilan konnte in drei Stufen aus  $\text{Ph}_2\text{MeSiCl}$  und  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  nach Methoden wie in 5. beschrieben aufgebaut werden:



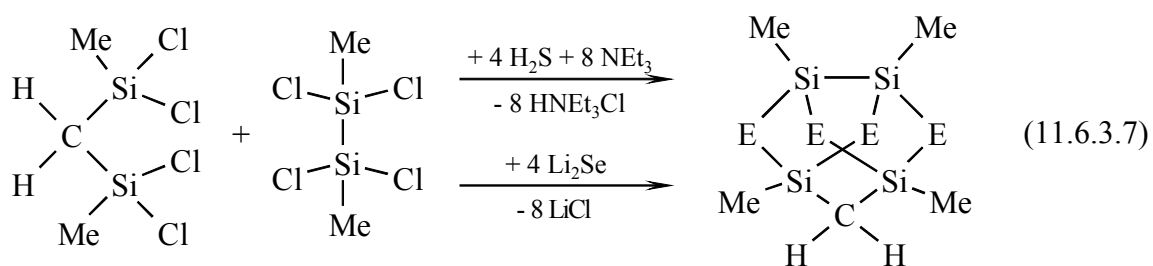
Die zentrale  $\text{SiMe}_2$  Einheit des Trisilans lässt sich auch durch eine Methyleneneinheit ersetzen. Das entsprechende Disilylmethan  $\text{Cl}_2\text{MeSi}-\text{CH}_2-\text{SiMeCl}_2$  lässt sich durch Chlorierung von  $\text{CH}_2(\text{SiMe}_3)_2$  mit vier Äquivalenten Acetylchlorid und Aluminiumchlorid bei  $120^\circ\text{C}$  erhalten, während die Reaktion mit zwei Äquivalenten bei Raumtemperatur selektiv zum zweifach chloresubstituierten Disilylmethan  $\text{ClMe}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiClMe}_2$  führt:



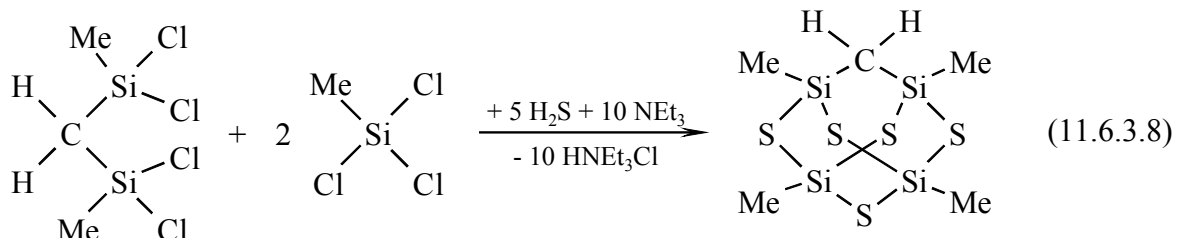
Das so dargestellte Disilylmethan  $\text{Cl}_2\text{MeSi}-\text{CH}_2-\text{SiMeCl}_2$  liefert bei den Reaktionen mit  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NEt}_3$  bzw.  $\text{Li}_2\text{E}$  ( $\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$ ) in guten Ausbeuten Adamantane, in denen zwei Disilylmethaneinheiten durch vier Chalcogenatome verbunden sind:



Bei der Reaktion im Gemisch mit  $\text{Cl}_2\text{MeSi-SiMeCl}_2$  konnten Noradamantane mit einer Disilylmethaneinheit und einer Disilaneinheit isoliert werden:



Schließlich lieferte die Reaktion einer Mischung aus dem Disilylmetan und  $\text{MeSiCl}_3$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NEt}_3$  ein Adamantan mit einer Disilylmethaneinheit und zwei Monosilaneinheiten, die durch fünf Schwefelatome verknüpft sind:



Die NMR Daten aller auf diesen Wegen synthetisierter Adamantane und Noradamantane sind in den Tabellen 11.6.3.1. und 11.6.3.2. zusammengestellt.

Vergleicht man die  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebungen des Adamantans  $(\text{Me}_2\text{Si}^{\text{B}})_2(\text{Si}^{\text{A}}\text{Me})_4\text{S}_4$  mit denen des thiobutylsubstituierten Trisilans  $\text{Me}_2\text{Si}^{\text{B}}[\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}(\text{SBu})_2]_2$  ( $\delta_{\text{A}}$ : 14.3,  $\delta_{\text{B}}$ : -39.0 ppm, siehe Tabelle 7.3.5.), so erkennt man auch hier deutliche Hochfeldverschiebungen (vor allem für  $\text{Si}^{\text{B}}$ ) in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass das Adamantangerüst ausschließlich aus Sechsringen aufgebaut ist.

Tabelle 11.6.3.1. NMR Daten (Hz, ppm) der Adamantane  $Z_2(\text{SiMe})_4E_4$  und  $\text{CH}_2(\text{SiMe})_4S_5$   
( $Z = \text{SiMe}_2, \text{CH}_2, E = \text{S, Se, Te}$ )

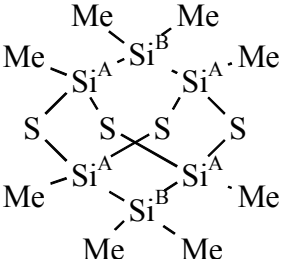
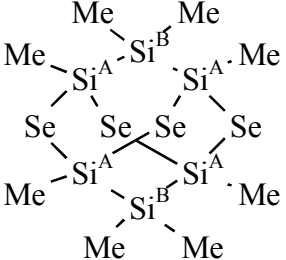
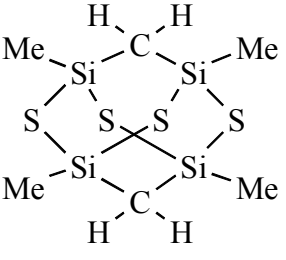
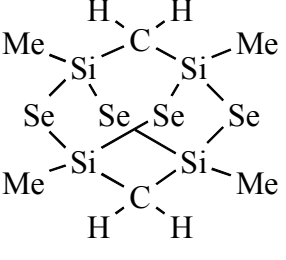
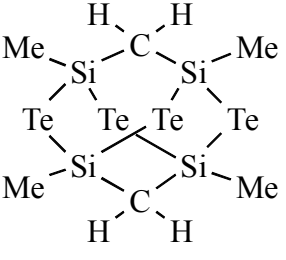
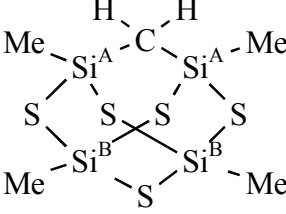
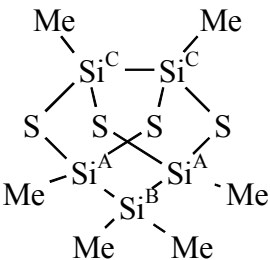
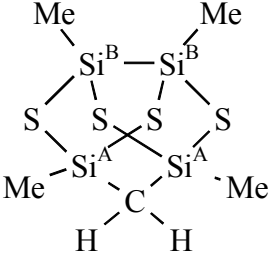
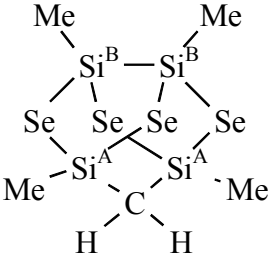
Verbindung	$\delta_E$	$\delta_{\text{Si}}$	$^1J_{\text{SiE}}$	$\delta_C$	$^1J_{\text{SiC}}$	$\delta_H$
	–	A: 13.2 B: –56.2 $^1J_{\text{SiSi}}$ : 86.5	–	5.36 –8.34	43.2	0.71 0.41
	Se: –161	A: –1.4 B: –61.3 $^1J_{\text{SiSi}}$ : 81.4	137.0	5.03 –9.33		0.88 0.42
	–	19.7	–	8.4 CH <sub>2</sub> : 13.1	62.3 51.9	0.74 0.82
	Se: –198	9.9	128.3	9.5 $^2J_{\text{SeC}}$ : 16.8 CH <sub>2</sub> : 12.1	57.3	0.91 0.92
	Te: –493	–39.8	329.5	10.9 $^2J_{\text{TeC}}$ : 36.8 CH <sub>2</sub> : 4.6	50.5 43.3	1.24 $^3J_{\text{TeH}}$ : 15 0.87
	–	A: 20.0 B: 17.5	–	8.8 10.6 CH <sub>2</sub> : 11.8		0.80 1.00 0.90



Tabelle 11.6.3.2. NMR Daten (Hz, ppm) der Noradamantane  $Z(\text{SiMe})_4\text{E}_4$  $(Z = \text{SiMe}_2, \text{CH}_2, \text{E} = \text{S}, \text{Se})$ 

Verbindung	$\delta_{\text{Se}}$	$\delta_{\text{Si}}$	$^1\text{J}_{\text{SiSe}}$	$\delta_{\text{C}}$	$^1\text{J}_{\text{SiC}}$	$\delta_{\text{H}}$
	–	A: 26.2 B: –49.4 C: 25.6	$^1\text{J}_{\text{SiSi}}$ : 85.0	3.3 –8.1 2.2	45.2 41.8 51.0	0.80 0.33 0.95
	–	A: 28.6 B: 23.1	–	6.6 1.3 $\text{CH}_2$ : 15.3	59.9 51.9 51.9	0.80 1.00 0.67
	–124	A: 17.8 B: 23.0	123.4 $^2\text{J}_{\text{SiSe}}$ : 8.0	8.2 $^2\text{J}_{\text{SeC}}$ : 12.8 1.9 $^2\text{J}_{\text{SeC}}$ : 12.8 $\text{CH}_2$ : 13.9	55.4 46.4 49.1	0.97 1.17 0.95

Dagegen zeigt das Noradamantan  $(\text{Me}_2\text{Si}^{\text{B}})(\text{Si}^{\text{A}}\text{Me})_2(\text{S})_4\text{Si}^{\text{C}}\text{Me}_2$   $^{29}\text{Si}$  NMR Signale, die deutlich zu tieferem Feld verschoben sind, am wenigsten jedoch für  $\text{Si}^{\text{B}}$ . Dieses ist auch das einzige Gerüstatom, das nicht in einen Fünfring involviert ist.

Ähnliche Effekte finden sich auch beim Vergleich der Adamantane und Noradamantane mit Disilylmethaneinheiten. Auch hier erfahren die  $^{29}\text{Si}$  NMR Signale der Disilylmethaneinheiten deutliche Tieffeldverschiebungen beim Übergang vom Adamantan zum Noradamantan, während sich  $\delta_{\text{C}}$  der Methylengruppe nur wenig zu tieferem Feld verschiebt.

Die  $^{29}\text{Si}$  NMR Signale der Disilaneinheit sind ähnlich jenen der Noradamantane  $\text{Me}_4\text{Si}_4\text{E}_5$ , sind also ebenfalls gegenüber jenen von  $(\text{BuE})_2\text{MeSi}-\text{SiMe}(\text{EBu})_2$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) deutlich zu tieferem Feld verschoben.

Molekülstrukturen von Adamantanen  $Z_2(\text{SiMe})_4E_4$  ( $Z = \text{SiMe}_2, \text{CH}_2, E = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ )

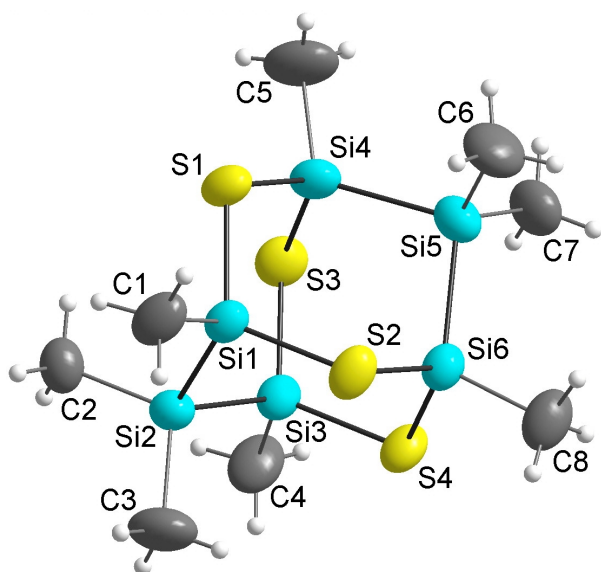


Abb. 11.6.3.1. Molekülstruktur von  $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{SiMe})_4\text{S}_4$  (**34**)

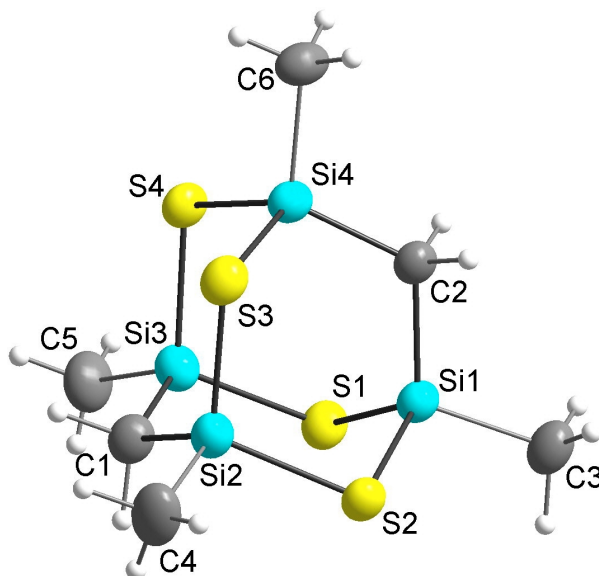


Abb. 11.6.3.2. Molekülstruktur von  $(\text{H}_2\text{C})_2(\text{SiMe})_4\text{S}_4$  (**35**)

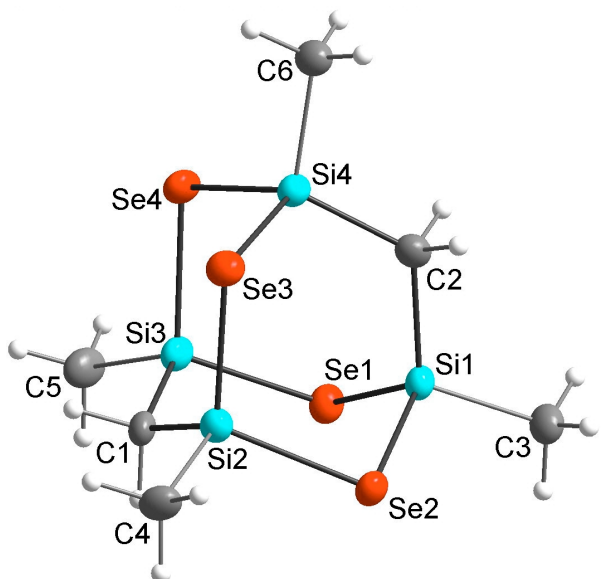


Abb. 11.6.3.3. Molekülstruktur von  $(\text{H}_2\text{C})_2(\text{SiMe})_4\text{Se}_4$  (**36**)

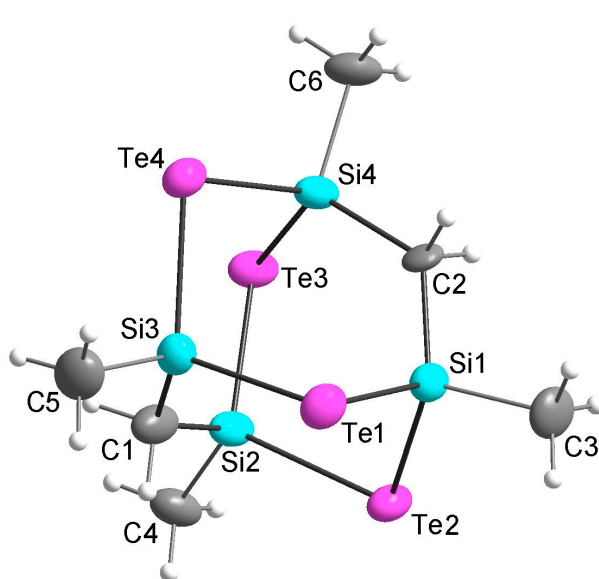


Abb. 11.6.3.4. Molekülstruktur von  $(\text{H}_2\text{C})_2(\text{SiMe})_4\text{Te}_4$  (**37**)

Die Tellurverbindung  $(\text{H}_2\text{C})_2(\text{SiMe})_4\text{Te}_4$  (**37**) enthält ein Molekül  $\text{CDCl}_3$  in der Kristallstruktur. Das  $\text{CDCl}_3$  befindet sich in der Struktur in Kanälen parallel zur kristallographischen  $a$ -Achse, siehe Abb. 11.6.3.5.

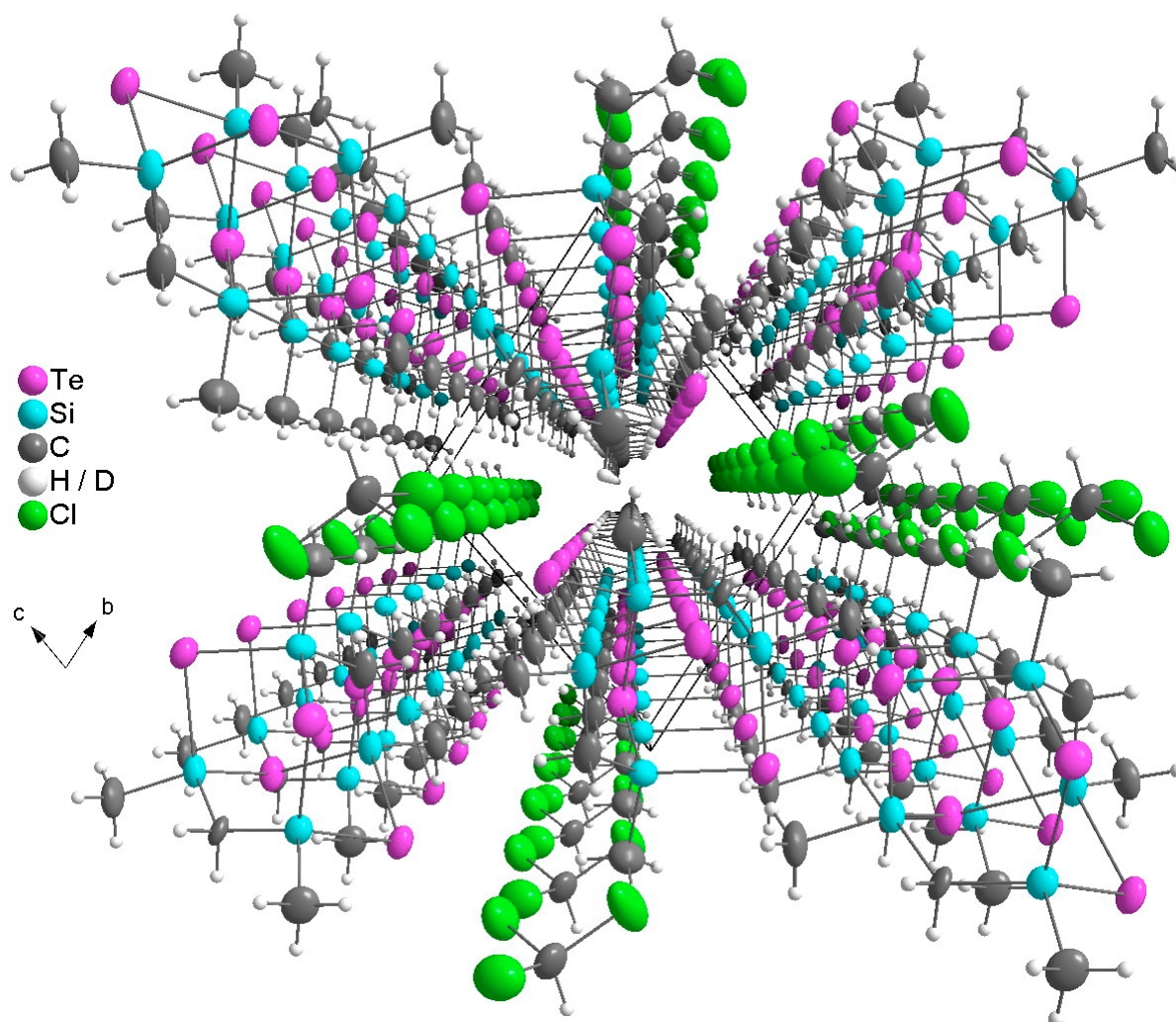


Abb. 11.6.3.5. *Kristallstruktur von  $(\text{H}_2\text{C})_2(\text{SiMe})_4\text{Te}_4 \cdot \text{CDCl}_3$  (37)  
Blick entlang der kristallographischen  $a$ -Achse.*

Die wesentlichen Bindungsparameter von  $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{SiMe})_4\text{S}_4$  und  $(\text{H}_2\text{C})_2(\text{SiMe})_4\text{E}_4$  sind in den Tabellen 11.6.3.4. und 11.6.3.5. zusammengestellt. Die Bindungslängen Si–Si, Si–C und Si–E sind im typischen Bereich für Einfachbindungen. In allen vier Verbindungen bilden die vier Chalcogenatome ein fast ideales Quadrat mit Kantenlängen von S–S: 3.60 – 3.64 Å ( $Z = \text{SiMe}_2$ ), 3.51 – 3.53 Å ( $Z = \text{CH}_2$ ); Se–Se: 3.73 – 3.77 Å ( $Z = \text{CH}_2$ ) bzw. Te–Te: 4.07 – 4.11 Å ( $Z = \text{CH}_2$ ). Wie aus Tabelle 11.6.3.3. zu entnehmen ist, liegt im  $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{SiMe})_4\text{S}_4$  aufgrund der nahezu gleichlangen Bindungen Si–Si und Si–S ein fast unverzerrtes Adamantangerüst vor, das heißt, die Diagonale Si2–Si5 ist fast gleich den Diagonalen S1–S4 und S2–S3, auch die Bindungswinkel Si–Si–Si und Si–S–Si sind etwa identisch. Dagegen wird aufgrund der unterschiedlichen Bindungslängen in den Adamantanstrukturen mit  $Z = \text{CH}_2$  das Adamantangerüst zunehmend verzerrt, was sich in steigenden Quotienten E–E (Diagonale) / C1–C2 und Si–C–Si / Si–E–Si äußert. So ist für  $E = \text{Te}$  das Adamantan um den Faktor 1.30 gestaucht.

Tabelle 11.6.3.3. *Vergleich einiger geometrischer Parameter in*  
*(Me<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>(SiMe)<sub>4</sub>S<sub>4</sub> (34) und (H<sub>2</sub>C)<sub>2</sub>(SiMe)<sub>4</sub>E<sub>4</sub> (E = S, Se, Te; 35 – 37)*

Parameter	E = S Z = SiMe <sub>2</sub>	E = S Z = CH <sub>2</sub>	E = Se Z = CH <sub>2</sub>	E = Te Z = CH <sub>2</sub>
Si2–Si5 bzw. C1–C2 (Å)	5.16	4.31	4.35	4.43
E–E Diagonale (Å)	5.09, 5.16	4.97	5.30	5.77, 5.79
E–E Diagonale / Si2–Si5 bzw. C1–C2	0.99	1.15	1.22	1.30
Si–Si–Si / Si–E–Si bzw. Si–C–Si / Si–E–Si	0.97	1.17	1.25	1.36

Tabelle 11.6.3.4. *Bindungslängen und -winkel von (Me<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>(SiMe)<sub>4</sub>S<sub>4</sub> (34)*

Atome	Bindungslänge in Å	Atome	Bindungswinkel in °
Si1–Si2	2.316(2)	Si1–Si2–Si3	103.81(6)
Si2–Si3	2.317(2)	Si4–Si5–Si6	104.09(6)
Si4–Si5	2.326(2)	Si1–S1–Si4	106.93(6)
Si5–Si6	2.321(2)	Si1–S2–Si6	108.10(6)
Si1–S1	2.144(2)	Si3–S3–Si4	107.85(6)
Si1–S2	2.145(2)	Si3–S4–Si6	106.94(6)
Si3–S3	2.145(2)	S1–Si1–S2	115.69(7)
Si3–S4	2.150(2)	S3–Si3–S4	114.93(7)
Si4–S1	2.145(2)	S1–Si4–S3	116.06(7)
Si4–S3	2.151(2)	S2–Si6–S4	113.90(7)
Si6–S2	2.148(2)	S1–Si1–Si2	108.06(6)
Si6–S4	2.143(2)	S2–Si1–Si2	109.47(6)
Si1–C1	1.866(5)	S3–Si3–Si2	108.34(6)
Si2–C2	1.888(5)	S4–Si3–Si2	110.03(7)
Si2–C3	1.884(5)	S1–Si4–Si5	109.19(7)
Si3–C4	1.861(5)	S3–Si4–Si5	107.48(7)
Si4–C5	1.864(5)	S2–Si6–Si5	108.29(6)
Si5–C6	1.882(5)	S4–Si6–Si5	110.50(7)
Si5–C7	1.882(5)	C2–Si2–C3	111.7(3)
Si6–C8	1.865(5)	C6–Si5–C7	112.1(3)

Tabelle 11.6.3.5. Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) und -winkel ( $^\circ$ ) von  $(\text{H}_2\text{C})_2(\text{SiMe})_4\text{E}_4$  $(\text{E} = \text{S, Se, Te; 35} - \text{37})$ 

Atome	$(\text{H}_2\text{C})_2(\text{SiMe})_4\text{S}_4$ (35)	$(\text{H}_2\text{C})_2(\text{SiMe})_4\text{Se}_4$ (36)	$(\text{H}_2\text{C})_2(\text{SiMe})_4\text{Te}_4 \cdot \text{CDCl}_3$ (37) <sup>a)</sup>
E1–Si1	2.145(1)	2.278(2)	2.511(2)
E1–Si3	2.148(1)	2.276(2)	2.507(2)
E2–Si1	2.146(1)	2.277(2)	2.491(2)
E2–Si2	2.148(1)	2.278(2)	2.496(2)
E3–Si2	2.132(1)	2.283(2)	2.503(2)
E3–Si4	2.144(1)	2.281(2)	2.501(2)
E4–Si3	2.140(1)	2.285(2)	2.499(2)
E4–Si4	2.141(1)	2.280(2)	2.497(2)
Si1–C2	1.866(3)	1.870(5)	1.854(10)
Si1–C3	1.860(4)	1.855(5)	1.863(8)
Si2–C1	1.845(4)	1.866(6)	1.881(8)
Si2–C4	1.880(4)	1.859(5)	1.825(16)
Si3–C1	1.850(4)	1.869(6)	1.847(13)
Si3–C5	1.873(4)	1.864(6)	1.863(7)
Si4–C2	1.856(3)	1.863(5)	1.879(8)
Si4–C6	1.853(4)	1.865(6)	1.861(12)
Si1–E1–Si3	101.11(5)	98.41(6)	93.83(7)
Si1–E2–Si2	101.20(5)	98.39(5)	94.20(9)
Si2–E3–Si4	101.62(6)	98.08(6)	93.57(10)
Si3–E4–Si4	101.40(5)	98.26(6)	93.86(8)
E1–Si1–E2	109.78(5)	111.71(7)	109.77(10)
E3–Si2–E2	110.47(6)	110.88(7)	109.41(9)
E4–Si3–E1	110.75(5)	109.64(7)	110.60(11)
E4–Si4–E3	110.32(5)	109.71(7)	108.86(9)
Si2–C1–Si3	118.4(2)	122.4(3)	127.2(6)
Si4–C2–Si1	119.4(2)	122.7(3)	128.0(5)

a) Geometrie des  $\text{CDCl}_3$ :  $\text{C7–Cl1}$ : 1.750(9),  $\text{C7–Cl2}$ : 1.735(12),  $\text{C7–Cl3}$ : 1.777(16)  $\text{\AA}$ ,  
 $\text{Cl1–C7–Cl2}$ : 111.5(7),  $\text{Cl1–C7–Cl3}$ : 109.3(9),  $\text{Cl2–C7–Cl3}$ : 109.7(6) $^\circ$

Erwartungsgemäß sinken die Bindungswinkel an den Chalcogenatomen in  $(\text{H}_2\text{C})_2(\text{SiMe})_4\text{E}_4$  von  $\text{E} = \text{S}$  über  $\text{Se}$  zu  $\text{Te}$  deutlich (im Mittel von  $101.33$  über  $98.28$  auf  $93.86^\circ$ ), während die  $\text{Si}-\text{C}-\text{Si}$  Winkel an den Methylen-Kohlenstoffatomen ansteigen (für  $\text{E} = \text{Te}$  im Mittel auf  $127.6^\circ$ ).

$(\text{H}_2\text{C})_2(\text{SiMe})_4\text{Te}_4$  ist die erste bekannte Organosilicium-Tellurverbindung mit einer Adamantanstruktur.

Auch von zwei Noradamantanen  $\text{Z}(\text{SiMe})_4\text{S}_4$  ( $\text{Z} = \text{SiMe}_2, \text{CH}_2$ ) konnten Kristallstrukturanalysen durchgeführt werden, siehe Abbildungen 11.6.3.6. und 11.6.3.7.

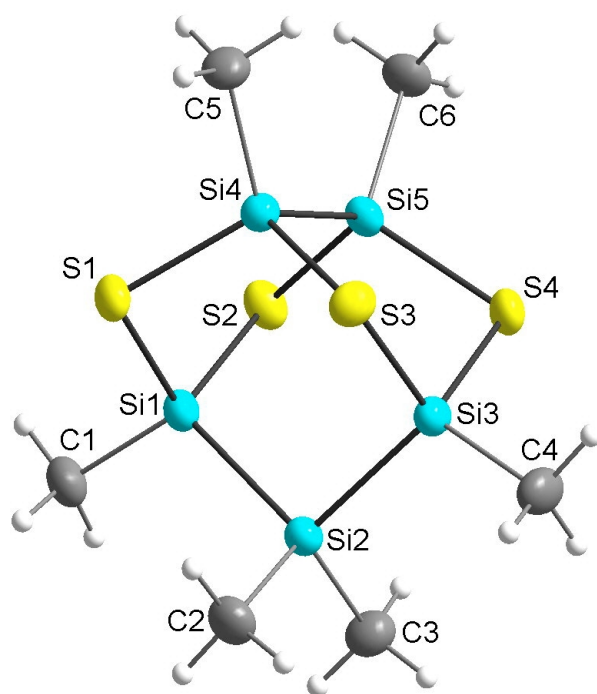


Abb. 11.6.3.6. Molekülstruktur von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SiMe})_4\text{S}_4$  (**38**), Molekül A

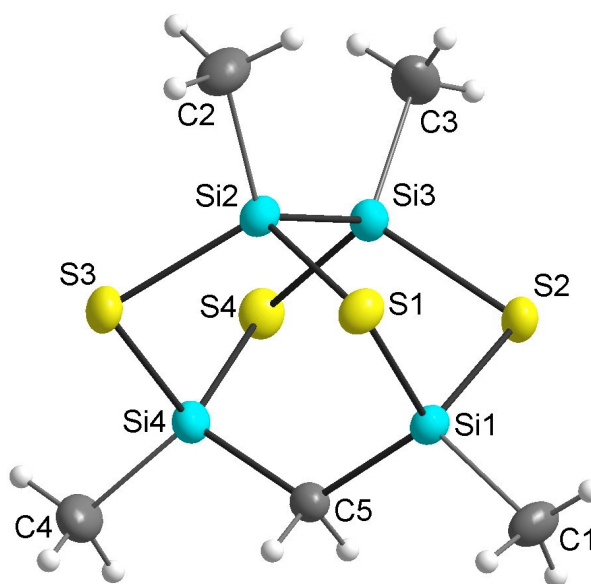


Abb. 11.6.3.7. Molekülstruktur von  $\text{H}_2\text{C}(\text{SiMe})_4\text{S}_4$  (**39**), Molekül A

In beiden Fällen enthält die asymmetrische Einheit zwei kristallographisch unabhängige Moleküle  $\text{Z}(\text{SiMe})_4\text{S}_4$  sehr ähnlicher Geometrie.

Ein Vergleich der beiden Abbildungen zeigt bereits sehr deutlich, dass aufgrund der längeren Bindungen  $\text{Si1}-\text{Si2}-\text{Si3}$  (Abb. 11.6.3.6.) als  $\text{Si1}-\text{C5}-\text{Si4}$  (Abb. 11.6.3.7.) der Bindungswinkel  $\text{Si1}-\text{Si2}-\text{Si3}$  ( $105.1^\circ$ , bzw. auch  $\text{Si6}-\text{Si7}-\text{Si8}$ :  $104.5^\circ$ ) in  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SiMe})_4\text{S}_4$  deutlich kleiner ist, als der Winkel  $\text{Si1}-\text{C5}-\text{Si4}$  ( $121.7^\circ$ , bzw. auch  $\text{Si5}-\text{C10}-\text{Si8}$ :  $121.6^\circ$ ) in  $\text{H}_2\text{C}(\text{SiMe})_4\text{S}_4$ , vergleiche auch die Tabellen 11.6.3.6. und 11.6.3.7.

Tabelle 11.6.3.6. Bindungslängen und -winkel im Noradamantan  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SiMe})_4\text{S}_4$  (38)

Atome	Bindungslänge in Å	Atome	Bindungswinkel in °
Si1–Si2	2.345(2)	Si1–Si2–Si3	105.11(7)
Si2–Si3	2.338(2)	Si1–S1–Si4	95.85(7)
Si1–S1	2.160(2)	Si1–S2–Si5	96.09(7)
Si1–S2	2.145(2)	Si3–S3–Si4	95.70(7)
Si3–S3	2.158(2)	Si3–S4–Si5	95.91(8)
Si3–S4	2.149(2)	S1–Si1–S2	107.89(8)
Si4–S1	2.136(2)	S3–Si3–S4	108.55(8)
Si4–S3	2.134(2)	S1–Si4–S3	112.61(9)
Si5–S2	2.145(2)	S2–Si5–S4	112.49(8)
Si5–S4	2.143(2)	S1–Si1–Si2	108.70(7)
Si4–Si5	2.359(2)	S2–Si1–Si2	109.56(8)
Si1–C1	1.855(5)	S3–Si3–Si2	108.89(8)
Si2–C2	1.860(5)	S4–Si3–Si2	109.07(7)
Si2–C3	1.881(5)	S1–Si4–Si5	105.44(7)
Si3–C4	1.848(5)	S3–Si4–Si5	105.60(7)
Si4–C5	1.844(4)	S2–Si5–Si4	104.93(8)
Si5–C6	1.841(5)	S4–Si5–Si4	105.24(7)
		C2–Si2–C3	111.6(2)
Si6–Si7	2.343(2)	Si6–Si7–Si8	104.52(7)
Si7–Si8	2.344(2)	Si6–S5–Si9	96.32(7)
Si6–S5	2.144(2)	Si6–S6–Si10	96.31(8)
Si6–S6	2.152(2)	Si8–S7–Si9	95.90(8)
Si8–S7	2.146(2)	Si8–S8–Si10	95.88(7)
Si8–S8	2.150(2)	S5–Si6–S6	108.51(8)
Si9–S5	2.140(2)	S7–Si8–S8	108.56(8)
Si9–S7	2.145(2)	S5–Si9–S7	111.89(8)
Si10–S6	2.141(2)	S6–Si10–S8	111.39(9)
Si5–S4	2.143(2)	S5–Si6–Si7	108.20(8)
Si9–Si10	2.358(2)	S6–Si6–Si7	109.54(7)
Si6–C7	1.857(5)	S7–Si8–Si7	108.85(8)
Si7–C8	1.879(6)	S8–Si8–Si7	109.70(8)
Si7–C9	1.877(5)	S5–Si9–Si10	105.43(8)
Si8–C10	1.859(5)	S7–Si9–Si10	105.03(7)
Si9–C11	1.855(5)	S6–Si10–Si9	105.15(7)
Si10–C12	1.852(5)	S8–Si10–Si9	105.55(8)
		C8–Si7–C9	110.9(3)

Tabelle 11.6.3.7. Bindungslängen und -winkel im Noradamantan  $H_2C(SiMe)_4S_4$  (39)

Atome	Bindungslänge in Å	Atome	Bindungswinkel in °
Si2–Si3	2.3769(8)	Si1–S1–Si2	92.96(3)
S1–Si1	2.1533(7)	Si1–S2–Si3	93.17(3)
S1–Si2	2.1364(7)	Si2–S3–Si4	92.74(3)
S2–Si1	2.1463(7)	Si3–S4–Si4	92.71(3)
S2–Si3	2.1387(7)	S1–Si1–S2	107.66(3)
S3–Si2	2.1452(7)	S1–Si2–S3	109.89(3)
S3–Si4	2.1531(8)	S2–Si3–S4	110.16(3)
S4–Si3	2.1493(8)	S3–Si4–S4	107.03(3)
S4–Si4	2.1542(8)	Si1–C5–Si4	121.71(11)
Si1–C1	1.846(2)	S1–Si2–Si3	104.73(3)
Si2–C2	1.859(2)	S3–Si2–Si3	105.02(3)
Si3–C3	1.855(2)	S2–Si3–Si2	104.91(3)
Si4–C4	1.853(2)	S4–Si3–Si2	104.27(3)
Si1–C5	1.870(2)	S1–Si1–C5	110.41(7)
Si4–C5	1.864(2)	S2–Si1–C5	108.46(7)
		S3–Si4–C5	110.97(7)
		S4–Si4–C5	109.87(7)
Si6–Si7	2.3726(8)	Si5–S5–Si6	93.06(3)
S5–Si5	2.1506(7)	Si5–S6–Si7	92.82(3)
S5–Si6	2.1446(7)	Si6–S7–Si8	92.64(3)
S6–Si5	2.1533(8)	Si7–S8–Si8	92.84(3)
S6–Si7	2.1490(7)	S5–Si5–S6	107.78(3)
S7–Si6	2.1449(7)	S5–Si6–S7	109.08(3)
S7–Si8	2.1538(7)	S6–Si7–S8	110.03(3)
S8–Si7	2.1465(7)	S7–Si8–S8	107.54(3)
S8–Si8	2.1468(8)	Si5–C10–Si8	121.62(11)
Si5–C6	1.856(2)	S5–Si6–Si7	105.34(3)
Si6–C7	1.856(2)	S7–Si6–Si7	104.66(3)
Si7–C8	1.848(2)	S6–Si7–Si6	104.46(3)
Si8–C9	1.849(2)	S8–Si7–Si6	104.94(3)
Si5–C10	1.865(2)	S5–Si5–C10	109.41(7)
Si8–C10	1.869(2)	S6–Si5–C10	109.56(7)
		S7–Si8–C10	111.08(7)
		S8–Si8–C10	108.59(7)



Die Winkel an den Schwefelatomen sind aufgrund der Einbindung in Fünfringe in den Noradamantanen  $Z(\text{SiMe})_4\text{S}_4$  um etwa  $10^\circ$  kleiner als in den entsprechenden Adamantanen  $Z_2(\text{SiMe})_4\text{S}_4$  ( $Z = \text{SiMe}_2$  bzw.  $\text{CH}_2$ ). Auch in den Noradamantanen bilden die vier Schwefelatome ein fast perfektes Quadrat mit S–S Abständen von 3.48 – 3.56 Å ( $Z = \text{SiMe}_2$ ) bzw. 3.46 – 3.52 Å ( $Z = \text{CH}_2$ ) und Winkeln S–S–S zwischen  $89.6$  und  $90.3^\circ$ .

### *11.7. MAS NMR Spektroskopie cyclischer und polycyclischer Silthiane*

Neben NMR Untersuchungen in Lösung bieten sich für einige Silicium-Schwefel-Verbindungen auch Festkörper  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR Messungen an, da aus diesen Untersuchungen neben dem isotropen Mittelwert der chemischen Verschiebung  $\delta_{\text{iso}}$  auch die Hauptachsenwerte des Tensors der chemischen Verschiebung (bzw. Abschirmung) und daraus die Anisotropie und die Axialität bestimmbar sind. Auf der anderen Seite ist es möglich, mittels GIAO-Berechnungen ebenfalls diese NMR-Parameter zu berechnen. Ziel dieser Untersuchungen war es, herauszufinden, ob sich der Einbau der Siliciumatome in verschiedene Ringsysteme auch in einer Veränderung dieser Parameter niederschlägt.

#### *11.7.1. MAS NMR Spektren*

Durch die Rotation der Festkörperprobe um den magischen Winkel mit einer Frequenz  $>$  Anisotropie der chemischen Verschiebung (in Hz) kann die Signalverbreiterung durch die Anisotropie ausgemittelt werden, und man erhält schmale Signale an der Position des isotropen Mittelwertes, bei niedrigerer Rotationsfrequenz dagegen ein Spektrum mit Rotationsseitenbanden im Abstand der Rotationsfrequenz. Aus der Intensitätsverteilung der Rotationsseitenbanden lassen sich die drei Hauptachsenwerte der chemischen Verschiebung bestimmen. Für ein auswertbares Spektrum ist es aber Voraussetzung, dass die Anzahl der Signale nicht zu groß wird und keine Überlagerungen auftreten. So sind kristalline Substanzen mit mehreren kristallographisch unabhängigen Molekülen weniger geeignet, da sie zu sehr linienreichen Spektren führen. Auch sehr leicht schmelzende Feststoffe sind ungeeignet, da sich diese Substanzen bei der Messung teilweise wie Flüssigkeiten verhalten und nur Signale für den isotropen Mittelwert von  $\delta_{\text{Si}}$  liefern.

Trotz dieser Einschränkungen konnten von einer Reihe von Substanzen, von denen die Kristallstrukturen analysiert wurden, die Hauptachsenwerte der Tensoren der  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebung bestimmt werden. Die ermittelten Daten sind in Tabelle 11.7.1.1. zusammengestellt, in Abbildungen 11.7.1.1. – 11.7.1.3. sind einige Spektren beispielhaft wiedergegeben.

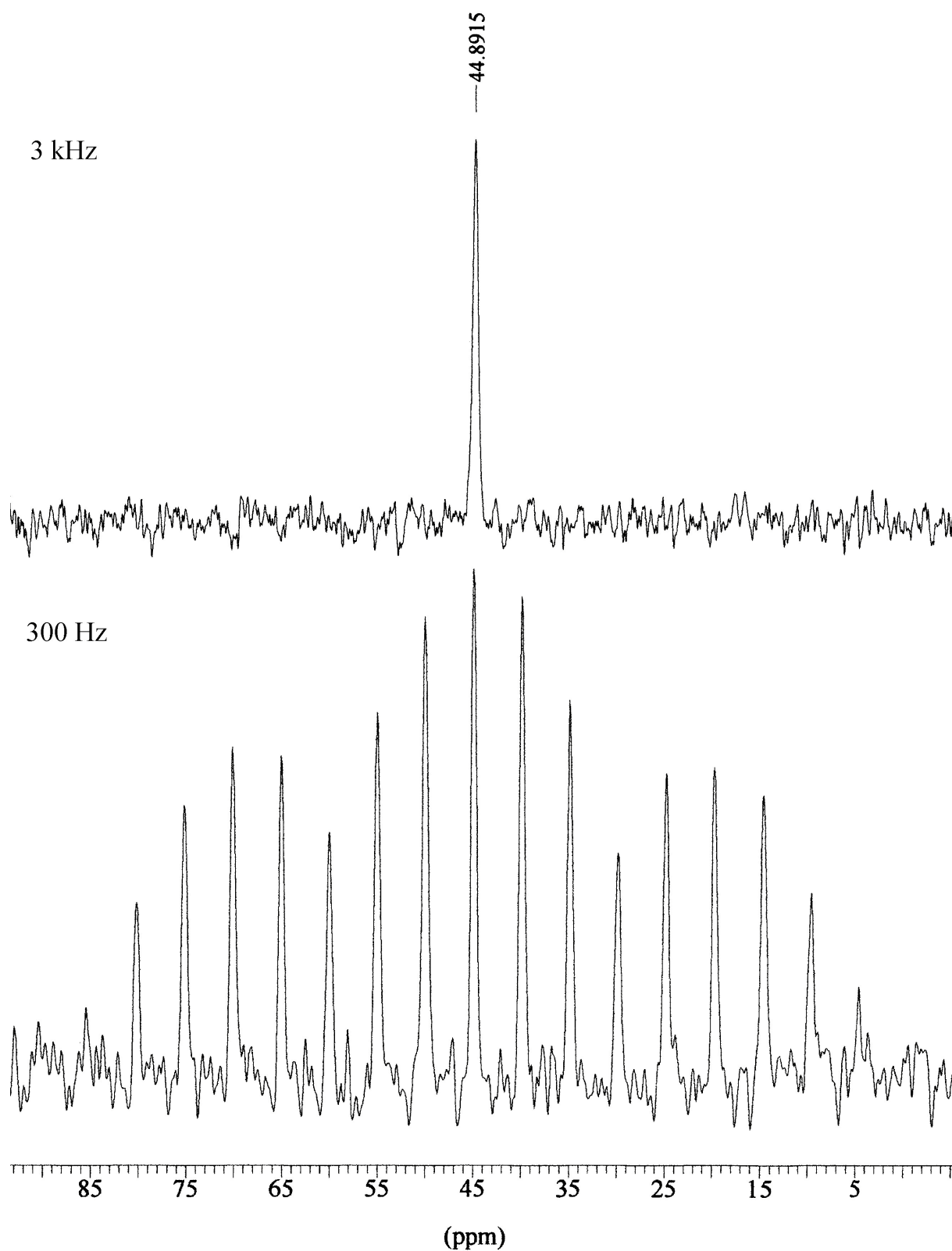


Abb. 11.7.1.1.  $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR Spektren von *spiro*-( $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2$ ) $_2\text{Si}$

Rotationsfrequenz: 3 kHz (oben) bzw. 300 Hz (unten)

Das symmetrische Rotationsseitenbandspektrum zeigt bereits, dass  $\delta_{22} \approx \delta_{iso}$  ist.

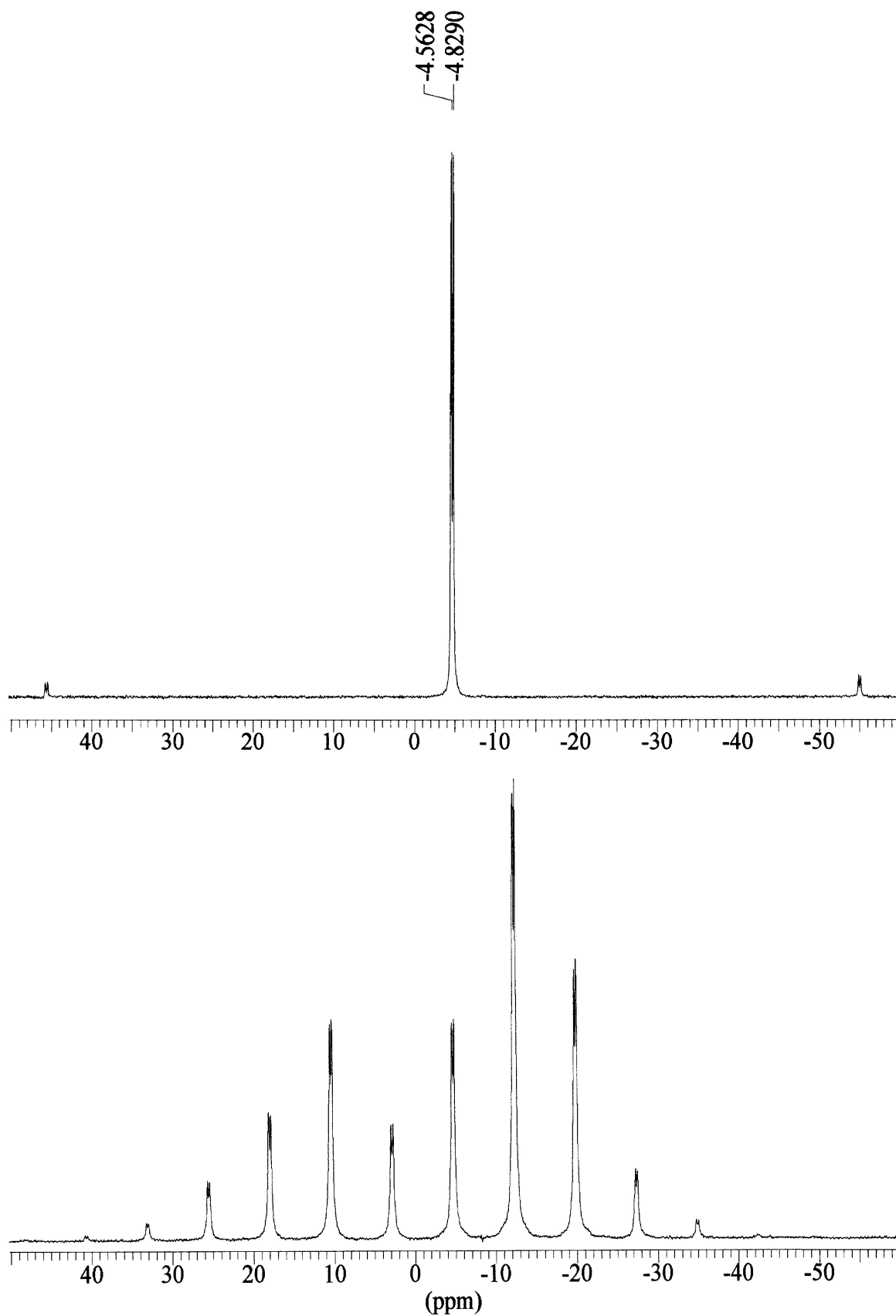


Abb. 11.7.1.2.  $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR Spektren von  $\text{S}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{S}$

Rotationsfrequenz: 3 kHz (oben) bzw. 450 Hz (unten)

In Übereinstimmung mit der Kristallstruktur (Abb. 10.2.1.) gibt es zwei nichtäquivalente Arten Siliciumatome, die auch in den MAS NMR Spektren unterschieden werden können.

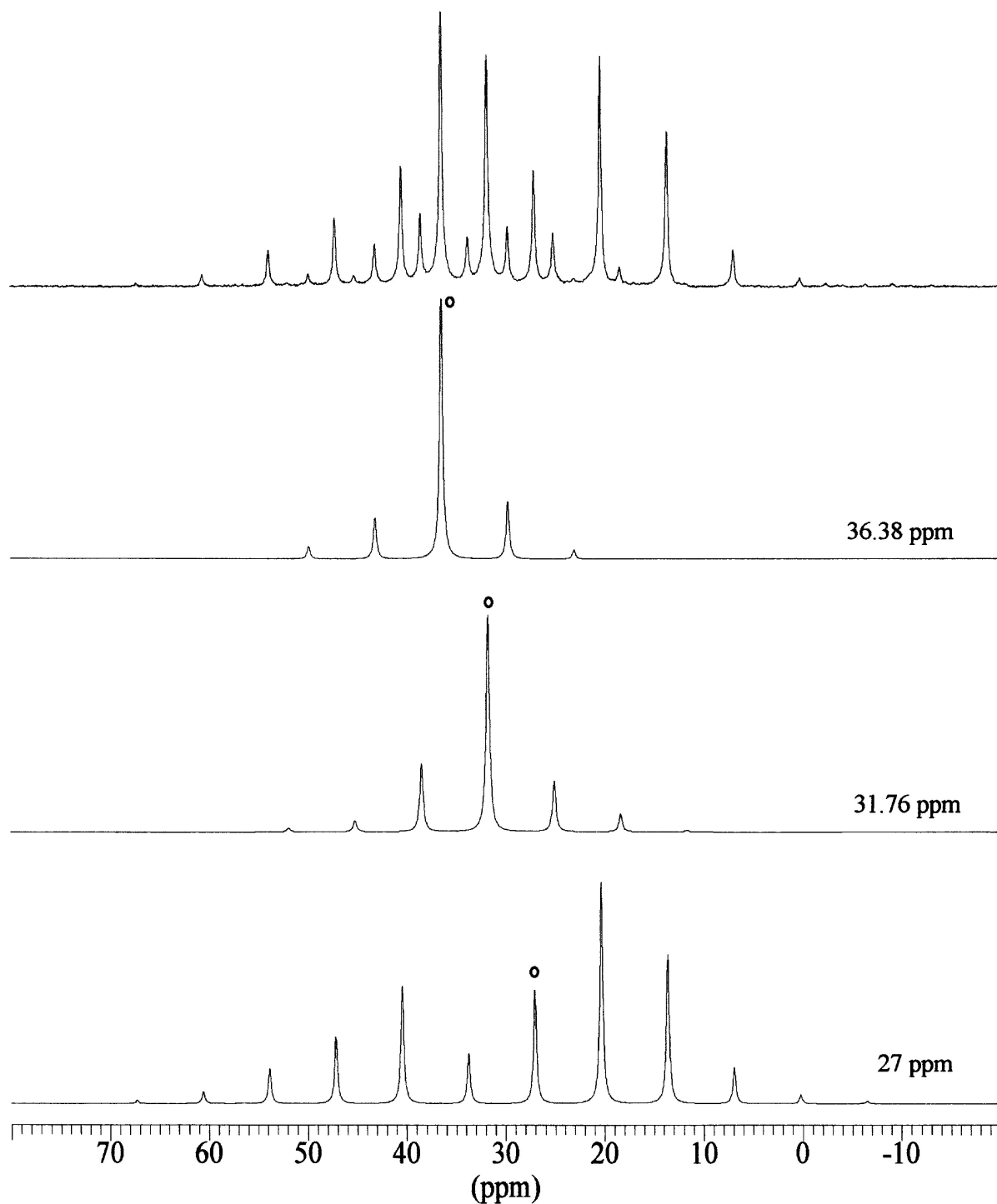
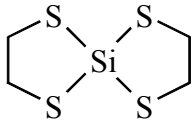
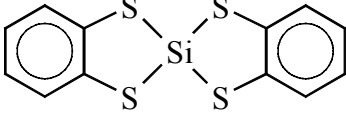
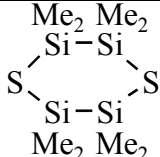
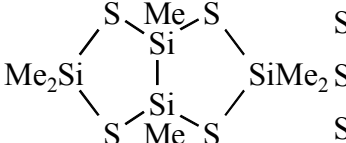
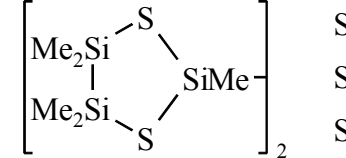


Abb. 11.7.1.3.  $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR Spektrum von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{S})_2\text{Si}_2\text{Me}_2(\text{S})_2\text{SiMe}_2$  (oben)

Rotationsfrequenz: 400 Hz

Darunter die Simulationen der Rotationsseitenbandspektren der drei kristallographisch verschiedenen Siliciumatome (Kristallstruktur, siehe Abb. 11.5.5.,  $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR Spektrum mit 3 kHz Rotationsfrequenz: siehe Abb. 11.5.10.)

Tabelle 11.7.1.1.  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR Daten einiger Silicium-Schwefel-Verbindungen

Verbindung	$\delta_{\text{sol}}$ <sup>a)</sup>	$\delta_{\text{iso}}$	$\delta_{11}$	$\delta_{22}$	$\delta_{33}$	$\Omega$ <sup>b)</sup>	$\kappa$ <sup>b)</sup>	$\Delta\sigma$ <sup>c)</sup>	$\eta$ <sup>c)</sup>
	57.3	53.8	d)	d)	d)	–	–	–	–
	45.4	44.9	85.7	45.2	3.6	82.1	0.01	–61.8	0.98
 SiMe <sub>2</sub> : SiMe <sub>2</sub> :	–4.8	–4.8 –4.5	27.9 28.1	–15.4 –14.6	–27.0 –27.1	54.9 55.2	–0.58 –0.55	49.1 49.0	0.35 0.38
 SiMe : SiMe <sub>2</sub> : SiMe <sub>2</sub> :	29.8 35.3	27.0 36.4 31.8	57.0 46.6 41.3	16.8 33.9 34.0	7.2 28.6 20.0	49.8 18.0 21.3	–0.61 –0.42 0.10	45.0 15.4 –17.6	0.32 0.52 0.61
 SiMe : SiMe <sub>2</sub> : SiMe <sub>2</sub> :	20.2 12.5	22.6 15.6 14.4	62.4 36.1 36.2	6.9 27.6 20.0	–1.7 –16.8 –13.1	64.1 52.9 49.3	–0.73 0.68 0.34	59.8 –48.6 –41.2	0.21 0.26 0.59

a) chemische Verschiebung in Lösung

b) Herzfeld-Berger-Konvention [767]:

$$\text{Anisotropie (Spanne): } \Omega = \delta_{11} - \delta_{33} \text{ und Schräge: } \kappa = 3(\delta_{22} - \delta_{\text{iso}}) / \Omega$$

c) Haeberlen-Konvention [768]:

$$\text{Anisotropie: } \Delta\sigma = \delta_{zz} - (\delta_{xx} + \delta_{yy})/2, \text{ Asymmetrie: } \eta = (\delta_{yy} - \delta_{xx}) / (\delta_{zz} - \delta_{\text{iso}})$$

$$\text{mit } |\delta_{zz} - \delta_{\text{iso}}| \geq |\delta_{xx} - \delta_{\text{iso}}| \geq |\delta_{yy} - \delta_{\text{iso}}|$$

d) aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes auch im Festkörper nur ein relativ schmales Signal

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass *spiro*-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si unter allen untersuchten Verbindungen die größte Anisotropie ( $\Omega$  sowie  $\Delta\sigma$ ) aufweist, obwohl die erste Koordinationssphäre um das Siliciumatom aus vier Schwefelatomen besteht und man deshalb zunächst eine eher kleine Anisotropie vermuten sollte. Die Ursache ist hier wohl in der starken Abweichung der Geometrie der SiS<sub>4</sub> Koordination von der eines idealen Tetraeders zu suchen. So sind die S–Si–S Winkel innerhalb eines Dithiolatliganden deutlich kleiner als zwischen zwei Dithiolatliganden. Weiterhin geht aus der Kristallstrukturanalyse hervor, dass mit einem Spirowinkel am Siliciumatom von 83.39° der Koordinationstetraeder um das Siliciumatom partiell planarisiert ist, siehe auch Abb. 8.1.3.

Weiterhin bietet sich ein Vergleich der NMR Parameter der SiMe<sub>2</sub> Einheiten in S(Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S und [Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>(S)<sub>2</sub>SiMe]<sub>2</sub> an, da in beiden Verbindungen diese Siliciumatome die gleiche erste Koordinationssphäre haben (SiSC<sub>2</sub>), einmal jedoch als Teil eines Sechsrings und einmal als Teil eines Fünfringes. Neben der bereits aus den NMR Messungen in Lösung bekannten deutlichen Tieffeldverschiebung von  $\delta_{\text{iso}}$  für den Fünfring kann man aus diesen Daten erkennen, dass die Spanne  $\Omega$ , also der Abstand  $\delta_{11} - \delta_{33}$ , fast unverändert bleibt, sich aber die relative Lage von  $\delta_{22}$  deutlich verändert, was zu signifikanten Änderungen der Schräge  $\kappa$  führt.

Vergleicht man dagegen die <sup>29</sup>Si NMR Parameter der SiMe Einheiten in Me<sub>2</sub>Si(S)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>(S)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub> und [Me<sub>4</sub>Si(S)<sub>2</sub>SiMe]<sub>2</sub>, so sind zwar die isotropen Mittelwerte der chemischen Verschiebung im Festkörper um 4.4 ppm verschieden, die Parameter  $\Omega$ ,  $\kappa$  bzw.  $\Delta\sigma$  und  $\eta$  sind aber relativ ähnlich. In beiden Fällen sind die SiMe Einheiten in Fünfringe involviert, nur die Art des Einbaus ist unterschiedlich.

### 11.7.2. GIAO Berechnungen <sup>29</sup>Si NMR chemischer Verschiebungen

Parallel zu den <sup>29</sup>Si CP MAS NMR Messungen wurden GIAO Berechnungen der NMR Parameter durchgeführt. Dazu wurden in der Regel die Geometrien aus den Kristallstrukturanalysen zugrunde gelegt.

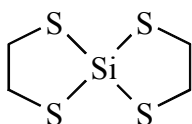
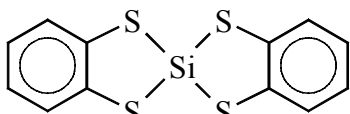
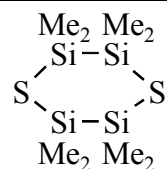
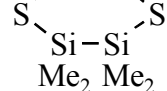
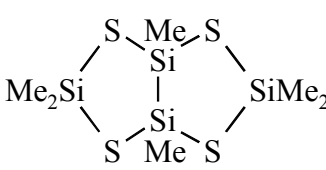
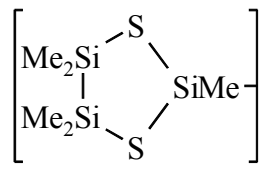
Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle 11.7.2.1. zusammengestellt.

Insgesamt zeigen die Daten eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den berechneten NMR Parametern.

Interessant ist der Vergleich der berechneten NMR Parameter für die verschiedenen Geometrien von *spiro*-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si (siehe auch 8.1.), die sich vor allem im Spirowinkel am Siliciumatom unterscheiden. Offensichtlich hat dies vor allem einen großen Einfluss auf  $\delta_{33}$  (bzw.  $\delta_{zz}$ ), siehe dazu auch die Abbildungen 11.7.2.1. – 11.7.2.3. Dagegen verändert sich die chemische Verschiebung in Längsrichtung des Moleküls ( $\delta_{xx}$ ) praktisch nicht (Tabelle 11.7.2.2.). In einer Geometrie mit einem auf 90° fixierten Spirowinkel sinkt die Anisotropie  $\Omega$  auf nur 27.8 ppm (bzw.  $\Delta\sigma$  auf 23.0 ppm), was zeigt, dass die großen Werte für die Anisotropie in den beiden Spiroverbindungen (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si und (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si hauptsächlich auf die partielle Planarisierung des SiS<sub>4</sub> Tetraeders zurückzuführen sind.

Tabelle 11.7.2.1. GIAO Berechnungen (HF/6-311+G(2d,p)) der Tensoren der  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebungen einiger Silicium-Schwefel-Verbindungen unter Verwendung der Geometrien der Kristallstrukturanalysen.

Zum Vergleich sind die experimentellen Daten (Tabelle 11.7.1.1.) kursiv darunter angegeben.

Verbindung	$\delta_{\text{iso}}$	$\delta_{11}$	$\delta_{22}$	$\delta_{33}$	$\Omega$	$\kappa$	$\Delta\sigma$	$\eta$
 Kristallstruktur <sup>a)</sup> : volloptim. Strukt. <sup>b)</sup> : fix. Spirow. (90°) <sup>c)</sup> : exp. MAS NMR:	63.7	106.7	79.4	5.0	101.7	0.46	-88.1	0.47
	66.7	106.4	81.5	12.3	94.1	0.47	-81.7	0.46
	69.8	82.3	72.6	54.5	27.8	0.30	-23.0	0.63
	53.8	d)	d)	d)	–	–	–	–
	54.8	90.9	60.0	13.6	77.3	0.20	-61.9	0.75
	44.9	85.7	45.2	3.6	82.1	0.01	-61.8	0.98
 SiMe <sub>2</sub> : SiMe <sub>2</sub> :	-3.9	20.1	-11.0	-20.9	41.0	-0.67	36.0	0.41
	-4.8	27.9	-15.4	-27.0	54.9	-0.58	49.1	0.35
 SiMe <sub>2</sub> : SiMe <sub>2</sub> :	-2.4	23.1	-13.3	-17.1	40.2	-0.81	38.3	0.15
	-4.5	28.1	-14.6	-27.1	55.2	-0.55	49.0	0.38
 SiMe : SiMe <sub>2</sub> : SiMe <sub>2</sub> : SiMe <sub>2</sub> :	27.4	53.3	15.9	13.1	40.2	-0.86	38.8	0.11
	27.0	57.0	16.8	7.2	49.8	-0.61	45.0	0.32
	39.0	40.5	39.2	37.3	3.2	0.19	2.6	0.72
	36.4	46.6	33.9	28.6	18.0	-0.42	15.4	0.52
	35.4	42.6	39.5	24.0	18.6	0.66	-17.0	0.27
	31.8	41.3	34.0	20.0	21.3	0.10	-17.6	0.61
 SiMe : SiMe <sub>2</sub> : SiMe <sub>2</sub> : SiMe <sub>2</sub> :	23.7	38.7	25.6	6.8	31.9	0.18	-25.4	0.78
	22.6	62.4	6.9	-1.7	64.1	-0.73	59.8	0.21
	14.2	33.5	21.7	-12.5	46.0	0.49	-40.1	0.44
	15.6	36.1	27.6	-16.8	52.9	0.68	-48.6	0.26
	11.5	30.7	16.4	-12.7	43.4	0.34	-36.2	0.59
	14.4	36.2	20.0	-13.1	49.3	0.34	-41.2	0.59

Alle chemischen Verschiebungen sind auf TMS ( $\sigma_{\text{iso, absolut}}$ : 385.83 ppm) geeicht.

a) Geometrie der Kristallstruktur mit einem Spirowinkel von 74.4°, vgl. Abb. 2.3.2.

b) volloptimierte Struktur (B3LYP/6-31G\*), Spirowinkel: 77.2°, vgl. Abb. 8.1.4.

c) berechnete Struktur (B3LYP/6-31G\*) mit einem Spirowinkel fixiert auf 90°, vgl. Tab. 8.1.2.

d) experimentell nicht bestimmbar (siehe 11.7.1.)

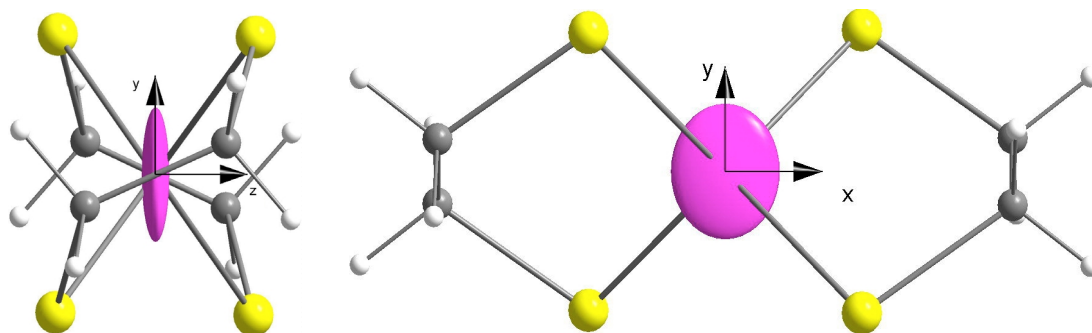


Abb. 11.7.2.1. Berechneter Tensor (violett) der  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebung in  $\text{spiro}[\text{C}_2\text{H}_4(\text{S})_2]_2\text{Si}$  (Geometrie der Kristallstruktur mit Spirowinkel:  $74.4^\circ$ )

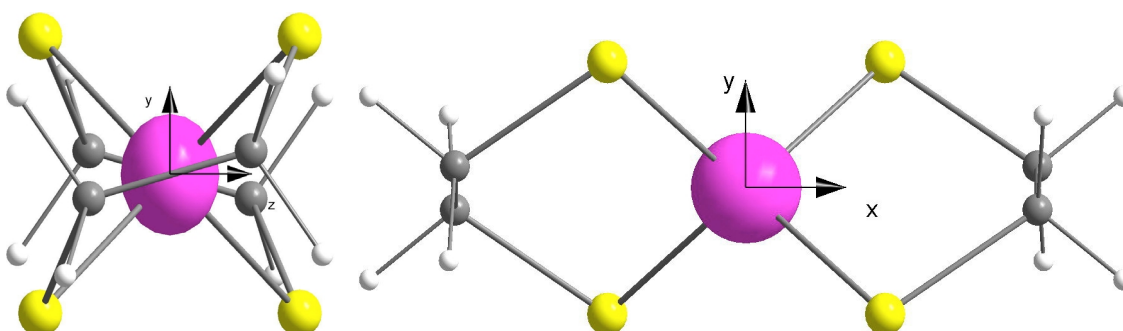


Abb. 11.7.2.2. Berechneter Tensor (violett) der  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebung in  $\text{spiro}[\text{C}_2\text{H}_4(\text{S})_2]_2\text{Si}$  (Geometrie mit auf  $90^\circ$  fixiertem Spirowinkel)

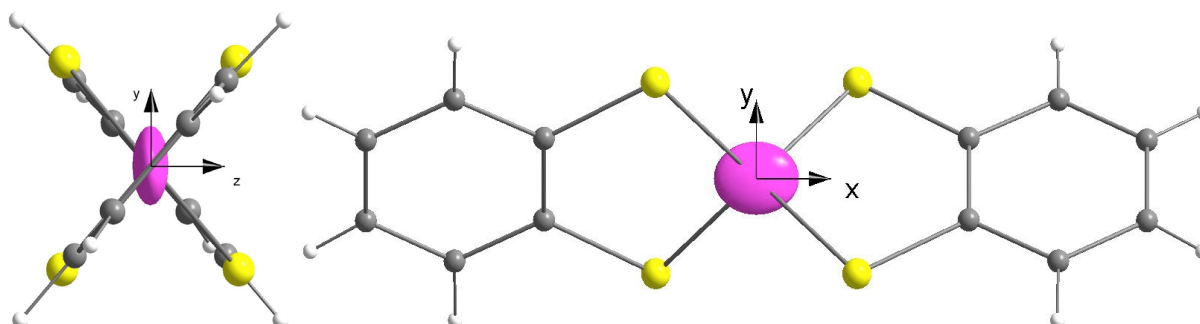


Abb. 11.7.2.3. Berechneter Tensor (violett) der  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebung in  $\text{spiro}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{S})_2]_2\text{Si}$  (Geometrie der Kristallstruktur mit Spirowinkel:  $83.4^\circ$ )

Tabelle 11.7.2.2. Lage der mittels GIAO berechneten Tensorhauptwerte

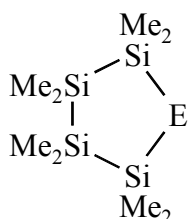
( $\delta_{11}$ ,  $\delta_{22}$ ,  $\delta_{33}$  als  $\delta_{xx}$ ,  $\delta_{yy}$ ,  $\delta_{zz}$ ) in den Spirosilanen  $[\text{R}(\text{S})_2]_2\text{Si}$ ,  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$

Verbindung, Geometrie	$\delta_{xx}$ (ppm)	$\delta_{yy}$ (ppm)	$\delta_{zz}$ (ppm)
$[\text{C}_2\text{H}_4(\text{S})_2]_2\text{Si}$ Röntgenstruktur (Spirowinkel: $74.4^\circ$ )	79.4	106.7	5.0
Volloptimiert (Spirowinkel: $77.2^\circ$ )	81.5	106.4	12.3
Spirowinkel auf $90^\circ$ fixiert	82.3	72.6	54.5
$[\text{C}_6\text{H}_4(\text{S})_2]_2\text{Si}$ Röntgenstruktur (Spirowinkel: $83.4^\circ$ )	90.9	60.0	13.6

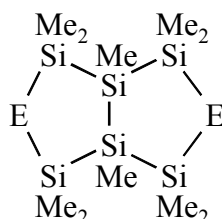


### 11.8. Polycyclen mit größeren Oligosilaneinheiten

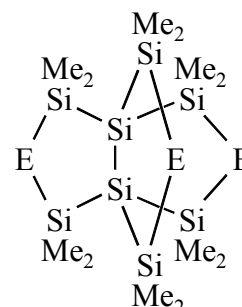
Ausgehend von den einfachen Cyclen  $(\text{SiMe}_2)_4\text{E}$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ , Kapitel 10.6.) sind bicyclische und tricyclische Organosilicium-Chalcogen-Verbindungen denkbar, in denen zwei bzw. drei dieser Ringe miteinander kondensiert sind:



Chalcogenatetrasilacyclopentan



3,7-Dichalcogenahexasilabicyclo[3.3.0]octan



3,7,10-Trichalcogenooctasilapropellan

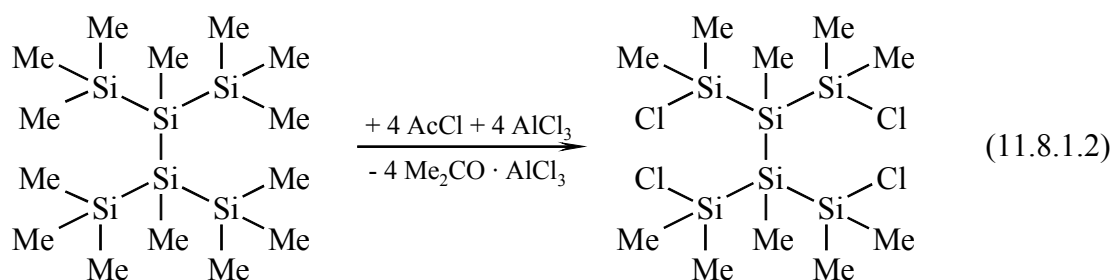
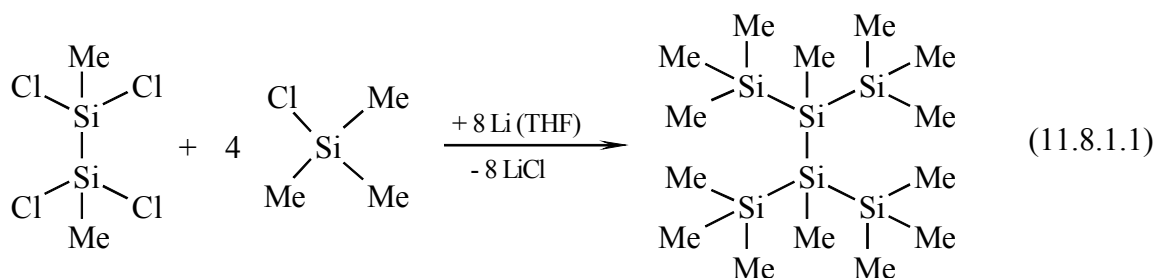
Schema 11.8.1.

*Cyclische und polycyclische Silicium-Chalcogen-Verbindungen mit  $\text{Si}_4\text{E}$  Ringen*

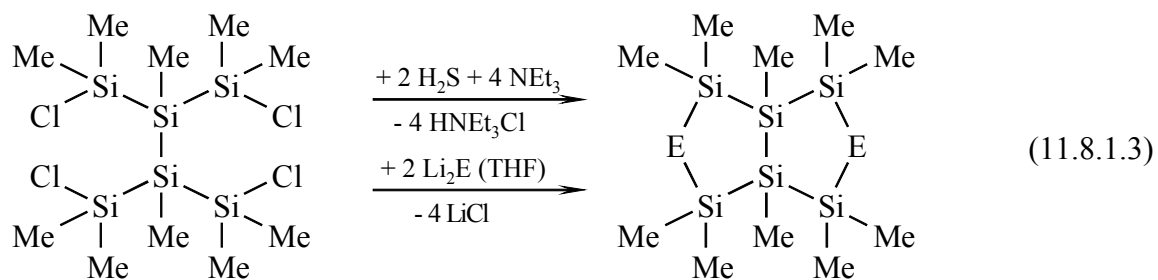
Die entsprechenden Bicyclen mit einem Bicyclo[3.3.0]octan-Gerüst enthalten eine Hexasilaneinheit, die Tricyclen mit einem [3.3.3]-Propellangerüst eine Octasilaneinheit.

#### 11.8.1. 3,7-Dichalcogenahexasilabicyclo[3.3.0]octane [762]

Das zum Aufbau von 3,7-Dichalcogenahexasilabicyclo[3.3.0]octanen benötigte vierfach chlorfunktionalisierte und zweifach verzweigte Hexasilan konnte in zwei Stufen aus  $\text{Cl}_2\text{MeSi-SiMeCl}_2$  und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  aufgebaut werden:



Die anschließenden Umsetzungen mit  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NEt}_3$  bzw. mit  $\text{Li}_2\text{E}$  ( $\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$ ) ergaben selektiv die gewünschten 3,7-Dichalcogenahexasilabicyclo[3.3.0]octane:



Die NMR Daten der drei so dargestellten 3,7-Dichalcogenahexasilabicyclo[3.3.0]octane sind in Tabelle 11.8.1.1. zusammengestellt, Abb. 11.8.1.1. zeigt das  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektrum der Tellurverbindung.

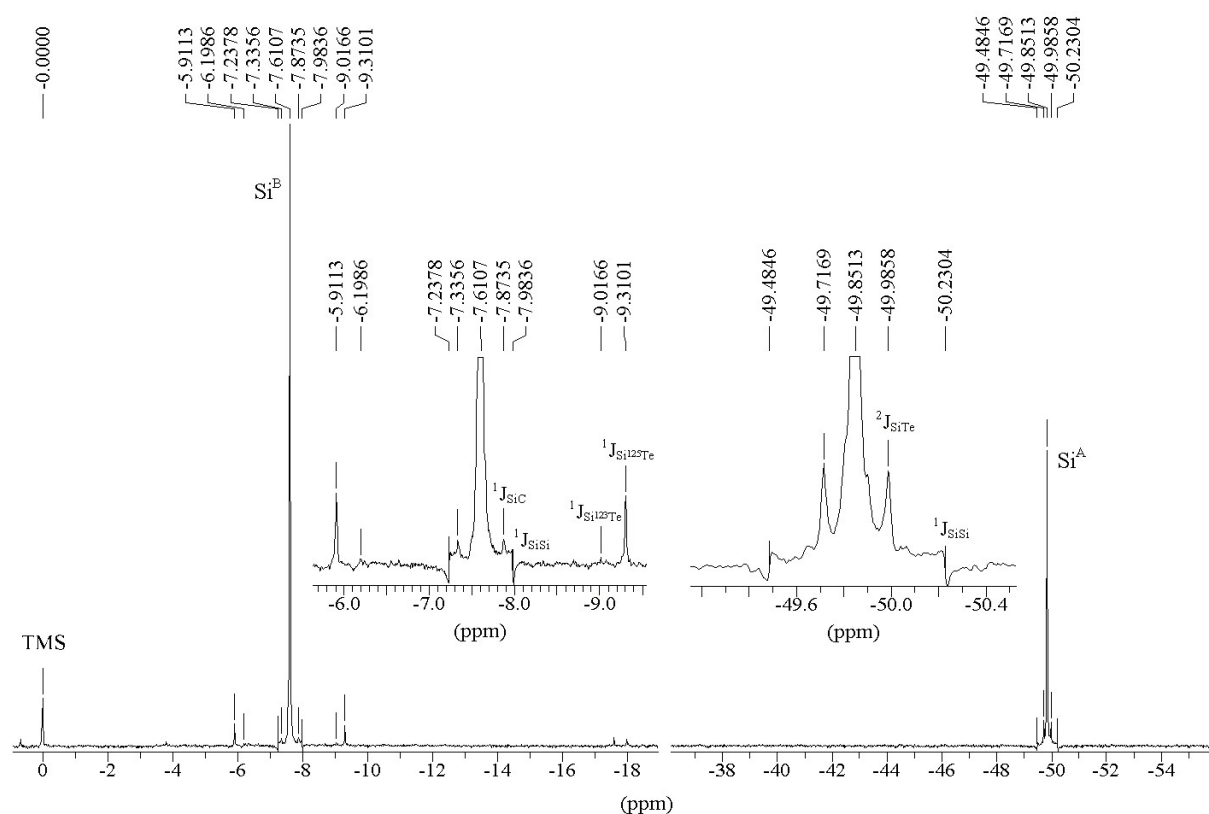
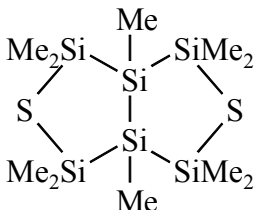
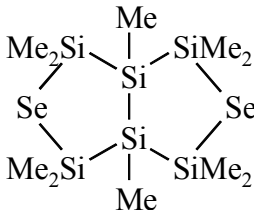
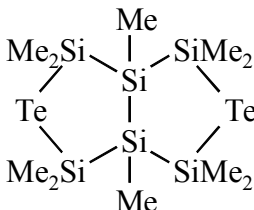


Abb. 11.8.1.1.  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektrum von  $\text{Te}(\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_2)_2\text{Si}^{\text{A}}_2\text{Me}_2(\text{Si}^{\text{B}}\text{Me}_2)_2\text{Te}$  mit den Satelliten hervorgerufen durch die Kopplungen  $^1J_{\text{Si}^{\text{C}}}$ ,  $^1J_{\text{Si}^{\text{Si}^{\text{B}}}}$ ,  $^1J_{\text{Si}^{\text{Te}}}$  und  $^2J_{\text{Si}^{\text{Te}}}$ .

Selbst die Satelliten  $^1J_{\text{Si}^{\text{Te}}}$  mit dem zweiten magnetisch aktiven Tellurisotop  $^{123}\text{Te}$  (0.87 % natürliche Häufigkeit) sind gerade noch zu erkennen.

Tabelle 11.8.1.1. NMR Daten der 3,7-Dichalcogenahexasilabicyclo[3.3.0]octane

Verbindung	$\delta_E$	Gruppe	$\delta_{Si}$	$^1J_{SiSi}$	$J_{SiE}$	$\delta_C$	$^1J_{SiC}$	$\delta_H$
	–	SiMe SiMe <sub>2</sub>	–71.3 16.4	64.1	– –	–12.05 3.78 / 4.36	45.2	0.28 0.49 / 0.54
	–278	SiMe SiMe <sub>2</sub>	–63.7 12.4	64.4	<sup>2</sup> J: 5.4 <sup>1</sup> J: 107.9	–11.28 3.81 / 3.95	33.9 43.0	0.26 0.59 / 0.65
	–736	SiMe SiMe <sub>2</sub>	–49.8 –7.6	58.8	<sup>2</sup> J: 21.4 <sup>1</sup> J: 270.2	–10.34 3.42 / 3.91	42.5	0.87 1.24

Bemerkenswert sind die erheblichen Veränderungen der  $^{29}Si$  NMR chemischen Verschiebung der zentralen SiMe Einheiten mit der Art des Chalcogens, obwohl die erste Koordinationssphäre dieser Siliciumatome unverändert bleibt. Im Falle von E = S zeigt der direkte Vergleich mit dem thiobutylsubstituierten Hexasilan (BuSSi<sup>B</sup>Me<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si<sup>A</sup>Me–Si<sup>A</sup>Me(Si<sup>B</sup>Me<sub>2</sub>SBu)<sub>2</sub> ( $\delta_{Si}$ : A: –74.7, B: 5.7 ppm, Tab. 7.3.5.), dass die Bildung des Bicyclus mit zwei Fünfringen Si<sub>4</sub>S mit einer deutlichen Tieffeldverschiebung der  $^{29}Si$  NMR Signale verbunden ist, siehe auch Abb. 11.8.2.3.

Von der Schwefelverbindung S(SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>(SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S konnte auch eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden, deren Ergebnis in Abb. 11.8.1.2. dargestellt ist. Die wesentlichen Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 11.8.1.2. zusammengestellt.

Man erkennt deutlich, dass beide Fünfringe eine Briefumschlagkonformation einnehmen, wobei die vier Siliciumatome annähernd in einer Ebene liegen, was auch in den Torsionswinkeln Si<sub>6</sub>–Si<sub>1</sub>–Si<sub>4</sub>–Si<sub>5</sub> und Si<sub>2</sub>–Si<sub>1</sub>–Si<sub>4</sub>–Si<sub>3</sub> zum Ausdruck kommt.

Beide Schwefelatome sind so orientiert, dass sie zur selben Seite des Moleküls zeigen. Die Winkel an den Schwefelatomen sind im üblichen Bereich für Winkel Si–S–Si in Fünfringen.

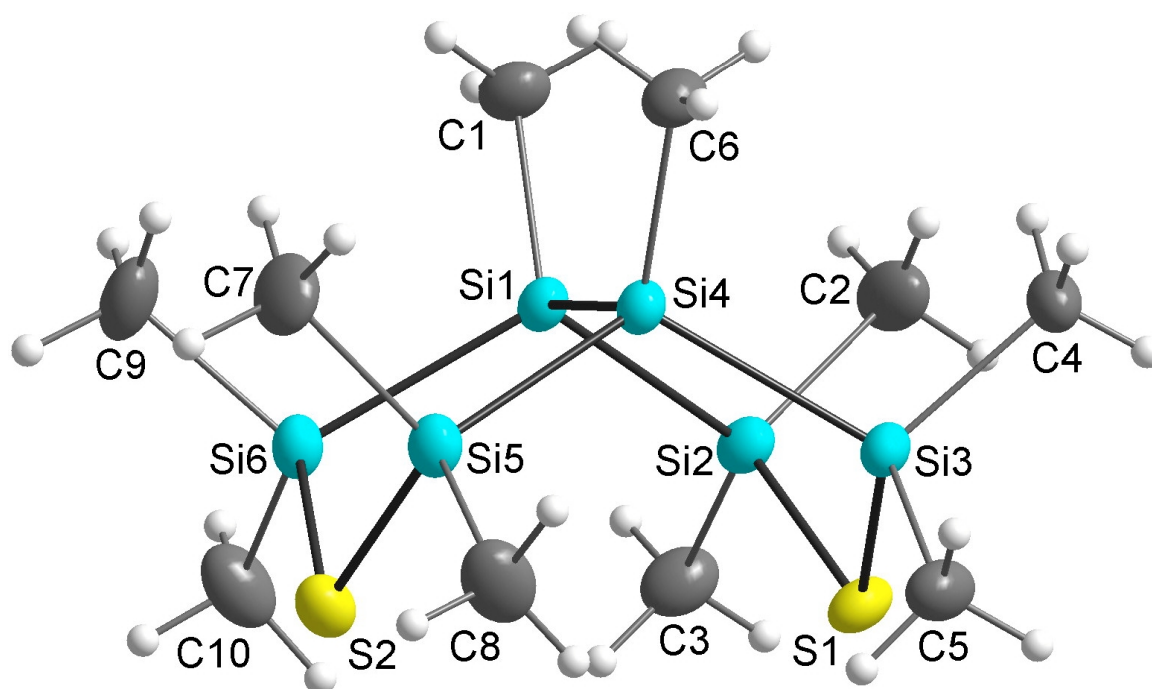


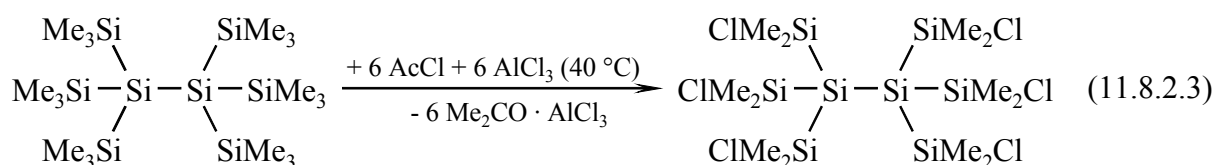
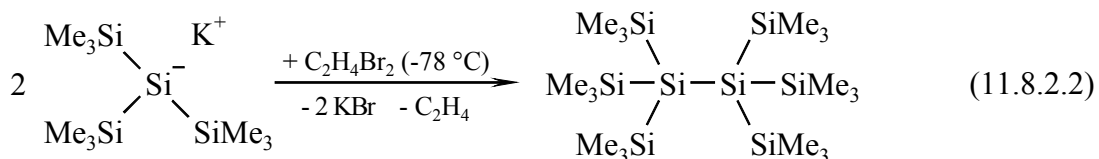
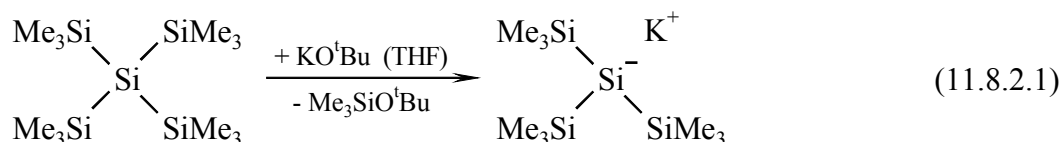
Abb. 11.8.1.2. Molekülstruktur von  $S(\text{SiMe}_2)_2\text{Si}_2\text{Me}_2(\text{SiMe}_2)_2\text{S}$  (**40**)

Tabelle 11.8.1.2. Bindungslängen und -winkel von  $S(\text{SiMe}_2)_2\text{Si}_2\text{Me}_2(\text{SiMe}_2)_2\text{S}$  (**40**)

Atome	Bindungslänge in Å	Atome	Winkel in °
S1–Si2	2.1573(8)	Si2–S1–Si3	102.11(3)
S1–Si3	2.1541(8)	Si5–S2–Si6	101.31(3)
S2–Si5	2.1509(8)	Si2–Si1–Si6	114.36(3)
S2–Si6	2.1515(8)	Si2–Si1–Si4	102.45(3)
Si1–Si2	2.3443(8)	Si6–Si1–Si4	102.02(3)
Si1–Si4	2.3512(8)	S1–Si2–Si1	106.56(3)
Si1–Si6	2.3471(8)	S1–Si3–Si4	106.87(3)
Si3–Si4	2.3417(7)	Si5–Si4–Si3	115.26(3)
Si4–Si5	2.3371(8)	Si5–Si4–Si1	102.02(3)
Si1–C1	1.890(2)	Si3–Si4–Si1	102.24(3)
Si2–C2	1.868(3)	S2–Si5–Si4	106.38(3)
Si2–C3	1.867(3)	S2–Si6–Si1	106.41(3)
Si3–C4	1.864(2)		
Si3–C5	1.867(3)		
Si4–C6	1.888(2)	Si2–Si1–Si4–Si3	0.15(4)
Si5–C7	1.871(3)	Si6–Si1–Si4–Si5	1.05(3)
Si5–C8	1.865(3)	C1–Si1–Si4–C6	0.11(13)
Si6–C9	1.869(3)		
Si6–C10	1.871(3)		

## 11.8.2. 3,7,10-Trichalcogenaoctasila[3.3.3]propellane [769]

Das zur Synthese dieser tricyclischen Verbindungen benötigte sechsfach chlosubstituierte Octasilan konnte ausgehend von *Tetrakis*(trimethylsilyl)silan über eine oxidative Dimerisierung des daraus erhältlichen Hypersilylkaliums nach [526] und eine anschließende Chlorierung mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid erhalten werden:



Dabei ist im letzten Schritt die Einhaltung der Reaktionstemperatur entscheidend, andernfalls erhält man auch mehr oder weniger stark chlorierte Octasilane.

Die Kristallstrukturanalyse des chlorfunktionalisierten Octasilans, siehe Abbildungen 11.8.2.1. und 11.8.2.2., ist ein seltenes Beispiel für ein strukturell charakterisiertes Methylchloroligosilan, da die meisten Verbindungen dieser Substanzklasse Flüssigkeiten sind oder niedrigschmelzende Feststoffe, die in allen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich sind. Das Molekül  $\text{Si}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})_6$  besitzt in der Kristallstruktur näherungsweise  $\text{C}_2$ -Symmetrie, wobei die  $\text{C}_2$ -Achse in beiden Abbildungen senkrecht in der Bildebene verläuft.

Die zentrale Si–Si Bindung (Si1–Si5) ist aufgrund der sechs  $\text{SiMe}_2\text{Cl}$  Substituenten auf 2.386 Å verlängert, sie ist aber etwas kürzer als die 2.40 Å in der Kristallstruktur von  $\text{Si}_2(\text{SiMe}_3)_6$  [770,771]. Dies, sowie die Tatsache, dass sich vier Chlosubstituenten in equatorialen Positionen und nur zwei Chlosubstituenten in axialen Positionen (in Bezug zur zentralen Si–Si Bindung) befinden, belegen, dass der sterische Anspruch von Chlosubstituenten etwas kleiner ist als der von Methylgruppen.

Eine genauere Betrachtung zeigt, dass es in jeder  $\text{Si}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$  Einheit drei verschiedene  $\text{SiMe}_2\text{Cl}$  Gruppen gibt, die sich durch den Torsionswinkel Cl–Si–Si–Si unterscheiden.

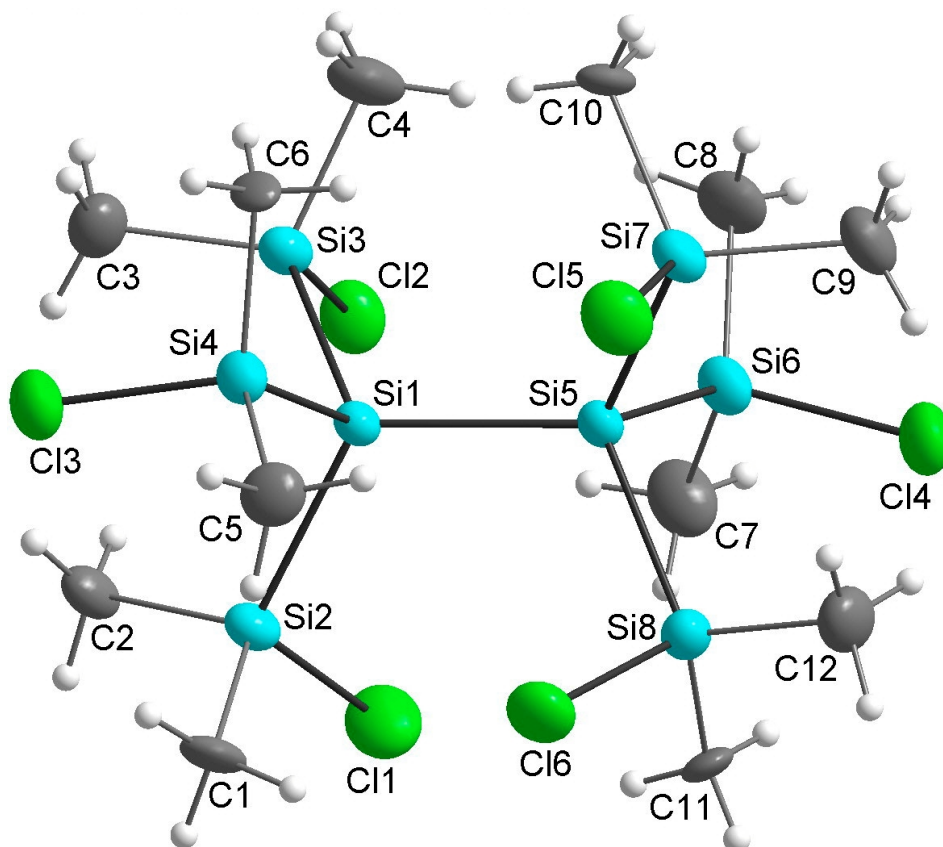


Abb. 11.8.2.1. *Molekülstruktur von  $\text{Si}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})_6$  (41)*

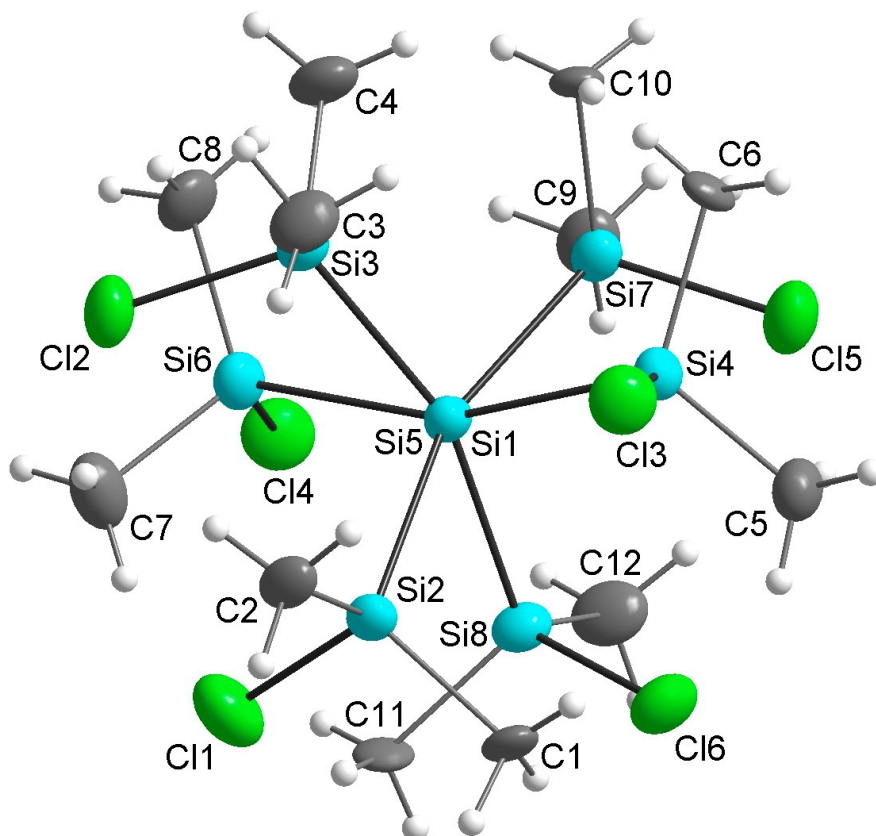


Abb. 11.8.2.2. *Molekülstruktur von  $\text{Si}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})_6$  (41)*  
*Blick entlang der zentralen Si-Si Bindung (Si1-Si5)*

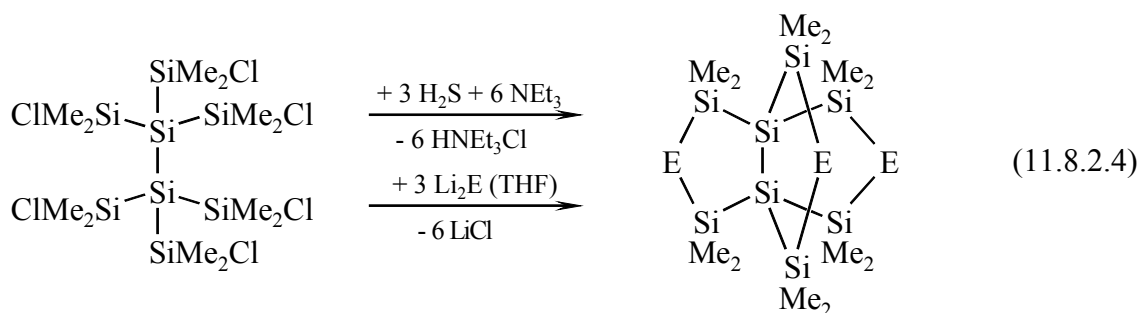
Tabelle 11.8.2.1. Bindungslängen und -winkel von  $\text{Si}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})_6$  (41)

Atome	Bindungslänge in Å	Atome	Winkel in °
Si1–Si2	2.3754(11)	Si2–Si1–Si3	104.64(4)
Si1–Si3	2.3597(12)	Si2–Si1–Si4	104.27(4)
Si1–Si4	2.3597(10)	Si3–Si1–Si4	105.31(4)
Si1–Si5	2.3865(11)	Si2–Si1–Si5	117.20(4)
Si5–Si6	2.3658(10)	Si3–Si1–Si5	110.48(4)
Si5–Si7	2.3676(11)	Si4–Si1–Si5	113.88(4)
Si5–Si8	2.3617(12)	Si6–Si5–Si1	116.16(4)
Si2–Cl1	2.0621(12)	Si7–Si5–Si1	112.14(4)
Si3–Cl2	2.0911(11)	Si8–Si5–Si1	112.50(4)
Si4–Cl3	2.0865(11)	Si6–Si5–Si7	105.57(4)
Si6–Cl4	2.1002(12)	Si6–Si5–Si8	104.09(4)
Si7–Cl5	2.0778(11)	Si7–Si5–Si8	105.45(4)
Si8–Cl6	2.0764(12)	Si1–Si2–Cl1	109.18(5)
Si2–C1	1.883(3)	Si1–Si3–Cl2	104.78(5)
Si2–C2	1.879(3)	Si1–Si4–Cl3	103.21(4)
Si3–C3	1.857(4)	Si5–Si6–Cl4	102.97(5)
Si3–C4	1.854(4)	Si5–Si7–Cl5	106.98(5)
Si4–C5	1.849(4)	Si5–Si8–Cl6	106.97(5)
Si4–C6	1.885(3)	Si4–Si1–Si5–Si6	–157.81(5)
Si6–C7	1.849(4)	Si3–Si1–Si5–Si7	81.97(5)
Si6–C8	1.867(4)	Si2–Si1–Si5–Si8	–39.67(5)
Si7–C9	1.856(4)	Si5–Si1–Si2–Cl1	–31.78(6)
Si7–C10	1.882(3)	Si5–Si1–Si3–Cl2	68.92(5)
Si8–C11	1.870(3)	Si5–Si1–Si4–Cl3	–174.49(5)
Si8–C12	1.861(3)	Si1–Si5–Si8–Cl6	–33.29(6)
		Si1–Si5–Si7–Cl5	68.48(6)
		Si1–Si5–Si6–Cl4	–167.52(5)

Ein Vergleich der beiden Molekülhälften offenbart, dass die Silylgruppen mit Si2 und Si8 eine ähnliche Orientierung aufweisen, entsprechendes gilt für Si3 und Si7 sowie Si4 und Si6. Ein Vergleich der Bindungswinkel Si–Si–Si ergibt, dass alle Winkel Si–Si1–Si5 und Si–Si5–Si1 größer sind als der Tetraederwinkel von  $109.5^\circ$ , während alle Si–Si–Si Winkel innerhalb einer  $\text{Si}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$  Einheit kleiner sind als  $109.5^\circ$ . Dies ist ebenfalls ein Ergebnis der gegenseitigen Abstoßung der beiden durch die zentrale Si–Si Bindung verbundenen  $\text{Si}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$  Einheiten.

Beim Vergleich der Winkel C–Si–C ( $107.93 - 112.18^\circ$ , Mittelwert:  $109.68^\circ$ ) und C–Si–Si ( $112.18 - 117.41^\circ$ , Mittelwert:  $114.30^\circ$ ) mit den Winkeln C–Si–Cl ( $104.94 - 107.03^\circ$ , Mittelwert:  $106.00^\circ$ ) und Cl–Si–Si ( $102.97 - 109.18^\circ$ , Mittelwert:  $105.68^\circ$ ) wird ebenfalls deutlich, dass eine Methylgruppe mehr Platz beansprucht als ein Chlorsubstituent.

Die Umsetzungen des Chlorsilans  $\text{Si}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})_6$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NEt}_3$  bzw. mit  $\text{Li}_2\text{E}$  (E = Se, Te) lieferte tatsächlich selektiv die gewünschten Dodecamethyl-3,7,10-trichalcogenaoctasila-[3.3.3]propellane:

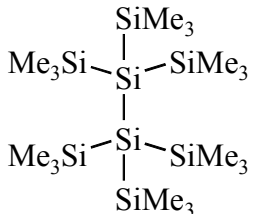
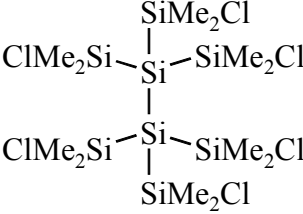
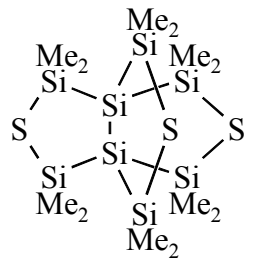
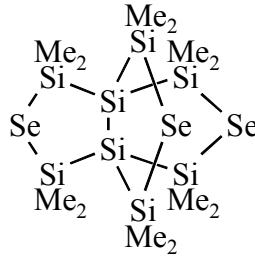
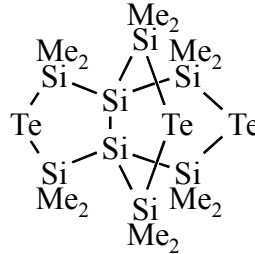


Die NMR Daten der drei Propellane sind zusammen mit denen der Octasilane  $\text{Si}_2(\text{SiMe}_3)_6$  und  $\text{Si}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})_6$  in Tabelle 11.8.2.2. zusammengefasst.

Während die  $^{29}\text{Si}$  NMR Signale der  $\text{SiMe}_2$  Einheiten ähnlich jenen der entsprechenden  $\text{SiMe}_2$  Einheiten der mono- und bicyclischen Verbindungen  $(\text{SiMe}_2)_4\text{E}$  und  $\text{E}(\text{SiMe}_2)_2\text{Si}_2\text{Me}_2(\text{SiMe})_2\text{E}$  sind, zeigen die zentralen Siliciumatome im Vergleich zu anderen Verbindungen mit  $\text{Si}(\text{Si})_4$  Einheiten, wie z. B.  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$  ( $\delta_{\text{Si}}$ :  $-135.5$  ppm) oder  $\text{Si}_2(\text{SiMe}_3)_6$  oder sogar den chlorsubstituierten Derivaten  $\text{Si}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$  ( $\delta_{\text{Si}}$ :  $-113.9$  ppm [595]) und  $\text{Si}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})_6$  erhebliche Verschiebungen zu tieferem Feld, vor allem für die schwereren Chalcogene Se und Te. Die Abhängigkeit der  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebungen von der Anzahl der  $\text{Si}_4\text{E}$  Ringe sowie der Art des Chalcogens ist in Abbildung 11.8.2.3. wiedergegeben und macht deutlich, wie mit steigender Anzahl an Fünfringen (x) und schwererem Chalcogen  $\delta_{\text{Si}}$  der zentralen  $\text{SiMe}_{3-x}$  Einheiten im Vergleich zu den permethylierten Oligosilanen  $\text{Me}_{6-2x}\text{Si}_2(\text{SiMe}_3)_{2x}$  immer stärker zu tieferem Feld verschoben wird.



Tabelle 11.8.2.2. NMR Daten der Octasilane  $Si_2(SiMe_2X)_6$  ( $X = Me, Cl$ ) sowie der [3.3.3]-Propellane  $Si_2(SiMe_2)_6E_3$  ( $E = S, Se, Te$ )

Verbindung	$\delta_E$	Gruppe	$\delta_{Si}$	$\delta_C$	$\delta_H$
	–	Si SiMe <sub>2</sub>	–130.13 –9.55 <sup>1</sup> J <sub>SiSi</sub> : 53.0	4.38 <sup>1</sup> J <sub>SiC</sub> : 42.3	0.274
	–	Si SiMe <sub>2</sub>	–111.62 29.06 <sup>1</sup> J <sub>SiSi</sub> : 56.9	8.05 <sup>1</sup> J <sub>SiC</sub> : 48.7	0.845
	–	Si SiMe <sub>2</sub>	–84.52 19.78 <sup>1</sup> J <sub>SiSi</sub> : 54.2	6.11 <sup>1</sup> J <sub>SiC</sub> : 47.5	0.61
	Se: –189 <sup>1</sup> J <sub>SiSe</sub> : 110.8 <sup>2</sup> J <sub>SiSe</sub> : 24.8 <sup>3</sup> J <sub>SiSe</sub> : 13.6	Si SiMe <sub>2</sub>	–73.22 14.96 <sup>1</sup> J <sub>SiSi</sub> : 48.6	5.89	0.72
	Te: –622 <sup>1</sup> J <sub>SiTe</sub> : 284.3	Si SiMe <sub>2</sub>	–52.36 –5.26 <sup>1</sup> J <sub>SiSi</sub> : 45.3	5.64	0.99

Auch die <sup>77</sup>Se und <sup>125</sup>Te NMR Signale werden in den Verbindungen (Me<sub>3-x</sub>Si)<sub>2</sub>[(SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>E]<sub>x</sub> mit steigendem x deutlich zu tieferem Feld verschoben, obwohl hier sowohl die erste als auch die zweite Koordinationssphäre unverändert bleiben, siehe Abbildung 11.8.2.4.

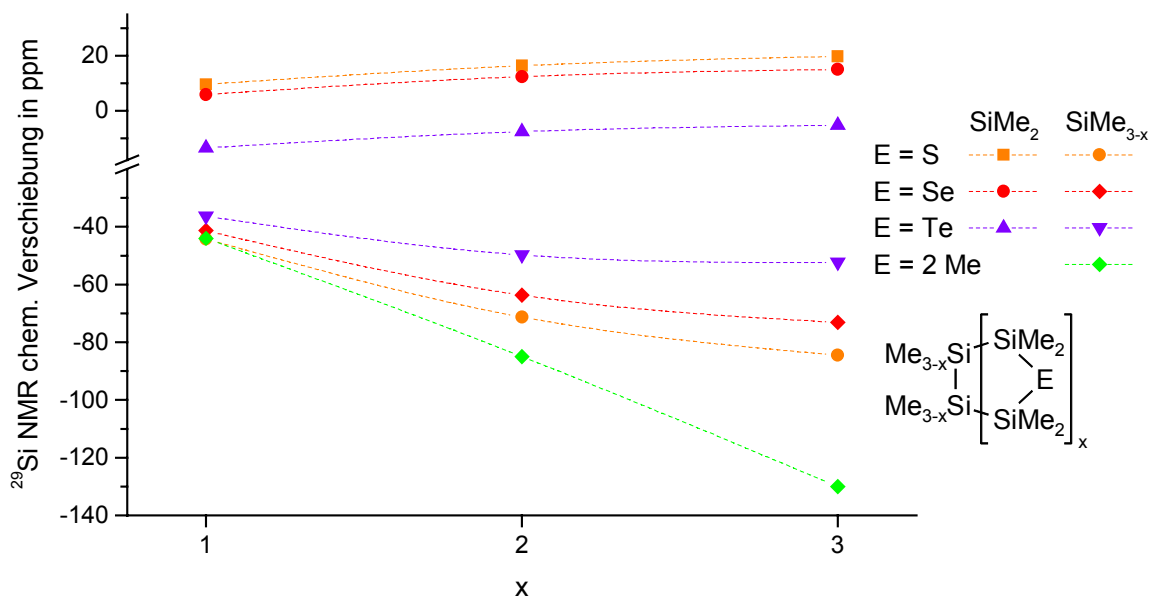


Abb. 11.8.2.3.  $^{29}\text{Si}$  NMR chemische Verschiebungen in Verbindungen mit Fünfringen  $\text{Si}_4\text{E}$ , Vergleich mit den permethylierten Oligosilanen  $(\text{Me}_3\text{Si})_x\text{Me}_{3-x}\text{Si}-\text{SiMe}_{3-x}(\text{SiMe}_3)_x$

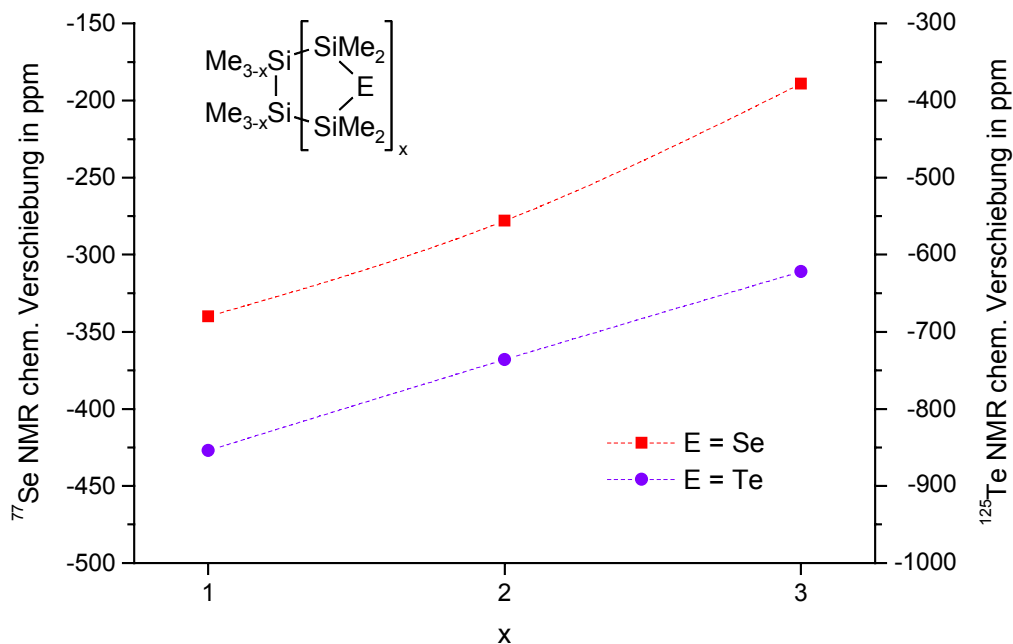


Abb. 11.8.2.4.  $^{77}\text{Se}$  und  $^{125}\text{Te}$  NMR chemische Verschiebungen in Verbindungen mit Fünfringen  $\text{Si}_4\text{E}$

Von der Schwefelverbindung  $\text{Si}_2(\text{SiMe}_2)_6\text{S}_3$  konnte auch eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden, deren Ergebnis in den Abbildungen 11.8.2.5. und 11.8.2.6. wiedergegeben ist.

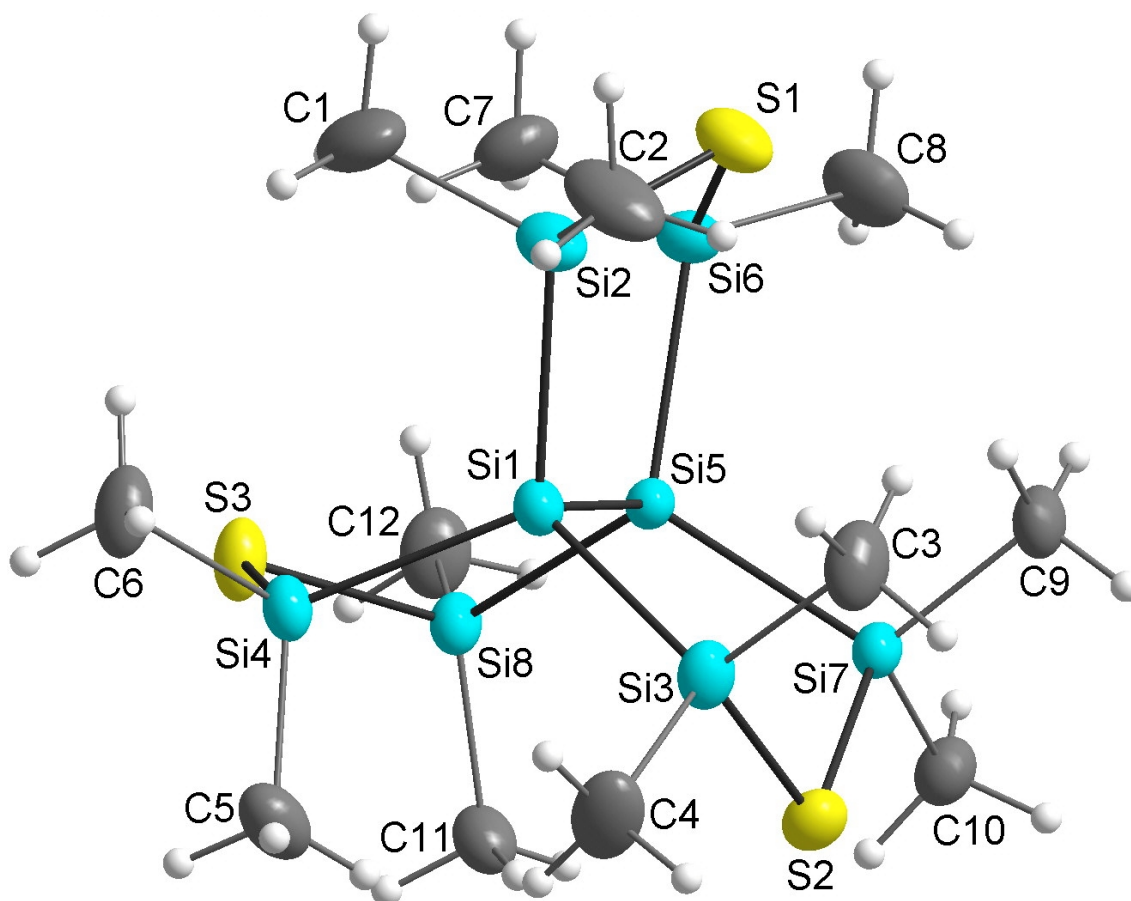


Abb. 11.8.2.5. Molekülstruktur von Dodecamethyl-3,7,10-trithiaoctasila[3.3.3]propellan (42)

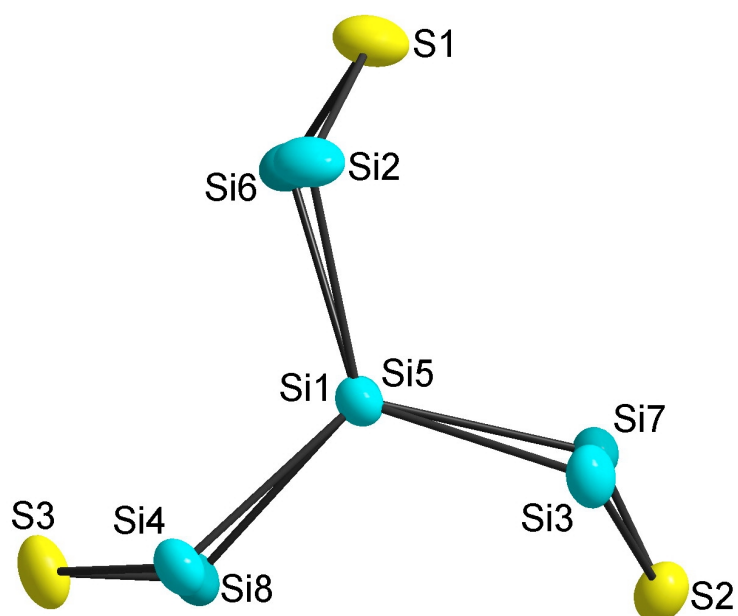


Abb. 11.8.2.6. Das [3.3.3]-Propellangerüst von  $\text{Si}_2(\text{SiMe}_2)_6\text{S}_3$  (42)  
 Blick entlang der zentralen Si-Si Bindung (Si1-Si5)  
 Die Methylgruppen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Tabelle 11.8.2.3. Bindungslängen und -winkel von  $\text{Si}_2(\text{SiMe}_2)_6\text{S}_3$  (42)

Atome	Bindungslänge in Å	Atome	Winkel in °
Si1–Si2	2.356(2)	Si2–S1–Si6	102.40(7)
Si1–Si3	2.354(1)	Si3–S2–Si7	101.53(6)
Si1–Si4	2.362(2)	Si4–S3–Si8	101.65(7)
Si1–Si5	2.349(2)	Si2–Si1–Si3	115.41(7)
Si5–Si6	2.342(2)	Si2–Si1–Si4	116.39(7)
Si5–Si7	2.342(2)	Si3–Si1–Si4	115.24(6)
Si5–Si8	2.340(2)	Si2–Si1–Si5	101.89(6)
Si2–S1	2.150(2)	Si3–Si1–Si5	102.60(6)
Si3–S2	2.154(2)	Si4–Si1–Si5	102.02(6)
Si4–S3	2.149(2)	Si6–Si5–Si1	102.58(6)
Si6–S1	2.148(2)	Si7–Si5–Si1	101.55(6)
Si7–S2	2.154(1)	Si8–Si5–Si1	101.80(6)
Si8–S3	2.140(2)	Si6–Si5–Si7	115.15(6)
Si2–C1	1.871(5)	Si6–Si5–Si8	116.37(6)
Si2–C2	1.854(5)	Si7–Si5–Si8	115.91(6)
Si3–C3	1.856(5)	Si1–Si2–S1	106.34(7)
Si3–C4	1.868(4)	Si1–Si3–S2	105.49(6)
Si4–C5	1.864(4)	Si1–Si4–S3	106.15(7)
Si4–C6	1.861(5)	Si5–Si6–S1	104.89(6)
Si6–C7	1.855(4)	Si5–Si7–S2	104.80(6)
Si6–C8	1.868(5)	Si5–Si8–S3	105.50(7)
Si7–C9	1.860(4)		
Si7–C10	1.865(4)	Si4–Si1–Si5–Si8	4.95(7)
Si8–C11	1.867(4)	Si3–Si1–Si5–Si7	5.21(8)
Si8–C12	1.868(4)	Si2–Si1–Si5–Si8	4.79(7)

Im Unterschied zum chlosubstituierten Octasilan  $\text{Si}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})_6$  ist im [3.3.3]-Propellan  $\text{Si}_2(\text{SiMe}_2)_6\text{S}_3$  die zentrale Si–Si Bindung (Si1–Si5) mit 2.349 Å im normalen Bereich für Si–Si Bindungen.

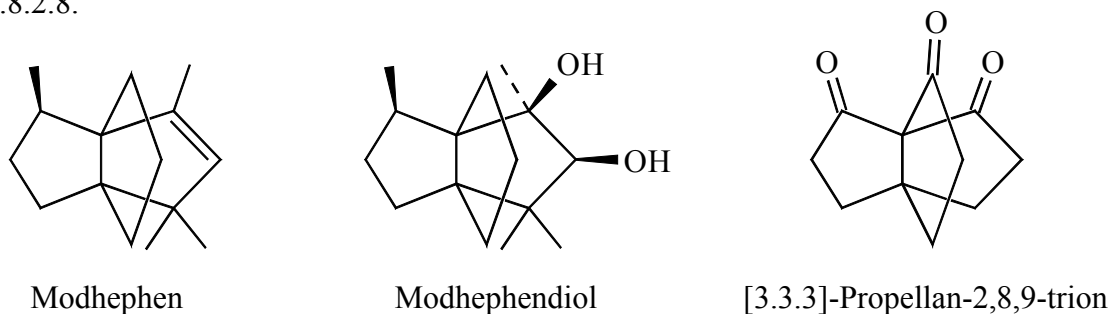
Alle drei Fünfringe liegen – ähnlich wie in der bicyclischen Verbindung  $\text{S}(\text{SiMe}_2)_2\text{Si}_2\text{Me}_2(\text{SiMe}_2)_2\text{S}$  (Abb. 11.8.1.2.) – annähernd in einer Briefumschlagkonformation vor, wobei die Diederwinkel Si–Si1–Si5–Si allerdings etwas größer sind. Diese Abweichung von einer idealen Briefumschlagkonformation ist in Abbildung 11.8.2.6. gut zu erkennen.

Im Gegensatz zu  $\text{S}(\text{SiMe}_2)_2\text{Si}_2\text{Me}_2(\text{SiMe}_2)_2\text{S}$  sind aber alle Fünfringe so gefaltet, dass die Schwefelatome im gleichen Drehsinn aus der Ebene der Siliciumatome herausragen. Die

Bindungswinkel an den Schwefelatomen sind mit  $101.5 - 102.4^\circ$  ähnlich denen in  $S(\text{SiMe}_2)_2\text{Si}_2\text{Me}_2(\text{SiMe}_2)_2\text{S}$  ( $101.3$  und  $102.1^\circ$ ). Entsprechendes gilt auch für die Bindungslängen Si–Si und Si–S.

Aufgrund der Bildung der fünfgliedrigen Ringe sind alle Si–Si–Si Winkel innerhalb eines Fünfringes mit  $101.5 - 102.6^\circ$  kleiner als der Tetraederwinkel, während alle anderen Si–Si–Si Winkel mit  $115.1 - 116.4^\circ$  deutlich größer sind.

Abschließend soll darauf hingewiesen werden, dass auch eine Reihe von [3.3.3]-Propellanen, deren Gerüst vollständig aus Kohlenstoffatomen aufgebaut ist, bekannt sind [772,773]. Darunter ist mit Modhephen [774,775] auch ein in der Natur vorkommendes Sesquiterpen, siehe Schema 11.8.2.1. Kristallstrukturanalysen sind für Modhephendiol (2,3-Dihydroxy-2,4,4,8-tetramethyl[3.3.3]propellan) [774] und [3.3.3]-Propellan-2,8,9-trion [776] bekannt. In beiden Fällen nehmen die Fünfringe ebenfalls näherungsweise Briefumschlagkonformationen ein, wobei die C-Atome 3, 7 und 10 auch hier jeweils im gleichen Drehsinn aus der Ebene der anderen C-Atome des jeweiligen Fünfringes herausragen, siehe auch Abbildungen. 11.8.2.7. und 11.8.2.8.



Schema 11.8.2.1. [3.3.3]-Propellane, deren Gerüst nur aus Kohlenstoffatomen aufgebaut ist

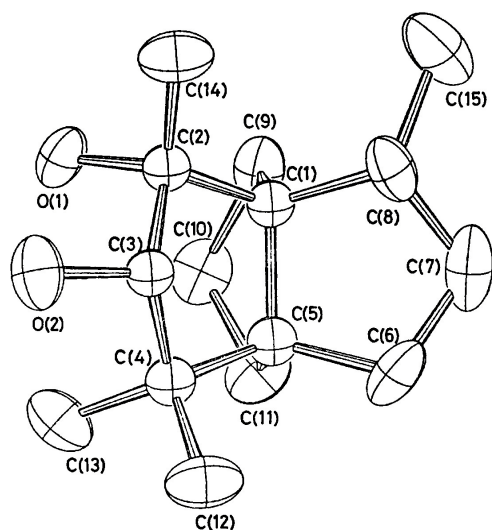


Abb. 11.8.2.7. Molekülstruktur von Modhephendiol [774]

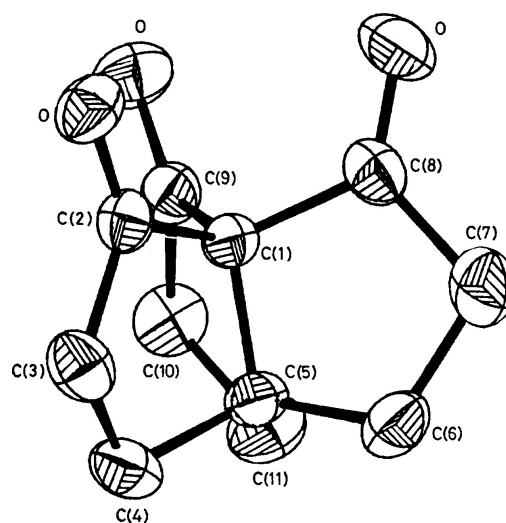


Abb. 11.8.2.8. Molekülstruktur von [3.3.3]-Propellan-2,8,9-trion [776]

## 12. Experimentelles

### 12.1. NMR Spektroskopie in Lösung

Alle NMR Spektren in Lösung wurden an einem BRUKER DPX 400 aufgenommen. Wenn nicht anders vermerkt, wurden die Proben in  $\text{CDCl}_3$  gelöst, welches etwas Tetramethylsilan (TMS) enthielt, das als interner Standard für  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektren diente. Für  $^{11}\text{B}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{77}\text{Se}$  und  $^{125}\text{Te}$  dienten Lösungen von  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ,  $\text{SnMe}_4$ ,  $\text{PbPh}_4$  ( $\delta_{\text{Pb}}$ :  $-178$  ppm [777]),  $\text{Ph}_2\text{Se}_2$  ( $\delta_{\text{Se}}$ :  $460$  ppm [674]) bzw.  $\text{Ph}_2\text{Te}_2$  ( $\delta_{\text{Te}}$ :  $422$  ppm [675]) in  $\text{CDCl}_3$  als externe Standards.

Die Proben wurden in Glasröhrchen mit 7 mm Außendurchmesser abgeschmolzen und diese in 10 mm NMR Röhrchen vermessen.

$^{13}\text{C}$  NMR Spektren (Resonanzfrequenz:  $100.62$  MHz) wurden mit  $^1\text{H}$  Breitbandentkopplung aufgenommen. Zur besseren Zuordnung der Signale von Phenylringen, Vinylgruppen oder Methylengruppen wurden auch  $^{13}\text{C}$  APT Spektren gemessen.

$^{29}\text{Si}$  NMR Spektren (Resonanzfrequenz:  $79.494$  MHz) wurden mittels einer IGATED Pulsfolge erhalten. Zur Aufnahme von Spektren mit besserem Signal-Rausch-Verhältnis (Bestimmung von Kopplungskonstanten) wurde in vielen Fällen auch ein INEPT Pulsprogramm verwendet.

$^1\text{H}$  entkoppelte  $^{119}\text{Sn}$  ( $149.211$  MHz),  $^{207}\text{Pb}$  ( $83.715$  MHz),  $^{77}\text{Se}$  ( $76.296$  MHz) und  $^{125}\text{Te}$  ( $126.16$  MHz) NMR Spektren wurden mittels IGATED Pulsfolgen erhalten.

Als Pulswiederholzeiten (D1) erwiesen sich  $5$  s ( $^{13}\text{C}$ ),  $30$  s ( $^{29}\text{Si}$ , IGATED),  $5$  s ( $^{29}\text{Si}$  INEPT),  $15$  s ( $^{119}\text{Sn}$ ),  $15$  s ( $^{207}\text{Pb}$ ),  $8$  s ( $^{77}\text{Se}$ ) und  $7$  s ( $^{125}\text{Te}$ ) als optimal.

Temperaturabhängige  $^1\text{H}$  und  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektren von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{S})_2\text{Si}_2\text{Me}_2(\text{S})_2\text{SiMe}_2$  wurden in einer Lösung von  $60$  Vol-% THF und  $40$  Vol-%  $\text{CDCl}_3$  und TMS als internem Standard in einem Temperaturbereich von  $-80$  bis  $+60$  °C in Schritten von  $10$  K aufgenommen.

### 12.2. $^{29}\text{Si}$ CP MAS NMR Spektroskopie

$^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR Spektren wurden an einem BRUKER MSL 300 (Resonanzfrequenz  $^{29}\text{Si}$ :  $59.62$  MHz) unter Verwendung eines CPCYCL Pulsprogramms aufgenommen, Kontaktzeit:  $5$  ms. Die Proben wurden unter Argon in Inserts aus PTFE gefüllt, die anschließend in Rotoren mit 7 mm Außendurchmesser gesteckt wurden.

Die Eichung erfolgte extern mit einer Probe von  $\text{Q}_8\text{M}_8$ .

Zunächst wurden Messungen bei einer Rotationsfrequenz von  $3$  kHz durchgeführt. Diese lieferten Spektren weitgehend ohne Rotationsseitenbanden. Anschließend wurde eine niedri-

gere Rotationsfrequenz so gewählt, dass möglichst keine Überlagerungen von Signalen auftraten.

Die Auswertung der Rotationsseitenbandspektren erfolgte mit dem Programm HBMAS [778].

### *12.3. GC/MS Messungen*

GC/MS Messungen wurden an einem HEWLETT–PACKARD 5971 (Ionisationsenergie: 70 eV, Säule: 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm, gefüllt mit Phenylmethylpolysiloxan, Säulentemperatur: 80 °C (3 min) / 20 K min<sup>-1</sup>, Trägergas: Helium 0.5 ml / min) durchgeführt.

Die angegebenen Massenzahlen und relativen Intensitäten in den Massenspektren für ein Fragment bzw. M<sup>+</sup> beziehen sich immer auf die Isotopenkombinationen mit der größten Intensität, das heißt, wenn nicht anders angegeben: <sup>1</sup>H, <sup>12</sup>C, <sup>28</sup>Si, <sup>32</sup>S, <sup>35</sup>Cl, <sup>74</sup>Ge, <sup>80</sup>Se, <sup>120</sup>Sn, <sup>121</sup>Sb und <sup>130</sup>Te. In der Regel wurden nur Fragmente mit einer Massenzahl ≥ 73 (SiMe<sub>3</sub>) bei der Auswertung berücksichtigt.

### *12.4. GPC Messungen*

Die verwendete GPC Anlage bestand aus einem Injektor RHEODYME 7125 (20 µl Probe-schleife), einer Pumpe PERKIN-ELMER LC 250, sowie einem Brechungsindex-Detektor PERKIN-ELMER LC 30 RJ. Es wurden drei Trennsäulen verwendet: 1. und 2. Säule PSS Gel SDV 5 µm (Porengröße: 1000 Å), 8 × 300 mm sowie 3. Säule PSS Gel SDV 5 µm (Porengröße: 100 Å), 8 × 300 mm. Als Eluent diente getrocknetes THF, Flussrate: 1 ml/min. Zur Kalibrierung wurden kommerzielle Polystyrenstandards verwendet.

### *12.5. Elementaranalysen*

Elementaranalysen wurden an einem VOSS-HERAEUS CHN-O Rapid durchgeführt. Auf eine Wiedergabe der Elementaranalyseergebnisse wurde in dieser Arbeit verzichtet, da sie keine zusätzlichen Erkenntnisse lieferten.

### *12.6. DFT Berechnungen*

Molekülorbitalberechnungen wurden mit dem Programmpaket GAUSSIAN 98 [779] durchgeführt. Die Geometrien wurden – wenn nicht anders angegeben – auf DFT Niveau voll optimiert unter Verwendung von BECKE's drei Parameter Hybrid-Austausch-Funktional [780] und dem Korrelationsfunktional von LEE, YANG und PARR (B3LYP) [781,782].

Geometrieoptimierungen, harmonische Frequenzen und Nullpunktsschwingungsenergien wurden mit dem Basissatz 6-31G\* für C, H und Si [783,784] und mit effektiven Kernpotentialen für Ge, Sn und Se [785] berechnet. Alle Strukturen wurden, wenn nicht anders angegeben, als lokale Minima auf der Potentialenergiehyperfläche durch ihre HESSE-Matrizen identifiziert.

GIAO Berechnungen der  $^{29}\text{Si}$  Abschirmungsparameter erfolgten, wenn nicht anders angegeben, ausgehend von der Geometrie der Kristallstruktur auf dem Niveau HF/6-311+G(2d,p). Zur Umrechnung auf die Skala der  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebungen wurde die absolute Abschirmung von Tetramethylsilan  $\sigma_{\text{Si}}$  (absolut) = 385.83 ppm (berechnet auf dem gleichen Niveau) zugrunde gelegt.

### *12.7. Kristallstrukturanalysen*

Die Kristallstrukturanalysen von **1 – 3, 8 – 10, 13 – 17, 19 – 24, 26 – 32, 35 – 37** und **39 – 42** erfolgten an einem BRUKER Smart CCD mit monochromatisierter Mo  $K_{\alpha}$  Strahlung. Die Dimensionen der Elementarzellen wurden mit dem Programm SMART [786] bestimmt. Zur Datenintegration und Verfeinerung der Parameter der Elementarzelle diente das Programm SAINT [786]. Die Raumgruppen wurden mit Hilfe der Programme XPREP [786] bzw. ABSEN [787] bestimmt. Für alle Daten wurde eine Absorptionskorrektur mit SADABS [788] durchgeführt. Alle Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (SHELX-97 [789] bzw. SIR-97 [790]), verfeinert nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELX-97) und mit DIAMOND 2.1 [791] gezeichnet.

Wenn nicht anders angegeben, sind die Ellipsoide an den Nichtwasserstoffatomen auf dem 50 % Wahrscheinlichkeits-Niveau.

Die Kristallstrukturanalysen von **4 – 7, 11,12, 18, 25, 33, 34** und **38** wurden an einem RIGAKU AFC7 mit Mercury CCD ausgeführt. Für die Datensammlung, Verfeinerung der Elementarzellen sowie die Datenreduktion wurde das Programmpaket CRYSTAL CLEAR [792] verwendet.

Weitere Details zu den Kristallstrukturanalysen von **1 – 42** sind in den Tabellen 12.7.1. – 12.7.11. zusammengestellt.

Soweit die Strukturen bereits publiziert wurden, sind die Daten beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt worden. Die entsprechenden CCDC Nummern sind in den Tabellen mit angegeben.



Tabelle 12.7.1. Kristalldaten sowie Angaben zur Strukturlösung von **1** – **4**

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
empirische Formel	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> S <sub>2</sub> Si	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> S <sub>4</sub> Si	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> S <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>64</sub> Si <sub>9</sub> Te <sub>2</sub>
molare Masse	198.37	308.51	366.67	932.82
Kristallform	Block	Stab	trikliner Stab	Block
Messtemperatur (K)	173(2)	173(2)	173(2)	295(2)
Kristallfarbe	farblos	farblos	farblos	gelb
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	1.0 × 0.6 × 0.6	0.71 × 0.32 × 0.18	0.35 × 0.08 × 0.06	0.19 × 0.15 × 0.12
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>Pna2<sub>1</sub></i>	<i>C2/c</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>
Dimensionen der Elementarzelle (Å; °)	a: 10.1583(1) b: 9.8387(2) c: 9.9861(1)	a: 14.7059(3) b: 11.0980(3) c: 8.0920(3) β: 102.322(1)	a: 8.1987(3) b: 10.6739(3) c: 10.9473(3) α: 112.606(1) β: 106.157(2) γ: 91.006(1)	a: 10.0818(5) b: 15.4719(8) c: 17.5220(12) α: 75.217(13) β: 72.003(13) γ: 72.821(13)
Volumen (Å <sup>3</sup> ); Z	998.06(2); 4	1290.24(6); 4	841.07(5); 2	2442.7; 2
Dichte (kristallogr., g/cm <sup>3</sup> )	1.320	1.588	1.448	1.268
lin. Absorptionskoeff. (mm <sup>-1</sup> )	0.590	0.800	0.694	1.432
Scanmethode	ω Scans	ω Scans	ω Scans	φ Scans
Absorptionskorrektur	empirisch	empirisch	empirisch	numerisch
max./min. Transmission	0.709 / 0.554	0.786 / 0.482	0.918 / 0.639	
gemessene Reflexe	7417	4345	6490	28511
unabhängige Reflexe	2592	1708	4318	6676
beobachtete Reflexe	2430	1380	2126	5575
R(int)	0.0306	0.0535	0.0573	0.0665
θ Bereich (°)	2.88 – 30.54	2.32 – 30.13	2.09 – 30.14	2.20 – 23.00
Index Bereiche	-13 ≤ h ≤ 14 -14 ≤ k ≤ 13 -14 ≤ l ≤ 12	-19 ≤ h ≤ 17 -14 ≤ k ≤ 12 -5 ≤ l ≤ 11	-11 ≤ h ≤ 8 -14 ≤ k ≤ 11 -13 ≤ l ≤ 15	-11 ≤ h ≤ 11 -17 ≤ k ≤ 17 -19 ≤ l ≤ 19
Vollständigkeit bis θ <sub>max</sub> (%)	94.0	89.2	86.9	98.4
Anzahl verfein. Parameter	140	95	237	370
endg. R <sub>1</sub> / wR <sup>2 a)</sup> (I > 2 σ(I))	0.0242 / 0.0620	0.0305 / 0.0803	0.0617 / 0.1025	0.0719 / 0.1169
endg. R <sub>1</sub> / wR <sup>2 a)</sup> (alle Daten)	0.0271 / 0.0638	0.0466 / 0.0873	0.1588 / 0.1345	0.0915 / 0.1218
goodness-of-fit (S) <sup>b)</sup> von F <sup>2</sup>	1.036	1.084	0.959	1.360
H-Lokalisierung u. Verfein.	difmap / reffall	difmap / reffall	difmap / reffall	geom. / mixed
max. / min. Restelektronendichte (e/Å <sup>3</sup> )	0.266 / -0.185	0.706 / -0.653	0.613 / -0.469	0.749 / -0.508
CCDC Nummer	145927	145928	145929	

a)  $R_1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$ ,  $wR^2 = [\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \Sigma(wF_o^2)]^{1/2}$ ,  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$  mit  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

b)  $S = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)^{1/2}$ ,  $n =$  verwendete Reflexe,  $p =$  verwendete Parameter

Tabelle 12.7.2. Kristalldaten sowie Angaben zur Strukturlösung von 5 – 8

	5	6	7	8
empirische Formel	$C_{33}H_{86}Se_3Si_{12}Sn$	$C_{28}H_{84}S_3Si_{12}Sn$	$C_{28}H_{84}Se_3Si_{12}Sn$	$C_{36}H_{30}S_3Sn_3$
molare Masse	1034.98	972.91	1113.59	914.85
Kristallform	Block	Block	Block	Block
Messtemperatur (K)	295(2)	295(2)	295(2)	173(2)
Kristallfarbe	farblos	farblos	gelb	farblos
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )		0.89 × 0.29 × 0.25	0.41 × 0.39 × 0.29	0.40 × 0.30 × 0.20
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Dimensionen der Elementarzelle (Å; °)	a: 14.4250 b: 36.4373 c: 13.2702 β: 115.068	a: 13.5590(5) b: 17.7502(8) c: 24.3564(9) β: 91.581(2)	a: 13.7468(4) b: 17.7159(4) c: 24.5401(7) β: 91.225(1)	a: 12.104(3) b: 21.611(4) c: 13.542(3) β: 94.940(5)
Volumen (Å <sup>3</sup> ); Z	6317.9	5859.7(4); 4	5975.1(3); 4	3529.3(12); 4
Dichte (kristallogr., g/cm <sup>3</sup> )	1.088	1.103	1.238	1.722
lin. Absorptionskoeff. (mm <sup>-1</sup> )		0.806	2.513	2.307
Scanmethode	φ Scans	φ Scans	φ Scans	ω Scans
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	numerisch	empirisch
max./min. Transmission				0.655 / 0.459
gemessene Reflexe		81132	63457	17549
unabhängige Reflexe	10896	15525	15199	8917
beobachtete Reflexe	8615	13542	12090	7014
R(int)		0.0345	0.0323	0.0257
θ Bereich (°)		2.08 – 29.00	2.06 – 29.00	1.78 – 30.92
Index Bereiche		-18 ≤ h ≤ 18 -24 ≤ k ≤ 16 -33 ≤ l ≤ 33	-18 ≤ h ≤ 18 -24 ≤ k ≤ 22 -33 ≤ l ≤ 32	-12 ≤ h ≤ 17 -14 ≤ k ≤ 30 -18 ≤ l ≤ 15
Vollständigkeit bis θ <sub>max</sub> (%)		99.6	95.7	79.7
Anzahl verfein. Parameter	442	425	425	379
endg. R <sub>1</sub> / wR <sup>2</sup> <sup>a)</sup> (I > 2 σ(I))	0.0729	0.0469 / 0.1123	0.0503 / 0.1091	0.0297 / 0.0610
endg. R <sub>1</sub> / wR <sup>2</sup> <sup>a)</sup> (alle Daten)	0.0987	0.0564 / 0.1177	0.0689 / 0.1166	0.0443 / 0.0652
goodness-of-fit (S) <sup>b)</sup> von F <sup>2</sup>		1.119	1.071	0.977
H-Lokalisierung u. Verfein.	10896	geom. / constr.	geom. / constr.	geom. / constr.
max. / min. Restelektronendichte (e/Å <sup>3</sup> )	1.118 / -0.851	1.134 / -0.445	0.880 / -0.470	0.438 / -0.783
CCDC Nummer				185227

a)  $R_1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$ ,  $wR^2 = [\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \Sigma(wF_o^2)]^{1/2}$ ,  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$  mit  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

b)  $S = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)^{1/2}$ , n= verwendete Reflexe, p = verwendete Parameter

Tabelle 12.7.3. Kristalldaten sowie Angaben zur Strukturlösung von **9** – **12**

	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>
empirische Formel	C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> Se <sub>3</sub> Sn <sub>3</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> Te <sub>3</sub> Sn <sub>3</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> Te <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>36</sub> S <sub>2</sub> Si <sub>6</sub>
molare Masse	1055.55	1201.47	929.67	413.06
Kristallform	Block	flacher Stab	Stab	Block
Messtemperatur (K)	173(2)	173(2)	295(2)	295(2)
Kristallfarbe	farblos	gelb	gelb	farblos
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0.40 × 0.30 × 0.20	0.30 × 0.08 × 0.04	0.29 × 0.11 × 0.11	0.23 × 0.19 × 0.12
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n
Dimensionen der Elementarzelle (Å; °)	a: 12.133(4) b: 22.066(7) c: 13.649(4) β: 95.63(1)	a: 10.182(4) b: 16.423(6) c: 21.939(8) β: 93.819(8)	a: 9.684(1) b: 20.828(2) c: 18.031(2) β: 101.704(5)	a: 6.506(1) b: 17.518(4) c: 11.279(3) β: 98.08(1)
Volumen (Å <sup>3</sup> ); Z	3637(2); 4	3660(2); 4	3561.2(6); 4	1272.8(5); 2
Dichte (kristallogr., g/cm <sup>3</sup> )	1.928	2.180	1.734	1.078
lin. Absorptionskoeff. (mm <sup>-1</sup> )	5.070	4.398	2.566	0.485
Scanmethode	ω Scans	ω Scans	φ Scans	φ Scans
Absorptionskorrektur	empirisch	empirisch	numerisch	numerisch
max./min. Transmission	0.430 / 0.236	0.844 / 0.352		
gemessene Reflexe	18012	18164	20236	17796
unabhängige Reflexe	8342	10352	4925	2458
beobachtete Reflexe	5463	5631	4148	2157
R(int)	0.0492	0.0575	0.0751	0.0478
θ Bereich (°)	1.76 – 31.02	1.55 – 30.93	1.96 – 23.00	2.96 – 27.00
Index Bereiche	-15 ≤ h ≤ 16 -5 ≤ k ≤ 31 -15 ≤ l ≤ 13	-4 ≤ h ≤ 14 -10 ≤ k ≤ 23 -31 ≤ l ≤ 31	-9 ≤ h ≤ 10 -17 ≤ k ≤ 22 -19 ≤ l ≤ 19	-7 ≤ h ≤ 6 -20 ≤ k ≤ 20 -13 ≤ l ≤ 12
Vollständigkeit bis θ <sub>max</sub> (%)	71.8	89.3	99.4	88.3
Anzahl verfein. Parameter	379	379	380	97
endg. R <sub>1</sub> / wR <sup>2 a)</sup> (I > 2 σ(I))	0.0381 / 0.0669	0.0469 / 0.0873	0.1042 / 0.1820	0.0584 / 0.0992
endg. R <sub>1</sub> / wR <sup>2 a)</sup> (alle Daten)	0.0777 / 0.0764	0.1187 / 0.1065	0.1242 / 0.1890	0.0721 / 0.1029
goodness-of-fit (S) <sup>b)</sup> von F <sup>2</sup>	0.936	0.919	1.289	1.272
H-Lokalisierung u. Verfein.	geom. / constr.	geom. / constr.	geom. / constr.	difmap / mixed
max. / min. Restelektronendichte (e/Å <sup>3</sup> )	0.656 / -0.600	1.243 / -1.136	0.741 / -0.728	0.156 / -0.216
CCDC Nummer	185228	185229		205537

a)  $R_1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$ ,  $wR^2 = [\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \Sigma(wF_o^2)]^{1/2}$ ,  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$  mit  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

b)  $S = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)^{1/2}$ , n= verwendete Reflexe, p = verwendete Parameter

Tabelle 12.7.4. Kristalldaten sowie Angaben zur Strukturlösung von **13** – **16**

	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>
empirische Formel	$C_8H_{24}S_2Si_4$	$C_8H_{24}Se_2Si_4$	$C_{16}H_{22}PbS_2Si_2$	$C_{10}H_{30}S_4Si_6$
molare Masse	296.75	390.55	541.83	447.12
Kristallform	rechteckiger Block	Block	Plättchen	Stab
Messtemperatur (K)	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Kristallfarbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0.68 × 0.40 × 0.30	0.36 × 0.20 × 0.12	0.44 × 0.12 × 0.08	0.20 × 0.06 × 0.06
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P-1$	$P2_1/n$
Dimensionen der Elementarzelle (Å; °)	a: 6.8132(5) b: 12.1869(9) c: 10.1091(8) β: 91.006(2)	a: 6.867(1) b: 12.299(2) c: 10.209(2) β: 91.852(3)	a: 8.709(2) b: 11.260(2) c: 11.607(2) α: 80.754(3) β: 72.789(3) γ: 70.474(3)	a: 6.6431(5) b: 12.4055(11) c: 14.7678(12) β: 96.962(2)
Volumen (Å <sup>3</sup> ); Z	839.25(11); 2	861.8(2); 2	1022.3(3); 2	1208.1(2); 2
Dichte (kristallogr., g/cm <sup>3</sup> )	1.174	1.505	1.760	1.229
lin. Absorptionskoeff. (mm <sup>-1</sup> )	0.575	4.541	8.565	0.682
Scanmethode	ω Scans	ω Scans	ω Scans	ω Scans
Absorptionskorrektur	empirisch	empirisch	empirisch	empirisch
max./min. Transmission	0.847 / 0.696	0.612 / 0.292	0.547 / 0.117	0.960 / 0.876
gemessene Reflexe	5581	4267	11974	5306
unabhängige Reflexe	2404	2033	5769	2619
beobachtete Reflexe	2078	1628	4700	1520
R(int)	0.0192	0.0254	0.0356	0.0547
θ Bereich (°)	2.62 – 30.74	2.59 – 31.16	1.84 – 30.88	2.15 – 29.55
Index Bereiche	-9 ≤ h ≤ 8 -16 ≤ k ≤ 7 -13 ≤ l ≤ 14	-2 ≤ h ≤ 9 -14 ≤ k ≤ 12 -11 ≤ l ≤ 14	-11 ≤ h ≤ 11 -15 ≤ k ≤ 15 -16 ≤ l ≤ 16	-8 ≤ h ≤ 5 -13 ≤ k ≤ 16 -12 ≤ l ≤ 19
Vollständigkeit bis θ <sub>max</sub> (%)	92.0	73.2	89.3	77.3
Anzahl verfein. Parameter	112	112	194	151
endg. R <sub>1</sub> / wR <sup>2 a)</sup> (I > 2 σ(I))	0.0215 / 0.0578	0.0292 / 0.0677	0.0296 / 0.0576	0.0410 / 0.0724
endg. R <sub>1</sub> / wR <sup>2 a)</sup> (alle Daten)	0.0263 / 0.0596	0.0422 / 0.0726	0.0435 / 0.0610	0.0989 / 0.0853
goodness-of-fit (S) <sup>b)</sup> von F <sup>2</sup>	1.028	1.000	0.960	0.908
H-Lokalisierung u. Verfein.	difmap / reffall	difmap / reffall	geom. / constr.	difmap / reffall
max. / min. Restelektronendichte (e/Å <sup>3</sup> )	0.258 / -0.261	0.558 / -0.715	1.108 / -1.148	0.354 / -0.298
CCDC Nummer	154132	154133	172656	154134

a)  $R_1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$ ,  $wR^2 = [\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \Sigma(wF_o^2)]^{1/2}$ ,  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$  mit  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

b)  $S = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)^{1/2}$ , n = verwendete Reflexe, p = verwendete Parameter

Tabelle 12.7.5. Kristalldaten sowie Angaben zur Strukturlösung von 17 – 20

	17	18	19	20
empirische Formel	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> S <sub>3</sub> Si <sub>4</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> Se <sub>3</sub> Si <sub>6</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> Se <sub>3</sub> Si <sub>5</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> Se <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> Sn
molare Masse	422.88	555.76	497.60	588.20
Kristallform	Stab	Plättchen	Block	Stab
Messtemperatur (K)	173(2)	295(2)	173(2)	173(2)
Kristallfarbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0.30 × 0.08 × 0.08	0.18 × 0.17 × 0.07	0.60 × 0.42 × 0.35	0.80 × 0.30 × 0.20
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Dimensionen der Elementarzelle (Å; °)	a: 16.483(2) b: 33.464(5) c: 8.036(1) β: 100.078(3)	a: 16.026(2) b: 12.130(2) c: 12.669(2) β: 93.144(7)	a: 10.2283(6) b: 11.6430(7) c: 16.8521(9) β: 93.386(2)	a: 10.329(1) b: 11.708(2) c: 17.066(2) β: 95.253(2)
Volumen (Å <sup>3</sup> ); Z	4364.2(11); 8	2459.1(6); 4	2003.4(2); 4	2055.2(5); 4
Dichte (kristallogr., g/cm <sup>3</sup> )	1.287	1.501	1.650	1.901
lin. Absorptionskoeff. (mm <sup>-1</sup> )	0.556	4.770	5.788	6.771
Scanmethode	ω Scans	φ Scans	ω Scans	ω Scans
Absorptionskorrektur	empirisch	numerisch	empirisch	empirisch
max./min. Transmission	0.957 / 0.851		0.237 / 0.129	0.345 / 0.074
gemessene Reflexe	21353	18068	8657	8972
unabhängige Reflexe	10306	5887	4530	4446
beobachtete Reflexe	3525	4403	3801	3222
R(int)	0.1608	0.0410	0.0201	0.0319
θ Bereich (°)	1.25 – 30.65	2.11 – 28.00	1.99 – 29.44	1.98 – 29.41
Index Bereiche	-22 ≤ h ≤ 10 -46 ≤ k ≤ 33 -11 ≤ l ≤ 10	-19 ≤ h ≤ 21 -15 ≤ k ≤ 15 -15 ≤ l ≤ 16	-11 ≤ h ≤ 13 -10 ≤ k ≤ 15 -22 ≤ l ≤ 12	-13 ≤ h ≤ 9 -10 ≤ k ≤ 15 -19 ≤ l ≤ 21
Vollständigkeit bis θ <sub>max</sub> (%)	76.3	99.1	81.6	78.3
Anzahl verfein. Parameter	423	182	235	241
endg. R <sub>1</sub> / wR <sup>2 a)</sup> (I > 2 σ(I))	0.0724 / 0.1444	0.0680 / 0.1529	0.0257 / 0.0638	0.0296 / 0.0566
endg. R <sub>1</sub> / wR <sup>2 a)</sup> (alle Daten)	0.2645 / 0.2054	0.0963 / 0.1642	0.0332 / 0.0661	0.0536 / 0.0629
goodness-of-fit (S) <sup>b)</sup> von F <sup>2</sup>	0.926	1.124	0.997	0.955
H-Lokalisierung u. Verfein.	geom. / constr.	difmap / constr.	difmap / reffall	difmap / reffall
max. / min. Restelektronendichte (e/Å <sup>3</sup> )	0.476 / -0.522	1.275 / -1.167	0.380 / -0.542	0.512 / -0.710
CCDC Nummer	156569		196489	196487

a)  $R_1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$ ,  $wR^2 = [\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \Sigma(wF_o^2)]^{1/2}$ ,  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$  mit  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

b)  $S = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)^{1/2}$ ,  $n =$  verwendete Reflexe,  $p =$  verwendete Parameter

Tabelle 12.7.6. Kristalldaten sowie Angaben zur Strukturlösung von 21 – 24

	21	22	23	24
empirische Formel	$C_8H_{24}GeS_3Si_4$	$C_8H_{24}GeSe_3Si_4$	$C_8H_{22}S_3Si_4$	$C_{13}H_{24}S_3Si_4$
molare Masse	401.40	542.10	326.80	388.860
Kristallform	Plättchen	Block	Block	dreieckige Platte
Messtemperatur (K)	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Kristallfarbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0.70 × 0.50 × 0.12	0.60 × 0.50 × 0.40	0.30 × 0.10 × 0.06	0.48 × 0.25 × 0.10
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1$	$P2_1/n$
Dimensionen der Elementarzelle (Å; °)	a: 10.218(1) b: 11.639(2) c: 16.638(3) β: 93.396(3)	a: 10.238(2) b: 11.668(2) c: 16.914(3) β: 93.775(3)	a: 8.8430(10) b: 10.2740(10) c: 9.3890(10) β: 7.792(3)	a: 8.719(1) b: 22.136(3) c: 11.934(2) β: 107.124(3)
Volumen (Å <sup>3</sup> ); Z	1975.3(5); 4	2016.1(6); 4	845.1(2); 2	2035.0(5); 4
Dichte (kristallogr., g/cm <sup>3</sup> )	1.350	1.786	1.284	1.269
lin. Absorptionskoeff. (mm <sup>-1</sup> )	2.090	7.154	0.696	0.590
Scanmethode	ω Scans	ω Scans	ω Scans	ω Scans
Absorptionskorrektur	keine	empirisch	empirisch	empirisch
max./min. Transmission	0.788 / 0.322	0.1620 / 0.0993	0.959 / 0.818	0.943 / 0.765
gemessene Reflexe	15886	16133	4230	16856
unabhängige Reflexe	5666	5779	3367	5886
beobachtete Reflexe	4398	4516	2541	3815
R(int)	0.0298	0.0330	0.0312	0.0437
θ Bereich (°)	2.00 – 30.82	1.99 – 30.88	2.19 – 30.85	1.84 – 30.91
Index Bereiche	-14 ≤ h ≤ 14 -14 ≤ k ≤ 16 -23 ≤ l ≤ 18	-13 ≤ h ≤ 12 -16 ≤ k ≤ 9 -23 ≤ l ≤ 23	-10 ≤ h ≤ 12 -9 ≤ k ≤ 14 -7 ≤ l ≤ 13	-12 ≤ h ≤ 12 -30 ≤ k ≤ 31 -15 ≤ l ≤ 13
Vollständigkeit bis θ <sub>max</sub> (%)	91.3	90.9	80.5	91.4
Anzahl verfein. Parameter	153	153	143	277
endg. R <sub>1</sub> / wR <sup>2 a)</sup> (I > 2 σ(I))	0.0274 / 0.0649	0.0269 / 0.0577	0.0470 / 0.1031	0.0380 / 0.0789
endg. R <sub>1</sub> / wR <sup>2 a)</sup> (alle Daten)	0.0435 / 0.0707	0.0430 / 0.0620	0.0728 / 0.1139	0.0804 / 0.0917
goodness-of-fit (S) <sup>b)</sup> von F <sup>2</sup>	1.008	1.027	0.986	0.993
H-Lokalisierung u. Verfein.	geom. / constr.	geom. / constr.	geom. / constr.	difmap / reffall
max. / min. Restelektronendichte (e/Å <sup>3</sup> )	0.577 / -0.363	0.423 / -0.794	0.499 / -0.475	0.383 / -0.324
CCDC Nummer	196488	196486	179838	179839

a)  $R_1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$ ,  $wR^2 = [\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \Sigma(wF_o^2)]^{1/2}$ ,  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$  mit  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

b)  $S = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)^{1/2}$ , n = verwendete Reflexe, p = verwendete Parameter

Tabelle 12.7.7. Kristalldaten sowie Angaben zur Strukturlösung von 25 – 28

	25	26	27	28
empirische Formel	C <sub>8</sub> H <sub>22</sub> GeSe <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>22</sub> Se <sub>3</sub> Si <sub>4</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> S <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> S <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>
molare Masse	512.01	479.51	378.77	330.80
Kristallform	Block	Stab	trikliner Stab	Stab
Messtemperatur (K)	295(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Kristallfarbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0.30 × 0.25 × 0.10	0.40 × 0.20 × 0.20	0.35 × 0.22 × 0.10	0.40 × 0.20 × 0.10
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>Pnma</i>
Dimensionen der Elementarzelle (Å; °)	a: 9.7295(8) b: 10.3208(5) c: 18.3213(16) β: 98.897(4)	a: 9.631(10) b: 13.908(12) c: 14.986(10) α: 105.81(2) β: 91.40(1) γ: 105.20(2)	a: 6.9239(1) b: 9.4610(2) c: 15.6112(3) α: 78.053(1) β: 85.929(1) γ: 71.005(1)	a: 12.1879(4) b: 10.1585(4) c: 13.5404(5)
Volumen (Å <sup>3</sup> ); Z	1817.6(2); 4	1854(3); 4	946.01(3); 2	1676.4(1); 4
Dichte (kristallogr., g/cm <sup>3</sup> )	1.871	1.718	1.330	1.311
lin. Absorptionskoeff. (mm <sup>-1</sup> )	7.866	6.190	0.618	0.823
Scanmethode	φ Scans	ω Scans	ω Scans	ω Scans
Absorptionskorrektur	numerisch	empirisch	empirisch	empirisch
max./min. Transmission	0.693 / 0.311	0.371 / 0.191	0.902 / 0.693	0.868 / 0.738
gemessene Reflexe	20268	15074	7668	7891
unabhängige Reflexe	3062	10121	5143	2369
beobachtete Reflexe	4237	4671	3792	1748
R(int)	0.0387	0.0620	0.0253	0.0435
θ Bereich (°)	2.25 – 28.00	1.42 – 30.60	1.33 – 30.67	2.25 – 30.43
Index Bereiche	-12 ≤ h ≤ 10 -13 ≤ k ≤ 13 -24 ≤ l ≤ 19	-13 ≤ h ≤ 13 -19 ≤ k ≤ 14 -21 ≤ l ≤ 21	-9 ≤ h ≤ 8 -13 ≤ k ≤ 13 -21 ≤ l ≤ 22	-17 ≤ h ≤ 11 -8 ≤ k ≤ 12 -10 ≤ l ≤ 19
Vollständigkeit bis θ <sub>max</sub> (%)	96.6	88.7	88.0	88.6
Anzahl verfein. Parameter	147	379 <sup>c)</sup>	285	113
endg. R <sub>1</sub> / wR <sup>2 a)</sup> (I > 2 σ(I))	0.0392 / 0.0905	0.1092 / 0.3397	0.0349 / 0.0737	0.0347 / 0.0664
endg. R <sub>1</sub> / wR <sup>2 a)</sup> (alle Daten)	0.0637 / 0.0972	0.1970 / 0.3722	0.0591 / 0.0868	0.0610 / 0.0757
goodness-of-fit (S) <sup>b)</sup> von F <sup>2</sup>	0.984	1.063	1.007	1.025
H-Lokalisierung u. Verfein.	difmap / refall	geom. / constr.	difmap / refall	difmap / refall
max. / min. Restelektronendichte (e/Å <sup>3</sup> )	0.857 / -0.554	2.255 / -1.173	0.381 / -0.273	0.345 / -0.359
CCDC Nummer	186693	179840	163664	141106

a)  $R_1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$ ,  $wR^2 = [\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \Sigma(wF_o^2)]^{1/2}$ ,  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$  mit  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

b)  $S = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)^{1/2}$ , n= verwendete Reflexe, p = verwendete Parameter

c) 12 Restraints

Tabelle 12.7.8. Kristalldaten sowie Angaben zur Strukturlösung von 29 – 32

	29	30	31	32
empirische Formel	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> Se <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> S <sub>6</sub> Si <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> S <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>
molare Masse	419.80	699.60	451.10	332.80
Kristallform	Block	Polyeder	flacher Stab	Stab
Messtemperatur (K)	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Kristallfarbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0.20 × 0.20 × 0.18	0.40 × 0.30 × 0.30	0.60 × 0.18 × 0.05	0.20 × 0.12 × 0.10
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pbcn</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>C2/c</i>
Dimensionen der Elementarzelle (Å; °)	a: 12.2673(9) b: 9.9225(8) c: 13.7735(10)	a: 9.8156(1) b: 14.2553(2) c: 13.1109(2)	a: 10.3954(4) b: 8.1079(3) c: 24.2696(9) β: 100.973(1)	a: 16.2544(3) b: 21.2202(1) c: 13.9934(3) β: 111.495(1)
Volumen (Å <sup>3</sup> ); Z	1676.5(2); 4	1834.53(4); 4	2008.2(1); 4	4490.9(1); 12
Dichte (kristallogr., g/cm <sup>3</sup> )	1.663	2.533	1.492	1.477
lin. Absorptionskoeff. (mm <sup>-1</sup> )	4.196	10.762	1.022	1.056
Scanmethode	ω Scans	ω Scans	ω Scans	ω Scans
Absorptionskorrektur	empirisch	empirisch	empirisch	empirisch
max./min. Transmission	0.519 / 0.487	0.119 / 0.052	0.812 / 0.581	0.902 / 0.816
gemessene Reflexe	6286	13047	8945	10948
unabhängige Reflexe	2517	2715	5386	5358
beobachtete Reflexe	2171	2170	3747	3015
R(int)	0.0206	0.0516	0.0336	0.0659
θ Bereich (°)	2.22 – 30.69	2.52 – 30.84	1.71 – 30.29	1.65 – 30.82
Index Bereiche	-17 ≤ h ≤ 16 -13 ≤ k ≤ 7 -14 ≤ l ≤ 19	-14 ≤ h ≤ 10 -20 ≤ k ≤ 18 -18 ≤ l ≤ 13	-14 ≤ h ≤ 14 -11 ≤ k ≤ 4 -12 ≤ l ≤ 33	-23 ≤ h ≤ 15 -17 ≤ k ≤ 29 -18 ≤ l ≤ 17
Vollständigkeit bis θ <sub>max</sub> (%)	91.9	93.9	89.3	75.8
Anzahl verfein. Parameter	96	68	235	249
endg. R <sub>1</sub> / wR <sup>2 a)</sup> (I > 2 σ(I))	0.0216 / 0.0534	0.0278 / 0.0667	0.0392 / 0.0755	0.0470 / 0.0602
endg. R <sub>1</sub> / wR <sup>2 a)</sup> (alle Daten)	0.0270 / 0.0548	0.0405 / 0.0704	0.0712 / 0.0861	0.1191 / 0.0752
goodness-of-fit (S) <sup>b)</sup> von F <sup>2</sup>	1.046	1.081	0.977	0.927
H-Lokalisierung u. Verfein.	difmap / mixed	difmap / reffall	difmap / reffall	difmap / reffall
max. / min. Restelektronendichte (e/Å <sup>3</sup> )	0.436 / -0.899	0.961 / -1.079	0.613 / -0.557	0.394 / -0.433
CCDC Nummer	163663	163665	141105	154127

a)  $R_1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$ ,  $wR^2 = [\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \Sigma(wF_o^2)]^{1/2}$ ,  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$  mit  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

b)  $S = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)^{1/2}$ ,  $n =$  verwendete Reflexe,  $p =$  verwendete Parameter



Tabelle 12.7.9. Kristalldaten sowie Angaben zur Strukturlösung von 33 – 36

	33	34	35	36
empirische Formel	$C_4H_{12}Ge_2S_5Si_2$	$C_8H_{24}S_4Si_6$	$C_6H_{16}S_4Si_4$	$C_6H_{16}Se_4Si_4$
molare Masse	421.86	417.05	328.79	516.39
Kristallform	Block	Block	trikliner Block	triklines Plättchen
Messtemperatur (K)	295(2)	295(2)	173(2)	173(2)
Kristallfarbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0.40 × 0.08 × 0.05	0.37 × 0.25 × 0.16	0.32 × 0.20 × 0.10	0.35 × 0.25 × 0.08
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>
Dimensionen der Elementarzelle (Å; °)	a: 11.597(1) b: 12.021(1) c: 10.786(1)	a: 12.827(2) b: 10.897(1) c: 16.449(2) β: 96.187(7)	a: 9.5560(7) b: 9.9653(7) c: 10.2440(7) α: 101.578(2) β: 108.065(2) γ: 114.490(1)	a: 9.1902(6) b: 9.5191(6) c: 10.0359(7) α: 93.439(1) β: 108.781(1) γ: 99.924(1)
Volumen (Å <sup>3</sup> ); Z	1503.6(2); 4	2285.8(5); 4	780.5(1); 2	812.49(9); 2
Dichte (kristallogr., g/cm <sup>3</sup> )	1.863	1.212	1.399	2.111
lin. Absorptionskoeff. (mm <sup>-1</sup> )	4.813	0.717	0.883	9.295
Scanmethode	φ Scans	φ Scans	ω Scans	ω Scans
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	empirisch	empirisch
max./min. Transmission			0.874 / 0.695	0.947 / 0.562
gemessene Reflexe	10993	19502	6529	6389
unabhängige Reflexe	1779	3987	4259	4324
beobachtete Reflexe	1412	3270	2840	2788
R(int)	0.0316	0.0549	0.0250	0.0325
θ Bereich (°)	2.44 – 28.00	1.92 – 25.00	2.43 – 30.77	2.16 – 30.58
Index Bereiche	-15 ≤ h ≤ 15 -14 ≤ k ≤ 15 -13 ≤ l ≤ 12	-15 ≤ h ≤ 12 -12 ≤ k ≤ 12 -18 ≤ l ≤ 19	-12 ≤ h ≤ 13 -13 ≤ k ≤ 13 -9 ≤ l ≤ 14	-11 ≤ h ≤ 12 -13 ≤ k ≤ 10 -11 ≤ l ≤ 13
Vollständigkeit bis θ <sub>max</sub> (%)	97.9	99.2	87.2	86.4
Anzahl verfein. Parameter	62	171	191	131
endg. R <sub>1</sub> / wR <sup>2 a)</sup> (I > 2 σ(I))	0.0268 / 0.0600	0.0632 / 0.1572	0.0497 / 0.1052	0.0436 / 0.0842
endg. R <sub>1</sub> / wR <sup>2 a)</sup> (alle Daten)	0.0431 / 0.0633	0.0786 / 0.1668	0.0872 / 0.1232	0.0839 / 0.0988
goodness-of-fit (S) <sup>b)</sup> von F <sup>2</sup>	1.031	1.098	1.018	0.955
H-Lokalisierung u. Verfein.	difmap / mixed	geom. / mixed	difmap / refall	difmap / constr.
max. / min. Restelektronendichte (e/Å <sup>3</sup> )	0.665 / -0.267	0.492 / -0.342	1.249 / -0.781	0.982 / -1.019
CCDC Nummer	201354	199979	154128	154129

a)  $R_1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$ ,  $wR^2 = [\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \Sigma(wF_o^2)]^{1/2}$ ,  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$  mit  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

b)  $S = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)^{1/2}$ , n= verwendete Reflexe, p = verwendete Parameter

Tabelle 12.7.10. Kristalldaten sowie Angaben zur Strukturlösung von 37 – 39

	37	38	39
empirische Formel	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> DCl <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> Te <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> S <sub>4</sub> Si <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> S <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>
molare Masse	831.32	358.89	314.76
Kristallform	Polyeder	Block	langes Plättchen
Messtemperatur (K)	173(2)	293(2)	173(2)
Kristallfarbe	farblos	farblos	farblos
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0.80 × 0.40 × 0.04	0.17 × 0.11 × 0.07	0.80 × 0.20 × 0.08
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P-1</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P-1</i>
Dimensionen der Elementarzelle (Å; °)	a: 9.071(1) b: 10.838(2) c: 12.568(2) α: 72.891(3) β: 73.074(3) γ: 87.304(3)	a: 8.2255(5) b: 15.820(1) c: 27.722(2) β: 90.502(4)	a: 9.423(1) b: 10.268(1) c: 15.283(2) α: 90.048(3) β: 91.896(3) γ: 100.346(2)
Volumen (Å <sup>3</sup> ); Z	1128.6(3); 2	3607.3(4); 8	1453.8(3); 4
Dichte (kristallogr., g/cm <sup>3</sup> )	2.446	1.322	1.438
lin. Absorptionskoeff. (mm <sup>-1</sup> )	5.671	0.833	0.945
Scanmethode	ω Scans	φ Scans	ω Scans
Absorptionskorrektur	empirisch	numerisch	empirisch
max./min. Transmission	0.805 / 0.093		0.928 / 0.519
gemessene Reflexe	2224	21471	11951
unabhängige Reflexe	2224	5628	7956
beobachtete Reflexe	1768	3481	5669
R(int)	0.0000	0.0808	0.0220
θ Bereich (°)	2.35 – 30.86	1.95 – 24.00	1.33 – 30.88
Index Bereiche	0 ≤ h ≤ 12 -14 ≤ k ≤ 4 -9 ≤ l ≤ 13	-9 ≤ h ≤ 8 -18 ≤ k ≤ 18 -31 ≤ l ≤ 18	-13 ≤ h ≤ 13 -14 ≤ k ≤ 14 -21 ≤ l ≤ 19
Vollständigkeit bis θ <sub>max</sub> (%)	31.3	99.3	87.2
Anzahl verfein. Parameter	170	283	347
endg. R <sub>1</sub> / wR <sup>2 a)</sup> (I > 2 σ(I))	0.0320 / 0.1008	0.0521 / 0.0909	0.0300 / 0.0658
endg. R <sub>1</sub> / wR <sup>2 a)</sup> (alle Daten)	0.0417 / 0.1065	0.1195 / 0.1046	0.0532 / 0.0729
goodness-of-fit (S) <sup>b)</sup> von F <sup>2</sup>	1.101	0.994	0.959
H-Lokalisierung u. Verfein.	geom. / constr.	geom. / mixed	difmap / refall
max. / min. Restelektronendichte (e/Å <sup>3</sup> )	0.598 / -0.721	0.268 / -0.333	0.372 / -0.299
CCDC Nummer	154130	199980	154131

a)  $R_1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$ ,  $wR^2 = [\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \Sigma(wF_o^2)]^{1/2}$ ,  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$  mit  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

b)  $S = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)^{1/2}$ , n= verwendete Reflexe, p = verwendete Parameter

Tabelle 12.7.11. Kristalldaten sowie Angaben zur Strukturlösung von 40 – 42

	40	41	42
empirische Formel	C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> S <sub>2</sub> Si <sub>6</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>6</sub> Si <sub>8</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>36</sub> S <sub>3</sub> Si <sub>8</sub>
molare Masse	383.00	617.83	501.31
Kristallform	langes Plättchen	Plättchen	Block
Messtemperatur (K)	173(2)	173(2)	173(2)
Kristallfarbe	farblos	farblos	farblos
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	1.40 × 0.45 × 0.10	0.50 × 0.20 × 0.10	0.35 × 0.25 × 0.15
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n	C2/c
Dimensionen der Elementarzelle (Å; °)	a: 9.9221(2) b: 12.5947(1) c: 18.0410(3) β: 104.747(1)	a: 10.982(1) b: 17.012(1) c: 17.278(1) β: 100.401(2)	a: 14.697(2) b: 12.017(1) c: 31.930(4) β: 100.812(2)
Volumen (Å <sup>3</sup> ); Z	2180.24(6); 4	3175.0(3); 4	5539(1); 8
Dichte (kristallogr., g/cm <sup>3</sup> )	1.167	1.292	1.202
lin. Absorptionskoeff. (mm <sup>-1</sup> )	0.561	0.845	0.612
Scanmethode	ω Scans	ω Scans	ω Scans
Absorptionskorrektur	empirisch	empirisch	empirisch
max./min. Transmission	0.766 / 0.377	0.920 / 0.677	0.914 / 0.814
gemessene Reflexe	10008	14079	12037
unabhängige Reflexe	5408	6291	6510
beobachtete Reflexe	4073	4435	3151
R(int)	0.0339	0.0341	0.0713
θ Bereich (°)	1.99 – 30.35	1.69 – 29.36	1.30 – 29.47
Index Bereiche	-5 ≤ h ≤ 13 -17 ≤ k ≤ 10 -21 ≤ l ≤ 23	-13 ≤ h ≤ 12 -23 ≤ k ≤ 4 -22 ≤ l ≤ 22	-19 ≤ h ≤ 19 -16 ≤ k ≤ 8 -15 ≤ l ≤ 42
Vollständigkeit bis θ <sub>max</sub> (%)	82.5	72.1	84.6
Anzahl verfein. Parameter	283	379	220
endg. R <sub>1</sub> / wR <sup>2 a)</sup> (I > 2 σ(I))	0.0393 / 0.0875	0.0368 / 0.0900	0.0532 / 0.1030
endg. R <sub>1</sub> / wR <sup>2 a)</sup> (alle Daten)	0.0610 / 0.0972	0.0643 / 0.1008	0.1493 / 0.1297
goodness-of-fit (S) <sup>b)</sup> von F <sup>2</sup>	0.988	1.000	0.904
H-Lokalisierung u. Verfein.	difmap / reffall	difmap / reffall	geom. / constr.
max. / min. Restelektronendichte (e/Å <sup>3</sup> )	0.368 / -0.718	0.472 / -0.410	0.545 / -0.421
CCDC Nummer	141107	164379	164380

a)  $R_1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$ ,  $wR^2 = [\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \Sigma(wF_o^2)]^{1/2}$ ,  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$  mit  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

b)  $S = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)^{1/2}$ ,  $n =$  verwendete Reflexe,  $p =$  verwendete Parameter

## 12.8. Synthese thiobutylsubstituierter Silane

Beim Arbeiten mit diesen Substanzen sollte sehr vorsichtig und überlegt hantiert werden, da sowohl die eingesetzten Mercaptane als auch die Reaktionsprodukte einen sehr unangenehmen Geruch verbreiten, der im Gegensatz zum flüchtigen Schwefelwasserstoff sehr langlebig sein kann. Es hat sich als günstig erwiesen, alle mit den Reaktionslösungen in Berührung gekommenen Glasgeräte sofort im Abzug mit konzentrierter  $\text{HNO}_3$  zu behandeln, wodurch jegliche Mercaptanreste schnell restlos oxidiert werden. Dies gilt sinngemäß auch für alle Umsetzungen mit Ethan-1,2-dithiol (dessen Geruch noch unangenehmer und langlebiger ist) sowie entsprechende Selen- und Tellurverbindungen.

### a) Darstellung aus dem entsprechenden Chlorsilan mit Thiobutanol und $\text{NEt}_3$

In Abhängigkeit von der molaren Masse und der Menge an verfügbarem Chlorsilan wurden 2 – 10 mmol des Chlorsilans in 20 – 40 ml getrocknetem *n*-Hexan gelöst und zunächst die berechnete Menge Thiobutanol, dann unter Rühren eine äquimolare Menge Triethylamin bei Raumtemperatur zugegeben. Der Reaktionsverlauf kann leicht durch die allmähliche Ausfällung von Triethylammoniumchlorid verfolgt werden. Im Allgemeinen steigt die Reaktionsfähigkeit des Silans mit der Anzahl an Chlorsubstituenten und nimmt mit der Anzahl an Phenylsubstituenten ab. So reagierten  $\text{SiCl}_4$  oder  $\text{Cl}_2\text{MeSi-SiMeCl}_2$  fast augenblicklich, während die Reaktionen mit  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  oder  $\text{Ph}_3\text{SiCl}$  1 – 2 Tage benötigten. Nach 1 – 2 Tagen Rühren wurde die Reaktionsmischung vom ausgefallenen Ammoniumsalz filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei die thiobutylsubstituierten Mono- bzw. Oligosilane als farblose ölige Rückstände anfielen. *Tert*-butylthiosubstituierte Silane wurden nach der gleichen allgemeinen Arbeitsvorschrift dargestellt, wobei die Reaktionen des gleichen Chlorsilans mit *tert*-Butanthiol deutlich langsamer abliefen als mit *n*-Thiobutanol.

### b) Darstellung von $\text{Me}_2\text{SiCl}(\text{SBu})$ (größerer Ansatz) und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SBu})(\text{NEt}_2)$

10 g (77 mmol)  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  wurden in 100 ml *n*-Hexan gelöst und 7.14 ml (66 mmol) Thiobutanol sowie 9.6 ml (69 mmol) Triethylamin unter Rühren zugetropft. Nach Rühren über Nacht wurde das ausgefallene Triethylammoniumchlorid abfiltriert. Das Lösungsmittel sowie überschüssiges  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  wurden im Vakuum entfernt. Die anschließende Destillation ergab 5 g (27 mmol, 35 %)  $\text{Me}_2\text{SiCl}(\text{SBu})$ , Siedepunkt: 48 °C / 0.6 kPa sowie 2.5 g Destillationsrückstand, bei dem es sich um  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SBu})_2$  handelte.

$\text{Me}_2\text{SiCl}(\text{SBu})$ : GC/MS (m/e, rel. Int.): 182 ( $\text{M}^+$ , 17), 167 ( $\text{M}^+ - \text{Me}$ , 4), 153 ( $\text{M}^+ - \text{Et}$ , 7), 139 ( $\text{M}^+ - \text{Pr}$ , 7), 111 (29), 93 ( $\text{Me}_2\text{SiCl}$ , 69), 56 (100).

0.18 g (1.0 mmol)  $\text{Me}_2\text{SiCl}(\text{SBu})$  wurden in 10 ml *n*-Hexan gelöst und 0.21 ml (2.0 mmol) Diethylamin wurden zugegeben. Nach Rühren über Nacht wurde vom ausgefallenen Diethylammoniumchlorid abfiltriert und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das entstandene  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SBu})(\text{NEt}_2)$  fiel als farbloses Öl in fast quantitativer Ausbeute an.

Bei einem Versuch, auf ähnliche Weise durch Reaktion von 11.4 g (50 mmol)  $\text{Cl}_2\text{MeSi-SiMeCl}_2$  in 100 ml *n*-Hexan mit 5.4 ml (50 mmol) Thiobutanol und 6.9 ml (50 mmol) Triethylamin durch fraktionierte Destillation zu reinem 1-Thiobutyl-1,2,2-trichloro-1,2-dimethyldisilan zu gelangen, führte bei der Destillation zu 2.5 g einer Fraktion bei 92 – 93 °C / 0.6 kPa und 1.5 g einer zweiten Fraktion bei 120 – 130 °C / 0.2 kPa neben 2 g Rückstand.

Die  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektren der beiden Fraktionen zeigten aber, dass es sich jeweils um Produktgemische handelte: 1. Fraktion:  $\text{Cl}_2\text{MeSi-SiMeCl}_2$  (19 %),  $\text{BuSClMeSi-SiMeCl}_2$  (57 %),  $(\text{BuS})_2\text{MeSi-SiMeCl}_2$  (10 %),  $\text{BuSClMeSi-SiMeClSBu}$  (14 %) und 2. Fraktion:  $\text{Cl}_2\text{MeSi-SiMeCl}_2$  (4 %),  $\text{BuSClMeSi-SiMeCl}_2$  (36 %),  $(\text{BuS})_2\text{MeSi-SiMeCl}_2$  (18 %),  $\text{BuSClMeSi-SiMeClSBu}$  (36 %),  $(\text{BuS})_2\text{MeSi-SiMeClSBu}$  (6 %);

$\text{BuSClMeSi-SiMeCl}_2$ : GC/MS (m/e, rel. Int.): 280/282 ( $\text{M}^+$ , 1), 265/267 ( $\text{M}^+ - \text{Me}$ , 1), 245 ( $\text{M}^+ - \text{Cl}$ , 2), 223/225 ( $\text{M}^+ - \text{Bu}$ , 73), 167 ( $\text{MeSiClSBu}$ , 29), 111 ( $\text{CHSiCl}_2$ , 100), 93 ( $\text{Me}_2\text{SiCl}$ , 41).

$\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_2(\text{SBu})_2$ : GC/MS: 299 ( $\text{M}^+ - \text{Cl}$ , 1), 277 ( $\text{M}^+ - \text{Bu}$ , 15), 221 ( $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{Cl}_2\text{S}_2\text{H}$ , 27), 205 ( $\text{MeSi}_2\text{Cl}_2\text{S}_2$ , 2), 185 ( $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{ClS}_2$ , 18), 111 ( $\text{CHSiCl}_2$ , 15), 57 ( $\text{Bu}$ , 100).

*c) Darstellung von Tris(methyldithiobutylsilyl)methylsilan,  $\text{MeSi}[\text{SiMe}(\text{SBu})_2]_3$*

0.34 g (0.52 mmol)  $\text{MeSi}[\text{SiMe}(\text{SBu})_2]_2(\text{SiClMeSBu})$ , dargestellt nach der Vorschrift *a)* aus  $\text{MeSi}(\text{SiCl}_2\text{Me})_3$  [550] mit 5 Äquivalenten BuSH und  $\text{NEt}_3$ , wurden in 2 ml getrocknetem THF gelöst und eine Mischung aus 0.056 ml (0.52 mmol) BuSH und 0.325 ml 1.6 M BuLi (0.52 mmol) in Hexan in 3 ml THF (entspricht 0.52 mmol BuSLi in THF) mit einer Spritze langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt, bevor das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und durch 10 ml *n*-Hexan ersetzt wurde. Vom dabei ausgefallenen LiCl wurde filtriert und anschließend das Hexan im Vakuum wieder entfernt. Das zurückbleibende farblose Öl erwies sich laut  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{29}\text{Si}$  NMR als reines  $\text{MeSi}[\text{SiMe}(\text{SBu})_2]_3$ .

*d) Darstellung von Tetra-tert-butylthiodimethyldisilan,  $(^t\text{BuS})_2\text{MeSi-SiMe}(^t\text{Bu})_2$*

1.12 ml (10 mmol) *tert*-Butylthiol und 1.40 ml (10 mmol) Triethylamin wurden zu einer Lösung von 1.14 g (5.0 mmol)  $\text{Cl}_2\text{MeSi-SiMeCl}_2$ , gelöst in 40 ml *n*-Hexan zugegeben. Nach

zwei Tagen wurde vom ausgefallenen Triethylammoniumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das zurückbleibende Öl bestand laut NMR Charakterisierung hauptsächlich aus dem symmetrisch zweifach *tert*-butylthiosubstituierten Disilan  ${}^t\text{BuSClMeSi-SiMeClS}^t\text{Bu}$  und wurde in 5 ml THF gelöst. Eine Mischung aus 1.12 ml (10 mmol)  $\text{HS}^t\text{Bu}$  und 6.25 ml 1.6 M *n*-BuLi (10 mmol) in 10 ml THF wurde über eine Spritze langsam zugetropft. Nach drei Tagen Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abgezogen und gegen 20 ml *n*-Hexan ersetzt. Filtration vom ausgefallenen LiCl und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum lieferte schließlich 1.5 g (67 %)  $({}^t\text{BuS})_2\text{MeSi-SiMe}(\text{S}^t\text{Bu})_2$  als hellgelben Feststoff.

### 12.9. Synthese seleno- und tellurobutylsubstituierter Silane

#### a) Darstellung von BuELi Lösungen (*E* = Se, Te) und Reaktionen mit Chlorsilanen

10 ml einer 1.6 M *n*-BuLi Lösung in Hexan wurden unter Rühren zu einer Suspension von 1.3 g (16.5 mmol) Selenpulver bzw. 2.1 g (16.5 mmol) Tellurpulver in 30 ml trockenem THF im Eisbad zugetropft.

Das Selen löste sich dabei schnell auf unter Bildung einer anfangs tieforangenen Lösung, die sich nach Zugabe der gesamten Menge BuLi fast völlig entfärbte.

Das Tellurpulver ist nach etwa einer Stunde vollständig aufgelöst unter Bildung einer tieforangenen BuTeLi Lösung.

Die so dargestellten, etwa 0.4 M Lösungen von BuSeLi bzw. BuTeLi in THF / Hexan wurden sofort für die Reaktionen mit Chlorsilanen weiterverwendet.

Das entsprechende Chlorsilan (meist 1 – 2 mmol) wurde in 20 ml *n*-Hexan vorgelegt, und die berechnete Menge der 0.4 M BuSeLi Lösung im Eisbad (!) mit einer Spritze zugetropft. Nach Rühren über Nacht wurde vom ausgefallenen LiCl abfiltriert und die Lösung eingeeengt. Die selenobutylsubstituierten Silane bzw. Oligosilane fallen dabei als hellgelbe Öle mit unangenehmem Geruch an.

Im Falle der tellurobutylsubstituierten Silane wurden die Umsetzungen mit Chlorsilanen – auch aufgrund der hohen Luftempfindlichkeit von BuTeLi Lösungen – umgekehrt durchgeführt: zu der auf etwa  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlten BuTeLi Lösung wurde die berechnete Menge des Chlorsilans unter Rühren zugetropft. Nach 20 min wurde bei etwa  $0\text{ }^\circ\text{C}$  das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und gegen 10 ml Hexan ersetzt. Vom ausgefallenen LiCl wurde abfiltriert bzw. dekantiert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Dabei bleiben die tellurobutylsubstituierten Silane als gelbe Öle zurück, die einen charakteristischen unangenehmen Geruch besitzen und gegen Luft und Feuchtigkeit extrem empfindlich sind.

Von einigen selenobutylsubstituierten Monosilanen mit nur einem Selenobutylrest konnten auch Massenspektren aufgenommen werden:

*Me<sub>3</sub>SiSeBu*: GC/MS (m/e, rel. Int.): 210 (M<sup>+</sup>, 8), 195 (Me<sub>2</sub>SiSeBu, 5), 139 (Me<sub>2</sub>SiSeH, 12), 123 (MeSiSe, 5), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 100).

*Me<sub>2</sub>SiCl(SeBu)*: GC/MS: 230 (M<sup>+</sup>, 18), 174 (Me<sub>2</sub>SiClSeH, 29), 159 (MeSiClSeH, 9), 123 (MeSiSe, 4), 93 (Me<sub>2</sub>SiCl, 100), 57 (Bu, 24).

*MeSiCl<sub>2</sub>(SeBu)*: GC/MS: 250 (M<sup>+</sup>, 8), 194 (MeSiCl<sub>2</sub>SeH, 13), 138 (BuSeH, 12), 113 (MeSiCl<sub>2</sub>, 22), 57 (Bu, 100).

*Me<sub>2</sub>PhSi(SeBu)*: GC/MS: 272 (M<sup>+</sup>, 8), 257 (MePhSiSeBu, 1), 135 (Me<sub>2</sub>PhSi, 100), 105 (PhSi, 6).

*MePh<sub>2</sub>Si(SeBu)*: GC/MS: 334 (M<sup>+</sup>, 10), 197 (MePh<sub>2</sub>Si, 100), 105 (PhSi, 9).

*Ph<sub>2</sub>SiCl(SeBu)*: GC/MS: 354 (M<sup>+</sup>, 18), 217 (Ph<sub>2</sub>SiCl, 100), 181 (12).

Im Falle von Verbindungen mit mehr als einem Selenobutylrest konnte im GC/MS nur das Massenspektrum des Zersetzungsproduktes Bu<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> beobachtet werden:

*Bu<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>*: GC/MS: 274 (M<sup>+</sup>, 32), 218 (BuSe<sub>2</sub>H, 32), 162 (Se<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 13), 135 (9), 57 (Bu, 100).

Wird die Umsetzung der BuSeLi Lösung mit Me<sub>3</sub>SiCl bei Raumtemperatur (statt bei 0 °C) durchgeführt, so besteht das Produkt laut NMR hauptsächlich aus einem äquimolaren Gemisch von Bu<sub>2</sub>Se und (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>Se, die (neben Me<sub>3</sub>SiSeBu) auch mittels GC/MS detektiert werden konnten:

*Bu<sub>2</sub>Se*: NMR (ppm) δ<sub>Se</sub>: +158; δ<sub>C</sub>: 23.4, 32.8, 23.0, 13.6; δ<sub>H</sub>: 2.53, 1.63, 1.41, 0.91;

GC/MS: 194 (M<sup>+</sup>, 21), 165 (BuSe(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 4), 138 (BuSeH, 40), 109 (16), 57 (Bu, 100).

*(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>Se*: GC/MS: 226 (M<sup>+</sup>, 6), 211 (M<sup>+</sup>-Me, 14), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 100); NMR: Tab. 9.1.1.

Im Falle der Tellurverbindungen konnten mittels GC/MS nur die Neben- bzw. Zersetzungsprodukte Bu<sub>2</sub>Te und Bu<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> nachgewiesen werden:

*Bu<sub>2</sub>Te*: GC/MS: 244 (M<sup>+</sup> (Bu<sub>2</sub><sup>130</sup>Te), 13), 186 (<sup>130</sup>Te(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, 9), 145 (<sup>130</sup>TeMe, 2), 130 (Te, 3), 57 (Bu, 100).

*Bu<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>*: GC/MS: 370 (M<sup>+</sup> (Bu<sub>2</sub><sup>128</sup>Te<sub>2</sub> und Bu<sub>2</sub><sup>126</sup>Te<sup>130</sup>Te), 22), 314 (BuTe<sub>2</sub>H, 17), 258 (H<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>, 26), 187 (BuTe, 2), 145 (TeMe, 2), 130 (Te, 3), 57 (Bu, 100).

#### *b) Darstellung von Butylselenol (n-BuSeH) und Reaktionen mit Chlorsilanen*

3.8 g (35 mmol) Me<sub>3</sub>SiCl wurden bei 0 °C langsam zu 80 ml einer nach *a)* dargestellten 0.4 M BuSeLi Lösung (32 mmol) zugetropft. Nach Rühren über Nacht wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und 5 ml *n*-Hexan zugegeben. Nach Filtration vom ausgefallenen LiCl wurde das gebildete Me<sub>3</sub>SiSeBu durch Zugabe von 1.12 g (35 mmol) Methanol in Me<sub>3</sub>SiOMe

und BuSeH gespalten. Eine fraktionierte Destillation des Gemisches im Vakuum ergab 2.9 g (66 %) BuSeH als farblose Flüssigkeit (Kp: 113 °C, d: 1.22 g cm<sup>-3</sup> [53]).

In Analogie zur Vorschrift in 12.8.a) wurden 1 – 2 mmol des entsprechenden Chlorsilans in 20 ml *n*-Hexan gelöst und dann die berechneten äquimolaren Mengen BuSeH und NEt<sub>3</sub> unter Rühren bei Raumtemperatur zugetropft. Nach 1 – 2 Tagen wurde vom ausgefallenen Triethylammoniumsalz abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, wobei die selenobutylsubstituierten Silane als hellgelbe Öle zurückblieben.

### 12.10. 1,2-Dithiolat-Derivate

#### a) Ethan-1,2-dithiolate

Zu 1.1 g (1.0 mmol) Me<sub>3</sub>SiCl, gelöst in 40 ml *n*-Hexan, wurden 0.38 g (4.0 mmol) Ethan-1,2-dithiol und 1.1 ml (8.0 mmol) Triethylamin unter Rühren zugetropft. Nach Rühren über Nacht wurde vom ausgefallenen Ammoniumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zurück blieben 0.68 g (2.9 mmol) 1,2-Bis(trimethylsilylthio)ethan als öliges Rückstand.

Me<sub>3</sub>SiS(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SSiMe<sub>3</sub>: GC/MS (m/e, rel. Int.): 238 (M<sup>+</sup>, 13), 223 (M<sup>+</sup>-Me, 18), 135 (MeSiSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S, 14), 133 (Me<sub>3</sub>SiSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 13), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 100).

Nach der gleichen Vorschrift wurde aus 0.52 g (4.0 mmol) Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, 0.38 g (4.0 mmol) HS(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SH und 1.1 ml (8.0 mmol) NEt<sub>3</sub> farbloses, öliges *cyclo*-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(S)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub> erhalten.

*cyclo*-Me<sub>2</sub>Si(S)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>: GC/MS: 150 (M<sup>+</sup>, 52), 135 (M<sup>+</sup>-Me, 100), 109 (17), 107 (MeSiS<sub>2</sub>, 20), 101 (12), 75 (SSiMe, 29).

Aus 0.34 g (2.0 mmol) SiCl<sub>4</sub>, 0.38 g (4.0 mmol) HS(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SH und 1.1 ml (8.0 mmol) NEt<sub>3</sub> entstanden analog 0.32 g (1.5 mmol) farbloses kristallines *spiro*-[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(S)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Si.

Die Reaktion von 0.30 g (2.0 mmol) MeSiCl<sub>3</sub> mit 0.19 g (2.0 mmol) HS(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SH und 0.55 ml (4.0 mmol) NEt<sub>3</sub> ergab ein Gemisch aus 64 % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(S)<sub>2</sub>SiMe-SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S-SiMe(S)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> neben 18 % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(S)<sub>2</sub>SiMeCl und 18 % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(S)<sub>2</sub>SiMe-SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SH. Die Wiederholung dieser Reaktion mit 0.30 g (2.0 mmol) MeSiCl<sub>3</sub>, 0.28 g (3.0 mmol) HS(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SH und 0.83 ml (6.0 mmol) NEt<sub>3</sub> (Molverhältnis: 1:1.5:3) lieferte eine Mischung aus 80 % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(S)<sub>2</sub>SiMe-SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S-SiMe(S)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> neben 20 % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(S)<sub>2</sub>SiMe-SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SH.

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(S)<sub>2</sub>SiMeCl: GC/MS: 170 (M<sup>+</sup>, 75), 155 (M<sup>+</sup>-Me, 100), 142 (S<sub>2</sub>SiClMe, 10), 129 (13), 111 (HSSiClMe, 30), 63 (SiCl, 39).

Der Sechsring C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(S)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub> bildete sich als farbloses Öl bei der Reaktion von 0.37 g (2.0 mmol) ClMe<sub>2</sub>Si-SiMe<sub>2</sub>Cl mit 0.19 g (2.0 mmol) HS(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SH und 0.55 ml (4.0 mmol) NEt<sub>3</sub>.



$C_2H_4(S)_2Si_2Me_4$ : GC/MS: 208 ( $M^+$ , 7), 180 ( $S_2Si_2Me_4$ , 5), 165 ( $Me_3SiSC_2H_4S$ , 100), 135 ( $MeSiSC_2H_4S$ , 5), 90 ( $Me_2SiS$ , 7), 75 ( $MeSiS$ , 22), 73 ( $Me_3Si$ , 42).

Die Reaktion von 0.23 g (1.0 mmol)  $Cl_2MeSi-SiMeCl_2$  mit 0.19 g (2.0 mmol)  $HS(CH_2)_2SH$  und 0.55 ml (4.0 mmol)  $NEt_3$  ergab die bicyclische Verbindung  $C_2H_4(S)_2SiMe-SiMe(S)_2C_2H_4$  in Form farbloser Kristalle, F. 99 °C, die aber auch nach Umkristallisation aus Hexan für eine Kristallstrukturanalyse nicht geeignet waren.

Wird die Reaktion mit der doppelten Menge des Disilans durchgeführt, so entsteht ein Gemisch aus 56 %  $C_2H_4(S)_2SiMe-SiMeCl_2$  neben  $Cl_2MeSi-SiMeCl_2$  und  $C_2H_4(S)_2SiMe-SiMe(S)_2C_2H_4$ .

Der Versuch einer fraktionierten Destillation eines größeren Ansatzes (aus 12.5 g  $Cl_2MeSi-SiMeCl_2$ , 4.7 g  $HS(CH_2)_2SH$  und 13.8 ml  $NEt_3$ ) ergab nach Aufarbeitung bei der Destillation 2.6 g einer Fraktion Kp: 120 – 130 °C / 0.6 kPa. Ein  $^{29}Si$  NMR Spektrum des Produkts zeigte aber, dass es wieder zu einem Gemisch aus etwa 63 %  $C_2H_4(S)_2SiMe-SiMeCl_2$  neben 13 %  $Cl_2MeSi-SiMeCl_2$  und 18 %  $C_2H_4(S)_2SiMe-SiMe(S)_2C_2H_4$  äquilibriert war. Neben diesen Disilanen fanden sich noch 5 %  $C_2H_4(S)_2SiMeCl$  und 1 % *spiro*- $[C_2H_4(S)_2]_2Si$  als während der Destillation gebildete Zersetzungsprodukte.

#### b) Benzen-1,2-dithiolate

0.22 g (2.0 mmol)  $Me_3SiCl$  wurden in 40 ml *n*-Hexan gelöst und 0.12 g (0.85 mmol) *o*- $C_6H_4(SH)_2$  sowie 0.28 ml (2.0 mmol)  $NEt_3$  unter Rühren zugegeben. Nach Reaktion über Nacht wurde vom ausgefallenen  $HNEt_3Cl$  abfiltriert und das Hexan im Vakuum entfernt, wobei 0.49 g (1.7 mmol) *o*- $C_6H_4(SSiMe_3)_2$  als farblose ölige Flüssigkeit zurückblieben.

Die analoge Reaktion von 0.13 g (1.0 mmol)  $Me_2SiCl_2$  mit 0.12 g (0.85 mmol) *o*- $C_6H_4(SH)_2$  und 0.28 ml (2.0 mmol)  $NEt_3$  ergab 0.17 g (0.86 mmol) festes kristallines  $C_6H_4(S)_2SiMe_2$ , F: 55 °C.

Entsprechend führte die Reaktion von 0.191 g (1.125 mmol)  $SiCl_4$  mit 0.32 g (2.25 mmol) *o*- $C_6H_4(SH)_2$  und 0.63 ml (4.5 mmol)  $NEt_3$  in 20 ml Toluol als Lösungsmittel nach Filtration und Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum zu 0.30 g (0.97 mmol) *spiro*- $[C_6H_4(S)_2]_2Si$ , F: > 190 °C, welches in Hexan nur wenig löslich ist.

Die Umsetzung von 0.17 g (0.75 mmol)  $Cl_2MeSi-SiMeCl_2$ , gelöst in 20 ml Toluol, mit 0.21 g (1.5 mmol) *o*- $C_6H_4(SH)_2$  und 0.42 ml (3.0 mmol)  $NEt_3$  ergab 0.24 g (0.67 mmol)  $C_6H_4(S)_2SiMe-SiMe(S)_2C_6H_4$ , F: 115 °C. Die entsprechende Reaktion mit der doppelten Menge  $Cl_2MeSi-SiMeCl_2$  lieferte ein flüssiges Produktgemisch aus 67 %  $C_6H_4(S)_2SiMe-SiMeCl_2$  neben  $C_6H_4(S)_2SiMe-SiMe(S)_2C_6H_4$  und  $Cl_2MeSi-SiMeCl_2$ .

*c) Reaktionen der Spirosilane  $[C_2H_4(S)_2]_2Si$  und  $[C_6H_4(S)_2]_2Si$  mit PhSLi*

0.11 g (1.0 mmol) Thiophenol wurden in 3 ml THF gelöst und 0.625 ml (1.0 mmol) 1.6 M *n*-BuLi Lösung wurden langsam zugetropft. Die so erhaltene PhSLi Lösung wurde zu 1.0 mmol  $[C_2H_4(S)_2]_2Si$  bzw.  $[C_6H_4(S)_2]_2Si$ , gelöst in 5 ml THF, zugetropft und ein Teil des Lösungsmittels im Vakuum entfernt (auf etwa 2 ml Lösung). Die erhaltenen Lösungen von  $[C_2H_4(S)_2]_2SiSPh^- Li^+$  bzw.  $[C_6H_4(S)_2]_2SiSPh^- Li^+$  wurden NMR spektroskopisch untersucht.

*12.11. Disilylchalcogenide, Oligosilanylchalcogenolate und -chalcogenole*

$Si_2Me_5Cl$  [116],  $(Me_3Si)_2SiClMe$  [793],  $(Me_3Si)_3SiCl$  [794],  $(Me_3Si)_3SiMe$  [563] und  $(Me_3Si)_4Si$  [501] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

*a) Reaktionen der Chlorsilane  $(Me_3Si)_xMe_{3-x}SiCl$  ( $x = 0, 1, 2$ ) mit  $H_2S / NEt_3$*

2.0 mmol des Chlorsilans  $(Me_3Si)_xMe_{3-x}SiCl$  ( $x = 0, 1, 2$ ) wurden in 10 ml Hexan gelöst und ein Gasstrom getrockneten Schwefelwasserstoffs wurde unter Rühren durch die Lösung geleitet, während 0.28 ml (2.0 mmol)  $NEt_3$  langsam über eine Spritze zugetropft wurden. Nach 30 min wurden die ausgefallenen Ammoniumsalze abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zurück blieben reines  $(Me_3Si)_2S$ , eine Mischung aus  $Me_5Si_2SH$  und  $(Me_5Si_2)_2S$  (35:65) bzw.  $(Me_3Si)_2SiMeSH$  als ölige Rückstände.

$Me_5Si_2SH$ : GC/MS (m/e, rel. Int.): 164 ( $M^+$ , 2), 149 ( $M^+ - Me$ , 55), 133 ( $Me_3Si_2S$ , 2), 131 ( $Me_5Si_2$ , 2), 91 ( $Me_2SiSH$ , 8), 73 ( $Me_3Si$ , 100).

$(Me_5Si_2)_2S$ : GC/MS: 294 ( $M^+$ , 1), 279 ( $M^+ - Me$ , 3), 221 ( $Me_7Si_3S$ , 20), 191 ( $Me_5Si_3S$ , 4), 163 ( $Me_5Si_2S$ , 4), 131 ( $Me_5Si_2$ , 15), 116 ( $Me_4Si_2$ , 30), 73 ( $Me_3Si$ , 100).

$Me_7Si_3SH$ : GC/MS: 222 ( $M^+$ , 11), 207 ( $M^+ - Me$ , 5), 191 ( $Me_5Si_3S$ , 3), 148 ( $Me_4Si_2S$ , 23), 133 ( $Me_3Si_2S$ , 51), 119 ( $Me_2Si_2SH$ , 5), 73 ( $Me_3Si$ , 100).

*b) Darstellung von  $Li_2E$  Lösungen in THF ( $E = S, Se, Te$ )*

1.0 mmol des Chalcogens (Schwefel, graues Selenpulver bzw. Tellurpulver) wurden in 2 ml THF suspendiert und unter Rühren wurden 2.0 ml einer 1.0 M Lösung von  $Li[BET_3H]$  in THF (Super-Hydrid<sup>®</sup>) zugetropft. Schwefel und Selen lösen sich dabei schnell auf, wobei die Lösungen zunächst gelb bzw. tiefbraun sind (Polysulfid bzw. -selenid), sich aber nach vollständiger Zugabe des  $Li[BET_3H]$  fast vollständig entfärben. Im Falle von Te dauert es etwa 1 h, bis sich das gesamte Tellurpulver unter Bildung einer rotviolett Lösung aufgelöst hat.

*c) Reaktionen der Chlorsilane  $(\text{Me}_3\text{Si})_x\text{Me}_{3-x}\text{SiCl}$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) mit  $\text{Li}_2\text{E}$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ )*

Zu den nach 12.11.b) dargestellten  $\text{Li}_2\text{E}$  Lösungen wurden bei 0 °C unter Rühren 2.0 mmol des Chlorsilans  $(\text{Me}_3\text{Si})_x\text{Me}_{3-x}\text{SiCl}$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) zugetropft.

Nach 30 min wurde das THF im Vakuum abgezogen und 10 ml Hexan zugegeben. Die Mischungen wurden filtriert und das Lösungsmittel wieder im Vakuum entfernt, wobei die Bis(oligosilanyl)chalcogenide  $[(\text{Me}_3\text{Si})_x\text{Me}_{3-x}\text{Si}]_2\text{E}$  als ölige Rückstände erhalten wurden.

$(\text{Me}_7\text{Si}_3)_2\text{S}$ : GC/MS: 410 ( $\text{M}^+$ , 4), 395 ( $\text{M}^+ - \text{Me}$ , 5), 337 ( $\text{Me}_{11}\text{Si}_5\text{S}$ , 39), 249 ( $\text{Me}_7\text{Si}_4\text{S}$ , 34), 232 ( $\text{Me}_8\text{Si}_4$ , 54), 221 ( $\text{Me}_7\text{Si}_3\text{S}$ , 9), 191 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{S}$ , 13), 189 ( $\text{Me}_7\text{Si}_3$ , 10), 131 ( $\text{Me}_5\text{Si}_2$ , 40), 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ , 100).

$(\text{Me}_9\text{Si}_4)_2\text{S}$ : GC/MS: 526 ( $\text{M}^+$ , 3), 511 ( $\text{M}^+ - \text{Me}$ , 2), 453 ( $\text{Me}_{15}\text{Si}_7\text{S}$ , 2), 438 ( $\text{Me}_{14}\text{Si}_7\text{S}$ , 1), 365 ( $\text{Me}_{11}\text{Si}_6\text{S}$ , 3), 348 ( $\text{Me}_{12}\text{Si}_6$ , 56), 279 ( $\text{Me}_9\text{Si}_4\text{S}$ , 9), 249 ( $\text{Me}_7\text{Si}_4\text{S}$ , 7), 247 ( $\text{Me}_9\text{Si}_4$ , 5), 232 ( $\text{Me}_8\text{Si}_4$ , 5), 191 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{S}$ , 26), 173 (28), 131 ( $\text{Me}_5\text{Si}_2$ , 31), 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ , 100).

$(\text{Me}_5\text{Si}_2)_2\text{Se}$ : GC/MS: 342 ( $\text{M}^+$ , 2), 327 ( $\text{M}^+ - \text{Me}$ , 1), 269 ( $\text{Me}_7\text{Si}_3\text{Se}$ , 11), 239 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{Se}$ , 2), 181 ( $\text{Me}_3\text{Si}_2\text{Se}$ , 3), 131 ( $\text{Me}_5\text{Si}_2$ , 14), 116 ( $\text{Me}_4\text{Si}_2$ , 16), 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ , 100).

$(\text{Me}_9\text{Si}_4)_2\text{Se}$ : GC/MS: 574 ( $\text{M}^+$ , 1), 559 ( $\text{M}^+ - \text{Me}$ , 1), 501 ( $\text{Me}_{15}\text{Si}_7\text{Se}$ , 1), 413 ( $\text{Me}_{11}\text{Si}_6\text{Se}$ , 2), 348 ( $\text{Me}_{12}\text{Si}_6$ , 43), 327 ( $\text{Me}_9\text{Si}_4\text{Se}$ , 4), 297 ( $\text{Me}_7\text{Si}_4\text{Se}$ , 3), 247 ( $\text{Me}_9\text{Si}_4$ , 3), 239 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{Se}$ , 14), 189 ( $\text{Me}_7\text{Si}_3$ , 4), 173 (24), 131 ( $\text{Me}_5\text{Si}_2$ , 25), 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ , 100).

*d) Darstellung von Oligosilanylkaliumspezies und Reaktionen mit Chalcogenen*

1.0 g (3.8 mmol)  $\text{MeSi}(\text{SiMe}_3)_3$  wurden in 4 ml THF gelöst und 0.50 g (4.4 mmol)  $\text{KO}^t\text{Bu}$  zugegeben. Nach Rühren über Nacht belegten die NMR Spektren der Reaktionsmischung eine vollständige Spaltung des Isotetrasilans in  $\text{Me}_3\text{SiO}^t\text{Bu}$  [NMR (Hz, ppm)  $\delta_{\text{Si}}$ : 6.7 ( $^1\text{J}_{\text{SiC}}$ : 58.8);  $\delta_{\text{C}}$ : 31.7 ( $\text{CMe}_3$ ), 2.11 ( $\text{SiMe}_3$ );  $\delta_{\text{H}}$ : 1.21 ( $\text{CMe}_3$ ), 0.06 ( $\text{SiMe}_3$ )] und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiMe K}(\text{THF})_n$  [NMR: Gl. 9.1.4].

Die anschließende Zugabe von 3.8 mmol Schwefel, Selen- bzw. Tellurpulver bei etwa -30 °C führten zu THF Lösungen der Kaliumheptamethyltrisilan-2-ylchalcogenolate.

Auf analoge Weise wurden für die Darstellung von Kaliumhypersilylchalcogenolaten 1.0 g (3.1 mmol)  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$  in 4 mL THF gelöst und 0.40 g (3.6 mmol)  $\text{KO}^t\text{Bu}$  wurden zugesetzt, was über Nacht zur Bildung einer THF Lösung von Hypersilylkalium,  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiK}(\text{THF})_n$ , neben  $\text{Me}_3\text{SiO}^t\text{Bu}$  führte.

Die anschließende Zugabe von 3.1 mmol Schwefel-, Selen- bzw. Tellurpulver ergaben THF Lösungen von  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiE K}(\text{THF})_n$ .

*e) Bildung von Oligosilanylseleolen und -telluolen*

1.0 mmol eines nach *d)* dargestellten Oligosilanylchalcogenolates (als THF Lösung) wurde im Eisbad mit 0.060 g (1.0 mmol) wasserfreier Essigsäure umgesetzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und gegen 10 ml Hexan ersetzt. Nach Filtration von ausgefallenem Kaliumacetat wurde das Lösungsmittel wieder im Vakuum entfernt. Zurück blieben die Oligosilanylseleole bzw. -telluole  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{MeSiEH}$  und  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiEH}$  ( $\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$ ) als gelbe ölige Produkte.

*f) Lithiumpentamethylidisilanylchalcogenolate*

NMR Spektren der Reaktionsmischungen von  $\text{Si}_3\text{Me}_8$  mit  $\text{KO}^t\text{Bu}$  in THF zeigten auch nach 3 Tagen nur die Ausgangsmaterialien, das heißt, dass das Pentamethylidisilanyl anion auf diesem Wege nicht generiert werden kann.

Aus diesem Grunde wurden 0.17 g (1.0 mmol)  $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{Cl}$  zu einer Lösung von 1.2 mmol  $\text{Li}_2\text{E}$  in THF (dargestellt nach *b)* aus 2.4 ml 1.0 M  $\text{LiBEt}_3\text{H}$  und 1.2 mmol  $\text{E}$ ) getropft. Die entstandenen Reaktionsmischungen wurden im Vakuum konzentriert, um das als Nebenprodukt gebildete  $\text{BEt}_3$  weitgehend zu entfernen. Anschließend wurde wieder THF zugegeben, so dass sich etwa 1 ml Lösung ergab. NMR Spektren dieser Lösungen zeigten die Bildung der Lithiumpentamethylidisilanylchalcogenolate  $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{E}^- \text{Li}(\text{THF})_n^+$ .

### *12.12. Hypersilylchalcogenolate von Si, Ge, Sn*

Zur Darstellung von Silicium-, Germanium- oder Zinnhypersilylchalcogenolaten wurden zu den nach *12.11.d)* dargestellten Lösungen von  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiE}^- \text{K}(\text{THF})_n^+$  die berechneten Mengen der entsprechenden Organochlorsilane, -germane bzw. -stannane, gelöst in 1 – 2 ml Hexan (bzw. im Falle der Stannane in Toluol) unter Rühren zugetropft. Nach Reaktion über Nacht wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, gegen 10 ml Hexan ersetzt, filtriert und das Hexan im Vakuum wieder entfernt.

Vor allem bei Reaktionen mit Di- und Trichlorsilanen und -stannanen bildeten sich aber auch größere Mengen Hypersilylchlorid,  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCl}$ , und die entsprechenden Chalcogenide  $(\text{R}_2\text{ME})_3$  bzw.  $(\text{RM})_4\text{E}_6$ . Um dies zurückzudrängen, wurden die nach *12.11.d)* dargestellten Lösungen von  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiE}^- \text{K}(\text{THF})_n^+$  im Vakuum eingeeengt und der Rückstand in 5 – 8 ml Hexan suspendiert. Das Chlorsilan bzw. -stannan wurde als Hexan- bzw. Toluollösung zu der auf etwa  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlten Suspension zugetropft. Nach Reaktion über Nacht wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Von einer ganzen Reihe Verbindungen mit einem Hypersilylrest gelang auch die Aufnahme von Massenspektren:

*(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>SiSSiMe<sub>3</sub>*: GC/MS (m/e, rel. Int.): 352 (M<sup>+</sup>, 32), 337 (M<sup>+</sup>-Me, 8), 279 (Me<sub>9</sub>Si<sub>4</sub>S, 15), 264 (Me<sub>8</sub>Si<sub>4</sub>S, 3), 249 (Me<sub>7</sub>Si<sub>4</sub>S, 8), 191 (Me<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>S, 42), 174 (Me<sub>6</sub>Si<sub>3</sub>, 19), 159 (Me<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, 10), 131 (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, 23), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 100).

*(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>SiSSiMe<sub>2</sub>Ph*: GC/MS: 414 (M<sup>+</sup>, 31), 399 (M<sup>+</sup>-Me, 8), 341 (PhMe<sub>8</sub>Si<sub>4</sub>S, 9), 264 (Me<sub>8</sub>Si<sub>4</sub>S, 10), 253 (PhMe<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>S, 10), 249 (Me<sub>7</sub>Si<sub>4</sub>S, 11), 236 (PhMe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, 40), 221 (PhMe<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>, 23), 193 (PhMe<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>, 20), 191 (Me<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>S, 65), 177 (29), 162 (33), 135 (PhMe<sub>2</sub>Si, 100), 131 (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, 30), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 95).

*(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>SiSSiMePh<sub>2</sub>*: GC/MS: 476 (M<sup>+</sup>, 16), 461 (M<sup>+</sup>-Me, 5), 403 (Ph<sub>2</sub>Me<sub>7</sub>Si<sub>4</sub>S, 5), 326 (PhMe<sub>7</sub>Si<sub>4</sub>S, 5), 298 (Ph<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>, 38), 283 (Ph<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>, 8), 253 (PhMe<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>S, 40), 239 (46), 238 (PhMe<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>S, 33), 197 (Ph<sub>2</sub>MeSi, 100), 191 (Me<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>S, 36), 135 (PhMe<sub>2</sub>Si, 77), 131 (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, 31), 105 (PhSi, 18), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 86).

*(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>SiSSiMe<sub>2</sub>Cl*: GC/MS: 372 (M<sup>+</sup>, 21), 357 (M<sup>+</sup>-Me, 4), 337 (M<sup>+</sup>-Cl, 1), 299 (Me<sub>8</sub>Si<sub>4</sub>S, 1), 279 (Me<sub>9</sub>Si<sub>4</sub>S, 2), 264 (Me<sub>8</sub>Si<sub>4</sub>S, 22), 249 (Me<sub>7</sub>Si<sub>4</sub>S, 16), 191 (Me<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>S, 43), 176 (Me<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>S, 11), 174 (Me<sub>6</sub>Si<sub>3</sub>, 9), 163 (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>S, 17), 159 (Me<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, 10), 131 (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, 25), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 100).

*(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>SiSSiMePhCl*: GC/MS: 434 (M<sup>+</sup>, 13), 419 (M<sup>+</sup>-Me, 2), 399 (M<sup>+</sup>-Cl, 1), 361 (PhMe<sub>7</sub>Si<sub>4</sub>S, 1), 348 (PhMe<sub>8</sub>Si<sub>3</sub>S, 3), 326 (PhMe<sub>7</sub>Si<sub>4</sub>S, 5), 256 (Me<sub>7</sub>Si<sub>3</sub>S, 19), 253 (PhMe<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>S, 24), 249 (Me<sub>7</sub>Si<sub>4</sub>S, 11), 225 (PhMe<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>S, 44), 209 (14), 193 (PhMe<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>, 19), 191 (Me<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>S, 29), 176 (Me<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>S, 34), 135 (PhMe<sub>2</sub>Si, 90), 131 (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, 34), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 100).

*(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>SiSeSiMe<sub>3</sub>*: GC/MS: 400 (M<sup>+</sup>, 19), 375 (M<sup>+</sup>-Me, 4), 327 (Me<sub>9</sub>Si<sub>4</sub>Se, 9), 312 (Me<sub>8</sub>Si<sub>4</sub>Se, 2), 297 (Me<sub>7</sub>Si<sub>4</sub>Se, 5), 239 (Me<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>Se, 30), 174 (Me<sub>6</sub>Si<sub>3</sub>, 12), 159 (Me<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, 6), 131 (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, 23), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 100).

*(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>SiSeSiMe<sub>2</sub>Ph*: GC/MS: 462 (M<sup>+</sup>, 9), 447 (M<sup>+</sup>-Me, 1), 389 (PhMe<sub>8</sub>Si<sub>4</sub>Se, 3), 312 (Me<sub>8</sub>Si<sub>4</sub>Se, 1), 301 (PhMe<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>Se, 5), 297 (Me<sub>7</sub>Si<sub>4</sub>Se, 5), 239 (Me<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>Se, 27), 236 (PhMe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, 40), 221 (PhMe<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>, 10), 193 (PhMe<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>, 8), 162 (19), 135 (PhMe<sub>2</sub>Si, 100), 131 (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, 32), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 99).

*(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>SiSSnMe<sub>3</sub>*: GC/MS: 444 (M<sup>+</sup>, 1), 429 (M<sup>+</sup>-Me, 8), 339 (Me<sub>9</sub>Si<sub>3</sub>Sn, 1), 279 (Me<sub>9</sub>Si<sub>4</sub>S, 6), 249 (Me<sub>7</sub>Si<sub>4</sub>S, 5), 221 (Me<sub>7</sub>Si<sub>3</sub>S, 2), 191 (Me<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>S, 22), 165 (Me<sub>3</sub>Sn, 8), 131 (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, 37), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 100).

*(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>SiSeSnMe<sub>3</sub>*: GC/MS: 492 (M<sup>+</sup>, 1), 477 (M<sup>+</sup>-Me, 6), 339 (Me<sub>9</sub>Si<sub>3</sub>Sn, 1), 327 (Me<sub>9</sub>Si<sub>4</sub>Se, 1), 297 (Me<sub>7</sub>Si<sub>4</sub>Se, 1), 269 (Me<sub>7</sub>Si<sub>3</sub>Se, 1), 251 (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Sn, 3), 239 (Me<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>Se, 10), 189 (Me<sub>7</sub>Si<sub>3</sub>, 8), 165 (Me<sub>3</sub>Sn, 6), 131 (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, 47), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 100).

### 12.13. $Si_2(SiMe_3)_6$ und Heptasilanylthiolate $[(Me_3Si)_3SiSi(SiMe_3)_2S]_xSiMe_{4-x}$

Hexakis(trimethylsilyl)disilan wurde nach [526] durch oxidative Kupplung von Hypersilylkalium mit Dibromethan erhalten.

0.50 g (1.0 mmol)  $Si_2(SiMe_3)_6$  wurden in 4 ml THF gelöst und 0.12 g (1.05 mmol)  $KO^tBu$  hinzugefügt. Nach Rühren über Nacht zeigte sich im  $^{29}Si$  NMR Spektrum eine vollständige Spaltung des Octasilans in  $(Me_3Si)_3SiSi(SiMe_3)_2^- K(THF)_n^+$  und  $Me_3SiO^tBu$ . Nach Abkühlung der Reaktionslösung auf  $-30$  °C wurden 32 mg (1.0 mmol) Schwefel zugegeben, was zur Bildung von  $(Me_3Si)_3SiSi(SiMe_3)_2S^- K(THF)_n^+$  führte, wie aus den NMR Spektren der Lösung zu entnehmen war.

Für die Darstellung der Heptasilanylthiolate  $[(Me_3Si)_3SiSi(SiMe_3)_2S]_xSiMe_{4-x}$  wurde die Lösung von  $(Me_3Si)_3SiSi(SiMe_3)_2S^- K(THF)_n^+$ , wie in 12.12.d beschrieben, mit 0.11 g (1.0 mmol)  $Me_3SiCl$ , 64 mg (0.50 mmol)  $Me_2SiCl_2$  bzw. 48 mg (0.33 mmol)  $MeSiCl_3$  umgesetzt und aufgearbeitet.

$(Me_3Si)_3SiSi(SiMe_3)_2SSiMe_3$ : GC/MS (m/e, rel. Int.): 526 ( $M^+$ , 2), 511 ( $M^+-Me$ , 3), 453 ( $Me_{15}Si_7S$ , 1), 348 ( $Me_{12}Si_6$ , 50), 275 ( $Me_9Si_5$ , 6), 191 ( $Me_5Si_3S$ , 8), 163 ( $Me_5Si_2S$ , 6), 131 ( $Me_5Si_2$ , 11), 73 ( $Me_3Si$ , 100).

### 12.14. $(R_2ME)_x$ ( $R = Me, Ph, SiMe_3$ ; $M = Si, Ge, Sn$ ; $E = S, Se, Te$ ; $x = 2, 3$ )

#### a) Trimere Methylverbindungen $(Me_2ME)_3$

Für die Darstellung der Schwefelverbindungen wurden 2.0 mmol  $Me_2MCl_2$  ( $M = Si, Ge, Sn$ ) in 20 ml Hexan gelöst und  $H_2S$  durch die Lösung geleitet, während 0.55 ml (4.0 mmol)  $NEt_3$  langsam mit einer Spritze zugetropft wurden. Nach der Filtration von ausgefallenem Triethylammoniumchlorid wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei die Verbindungen  $(Me_2MS)_3$  als farblose Öle ( $M = Si, Ge$ ) bzw. als kristalliner Rückstand ( $M = Sn$ ) in etwa 60 % Ausbeute erhalten wurden.

$(Me_2SiS)_3$ : GC/MS: 270 ( $M^+$ , 21), 255 ( $M^+-Me$ , 100), 165 ( $Me_3Si_2S_2$ ), 73 ( $Me_3Si$ , 35).

$(Me_2GeS)_3$ : GC/MS: 404 ( $Me_6^{72}Ge_2^{74}GeS_3$  ( $M^+$ ), 13), 389 ( $Me_5^{72}Ge_2^{74}GeS_3$  ( $M^+-Me$ ), 92), 255 ( $Me_3^{72}Ge^{74}GeS_2$ , 100), 225 ( $Me^{72}Ge^{74}GeS_2$ , 12), 151 ( $Me_3^{74}GeS$ , 5), 119 ( $Me_3^{74}Ge$ , 48), 89 ( $Me^{74}Ge$ , 14).

$(Me_2SnS)_3$ : GC/MS: 527 ( $Me_5^{118}Sn^{120}Sn_2S_3$  ( $M^+-Me$ ), 16), 497 ( $Me_3^{118}Sn^{120}Sn_2S_3$ , 4), 362 ( $Me_4^{118}Sn^{120}SnS_2$ , 20), 347 ( $Me_3^{118}Sn^{120}SnS_2$ , 100), 317 ( $Me^{118}Sn^{120}SnS_2$ , 63), 302 ( $^{118}Sn^{120}SnS_2$ , 19), 270 ( $^{118}Sn^{120}SnS$ , 10), 197 ( $Me_3^{120}SnS$ , 35), 165 ( $Me_3^{120}Sn$ , 31), 135 ( $Me^{120}Sn$ , 19), 120 ( $^{120}Sn$ , 15).

Die Darstellung der Selen- und Tellurverbindungen erfolgte durch Reaktion der Dichloride mit THF Lösungen von  $\text{Li}_2\text{E}$ , dargestellt aus dem Chalcogen und  $\text{Li}[\text{BEt}_3\text{H}]$  nach 12.11.b).

2.0 mmol  $\text{Me}_2\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ), gelöst in 1 ml THF, wurden 2.0 mmol einer frisch präparierten  $\text{Li}_2\text{E}$  Lösung zugegeben. Nach 30 min wurde das THF im Vakuum abkondensiert und durch 10 ml Hexan ersetzt. Nach Abfiltrieren vom ausgefallenen  $\text{LiCl}$  wurde das Hexan im Vakuum entfernt, wobei die Selen- bzw. Tellurverbindungen  $(\text{Me}_2\text{ME})_3$  als weiße bzw. hellgelbe Öle bzw. Feststoffe ( $\text{M} = \text{Sn}$ ) zurückblieben (Ausbeuten: 40 – 50 %).

*b) Phenylverbindungen  $(\text{Ph}_2\text{ME})_x$ ,  $\text{M} = \text{Si}$  ( $x = 2, 3$ ),  $\text{Sn}$  ( $x = 3$ )*

0.51 g (2.0 mmol)  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  wurden zu 2.0 mmol einer frisch präparierten Lösung von  $\text{Li}_2\text{E}$  in THF (12.11.b) zugetropft, nach 1 h das THF im Vakuum entfernt und gegen 30 ml Hexan ersetzt. Nach dem Abziehen des Hexans im Vakuum blieben farblose bis hellgelbe ( $\text{E} = \text{Te}$ ) kristalline Produkte von  $(\text{Ph}_2\text{SiE})_x$ , ( $x = 2, 3$ ) zurück.

Auf diesem Wege wurden auch die Zinnverbindungen  $(\text{Ph}_2\text{SnE})_3$  synthetisiert. 0.69 g (2.0 mmol)  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  wurden in 1 ml Toluol gelöst und zu 2.0 mmol einer frisch präparierten Lösung von  $\text{Li}_2\text{E}$  in THF (12.11.b) zugetropft. Nach Rühren über Nacht wurden die Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 10 ml Toluol gelöst. Nach Filtration von ausgefallenen Lithiumsalzen wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zurück blieben  $(\text{Ph}_2\text{SnE})_3$  als farblose bzw. gelbe ( $\text{E} = \text{Te}$ ) kristalline Produkte in etwa 70 % Ausbeute, die aus Toluol/Hexan-Gemischen umkristallisiert werden konnten.

*c) Trimethylsilylverbindungen  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiE}]_2$ ,  $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$*

- 2,2-Diphenylhexamethyltrisilan und *Tris*(trimethylsilyl)phenylsilan:

Eine Mischung aus 65 g (0.60 mol)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  und 51 g (0.20 mol)  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  wurden im Laufe von 3 h zu einer gerührten Suspension von 5.6 g (0.80 mol) Lithiumpulver in 200 ml THF zugetropft. Dabei erwärmte sich die Reaktionsmischung auf 50 – 60 °C. Nach 12 h wurden im Vakuum das Lösungsmittel sowie verbliebenes  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  entfernt und 100 ml Hexan zugeetzt. Nach Filtration vom ausgefallenen Lithiumchlorid wurde das Hexan im Vakuum abkondensiert. Der verbleibende Rückstand (60 g) bestand laut NMR aus  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$  neben  $\text{PhSi}(\text{SiMe}_3)_3$  und nichtumgesetztem  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$ . Eine Vakuumdestillation lieferte 45 g einer Fraktion bei 130 – 140°C / 0.02 kPa, die sich zu etwa gleichen Teilen aus  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ ,  $\text{PhSi}(\text{SiMe}_3)_3$  und  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  zusammensetzte.

$Ph_2Si^A(Si^BMe_3)_2$ : NMR (Hz, ppm),  $\delta_{Si}$  A:  $-39.01$  ( $^1J_{SiC}$ : 52.5), B:  $-16.04$  ( $^1J_{SiC}$ : 45.2,  $^1J_{SiSi}$ : 71.9);  $\delta_C$  Me:  $-0.52$ , Ph: 135.77 (i), 135.81 (o), 127.78 (m), 128.11 (p);  $\delta_H$  Me: 0.198, Ph: 7.2 – 7.5.

$PhSi^A(Si^BMe_3)_3$ : NMR (Hz, ppm),  $\delta_{Si}$  A:  $-76.75$  ( $^1J_{SiC}$ : 47.6), B:  $-12.74$  ( $^1J_{SiC}$ : 44.7,  $^1J_{SiSi}$ : 61.2);  $\delta_C$  Me: 1.17, Ph: 135.19 (i), 136.40 (o), 127.66 (m), 127.31 (p);  $\delta_H$  Me: 0.243, Ph: 7.2 – 7.5. (Destillativ ist dieses Gemisch kaum trennbar, da die Siedepunkte dieser drei Verbindungen dicht beieinanderliegen.)

- 2,2-Dichlorhexamethyltrisilan und *Tris*(trimethylsilyl)chlorsilan (Hypersilylchlorid):

Das oben dargestellte Gemisch aus  $Ph_2Si(SiMe_3)_2$ ,  $PhSi(SiMe_3)_3$  und  $Ph_2SiCl_2$  (45 g) wurde im Eisbad mit 50 ml *n*-Hexan, 47 g (0.35 mol)  $AlCl_3$  und 23.6 g (0.30 mol) Acetylchlorid umgesetzt, wobei letzteres im Verlauf von 3 h langsam zugetropft wurde. Nach einer weiteren Stunde Rühren im Eisbad wurde die obere Phase abgetrennt und der Rückstand noch zweimal mit 20 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten Hexanlösungen wurden im Vakuum eingengt und fraktioniert destilliert. Dabei konnten 11 g einer Fraktion bei 50 – 60 °C / 0.004 kPa isoliert werden, bei der es sich um reines 2,2-Dichlorhexamethyltrisilan handelte. Eine weitere Fraktion bei 67 – 75 °C / 0.003 kPa (6.7 g) enthielt das daneben gebildete *Tris*(trimethylsilyl)chlorsilan.

$(Me_3Si)_2SiCl_2$ : GC/MS: 244 ( $M^+$ , 4), 229 ( $M^+ - Me$ , 3), 209 ( $M^+ - Cl$ , 1), 151 ( $Me_4Si_2Cl$ , 3), 136 ( $Me_3Si_2Cl$ , 26), 131 ( $Me_5Si_2$ , 7), 93 ( $Me_2SiCl$ , 7), 73 ( $Me_3Si$ , 100); NMR: Tab. 7.3.5.

$(Me_3Si)_3SiCl$ : GC/MS: 282 ( $M^+$ , 5), 267 ( $M^+ - Me$ , 13), 209 ( $Me_6Si_3Cl$ , 3), 174 ( $Me_6Si_3$ , 100), 159 ( $Me_5Si_3$ , 53), 131 ( $Me_5Si_2$ , 26), 129 ( $Me_3Si_3$ , 27), 73 ( $Me_3Si$ , 76); NMR: Gl. 9.2.2.

- *Tetrakis*(trimethylsilyl)cyclodisilthian  $[(Me_3Si)_2SiS]_2$ :

0.49 g (2.0 mmol)  $(Me_3Si)_2SiCl_2$  wurden in 20 ml Hexan gelöst und  $H_2S$  durch die Lösung geleitet, während 0.55 ml (4.0 mmol) Triethylamin langsam zugetropft wurden. Nach 1 h wurde vom ausgefallenen  $HNEt_3Cl$  filtriert und das Hexan im Vakuum entfernt, wobei sich  $[(Me_3Si)_2SiS]_2$  in langen farblosen Kristallnadeln abschied.

$[(Me_3Si)_2SiS]_2$ : GC/MS: 412 ( $M^+$ , 28), 397 ( $M^+ - Me$ , 5), 339 ( $Me_9Si_5S_2$ , 67), 309 ( $Me_7Si_5S_2$ , 5), 251 ( $Me_5Si_4S_2$ , 35), 249 ( $Me_7Si_4S$ , 31), 234 ( $Me_6Si_4S$ , 55), 219 ( $Me_5Si_4S$ , 7), 191 ( $Me_5Si_3S$ , 28), 174 ( $Me_6Si_3$ , 13), 131 ( $Me_5Si_2$ , 32), 73 ( $Me_3Si$ , 100); F: 110 °C.

- *Tetrakis*(trimethylsilyl)cyclodisilselenan  $[(Me_3Si)_2SiSe]_2$ :

0.49 g (2.0 mmol)  $(Me_3Si)_2SiCl_2$ , gelöst in 1 ml Hexan, wurden zu einer frisch bereiteten Lösung von 2.0 mmol  $Li_2Se$  (12.11.b) zugetropft. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 10 ml Hexan gelöst, filtriert und das Hexan im Vakuum entfernt, wobei  $[(Me_3Si)_2SiSe]_2$  in Form farbloser Kristalle zurückblieb.



### 12.15. Sechsringe $E(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2)_2E$ ( $E = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}, \text{O}$ )

#### a) $\text{S}(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2)_2\text{S}$ sowie $\text{O}(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2)_2\text{S}$ und $\text{O}(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2)_2\text{O}$

2.5 g (13.3 mmol)  $\text{ClMe}_2\text{Si}-\text{SiMe}_2\text{Cl}$  wurden in 100 ml Hexan gelöst und 3.7 ml (26.6 mol)  $\text{NEt}_3$  wurden langsam zugetropft, während getrocknetes  $\text{H}_2\text{S}$  durch die gerührte Lösung geleitet wurde. Nach einer Stunde wurde vom ausgefallenen  $\text{HNEt}_3\text{Cl}$  filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei 1.6 g (81 %)  $\text{S}(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2)_2\text{S}$  in Form langer farbloser Kristallnadeln zurückblieben.

Wird die Reaktion mit  $\text{H}_2\text{S}$  Gas (N25 der Firma Air Liquide) ohne Trocknung des Gasstromes mit gekörntem  $\text{CaCl}_2$  durchgeführt, so finden sich im Produkt neben  $\text{S}(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2)_2\text{S}$  auch die Mono- und Disauerstoffverbindungen  $\text{O}(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2)_2\text{S}$  und  $\text{O}(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2)_2\text{O}$ .

$\text{S}(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2)_2\text{S}$ : GC/MS: 296 ( $\text{M}^+$ , 23), 281 ( $\text{M}^+-\text{Me}$ , 13), 237 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{S}_2\text{CH}_2$ , 11), 116 ( $\text{Me}_4\text{Si}_2$ , 100), 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ , 92).

$\text{O}(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2)_2\text{S}$ : GC/MS: 280 ( $\text{M}^+$ , 22), 265 ( $\text{M}^+-\text{Me}$ , 16), 221 ( $\text{Me}_7\text{Si}_3\text{S}$ , 14), 205 ( $\text{Me}_7\text{Si}_3\text{O}$ , 13), 147 ( $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{O}$ , 24), 116 ( $\text{Me}_4\text{Si}_2$ , 100), 101 ( $\text{Me}_3\text{Si}_2$ , 7), 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ , 57).

$\text{O}(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2)_2\text{O}$ : GC/MS: 264 ( $\text{M}^+$ , 32), 249 ( $\text{M}^+-\text{Me}$ , 41), 221 ( $\text{Me}_7\text{Si}_3\text{O}_2$ , 7), 205 ( $\text{Me}_7\text{Si}_3\text{O}$ , 97), 191 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{O}_2$ , 57), 175 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{O}$ , 15), 147 ( $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{O}$ , 27), 131 ( $\text{Me}_5\text{Si}_2$ , 12), 117 ( $\text{Me}_3\text{Si}_2\text{O}$ , 18), 91 (35), 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ , 100).

#### b) $\text{Se}(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2)_2\text{Se}$ und $\text{O}(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2)_2\text{Se}$

0.374 g (2.0 mmol)  $\text{ClMe}_2\text{Si}-\text{SiMe}_2\text{Cl}$  wurden bei Raumtemperatur zu 2.0 mmol einer  $\text{Li}_2\text{Se}$  Lösung in THF (12.11.b) zugetropft. Nach einer Stunde wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und 10 ml Hexan zugegeben. Nach Abtrennung des ausgefallenen  $\text{LiCl}$  wurde das Hexan im Vakuum abkondensiert, wobei  $\text{Se}(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2)_2\text{Se}$  in Form farbloser Kristallnadeln zurückblieb (0.25 g, 64 %).

Wenn das als Lösungsmittel verwendete THF nicht völlig trocken ist, so findet sich im Produkt auch die Monosauerstoffverbindung  $\text{O}(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2)_2\text{Se}$ .

$\text{Se}(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2)_2\text{Se}$ : GC/MS: 392 ( $\text{M}^+$ , 2), 377 ( $\text{M}^+-\text{Me}$ , 1), 333 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{Se}_2\text{CH}_2$ , 2), 319 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{Se}_2$ , 0.5), 239 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{Se}$ , 3), 211 ( $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{Se}$ , 2), 195 ( $\text{Me}_3\text{Si}_2\text{SeCH}_2$ , 5), 131 ( $\text{Me}_5\text{Si}_2$ , 8), 116 ( $\text{Me}_4\text{Si}_2$ , 100), 101 ( $\text{Me}_3\text{Si}_2$ , 8), 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ , 74).

$\text{O}(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2)_2\text{Se}$ : GC/MS: 328 ( $\text{M}^+$ , 3), 313 ( $\text{M}^+-\text{Me}$ , 1), 269 ( $\text{Me}_7\text{Si}_3\text{Se}$ , 4), 255 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{OSe}$ , 2), 205 ( $\text{Me}_7\text{Si}_3\text{O}$ , 7), 189 ( $\text{Me}_7\text{Si}_3$ , 2), 175 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{O}$ , 3), 147 ( $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{O}$ , 32), 131 ( $\text{Me}_5\text{Si}_2$ , 12), 116 ( $\text{Me}_4\text{Si}_2$ , 91), 101 ( $\text{Si}_2\text{Me}_3$ , 9), 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ , 100).

*c) Te(SiMe<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Te*

Die Tellurverbindung wurde auf dem selben Wege wie die Selenverbindung (*b*) dargestellt, allerdings ist es entscheidend, dass bei der Zugabe des Disilans zur Li<sub>2</sub>Te Lösung diese auf –40 bis –30 °C abgekühlt wird. Die weitere Aufarbeitung erfolgte im Eisbad bei etwa 0 °C. Nach Abziehen des Lösungsmittels fällt Te(SiMe<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Te in Form farbloser, sehr dünner Kristallnadeln an, die sich oberhalb 40 °C schnell zersetzen, bei Raumtemperatur aber mehrere Tage stabil sind. Auch hier enthält das Produkt die Monosauerstoffverbindung O(SiMe<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Te, wenn während der Darstellung nicht auf absoluten Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit geachtet wird.

Wird die Synthese bei Raumtemperatur durchgeführt, so erhält man reines Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>(Te)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub> in Form eines Öls.

*d) E(SiMe<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>E' (E = S, Se; E' = Se, Te; E ≠ E')*

Diese Verbindungen mit zwei verschiedenen Chalcogenatomen entstehen zu einem Anteil von etwa 50 % bei der Reaktion von 0.37 g (2.0 mmol) ClMe<sub>2</sub>Si–SiMe<sub>2</sub>Cl mit einer THF Lösung eines Gemisches zweier verschiedener Lithiumchalcogenide (aus 1.0 mmol E und 1.0 mmol E' mit 4.0 ml 1.0 M Li[BET<sub>3</sub>H] in 5 ml THF), Aufarbeitung wie unter *b*) bzw. *c*) beschrieben.

*S(SiMe<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Se*: GC/MS: 344 (M<sup>+</sup>, 2), 329 (M<sup>+</sup>–Me, 1), 285 (Me<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>SSeCH<sub>2</sub>, 2), 239 (Me<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>Se, 2), 211 (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Se, 1), 191 (Me<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>S, 3), 147 (Me<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>, 6), 131 (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, 9), 116 (Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>, 100), 101 (Me<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, 8), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 66).

*12.16. Fünfringe Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>(E)<sub>2</sub>MR<sub>x</sub> (E = S, Se, Te)*

*a) Schwefelverbindungen Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>(S)<sub>2</sub>MR<sub>2</sub> (M = Si, Ge, Sn, Pb) und Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>(S)<sub>2</sub>MPh (M = B, Sb)*  
0.28 g (1.5 mmol) ClMe<sub>2</sub>Si–SiMe<sub>2</sub>Cl und 1.5 mmol R<sub>2</sub>MCl<sub>2</sub> (M = Si, Ge, Sn, Pb; R = Me, Ph) bzw. PhMCl<sub>2</sub> (M = B, Sb) wurden in etwa 40 ml Hexan (bzw. 25 ml Toluol im Falle der Zinn-, Blei- und Antimonverbindungen) gelöst und 0.83 ml (6 mmol) Triethylamin wurden langsam zugetropft, während getrocknetes H<sub>2</sub>S durch die Lösung geleitet wurde. Nach einer Stunde wurde vom ausgefallenen Ammoniumsalz filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei die Fünfringe Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>(S)<sub>2</sub>MR<sub>2</sub> in 55 – 75 % Ausbeute als ölige Rückstände zurückblieben. Lediglich die Bor- und die Bleiverbindung fielen in Form farbloser Kristalle an. Teilweise enthielten die Produkte noch bis zu 20 % der Sechsringe S(Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S und (R<sub>2</sub>MS)<sub>3</sub> (M = Si, Ge, Sn; NMR spektroskopische Analyse).

PhSbCl<sub>2</sub> wurde durch Komproportionierung von 4.56 g (20 mmol) SbCl<sub>3</sub> und 3.53 g (10 mmol) SbPh<sub>3</sub> durch dreistündiges Erhitzen auf 100 °C als öliges Produkt erhalten. Ein <sup>13</sup>C NMR Spektrum bestätigte die Bildung von PhSbCl<sub>2</sub> neben kleinen Mengen an Ph<sub>2</sub>SbCl:

*PhSbCl<sub>2</sub>*: <sup>13</sup>C NMR (ppm): 151.87 (i), 132.77 (o), 129.43 (m), 131.43 (p); <sup>1</sup>H NMR (ppm): 7.75 (o), 7.47 (m), 7.40 (p).

*Ph<sub>2</sub>SbCl*: <sup>13</sup>C NMR (ppm): 144.47 (i), 134.39 (o), 129.17 (m), 130.06 (p); <sup>1</sup>H NMR (ppm): 7.58 (o), 7.37 (m), 7.40 (p).

Ph<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub> wurde nach [795] durch zweistündige Reaktion einer Suspension von 3.0 g (5.8 mmol) PbPh<sub>4</sub> in 20 ml CHCl<sub>3</sub> mit einem trockenen HCl-Gasstrom dargestellt. Da Ph<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub> aufgrund seiner polymeren Struktur in allen üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, wurde eine Suspension in Toluol eingesetzt. Als Nebenprodukt der Reaktion mit H<sub>2</sub>S entstand neben HNEt<sub>3</sub>Cl etwas schwarzes PbS.

*Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>(S)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>*: GC/MS: 238 (M<sup>+</sup>, 50), 223 (M<sup>+</sup>-Me, 65), 165 (Me<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, 34), 163 (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>S, 30), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 100).

*Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>(S)<sub>2</sub>SiPhMe*: GC/MS: 300 (M<sup>+</sup>, 36), 285 (M<sup>+</sup>-Me, 22), 227 (PhMe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, 9), 209 (9), 195 (PhMe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>S, 5), 165 (Me<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, 12), 135 (PhMe<sub>2</sub>Si, 100), 105 (PhSi, 6), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 20).

*Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>(S)<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>*: GC/MS: 362 (M<sup>+</sup>, 53), 347 (M<sup>+</sup>-Me, 9), 289 (Ph<sub>2</sub>MeSi<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, 5), 284 (15), 271 (12), 269 (7), 227 (PhMe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, 73), 209 (7), 197 (PhSi<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, 38), 135 (PhMe<sub>2</sub>Si, 100), 105 (PhSi, 13), 77 (Ph, 8), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 14).

*Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>(S)<sub>2</sub>GeMe<sub>2</sub>*: GC/MS: 284 (M<sup>+</sup>, 7), 269 (M<sup>+</sup>-Me, 12), 209 (Me<sub>5</sub>GeSiS, 1), 181 (MeGeSiS<sub>2</sub>, 2), 163 (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>S, 10), 119 (Me<sub>3</sub>Ge, 4), 89 (MeGe, 5), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 100).

*Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>(S)<sub>2</sub>SnMe<sub>2</sub>*: GC/MS: 330 (M<sup>+</sup>, 2), 315 (M<sup>+</sup>-Me, 25), 227 (MeSiSnS<sub>2</sub>, 14), 195 (MeSiSnS, 2), 165 (Me<sub>3</sub>Sn, 3), 135 (MeSn, 13), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 100).

*Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>(S)<sub>2</sub>SbPh*: GC/MS: 378 (M<sup>+</sup>, 3), 363 (M<sup>+</sup>-Me, 1), 301 (M<sup>+</sup>-Ph, 1), 290 (PhSiSbS<sub>2</sub>, 2), 258 (PhSiSbS, 1), 228 (MeSiSbS<sub>2</sub>, 4), 198 (PhSb, 9), 165 (Me<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, 10), 135 (PhMe<sub>2</sub>Si, 100), 121 (Sb, 2), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 22).

#### b) Darstellung von Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>(S)<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>

- Cyclohexan-1,1-dithiol:

Nach der Vorschrift in [722] wurden 10.2 g (0.104 mol) Cyclohexanon und 0.86 g (10.0 mmol) Morpholin in 40 ml Methanol gelöst und H<sub>2</sub>S wurde für 3 h durch die Lösung geleitet. Das entstandene Produktgemisch wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis sich zwei Phasen bildeten. Die ölige organische Phase wurde abgetrennt, das Lösungsmittel im Vakuum bei Raumtemperatur entfernt und das Produkt über CaCl<sub>2</sub> getrocknet. <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C

NMR Spektren zeigten, dass es sich um reines Cyclohexan-1,1-dithiol handelte, Ausbeute: 6.3 g (0.043 mol, 41 %).

-  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{S})_2\text{C}(\text{CH}_2)_5$ :

0.22 g (1.5 mmol) Cyclohexan-1,1-dithiol und 0.28 g (1.5 mmol)  $\text{ClMe}_2\text{Si}-\text{SiMe}_2\text{Cl}$  wurden in 25 ml Hexan gelöst und 0.42 ml (3 mmol)  $\text{NEt}_3$  wurden langsam unter Rühren zugegeben. Nach Filtration von ausgefallenem  $\text{HEt}_3\text{NCl}$  und Entfernen des Lösungsmittels blieben 0.29 g (74 %) reines  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{S})_2\text{C}(\text{CH}_2)_5$  als öliges Produkt zurück.

$\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{S})_2\text{C}(\text{CH}_2)_5$ : GC/MS: 262 ( $\text{M}^+$ , 3), 247 ( $\text{M}^+-\text{Me}$ , 2), 181 ( $\text{Me}_4\text{Si}_2\text{S}_2\text{H}$ , 10), 180 ( $\text{Me}_4\text{Si}_2\text{S}_2$ , 11), 165 ( $\text{Me}_3\text{Si}_2\text{S}_2$ , 100), 149 ( $\text{Me}_4\text{Si}_2\text{SH}$ , 17), 133 ( $\text{Me}_3\text{Si}_2\text{S}$ , 10), 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ , 23).

*c) Selenverbindungen  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{Se})_2\text{MR}_2$  ( $M = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$ ) und  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{Se})_2\text{MPh}$  ( $M = \text{B, Sb}$ )*

0.19 g (1.0 mmol)  $\text{ClMe}_2\text{Si}-\text{SiMe}_2\text{Cl}$  und 1.0 mmol  $\text{R}_2\text{MCl}_2$  ( $M = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$ ;  $\text{R} = \text{Me, Ph}$ ) bzw.  $\text{PhMCl}_2$  ( $M = \text{B, Sb}$ ) wurden in etwa 2 ml THF gelöst und zu 2.0 mmol einer frisch präparierten  $\text{Li}_2\text{Se}$  Lösung in THF (12.11.b) gegeben. Nach 30 min wurde das Lösungsmittel entfernt und 10 ml Hexan wurden zugegeben. Nach Filtration vom ausgefallenen  $\text{LiCl}$  wurde das Hexan wieder entfernt, wobei die Selenverbindungen  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{Se})_2\text{MR}_x$  in 50 – 70 % Ausbeute als Öle zurückblieben.

Werden die Reaktionen nicht unter vollständigem Ausschluss von Feuchtigkeit durchgeführt, so enthalten die Produkte auch den sauerstoffhaltigen Sechsring  $\text{O}(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2)_2\text{Se}$  (siehe auch 12.15.b).

$\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{Se})_2\text{SiMe}_2$ : GC/MS: 334 ( $\text{M}^+$ , 6), 319 ( $\text{M}^+-\text{Me}$ , 8), 261 ( $\text{Me}_3\text{Si}_2\text{Se}_2$ , 3), 246 ( $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{Se}_2$ , 1), 211 ( $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{Se}$ , 17), 195 ( $\text{Me}_3\text{Si}_2\text{SeCH}_2$ , 7), 181 ( $\text{Si}_2\text{Me}_3\text{Se}$ , 5), 123 ( $\text{MeSiSe}$ , 7), 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ , 100).

*d) Tellurverbindungen  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{Te})_2\text{MMe}_2$  ( $M = \text{Si, Ge, Sn}$ )*

Analog zur Darstellung der Selenverbindungen in c) wurden 0.19 g (1.0 mmol)  $\text{ClMe}_2\text{Si}-\text{SiMe}_2\text{Cl}$  und 1.0 mmol einer Dichlorverbindung  $\text{Me}_2\text{MCl}_2$  ( $M = \text{Si, Ge, Sn}$ ) in etwa 2 ml THF gelöst und bei 0 °C zu 2 mmol einer frisch präparierten  $\text{Li}_2\text{Te}$  Lösung in THF (12.11.b) gegeben. Aufarbeitung wie oben führte zu den extrem luftempfindlichen Tellurverbindungen  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{Te})_2\text{MMe}_2$  in Form hellgelber Öle. An der Luft zersetzten sich diese binnen Sekunden unter Abscheidung von schwarzem Tellur. Werden während der Synthese Luft- oder Feuchtigkeitsspuren eingeschleppt, so findet sich im Produkt auch der sauerstoffhaltige Sechsring  $\text{O}(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2)_2\text{Te}$  (siehe auch 12.15.c).

Reines  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{Te})_2\text{SiMe}_2$  entsteht auch bei der Reaktion von  $\text{ClMe}_2\text{Si-SiMe}_2\text{Cl}$  mit  $\text{Li}_2\text{Te}$  bei Raumtemperatur (ohne Zugabe von  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ ), siehe 12.15.c).

*e) Fünfringe mit zwei verschiedenen Chalcogenen  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{E})(\text{E}')\text{SiMe}_2$*

Eine Mischung aus 0.19 g (1.0 mmol)  $\text{ClMe}_2\text{Si-SiMe}_2\text{Cl}$  und 1.0 mmol (0.13 g)  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  wurde in 2 ml THF gelöst und wie in 12.15.d) zu einem Gemisch zweier verschiedener Lithiumchalcogenide (aus 1.0 mmol E und 1.0 mmol E' mit 4 ml 1.0 M  $\text{Li}[\text{BEt}_3\text{H}]$  in 5 ml THF) zugegeben. Aufarbeitung wie oben führte zu öligen Produkten, die die Fünfringe mit zwei verschiedenen Chalcogenen in 45 – 50 % Anteil neben  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{E})_2\text{SiMe}_2$  und  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{E}')_2\text{SiMe}_2$  enthielten.

$\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{S})(\text{Se})\text{SiMe}_2$ : GC/MS: 286 ( $\text{M}^+$ , 11), 271 ( $\text{M}^+-\text{Me}$ , 16), 213 ( $\text{Me}_3\text{Si}_2\text{SSe}$ , 10), 211 ( $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{Se}$ , 9), 181 ( $\text{Me}_3\text{Si}_2\text{Se}$ , 2), 163 ( $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{S}$ , 18), 147 ( $\text{Me}_3\text{Si}_2\text{SCH}_2$ , 8), 133 ( $\text{Me}_3\text{Si}_2\text{S}$ , 6), 123 ( $\text{MeSiSe}$ , 4), 73 ( $\text{Me}_3\text{Se}$ , 100).

*12.17.  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{E})_2\text{SiMe-SiMe}(\text{E})_2\text{Si}_2\text{Me}_4$  (E = S, Se, Te)*

Für die Darstellung der Schwefelverbindung wurden 0.37 g (2.0 mmol)  $\text{ClMe}_2\text{Si-SiMe}_2\text{Cl}$  und 0.46 g (2.0 mmol)  $\text{Cl}_2\text{MeSi-SiMeCl}_2$  in 50 ml Hexan gelöst und  $\text{H}_2\text{S}$  durch die Lösung geleitet, während 1.66 ml (12 mmol) Triethylamin langsam zugetropft wurden. Nach einer Stunde wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Zurück blieb ein kristallines Produkt aus 75 %  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{S})_2\text{SiMe-SiMe}(\text{S})_2\text{Si}_2\text{Me}_4$  neben 25 %  $\text{S}(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2)_2\text{S}$ . Durch fraktionierte Kristallisation aus Hexan konnten Einkristalle von  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{S})_2\text{SiMe-SiMe}(\text{S})_2\text{Si}_2\text{Me}_4$  erhalten werden.

Die Selen- und Tellurverbindungen wurden durch Reaktion einer Mischung aus 0.19 g (1.0 mmol)  $\text{ClMe}_2\text{Si-SiMe}_2\text{Cl}$  und 0.11 g (0.5 mmol)  $\text{Cl}_2\text{MeSi-SiMeCl}_2$ , gelöst in 1 ml THF mit einer frisch dargestellten Lösung von 2.0 mmol  $\text{Li}_2\text{Se}$  bzw.  $\text{Li}_2\text{Te}$  in THF (siehe 12.11.b) bei Raumtemperatur (E = Se) bzw.  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  (E = Te) erhalten. Nach 30 min wurde das Lösungsmittel entfernt und 10 ml Hexan zugesetzt. Nach Filtration vom ausgefallenen Lithiumsalz und Abkondensieren des Lösungsmittels blieben  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{Se})_2\text{SiMe-SiMe}(\text{Se})_2\text{Si}_2\text{Me}_4$  als farbloser kristalliner Rückstand bzw.  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{Te})_2\text{SiMe-SiMe}(\text{Te})_2\text{Si}_2\text{Me}_4$ , das noch etwas  $\text{Te}(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2)_2\text{Te}$  und  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{Te})_2\text{SiMe}_2$  enthielt, als hellgelbes Öl zurück.

### 12.18. Sechsringe $Z(\text{SiMe}_2\text{-E})_2\text{MR}_2$ ( $Z = \text{SiMe}_2, \text{CH}_2, \text{O}$ ; $E = \text{S, Se, Te}$ )

#### a) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ und $\text{H}_2\text{C}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$

Das Trisilan  $\text{ClMe}_2\text{Si-SiMe}_2\text{-SiMe}_2\text{Cl}$  wurde neben dem Tetrasilan  $\text{ClMe}_2\text{Si}(\text{SiMe}_2)_2\text{-SiMe}_2\text{Cl}$  und dem Hexasilan  $\text{ClMe}_2\text{Si}(\text{SiMe}_2)_4\text{-SiMe}_2\text{Cl}$  durch Spaltung von *cyclo*-( $\text{SiMe}_2$ )<sub>6</sub> mit  $\text{PCl}_5$  in  $\text{Cl}_2\text{HC-CHCl}_2$  bei 150 °C nach [577] und anschließende fraktionierte Destillation erhalten.

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ : Kp: 100 – 106 °C / 3 kPa, NMR: Tab. 7.3.5.

$\text{ClMe}_2\text{Si}(\text{SiMe}_2)_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ : Kp: 137 – 150 °C / 3 kPa, NMR: Tab. 7.3.5.

Zur Darstellung des Disilylmethans  $\text{ClMe}_2\text{Si-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{Cl}$  wurden 4.0 g (25 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_3$  in 20 ml Hexan gelöst, 6.7 g (50 mmol) wasserfreies Aluminiumchlorid zugesetzt und im Wasserbad bei Raumtemperatur allmählich 3.6 ml (50 mmol) Acetylchlorid zugegeben. Nach Rühren über Nacht wurde die Hexanphase abgetrennt, der Rückstand zwei Mal mit 10 ml Hexan extrahiert und von den vereinigten Hexanlösungen das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der flüssige Rückstand ist reines  $\text{ClMe}_2\text{Si-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{Cl}$ , Kp. 180 °C, Ausbeute: 2.0 g (10 mmol, 40 %).

$\text{CH}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ : GC/MS: 185 ( $\text{M}^+\text{-Me}$ , 100), 165 ( $\text{M}^+\text{-Cl}$ , 15), 149 ( $\text{ClMeSi}(\text{CH}_2)_2\text{SiMe}$ , 10), 93 ( $\text{Me}_2\text{SiCl}$ , 18), 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ , 9), 72 ( $\text{Me}_2\text{SiCH}_2$ , 12), 63 ( $\text{SiCl}$ , 9); NMR: Tab. 7.3.5.

#### b) $Z(\text{SiMe}_2\text{-E})_2\text{MR}_2$ ( $Z = \text{SiMe}_2, \text{CH}_2, \text{O}$ )

In einem typischen Reaktionsansatz wurden 1.0 mmol  $Z(\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$  ( $Z = \text{SiMe}_2, \text{CH}_2, \text{O}$ ) und 1.0 mmol  $\text{R}_2\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Si, Ge, Sn, R} = \text{Me, Ph}$ ), gelöst in etwa 1 ml THF, zu einer nach 12.11.b) dargestellten Lösung von 2.0 mmol  $\text{Li}_2\text{S, Li}_2\text{Se}$  bzw.  $\text{Li}_2\text{Te}$  in THF bei 0 °C ( $E = \text{S, Se}$ ) bzw. -30 °C ( $E = \text{Te}$ ) zugetropft. Nach 30 min wurde das Lösungsmittel entfernt und 10 ml Hexan zugesetzt. Nach Filtration vom ausgefallenen Lithiumsalz und Abkondensieren des Lösungsmittels blieben die Sechsringe  $Z(\text{SiMe}_2\text{-E})_2\text{MR}_2$  als farblose bzw. hellgelbe ( $E = \text{Te}$ ) Öle zurück.

Für die Darstellung von Sechsringen mit zwei verschiedenen Chalcogenen wurde ein Gemisch aus 1.0 mmol  $\text{Li}_2\text{E}$  und 1.0 mmol  $\text{Li}_2\text{E}'$  in THF verwendet, wobei die gemischten Sechsringe zu einem Anteil von 40 – 50 % neben den Sechsringen  $Z(\text{SiMe}_2\text{-E})_2\text{MR}_2$  und  $Z(\text{SiMe}_2\text{-E}')_2\text{MR}_2$  entstanden.

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{SiMe}_2\text{S})_2\text{SiMe}_2$ : GC/MS: 296 ( $\text{M}^+$ , 10), 281 ( $\text{M}^+\text{-Me}$ , 5), 237 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{S}_2\text{CH}_2$ , 5), 221 ( $\text{Me}_7\text{Si}_3\text{S}$ , 2), 191 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{S}$ , 3), 131 ( $\text{Me}_5\text{Si}_2$ , 8), 116 ( $\text{Me}_4\text{Si}_2$ , 100), 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ , 74).

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{SiMe}_2\text{S})_2\text{SiPhMe}$ : GC/MS: 358 ( $\text{M}^+$ , 16), 343 ( $\text{M}^+\text{-Me}$ , 3), 223 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{S}_2$ , 21), 178 ( $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{S}$ , 23), 163 ( $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{S}$ , 14), 135 ( $\text{PhMe}_2\text{Si}$ , 66), 116 ( $\text{Me}_4\text{Si}_2$ , 73), 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ , 100).

*Me<sub>2</sub>Si(SiMe<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>GeMe<sub>2</sub>*: GC/MS: 342 (M<sup>+</sup>, 2), 327 (M<sup>+</sup>-Me, 5), 237 (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>GeS, 2), 221 (Me<sub>7</sub>Si<sub>3</sub>S, 9), 162 (Me<sub>4</sub>SiGe, 18), 131 (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, 10), 116 (Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>, 9), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 100).

*Me<sub>2</sub>Si(SiMe<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>SnMe<sub>2</sub>*: GC/MS: 388 (M<sup>+</sup>, 1), 373 (M<sup>+</sup>-Me, 23), 315 (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>SnS<sub>2</sub>, 1), 285 (Me<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>SnS<sub>2</sub>, 4), 225 (Me<sub>3</sub>SiSnS, 6), 223 (Me<sub>5</sub>SiSn, 5), 221 (Me<sub>7</sub>Si<sub>3</sub>S, 4), 131 (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, 17), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 100).

*Me<sub>2</sub>Si(SiMe<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>*: GC/MS: 392 (M<sup>+</sup>, 5), 377 (M<sup>+</sup>-Me, 2), 333 (Me<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 3), 239 (Me<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>Se, 5), 211 (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Se, 2), 131 (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, 9), 116 (Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>, 100), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 82).

*Me<sub>2</sub>Si(SiMe<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>GeMe<sub>2</sub>*: GC/MS: 436 (M<sup>+</sup>, 2), 421 (M<sup>+</sup>-Me, 4), 269 (Me<sub>7</sub>Si<sub>3</sub>Se, 4), 239 (Me<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>Se, 1), 211 (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Se, 3), 181 (Me<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>Se, 3), 162 (Me<sub>4</sub>SiGe, 10), 131 (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, 14), 116 (Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>, 7), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 100).

*Me<sub>2</sub>Si(SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(S)(Se)SiMe<sub>2</sub>*: GC/MS: 344 (M<sup>+</sup>, 7), 329 (M<sup>+</sup>-Me, 3), 285 (Me<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>SSeCH<sub>2</sub>, 4), 239 (Me<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>Se, 3), 211 (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Se, 2), 131 (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, 10), 116 (Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>, 100), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 77).

*H<sub>2</sub>C(SiMe<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>*: GC/MS: 252 (M<sup>+</sup>, 12), 237 (M<sup>+</sup>-Me, 100), 221 (Me<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>S<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 8), 147 (Me<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>, 63), 131 (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, 10), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 39), 59 (Me<sub>2</sub>SiH, 25).

*H<sub>2</sub>C(SiMe<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>SiPhMe*: GC/MS: 314 (M<sup>+</sup>, 14), 299 (M<sup>+</sup>-Me, 100), 283 (PhMe<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>S<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 25), 209 (PhMe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>, 42), 175 (Me<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>SCH<sub>2</sub>, 10), 147 (Me<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>, 27), 135 (PhMe<sub>2</sub>Si, 20), 131 (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, 10), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 11), 59 (Me<sub>2</sub>SiH, 9).

*H<sub>2</sub>C(SiMe<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>GeMe<sub>2</sub>*: GC/MS: 298 (M<sup>+</sup>, 10), 283 (M<sup>+</sup>-Me, 100), 193 (Me<sub>3</sub>SiGeSCH<sub>2</sub>, 24), 147 (Me<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>, 31), 131 (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, 8), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 39), 59 (Me<sub>2</sub>SiH, 27).

*H<sub>2</sub>C(SiMe<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>SnMe<sub>2</sub>*: GC/MS: 344 (M<sup>+</sup>, 6), 329 (M<sup>+</sup>-Me, 100), 299 (Me<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>SnS<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 7), 239 (Me<sub>3</sub>SiSnSCH<sub>2</sub>, 21), 227 (MeSiSnS<sub>2</sub>, 4), 209 (MeSiSnSCH<sub>2</sub>, 5), 147 (Me<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>, 41), 133 (Me<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>S, 11), 131 (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, 12), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 40), 59 (Me<sub>2</sub>SiH, 25).

*H<sub>2</sub>C(SiMe<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>*: GC/MS: 348 (M<sup>+</sup>, 31), 333 (M<sup>+</sup>-Me, 77), 195 (Me<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>SeCH<sub>2</sub>, 100), 85 (MeSi<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 18), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 95), 59 (Me<sub>2</sub>SiH, 47).

*H<sub>2</sub>C(SiMe<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>GeMe<sub>2</sub>*: GC/MS: 392 (M<sup>+</sup>, 20), 377 (M<sup>+</sup>-Me, 69), 239 (Me<sub>3</sub>SiGeSeCH<sub>2</sub>, 35), 195 (Me<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>SeCH<sub>2</sub>, 59), 85 (MeSi<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 20), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 100), 59 (Me<sub>2</sub>SiH, 54).

*H<sub>2</sub>C(SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(S)(Se)SiMe<sub>2</sub>*: GC/MS: 300 (M<sup>+</sup>, 25), 285 (M<sup>+</sup>-Me, 100), 195 (Me<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>SeCH<sub>2</sub>, 30), 147 (Me<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>, 66), 85 (MeSi<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 11), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 53), 59 (Me<sub>2</sub>SiH, 28).

*O(SiMe<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>*: GC/MS: 254 (M<sup>+</sup>, 12), 239 (M<sup>+</sup>-Me, 100), 223 (Me<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>OS<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 17), 149 (Me<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>OS, 33), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 23).

*O(SiMe<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>*: GC/MS: 350 (M<sup>+</sup>, 42), 335 (M<sup>+</sup>-Me, 89), 319 (Me<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>OSe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 12), 197 (Me<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>OSe, 78), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 100), 59 (Me<sub>2</sub>SiH, 19).

*O(SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(S)(Se)SiMe<sub>2</sub>*: GC/MS: 302 (M<sup>+</sup>, 25), 287 (M<sup>+</sup>-Me, 100), 271 (Me<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>OSSeCH<sub>2</sub>, 15), 197 (Me<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>OSe, 26), 149 (Me<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>OS, 51), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 52), 59 (Me<sub>2</sub>SiH, 8).

### 12.19. Fünfringe $Z_2(\text{SiMe}_2)_2\text{E}$ und Achtringe $[\text{ZSiMe}_2\text{ESiMe}_2]_2$ ( $Z = \text{SiMe}_2, \text{CH}_2$ )

#### a) Fünfringe $Z_2(\text{SiMe}_2)_2\text{E}$ ( $Z = \text{SiMe}_2, \text{CH}_2$ )

0.30 g (1.0 mmol)  $\text{ClMe}_2\text{Si}(\text{SiMe}_2)_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$  (Darstellung: siehe 12.18.a) bzw. 0.22 g (1.0 mmol)  $\text{ClMe}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$  wurden zu einer frisch präparierten THF Lösung von 1.0 mmol  $\text{Li}_2\text{E}$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$  oder  $\text{Te}$ , siehe 12.11.b) gegeben (im Falle der Tellurverbindungen bei  $-30^\circ\text{C}$ ). Nach 30 min wurde das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert und der Rückstand in 10 ml Hexan gelöst. Nach Filtration vom ausgefallenen Lithiumsalz und Abkondensieren des Lösungsmittels blieben die Fünfringe  $Z_2(\text{SiMe}_2)_2\text{E}$  als farblose bzw. hellgelbe ( $\text{E} = \text{Te}$ ) Öle zurück.

*cyclo-(SiMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>S*: GC/MS: 264 ( $\text{M}^+$ , 34), 249 ( $\text{M}^+ - \text{Me}$ , 21), 205 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{SCH}_2$ , 18), 191 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{S}$ , 27), 189 ( $\text{Me}_7\text{Si}_3$ , 6), 159 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3$ , 5), 131 ( $\text{Me}_5\text{Si}_2$ , 30), 116 ( $\text{Me}_4\text{Si}_2$ , 26), 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ , 100), 59 ( $\text{Me}_2\text{SiH}$ , 16).

*cyclo-(SiMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Se*: GC/MS: 312 ( $\text{M}^+$ , 14), 297 ( $\text{M}^+ - \text{Me}$ , 14), 253 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{SeCH}_2$ , 11), 239 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{Se}$ , 10), 189 ( $\text{Me}_7\text{Si}_3$ , 6), 159 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3$ , 5), 131 ( $\text{Me}_5\text{Si}_2$ , 30), 116 ( $\text{Me}_4\text{Si}_2$ , 25), 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ , 100), 59 ( $\text{Me}_2\text{SiH}$ , 15).

*cyclo-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S*: GC/MS: 176 ( $\text{M}^+$ , 17), 161 ( $\text{M}^+ - \text{Me}$ , 100), 133 ( $\text{Me}_3\text{SiS}(\text{CH}_2)_2$ , 29), 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ , 62), 59 ( $\text{Me}_2\text{SiH}$ , 18).

*cyclo-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Se*: GC/MS: 224 ( $\text{M}^+$ , 20), 209 ( $\text{M}^+ - \text{Me}$ , 67), 181 ( $\text{Me}_3\text{SiSe}(\text{CH}_2)_2$ , 25), 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ , 100), 59 ( $\text{Me}_2\text{SiH}$ , 30).

#### b) Achtringe $[\text{ZSiMe}_2\text{ESiMe}_2]_2$ ( $Z = \text{SiMe}_2, \text{CH}_2$ )

Analog zu a) wurden 0.25 g (1.0 mmol)  $\text{ClMe}_2\text{Si}-\text{SiMe}_2-\text{SiMe}_2\text{Cl}$  (siehe 12.18.a) bzw. 0.20 g (1.0 mmol)  $\text{ClMe}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{Cl}$  (siehe 12.18.a) zu einer frisch präparierten THF Lösung von 1.0 mmol  $\text{Li}_2\text{E}$  ( $\text{E} = \text{S}$  oder  $\text{Se}$ , siehe 12.11.b) gegeben. Nach 30 min wurde das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert und der Rückstand in 10 ml Hexan gelöst. Nach Filtration vom ausgefallenen Lithiumsalz und Abkondensieren des Lösungsmittels blieben farblose zähe ölige Rückstände zurück, die laut GPC-Analyse neben den Achtringen  $[\text{ZSiMe}_2\text{ESiMe}_2]_2$  auch acyclische Oligomere  $[\text{ZSiMe}_2\text{ESiMe}_2]_x$  unterschiedlicher Kettenlängen enthielten. Für  $Z = \text{CH}_2$  und  $\text{E} = \text{S}$  konnte der Achtring auch durch sein Massenspektrum nachgewiesen werden:

*cyclo-[CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>SSiMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub>*: 324 ( $\text{M}^+$ , 11), 309 ( $\text{M}^+ - \text{Me}$ , 53), 277 ( $\text{Me}_7\text{Si}_4\text{S}(\text{CH}_2)_2$ , 6), 219 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2$ , 22), 162 ( $\text{Me}_4\text{Si}_2\text{SCH}_2$ , 12), 147 ( $\text{Me}_3\text{Si}_2\text{SCH}_2$ , 100), 131 ( $\text{Me}_5\text{Si}_2$ , 9), 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ , 37), 59 ( $\text{Me}_2\text{SiH}$ , 17).



### 12.20. Norbornane ( $(MeRSi-SiMe)_2E_3$ ( $E = S, Se, Te; R = Me, Ph$ ))

#### a) Methylverbindungen ( $(Me_2Si-SiMe)_2E_3$ )

0.52 g (2.5 mmol)  $Cl_2MeSi-SiClMe_2$  wurden in 20 ml *n*-Hexan gelöst und  $H_2S$  durch die Lösung geleitet, während 1.04 ml (7.5 mmol)  $NEt_3$  langsam zugetropft wurden. Nach Filtration vom ausgefallenen  $HNEt_3Cl$  wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zurück blieb ein farbloses Öl von reinem  $(Me_2Si-SiMe)_2S_3$ , Ausbeute: 0.62 g (2.1 mmol, 84 %), welches sich im Vakuum bei 80 °C / 0.004 kPa destillieren ließ.

$(Me_2Si-SiMe)_2S_3$ : GC/MS (m/e, rel. Int.): 298 ( $M^+$ , 47), 283 ( $M^+-Me$ , 40), 239 ( $Me_3Si_3S_3CH_2$ , 24), 223 ( $Me_5Si_3S_2$ , 22), 165 ( $Me_3Si_2S_2$ , 27), 73 ( $Me_3Si$ , 100).

Die analoge Selenverbindung entstand bei der Reaktion von 0.42 g (2.0 mmol)  $Cl_2MeSi-SiClMe_2$  mit einer Lösung von 3.0 mmol  $Li_2Se$  in THF (siehe 12.11.b). Nach 30 min wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 10 ml Hexan gelöst. Nach Filtration vom ausgefallenen  $LiCl$  wurde das Lösungsmittel entfernt, wobei reines  $(Me_2Si-SiMe)_2Se_3$  als öliger Rückstand zurückblieb, Ausbeute: 0.53 g (1.2 mmol, 60 %).

$(Me_2Si-SiMe)_2Se_3$ : GC/MS: 440 ( $Me_6Si_4^{78}Se^{80}Se_2$  ( $M^+$ ), 18), 425 ( $M^+-Me$ , 14), 381 ( $Me_3Si_3^{78}Se^{80}Se_2CH_2$ , 4), 365 ( $Me_3Si_3^{78}Se^{80}Se_2$ , 1), 319 ( $Me_5^{80}Se_2Si_3$ , 10), 303 ( $Me_3Se_2Si_3CH_2$ , 3), 289 ( $Me_3Se_2Si_3$ , 2), 261 ( $Me_3Se_2Si_2$ , 9), 231 ( $MeSe_2Si_2$ , 2), 211 ( $Me_5SeSi_2$ , 8), 195 ( $Me_3SeSi_2CH_2$ , 9), 281 ( $Me_3SeSi_2$ , 8), 123 ( $MeSeSi$ , 7), 73 ( $Me_3Si$ , 100).

#### b) Darstellung von 1-Phenyl-1,2-dimethyltrichlordisilan ( $ClPhMeSi-SiMeCl_2$ )

Eine Lösung von 0.10 mol Phenylmagnesiumbromid in 100 ml Diethylether (dargestellt aus 16 g (0.10 mol)  $PhBr$  und 2.5 g (0.11 mol)  $Mg$ ) wurde langsam unter Rühren zu einer Lösung von 27.4 g (0.12 mol)  $Cl_2MeSi-SiMeCl_2$  in 50 ml Diethylether getropft. Nach einer Stunde wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und durch 100 ml Hexan ersetzt. Die Mischung wurde von den ausgefallenen Magnesiumsalzen filtriert und im Vakuum destilliert. Dabei wurden 16.55 g (0.061 mol) einer Fraktion bei 110 °C / 0.13 kPa isoliert, bei der es sich um  $PhMeClSi-SiCl_2Me$  handelte.

$PhMeClSi^A-Si^BCl_2Me$ : NMR (Hz, ppm),  $\delta_{Si}$  A: 3.80, B: 23.53 ( $^1J_{SiSi}$ : 127.8);  $\delta_C$   $Si^AMe$ : -0.61 ( $^1J_{SiC}$ : 53.7),  $Si^BMe$ : 5.81 ppm ( $^1J_{SiC}$ : 54.4),  $Si^BPh$ : 131.49 (i), 133.68 (o), 128.44 ppm (m), 131.07 (p);  $\delta_H$   $Si^AMe$ : 0.86,  $Si^BMe$ : 0.89,  $Si^BPh$ : 7.65 ppm (o), 7.41 (m+p);

GC/MS: 268/270 ( $M^+$ , 4), 253/255 ( $M^+-Me$ , 1), 233 ( $M^+-Cl$ , 1), 175 ( $PhSiCl_2$ , 1), 155 ( $PhMeSiCl$ , 100), 135 ( $PhMe_2Si$ , 2), 120 ( $PhMeSi$ , 3), 105 ( $PhSi$ , 5), 77 ( $Ph$ , 3).

Aufgrund der Tatsache, dass mit Phenylmagnesiumbromid gearbeitet wurde, enthielt das Produkt jeweils etwa 10 % der beiden Dichlormonobromverbindungen 1-Phenyl-1,2-

dimethyl-1-bromdichlordisilan  $\text{PhMeBrSi}^{\text{A}}\text{-Si}^{\text{B}}\text{Cl}_2\text{Me}$  ( $\delta_{\text{Si}^{\text{A}}}$ : -1.5 ppm,  $\delta_{\text{Si}^{\text{B}}}$ : 22.3 ppm) und 1-Phenyl-1,2-dimethyl-2-bromdichlordisilan  $\text{PhMeClSi}^{\text{A}}\text{-Si}^{\text{B}}\text{ClBrMe}$  ( $\delta_{\text{Si}^{\text{A}}}$ : 3.68/3.64 ppm,  $\delta_{\text{Si}^{\text{B}}}$ : 18.25/18.05 ppm, zwei Diastereomere in gleichen Mengen).

Der Destillationsrückstand (1.5 g) bestand aus  $\text{PhMeXSi-SiXMePh}$  (X = Cl, Br):  $\text{PhMeClSi-SiClMePh}$  (40 %,  $\delta_{\text{Si}}$ : 6.47/6.25 ppm, zwei Diastereomere in gleichen Mengen),  $\text{PhMeClSi}^{\text{A}}\text{-Si}^{\text{B}}\text{BrMePh}$  (40 %,  $\delta_{\text{Si}^{\text{A}}}$ : 5.86/5.59 ppm,  $\delta_{\text{Si}^{\text{B}}}$ : 1.48/1.17 ppm, zwei Diastereomere in gleichen Mengen) und  $\text{PhMeBrSi-SiBrMePh}$  (20 %,  $\delta_{\text{Si}}$ : 0.83/0.43 ppm, zwei Diastereomere in gleichen Mengen).

*PhMeClSi-SiClMePh*: GC/MS: 310 ( $\text{M}^+$ , 2), 275 ( $\text{M}^+\text{-Cl}$ , 1), 217 ( $\text{Ph}_2\text{SiCl}$ , 1), 197 ( $\text{Ph}_2\text{MeSi}$ , 100), 155 ( $\text{PhMeSiCl}$ , 43), 120 ( $\text{PhMeSi}$ , 25), 105 ( $\text{PhSi}$ , 22) [zwei GC Peaks mit identischem MS aufgrund der zwei Diastereomeren].

c)  $(\text{MePhSi-SiMe})_2\text{E}_3$  (E = S, Se, Te)

Zur Darstellung der Schwefelverbindung wurden 0.54 g (2.0 mmol)  $\text{PhMeClSi-SiCl}_2\text{Me}$  in 40 ml Hexan gelöst und getrocknetes  $\text{H}_2\text{S}$  durch die Lösung geleitet, während 0.83 ml (6.0 mmol)  $\text{NEt}_3$  langsam mit einer Spritze zugetropft wurden. Nach 1 h wurde vom ausgefallenen  $\text{HNEt}_3\text{Cl}$  filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Dabei blieb  $(\text{MePhSi-SiMe})_2\text{S}_3$  als kristalliner Rückstand (Gemisch der drei Stereoisomere) zurück. Laut einem  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektrum bestand das Produkt zu 53 % aus dem Isomer mit beiden Phenylsubstituenten in äquatorialen Positionen (eqeq) neben 39 % des Isomers mit einer Phenylgruppe in axialer Position (axeq) und 8 % des Isomers mit beiden Phenylgruppen in axialen Positionen (axax). Durch fraktionierte Kristallisation aus einer Hexan /  $\text{CDCl}_3$  Lösung konnten Einkristalle des als Hauptprodukt auftretenden Isomers (eqeq) gewonnen werden.

Zur Darstellung der Selen- bzw. Tellurverbindung wurden 0.54 g (2.0 mmol)  $\text{PhMeClSi-SiCl}_2\text{Me}$  zu einer Lösung von 3.0 mmol  $\text{Li}_2\text{E}$  (E = Se or Te, siehe 12.11.b) addiert. Im Falle der Tellurverbindung wurde bei  $-30^\circ\text{C}$  gearbeitet, um Si-Si Bindungsspaltung zu vermeiden. Nach 20 min wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 10 ml Toluol gelöst. Nach Filtration wurde das Toluol im Vakuum abkondensiert, wobei die Norbornane  $(\text{MePhSi-SiMe})_2\text{E}_3$  (E = Se, Te) als mikrokristalline Produkte zurückblieben.  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektren der Produkte zeigten eine Zusammensetzung bezüglich der drei Stereoisomere von 50 % eqeq, 40 % axeq und 10 % axax für E = Se bzw. 44.5 % eqeq, 44 % axeq und 11.5 % axax für E = Te.

### 12.21. Bicyclo[3.3.1]nonane und Bicyclo[3.2.2]nonane $(Me_5Si_3)_2E_3$ ( $E = S, Se$ )

#### a) 1,2,3-Trichlorpentamethyltrisilan

8.0 g (30 mmol) 2-Phenylheptamethyltrisilan (dargestellt aus  $PhMeSiCl_2$ ,  $Me_3SiCl$  und Lithiumpulver analog zur Vorschrift in 12.14.c), Kp: 55 °C / 0.001 kPa, Ausbeute: 47 % bezogen auf  $PhMeSiCl_2$  und Li) wurden in 30 ml Hexan gelöst und 16 g (120 mmol) wasserfreies Aluminiumchlorid zugegeben. Unter Rühren im Eisbad wurden anschließend 8.5 ml (120 mmol) Acetylchlorid im Laufe von 2 h Stunden zu getropft und die Reaktionsmischung über Nacht weiter gerührt, wobei sie sich allmählich auf Raumtemperatur erwärmte. Danach wurde die Hexanphase abgetrennt, der Rückstand noch 2× mit Hexan extrahiert und das Rohprodukt im Vakuum destilliert. Ausbeute: 4.8 g (18 mmol, 60 %) reines  $ClMe_2Si-SiMeCl-SiMe_2Cl$ , Kp: 75 °C / 0.7 kPa.

$(Me_3Si^A)_2Si^BPhMe$ : NMR (Hz, ppm)  $\delta_{Si}$  A: -15.48 ( $^1J_{SiC}$ : 44.2), B: -45.91 ( $^1J_{SiC (Me)}$ : 38.4,  $^1J_{SiC (Ph)}$ : 51.0,  $^1J_{SiSi}$ : 72.2);  $\delta_C$   $Si^A Me_3$ : -0.84,  $Si^B Me$ : -8.82,  $Si^B Ph$ : 137.34 (i), 134.48 (o), 127.87 (m), 127.91 (p);  $\delta_H$   $Si^A Me_3$ : 0.145,  $Si^B Me$ : 0.412,  $Si^B Ph$ : 7.40 (o), 7.22 (m+p); GC/MS (m/e, rel. Int.): 266 ( $M^+$ , 24), 251 ( $M^+$ , 10), 193 ( $PhMe_4Si_2$ , 100), 178 ( $PhMe_3Si_2$ , 17), 177 (17), 163 ( $PhMe_2Si_2$ , 19), 135 ( $PhMe_2Si$ , 87), 116 ( $Me_4Si_2$ , 35), 105 ( $PhSi$ , 12), 73 ( $Me_3Si$ , 46).

$(ClMe_2Si^A)_2Si^BMeCl$ : GC/MS: 264/266 ( $M^+$ , 1), 249/251 ( $M^+ - Me$ , 1), 229 ( $M^+ - Cl$ , 5), 171 ( $Me_3Si_2Cl_2$ , 3), 151 ( $Me_4Si_2Cl$ , 18), 136 ( $Me_3Si_2Cl$ , 49), 93 ( $Me_2SiCl$ , 36), 73 ( $Me_3Si$ , 100); NMR: Tab. 7.3.5.

#### b) Decamethyl-3.7.9-trithiahexasilabicyclo[3.3.1]nonan und Decamethyl-3.6.8-trithiahexasilabicyclo[3.2.2]nonan, $(Me_5Si_3)_2S_3$

Durch eine Lösung von 0.27 g (1.0 mmol)  $(ClMe_2Si)_2SiMeCl$  in 30 ml Hexan wurde bei Raumtemperatur ein getrockneter  $H_2S$  Strom geleitet, während 0.48 ml (3.5 mmol)  $NEt_3$  langsam zugetropft wurden. Nach einer Stunde wurde vom ausgefallenen  $HNEt_3Cl$  abfiltriert und das Hexan im Vakuum entfernt. Zurück blieben farblose Kristalle, die aus einem Gemisch der beiden Isomere mit Bicyclo[3.3.1]- und Bicyclo[3.2.2]nonan-Gerüst im Verhältnis 65 : 35 (laut  $^{29}Si$  NMR) bestanden.

$(Me_5Si_3)_2S_3$ : GC/MS: 414 ( $M^+$ , 28), 399 ( $M^+ - Me$ , 11), 355 ( $Me_7Si_5S_3CH_2$ , 6), 341 ( $Me_7Si_5S_3$ , 9), 309 ( $Me_7Si_5S_2$ , 8), 281 ( $Me_7Si_4S_2$ , 5), 249 ( $Me_7Si_4S$ , 38), 234 ( $Me_6Si_4S$ , 50), 191 ( $Me_5Si_3S$ , 21), 131 ( $Me_5Si_2$ , 32), 116 ( $Me_4Si_2$ , 22), 73 ( $Me_3Si$ , 100) [zwei GC Peaks mit identischem MS für die beiden isomeren Verbindungen].

c) *Decamethyl-3.7.9-triselenahexasilabicyclo[3.3.1]nonan*,  $(Me_5Si_3)_2Se_3$

0.27 g (1.0 mmol)  $(ClMe_2Si)_2SiMeCl$  in 1 ml THF wurden zu einer nach 12.11.b) frisch präparierten Lösung von 1.5 mmol  $Li_2Se$  bei 0 °C zugetropft. Nach 30 min wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 10 ml Hexan gelöst. Beim Einengen kristallisierte  $(Me_5Si_3)_2Se_3$  in Form farbloser Plättchen aus.

12.22. *Bicyclo[2.2.2]octane*  $Z(SiMe_2-E)_3MR$  ( $Z = SiMe, CH; M = Si, Ge, Sn$ )

a) *Darstellung von*  $MeSi(SiMe_2Cl)_3$

-  $MeSi(SiMe_3)_3$  und  $(Me_3Si)_2SiMe-SiMe(SiMe_3)_2$ :

Zu einer Suspension von 3.6 g (0.5 mol) Lithiumpulver in 200 ml THF wurden 68 g (0.63 mol)  $Me_3SiCl$  zugegeben und dann langsam 10.3 g (69 mmol)  $MeSiCl_3$ , gelöst in 50 ml THF, zugetropft, wobei sich die Mischung bis zum Sieden erhitzte. Nach vollständiger Zugabe wurde über Nacht gerührt, vom ausgefallenen Lithiumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel sowie verbliebenes  $Me_3SiCl$  im Vakuum abkondensiert. Nach Zugabe von 100 ml Hexan wurde nochmals filtriert (restliches  $LiCl$ ) und das Hexan im Vakuum wieder entfernt.

Eine Vakuumdestillation des Rückstandes lieferte 6.5 g (25 mmol, 36 %)  $MeSi(SiMe_3)_3$ , Kp: 105 °C / 0.9 kPa (erstarrt bei Raumtemperatur) sowie 2.2 g (5.8 mmol, 17 %)  $(Me_3Si)_2SiMe-SiMe(SiMe_3)_2$ , Kp: 150 °C / 0.2 kPa.

$MeSi(SiMe_3)_3$ : GC/MS: 262 ( $M^+$ , 19), 247 ( $M^+-Me$ , 7), 189 ( $Me_7Si_3$ , 13), 187 ( $Me_5Si_4$ , 9), 174 ( $Me_6Si_3$ , 19), 159 ( $Me_5Si_3$ , 10), 131 ( $Me_5Si_2$ , 15), 73 ( $Me_3Si$ , 100); NMR: Tab. 7.3.6.

$(Me_3Si)_2SiMe-SiMe(SiMe_3)_2$ : GC/MS: 378 ( $M^+$ , 35), 363 ( $M^+-Me$ , 8), 305 ( $Me_{11}Si_5$ , 53), 290 ( $Me_{10}Si_5$ , 13), 231 (33), 215 ( $Me_5Si_5$ , 10), 189 ( $Me_7Si_3$ , 13), 174 ( $Me_6Si_3$ , 19), 157 (20), 131 ( $Me_5Si_2$ , 15), 129 ( $Me_3Si_3$ , 11), 73 ( $Me_3Si$ , 100); NMR: Tab. 7.3.5.

-  $MeSi(SiMe_2Cl)_3$ :

5.7 g (22 mmol)  $MeSi(SiMe_3)_3$  wurden in 15 ml Hexan gelöst und 14.5 g (109 mmol) wasserfreies  $AlCl_3$  zugegeben. Im Eisbad wurden unter Rühren langsam 6.2 ml (89 mmol) Acetylchlorid zugetropft. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurde die Hexanphase abgetrennt, der Rückstand 2× mit Hexan extrahiert und von den vereinigten Hexanlösungen das Lösungsmittel entfernt, wobei laut NMR reines  $MeSi(SiClMe_2)_3$  zurückblieb (5.9 g, 18 mmol, 82 %), welches sich im Vakuum bei 110 °C / 0.6 kPa destillieren lässt. Bei Raumtemperatur erstarrt es zu einem farblosen Kristallbrei.

$MeSi(SiMe_2Cl)_3$ : GC/MS: 322/324 ( $M^+$ , 0.5), 307/309 ( $M^+-Me$ , 2), 287 ( $M^+-Cl$ , 6), 229 ( $Me_5Si_3Cl_2$ , 78), 209 ( $Me_6Si_3Cl$ , 12), 194 ( $Me_5Si_3Cl$ , 39), 151 ( $Me_4Si_2Cl$ , 26), 131 ( $Me_5Si_2$ , 58), 116 ( $Me_4Si_2$ , 26), 93 ( $Me_2SiCl$ , 26), 73 ( $Me_3Si$ , 100); NMR: Tab. 7.3.6.

b) Darstellung von  $HC(SiMe_2Cl)_3$

-  $HC(SiMe_3)_3$  und  $C(SiMe_3)_4$ :

Zu einer Suspension von 3.6 g (0.5 mol) Lithiumpulver in 200 ml THF wurden 68 g (0.63 mol)  $Me_3SiCl$  zugegeben und dann langsam 10.3 g (86 mmol)  $HCCl_3$ , gelöst in 50 ml THF, zugetropft, wobei sich die Mischung bis zum Sieden erhitzte. Nach vollständiger Zugabe wurde über Nacht gerührt, vom ausgefallenen Lithiumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel sowie verbliebenes  $Me_3SiCl$  im Vakuum abkondensiert. Nach Zugabe von 100 ml Hexan wurde nochmals filtriert (restliches  $LiCl$ ) und das Hexan im Vakuum wieder entfernt.

Eine Vakuumdestillation des Rohprodukts lieferte 3.8 g (16 mmol, 19 %)  $HC(SiMe_3)_3$ , Kp: 107 °C / 1.5 kPa sowie etwa 2.5 g eines halbfesten Rückstandes, bei dem es sich laut NMR und GC/MS um  $C(SiMe_3)_4$  neben etwas weiterem  $HC(SiMe_3)_3$  handelte.

$HC(SiMe_3)_3$ : GC/MS: 217 ( $M^+-Me$ , 100), 129 ( $Me_4Si_2CH$ , 22), 73 ( $Me_3Si$ , 28); NMR: Tab. 7.3.5.

$C(SiMe_3)_4$ : GC/MS: 289 ( $M^+-Me$ , 100), 201 ( $Me_7Si_3C$ , 30), 73 ( $Me_3Si$ , 48); NMR (Hz, ppm)  $\delta_{Si}$ : -1.52;  $\delta_C$ : 5.58 ( $^1J_{SiC}$ : 51.0),  $\delta_H$ : 0.298.

-  $HC(SiMe_2Cl)_3$ :

7.7 g (33 mmol)  $HC(SiMe_3)_3$  wurden in 10 ml Hexan gelöst und 14.0 g (105 mmol) wasserfreies  $AlCl_3$  zugegeben. Im Eisbad wurden unter Rühren langsam 7.5 ml (105 mmol) Acetylchlorid zugetropft. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurde die Hexanphase abgetrennt, der Rückstand 2× mit Hexan extrahiert und von den vereinigten Hexanlösungen das Lösungsmittel entfernt, wobei laut NMR reines  $HC(SiClMe_2)_3$  zurückblieb (7.9 g, 27 mmol, 81 %), welches sich im Vakuum bei 95 °C / 0.6 kPa destillieren lässt.

$HC(SiMe_2Cl)_3$ : GC/MS: 277/279 ( $M^+-Me$ , 100), 257 ( $M^+-Cl$ , 8), 169 ( $Me_2Si_2Cl_2CH$ , 26), 149 ( $Me_3Si_2ClCH$ , 34), 93 ( $Me_2SiCl$ , 21); NMR: Tab. 7.3.5.

Bei unvollständiger Chlorierung enthält das Produkt noch das zweifach chloresubstituierte Trisilylmethan  $HC(SiMe_2Cl)_2(SiMe_3)$ .

$HC(Si^A Me_2Cl)_2(Si^B Me_3)$ : NMR (Hz, ppm)  $\delta_{Si}$  A: 27.49, B: -0.45;  $\delta_C$   $Si^A Me_2$ : 6.35/6.41 (diastereotope Methylgruppen,  $^1J_{SiC}$ : 58.8),  $Si^B Me_3$ : 2.74 ( $^1J_{SiC}$ : 52.5), HC: 11.98;  $\delta_H$   $Si^A Me_2$ : 0.578,  $Si^B Me_3$ : 0.241, HC: 0.503.

c) *Bicyclo[2.2.2]octane MeSi(SiMe<sub>2</sub>E)<sub>3</sub>MR* (E = S, Se, Te; M = Si, Ge, Sn, R = Me, Ph)

In einem typischen Ansatz wurden 0.33 g (1.0 mmol)  $MeSi(SiMe_2Cl)_3$  und 1.0 mmol der entsprechenden Organotrinchlorverbindung  $RMCl_3$  (M = Si, Ge, Sn; R = Me, Ph) in 1 ml THF gelöst und diese Lösung zu 3.0 mmol einer nach 12.11.b) frisch präparierten  $Li_2E$  (E = S, Se,

Te) Lösung in THF bei 0 °C (bzw. –30 °C im Falle der Tellurverbindungen) zugegeben. Nach 20 min Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan gelöst. Nach Filtration von ausgefallenem Lithiumchlorid wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei die Bicyclo[2.2.2]octane als farblose kristalline Produkte in 50 – 70 % Ausbeute anfielen (mit Ausnahme von  $\text{MeSi}(\text{SiMe}_2\text{S})_3\text{SiMe}$ , welches ein farbloses Öl darstellte). Einkristalle wurden durch langsame Kristallisation aus Hexan erhalten.

Im Falle der Tellurverbindungen wurden gelbe, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche Öle erhalten, die neben den Bicyclo[2.2.2]octanen noch bis zu 50 % nicht identifizierte Nebenprodukte enthielten.

*MeSi(SiMe<sub>2</sub>S)<sub>3</sub>SiMe*: GC/MS (m/e, rel. Int.): 356 ( $\text{M}^+$ , 31), 341 ( $\text{M}^+ - \text{Me}$ , 20), 297 ( $\text{Me}_5\text{Si}_4\text{S}_3\text{CH}_2$ , 12), 283 ( $\text{Me}_5\text{Si}_4\text{S}_3$ , 11), 251 ( $\text{Me}_5\text{Si}_4\text{S}_2$ , 3), 223 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{S}_2$ , 5), 191 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{S}$ , 14), 176 ( $\text{Me}_4\text{Si}_3\text{S}$ , 14), 131 ( $\text{Me}_5\text{Si}_2$ , 17), 116 ( $\text{Me}_4\text{Si}_2$ , 16), 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ , 100).

*MeSi(SiMe<sub>2</sub>S)<sub>3</sub>SiPh*: GC/MS: 402 ( $\text{M}^+$ , 5), 387 ( $\text{M}^+ - \text{Me}$ , 20), 313 ( $\text{Me}_7\text{Si}_4\text{S}_3$ , 10), 281 ( $\text{Me}_7\text{Si}_4\text{S}_2$ , 45), 223 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{S}_2$ , 13), 191 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{S}$ , 23), 163 ( $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{S}$ , 11), 131 ( $\text{Me}_5\text{Si}_2$ , 30), 116 ( $\text{Me}_4\text{Si}_2$ , 14), 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ , 100); F: 182 °C.

*MeSi(SiMe<sub>2</sub>S)<sub>3</sub>GePh*: GC/MS: 464 ( $\text{M}^+$ , 11), 449 ( $\text{M}^+ - \text{Me}$ , 1), 387 (M-Ph, 2), 329 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{GeS}_3$ , 9), 313 ( $\text{Me}_7\text{Si}_4\text{S}_3$ , 15), 281 ( $\text{Me}_7\text{Si}_4\text{S}_2$ , 15), 223 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{S}_2$ , 41), 209 (22), 178 ( $\text{PhMe}_3\text{Si}_2$ , 14), 163 ( $\text{PhMe}_2\text{Si}_2$ , 32), 135 ( $\text{PhMe}_2\text{Si}$ , 100), 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ , 78).

*MeSi(SiMe<sub>2</sub>S)<sub>3</sub>SnMe*: GC/MS: 433 ( $\text{M}^+ - \text{Me}$ , 24), 375 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{SnS}_3$ , 2), 343 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{SnS}_2$ , 10), 313 ( $\text{Me}_7\text{Si}_4\text{S}_3$ , 18), 281 ( $\text{Me}_7\text{Si}_4\text{S}_2$ , 11), 223 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{S}_2$ , 4), 191 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{S}$ , 37), 163 ( $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{S}$ , 6), 131 ( $\text{Me}_5\text{Si}_2$ , 29), 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ , 100).

*MeSi(SiMe<sub>2</sub>S)<sub>3</sub>SnPh*: GC/MS: 510 ( $\text{M}^+$ , 3), 495 ( $\text{M}^+ - \text{Me}$ , 0.5), 433 ( $\text{M}^+ - \text{Ph}$ , 40), 375 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{SnS}_3$ , 35), 343 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{SnS}_2$ , 11), 313 ( $\text{Me}_7\text{Si}_4\text{S}_3$ , 19), 281 ( $\text{Me}_7\text{Si}_4\text{S}_2$ , 19), 223 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{S}_2$ , 23), 191 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{S}$ , 44), 153 (22), 135 ( $\text{PhMe}_2\text{Si}$ , 75), 131 ( $\text{Me}_5\text{Si}_2$ , 27), 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ , 100).

*MeSi(SiMe<sub>2</sub>Se)<sub>3</sub>SiMe*: GC/MS: 498 ( $\text{Me}_8\text{Si}_5^{78}\text{Se}^{80}\text{Se}_2$  ( $\text{M}^+$ ), 6), 483 ( $\text{M}^+ - \text{Me}$ , 4), 439 ( $\text{Me}_5\text{Si}_4^{78}\text{Se}^{80}\text{Se}_2\text{CH}_2$ , 2), 425 ( $\text{Me}_5\text{Si}_4^{78}\text{Se}^{80}\text{Se}_2$ , 1), 377 ( $\text{Me}_7\text{Si}_4^{80}\text{Se}_2$ , 1), 347 ( $\text{Me}_5\text{Si}_4^{80}\text{Se}_2$ , 3), 319 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3^{80}\text{Se}_2$ , 2), 239 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{Se}$ , 11), 224 ( $\text{Me}_4\text{Si}_3\text{Se}$ , 7), 195 ( $\text{Me}_3\text{Si}_2\text{SeCH}_2$ , 4), 131 ( $\text{Me}_5\text{Si}_2$ , 19), 116 ( $\text{Me}_4\text{Si}_2$ , 14), 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ , 100); F: 202 °C.

*MeSi(SiMe<sub>2</sub>Se)<sub>3</sub>SiPh*: GC/MS: 560 ( $\text{PhMe}_7\text{Si}_5^{78}\text{Se}^{80}\text{Se}_2$  ( $\text{M}^+$ ), 18), 545 ( $\text{M}^+ - \text{Me}$ , 4), 501 ( $\text{PhMe}_4\text{Si}_4^{78}\text{Se}^{80}\text{Se}_2\text{CH}_2$ , 2), 487 ( $\text{PhMe}_4\text{Si}_4^{78}\text{Se}^{80}\text{Se}_2$ , 4), 423 (2), 365 (4), 319 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3^{80}\text{Se}_2$ , 5), 301 (10), 286 (18), 257 (12), 224 ( $\text{Me}_4\text{Si}_3\text{Se}$ , 8), 193 ( $\text{PhMe}_4\text{Si}_2$ , 15), 178 ( $\text{PhMe}_3\text{Si}_2$ , 20), 135 ( $\text{PhMe}_2\text{Si}$ , 100), 131 ( $\text{Me}_4\text{Si}_2$ , 14), 105 ( $\text{PhSi}$ , 12), 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ , 56).

*MeSi(SiMe<sub>2</sub>Se)<sub>3</sub>GeMe*: GC/MS: 544 (Me<sub>8</sub>Si<sub>4</sub><sup>74</sup>Ge<sup>78</sup>Se<sup>80</sup>Se<sub>2</sub> (M<sup>+</sup>), 2), 529 (M<sup>+</sup>-Me, 6), 377 (Me<sub>7</sub>Si<sub>4</sub><sup>80</sup>Se<sub>2</sub>, 13), 319 (Me<sub>5</sub>Si<sub>3</sub><sup>80</sup>Se<sub>2</sub>, 3), 239 (Me<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>Se, 17), 211 (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Se, 5), 195 (Me<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>SeCH<sub>2</sub>, 4), 131 (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, 22), 116 (Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>, 8), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 100).

*MeSi(SiMe<sub>2</sub>Se)<sub>3</sub>GePh*: GC/MS: 606 (PhMe<sub>7</sub>Si<sub>4</sub><sup>74</sup>Ge<sup>78</sup>Se<sup>80</sup>Se<sub>2</sub> (M<sup>+</sup>), 5), 471 (Me<sub>5</sub>Si<sub>3</sub><sup>74</sup>Ge<sup>78</sup>Se<sup>80</sup>Se<sub>2</sub>, 9), 467 (9), 377 (Me<sub>7</sub>Si<sub>4</sub><sup>80</sup>Se<sub>2</sub>, 8), 330 (11), 317 (17), 281 (12), 207 (35), 178 (PhMe<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, 14), 135 (PhMe<sub>2</sub>Si, 82), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 100).

*MeSi(SiMe<sub>2</sub>Se)<sub>3</sub>SnMe*: F: 160 °C (Zersetzung unter Schwarzfärbung).

*d) Bicyclo[2.2.2]octane HC(SiMe<sub>2</sub>E)<sub>3</sub>MR (E = S, Se; M = Si, Ge, Sn, R = Me, Ph, Vi)*

In Analogie zur Vorschrift in *c)* wurden in einem typischen Ansatz 0.29 g (1.0 mmol) HC(SiMe<sub>2</sub>Cl)<sub>3</sub> und 1.0 mmol der entsprechenden Organotrichlorverbindung RMCl<sub>3</sub> (MR = SiMe, SiPh, SiVi, GeMe, SnMe) in 1 ml *n*-Hexan bzw. THF gelöst und diese Lösung zu 3.0 mmol einer nach *12.11.b)* frisch präparierten Li<sub>2</sub>E (E = S, Se) Lösung in THF bei 0 °C zugegeben. Nach 20 min Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan gelöst. Nach Filtration von ausgefallenem Lithiumchlorid wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei die Bicyclo[2.2.2]octane als farblose kristalline Produkte in 45 – 70 % Ausbeute anfielen. Einkristalle wurden durch langsame Kristallisation aus Hexan erhalten. Die Darstellung entsprechender Tellurverbindungen durch Reaktion mit Li<sub>2</sub>Te gelang nicht.

*HC(SiMe<sub>2</sub>S)<sub>3</sub>SiMe*: GC/MS: 326 (M<sup>+</sup>, 26), 311 (M<sup>+</sup>-Me, 100), 221 (Me<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>S<sub>2</sub>CH, 22), 131 (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, 20), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 82); F: 163 °C.

*HC(SiMe<sub>2</sub>S)<sub>3</sub>SiPh*: GC/MS: 388 (M<sup>+</sup>, 32), 373 (M<sup>+</sup>-Me, 100), 283 (PhMe<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>S<sub>2</sub>CH, 18), 221 (Me<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>S<sub>2</sub>CH, 7), 135 (PhMe<sub>2</sub>Si, 56), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 22); F: 149 °C.

*HC(SiMe<sub>2</sub>S)<sub>3</sub>SiVi*: GC/MS: 338 (M<sup>+</sup>, 24), 323 (M<sup>+</sup>-Me, 100), 233 (ViMe<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>S<sub>2</sub>CH, 19), 221 (Me<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>S<sub>2</sub>CH, 10), 131 (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, 15), 85 (ViMe<sub>2</sub>Si, 35), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 33); F: 116 °C.

*HC(SiMe<sub>2</sub>S)<sub>3</sub>GeMe*: GC/MS: 372 (M<sup>+</sup>, 22), 357 (M<sup>+</sup>-Me, 100), 267 (Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>GeS<sub>2</sub>CH, 8), 221 (Me<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>S<sub>2</sub>CH, 15), 129 (Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>CH, 23), 119 (Me<sub>3</sub>Ge, 42), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 56).

*HC(SiMe<sub>2</sub>S)<sub>3</sub>SnMe*: GC/MS: 418 (M<sup>+</sup>, 16), 403 (M<sup>+</sup>-Me, 100), 313 (Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>SnS<sub>2</sub>CH, 3), 283 (Me<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>SnS<sub>2</sub>CH, 2), 251 (Me<sub>6</sub>Si<sub>3</sub>S<sub>2</sub>CH, 6), 221 (Me<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>S<sub>2</sub>CH, 20), 161 (Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>SCH, 62), 131 (Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, 21), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 38).

*HC(SiMe<sub>2</sub>Se)<sub>3</sub>SiMe*: GC/MS: 468 (Me<sub>7</sub>Si<sub>4</sub><sup>78</sup>Se<sup>80</sup>Se<sub>2</sub>CH (M<sup>+</sup>), 49), 453 (M<sup>+</sup>-Me, 52), 317 (Me<sub>4</sub>Si<sub>3</sub><sup>80</sup>Se<sub>2</sub>CH, 25), 207 (5), 193 (8), 129 (Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>CH, 27), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 100).

*HC(SiMe<sub>2</sub>Se)<sub>3</sub>SiPh*: GC/MS: 530 (PhMe<sub>6</sub>Si<sub>4</sub><sup>78</sup>Se<sup>80</sup>Se<sub>2</sub>CH (M<sup>+</sup>), 49), 515 (M<sup>+</sup>-Me, 36), 379 (PhMe<sub>3</sub>Si<sub>3</sub><sup>80</sup>Se<sub>2</sub>CH, 17), 317 (Me<sub>4</sub>Si<sub>3</sub><sup>80</sup>Se<sub>2</sub>CH, 10), 207 (24), 135 (PhMe<sub>2</sub>Si, 100), 129 (Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>CH, 37), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 66).

*HC(SiMe<sub>2</sub>Se)<sub>3</sub>SiVi*: GC/MS: 480 (ViMe<sub>6</sub>Si<sub>4</sub><sup>78</sup>Se<sup>80</sup>Se<sub>2</sub>CH (M<sup>+</sup>), 79), 465 (M<sup>+</sup>-Me, 65), 329 (ViMe<sub>3</sub>Si<sub>3</sub><sup>80</sup>Se<sub>2</sub>CH, 16), 317 (Me<sub>4</sub>Si<sub>3</sub><sup>80</sup>Se<sub>2</sub>CH, 15), 267 (Me<sub>6</sub>Si<sub>3</sub>SeCH, 9), 179 (Me<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>SeCH, 27), 129 (Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>CH, 47), 85 (ViMe<sub>2</sub>Si, 100), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 97).

*HC(SiMe<sub>2</sub>Se)<sub>3</sub>GeMe*: GC/MS: 512 (Me<sub>7</sub>Si<sub>3</sub><sup>74</sup>Ge<sup>78</sup>Se<sup>80</sup>Se<sub>2</sub>CH (M<sup>+</sup>), 46), 497 (M<sup>+</sup>-Me, 50), 361 (Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub><sup>74</sup>Ge<sup>78</sup>Se<sup>80</sup>SeCH, 7), 347 (Me<sub>6</sub>Si<sub>3</sub><sup>80</sup>Se<sub>2</sub>CH, 26), 317 (Me<sub>4</sub>Si<sub>3</sub><sup>80</sup>Se<sub>2</sub>CH, 12), 267 (Me<sub>6</sub>Si<sub>3</sub>SeCH, 15), 209 (Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>SeCH, 33), 179 (Me<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>SeCH, 19), 129 (Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>CH, 60), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 100).

### 12.23. 1,3,6,8-Tetrachalcogenaspiro[4.4]nonane Si(SiMe<sub>2</sub>-E-MR<sub>2</sub>-E)<sub>2</sub>

#### a) 1,2,2,3-Tetrachlortetramethyltrisilan, Cl<sub>2</sub>Si(SiMe<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>

8.2 g (33.5 mmol) 2,2-Dichlorhexamethyltrisilan (Darstellung aus Ph<sub>2</sub>Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> siehe 12.14.c) wurden in 20 ml Hexan gelöst und 9.5 g (71 mmol) wasserfreies Aluminiumchlorid zugegeben. Unter Rühren bei Raumtemperatur wurden anschließend 5.0 ml (70 mmol) Acetylchlorid im Laufe einer Stunde zugetropft und die Reaktionsmischung über Nacht weiter gerührt. Zum Ende wurde die Reaktionsmischung für 1 h im Wasserbad auf 45 °C erwärmt. Danach wurde die Hexanphase abgetrennt, der Rückstand noch 2× mit Hexan extrahiert und das Rohprodukt im Vakuum destilliert. Ausbeute: 7.6 g (26.5 mmol, 78 %) reines SiCl<sub>2</sub>(SiClMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

Cl<sub>2</sub>Si<sup>A</sup>(Si<sup>B</sup>Me<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>: NMR (Hz, ppm) δ<sub>Si</sub> A: 13.40 (<sup>1</sup>J<sub>SiSi</sub>: 98.6), B: 17.68 (<sup>1</sup>J<sub>SiC</sub>: 52.2), δ<sub>C</sub>: 1.30, δ<sub>H</sub>: 0.71; Kp: 80 °C / 0.9 kPa.

Man erhält dieses Trisilan auch direkt ausgehend von Ph<sub>2</sub>Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> durch Reaktion mit vier Äquivalenten Aluminiumchlorid und Acetylchlorid.

Ist die Reaktion unvollständig, so enthält das Produkt noch 1,2,2-Trichlorpentamethyltrisilan, ClMe<sub>2</sub>Si-SiCl<sub>2</sub>-SiMe<sub>3</sub>.

ClMe<sub>2</sub>Si<sup>A</sup>-Si<sup>B</sup>Cl<sub>2</sub>-Si<sup>C</sup>Me<sub>3</sub>: NMR (Hz, ppm) δ<sub>Si</sub> A: 17.86, B: 23.58, C: -9.46 (<sup>1</sup>J<sub>SiC</sub>: 48.1, <sup>1</sup>J<sub>SiSi</sub>: 78.7, <sup>2</sup>J<sub>SiSi</sub>: 12.9); δ<sub>C</sub> Si<sup>A</sup>Me<sub>2</sub>: 1.15, Si<sup>C</sup>Me<sub>3</sub>: -3.03, δ<sub>H</sub> Si<sup>A</sup>Me<sub>2</sub>: 0.66, Si<sup>C</sup>Me<sub>3</sub>: 0.32.

#### b) Si(SiMe<sub>2</sub>-E-MR<sub>2</sub>-E)<sub>2</sub> (E = S, Se, Te; MR<sub>2</sub> = SiMe<sub>2</sub>, SiPh<sub>2</sub>, GeMe<sub>2</sub>, SnMe<sub>2</sub>)

Für die Darstellung der Schwefelverbindungen wurden 0.285 g (1.0 mmol) Cl<sub>2</sub>Si(SiMe<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> und 2.0 mmol der entsprechenden Diorganodichlorverbindung (Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, Ph<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>GeCl<sub>2</sub> oder Me<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>) in 20 ml Hexan (bzw. 15 ml Toluol im Falle der Zinnverbindung)



gelöst und H<sub>2</sub>S durch die Lösung geleitet, während 1.1 ml (8 mmol) NEt<sub>3</sub> allmählich zuge-  
tropft wurden. Nach Filtration von ausgefallenem Triethylammoniumchlorid wurde im Vaku-  
um eingeeengt, wobei die Spiroverbindungen teilweise aus dem Produkt auskristallisieren.

In allen Fällen enthielt das Produkt aber auch noch 15 – 30 % der Sechsringe (R<sub>2</sub>MS)<sub>3</sub>. Deren  
Bildung kann durch Verwendung eines leichten Unterschusses an R<sub>2</sub>MCl<sub>2</sub> etwas zurück-  
gedrängt werden.

*Si(SiMe<sub>2</sub>SSiMe<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>*: GC/MS: 388 (M<sup>+</sup>, 14), 373 (M<sup>+</sup>–Me, 1), 283 (Me<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>S<sub>3</sub>, 2), 223  
(Me<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, 5), 208 (Me<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, 62), 193 (Me<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, 11), 165 (Me<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, 21), 148 (Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>S,  
18), 133 (Me<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>S, 21), 116 (Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>, 5), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 100).

*Si(SiMe<sub>2</sub>SGeMe<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>*: GC/MS: 478 (Me<sub>8</sub>Si<sub>2</sub><sup>72</sup>Ge<sup>74</sup>GeS<sub>4</sub> (M<sup>+</sup>), 1), 463 (M<sup>+</sup>–Me, 1), 373  
(Me<sub>5</sub>Si<sub>2</sub><sup>72</sup>Ge<sup>74</sup>GeS<sub>3</sub>, 0.5), 359 (Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub><sup>72</sup>Ge<sup>74</sup>GeS<sub>3</sub>H, 1), 313 (Me<sub>5</sub>Si<sup>72</sup>Ge<sup>74</sup>GeS<sub>2</sub>, 2), 283  
(Me<sub>3</sub>Si<sup>72</sup>Ge<sup>74</sup>GeS<sub>2</sub>, 1), 269 (Me<sub>2</sub>Si<sup>72</sup>Ge<sup>74</sup>GeS<sub>2</sub>H, 2), 255 (Me<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>S<sub>3</sub>, 6), 206 (Me<sub>4</sub><sup>72</sup>Ge<sup>74</sup>Ge,  
21), 165 (Me<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, 20), 119 (Me<sub>3</sub>Ge, 21), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 100).

*Si(SiMe<sub>2</sub>SSnMe<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>*: GC/MS: 555 (Me<sub>8</sub>Si<sub>2</sub><sup>120</sup>Sn<sup>118</sup>Sn (M<sup>+</sup>–Me), 20), 407 (Me<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>SnS<sub>4</sub>, 10),  
317 (Me<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>, 8), 257 (Me<sub>3</sub>SiSnS<sub>2</sub>, 11), 227 (MeSiSnS<sub>2</sub>, 18), 165 (Me<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>2</sub> + Me<sub>3</sub>Sn, 45),  
73 (Me<sub>3</sub>Si, 100).

Für die Darstellung der Selen- und Tellurverbindungen wurden 0.285 g (1.0 mmol)  
Cl<sub>2</sub>Si(SiMe<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> und 2.0 mmol der entsprechenden Dimethyldichlorverbindung (Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>,  
Me<sub>2</sub>GeCl<sub>2</sub> oder Me<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>) in 1 ml THF gelöst und bei 0 °C (bzw. –30 °C im Falle der Tellur-  
verbindung) zu 4.0 mmol einer nach 12.11.b) frisch präparierten Lösung von Li<sub>2</sub>Se bzw.  
Li<sub>2</sub>Te zugegeben. Nach 30 min wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand  
in 10 ml Hexan gelöst, vom ausgefallenen LiCl filtriert und das Hexan im Vakuum entfernt.  
Die verbleibenden Öle enthielten neben den Spiroverbindungen auch noch die Sechsringver-  
bindungen (Me<sub>2</sub>ME)<sub>3</sub>.

#### 12.24. 2,4,6,8-Tetrachalcogenabicyclo[3.3.0]octane R<sub>2</sub>M(E)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>(E)<sub>2</sub>MR<sub>2</sub>

##### a) Schwefelverbindungen R<sub>2</sub>M(S)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>(S)<sub>2</sub>MR<sub>2</sub> (M = Si, Ge, Sn, Pb, R = Me, Ph)

In einem typischen Experiment wurden 2.0 mmol der entsprechenden Diorganodichlorver-  
bindung R<sub>2</sub>MCl<sub>2</sub> in 40 ml Hexan (oder Toluol im Falle der Zinn- und Bleiverbindungen)  
gelöst (Ph<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub> bildete lediglich eine Suspension) und 0.46 g (2.0 mmol) Cl<sub>2</sub>MeSi–SiMeCl<sub>2</sub>  
hinzugefügt. Unter Rühren wurde H<sub>2</sub>S durch die Mischung geleitet, während 1.66 ml (12  
mmol) Triethylamin langsam mit einer Spritze zugegeben wurden. Nach einer Stunde wurde  
vom ausgefallenen Triethylammoniumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum  
entfernt, wobei die Bicyclo[3.3.0]octane als weiße kristalline Rückstände in 50 – 70 %

Ausbeute (bezogen auf  $R_2MCl_2$ ) anfielen. Einkristalle wurden durch langsame Kristallisation aus heiß gesättigten Lösungen in *n*-Hexan erhalten. Das überschüssige  $Cl_2MeSi-SiMeCl_2$  bildet unter den Reaktionsbedingungen  $Me_6Si_6S_6$  (siehe 12.25.), welches in Hexan unlöslich und auch in Toluol nur wenig löslich ist.

$Me_2Si(S)_2Si_2Me_2(S)_2SiMe_2$ : GC/MS (m/e, rel. Int.): 330 ( $M^+$ , 36), 315 ( $M^+-Me$ , 26), 165 ( $Me_3Si_2S_2$ , 100), 73 ( $Me_3Si$ , 20); F: 75 – 77 °C.

$Me_2Ge(S)_2Si_2Me_2(S)_2GeMe_2$ : GC/MS: 420 ( $Me_6Si_2^{74}Ge^{72}GeS_4$  ( $M^+$ ), 1.5), 405 ( $M^+-Me$ , 73), 301 ( $Me_5Si_2^{74}GeS_3$ , 30), 211 ( $Me_3SiGeS_2$ , 100), 181 ( $MeSiGeS_2$ , 21), 165 ( $Me_3Si_2S_2$ , 51), 135 ( $MeSi_2S_2$ , 10), 119 ( $Me_3Ge$ , 36), 105 ( $Me_3SiS$ , 24), 89 ( $MeGe$ , 16), 73 ( $Me_3Si$ , 74); F: 127 °C.

$Me_2Sn(S)_2Si_2Me_2(S)_2SnMe_2$ : F: 184 – 187 °C.  $Ph_2Sn(S)_2Si_2Me_2(S)_2SnPh_2$ : F: 130 °C.

*b)  $(CH_2)_5C(S)_2Si_2Me_2(S)_2C(CH_2)_5$*

0.23 g (1.0 mmol)  $Cl_2MeSi-SiMeCl_2$  und 0.30 g (2 mmol) Cyclohexan-1,1-dithiol (siehe 12.16.b) wurden in 40 ml Hexan gelöst und 0.55 ml (4.0 mmol)  $NEt_3$  unter Rühren hinzugefügt. Nach einer Stunde wurde vom ausgefallenen  $HNEt_3Cl$  abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei reines  $(CH_2)_5C(S)_2Si_2Me_2(S)_2C(CH_2)_5$  in Form farbloser Kristalle, F: 130 °C, zurückblieb.

*c) Selenverbindungen  $R_2M(Se)_2Si_2Me_2(Se)_2MR_2$  ( $M = Si, Ge, Sn, Pb, R = Me, Ph$ )*

In einem typischen Experiment wurden 0.11 g (0.5 mmol)  $Cl_2MeSi-SiMeCl_2$  und 1.0 mmol der entsprechenden Diorganodichlorverbindung  $R_2MCl_2$  in einigen ml Hexan (bzw. Toluol im Falle der Zinn- und Bleiverbindungen) gelöst und diese Mischung zu 2.0 mmol einer nach 12.11.b) frisch präparierten  $Li_2Se$  Lösung in THF zugetropft. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 10 ml Hexan gelöst. Nach Filtration vom ausgefallenen  $LiCl$  und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum blieben die Bicyclo[3.3.0]octane als farblose kristalline Produkte zurück. Einkristalle von  $Me_2Sn(Se)_2Si_2Me_2(Se)_2SnMe_2$  konnten durch Kristallisation aus Toluol erhalten werden.

*d) Tellurverbindungen  $Me_2M(Te)_2Si_2Me_2(Te)_2MMe_2$  ( $M = Si, Ge, Sn$ )*

In Analogie zur Vorschrift in c) wurde eine Lösung von 0.11 g (0.5 mmol)  $Cl_2MeSi-SiMeCl_2$  und 1.0 mmol  $Me_2MCl_2$  zu 2.0 mmol einer nach 12.11.b) frisch präparierten  $Li_2Te$  Lösung bei -20 °C zugetropft. Nach Aufarbeitung wie in c) beschrieben, fielen die Tellurverbindungen als hellgelbe, kristalline und extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche Produkte an. Unter Argon sind sie aber bei Raumtemperatur über Wochen stabil.

### 12.25. $Me_6Si_6S_6$ und ${}^tBu_4Si_4S_4$

#### a) Reaktion von $Cl_2MeSi-SiMeCl_2$ mit $H_2S / NEt_3$

0.68 g (3.0 mmol)  $Cl_2MeSi-SiMeCl_2$  wurden in 40 ml Toluol gelöst und  $H_2S$  durch die Lösung geleitet, während 1.77 ml (12.8 mmol)  $NEt_3$  mit einer Spritze zugetropft wurden. Nach 2 h wurde vom ausgefallenen Triethylammoniumchlorid filtriert und das Lösungsmittel bis auf 1 ml im Vakuum abkondensiert, wobei farblose Kristalle von  $Me_6Si_6S_6$  (0.23 g, 51 %, F: > 190 °C) erhalten wurden. Da die Verbindung in  $CDCl_3$  fast unlöslich ist, wurden die NMR Spektren in  $C_6D_6$  aufgenommen. Einkristalle konnten durch langsames Abkühlen einer heiß gesättigten Lösung von  $Me_6Si_6S_6$  in  $C_6D_6$  gewonnen werden.

#### b) Reaktion von $Cl_2{}^tBuSi-Si{}^tBuCl_2$ mit $H_2S / NEt_3$

In Analogie zur Vorschrift in a) wurden 0.31 g (1.0 mmol)  $Cl_2{}^tBuSi-Si{}^tBuCl_2$  (dargestellt nach [572] aus  ${}^tBuPh_2SiCl$  über  ${}^tBuPh_2Si-SiPh_2{}^tBu$ ) in 40 ml Toluol gelöst und  $H_2S$  durch die Lösung geleitet, während 0.55 ml (4.0 mmol)  $NEt_3$  zugetropft wurden. Nach Filtration vom ausgefallenen Ammoniumsalz und Einengen der Lösung schied sich  ${}^tBu_4Si_4S_4$  in Form farbloser, mikroskopischer Kriställchen ab.

${}^tBu_4Si_4S_4$ : GC/MS: 468 ( $M^+$ , 59), 411 ( $M^+-Bu$ , 100), 351 ( ${}^tBu_3Si_3S_3$ , 44), 267 ( ${}^tBu_2Si_2S_3H$ , 39), 177 ( ${}^tBuSi_2S_2$ , 25), 135 (41), 57 ( ${}^tBu$ , 38).

### 12.26. Noradamantane $Me_2Si_2(RM)_2E_5$ ( $E = S, Se$ ; $RM = MeSi, MeGe, PhSn$ )

#### a) $Me_4Si_4Se_5$

0.285 g (1.25 mmol)  $Cl_2MeSi-SiMeCl_2$  wurden bei 0 °C zu 2.5 mmol einer nach 12.11.b) frisch präparierten  $Li_2Se$  Lösung in THF zugetropft. Nach 20 min wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 5 ml Toluol gelöst. Nach Filtration von ausgefallenem  $LiCl$  wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei 0.18 g (0.32 mol, 51 %)  $Me_4Si_4Se_5$  in Form farbloser dünner Kristallnadeln zurückblieben.

#### b) $Me_4Si_4S_5$ und $Me_2Si_2(MeGe)_2S_5$

0.23 g (1.0 mmol)  $Cl_2MeSi-SiMeCl_2$  und 0.30 g (2.0 mmol)  $MeSiCl_3$  bzw. 0.39 g (2.0 mmol)  $MeGeCl_3$  wurden in 30 ml Hexan gelöst und 1.4 ml (10 mmol)  $NEt_3$  zugetropft, während  $H_2S$  durch die Lösung geleitet wurde. Nach 30 min wurde vom ausgefallenen  $HNEt_3Cl$  filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei die Noradamantane in Form farbloser Kristalle auskristallisierten.

$Me_4Si_4S_5$ : GC/MS: 332 ( $M^+$ , 75), 317 ( $M^+ - Me$ , 2), 257 ( $Me_3Si_3S_4$ , 100), 227 ( $MeSi_3S_4$ , 3), 165 ( $Me_3Si_2S_2$ , 14), 135 ( $MeSi_2S_2$ , 9), 75 ( $MeSiS$ , 12), 73 ( $Me_3Si$ , 9).

$Me_2Si_2(MeGe)_2S_5$ : GC/MS: 422 ( $Me_4Si_2^{72}Ge^{74}GeS_5$  ( $M^+$ ), 7), 407 ( $M^+ - Me$ , 2), 347 ( $Me_3Si^{72}Ge^{74}GeS_4$ , 1), 303 ( $Me_3Si_2^{74}GeS_4$ , 100), 288 ( $Me_2Si_2GeS_4$ , 5), 273 ( $MeSi_2GeS_4$ , 2), 182 ( $Me_2Si_2S_3$ , 21), 167 ( $MeSi_2S_3$ , 13), 75 ( $MeSiS$ , 31), 73 ( $Me_3Si$ , 12), F: 176 °C.

c)  $Me_2Si_2(PhSn)_2Se_5$

0.14 g (0.6 mmol)  $Cl_2MeSi-SiMeCl_2$  und 0.37 g (1.2 mmol)  $PhSnCl_3$  wurden in 1 ml THF gelöst und zu einer frisch präparierten Lösung von 3.0 mmol  $Li_2Se$  in THF (nach der Vorschrift in 12.11.b) bei 0 °C zugetropft. Nach 30 min wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 10 ml Toluol gelöst. Nach Filtration vom ausgefallenen  $LiCl$  wurde das Toluol im Vakuum abkondensiert, wobei  $Me_2Si_2(PhSn)_2Se_5$  in Form eines gelben Pulvers zurückblieb (unlöslich in Hexan, löslich in  $CDCl_3$ , Toluol).

## 12.27. Adamantane $Z_2(SiMe)_4E_4$ und Noradamantane $Z(SiMe)_4E_4$

( $Z = SiMe_2, CH_2$ )

a) Darstellung von  $Me_2Si(SiMeCl_2)_2$

-  $Me_2Si(SiMePh_2)_2$ :

7.7 g (33 mmol)  $Ph_2MeSiCl$  wurden in 30 ml THF gelöst und 0.78 g (0.11 mol) Lithiumpulver zugegeben. Bereits nach wenigen Minuten begann sich die Mischung tiefgrün zu färben. Nach Reaktion über Nacht wurde die entstandene tiefgrüne  $Ph_2MeSiLi$  Lösung durch eine Kanüle in eine auf -80 °C abgekühlte Lösung von 2.12 g (16.5 mmol)  $Me_2SiCl_2$  in 20 ml THF langsam unter Rühren eingetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde auf Raumtemperatur erwärmt und das THF im Vakuum weitgehend entfernt. Nach Zugabe von 50 ml Hexan wurde vom ausgefallenen  $LiCl$  filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Zurück blieben 6.4 g (14 mmol, 85 %) reines  $Me_2Si(SiMePh_2)_2$  in Form eines viskosen Öls.

$Me_2Si^A(Si^BMePh_2)_2$ : NMR (Hz, ppm)  $\delta_{Si}$  A: -47.23, B: -19.05 ( $^1J_{SiSi}$ : 72.6);  $\delta_C$   $Si^AMe_2$ : -5.03 ( $^1J_{SiC}$ : 38.6),  $Si^BMe$ : -4.24,  $Si^BPh_2$ : 137.01 (i), 134.82 (o), 127.75 (m), 128.68 (p);  $\delta_H$   $Si^AMe_2$ : 0.276,  $Si^BMe$ : 0.441,  $Si^BPh_2$ : 7.36 (o), 7.22 (m+p).

-  $Me_2Si(SiMeCl_2)_2$ :

6.25 g (13.8 mmol)  $Me_2Si(SiMePh_2)_2$  wurden in 20 ml Hexan gelöst und 8.3 g (62 mmol)  $AlCl_3$  zugegeben. Unter Rühren wurden bei Raumtemperatur 4.4 ml (62 ml) Acetylchlorid langsam zugetropft. Nach Reaktion über Nacht wurde die Hexanphase abgetrennt und der Rückstand noch 2× mit Hexan extrahiert. Von den vereinigten Hexanlösungen wurde das

Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Vakuum abkondensiert. Zurück blieben 2.9 g (10 mmol) laut NMR reines  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SiMeCl}_2)_2$ .

$\text{Me}_2\text{Si}^A(\text{Si}^B\text{MeCl}_2)_2$ : GC/MS: 286 ( $\text{Me}_4\text{Si}_3^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}$  ( $\text{M}^+$ ), 1), 271 ( $\text{M}^+-\text{Me}$ , 1), 249/251 ( $\text{M}^+-\text{Cl}$ , 2), 171 ( $\text{Me}_3\text{Si}_2\text{Cl}_2$ , 18), 156 ( $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{Cl}_2$ , 17), 113 ( $\text{MeSiCl}_2$ , 6), 93 ( $\text{Me}_2\text{SiCl}$ , 29), 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ , 100); NMR: Tab. 7.3.5.

*b) Darstellung von  $\text{H}_2\text{C}(\text{SiMeCl}_2)_2$*

4.0 g (25 mmol)  $\text{H}_2\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  wurden mit 16 g (120 mmol) wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  gemischt und unter Rühren langsam 8.6 ml (120 mmol) Acetylchlorid zugegeben. Die Mischung wurde 4 h auf 120 °C erhitzt und nach Abkühlung auf Raumtemperatur 2× mit 15 ml Hexan extrahiert. Nach Abkondensieren des Hexans im Vakuum blieben 2.5 g (10 mmol, 40 %) reines  $\text{H}_2\text{C}(\text{SiMeCl}_2)_2$  zurück, Kp: 180 °C.

$\text{H}_2\text{C}(\text{SiMeCl}_2)_2$ : GC/MS: 227 ( $\text{MeSi}_2^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{ClCH}_2$  ( $\text{M}^+-\text{Me}$ , 100), 205/207 ( $\text{M}^+-\text{Cl}$ , 9), 189/191 ( $\text{Si}_2\text{Cl}_3(\text{CH}_2)_2$ , 10), 113 ( $\text{MeSiCl}_2$ , 19), 92 ( $\text{MeSiClCH}_2$ , 27), 63 ( $\text{SiCl}$ , 25).

*c) Adamantane  $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{SiMe})_4\text{E}_4$  (E = S, Se)*

0.29 g (1.0 mmol)  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SiMeCl}_2)_2$  wurden bei 0 °C zu einer nach 12.11.b) frisch präparierten Lösung von 2.0 mmol  $\text{Li}_2\text{E}$  (E = S, Se) zugetropft. Nach 20 min wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 10 ml Hexan extrahiert. Abkondensieren des Lösungsmittels führte zu den Adamantanen  $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{SiMe})_4\text{E}_4$  (E = S, Se) in Form farbloser Kristalle.

Die Schwefelverbindung lässt sich auch durch Reaktion von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SiMeCl}_2)_2$  (0.29 g, 1.0 mmol) mit  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NEt}_3$  (0.55 ml, 4.0 mmol) in Hexan (30 min Reaktionszeit, anschließend Filtration vom ausgefallenen  $\text{HNEt}_3\text{Cl}$ , Abkondensieren des Lösungsmittels) gewinnen.

$(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{SiMe})_4\text{S}_4$ : GC/MS: 416 ( $\text{M}^+$ , 68), 401 ( $\text{M}^+-\text{Me}$ , 100), 357 ( $\text{Me}_5\text{Si}_5\text{S}_4\text{CH}_2$ , 20), 343 ( $\text{Me}_5\text{Si}_5\text{S}_4$ , 17), 311 ( $\text{Me}_5\text{Si}_5\text{S}_3$ , 24), 283 ( $\text{Me}_5\text{Si}_4\text{S}_3$ , 18), 266 ( $\text{Me}_6\text{Si}_4\text{S}_2$ , 10), 251 ( $\text{Me}_5\text{Si}_4\text{S}_2$ , 35), 223 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{S}_2$ , 9), 191 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{S}$ , 21), 176 ( $\text{Me}_4\text{Si}_3\text{S}$ , 9), 165 ( $\text{Me}_3\text{Si}_2\text{S}_2$ , 11), 163 ( $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{S}$ , 8), 131 ( $\text{Me}_5\text{Si}_2$ , 24), 116 ( $\text{Me}_4\text{Si}_2$ , 18), 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ , 94); F: 174 °C.

*d) Noradamantan  $(\text{Me}_2\text{Si})(\text{SiMe})_4\text{S}_4$*

0.29 g (1.0 mmol)  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SiMeCl}_2)_2$  und 0.46 g (2.0 mmol)  $\text{Cl}_2\text{MeSi}-\text{SiMeCl}_2$  wurden in 40 ml Hexan gelöst und  $\text{H}_2\text{S}$  durch die Lösung geleitet, während 1.7 ml (12 mmol)  $\text{NEt}_3$  langsam zugetropft wurden. Nach 1 h wurde vom ausgefallenen  $\text{HNEt}_3\text{Cl}$  filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert, wobei das Noradamantan  $(\text{Me}_2\text{Si})(\text{SiMe})_4\text{S}_4$  in Form

farbloser Kristalle zurückblieb. Einkristalle konnten durch langsame Kristallisation aus einer Lösung in Hexan gewonnen werden.

$(Me_2Si)(SiMe)_4S_4$ : GC/MS: 358 ( $M^+$ , 43), 343 ( $M^+ - Me$ , 41), 283 ( $Me_5Si_4S_3$ , 20), 239 ( $Me_6Si_3S_2H$ , 4), 225 ( $Me_3Si_3S_3$ , 7), 223 ( $Me_5Si_3S_2$ , 9), 208 ( $Me_4Si_3S_2$ , 14), 193 ( $Me_3Si_3S_2$ , 5), 165 ( $Me_3Si_2S_2$ , 26), 133 ( $Me_3Si_2S$ , 12), 73 ( $Me_3Si$ , 100); F: 169 °C.

*e) Adamantane  $(H_2C)_2(SiMe)_4E_4$  ( $E = S, Se, Te$ )*

Für die Darstellung der Schwefelverbindung wurden 0.36 g (1.5 mmol)  $H_2C(SiMeCl_2)_2$  in 20 ml Toluol gelöst und 0.83 ml (6.0 mmol)  $NEt_3$  wurden langsam zugetropft, während  $H_2S$  durch die Lösung geleitet wurde. Nach 30 min wurde vom ausgefallenen  $HNEt_3Cl$  filtriert und das Toluol im Vakuum abkondensiert. Zurück blieben 0.29 g (0.9 mmol, 59 %)  $(H_2C)_2(SiMe)_4S_4$  in Form farbloser Kristalle. Einkristalle wurden durch langsame Kristallisation aus *n*-Hexan gewonnen.

$(H_2C)_2(SiMe)_4S_4$ : GC/MS: 328 ( $M^+$ , 100), 313 ( $M^+ - Me$ , 93), 295 (10), 239 ( $Me_3Si_3S_3CH_2$ , 16), 221 ( $Me_3Si_3S_2(CH_2)_2$ , 19), 147 ( $Me_3Si_2SCH_2$ , 6), 131 ( $Me_5Si_2$ , 7), 75 ( $MeSiS$ , 4), 73 ( $Me_3Si$ , 5); F: 267 °C.

Die Selen- und Tellurverbindungen wurden durch Reaktion mit  $Li_2E$  dargestellt:

0.30 g (1.25 mmol)  $H_2C(SiMeCl_2)_2$  wurden bei 0 °C zu frisch präparierten Lösungen von 2.5 mmol  $Li_2Se$  bzw.  $Li_2Te$  in THF zugetropft. Nach 20 min wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 10 ml Hexan gelöst. Nach Filtration und Abkondensieren des Lösungsmittels blieben die Adamantane  $(H_2C)_2(SiMe)_4E_4$  ( $E = Se, Te$ ) in kristalliner Form zurück. Einkristalle der Selenverbindung wurden aus einer Toluollösung gewonnen, während die Tellurverbindung aus einer Hexan/ $CDCl_3$  Lösung umkristallisiert wurde.

*f) Noradamantane  $(H_2C)(SiMe)_4E_4$  ( $E = S, Se$ )*

Die Schwefelverbindung wurde durch Reaktion einer Lösung von 0.24 g (1.0 mmol)  $H_2C(SiMeCl_2)_2$  und 0.23 g (1.0 mmol)  $Cl_2MeSi-SiMeCl_2$  in 30 ml Toluol mit  $H_2S$  und 1.1 ml (8.0 mmol)  $NEt_3$  dargestellt. Nach 30 min wurde vom ausgefallenen  $HNEt_3Cl$  filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert. Das erhaltene kristalline Produkt war ein Gemisch aus dem Noradamantan  $(H_2C)(SiMe)_4S_4$  und dem entsprechenden Adamantan  $(H_2C)_2(SiMe)_4S_4$  (siehe unter *e*). Durch fraktionierte Kristallisation aus *n*-Hexan konnte der größte Teil des in Hexan deutlich schlechter löslichen Adamantans abgetrennt werden. So wurde der Anteil am Noradamantan im Produkt laut NMR auf 85 % erhöht. Schließlich konnten Einkristalle des Noradamantans aus einer Hexanlösung gewonnen werden.

$(H_2C)(SiMe)_4S_4$ : GC/MS: 314 ( $M^+$ , 93), 299 ( $M^+ - Me$ , 12), 239 ( $Me_3Si_3S_3CH_2$ , 100), 147 ( $Me_3Si_2SCH_2$ , 8), 131 ( $Me_5Si_2$ , 5), 75 ( $MeSiS$ , 7), 73 ( $Me_3Si$ , 4).

Zur Darstellung der Selenverbindung wurden 0.24 g (1.0 mmol)  $H_2C(SiMeCl_2)_2$  und 0.23 g (1.0 mmol)  $Cl_2MeSi-SiMeCl_2$  in 1 ml THF gelöst und zu einer nach der Vorschrift in 12.11.b) frisch präparierten Lösung von  $Li_2Se$  in THF zugegeben. Nach 30 min wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 5 ml Toluol gelöst. Nach Filtration von ausgefallenem  $LiCl$  wurde das Toluol im Vakuum entfernt. Zurück blieb ein kristallines Produkt, das laut NMR Spektren zu 80 % aus dem Noradamantan  $(H_2C)(SiMe)_4Se_4$  neben 15 %  $(H_2C)_2(SiMe)_4Se_4$  (siehe 12.27.e) und 5 %  $Me_4Si_4Se_5$  (siehe 12.26.a) bestand.

g) Adamantan  $CH_2(SiMe)_4S_5$

Zu einer Mischung aus 0.24 g (1.0 mmol)  $H_2C(SiMeCl_2)_2$  und 0.30 g (2.0 mmol)  $MeSiCl_3$ , gelöst in 40 ml Hexan, wurden langsam 1.4 ml (10 mmol)  $NEt_3$  zugetropft, während  $H_2S$  durch die Lösung geleitet wurde. Nach 30 min wurde vom ausgefallenen  $HNEt_3Cl$  filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zurück blieb ein farbloses kristallines Produkt aus  $CH_2(SiMe)_4S_5$  neben  $(CH_2)_2(SiMe)_4S_4$  (siehe unter e) und wenig  $(MeSi)_4S_6$ .

$CH_2(SiMe)_4S_5$ : GC/MS: 346 ( $M^+$ , 100), 331 ( $M^+ - Me$ , 42), 313 ( $Me_4Si_4S_4CH$ , 8), 257 ( $Me_3Si_3S_4$ , 10), 239 ( $Me_3Si_3S_3CH_2$ , 50), 165 ( $Me_3Si_2S_2$ , 8), 147 ( $Me_3Si_2SCH_2$ , 10), 135 ( $MeSi_2S_2$ , 10), 131 ( $Me_5Si_2$ , 7), 75 ( $MeSiS$ , 13), 73 ( $Me_3Si$ , 10).

### 12.28. 3,7-Dichalcogenahexasilabicyclo[3.3.0]octane

a) 1,1,2,2-Tetrakis(chlordimethylsilyl)dimethyldisilan,  $(ClMe_2Si)_2MeSi-SiMe(SiMe_2Cl)_2$

4.0 g (10.6 mmol)  $(Me_3Si)_2MeSi-SiMe(SiMe_3)_2$  (siehe 12.22.a) wurden in 20 ml Hexan gelöst und im Eisbad 7.0 g (52 mmol)  $AlCl_3$  zugegeben. Unter Rühren im Eisbad wurden schließlich 3.7 ml (52 mmol) Acetylchlorid langsam zugetropft. Anschließend wurde noch über Nacht gerührt, wobei sich die Mischung allmählich auf Raumtemperatur erwärmte. Danach wurde die Hexanphase abgetrennt und der Rückstand noch 2× mit 10 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten Hexanlösungen wurden im Vakuum eingengt, wobei 4.1 g (8.9 mmol, 84 %) reines  $(ClMe_2Si)_2MeSi-SiMe(SiMe_2Cl)_2$  als viskoses Öl zurückblieben.

$(ClMe_2Si)_2MeSi-SiMe(SiMe_2Cl)_2$ : GC/MS: 445 ( $Me_9Si_6^{35}Cl_3^{37}Cl$  ( $M^+ - Me$ ), 2), 423/425 ( $M^+ - Cl$ ), 365/367 ( $Me_8Si_5Cl_3$ , 100), 345 ( $Me_9Si_5Cl_2$ , 1), 330 ( $Me_8Si_5Cl_2$ , 2), 287 ( $Me_7Si_4Cl_2$ , 22), 267 ( $Me_8Si_4Cl$ , 11), 229 ( $Me_5Si_3Cl_2$ , 6), 209 ( $Me_6Si_3Cl$ , 15), 194 ( $Me_5Si_3Cl$ , 33), 159 ( $Me_5Si_3$ , 10), 131 ( $Me_5Si_2$ , 29), 93 ( $Me_2SiCl$ , 23), 73 ( $Me_3Si$ , 75); NMR: Tab. 7.3.5.

Wird die Chlorierung anfangs nicht im Eisbad, sondern bei etwa 40 – 50 °C durchgeführt, so resultiert unter Umlagerung des Silangerüsts 1,1,1-Tris(chlorodimethylsilyl)-2,3-dichlor-trimethyltrisilan.

$(ClMe_2Si^A)_3Si^B-Si^CMeCl-Si^DMe_2Cl$ : NMR (ppm)  $\delta_{Si}$  A: 27.60, B: -109.92, C: 10.60, D: 20.82;  $\delta_H$   $Si^A Me_2$ : 0.69,  $Si^C Me$ : 0.65,  $Si^D Me_2$ : 0.57/0.60 (diastereotope Methylgruppen); GC/MS: 445 ( $Me_9Si_6^{35}Cl_3^{37}Cl$  ( $M^+-Cl$ ), 2), 365/367 ( $Me_8Si_5Cl_3$ , 100), 345 ( $Me_9Si_5Cl_2$ , 13), 287 ( $Me_7Si_4Cl_2$ , 11), 272 ( $Me_6Si_4Cl_2$ , 14), 267 ( $Me_8Si_4Cl$ , 8), 209 ( $Me_6Si_3Cl$ , 13), 174 ( $Me_6Si_3$ , 10), 159 ( $Me_5Si_3$ , 7), 131 ( $Me_5Si_2$ , 12), 93 ( $Me_2SiCl$ , 22), 73 ( $Me_3Si$ , 46).

*b)  $E(Me_2Si)_2Si_2Me_2(SiMe_2)_2E$  ( $E = S, Se, Te$ )*

Zur Darstellung der Schwefelverbindung wurden 0.35 g (0.76 mmol)  $(ClMe_2Si)_2MeSi-SiMe(SiMe_2Cl)_2$  in 25 ml Hexan gelöst und  $H_2S$  durch die Lösung geleitet, während 0.43 ml (3.1 mmol)  $NEt_3$  langsam zugetropft wurden. Nach Filtration vom ausgefallenen  $HNEt_3Cl$  und Abkondensieren des Lösungsmittels im Vakuum blieben 0.25 g eines farblosen viskosen Öls zurück, dass sich im Hochvakuum bei 120 °C / 0.004 kPa destillieren ließ. Die so gewonnenen 0.2 g Produkt erstarrten nach einigen Minuten zu kristallinen Plättchen.

$S(Me_2Si)_2Si_2Me_2(SiMe_2)_2S$ : GC/MS: 382 ( $M^+$ , 73), 367 ( $M^+-Me$ , 38), 323 ( $Me_7Si_5S_2CH_2$ , 32), 309 ( $Me_7Si_5S_2$ , 61), 277 ( $Me_7Si_5S$ , 13), 249 ( $Me_7Si_4S$ , 19), 131 ( $Me_5Si_2$ , 16), 73 ( $Me_3Si$ , 100), 59 ( $Me_2SiH$ , 15); F: 75 °C.

Zur Darstellung der Selen- bzw. der Tellurverbindung wurden 0.23 g (0.5 mmol)  $(ClMe_2Si)_2MeSi-SiMe(SiMe_2Cl)_2$  zu 1.0 mmol einer nach der Vorschrift in 12.11.b) frisch präparierten  $Li_2Se$  bzw.  $Li_2Te$  Lösung in THF bei 0 °C ( $E = Se$ ) bzw. -30 °C ( $E = Te$ ) zugegeben. Nach 30 min wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 10 ml Hexan gelöst. Nach Filtration von ausgefallenem  $LiCl$  wurde das Hexan im Vakuum entfernt. Zurück blieben die 3,7-Chalcogenahexasilabicyclo[3.3.0]octane, wobei die Selenverbindung nach einiger Zeit ebenfalls zu farblosen Plättchen erstarrte, während die Tellurverbindung ein hellgelbes sehr luftempfindliches Öl darstellte.

$Se(Me_2Si)_2Si_2Me_2(SiMe_2)_2Se$ : GC/MS: 478 ( $M^+$ , 19), 463 ( $M^+-Me$ , 15), 419 ( $Me_7Si_5Se_2CH_2$ , 9), 405 ( $Me_7Si_5Se_2CH_2$ , 13), 325 ( $Me_7Si_5Se$ , 14), 297 ( $Me_7Si_4Se$ , 11), 267 ( $Me_5Si_4Se$ , 6), 239 ( $Me_5Si_3Se$ , 7), 159 ( $Me_5Si_3$ , 11), 131 ( $Me_5Si_2$ , 23), 73 ( $Me_3Si$ , 100), 59 ( $Me_2SiH$ , 12); F: 60 °C.



### 12.29. $\text{Si}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})_6$ und 3,7,10-Trichalcogenaoctasila[3.3.3]propellane

#### a) Hexakis(chlordimethylsilyl)disilan, $\text{Si}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})_6$

1.36 g (2.75 mmol)  $\text{Si}_2(\text{SiMe}_3)_6$  (siehe 12.13.) wurden in 20 ml Hexan gelöst und 3.0 g (22.5 mmol) wasserfreies  $\text{AlCl}_3$  zugegeben. 1.5 ml (20 mmol) Acetylchlorid wurden langsam unter Rühren zugetropft. Nach Reaktion über Nacht wurde die Reaktionsmischung für eine Stunde auf 40 °C erwärmt und anschließend die Hexanphase abgetrennt. Nach Entfernung des Lösungsmittels blieben 0.70 g (1.13 mmol, 41 %) reines kristallines  $\text{Si}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})_6$  zurück.

$\text{Si}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})_6$ : GC/MS: 601 ( $\text{Me}_{11}\text{Si}_8^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{Cl}$  ( $\text{M}^+-\text{Me}$ ), 2), 581 ( $\text{M}^+-\text{Cl}$ , 1), 523 ( $\text{Me}_{10}\text{Si}_7^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}$ , 44), 488 ( $\text{Me}_{10}\text{Si}_7^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}$ , 21), 393/395 ( $\text{Me}_8\text{Si}_6\text{Cl}_3$ , 9), 378/380 ( $\text{Me}_7\text{Si}_6\text{Cl}_3$ , 15), 307/309 ( $\text{Me}_6\text{Si}_4\text{Cl}_3$ , 13), 272 ( $\text{Me}_6\text{Si}_4\text{Cl}_2$ , 42), 209 ( $\text{Me}_6\text{Si}_3\text{Cl}$ , 18), 174 ( $\text{Me}_6\text{Si}_3$ , 13), 131 ( $\text{Me}_5\text{Si}_2$ , 26), 93 ( $\text{Me}_2\text{SiCl}$ , 37), 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ , 100); F: 257 °C; NMR: Tab. 11.8.2.2.

Wird die Reaktionsmischung zum Schluss statt auf 40 °C für eine Stunde auf 70 °C erwärmt, so resultierte ein Produktgemisch, das neben 52 %  $\text{Si}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})_6$  auch 43 % eines Octasilans mit sieben Chlorsubstituenten sowie 5 % eines Octasilans mit acht Chlorsubstituenten enthielt.

$(\text{ClMe}_2\text{Si}^{\text{C}})_3\text{Si}^{\text{A}}-\text{Si}^{\text{B}}(\text{Si}^{\text{D}}\text{ClMe}_2)_2(\text{Si}^{\text{E}}\text{Cl}_2\text{Me})$ : NMR (ppm)  $\delta_{\text{Si}}$  A: -111.23, B: -104.08, C: 28.88, D: 27.85, E: 36.98;  $\delta_{\text{C}}$   $\text{Si}^{\text{C}}\text{Me}_2$ : 8.03,  $\text{Si}^{\text{D}}\text{Me}_2$ : 7.69 ppm,  $\text{Si}^{\text{E}}\text{Me}$ : 13.02 ppm;

GC/MS: 623 ( $\text{M}^+-\text{Me}$ , 2), 543 ( $\text{Me}_9\text{Si}_7\text{Cl}_6$ , 27), 508 ( $\text{Me}_9\text{Si}_7\text{Cl}_5$ , 28), 415 ( $\text{Me}_7\text{Si}_6\text{Cl}_4$ , 10), 400 ( $\text{Me}_6\text{Si}_6\text{Cl}_4$ , 24), 309 ( $\text{Me}_6\text{Si}_4\text{Cl}_3$ , 31), 272 ( $\text{Me}_6\text{Si}_4\text{Cl}_2$ , 13), 209 ( $\text{Me}_6\text{Si}_3\text{Cl}$ , 19), 159 ( $\text{Me}_5\text{Si}_3$ , 22), 131 ( $\text{Me}_5\text{Si}_2$ , 29), 93 ( $\text{Me}_2\text{SiCl}$ , 61), 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ , 100).

$(\text{Cl}_2\text{MeSi}^{\text{C}})(\text{ClMe}_2\text{Si}^{\text{B}})_2\text{Si}^{\text{A}}-\text{Si}^{\text{A}}(\text{Si}^{\text{B}}\text{ClMe}_2)_2(\text{Si}^{\text{C}}\text{Cl}_2\text{Me})$ : NMR (ppm)  $\delta_{\text{Si}}$  A: -111.23, B: 27.75, C: 36.21.

#### b) Dodecamethyl-3,7,10-trithiaoctasila[3.3.3]propellan, $\text{Si}_2(\text{SiMe}_2)_6\text{S}_3$

0.23 g (0.37 mmol)  $\text{Si}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})_6$  wurden in 30 ml Hexan gelöst und 0.35 ml (2.5 mmol)  $\text{NMe}_3$  zugetropft, während für 30 min  $\text{H}_2\text{S}$  durch die Lösung geleitet wurde. Nach Rühren über Nacht wurde vom ausgefallenen Ammoniumsalz abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei 0.14 g (0.28 mmol, 76 %) reines  $\text{Si}_2(\text{SiMe}_2)_6\text{S}_3$  als farbloses kristallines Produkt zurückblieben. Einkristalle konnten durch langsame Kristallisation aus Hexan gewonnen werden.

$\text{Si}_2(\text{SiMe}_2)_6\text{S}_3$ : GC/MS: 500 ( $\text{M}^+$ , 25), 485 ( $\text{M}^+-\text{Me}$ , 6), 441 ( $\text{Me}_9\text{Si}_7\text{S}_3\text{CH}_2$ , 8), 427 ( $\text{Me}_9\text{Si}_7\text{S}_3$ , 29), 395 ( $\text{Me}_9\text{Si}_7\text{S}_2$ , 3), 351 ( $\text{Me}_7\text{Si}_6\text{S}_2\text{CH}_2$ , 6), 337 ( $\text{Me}_7\text{Si}_6\text{S}_2$ , 7), 293 ( $\text{Me}_5\text{Si}_5\text{S}_2\text{CH}_2$ , 6), 277 ( $\text{Me}_7\text{Si}_5\text{S}$ , 10), 262 ( $\text{Me}_6\text{Si}_5\text{S}$ , 8), 247 ( $\text{Me}_5\text{Si}_5\text{S}$ , 15), 233 ( $\text{Me}_5\text{Si}_4\text{SCH}_2$ , 11), 189 ( $\text{Me}_7\text{Si}_3$ , 11), 131 ( $\text{Me}_5\text{Si}_2$ , 13), 73 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ , 100); F: 225 °C (Zers.).

c) *Dodecamethyl-3,7,10-triseleno- bzw. -tritelluraoctasila[3.3.3]propellan*,  $\text{Si}_2(\text{SiMe}_2)_6\text{E}_3$

Eine Lösung von 0.31 g (0.50 mmol)  $\text{Si}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})_6$  in 1 ml THF wurde zu frisch präparierten Lösungen von 1.5 mmol  $\text{Li}_2\text{Se}$  bzw.  $\text{Li}_2\text{Te}$  in THF (siehe 12.11.b) bei 0 °C (bzw. –30 °C im Falle der Tellurverbindung) zugetropft. Nach 30 min wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 10 ml Hexan gelöst. Filtration vom ausgefallenen LiCl und Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum lieferte die [3.3.3]-Propellane in 62 (E = Se) bzw. 25 % (E = Te) Ausbeute.

### 13. Zusammenfassung

- Hauptziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung neuer Silicium-Chalcogen-Verbindungen (Chalcogen: Schwefel, Selen, Tellur), sowohl mit acyclischen, als auch mono- und polycyclischen Strukturen.

Dabei konnten in vielen Fällen auch isostrukturelle Verbindungen mit Germanium- oder Zinnatomen anstelle von Silicium aufgebaut werden.

- Als Synthesewege bewährten sich sowohl Reaktionen der entsprechenden Chlorderivate mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Triethylamin, als auch Umsetzungen mit Lithiumchalcogeniden, welche in besonders reaktiver Form aus dem elementaren Chalcogen und  $\text{Li}[\text{BEt}_3\text{H}]$  zugänglich waren.

- Ausgehend von chlorfunktionalisierten oligomeren Siliciumbausteinen (Oligosilane mit 2 – 8 Siliciumatomen, Disilylmethane und Trisilylmethane) war eine ganze Palette neuer Ringsysteme darstellbar. Schema 13.1. zeigt eine Übersicht über die wesentlichen Strukturtypen.

- Dabei offenbart sich, dass fünfgliedrige Ringe in diesen Systemen bevorzugt sind: ist die Bildung mehrerer isomerer Verbindungen denkbar, so wird selektiv die Verbindung gebildet, die aus Fünfringen aufgebaut ist.

- Dieser Trend ließ sich auch durch DFT Berechnungen bestätigen, die zeigten, dass bei der Umwandlung von Verbindungen, die aus Sechsringen aufgebaut sind, in Verbindungen mit Fünfringen die Gesamtenergie abnimmt.

- Insgesamt konnten 42 der dargestellten Verbindungen auch durch Röntgenkristallstrukturanalysen charakterisiert werden. In cyclischen und polycyclischen Verbindungen war es damit auch möglich, die auftretenden Konformationen der Ringe- bzw. Ringsysteme zu bestimmen und die Resultate mit den Ergebnissen der DFT-Berechnungen zu vergleichen.

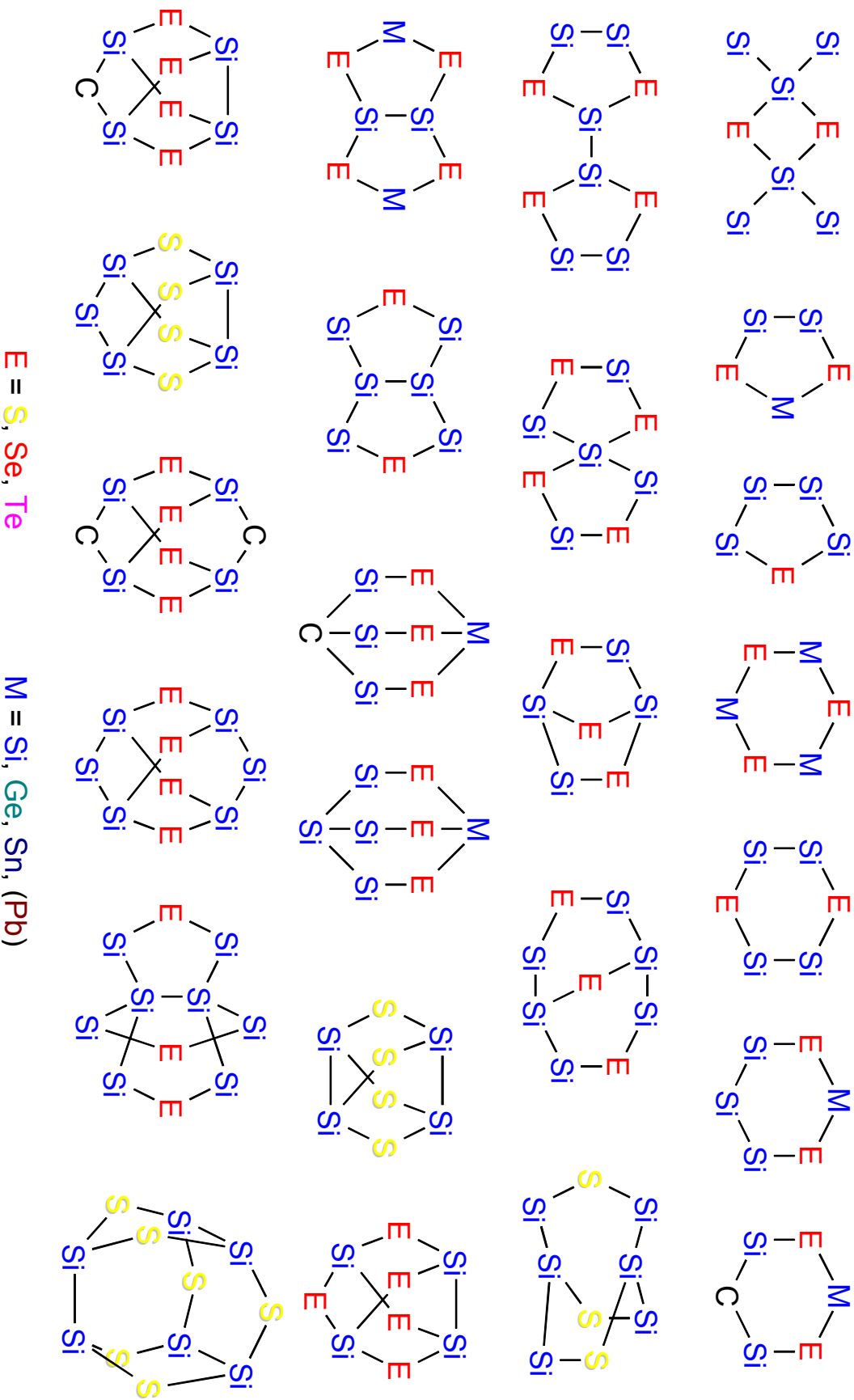
- Die NMR-Spektroskopie war parallel zu Kristallstrukturanalysen und GC/MS Messungen die Methode der Wahl zur Charakterisierung der dargestellten Verbindungen. Dabei boten sich neben der  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR auch die  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{77}\text{Se}$ , und  $^{125}\text{Te}$  NMR Spektroskopie an, da man direkt die Elemente analysiert, die die Ringsysteme aufbauen, was zu einer weit höheren Strukturempfindlichkeit führt.

- Vor allem beim Vergleich von  $^{77}\text{Se}$  und  $^{125}\text{Te}$  NMR Daten analoger Selen- und Tellurverbindungen ergaben sich lineare Korrelationen sowohl der chemischen Verschiebungen als auch der Kopplungskonstanten  $^1\text{J}_{\text{SiE}}$  bzw.  $^1\text{J}_{\text{SnE}}$  mit Faktoren von ca. 2.5. Ähnliche Korrelationen konnten auch zwischen  $^{29}\text{Si}$  und  $^{119}\text{Sn}$  bzw.  $^{119}\text{Sn}$  und  $^{207}\text{Pb}$  NMR chemischen Verschiebungen gezogen werden.

- Bei der Auswertung der Spektren wurde auch großer Wert auf die Bestimmung von Kopplungskonstanten gelegt, da letztlich nur das Auftreten entsprechender Kopplungssatelliten einen direkten Beweis der Konnektivitäten liefern kann. Beim Vergleich mit den Daten aus den Kristallstrukturuntersuchungen zeigten sich Zusammenhänge zwischen den Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{SiSe}}$  bzw.  $^1J_{\text{SnSe}}$  und den ermittelten Bindungslängen Si–Se bzw. Sn–Se.
- Um die Einflüsse der Bildung verschiedener Ringsysteme auf die chemischen Verschiebungen einschätzen zu können, wurde eine große Palette chalcogenobutylsubstituierter Silane und Oligosilane dargestellt. Zur Synthese dienten im Falle der thio- und selenobutylsubstituierten Derivate sowohl die Reaktionen der entsprechenden Chlorsilane mit BuEH in Gegenwart von  $\text{NEt}_3$  als auch Umsetzungen mit BuELi, während für tellurobutylsubstituierte Verbindungen nur letztgenannter Weg möglich war.
- Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass für Schwefelverbindungen bei der Bildung von fünfgliedrigen Cyclen bei allen beteiligten Siliciumatomen Tieffeldverschiebungen, meist um etwa 15 ppm auftreten, während sich die Bildung von Sechsringen in Hochfeldverschiebungen äußert, die aber mit etwa 0 – 5 ppm deutlich kleiner ausfallen. Hierbei kann man immer nur Siliciumatome mit der gleichen ersten Koordinationssphäre (das heißt gleiche direkte Nachbarn) vergleichen. Ist ein Siliciumatom an mehreren Ringen beteiligt, so scheinen sich die Effekte teilweise zu addieren. Handelt es sich statt Schwefel um die schwereren Chalcogene Selen oder Tellur, so wird das Bild etwas komplizierter. Beim Einbau in Fünfringe treten für Monosilaneinheiten nur kleine ( $E = \text{Se}$ ) bzw. praktisch gar keine ( $E = \text{Te}$ ) Tieffeldverschiebungen auf, während in Oligosilaneinheiten die beobachteten Tieffeldverschiebungen für  $E = \text{Te}$  auf etwa 40 ppm ansteigen.
- Von einigen Verbindungen konnten durch  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR Spektroskopie auch die Tensorhauptwerte der chemischen Verschiebung ermittelt werden.
- Parallel dazu wurden mittels GIAO und IGLO Verfahren die  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebungen ausgehend von den aus den Kristallstrukturanalysen zugänglichen Geometrien berechnet, wobei sowohl die isotropen Mittelwerte als auch die Anisotropien der chemischen Verschiebung recht gut mit den experimentellen Werten übereinstimmen.
- Obwohl auch die beobachteten Tieffeldverschiebungen der  $^{29}\text{Si}$  NMR Signale für fünfgliedrige Ringverbindungen in den Berechnungen gut reproduziert wurden, ist es schwierig, diesen Effekt einem bestimmten Bindungsparameter zuzuordnen. Offensichtlich spielen neben den Elektronen der Si–S Bindungen sowie den n-Elektronenpaaren am Schwefel auch die der Si–C Bindungen eine wesentliche Rolle.

- Neben cyclischen Verbindungen konnten unter Verwendung des sperrigen Hypersilylrestes auch eine Reihe acyclischer Verbindungen mit der Sequenz Si–E–Si bzw. Si–E–Sn dargestellt werden. Hierbei ergaben sich vor allem im Falle von 3 und 4 Hypersilylchalcogenosubstituenten deutliche Hochfeldverschiebungen der  $^{29}\text{Si}$  bzw.  $^{119}\text{Sn}$  NMR Signale der zentralen Silicium- bzw. Zinnatome beim Vergleich mit den entsprechenden chalcogenobutylsubstituierten Silanen bzw. chalcogenomethylsubstituierten Stannanen.
- Eine weitere bemerkenswerte Verbindungsklasse stellen die 1,2-Dithiolat-Derivate des Siliciums dar. Auch hier offenbart sich eine starke Neigung zur Bildung fünfgliedriger Cyclen, deren Bildung ebenfalls mit deutlichen Tieffeldverschiebungen der  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebungen verbunden ist.
- Aus den Geometrien der beiden Spiroverbindungen  $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{S})_2]_2\text{Si}$  und  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{S})_2]_2\text{Si}$  mit einem partiell planarisierten  $\text{SiS}_4$  Tetraeder resultieren unerwartet große Anisotropien der  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebungen.

Durch Reaktionen der Spiroverbindungen mit Lithiumthiophenolat gelang es erstmalig, hypervalente Silicate mit einer  $\text{SiS}_5$  Koordination zu generieren.



Schema 13.1. Übersicht über die Strukturtypen der dargestellten cyclischen und polycyclischen Silicium-Chalcogen-Verbindungen.

## Danksagung

Mein Dank gilt zunächst allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Siliciumchemie im Institut für Anorganische Chemie der TU Bergakademie in Freiberg, im Besonderen jedoch Herrn Prof. Dr. Gerhard Roewer für seine allzeit gewährte Unterstützung und die gute Zusammenarbeit.

Frau DC Heike Lange danke ich für ihre engagierte Arbeit auf dem Gebiet hypersilylchalcogenosubstituierter Derivate von Elementen der 14. Gruppe.

Herrn Dr. Uwe Böhme danke ich für die Durchführung des größten Teils der in diese Arbeit eingeflossenen DFT Berechnungen sowie Frau DI Beate Kutzner für die Unterstützung bei der Aufnahme der unzähligen und oft recht zeitaufwändigen NMR Spektren.

Frau Dr. Erica Brendler vom Institut für Analytische Chemie gilt mein Dank für die Aufnahme und Auswertung der  $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR Spektren und Frau C. Pöschmann sowie Frau E. Knoll vom Institut für Organische Chemie für die Durchführung zahlreicher GC/MS Messungen.

Herrn Dr. Gerd Rheinwald, damals in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. H. Lang an der TU Chemnitz, sowie Herrn Dr. H. Borrmann, Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden danke ich für die Messung und Auswertung der in dieser Arbeit enthaltenen Kristallstrukturanalysen und möchte mich zugleich für die mit den Substanzen verbundene Geruchsbelästigung entschuldigen.

Herrn Dr. Thomas Müller und Herrn DC G. Tsantes aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. N. Auner an der Universität Frankfurt/M. danke ich für die Durchführung von GIAO und IGLO Berechnungen an verschiedenen Silicium-Schwefelverbindungen sowie für die Zusammenarbeit bei der Interpretation der Ergebnisse.

Nicht zuletzt möchte ich mich auch bei den Mitarbeitern aus dem Labor 107, Frau DC Claudia Knopf, Herrn DC Thomas Lange, Herrn Dr. Norbert Schulze (jetzt in Schwäbisch Gmünd) sowie bei Herrn Dr. Lars Lorey (jetzt bei Kosa in Bad Hersfeld) und Frau Dr. Kristin Trommer für das gute Arbeitsklima und die gegenseitige Unterstützung bedanken, ohne die manche präparative Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

## Literaturverzeichnis

---

- [1] Y. LePage, G. Donnay, *Acta Crystallogr. B* 32 (1976) 2456.
- [2] A. F. Wright, M. S. Lehmann, *J. Solid State Chem.* 36 (1981) 371.
- [3] H. W. Baur, *Acta Crystallogr. B* 33 (1977) 2615.
- [4] D. R. Peacor, *Z. Kristallogr.* 138 (1973) 274.
- [5] G. V. Gibbs, C. T. Prewitt, K. J. Baldwin, *Z. Kristallogr.* 145 (1977) 108.
- [6] R. J. Hill, M. D. Newton, G. V. Gibbs, *J. Solid State Chem.* 47 (1983) 185.
- [7] Übersicht über die Strukturtypen in: N. N. Greenwood, A. Earnshaw: "Chemie der Elemente", VCH-Verlag Weinheim (1988) 436-461.
- [8] F. Liebau: "Structural Chemistry of Silicates", Springer-Verlag Berlin (1985).
- [9] L. Puppe, *Chemie in unserer Zeit* 30 (1986) 117.
- [10] W. Höldrich, M. Hesse, F. Naumann, *Angew. Chem.* 100 (1988) 232.
- [11] D. T. Griffen: "Silicate Crystal Chemistry", Oxford University Press (1992).
- [12] H. Scholze "Glas, Natur, Struktur, Eigenschaften", Springer-Verlag Berlin (1977).
- [13] J. E. Mark, H. R. Allcock, R. West: "Inorganic Polymers", Prentice Hall (1992).
- [14] R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* 96 (1996) 2205.
- [15] F. J. Feher, *Gelest-ABCR Catalogue* (2000) 43.
- [16] J. Choi, J. Harcup, A. F. Yee, Q. Zhu, R. M. Laine, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 11420.
- [17] A. F. Wells: "Structural inorganic chemistry", Oxford University Press (1984).
- [18] A. Weiss, A. Weiss, *Z. anorg. allg. Chem.* 276 (1954) 95.
- [19] E. Zintl, K. Loosen, *Z. Kristallogr. A* 35 (1933) 37.
- [20] G. A. Forsyth, D. W. H. Rankin, H. R. Robertson, *J. Mol. Struct.* 239 (1990) 209.
- [21] F. J. Feher, T. A. Budzichowski, *J. Organomet. Chem.* 373 (1989) 153.
- [22] E. Rikowski, H. C. Marsmann, *Polyhedron* 16 (1997) 3357.
- [23] M. Y. Etienne, *Bull. Soc. Chim. France* (1953) 791.
- [24] J. C. J. Bart, J. J. Daly, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1968) 1207.
- [25] J. Mason "Multinuclear NMR", Plenum Press New York, London (1989).
- [26] *Gmelin Handbuch der Anorg. Chem.*, Zinn, Volume C2, Springer-Verlag Heidelberg, 8. Edition (1975).
- [27] S. R. Bahr, P. Boudjouk, G. J. McCarthy, *Chem. Mater.* 4 (1992) 383.
- [28] D. Brandes, *J. Organomet. Chem.* 136 (1977) 25.
- [29] J. D. Kennedy, W. McFarlane, *J. Chem. Soc. Perkin II* (1974) 146.
- [30] S. J. Harris, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* 127 (1977) C1.
- [31] F. Uhlig, B. Stadelmann, A. Zechmann, P. Lassacher, H. Stüger, E. Hengge, Phosphorus, Sulfur, and Silicon 90 (1994) 29.
- [32] J. W. Anderson, J. E. Drake, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 7 (1971) 1007.
- [33] E. W. Abel, *J. Chem. Soc.* (1960) 4406.
- [34] H. Sakurai, M. Kira, M. Kumada, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1967) 889.
- [35] I. Ojima, M. Nihonyanagi, Y. Nagai, *J. Organomet. Chem.* 50 (1973) C26.
- [36] J. B. Baruah, K. Okasada, T. Yamamoto, *Organometallics* 15 (1996) 456.
- [37] M. Pang, E. J. Becker, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 1948.
- [38] R. S. Glass, *J. Organomet. Chem.* 61 (1973) 83.
- [39] C. R. Lucas, M. J. Newlands, E. J. Gabe, F. L. Lee, *Can. J. Chem.* 65 (1987) 898.
- [40] E. V. Van den Berghe, G. P. Van der Kelen, *J. Organomet. Chem.* 122 (1976) 329.
- [41] D. A. Evans, K. G. Grimm, L. K. Truesdale, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3229.
- [42] D. A. Evans, L. K. Truesdale, K. G. Grimm, S. L. Nesbitt, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5009.
- [43] T. G. Back: "Organoselenium Chemistry", Oxford University Press, Oxford (1999).
- [44] T. Wirth, *Angew. Chem.* 112 (2000) 3891.



- 
- [45] T. Chivers, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1996) 1185.
- [46] J. Beck, M. Dolg, S. Schlüter, *Angew. Chem.* 113 (2001) 2347.
- [47] A. Haaland, H. P. Verne, H. V. Volden, J. A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 7554.
- [48] M. Minoura, T. Sagami, K. Akiba, C. Modrakowski, A. Sudau, K. Seppelt, S. Wallenhauer, *Angew. Chem.* 108 (1996) 2827.
- [49] M. Minoura, T. Sagami, M. Miyasato, K. Akiba, *Tetrahedron* 53 (1997) 12195.
- [50] J. Jeske, W.-W. du Mont, P. G. Jones, *Angew. Chem.* 108 (1996) 2822.
- [51] D. E. Gindelberger, J. Arnold, *Organometallics* 13 (1994) 4462.
- [52] N. J. Hardman, B. Twamley, P. P. Power, *Angew. Chem.* 112 (2000) 2884.
- [53] M. Schmidt, H. D. Block, *Chem. Ber.* 103 (1970) 3348.
- [54] J.-C. Guillemin, A. Bouayad, D. Vijaykumar, *Chem. Commun.* (2000) 1163.
- [55] E. H. Riague, J.-C. Guillemin, *Organometallics* 21 (2002) 68.
- [56] W.-W. du Mont, S. Kubiniok, L. Lange, S. Pohl, W. Saak, I. Wagner, *Chem. Ber.* 124 (1991) 1315.
- [57] J. W. Anderson, G. K. Barker, J. E. Drake, M. Rodger, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1973) 1716.
- [58] J. D. Kennedy, W. McFarlane, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1973) 2134.
- [59] W. Clegg, R. P. Davies, R. Snaith, A. E. H. Wheatley, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 1411.
- [60] K. Praefcke, C. Weichsel, *Synthesis* (1980) 216.
- [61] J. E. Drake, R. T. Hemmings, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 1879.
- [62] M. Herberhold, P. Leitner, *J. Organomet. Chem.* 411 (1991) 233.
- [63] N. Miyoshi, H. Ishii, K. Kondo, S. Murai, N. Sonoda, *Synthesis* (1979) 300.
- [64] J. A. Gladysz, V. K. Wong, B. S. Jick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1978) 838.
- [65] T. B. Rauchfuß, T. D. Weatherhill, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 827.
- [66] D. Witthaut, K. Kirschbaum, O. Conrad, D. M. Giolando, *Organometallics* 19 (2000) 5238.
- [67] J. E. Drake, R. T. Hemmings, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1976) 1730.
- [68] M. R. Detty, M. D. Seidler, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 1283.
- [69] D. Liotta, P. B. Paty, J. Johnston, G. Zima, *Tetrahedron Lett.* 51 (1978) 5091.
- [70] K. A. Hooton, A. L. Allred, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 671.
- [71] C. H. W. Jones, R. D. Sharma, *J. Organomet. Chem.* 268 (1984) 113.
- [72] J. F. Corrigan, S. Balter, D. Fenske, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1996) 729.
- [73] E. W. Abel, D. A. Armitage, D. B. Brady, *J. Organomet. Chem.* 5 (1966) 130.
- [74] B. Kersting, B. Krebs, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 3886.
- [75] A. Rosenheim, B. Raibmann, G. Schendel, *Z. anorg. allg. Chem.* 196 (1931) 160.
- [76] A. Boudin, G. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reyé, *Organometallics* 7 (1988) 1165.
- [77] R. M. Laine, K. Y. Blohowiak, T. R. Robinson, M. L. Hoppe, P. Nardi, J. Kampf, J. Uhm, *Nature* 353 (1991) 642.
- [78] H. Meyer, G. Nagorsen, *Angew. Chem.* 91 (1979) 587.
- [79] J. D. Dunitz, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1070.
- [80] H. Meyer, G. Nagorsen, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1071.
- [81] W. Hönlle, U. Dettlaff-Weglikowska, L. Walz, H. G. v. Schnering, *Angew. Chem.* 101 (1989) 615.
- [82] M. Wieber, M. Schmidt, *Z. Naturforsch.* 18b (1963) 846.
- [83] E. W. Abel, D. A. Armitage, R. P. Bush, *J. Chem. Soc.* (1965) 3045.
- [84] R. H. Cragg, A. Taylor, *J. Organomet. Chem.* 99 (1975) 391.
- [85] E. W. Abel, D. A. Armitage, R. P. Bush, *J. Chem. Soc.* (1965) 7098.
- [86] F. H. Fink, J. A. Turner, D. A. Payner Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 1571.
- [87] W. Wojnowski, K. Peters, M. C. Böhm, H. G. v. Schnering, *Z. anorg. allg. Chem.* 523 (1985) 169.
- [88] A. Herman, Z. Pawelec, W. Wojnowski, H. G. v. Schnering, *Struct. Chem.* 3 (1992) 155.
- [89] J. Pfeiffer, N. Noltemeyer, A. Meller, *Z. anorg. allg. Chem.* 572 (1989) 145.
- [90] P. Tavarès, P. Meunier, M. M. Kubicki, B. Gautheron, *Heteroatom Chem.* 4 (1993) 383.

- 
- [91] A. C. Sau, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 4129.
- [92] A. C. Sau, R. O. Day, R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1264.
- [93] R. O. Day, J. M. Holmes, A. C. Sau, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 281.
- [94] A. C. Sau, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3076.
- [95] R. R. Holmes, J. A. Deiters, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3318.
- [96] R. R. Holmes, R. O. Day, A. C. Sau, C. A. Poutasse, J. M. Holmes, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 607.
- [97] R. R. Holmes, R. O. Day, A. C. Sau, J. M. Holmes, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 600.
- [98] R. Tacke, M. Mallak, R. Willeke, *Angew. Chem.* 113 (2001) 2401.
- [99] R. Willeke, R. Tacke, *Z. anorg. allg. Chem.* 627 (2001) 1537.
- [100] T. K. Prakasha, S. Srinivasan, A. Chandrasekaran, R. O. Day, R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 10003.
- [101] S. D. Pastor, V. Huang, D. NabiRahni, S. A. Koch, H.-F. Hsu, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 5966.
- [102] M. Dräger, *Chem. Ber.* 108 (1975) 1723.
- [103] T. Thompson, S. D. Pastor, G. Rihs, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 4163.
- [104] H.-G. Horn, M. Hemeke, *Chemiker-Ztg.* 109 (1985) 1.
- [105] H.-G. Horn, B. Töpfer, M. Hemeke, *Chemiker-Ztg.* 115 (1991) 15.
- [106] F. Fehér, H. Goller, *Z. Naturforsch.* 22b (1967) 1223.
- [107] J. Pikies, W. Wojnowski, *J. Organomet. Chem.* 378 (1989) 317.
- [108] R. Piękoś, W. Wojnowski, *Z. anorg. allg. Chem.* 318 (1962) 212.
- [109] F. Preuss, M. Steidel, R. Exner, *Z. Naturforsch.* 45b (1990) 1618.
- [110] W. Wojnowski, B. Becker, J. Saßmannshausen, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Z. anorg. allg. Chem.* 620 (1994) 1417.
- [111] B. Becker, K. Radacki, A. Konitz, W. Wojnowski, *Z. anorg. allg. Chem.* 621 (1995) 904.
- [112] B. Becker, W. Wojnowski, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Polyhedron* 9 (1990) 1659.
- [113] W. Wojnowski, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. v. Schnering, *Z. anorg. allg. Chem.* 531 (1985) 147.
- [114] W. Wojnowski, M. Wojnowski, H. G. v. Schnering, *Z. anorg. allg. Chem.* 531 (1985) 153.
- [115] W. Wojnowski, M. Wojnowski, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Z. anorg. allg. Chem.* 530 (1985) 79.
- [116] H. Sakurai, K. Tominaga, T. Watanabe, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* (1966) 5493.
- [117] M. Ballestri, C. Chatgililoglu, G. Seconi, *J. Organomet. Chem.* 408 (1991) C1.
- [118] C. G. Pitt, M. S. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 1928.
- [119] K. Shiina, M. Kumada, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 139.
- [120] J. Daroszewski, J. Luszyk, M. Degueil, C. Navarro, B. Maillard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1991) 587.
- [121] R. Calas, N. Duffaut, B. Martel, C. Paris, *Bull. Soc. Chim. France* (1961) 886.
- [122] М. Н. Бохкарев, Л. П. Санина, Н. С. Выязанкин, *Журнал Общей Химии* 39 (1969) 135.
- [123] B. Becker, W. Wojnowski, *Synth. react. inorg. met.-org. Chem.* 12 (1982) 565.
- [124] R. M. Salinger, R. West, *J. Organomet. Chem.* 11 (1968) 631.
- [125] G. Schott, E. Popowski, B. Becker, W. Wojnowski, *Z. anorg. allg. Chem.* 430 (1977) 271.
- [126] B. Becker, E. W. Felcyn, A. Herman, J. Pikies, W. Wojnowski, *Z. anorg. allg. Chem.* 488 (1982) 229.
- [127] R. Minkwitz, A. Kornath, H. Preut, *Z. anorg. allg. Chem.* 619 (1993) 877.
- [128] L. Birkhofer, A. Ritter, H. Goller, *Chem. Ber.* 96 (1963) 3289.
- [129] N. Choi, S. Sugi, W. Ando, *Chem. Lett.* (1994) 1395.
- [130] D. M. Giolando, T. B. Rauchfuss, G. M. Clark, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 3080.
- [131] B. O. Dabbousi, P. J. Bonasia, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 3186.
- [132] G. Becker, K. W. Klinkhammer, S. Lartiges, P. Böttcher, W. Poll, *Z. anorg. allg. Chem.* 613 (1992) 7.
- [133] P. J. Bonasia, V. Christou, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 6777.
- [134] P. J. Bonasia, D. E. Gindelberger, B. O. Dabbousi, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 5209.

- [135] J. M. Timberlake, J. Green, V. Christou, J. Arnold, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1998) 4029.
- [136] D. A. Gindelberger, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 6242.
- [137] S. P. Wuller, A. L. Seligson, G. P. Mitchell, J. Arnold, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 4854.
- [138] A. L. Seligson, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 8214.
- [139] D. R. Cary, J. Arnold, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 1791.
- [140] C. P. Gerlach, V. Christou, J. Arnold, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 2758.
- [141] V. Christou, S. P. Wuller, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 10545.
- [142] C. P. Gerlach, S. P. Wuller, J. Arnold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1996) 2565.
- [143] D. E. Gindelberger, J. Arnold, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 5813.
- [144] P. J. Bonasia, J. Arnold, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 2508.
- [145] J. E. Drake, B. M. Glavinčevski, R. Humphries, A. Majid, *Can. J. Chem.* 57 (1979) 3253.
- [146] N. W. Mitzel, A. Schier, H. Beruda, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* 125 (1992) 1053.
- [147] J. E. Drake, B. M. Glavinčevski, H. E. Henderson, R. T. Hemmings, *Can. J. Chem.* 56 (1978) 465.
- [148] J. D. Kennedy, W. McFarlane, *J. Organomet. Chem.* 94 (1975) 7.
- [149] K.-H. Thiele, A. Steinicke, U. Dümichen, B. Neumüller, *Z. anorg. allg. Chem.* 622 (1996) 231.
- [150] P. Boudjouk, S. R. Bahr, D. P. Thompson, *Organometallics* 10 (1991) 778.
- [151] J. E. Drake, B. M. Glavinčevski, R. T. Hemmings, *Can. J. Chem.* 58 (1980) 2161.
- [152] M. R. Detty, M. D. Seidler, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 1354.
- [153] Е. П. Лебедев, Д. В. Фридланд, В. О. Рейхсфельд, Е. Н. Король, *Журнал Общей Химии* 46 (1976) 315.
- [154] D. N. Harpp, K. Steliou, *Synthesis* (1976) 721.
- [155] J.-H. So, P. Boudjouk, *Synthesis* (1989) 306.
- [156] H.-G. Horn, M. Hemeke, *Chemiker-Ztg.* 109 (1985) 145.
- [157] L.-B. Han, F. Mirzaei, M. Tanaka, *Organometallics* 19 (2000) 722.
- [158] S. Kersch, B. Wrackmeyer, D. Männig, H. Nöth, R. Staudigl, *Z. Naturforsch.* 42b (1987) 387.
- [159] C. Glidewell, D. C. Lilies, *J. Organomet. Chem.* 224 (1981) 237.
- [160] B. Krebs, H. J. Korte, *J. Organomet. Chem.* 179 (1979) 13.
- [161] W. Wojnowski, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. v. Schnering, *Z. anorg. allg. Chem.* 525 (1985) 121.
- [162] H. Schumann, O. Stelzer, R. Weis, R. Mohtachemi, R. Fischer, *Chem. Ber.* 106 (1973) 48.
- [163] H. Schumann, R. Weis, *Angew. Chem.* 82 (1970) 256.
- [164] H. Schumann, R. Mohtachemi, H.-J. Kroth, U. Frank, *Chem. Ber.* 106 (1973) 2049.
- [165] F. Fehér, H. Goller, *Z. Naturforsch.* 22b (1967) 1224.
- [166] A. Capperucci, A. Degl'Innocenti, A. Ricci, A. Mordini, G. Reginato, *J. Org. Chem.* 56 (1991) 7323.
- [167] H. S. D. Soysa, W. P. Weber, *Tetrahedron Lett.* 3 (1978) 235.
- [168] T. Nomura, N. Yokoi, K. Yamasaki, *Proc. Japan Acad.* 29 (1954) 342.
- [169] D. L. Mayfield, R. A. Flath, L. R. Best, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 2444.
- [170] L. Pazdernik, F. Brisse, R. Rivest, *Acta Cryst. B* 33 (1977) 1780.
- [171] В. О. Рейхсфельд, Е. П. Лебедев, *Журнал Общей Химии* 40 (1970) 615.
- [172] Е. П. Лебедев, Д. В. Фридланд, В. О. Рейхсфельд, *Журнал Общей Химии* 45 (1975) 2641.
- [173] M. M. Millard, L. J. Pazdernik, W. F. Haddon, R. F. Lundin, *J. Organomet. Chem.* 52 (1973) 283.
- [174] В. О. Рейхсфельд, Е. П. Лебедев, *Журнал Общей Химии* 37 (1967) 1412.
- [175] A. Haas, M. Vongehr, *Z. anorg. allg. Chem.* 447 (1978) 119.
- [176] A. Haas, R. Hitze, *Z. Naturforsch.* 36b (1981) 1069.
- [177] F. Fehér, R. Lüpschen, *Z. Naturforsch.* 26b (1971) 1191.
- [178] M. Schmidt, H. Ruf, *Z. anorg. allg. Chem.* 321 (1963) 270.
- [179] M. Schmidt, H. Ruf, *Angew. Chem.* 73 (1964) 64.
- [180] H. Kriegsmann, H. Clauss, *Z. anorg. allg. Chem.* 300 (1959) 210.
- [181] K. Moedritzer, *J. Organomet. Chem.* 21 (1970) 315.

- 
- [182] A. D. M. Hailey, G. Nickless, J. *inorg. nucl. Chem.* 33 (1971) 657.
- [183] M. Yokoi, T. Nomura, K. Yamasakai, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 4484.
- [184] W. E. Schklower, Yu. T. Strutschkow, L. E. Guselnikow, W. W. Wolkowa, W. A. Awakyan, *Z. anorg. allg. Chem.* 501 (1983) 153.
- [185] J. Peters, J. Mandt, M. Meyring, B. Brebs, *Z. Kristallogr.* 156 (1981) 90.
- [186] B. Krebs, *Angew. Chem.* 95 (1983) 113.
- [187] H.-G. Horn, M. Probst, *Monatsh. Chem.* 126 (1995) 1169.
- [188] B. Gehrhuis, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 1931.
- [189] M. Denk, R. Lennon, R. Hayshi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 2691.
- [190] M. Haaf, A. Schmiedel, T. A. Schmedake, D. R. Powell, A. J. Millevolte, M. Denk, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 12714.
- [191] B. Gehrhuis, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *J. Organomet. Chem.* 521 (1996) 211.
- [192] P. Jutzi, U. Holtmann, D. Kanne, C. Krüger, R. Blom, R. Gleiter, I. Hyla-Krypsin, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1629.
- [193] P. Jutzi, A. Möhrke, A. Müller, H. Bögge, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1527.
- [194] M. Weidenbruch, L. Kirmaier, E. Kroke, W. Saak, *Z. anorg. allg. Chem.* 623 (1997) 1277.
- [195] B. Menzebach, P. Bleckmann, *J. Organomet. Chem.* 91 (1975) 291.
- [196] H. Kriegsmann, H. Hoffmann, *Z. Chem.* 3 (1963) 268.
- [197] A. Blecher, M. Dräger, *Angew. Chem.* 91 (1979) 740.
- [198] M. C. Janzen, H. A. Jenkins, L. M. Rendina, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 2123.
- [199] E. R. T. Tiekink, *Main Group Metal Chem.* 16 (1993) 65.
- [200] M. Dräger, A. Blecher, H.-J. Jacobsen, B. Krebs, *J. Organomet. Chem.* 161 (1978) 319.
- [201] R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, C. H. W. Jones, *Acta Cryst. C* 45 (1989) 1813.
- [202] H.-J. Jacobsen, B. Krebs, *J. Organomet. Chem.* 136 (1977) 333.
- [203] A. Blecher, B. Mathiasch, T. Mitchell, *J. Organomet. Chem.* 184 (1980) 175.
- [204] H. Berwe, A. Haas, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1175.
- [205] P. Boudjouk, D. J. Seidler, D. Grier, G. J. McCarthy, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1189.
- [206] P. Boudjouk, M. P. Remington Jr., D. G. Grier, W. Triebold, B. R. Jarabek, *Organometallics* 18 (1999) 4534.
- [207] H. Schumann, *Z. anorg. allg. Chem.* 354 (1967) 192.
- [208] F. W. B. Einstein, I. D. Gay, C. H. W. Jones, A. Riesen, R. D. Sharma, *Acta Cryst. C* 49 (1993) 470.
- [209] A. Polis, *Ber. deutsch. Chem. Ges.* 20 (1887) 3331.
- [210] A. J. Edwards, B. F. Hoskins, *Acta Cryst. C* 46 (1990) 1397.
- [211] B. M. Schmidt, M. Dräger, *J. Organomet. Chem.* 399 (1990) 63.
- [212] H. Stenger, B. M. Schmidt, M. Dräger, *Organometallics* 14 (1995) 4374.
- [213] O. R. Flöck, M. Dräger, *Organometallics* 12 (1993) 4623.
- [214] L. M. Rendina, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Organometallics* 15 (1996) 1749.
- [215] H. Puff, R. Gattermayer, R. Hundt, R. Zimmer, *Angew. Chem.* 89 (1977) 556.
- [216] K. Merzweiler, L. Weisse, *Z. Naturforsch.* 45b (1990) 971.
- [217] K. Merzweiler, H. Kraus, *Z. Naturforsch.* 49b (1994) 621.
- [218] K. Merzweiler, H. Kraus, L. Weisse, *Z. Naturforsch.* 48b (1993) 287.
- [219] J. J. Schneider, J. Hagen, O. Heinemann, J. Bruckmann, C. Krüger, *Thin Solid Films* 304 (1997) 144.
- [220] J. P. Singh, R. K. Bedi, *Thin Solid Films* 199 (1991) 9.
- [221] A. Ortiz, J. C. Alonso, M. Garcia, J. Toriz, *J. Semicond. Sci. Technol.* 11 (1996) 243.
- [222] L. S. Price, I. P. Parkin, A. M. E. Hardy, R. J. H. Clark, *Chem. Mater.* 11 (1999) 1792.
- [223] I. P. Parkin, L. S. Price, A. M. E. Hardy, R. J. H. Clark, T. G. Hibbert, K. C. Molloy, *J. Phys. IV France* 9

- (1999) 403.
- [224] I. S. Chuprakov, K. H. Dahmen, J. J. Schneider, J. Hagen, *Chem. Mater.* 10 (1998) 3467.
- [225] I. S. Chuprakov, K. H. Dahmen, *J. Phys. IV France* 9 (1999) 313.
- [226] R. West, D. J. De Young, K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4942.
- [227] J. E. Mangette, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* 14 (1995) 3551.
- [228] R. Peng-Koon Tan, G. R. Gillette, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* 10 (1991) 546.
- [229] H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, G. R. Gillette, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6865.
- [230] M. Weidenbruch, A. Schäfer, *J. Organomet. Chem.* 269 (1984) 231.
- [231] M. Weidenbruch, A. Grybat, W. Saak, E.-M. Peters, K. Peters, *Monatsh. Chem.* 130 (1999) 157.
- [232] E. Hengge, H. G. Schuster, *J. Organomet. Chem.* 231 (1982) C17.
- [233] E. Hengge, H. G. Schuster, *J. Organomet. Chem.* 240 (1982) C65.
- [234] U. Wannagat, O. Brandstätter, *Monatsh. Chem.* 94 (1963) 1090.
- [235] C. W. Carlson, R. West, *Organometallics* 2 (1983) 1798.
- [236] M. Wojnowska, W. Wojnowski, R. West, *J. Organomet. Chem.* 199 (1980) C1.
- [237] B. Becker, W. Wojnowski, *J. Organomet. Chem.* 346 (1988) 287.
- [238] H. Nöth, H. Fußstetter, H. Pommerening, T. Taeger, *Chem. Ber.* 113 (1980) 342.
- [239] H. S. D. Soysa, I. N. Jung, W. P. Weber, *J. Organomet. Chem.* 171 (1979) 177.
- [240] H. Stüger, M. Eibl, E. Hengge, *J. Organomet. Chem.* 431 (1992) 1.
- [241] H. Stüger, M. Eibl, I. Kovacs, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* 65 (1992) 29.
- [242] E. Hengge, G. Bauer, *Monatsh. Chemie* 106 (1975) 503.
- [243] Z. Smith, H. M. Seip, E. Hengge, B. Bauer, *Acta Chem. Scand.* A30 (1976) 697.
- [244] A. Haas, R. Sülentrup, C. Krüger, *Z. anorg. allg. Chem.* 619 (1993) 819.
- [245] H. Puff, B. Breuer, W. Schuh, R. Sievers, R. Zimmer, *J. Organomet. Chem.* 332 (1987) 279.
- [246] B. Mathiasch, *J. Organomet. Chem.* 122 (1976) 345.
- [247] B. Mathiasch, *Z. anorg. allg. Chem.* 432 (1977) 269.
- [248] M. Dräger, B. Mathiasch, *Z. anorg. allg. Chem.* 470 (1980) 45.
- [249] A. Blecher, B. Mathiasch, T. N. Mitchell, *J. Organomet. Chem.* 184 (1980) 175.
- [250] B. Mathiasch, *Syn. react. inorg. metal-org. Chem.* 7 (1977) 227.
- [251] N. Tokitoh, H. Suzuki, T. Matsumoto, Y. Matsuhashi, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 7047.
- [252] T. Matsumoto, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Organometallics* 14 (1995) 1008.
- [253] N. Tokitoh, N. Kano, K. Shibata, R. Okazaki, *Organometallics* 14 (1995) 3121.
- [254] N. Kano, K. Shibata, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Organometallics* 18 (1999) 2999.
- [255] J. Albertsen, R. Steudel, *J. Organomet. Chem.* 424 (1992) 153.
- [256] A. G. Brooks, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. Kalbury, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1981) 191.
- [257] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* 214 (1981) 1343.
- [258] M. Friesen, M. Junker, A. Zumbusch, H. Schnöckel, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 7881.
- [259] A. Zumbusch, H. Schnöckel, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 8092.
- [260] H. Schnöckel, *Angew. Chem.* 90 (1978) 638.
- [261] H. Schnöckel, *Z. anorg. allg. Chem.* 460 (1980) 37.
- [262] M. Friesen, M. Junker, H. Schnöckel, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 1782.
- [263] T. Mehner, H. J. Göcke, S. Schunk, H. Schnöckel, *Z. anorg. allg. Chem.* 580 (1990) 121.
- [264] A. Bos, J. S. Ogden, L. Orgee, *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 1763.
- [265] A. Bos, J. S. Ogden, *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 1513.
- [266] H. Schnöckel, *Angew. Chem.* 92 (1980) 310.
- [267] L. Cambi, *Atti Accad. naz. Lincei, Cl. Sci. fisiche, mat. natur. Sez.* 19 II (1910) 294.
- [268] E. Tiede, M. Thimann, *Ber. deutsch. Chem. Ges.* 59 (1926) 1703.
- [269] R. F. Barrow, W. Jevons, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 169 (1939) 45.

- 
- [270] F. Wüst, A. Schüller, *Stahl und Eisen* 23 (1909) 1128.
- [271] E. Tiemann, H. Arnst, W. U. Stieda, T. Törring, J. Hoeft, *Chem. Phys.* 67 (1982) 133.
- [272] W. C. Schumb, H. J. Bernard, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 904.
- [273] H.-H. Emons, L. Theisen, *Z. anorg. allg. Chem.* 361 (1968) 321.
- [274] A. Weiss, A. Weiss, *Z. Naturforsch.* 8b (1953) 104.
- [275] K. P. Huber, G. Herzberg: "Molecular Spectra and Molecular Structure" Vol. IV: "Constants of Diatomic Molecules", Van Nostrand Reinhold (New York) (1979).
- [276] H. Schnöckel, R. Köppe, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4583.
- [277] M. Friesen, H. Schnöckel, *Z. anorg. allg. Chem.* 625 (1999) 1097.
- [278] M. Friesen, M. Junker, H. Schnöckel, *Heteroatom Chem.* 10 (1999) 658.
- [279] M. Friesen, H. Schnöckel in "Organosilicon Chemistry IV" (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), VCH-Wiley (2000) 59.
- [280] K. C. Mills: "Thermodynamic Data for Inorganic Sulfides, Selenides and Tellurides" Butterworths (London) 1974.
- [281] P. A. O'Hare, L. A. Curtis, *J. Thermodynamics* 27 (1995) 643.
- [282] H. Schnöckel, *J. Mol. Struct.* 65 (1980) 115.
- [283] M. Junker, A. Wilkening, M. Binnewies, H. Schnöckel, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 1531.
- [284] H. Beckers, J. Breidung, H. Bürger, R. Köppe, C. Kötting, W. Sander, H. Schnöckel, W. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 2013.
- [285] H. Schnöckel, H. J. Göcke, R. Köppe, *Z. anorg. allg. Chem.* 578 (1989) 159.
- [286] R. Köppe, H. Schnöckel, *Z. anorg. allg. Chem.* 592 (1991) 179.
- [287] H. S. D. Soysa, W. P. Weber, *J. Organomet. Chem.* 165 (1979) C1.
- [288] D. P. Thompson, P. Boudjouk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1987) 1466.
- [289] L. E. Gusel'nikov, V. V. Volkova, V. G. Avakyan, N. S. Nametkin, M. G. Voronkov, S. V. Kirpichenko, E. N. Suslova, *J. Organomet. Chem.* 254 (1983) 173.
- [290] V. N. Khabashesku, S. E. Boganov, P. S. Zuev, O. M. Nefedov, J. Tamás, A. Gömöry, I. Besenyi, *J. Organomet. Chem.* 402 (1991) 161.
- [291] A. Chrostowska, S. Joantéguy, G. Pfister-Guillouzo, V. Lefèvre, J.-L. Ripoll, *Organometallics* 18 (1999) 4795.
- [292] P. Arya, J. Boyer, F. Carré, R. Corriu, G. Lanneau, J. Lapasset, M. Perrot, C. Priou, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1069.
- [293] H. Suzuki, N. Tokitoh, S. Nagase, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 11578.
- [294] N. Tokitoh, T. Matsumoto, K. Manmaru, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 8855.
- [295] N. Tokitoh, M. Saito, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 2065.
- [296] T. Matsumoto, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Angew. Chem.* 106 (1994) 2418.
- [297] N. Tokitoh, T. Matsumoto, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 2337.
- [298] M. Veith, S. Becker, V. Huch, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1287.
- [299] M. Veith, A. Detemple, V. Huch, *Chem. Ber.* 124 (1991) 1135.
- [300] M. C. Kucta, G. Parkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994) 1351.
- [301] G. Ossig, A. Meller, C. Brönneke, O. Müller, M. Schäfer, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* 16 (1997) 2116.
- [302] H. Gabriel, C. Alvarez-Tostado, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 262.
- [303] A. Zintl, K. Loosen, *Z. Phys. Chem.* A174 (1935) 301.
- [304] A. Weiss, A. Weiss, *Z. Naturforsch.* 7b (1952) 483.
- [305] J. Peters, B. Krebs, *Acta Cryst B* 38 (1982) 1270.
- [306] G. Dittmar, H. Schäfer, *Acta Cryst. B* 31 (1975) 2060.
- [307] G. Dittmar, H. Schäfer, *Acta Cryst. B* 32 (1976) 2726.
- [308] C. T. Prewitt, H. S. Young, *Science* 149 (1965) 535.

- 
- [309] G. E. R. Schulze, *Z. Phys. Chem. B* 24 (1934) 215.
- [310] I. Oftedal, *Z. Phys. Chem. A* 134 (1928) 301.
- [311] K. Taketoshi, F. Andoh, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* 34 (1995) 3192.
- [312] K. Ploog, G. Heger, *Z. Kristallogr.* 146 (1977) 106.
- [313] K. Ploog, W. Stetter, A. Nowitzki, E. Schönherr, *Mat. Res. Bull.* 11 (1976) 1147.
- [314] A. Weiss, G. Rocktäschel, *Z. anorg. allg. Chem.* 307 (1960) 1.
- [315] J. Olivier-Fourcade, M. Ribes, E. Philippot, M. Maurin, *C. R. Acad. Sci. C* 272 (1971) 1964.
- [316] K. O. Klepp, *Z. Naturforsch.* 40b (1985) 878.
- [317] J. C. Jumas, F. Vermont-Gaud-Daniel, E. Philippot, *Cryst. Struct. Comm.* 2 (1973) 157.
- [318] K. O. Klepp, *Z. Naturforsch.* 47b (1992) 411.
- [319] B. Eisenmann, H. Schäfer, H. Schrod, *Z. Naturforsch* 38b (1983) 921.
- [320] G. Eulenberger, *Z. Kristallogr.* 145 (1977) 427.
- [321] K. O. Klepp, G. Eulenberger, *Z. Naturforsch.* 39b (1984) 705.
- [322] B. T. Ahn, R. A. Huggins, *Mater. Res. Bull.* 24 (1989) 889.
- [323] E. Philippot, M. Ribes, M. Maurin, *Rev. Chim. Miner.* 8 (1971) 99.
- [324] R. Dumail, M. Ribes, E. Philippot, *C. R. Acad. Sci. C* 271 (1970) 1456.
- [325] C. Brinkmann, B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. anorg. allg. Chem.* 524 (1985) 83.
- [326] J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, M. Ribes, E. Philippot, M. Maurin, *J. Solid state Chem.* 23 (1978) 155.
- [327] J. E. Iglesias, H. Steinfink, *J. Solid state Chem.* 6 (1973) 93.
- [328] J. T. Lemley, *Acta Cryst. B* 30 (1974) 549.
- [329] K. Susa, H. Steinfink, *J. Solid state Chem.* 3 (1971) 75.
- [330] G. Rocktäschel, W. Ritter, A. Weiss, *Z. Naturforsch* 19b (1964) 958.
- [331] H. Vincent, E. F. Bertraut, *Acta Cryst. B* 32 (1976) 1749.
- [332] J. Fuhrmann, J. Pickardt, *Acta Cryst. C* 45 (1989) 1808.
- [333] W. Schäfer, R. Nitsche, *Mater. Res. Bull.* 9 (1974) 645.
- [334] R. Nitsche, D. F. Sargent, D. Wild, *J. Cryst. Growth* 1 (1967) 52.
- [335] G. Chapuis, A. Niggli, *Acta Cryst. B* 28 (1972) 1626.
- [336] B. Krebs, J. Mandt, *Z. anorg. allg. Chem.* 388 (1972) 193.
- [337] G. Gauthier, S. Kawasaki, S. Jobic, P. Macaudière, R. Brec, J. Rouxel, *J. Alloys Compd.* 275-277 (1998) 46.
- [338] S. T. Hatscher, W. Urland, *Z. anorg. allg. Chem.* 627 (2001) 2198.
- [339] S. Pohl, W. Schiwy, N. Weinstock, B. Krebs, *Z. Naturforsch.* 28b (1973) 565.
- [340] B. Krebs, H.-J. Jacobsen, *Z. anorg. allg. Chem.* 421 (1976) 97.
- [341] W. Schiwy, S. Pohl, B. Krebs, *Z. anorg. allg. Chem.* 402 (1973) 77.
- [342] B. Krebs, H.-U. Hürter, *Z. anorg. allg. Chem.* 462 (1980) 143.
- [343] B. Krebs, J. Mandt, *Z. Naturforsch.* B 32 (1977) 373.
- [344] R. C. Burns, L. A. Devereux, P. Granger, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2615.
- [345] J. Mandt, B. Krebs, *Z. anorg. allg. Chem.* 420 (1976) 31.
- [346] B. Eisenmann, J. Hansa, *Z. Kristallogr.* 203 (1993) 295.
- [347] J. C. Cumas, J. Olivier-Fourcade, F. Vermont-Gaud-Daniel, F. Ribes, M. Philippot, M. Maurin, *Rev. Chim. Minér.* 11(1974) 13.
- [348] B. Eisenmann, J. Hansa, H. Schäfer, *Rev. Chim. Minér.* 23 (1986) 8.
- [349] B. Krebs, W. Schiwy, *Z. anorg. allg. Chem.* 398 (1973) 63.
- [350] B. Eisenmann, J. Hansa, *Z. Kristallogr.* 203 (1993) 297.
- [351] B. Eisenmann, J. Hansa, *Z. Kristallogr.* 203 (1993) 303.
- [352] B. Krebs, S. Pohl, W. Schiwy, *Z. anorg. allg. Chem.* 393 (1972) 241.
- [353] B. Krebs, H. Müller, *Z. anorg. allg. Chem.* 496 (1983) 47.
- [354] B. Krebs, H. Uhlen, *Z. anorg. allg. Chem.* 549 (1987) 35.

- 
- [355] J. C. Huffman, J. P. Haushalter, A. M. Umarji, G. K. Shenoy, R. C. Haushalter, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2312.
- [356] M. A. Ansari, J. C. Bollinger, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 231.
- [357] C. Feldmann, H. G. von Schnering, Y. Grin, *Z. Kristallogr.* 213 (1998) 454.
- [358] G. Eulenberger, *Acta Cryst. B* 34 (1978) 2614.
- [359] B. Eisenmann, J. Hansa, *Z. Kristallogr.* 203 (1993) 301.
- [360] B. Eisenmann, J. Hansa, *Z. Kristallogr.* 203 (1993) 299.
- [361] W. S. Sheldrick, B. Schaaf, *Z. anorg. allg. Chem.* 620 (1994) 1041.
- [362] W. S. Sheldrick, H. G. Braunbeck, *Z. Naturforsch.* 44b (1989) 851.
- [363] W. S. Sheldrick, H. G. Braunbeck, *Z. anorg. allg. Chem.* 619 (1993) 1300.
- [364] J. Campbell, L. A. Devereux, M. Gerken, H. P. A. Mercier, A. M. Pirani, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 2945.
- [365] C.-W. Park, M. A. Pell, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 4555.
- [366] J. Olivier-Fourcade, E. Philippot, M. Ribes, M. Maurin, *Rev. Chim. Minér.* 9 (1972) 757.
- [367] B. Eisenmann, J. Hansa, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* 40b (1985) 450.
- [368] B. Eisenmann, J. Hansa, *Z. Kristallogr.* 203 (1993) 291.
- [369] B. Eisenmann, J. Hansa, *Z. Kristallogr.* 203 (1993) 293.
- [370] W. Schiwy, C. Blutau, D. Gäthje, B. Krebs, *Z. anorg. allg. Chem.* 412 (1975) 1.
- [371] W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* 43b (1988) 249.
- [372] J.-C. Dai, L.-M. Wu, C.-P. Cui, Z.-Y. Fu, S.-M. Hu, W.-X. Du, W.-J. Zhang, X.-T. Wu, *Inorg. Chem. Commun.* 4 (2001) 643.
- [373] W. S. Sheldrick, H.-G. Braunbeck, *Z. Naturforsch.* 45b (1990) 1643.
- [374] H. P. B. Rimmington, A. A. Balchin, *Phys. Status Solidi* (1971) K47.
- [375] A. Fehlfker, R. Blachnik, *Z. anorg. allg. Chem.* 627 (2001) 411.
- [376] A. Loose, W. S. Sheldrick, *Z. anorg. allg. Chem.* 625 (1999) 233.
- [377] A. Fehlfker, R. Blachnik, *Z. anorg. allg. Chem.* 627 (2001) 1128.
- [378] G. Eulenberger, *Z. Naturforsch.* 36b (1981) 687.
- [379] W. S. Sheldrick, H.-G. Braunbeck, *Z. Naturforsch.* 47b (1992) 151.
- [380] K. O. Klepp, *Z. Naturforsch.* 47b (1992) 197.
- [381] J.-H. Liao, C. Varotsis, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 2453.
- [382] B. Eisenmann, J. Hansa, H. Schäfer, *Rev. Chim. Minér.* 21 (1984) 817.
- [383] C. R. Evenson, P. K. Dorhout, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 2409.
- [384] C. Brinkmann, B. Eisenmann, H. Schäfer, *Mater. Res. Bull.* 20 (1985) 1207.
- [385] B. Eisenmann, J. Hansa, H. Schäfer, *Z. anorg. allg. Chem.* 526 (1985) 55.
- [386] C. Brinkmann, B. Eisenmann, H. Schäfer, *Mater. Res. Bull.* 20 (1985) 299.
- [387] C. Brinkmann, B. Eisenmann, H. Schäfer, *Mater. Res. Bull.* 20 (1985) 1285.
- [388] W. S. Sheldrick, B. Schaaf, *Z. Naturforsch.* 49b (1994) 655.
- [389] B. Eisenmann, H. Schrod, H. Schäfer, *Mater. Res. Bull.* 19 (1984) 293.
- [390] S.-P. Huang, S. Dhingra, M. G. Kanatzidis, *Polyhedron* 9 (1990) 1389.
- [391] J.-H. Liao, C. Varotsis, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 2453.
- [392] B. K. Sivertsen, H. Sørum, *Z. Kristallogr.* 130 (1969) 449.
- [393] B. Eisenmann, H. Schwerer, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* 36b (1981) 1538.
- [394] G. Dittmar, *Acta Cryst. B* 34 (1978) 2390.
- [395] G. Dittmar, *Angew. Chem.* 89 (1977) 566.
- [396] B. Eisenmann, J. Hansa, H. Schäfer, *Mater. Res. Bull.* 20 (1985) 1339.
- [397] B. Eisenmann, E. Kieselbach, H. Schäfer, H. Schrod, *Z. anorg. allg. Chem.* 516 (1984) 49.
- [398] G. Dittmar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 453 (1978) 68.
- [399] B. Eisenmann, H. Schwerer, H. Schäfer, *Rev. Chim. Minér.* 20 (1983) 78.



- 
- [400] B. Eisenmann, H. Schäfer, H. Schwerer, *Z. Naturforsch.* 38b (1983) 924.
- [401] C. Brinkmann, B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. anorg. allg. Chem.* 517 (1984) 143.
- [402] B. Eisenmann, H. Schwerer, H. Schäfer, *Mater. Res. Bull.* 18 (1983) 1189.
- [403] A. Loose, W. S. Sheldrick, *Z. anorg. allg. Chem.* 627 (2001) 2051.
- [404] B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. anorg. allg. Chem.* 491 (1982) 67.
- [405] J. Campbell, D. P. DiCiommo, H. P. A. Mercier, A. M. Pirani, G. J. Schrobilgen, M. Willuhn, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 6265.
- [406] A. M. Pirani, H. P. A. Mercier, D. A. Dixon, H. Borrmann, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 4823.
- [407] D. W. J. Cruickshank, *Acta Cryst.* 17 (1964) 677.
- [408] A. Vos, E. H. Wiebenga, *Acta Cryst.* 8 (1955) 217.
- [409] B. Eisenmann, M. Jakowski, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* 38b (1983) 1581.
- [410] B. Krebs, D. Voelker, K. O. Stiller, *Inorg. Chim. Acta* 65 (1982) L101.
- [411] D. Müller, H. Hahn, *Z. anorg. allg. Chem.* 438 (1978) 258.
- [412] M. Ribes, J. Olivier-Fourcade, E. Philippot, M. Maurin, *J. Solid State Chem.* 8 (1973) 195.
- [413] C. Köster, A. Lindemann, J. Kuchinke, C. Mück-Lichtenfeld, B. Krebs, *Solid State Sciences* 4 (2002) 641.
- [414] B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. anorg. allg. Chem.* 491 (1982) 67.
- [415] K. O. Klepp, F. Fabian, *Z. Naturforsch.* 54b (1999) 1499.
- [416] B. Krebs, S. Pohl, *Z. Naturforsch.* 26b (1971) 853.
- [417] S. Pohl, B. Krebs, *Z. anorg. allg. Chem.* 424 (1976) 265.
- [418] G. Eulenberger, *Acta Cryst. B* 32 (1976) 3059.
- [419] J. Y. Pivan, O. Achak, M. Louër, D. Louër, *Chem. Mater.* 6 (1994) 827.
- [420] B. Eisenmann, J. Hansa, *Z. Kristallogr.* 205 (1993) 325.
- [421] B. Eisenmann, J. Hansa, *Z. Kristallogr.* 206 (1993) 101.
- [422] G. Eulenberger, *Z. Naturforsch.* 36b (1981) 521.
- [423] S. S. Dhingra, R. C. Haushalter, *Polyhedron* 13 (1994) 2775.
- [424] O. M. Yaghi, Z. Sun, D. A. Richardson, T. L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 807.
- [425] M. Fröba, N. Oberender, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1997) 1729.
- [426] K. K. Rangan, S. J. L. Billinge, V. Petkov, J. Heising, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* 11 (1999) 2629.
- [427] M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* 397 (1999) 681.
- [428] M. J. MacLachlan, N. Coombs, R. L. Bedard, S. White, L. K. Thompson, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 12005.
- [429] K. K. Rangan, P. N. Trikalitis, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 10230.
- [430] D. M. Nellis, Y. Ko, K. Tan, S. Koch, J. Parise, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 541.
- [431] M. J. MacLachlan, S. Petrov, R. L. Bedard, I. Manners, G. A. Ozin, *Angew. Chem.* 110 (1998) 2186.
- [432] J. J. Vittal, *Polyhedron* 15 (1996) 1585.
- [433] S. R. Bahr, P. Boudjouk, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 712.
- [434] E. П. Лебедев, М. М. Френкель, Е. Н. Король, *Журнал Общей Химии* 47 (1977) 1387.
- [435] K. Moedritzer, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 1248.
- [436] C. J. Bart, J. J. Daly, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1975) 2063.
- [437] A. Müller, P. Christophliemk, H. P. Ritter, *Z. Naturforsch.* 28b (1973) 519.
- [438] A. Blecher, M. Dräger, B. Mathiasch, *Z. Naturforsch.* 36b (1981) 1361.
- [439] J. A. Forstner, L. Muettterties, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 552.
- [440] M. N. Bochkarev, L. P. Maiorova, N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev, *J. Organomet. Chem.* 82 (1974) 65.
- [441] A. Haas, R. Hitze, C. Krüger, K. Angermund, *Z. Naturforsch.* 39b (1984) 890.
- [442] A. Haas, H.-J. Kutsch, C. Krüger, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1045.
- [443] S. Pohl, U. Seyer, B. Krebs, *Z. Naturforsch.* 36b (1981) 1432.
- [444] E. K. Andersen, I. Lindquist, *Arkiv Kemi* 9 (1956) 169.

- 
- [445] K. Olsson, H. Baeckström, R. Engwall, *Arkiv Kemi* 26 (1966) 219.
- [446] A. Fredga, S. Abrahamsson, *Chem. Scr.* 16 (1980) 154.
- [447] J. Bongartz, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* 19 (1886) 2182.
- [448] J. Pickardt, N. Rautenberg, *Z. Naturforsch.* 41b (1986) 409.
- [449] A. Mahjoub, H. Zantour, *Z. Kristallogr. NCS* 215 (2000) 577.
- [450] A. Mahjoub, H. Zantour, *Z. Kristallogr. NCS* 216 (2001) 271.
- [451] A. Mahjoub, H. Zantour, S. Masson, *Z. Kristallogr. NCS* 216 (2001) 589.
- [452] S. Aleby, *Acta Cryst. B* 30 (1974) 2877
- [453] J. C. J. Bart, J. J. Daly, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1975) 2063.
- [454] R. H. Benno, C. J. Fritchie, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1973) 543.
- [455] S. Pohl, *Angew. Chem.* 88 (1976) 162.
- [456] D. Kobelt, E. F. Paulus, H. Scherer, *Acta Cryst. B* 28 (1972) 2323.
- [457] M. Y. Etienne, *Angew. Chem.* 67 (1955) 753.
- [458] Е. П. Лебедев, М. М. Френкель, В. О. Рейхсфельд, Д. В. Фридланд, *Журнал Общей Химии* 47 (1977) 1305.
- [459] W. Ando, T. Kadowaki, Y. Kabe, M. Ishii, *Angew. Chem.* 104 (1992) 84.
- [460] M. Unno, Y. Kawai, H. Shioyama, H. Matsumoto, *Organometallics* 16 (1997) 4428.
- [461] O. J. Scherer, K. Andres, C. Krüger, Y.-H. Tsay, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* 92 (1980) 563.
- [462] K. Merzweiler, U. Linder in "Organosilicon Chem. II" (Hrsg.: N. Auner, J. Weis) VCH-Verlag (1996) 531.
- [463] D. Dakternieks, K. Jurkschat, H. Wu, E. R. T. Tiekink, *Organometallics* 12 (1993) 2788.
- [464] K. Olsson, *Arkiv Kemi* 26 (1967) 435.
- [465] K. Olsson, *Arkiv Kemi* 26 (1967) 465.
- [466] J. E. Barnes, J. A. W. Dalziel, S. D. Ross, *Spectrochim. Acta A* 27 (1971) 1247.
- [467] K. Olsson, S.-O. Almqvist, *Acta Chem. Scand.* 23 (1969) 3271.
- [468] W. Ando, T. Kadowaki, A. Watanabe, N. Choi, Y. Kabe, T. Erata, M. Ishii, *Nippon Kagaku Kaishi* (1994) 214.
- [469] C. Ackerhans, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, *Organometallics* 20 (2001) 1282.
- [470] P. C. Minshall, G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. B* 34 (1978) 1326.
- [471] A. M. Griffin, P. C. Minshall, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1976) 809.
- [472] C.-C. Chang, R. C. Haltiwanger, A. D. Norman, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2056.
- [473] T. Ito, N. Morimoto, R. Sadanaga, *Acta Cryst.* 5 (1952) 775.
- [474] E. J. Porter, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1972) 1347.
- [475] T. J. Bastrow, H. J. Whitfield, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1973) 1739.
- [476] P. Goldstein, A. Paton, *Acta Cryst. B* 30 (1974) 915.
- [477] B. D. Sharma, J. Donohue, *Acta Cryst.* 16 (1963) 891.
- [478] M. L. DeLucia, P. Coppens, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2336.
- [479] H. Bärnighausen, T. v. Volkmann, J. Jander, *Acta Cryst.* 21 (1966) 571.
- [480] B. M. Gimarc, J. J. Ott, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4298.
- [481] A. M. Griffin, G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. B* 31 (1975) 2738.
- [482] H. J. Whitfield, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1973) 1740.
- [483] W. Flues, O. J. Scherer, J. Weiß, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* 88 (1976) 411.
- [484] S. van Houten, E. H. Wiebenga, *Acta Cryst.* 10 (1957) 156.
- [485] G. J. Penney, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A* (1971) 245.
- [486] H. Yoshida, Y. Kabe, W. Ando, *Organometallics* 10 (1991) 27.
- [487] W. Ando, S. Watanabe, N. Choi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 1683.
- [488] N. Choi, K. Asano, N. Sato, W. Ando, *J. Organomet. Chem.* 516 (1996) 155.
- [489] N. Choi, K. Asano, S. Watanabe, W. Ando, *Tetrahedron* 53 (1997) 12215.
- [490] H. Yoshida, Y. Takahara, T. Erata, W. Ando, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 1098.

- 
- [491] N. Choi, K. Asano, W. Ando, *Organometallics* 14 (1995) 3146.
- [492] W. Wojnowski, B. Dręzewski, A. Herman, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. v. Schnering, *Angew. Chem.* 97 (1985) 978.
- [493] H. Gilman, C. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 1454.
- [494] U. Stolberg, *Angew. Chem.* 74 (1962) 696.
- [495] A. Fürstner, H. Weidmann, *J. Organomet. Chem.* 354 (1988) 15.
- [496] M. Kumada, M. Ishikawa, *J. Organomet. Chem.* 1 (1963) 153.
- [497] U. Stolberg, *Angew. Chem.* 75 (1963) 206.
- [498] H. Gilman, R. L. Harrell, *J. Organomet. Chem.* 5 (1966) 199.
- [499] E. Carberry, R. West, *J. Organomet. Chem.* 6 (1966) 583.
- [500] E. Carberry, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 5440.
- [501] H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.* 8 (1967) 245.
- [502] P. K. Jenkner, E. Hengge, R. Czaputa, C. Kratky, *J. Organomet. Chem.* 446 (1993) 83.
- [503] E. Hengge, R. Janoschek, *Chem. Rev.* 95 (1995) 1495.
- [504] M. Kumada, M. Ishikawa, S. Maeda, *J. Organomet. Chem.* 5 (1966) 120.
- [505] R. L. Merker, M. J. Scott, *J. Organomet. Chem.* 4 (1965) 98.
- [506] N. Duffaut, J. Dunoguès, R. Callas, *C. R. Acad. Sci. Paris* 987 (1969) C268.
- [507] U. Baumeister, K. Schenzel, R. Zink, K. Hassler, *J. Organomet. Chem.* 543 (1997) 117.
- [508] U. Herzog, G. Roewer, *J. Organomet. Chem.* 544 (1997) 217.
- [509] D. Reyx, J. M. Martins, I. Campistron, F. Huet, *Bull. Soc. Chim. France* 131 (1994) 1007.
- [510] M. Laguerre, J. Dunoguès, R. Calas, N. Duffaut, *J. Organomet. Chem.* 112 (1976), 49.
- [511] T. Brennan, H. Gilman, *J. Organometal. Chem.* 12 (1968) 291.
- [512] eigene unveröffentlichte Untersuchungen (1997).
- [513] H. Gilman, G. D. Lichtenwalder, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 608.
- [514] G. Fritz, B. Grunert, *Z. anorg. allg. Chem.* 473 (1981) 59.
- [515] K. Tamao, A. Kawachi, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 3989.
- [516] K. Trommer, U. Herzog, U. Georgi, G. Roewer, *J. prakt. Chem.* 340 (1998) 557.
- [517] A. Kawachi, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 1919.
- [518] H. V. R. Dias, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* 462 (1993) 1.
- [519] C. Strohmann, O. Ulbrich, D. Auer, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 1013.
- [520] K. Tamao, A. Kawachi, Y. Ito, *Organometallics* 12 (1983) 580.
- [521] K. Schenzel, K. Hassler, *Spectrochimica Acta* 50A (1994) 127.
- [522] K. Hassler, G. Bauer, *Spectrochimica Acta* 43A (1987) 1325.
- [523] K. Hassler, R. Neuböck, *Spectrochimica Acta* 49A (1993) 95.
- [524] L. Párkányi, E. Hengge, *J. Organomet. Chem.* 235 (1982) 273.
- [525] H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.* 14 (1968) 91.
- [526] C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1998) 221.
- [527] A. Heine, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 2694.
- [528] S. Freitag, R. Herbst-Irmer, L. Lameyer, D. Stalke, *Organometallics* 15 (1996) 2839.
- [529] F. Preuss, T. Wieland, J. Perner, G. Heckmann, *Z. Naturforsch.* 47b (1992) 1355.
- [530] C. J. Cardin, D. J. Cardin, W. Clegg, S. J. Coles, S. P. Constantine, J. R. Rowe, S. J. Teat, *J. Organomet. Chem.* 573 (1999) 96.
- [531] C. Kayser, C. Marschner, *Monatsh. Chem.* 130 (1999) 203.
- [532] C. Kayser, R. Fischer, J. Baumgärtner, C. Marschner, *Organometallics* 21 (2002) 1023.
- [533] C. Kayser, G. Kickelbick, C. Marschner, *Angew. Chem.* 114 (2002) 1031.
- [534] Y. Apeloig, G. Korogodsky, D. Bravo-Zhivotovskii, D. Bläser, R. Boese, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2000) 1091.
- [535] S. Whittaker, M. Brun, F. Cervantes-Lee, K. Pannell, *J. Organomet. Chem.* 499 (1995) 247.

- 
- [536] T. F. Schaaf, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 4327.
- [537] A. Sekiguchi, M. Nanjo, C. Kabuto, H. Sakurai, *Organometallics* 14 (1995) 2630.
- [538] T. F. Schaaf, W. Butler, M. D. Glick, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7593.
- [539] W. H. Ilsley, T. F. Schaaf, M. D. Glick, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3769.
- [540] K. W. Klinkhammer, G. Becker, W. Schwarz, in "Organosilicon Chem. II" (Hrsg.: N. Auner, J. Weis) VCH-Verlag (1996) 493.
- [541] K. W. Klinkhammer, *Chem.-Eur. J.* 3 (1997) 1418.
- [542] K. W. Klinkhammer, W. Schwarz; *Z. anorg. allg. Chem.* 619 (1993) 1777.
- [543] F. Uhlig, P. Gspaltl, M. Trabi, E. Hengge, *J. Organomet. Chem.* 493 (1995) 33.
- [544] F. K. Mitter, G. Pollhammer, E. Hengge, *J. Organomet. Chem.* 314 (1986) 1.
- [545] F. K. Mitter, G. Pollhammer, E. Hengge, *J. Organomet. Chem.* 332 (1987) 47.
- [546] J. B. Lambert, J. L. Pflug, C. Stern, *Angew. Chem.* 107 (1995) 106.
- [547] J. B. Lambert, J. L. Pflug, J. M. Denari, *Organometallics* 15 (1996) 615.
- [548] A. Sekiguchi, M. Nanjo, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 4195.
- [549] H. Gilman, R. L. Harrell, *J. Organomet. Chem.* 9 (1967) 67.
- [550] U. Herzog, R. Richter, E. Brendler, G. Roewer, *J. Organomet. Chem.* 507 (1996) 221.
- [551] R. Richter, N. Schulze, G. Roewer, J. Albrecht, *J. prakt. Chem.* 339 (1997) 145.
- [552] C. Knopf, U. Herzog, G. Roewer, E. Brendler, G. Rheinwald, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* 662 (2002) 14.
- [553] G. Sawitzki, H.-G. v. Schnering, *Chem. Ber.* 109 (1976) 3728.
- [554] U. Herzog, Dissertation, Freiberg (1997).
- [555] H. Hildebrandt, B. Engels, *Z. anorg. allg. Chem.* 626 (2000) 400.
- [556] U. Herzog, N. Schulze, K. Trommer, G. Roewer, *Main Group Metal Chem.* 22 (1999) 19.
- [557] W. H. Atwell, D. R. Weyenberg, *J. Organomet. Chem.* 5 (1966) 594.
- [558] W. Kalchauer, B. Pachaly, G. Geisberger, L. Rösch, *Z. anorg. allg. Chem.* 618 (1992) 148.
- [559] K. Trommer, U. Herzog, N. Schulze, G. Roewer, *Main Group Metal Chem.* 24 (2001) 425.
- [560] M. Ishikawa, M. Kumada, H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.* 23 (1970) 63.
- [561] H. Sakurai, K. Tominaga, T. Watanabe, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* 45 (1966) 5493.
- [562] K. Hassler, *Monatsh. Chem.* 117 (1986) 613.
- [563] G. Kollegger, K. Hassler, *J. Organomet. Chem.* 485 (1995) 233.
- [564] M. Kumada, M. Yamaguchi, Y. Yamamoto, J. Nakajima, K. Shiina, *J. Org. Chem.* 21 (1956) 1264.
- [565] H. Sakurai, T. Watanabe, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* 7 (1967) P15.
- [566] R. Lehnert, M. Höppner, H. Kelling, *Z. anorg. allg. Chem.* 591 (1990) 209.
- [567] W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* 82 (1974) 185.
- [568] U. Herzog, G. Roewer, *J. Organomet. Chem.* 527 (1997) 117.
- [569] U. Herzog, E. Brendler, G. Roewer, *J. Organomet. Chem.* 511 (1996) 85.
- [570] Y. Matsumoto, T. Hayashi, *Tetrahedron* 50 (1994) 335.
- [571] U. Baumeister, K. Schenzel, K. Hassler, *J. Organomet. Chem.* 503 (1995) 93.
- [572] B. Reiter, K. Hassler, *J. Organomet. Chem.* 467 (1994) 21.
- [573] E. Hengge, W. Kalchauer, F. Schrank, *Monatsh. Chem.* 117 (1986) 1399.
- [574] E. Hengge, H. Eberhardt, *Monatsh. Chem.* 110 (1979) 39.
- [575] H. Stüger, *J. Organomet. Chem.* 458 (1993) 1.
- [576] P. K. Sen, D. Ballard, H. Gilman, *J. Organomet. Chem.* 15 (1968) 237.
- [577] H. Gilman, S. Inoue, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 3418.
- [578] E. Hengge, M. Eibl, B. Stadelmann, *Monatsh. Chem.* 124 (1993) 523.
- [579] M. Eibl, U. Katzenbeisser, E. Hengge, *J. Organomet. Chem.* 444 (1993) 29.
- [580] A. Spielberger, P. Gspaltl, H. Siegl, E. Hengge, K. Gruber, *J. Organomet. Chem.* 499 (1995) 241.
- [581] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* 452 (1993) C6.

- 
- [582] W. Uhlig, *Trends Organomet. Chem.* 2 (1997) 1.
- [583] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* 421 (1991) 189.
- [584] W. Uhlig, C. Tretner, *J. Organomet. Chem.* 467 (1994) 31.
- [585] K. E. Ruehl, K. Matyjaszewski, *J. Organomet. Chem.* 410 (1991) 1.
- [586] K. Hassler, W. Köll, *J. Organomet. Chem.* 526 (1996) 157.
- [587] W. Uhlig, *Chem. Ber.* 125 (1992) 47.
- [588] W. Uhlig, C. Tretner, *J. Organomet. Chem.* 436 (1992) C1.
- [589] J. Chrusciel, M. Cypriak, E. Fossum, K. Matyjaszewski, *Organometallics* 11 (1992) 3257.
- [590] H. H. Hergott, G. Simchen, *Liebigs Ann. Chem.* (1980) 1718.
- [591] E. Hengge, P. Gspaltl, E. Pinter, *J. Organomet. Chem.* 521 (1996) 145.
- [592] W. Uhlig, *Prog. Polym. Sci.* 27 (2002) 255.
- [593] K. Trommer, G. Roewer, E. Brendler, *J. prakt. Chem.* 339 (1997) 82.
- [594] U. Herzog, K. Trommer, G. Roewer, *J. Organomet. Chem.* 552 (1998) 99.
- [595] K. Trommer, U. Herzog, G. Roewer, *J. prakt. Chem.* 339 (1997) 637.
- [596] K. Trommer, U. Herzog, G. Roewer, *J. Organomet. Chem.* 540 (1997) 119.
- [597] H.-P. Baldus, M. Jansen, *Angew. Chem.* 109 (1997) 338.
- [598] D. Seyferth, G. H. Wisemann, C. Prudhomme, *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (1983) C13.
- [599] M. Weinmann, S. Nast, F. Berger, M. Müller, F. Aldinger, *Appl. Organomet. Chem.* 15 (2001) 867.
- [600] M. Weinmann, M. Hörz, F. Berger, A. Müller, K. Müller, F. Aldinger, *J. Organomet. Chem.* 659 (2002) 29.
- [601] L. N. Lewis, N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7228.
- [602] L. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 5998.
- [603] J. F. Harrod, S. S. Yun, *Organometallics* 6 (1987) 1381.
- [604] J. Y. Corey, X.-H. Zhu, *J. Organomet. Chem.* 439 (1992) 1.
- [605] J. F. Harrod, *ACS Symp. Ser.* 360 (1988) 89.
- [606] J. F. Harrod, *NATO ASI Ser. E* 141 (1988) 103.
- [607] E. Hengge, M. Weinberger, *J. Organomet. Chem.* 443 (1993) 167.
- [608] T. Ziegler, E. Folga, *J. Organomet. Chem.* 478 (1994) 57.
- [609] J. Y. Corey, X. H. Zhu, T. C. Bedard, L. D. Lange, *Organometallics* 10 (1991) 924.
- [610] E. Hengge, M. Weinberger, C. Jammegg, *J. Organomet. Chem.* 410 (1991) C1.
- [611] E. Hengge, M. Weinberger, *J. Organomet. Chem.* 433 (1992) 21.
- [612] E. Hengge, P. Gspaltl, E. Pinter, *J. Organomet. Chem.* 521 (1996) 145.
- [613] A. Davies, D. K. Osei-Kissi, *J. Organomet. Chem.* 474 (1994) C8.
- [614] A. Stern, E. J. Becker, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 4052.
- [615] W. P. Neumann, J. Pedain, R. Sommer, *Liebigs Ann. Chem.* 694 (1966) 9.
- [616] B. Mathiasch, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 13 (1977) 13.
- [617] A. A. Dräger, B. Mathiasch, *Z. anorg. allg. Chem.* 532 (1986) 81.
- [618] P. Boudjouk, S. D. Kloos, B.-K. Kim, M. Page, D. Thweatt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1998) 877.
- [619] B. K. Kim, S.-B. Choi, S. D. Kloos, P. Boudjouk, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 728.
- [620] S.-B. Choi, B.-K. Kim, P. Boudjouk, D. G. Grier, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 8117.
- [621] E. Hengge, D. Kovar, *Angew. Chem.* 89 (1977) 417.
- [622] L. Müller, W.-W. du Mont, F. Ruthe, P. G. Jones, H. C. Marsmann, *J. Organomet. Chem.* 579 (1999) 156.
- [623] R. Martens, W.-W. du Mont, *Chem. Ber.* 126 (1993) 1115.
- [624] W.-W. du Mont, L. Müller, R. Martens, P. M. Papatomas, B. A. Smart, H. E. Robertson, D. W. H. Rankin, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 1381.
- [625] G. Urry, *Acc. Chem. Res.* 3 (1970) 306.
- [626] D. Kummer, H. Köster, *Angew. Chem.* 81 (1969) 897.
- [627] J. Mason, "Multinuclear NMR", Plenum Press New York, London (1987).

- [628] K. M. Mackay, P. J. Watkinson, A. L. Wilkins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1984) 133.
- [629] P. J. Watkinson, K. M. MacKay, *J. Organomet. Chem.* 275 (1984) 39.
- [630] E. Liepiņš, E. Lukevics, I. Zicmane, *J. Organomet. Chem.* 341 (1988) 315.
- [631] H. Schmidbaur, J. Rott, *Z. Naturforsch.* 45b (1990) 961.
- [632] E. Liepiņš, M. V. Petrova, E. T. Bogoradovsky, V. S. Zavgorodny, *J. Organomet. Chem.* 410 (1991) 287.
- [633] Y. Takenchi, H. Yamamoto, K. Tanaka, K. Ogawa, J. Harada, T. Iwamoto, H. Yuge, *Tetrahedron* 54 (1998) 9811.
- [634] M. Charisse, A. Zickgraf, H. Stenger, E. Bräu, C. Desmarquet, M. Dräger, *Polyhedron* 17 (1998) 4497.
- [635] B. Wrackmeyer, P. Bernatowicz, *J. Organomet. Chem.* 579 (1999) 133.
- [636] F. Riedmiller, G. L. Wegner, A. Jockisch, H. Schmidbaur, *Organometallics* 18 (1999) 4317.
- [637] A. L. Wilkins, P. J. Watkinson, K. M. Mackay, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1987) 2365.
- [638] И. Зикмане, Е. Липинс, Е. Лукевич, Т. К. Гар, *Журнал Общей Химии* 52 (1982) 896.
- [639] G. A. Morris, R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 760.
- [640] D. M. Doddrell, D. T. Pegg, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6388.
- [641] D. T. Burum, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* 39 (1980) 163.
- [642] P. H. Bolton, *J. Magn. Reson.* 41 (1980) 287.
- [643] D. M. Doddrell, D. T. Pegg, M. R. Bendall, *J. Magn. Reson.* 48 (1982) 323.
- [644] D. T. Pegg, D. M. Doddrell, M. R. Bendall, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 2745.
- [645] J. P. Kintzinger "<sup>17</sup>O NMR Spectroscopy" in P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (Hrsg.) "*NMR Basic Principles and Progress*, Vol. 17" Springer Verlag Heidelberg, Berlin (1981) 1.
- [646] H. L. Retcofsky, R. A. Friedel, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 6579.
- [647] P. S. Belton, I. J. Cox, R. K. Harris, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 81 (1985) 63.
- [648] R. Annunziata, G. Barbarella, *Org. Magn. Reson.* 22 (1984) 250.
- [649] H. L. Retcofsky, R. A. Friedel, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 6579.
- [650] R. E. Wasylishen, C. Connor, J. O. Friedrich, *Can. J. Chem.* 62 (1984) 981.
- [651] J. D. Odom, W. H. Dawson, P. D. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5815.
- [652] S. Chapelle, P. Granger, *Mol. Phys.* 44 (1981) 459.
- [653] E. W. Abel, K. G. Orrell, A. W. G. Platt, *Org. Magn. Reson.* 21 (1983) 196.
- [654] C. J. Jameson, J. Mason "Chapter 3, The Chemical Shift" in J. Mason (Hrsg.) "*Multinuclear NMR*", Plenum Press New York, London (1987) 51.
- [655] C. J. Jameson, H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* 40 (1964) 1714.
- [656] T. A. Carlson, C. C. Lu, T. C. Tucker, C. W. Nestor, F. B. Malik "Eigenvalues, Radial Expectation Values, and Potentials for Free Atoms from Z = 2 to 126 as calculated from Relativistic Hartree-Fock-Slater Atomic Wave Functions", Oak Ridge National Laboratory (1970) 1.
- [657] C. E. Moore "Atomic Energy Levels", National Bureau of Standards Circular No. 467, Vols. 1-3 (1971).
- [658] D. Kolb, W. R. Johnson, P. Shorer, *Phys. Rev. A* 26 (1982) 19.
- [659] G. Malli, C. Froese, *Int. J. Quantum Chem. Suppl.* 1 (1967) 95.
- [660] H. C. Marsmann, "<sup>29</sup>Si NMR Spectroscopy" in P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (Hrsg.) "*NMR Basic Principles and Progress*, Vol. 17" Springer Verlag Heidelberg, Berlin (1981) 65.
- [661] J. D. Kennedy, W. McFarlane "Chapter 11, Silicon, Germanium, Tin, and Lead" in J. Mason (Hrsg.) "*Multinuclear NMR*", Plenum Press New York, London (1987) 305.
- [662] E. A. Williams, "Chapter 8, NMR spectroscopy of organosilicon compounds" in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.) "*The Chemistry of Organic Silicon Compounds*", John Wiley & Sons Ltd. (1989) 511.
- [663] A. G. Dawies, "*Organotin Chemistry*", VCH-Verlag Weinheim (1997) 18.
- [664] J. Schraml, "Chapter 3, <sup>29</sup>Si NMR experiments in solutions of organosilicon compounds" in Z. Rappoport, Y. Apeloig (Hrsg.) "*The Chemistry of organic silicon compounds*, Vol. 3", John Wiley & Sons Ltd. (2001) 223.
- [665] F. Uhlig, U. Herrmann, H. Marsmann, "<sup>29</sup>Si NMR Database System", <http://platon.chemie.uni->

- dortmund.de/acii/fuhlig (2000).
- [666] H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, "Chapter 10, Selenium-77 and Tellurium-125" in "NMR of Newly Accessible Nuclei" 2 (1983) 275.
- [667] H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, "Chapter 15, Sulfur, Selenium, and Tellurium" in J. Mason (Hrsg.) "Multinuclear NMR", Plenum Press New York, London (1987) 417.
- [668] N. P. Luthra, A. M. Boccanfuso, R. B. Dunlap, J. D. Odom, *J. Organomet. Chem.* 354 (1988) 51.
- [669] T. Birchall, R. J. Gillespie, S. L. Vekris, *Can. J. Chem.* 43 (1965) 1672.
- [670] C. Glidewell, D. W. A. Rankin, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 65 (1969) 1409.
- [671] W. McFarlane, R. J. Wood, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1972) 1397.
- [672] W. McFarlane, *Mol. Phys.* 12 (1967) 243.
- [673] K. Karaghiosoff, T. M. Klapötke, B. Krumm, O. P. Ruscitti, *J. Organomet. Chem.* 577 (1999) 69.
- [674] M. Lardon, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 5063.
- [675] H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1973) 2416.
- [676] D. T. T. Tran, J. F. Corrigan, *Organometallics* 19 (2000) 5202.
- [677] J. A. Pople, D. P. Santry, *Mol. Phys.* 8 (1964) 1.
- [678] H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* 24 (1956) 460.
- [679] M. Barfield, M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 1.
- [680] B. Wrackmeyer, W. Biffar, *Z. Naturforsch.* 34b (1979) 1270.
- [681] J. D. Kennedy, W. McFarlane, B. Wrackmeyer, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1299.
- [682] P. S. Pregosin, R. W. Kunz, in "NMR Basic Principles and Progress, Vol. 16" Springer Verlag Heidelberg, Berlin (1979) 1.
- [683] P. Pyykkö, E. Pajanne, M. Inokuti, *Int. J. Quantum Chem.* 7 (1973) 785.
- [684] P. Pyykkö, L. Wiesenfeld, *Mol. Phys.* 43 (1981) 557.
- [685] C. J. Jameson "Chapter 4, Spin-Spin-Coupling" in J. Mason (Hrsg.) "Multinuclear NMR", Plenum Press New York, London (1987) 89.
- [686] E. W. Della, H. K. Patney, *Aust. J. Chem.* 32 (1979) 2243.
- [687] G. Pfisterer, H. Dreeskamp, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 73 (1969) 654.
- [688] J. D. Kennedy, W. McFarlane, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1974) 983.
- [689] J. D. Kennedy, W. McFarlane, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1976) 1219
- [690] K. G. Sharp, P. A. Sutor, E. A. Williams, J. D. Cargioli, T. C. Farrar, K. Ishibitsu, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1977.
- [691] H. Söllradl, E. Hengge, *J. Organomet. Chem.* 243 (1983) 257.
- [692] M. Vongehr, H. C. Marsmann, *Z. Naturforsch.* 31b (1976) 1423.
- [693] M. Karplus, *J. Chem. Phys.* 30 (1959) 11.
- [694] M. Kuroda, Y. Kabe, M. Hashimoto, S. Masamune, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1795.
- [695] J. B. Lambert, H. Wu, *Magn. Reson. Chem.* 38 (2000) 388.
- [696] A. Bax, R. Freemann, S. P. Kempell, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4849.
- [697] A. Bax, R. Freemann, T. A. Frenkiel, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2102.
- [698] T. H. Mareci, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* 48 (1982) 158.
- [699] B. J. Hendan, H. C. Marsmann, *J. Organomet. Chem.* 483 (1994) 33.
- [700] O. W. Sørensen, R. Freeman, T. Frenkiel, T. H. Mareci, R. Schuck, *J. Magn. Reson.* 46 (1982) 180.
- [701] I. S. Podkorytov, *J. Magn. Reson.* 89 (1990) 129.
- [702] U. Herzog, G. Roewer, *Main Group Metal Chem.* 22 (1999) 579.
- [703] D. E. Williams, Chapter 11, in A. L. Smith (Hrsg.) "Analysis of Silicones" John Wiley & Sons Ltd. New York (1974) 287.
- [704] U. Herzog, *J. Prakt. Chem.* 342 (2000) 379.
- [705] U. Herzog, *Main Group Metal Chem.* 24 (2001) 31.
- [706] U. Herzog, N. Schulze, K. Trommer, G. Roewer, *J. Organomet. Chem.* 547 (1997) 133.

- 
- [707] U. Herzog, U. Böhme, G. Rheinwald, *J. Organomet. Chem.* 612 (2000) 133.
- [708] U. Herzog, *Main Group Metal Chem.* 24 (2001) 757.
- [709] N. Choi, K. Asano, W. Ando, *Heterocycles* 44 (1997) 177.
- [710] C. Knopf, G. Roewer, H. Borrmann, Publikation in Vorbereitung.
- [711] H. Lange, U. Herzog, *J. Organomet. Chem.* 660 (2002) 36.
- [712] H. Lange, U. Herzog in N. Auner (Hrsg.) "Organosilicon Chemistry V", Wiley-VCH (2003) [im Druck].
- [713] U. Herzog, G. Rheinwald, *J. Organomet. Chem.* 627 (2001) 23.
- [714] A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 5 (1958) 261.
- [715] H. Lange, U. Herzog, U. Böhme, G. Rheinwald, *J. Organomet. Chem.* 660 (2002) 43.
- [716] H. G. Horn, M. Hemeke, *Chemiker-Ztg.* 106 (1982) 263.
- [717] M. O'Keeffe, N. E. Brese, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 3226.
- [718] U. Herzog, H. Borrmann, *Inorg. Chem. Commun.* 6 (2003) 718.
- [719] M. Kumada, M. Yamaguchi, Y. Yamamoto, J. Nakajima, K. Shiina, *J. Org. Chem.* 26 (1956) 1264.
- [720] G. Engelhardt, R. Radeglia, H. Kelling, R. Steudel, *J. Organomet. Chem.* 212 (1981) 51.
- [721] U. Herzog, G. Rheinwald, *J. Organomet. Chem.* 648 (2002) 220.
- [722] J. Jentzsch, J. Fabian, R. Mayer, *Chem. Ber.* (1962) 1764.
- [723] U. Herzog, U. Böhme, *Applied Organomet. Chem.* [eingereicht].
- [724] C. G. Pitt, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 6613.
- [725] T. L. Guggenheim, *Tetrahedron Letters* 28 (1987) 6139.
- [726] R. T. Oakley, D. A. Stanislawski, R. West, *J. Organomet. Chem.* 157 (1978) 389.
- [727] A. W. Cordes, P. F. Schubert, R. Oakley, *Can. J. Chem.* 57 (1979) 174.
- [728] W. Uhlig, *Z. anorg. allg. Chem.* 588 (1990) 133.
- [729] H. L. Carrell, J. Donohue, *Acta Cryst. B* 28 (1972) 1566.
- [730] W. Wojnowski, J. Pikies, *Z. anorg. allg. Chem.* 508 (1984) 201.
- [731] U. Herzog, U. Böhme, G. Rheinwald, *J. Organomet. Chem.* 627 (2001) 144.
- [732] A. N. Fitch, H. Jobic, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1993) 1516.
- [733] E. Lukevics, O. Pudova, *Main Group Metal Chem.* 21 (1998) 123.
- [734] U. Herzog, H. Borrmann, *J. Organomet. Chem.* [eingereicht].
- [735] U. Herzog, G. Rheinwald, *Organometallics* 20 (2001) 5369.
- [736] U. Herzog, G. Rheinwald, H. Borrmann, *J. Organomet. Chem.* 660 (2002) 27.
- [737] G. M. Kollegger, U. Katzenbeisser, K. Hassler, C. Krüger, D. Brauer, R. Gielen, *J. Organomet. Chem.* 543 (1997) 103.
- [738] K. Hassler, G. M. Kollegger, H. Siegl, G. Klintschar, *J. Organomet. Chem.* 533 (1997) 51.
- [739] U. Winkler, M. Schieck, H. Pritzkow, M. Driess, I. Hyla-Kryspin, H. Lange, R. Gleiter, *Chem. Eur. J.* 3 (1997) 874.
- [740] M. Schubart, B. Findeis, L. H. Gade, W.-S. Li, M. McPartlin, *Chem. Ber.* 128 (1995) 329.
- [741] B. Findeis, M. Schubart, L. H. Gade, F. Möller, I. Scowen, M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1996) 125.
- [742] L. H. Gade, C. Becker, J. W. Lauher, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 2308.
- [743] H. Memmler, L. H. Gade, J. W. Lauher, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 3071.
- [744] H. Memmler, K. Walsh, L. H. Gade, J. W. Lauher, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 4062.
- [745] P. Renner, C. H. Galka, L. H. Gade, M. McPartlin, *Inorg. Chem. Commun.* 4 (2001) 191.
- [746] P. Renner, C. H. Galka, L. H. Gade, S. Radojevic, M. McPartlin, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 1425.
- [747] S. Friedrich, H. Memmler, L. H. Gade, W.-S. Li, M. McPartlin, *Angew. Chem.* 106 (1994) 705.
- [748] K. W. Hellmann, L. H. Gade, O. Gevert, P. Steinert, J. W. Lauher, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 4069.
- [749] K. W. Hellmann, S. Friedrich, L. H. Gade, W.-S. Li, M. McPartlin, *Chem. Ber.* 128 (1995) 29.
- [750] B. Findeis, M. Schubart, C. Platzek, L. H. Gade, I. Scowen, M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1996) 219.



- [751] M. Contel, K. W. Hellmann, L. H. Gade, I. Scowen, M. McPartlin, M. Laguna, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 3713.
- [752] K. W. Hellmann, L. H. Gade, A. Steiner, D. Stalke, F. Möller, *Angew. Chem.* 109 (1997) 99.
- [753] G. Hillebrand, A. Spannenberg, P. Arndt, R. Kempe, *Organometallics* 16 (1997) 5585.
- [754] M. Schubart, G. Mitchell, L. H. Gade, T. Kottke, I. J. Scowen, M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1999) 233.
- [755] L. H. Gade, M. Schubart, B. Findeis, S. Fabre, I. Bezougli, M. Lutz, I. J. Scowen, M. McPartlin, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 5282.
- [756] P. Renner, C. Galka, H. Memmler, U. Kauper, L. H. Gade, *J. Organomet. Chem.* 591 (1999) 71.
- [757] L. H. Gade, B. Findeis, O. Gevert, H. Werner, *Z. anorg. allg. Chem.* 626 (2000) 1030.
- [758] M. R. Mason, S. S. Phulpagar, M. S. Mashuta, J. F. Richardson, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 3931.
- [759] C. H. Galka, L. H. Gade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (2001) 899.
- [760] M. Lutz, B. Findeis, M. Haukka, T. A. Pakkanen, L. H. Gade, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 3155.
- [761] L. H. Gade, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002) 1257.
- [762] U. Herzog, U. Böhme, E. Brendler, G. Rheinwald, *J. Organomet. Chem.* 630 (2001) 139.
- [763] U. Herzog, U. Böhme, G. Roewer, G. Rheinwald, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* 602 (2000) 193.
- [764] U. Herzog, G. Rheinwald, *J. Organomet. Chem.* 628 (2001) 133.
- [765] U. Herzog, H. Borrmann, *J. Organomet. Chem.* 675 (2003) 42.
- [766] U. Herzog, H. Borrmann, *J. Organomet. Chem.* [im Druck].
- [767] J. Herzfeld, A. E. Berger, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 6021.
- [768] U. Haeberlen in J. S. Waugh (Hrsg.) "Advances in Magnetic Resonance, Suppl. 1", Academic Press New York (1976).
- [769] U. Herzog, G. Rheinwald, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 3107.
- [770] H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, *Angew. Chem.* 105 (1993) 413.
- [771] F. R. Fronczek, P. D. Lickiss, *Acta Cryst. C* 49 (1993) 331.
- [772] L. Fitjer, A. Kanschik, M. Majewski, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 5277.
- [773] L. Fitjer, A. Kanschik, M. Majewski, *Tetrahedron* 50 (1994) 10867.
- [774] L. H. Zalkow, R. N. Harris III, D. van Derveer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1978) 420.
- [775] L. Fitjer, A. Kanschik, M. Majewski, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 5525.
- [776] T. Prange, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1977) 430.
- [777] D. C. van Beelen, H. O. van der Kooi, H. Wolters, *J. Organomet. Chem.* 179(1979) 37.
- [778] HBMAS, M. Braun, Friedrich-Schiller-Universität Jena.
- [779] GAUSSIAN 98, Revision A.6, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA (1998).
- [780] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [781] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [782] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 11623.
- [783] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theoret. Chimica Acta*, 28 (1973) 213.
- [784] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 3654.
- [785] W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 284.

- 
- [786] BRUKER AXS Inc., Madison, WI, USA (1998).
- [787] P. McArdle, *J. Appl. Cryst.* 29 (1996) 306.
- [788] SADABS: Area-Detector Absorption Correction, Siemens Industrial Automation, Inc., Madison, WI, USA (1996).
- [789] SHELX97 [einschließlich SHELXS97, SHELXL97, CIFTAB] - G. M. Sheldrick. SHELX97. Programme für die Kristallstrukturanalyse (Release 97-2), Universität Göttingen (1997).
- [790] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* 32 (1999) 115.
- [791] DIAMOND 2.1: M. Berndt, K. Brandenburg, H. Putz, Crystal Impact GbR, [www.crystalimpact.de](http://www.crystalimpact.de), Bonn (1999).
- [792] CRYSTAL CLEAR: Rigaku Corp. (2000).
- [793] K. Schenzel, K. Hassler, in "Organosilicon Chem. II" (Hrsg.: N. Auner, J. Weis) VCH-Verlag (1996), 95.
- [794] H. Bürger, W. Kilian, K. Burczyk, *J. Organomet. Chem.* 21 (1970) 291.
- [795] H. Gilman, D. S. Melstrom, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 2953.