

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München

SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG
WASSERSTOFFREICHER
ARYLSILANE

Oliver Minge

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der
Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades
eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:

Univ.-Prof. Dr. P. Schieberle

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. H. Schmidbaur, em.

2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. O. Nuyken

3. Priv.-Doz. Dr. R. Anwander

Die Dissertation wurde am 02.07.2003 bei der Technischen Universität
München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 29.07.2003 an-
genommen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom April 2001 bis Juni 2003 unter Anleitung von Herrn Professor Dr. H. Schmidbaur am Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität München.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur

danke ich für das interessante Thema dieser Arbeit, für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen sowie für die Unterstützung meiner Arbeit in einer Atmosphäre größtmöglicher wissenschaftlicher Freiheit.

“The most exciting phrase to hear in science, the one that heralds new discoveries, is not “Eureka !“ but “That is funny...” “

Isaac Asimov

Für meine Eltern und für Melanie

Inhaltsverzeichnis

1	Hintergrund	9
2	Aufgabenstellung	15
3	Kenntnisstand	17
3.1	Silylierung aromatischer Verbindungen	17
3.1.1	Radikalische Silylierungsverfahren	17
3.1.2	Katalytische Silylierungsverfahren	18
3.1.3	Nukleophile Silylierung	19
3.1.4	Dearylierungsreaktionen	19
3.1.5	<i>in-situ</i> -Grignard-Verfahren	21
3.1.6	Schutzgruppentechnik	25
3.1.7	Metallierung/Silylierung	26
3.1.8	<i>ortho</i> -Disilylierung durch dirigierende Substituenten . .	28
3.2	Die Strukturchemie silylierter Aromaten	30
3.2.1	Vorbemerkungen	30
3.2.2	Röntgenkristallographie	31
3.2.3	Theoretische & Gasphasenelektronenbeugungsuntersuchungen	36
3.3	Analytische Charakterisierung von Arylsilanen	38
3.3.1	NMR-Spektroskopie	38
3.3.2	IR-Spektroskopie	39
3.3.3	Massenspektrometrie	40
3.3.4	Cyclovoltammetrie	41

4	Eigene Ergebnisse	43
4.1	(<i>Poly</i>)methylsubstituierte Silylbenzole	43
4.1.1	Vorbemerkungen	43
4.1.2	Synthese	44
4.1.3	Spektroskopische Charakterisierung	46
4.2	Disilylierte Aromaten	55
4.2.1	<i>meta</i> - und <i>para</i> -Disilylarene	55
4.2.2	Synthese	55
4.2.3	Spektroskopische Charakterisierung	57
4.2.4	Festkörperstrukturen	61
4.3	Trisilylierte Aromaten	67
4.3.1	Allgemeine Bemerkungen	67
4.3.2	Synthese	68
4.3.3	Charakterisierung	74
4.4	Silylierte Sandwich-Verbindungen	80
4.4.1	Vorbemerkungen	80
4.4.2	Silylierte Ferrocene	81
4.4.3	Silyliertes Dibenzolchrom	87
4.5	Polyfluorierte Arylsilane	89
4.5.1	Hintergrund	89
4.5.2	Synthese	89
4.6	Elektrochemische Untersuchungen an Arylsilanen	93
4.6.1	Allgemeine Bemerkungen	93
4.6.2	Diskussion der Ergebnisse	96
4.7	Neue Silanierungsagentien	101
4.7.1	Hexaethoxydisiloxan als difunktionelles Silylierungsagens	101
4.7.2	Triethoxysilan als Silanierungsagens	107
5	Experimentalteil	111
5.1	Allgemeine Bemerkungen	111
5.1.1	Arbeitstechniken	111
5.1.2	Ausgangsverbindungen	111
5.1.3	Reaktionsverläufe	112

5.2	Charakterisierung der Verbindungen	112
5.2.1	NMR-Spektroskopie	112
5.2.2	IR-Spektroskopie	113
5.2.3	Massenspektrometrie	113
5.2.4	Elementaranalyse	113
5.2.5	Schmelz- und Siedepunkte	114
5.2.6	Gaschromatographie	114
5.2.7	Röntgenstrukturanalyse	114
5.2.8	Cyclovoltammetrie	114
5.3	Durchführung der Umsetzungen	115
5.3.1	Darstellung der isomeren 1-Triethoxysilyl-xylole	115
5.3.2	Darstellung der isomeren 1-Silyl-xylole	119
5.3.3	Darstellung der isomeren Triethoxysilyl-mesitylene	124
5.3.4	Darstellung der isomeren 1-Silyl-mesitylene	126
5.3.5	Darstellung hochmethylierter Triethoxysilyl-benzole	128
5.3.6	Darstellung hochmethylierter Silyl-benzole	131
5.3.7	Darstellung von <i>bis</i> (hydrido/ethoxy)silyl- substituierten Xylenen und Mesitylenen	133
5.3.8	Darstellung von Disilylxylenen und -mesitylenen	135
5.3.9	Darstellung trisilylierter Aromaten	138
5.3.10	Darstellung perfluorierter Silylarene	142
5.3.11	Darstellung substituierter Triethoxysilyl-benzole	146
5.3.12	Darstellung substituierter Silylarene	149
5.3.13	Silylierung von 1,1'-Dilithio-ferrocen	152
5.3.14	Darstellung von 1,1'-Disilyl-ferrocen	155
5.3.15	Darstellung von 1,1'- <i>Bis</i> (triethoxysilyl)-dibenzolchrom	156
5.3.16	Umsetzung von 1,1'- <i>Bis</i> (triethoxysilyl)-dibenzolchrom mit Lithiumaluminiumhydrid	157
5.3.17	Silylierungen mit Hexaethoxydisiloxan	157
5.4	Theoretische Berechnungen	159

7 Zusammenfassung	167
Literaturverzeichnis	175

Kapitel 1

Hintergrund

Mit einem Massenanteil von etwa 27.8 % stellt Silicium neben Sauerstoff das zweithäufigste Element der Erdkruste dar[1]. In Kontrast zu diesem hohen natürlichen Vorkommen steht die Entwicklung der Chemie des Siliciums, welche erst relativ spät einsetzte und lange Zeit ausschließlich eine Chemie des Siliciumdioxids und der Silikate war, den Ausgangsstoffen für die Herstellung von Keramiken, Baustoffen oder Gläsern[2].

Nach ersten Pionierarbeiten von *C. Friedel* und *J. Crafts* in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts[3], sowie von *F.S. Kipping* und *J.F. Hyde*[4], waren es insbesondere *R. Müller*[5] und *E.G. Rochow*[6, 7], die etwa 80 Jahre später durch ihre Arbeiten eine *Organosilicium*-Chemie fest etablierten. Diese erlangte rasch große Bedeutung[8] und führte in den Folgejahren zu einer Fülle von auf siliciumhaltigen Materialien basierenden Anwendungen[9, 10], die ihrerseits die Grundlagen für die Entwicklung einer Vielzahl von Technologien waren.

Das Spektrum reicht dabei von elementarem Silicium in unterschiedlichen Reinheitsgraden für die Metallurgie[1, 2, 11], Photovoltaik[12, 13] und Mikroelektronik[14] über binäre Siliciumverbindungen, wie Siliciumcarbid, -nitrid und -oxynitrid als Hartstoffe und Funktionsschichten in elektronischen Bauteilen[15, 16] bis hin zu siliciumhaltigen Polymeren als Kunststoffe mit maßgeschneiderten physikalischen und chemischen Eigenschaften[17].

Die Abhängigkeit der großen Volkswirtschaften von Silicium und siliciumhaltigen Materialien geht sogar soweit, daß sich - in Analogie zur

Bronze- oder Eisenzeit - in wissenschaftlichen und populärwissenschaftlichen Journalen der Begriff "Silicium-Zeitalter" etabliert hat[18].

Unter der großen Vielzahl siliciumorganischer Verbindungen sind wasserstoffreiche Organosilane des Typs $R-SiH_3$ ($R=Aryl$) aus einer Reihe von Gründen von besonderem Interesse, auf die im Folgenden eingegangen wird:

ARYLSILANE ALS KOMPLEXLIGANDEN

1956 wurde durch *Wilkinson* die erste Silylmetallverbindung $cp(OC)_2FeSiMe_3$ dargestellt und charakterisiert[19]. Seitdem ist dieses Feld Gegenstand aktueller Forschung und die Zahl der zugänglichen Übergangsmetallsilylkomplexe ist besonders in den letzten Jahrzehnten enorm angewachsen[20]. Die am häufigsten eingesetzten Liganden sind dabei jedoch

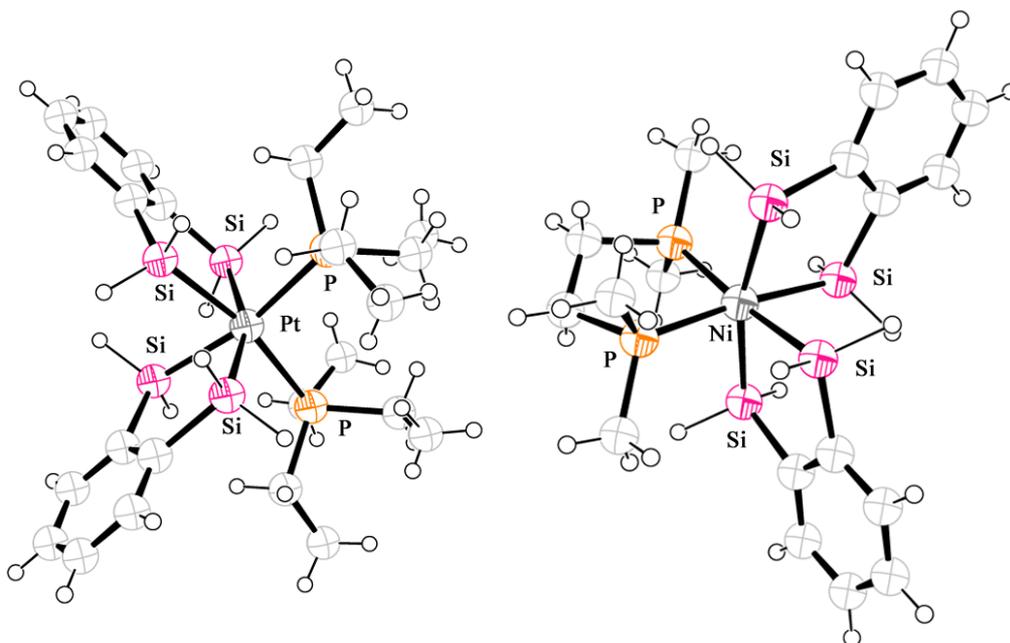


Abbildung 1.1: Kristallstruktur von $Pt(disil)_2(PEt_3)_2$

Abbildung 1.2: Kristallstruktur von $Ni(disil)_2(dmpe)$

sekundäre oder tertiäre Silane, während die Komplexchemie primärer Silane $R-SiH_3$ nur unzureichend erforscht ist. Dabei sind gerade diese Systeme von großem Interesse, da man sich von ihnen neben bindungstheoretischen Erkenntnissen vor allem Aufschlüsse über katalytische Mechanismen ver-

spricht. Hauptgrund für die geringe Präsenz primärer Silylkomplexe ist die nur unzureichend entwickelte Synthesechemie solcher Ligandsysteme. Kürzlich gelang aber der Gruppe um *M. Tanaka* die Darstellung einer Reihe von Komplexen[21, 22, 23] der Elemente der 10. Gruppe mit dem zweizähligen Liganden 1,2-Disilyl-benzol (*disil*), die auch röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden konnten (Abbildung 1.1 und Abbildung 1.2).

Ein aus bindungstheoretischer Hinsicht besonders interessanter Komplex konnte durch Kondensation dreier Moleküle $(depe)(disil)_2Pd$ erzeugt werden[24]. Die so entstandene dreikernige Verbindung enthält ein Pd-Zentrum mit der formalen Oxidationsstufe +VI (Abbildung 1.3). Nach neuen DFT-Rechnungen handelt es sich jedoch vielmehr um Si-Si- σ -Komplexe mit Palladium, das demnach in der Oxidationsstufe +II vorliegt[25, 26].

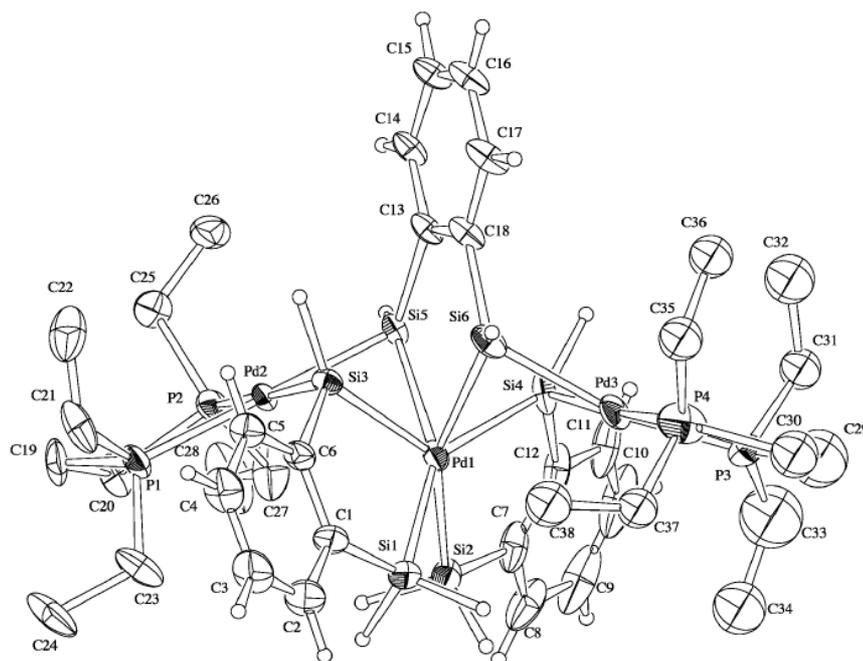


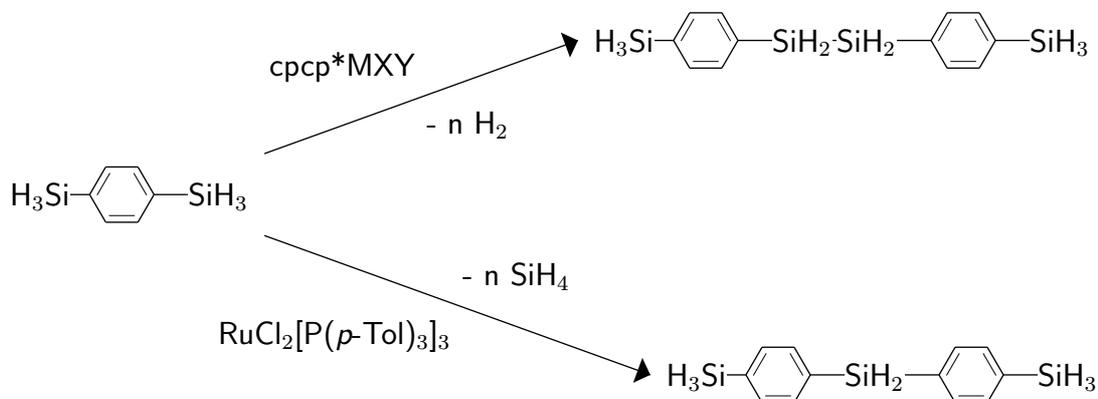
Abbildung 1.3: Kristallstruktur von $[(depe)Pd]_2Pd(disil)_3$

ARYLSILANE ALS MONOMERE FÜR DIE DARSTELLUNG VON POLYSILANEN

Polysilane des allgemeinen Typs $-R-SiR'_2-$ sind seit den 1950er Jahren Untersuchungsgegenstand[27]. Die durch Polymerisation von disilyl-

substituierten aromatischen Monomeren erhältlichen Polycarbosilane zeigen aufgrund ihrer ausgeprägten σ - π -Delokalisation entlang des Si-Aren-Rückgrats interessante elektronische[28] und optische[29] Eigenschaften, die sie für phononische Anwendungen prädestinieren. Die bisher untersuchten Polymerisationsmechanismen umfassen Wurtz-ähnliche Kupplungen[30, 31] und *poly*-Grignard-Reaktionen[32], ebenso wie anionische ringöffnende Polymerisationen (ROP)[33] und Polymerisationen in Mikrowellen-Plasmen[34]. Keines dieser Verfahren konnte sich jedoch durchsetzen, da die erhaltenen Molmassen und Polydispersitäten unbefriedigend oder die Reaktionsbedingungen sehr unflexibel sind und andere funktionelle Gruppen kaum toleriert werden. Auch die Abtrennung von Nebenprodukten (vor allem cyclische Verbindungen) ist oft problematisch, so daß die Produkte für die oben erwähnten Anwendungen unbrauchbar sind.

Seit einigen Jahren sind zwei neue Syntheseverfahren, die dehydrogenierende und die desilanierende Kupplung, Gegenstand intensiver Forschung (siehe Abbildung).



Prinzip der dehydrogenierenden und desilanierenden Kupplung am Beispiel des 1,4-Disilyl-benzols.

Beide Varianten erlauben den Zugang zu sehr reinen Polysilanen, sie benötigen jedoch wasserstoffreiche Silane als Vorläuferverbindungen:

Die polydehydrogenierende Kupplung führt unter Wasserstoffeliminierung zu Polycarbosilanen mit Disilan-Einheiten im Rückgrat. Bei den dabei

verwendeten Katalysatoren handelt es sich meist um d^0 -Sandwichkomplexe der Elemente der 4. Gruppe[35]. Die erhaltenen Molmassen M_w betragen dabei zwischen 2000 und 10000[36, 37], die Polydispersitäten liegen im Bereich 1.5-1.7, was für einen Polyadditionsmechanismus spricht[17]. Die polydesilanierende Umsetzung von wasserstoffreichen Arylsilanen erfolgt unter Ru(II)-Katalyse[38], als Spaltprodukt tritt Monosilan SiH_4 auf. Die erhaltenen Polymere mit alternierenden Aren/ SiH_2 -Einheiten weisen Molmassen M_w bis zu 40000 auf. Beiden Mechanismen ist gemein, daß die erhaltenen Polymere aufgrund der reaktiven Si-H-Bindungen weiter derivatisiert werden können (*grafting*-Reaktionen).

Wenngleich die erhaltenen Molmassen bisher unbefriedigend sind, so sind beide Varianten dennoch sehr vielversprechend. Eine genauere Untersuchung der zugrundeliegenden Polymerisationsmechanismen und eine Optimierung der Katalysatoren und Molmassen ist jedoch nur dann möglich, wenn eine entsprechende Vielzahl von Monomeren präparativ gut zugänglich ist.

ARYLSILANE ALS VORLÄUFERMATERIALIEN FÜR SILICIUMCARBID

Die Anforderungen an Werkstoffe z.B. hinsichtlich thermomechanischer oder chemischer Beanspruchung sind in vielen Anwendungen (chem. Anlagen, Pumpen) so hoch, daß sie nur von Spezialkeramiken erfüllt werden können[39]. Nichtoxidische Keramiken sind dabei häufig das Material der Wahl, und unter diesen ist Siliciumcarbid wiederum der bei weitem wichtigste nichtoxidische Werkstoff. Aufgrund seiner hohen Härte (Härtegrad 9-10 auf der Härteskala nach *Mohs*) sind Werkstücke aus SiC extrem verschleißfest und bruchzäh. Hinzu kommt eine bemerkenswerte chemische Resistenz. Siliciumcarbidwerkstücke werden heutzutage durch Sintern aus SiC-Pulver erzeugt[40]. Auf diese Weise sind eine Reihe von Bauteilen jedoch nicht zugänglich. Flüssige Arylsilane sowie Polycarbosilane können diese Lücke schließen und als neue Vorläuferverbindungen für Siliciumcarbidkeramiken dienen. So können durch Verstreckung von Polycarbosilanen[41], spin-coating flüssiger Silane[42] oder CVD-Abscheidungen flüchtiger Silane[43] und anschließende Pyrolyse Fasern oder dünne Schichten aus dem Hartstoff Siliciumcarbid erzeugt werden.

ARYLSILANE ALS MONOMERE FÜR DIE DARSTELLUNG VON ANORGANISCH-ORGANISCHEN HYBRIDPOLYMEREN

Durch die sauer oder basisch katalysierte Polykondensation von hydrido/alkoxy-substituierten Arylsilanen lassen sich Siloxanopolymere darstellen, welche neben Si-O-Einheiten auch organische Gruppen im Polymerrückgrat enthalten (siehe Abbildung 1.4)[44, 45]. Die im Vergleich

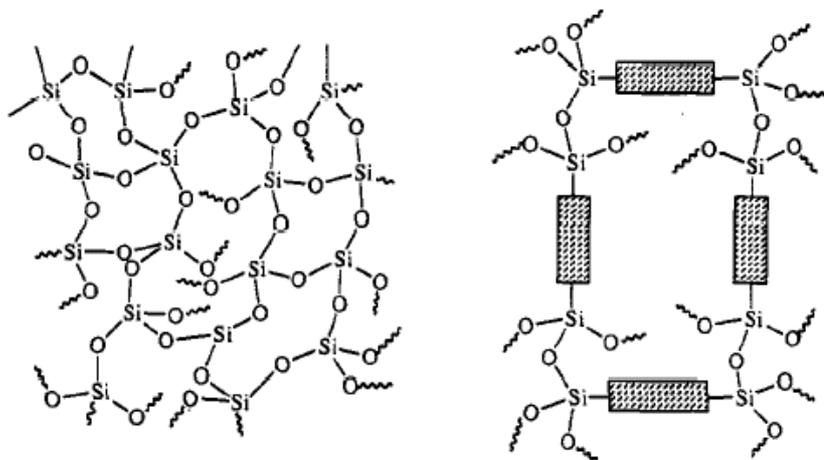


Abbildung 1.4: schematische Darstellung von amorphem SiO₂ (links) und durch aromatische Brücken vernetztem Polysilesquioxan (rechts).

zu Alkylgruppierungen enorme Starrheit dieser aromatischen Reste beeinflusst in hohem Maße die physikalischen Eigenschaften der entstehenden Netzwerke. Insbesondere kann dadurch die Porosität der entstehenden Siloxane bereits auf molekularer Ebene eingestellt werden[46, 47]. Bei der Co-Kondensation von Silanen mit Metall- oder Übergangsmetalloxiden (SiO₂, TiO₂ oder ZnO) werden anorganisch-organische Hybridpolymere mit stärker anorganischem Charakter erhalten[48].

Durch definierte Sol-Gel-Prozessführung können wahlweise glasartige Xerogele, die thermolytisch in Gläser und Keramiken überführt werden können[49], oder Aerogele, die aufgrund ihrer extrem großen inneren Oberfläche als Trägermaterialien dienen, erhalten werden[50].

Kapitel 2

Aufgabenstellung

Die vorangegangenen Ausführungen machen deutlich, daß die Chemie des Elements Siliciums schon immer stärker anwendungsorientiert gewesen ist als die Chemie der meisten anderen Elemente, was sich sowohl qualitativ in den Forschungsschwerpunkten als auch quantitativ in der Zahl der Patente[51] stark widerspiegelt. Die vielfach anwendungsorientiert betriebene Forschung steht in einem seltsamen Mißverhältnis zu eher grundlegenden Arbeiten. So finden wasserstoffreiche Silyl-aromaten, wie eingangs berichtet, zwar zur Erzeugung von Polymeren, Polymerisationskatalysatoren und Hartstoffen Verwendung, die Zahl der dafür zugänglichen grundlegenden Bausteine Ar-SiH_3 ist jedoch noch sehr beschränkt. In vielen Fällen sind diese zudem nur sehr unzureichend charakterisiert. Mit ein Grund hierfür dürfte in der noch unzureichenden Synthesechemie solcher Systeme liegen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, neue wasserstoffreiche Arylsilane zu synthetisieren und aufzureinigen. Dabei sollen einerseits bestehende Syntheseprinzipien überprüft und andererseits neue Synthesevarianten entwickelt werden. Bei der Herausarbeitung der Vorteile bzw. Nachteile sollte der Schwerpunkt insbesondere auf dem Einsatz neuer Silylierungsagentien liegen, die nur sehr begrenzt zur Verfügung stehen. Die erhaltenen Produkte waren anschließend mit dem vollen Arsenal analytischer Methoden zu untersuchen. Diese präparativ analytischen Studien sollten schließlich durch eine Reihe von quantenchemischen Rechnungen auf hohem *ab-initio*-Niveau ergänzt werden.

Kapitel 3

Kenntnisstand

3.1 Silylierung aromatischer Verbindungen

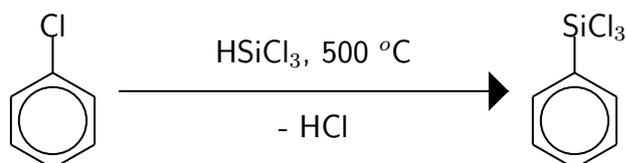
Die Silylierung¹ einer aromatischen Verbindung gelang erstmals vermutlich *Ladenburg* im Jahre 1874 durch Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit Diphenylquecksilber[52, 53]. Seitdem wurde eine ganze Reihe von weiteren Verfahren zur Synthese von Arylsilanen entwickelt. Der folgende Abschnitt soll einen Überblick über bekannte Syntheserouten geben, die entweder direkt zu Silylaromaten führen, oder aber Zugang zu einer Vorstufe erlauben, welche durch Reduktionsmittel zum korrespondierenden Silylaromaten umgesetzt werden kann. Auf die Rolle der verschiedenen Silylierungsreagentien wird dabei ebenfalls eingegangen.

3.1.1 Radikalische Silylierungsverfahren

Ein bei der *Phosphorylierung* von Chloraromaten erfolgreich eingesetztes Verfahren ist die *Photo-Arbuzov*-Reaktion, welche unter Bestrahlung mit energiereichem UV-Licht eine radikalische Substitution von Chlor-Resten durch Phosphonsäureestergruppen am Aromaten erlaubt[54, 55]. Es zeigt sich, daß auf diese Weise eine Vielzahl von Substitutionsmustern verwirklicht werden kann[56]. Eine Übertragung dieses allgemeinen Konzeptes auf das Gebiet der Arylsilan-Chemie wäre daher sehr wünschenswert.

¹Soweit aus dem Kontext nicht anders ersichtlich, soll das Präfix *Silyl* bzw. der Begriff *Silan* im Folgenden immer auf die SiH₃-Gruppe bezogen sein, auch wenn diese Bezeichnung ungenau ist.

Die *Silylierung* von Aromaten über radikalische Mechanismen stellt jedoch einen Sonderfall dar, der bislang auf nur ein Verfahren beschränkt ist, das aber zur Herstellung von Silicon-Harzen immerhin eine gewisse großtechnische Bedeutung erlangt hat[57, 58].

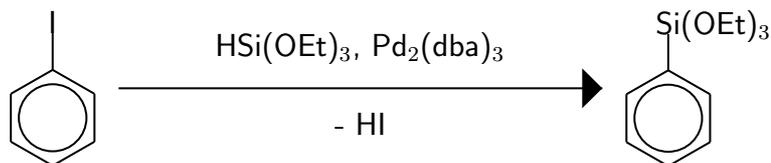


Als Silylierungsmittel dient hierbei Silicchloroform. Unter den drastischen Bedingungen (500 °C) gebildete Phenylradikale binden dabei unter HCl-Eliminierung an das Si-Zentrum, wobei eine Si-H-Bindung gebrochen und eine Si-C-Bindung geknüpft wird.

Radikalische Verfahren, die eine allgemeinere Anwendbarkeit haben oder eine Silylierung von Aromaten im Labormaßstab erlauben, sind bis jetzt noch nicht in der Literatur beschrieben worden.

3.1.2 Katalytische Silylierungsverfahren

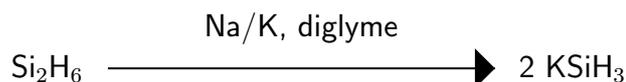
Die Arbeitsgruppe um *Y. Masuda* berichtete 1997 von einer durch Pd(0) katalysierten Triethoxysilylierung verschiedener iod-substituierter Aromaten durch Triethoxysilan[59].



Die Reaktion bleibt jedoch auf die teuren und schwierig zugänglichen iod-substituierten Aromaten beschränkt, da bromsubstituierte Verbindungen nur Ausbeuten im unteren Prozentbereich zulassen. Auch ist die Reduktion zum korrespondierenden Aromaten in jedem Fall eine nicht zu unterschätzende Nebenreaktion. Polysilylierungen wurden durch dieses katalytische Verfahren nicht erreicht.

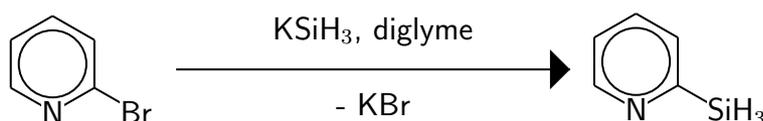
3.1.3 Nukleophile Silylierung

Ein äußerst reaktives Silylierungsmittel für Halogenaromaten ist Silylkalium KSiH_3 , welches durch Reaktion von Disilan mit Natrium-Kalium-Legierung in hochsiedenden Ethern, wie z.B. Glyme oder Diglyme, zugänglich ist [60, 61].



Die im Vergleich zu anderen Silylierungsreagentien umgekehrte Polarität erlaubt eine direkte *nukleophile* Silylierung von Halogenaromaten. Durch Vorgabe des Substitutionsmusters und Wahl der Stöchiometrie sind einfach und mehrfach arylsubstituierte Silane zugänglich.

Aufgrund der hohen Reaktivität der Alkali-silyle treten jedoch eine Reihe von Nebenreaktionen auf, beispielsweise Halogen-Metall-Austausch oder Si-Si-Kupplungsreaktionen, wodurch oftmals ein schwer zu trennendes Produktgemisch erhalten wird. Daher wird Silylkalium sinnvollerweise nur für Silylierungen stark deaktivierter Positionen verwendet. Ein Beispiel hierfür ist die direkte *ortho*-Silylierung von 2-Brom-pyridin zum 2-Silyl-pyridin [62].



Im Verlauf dieser Arbeiten wurde auch das 5-Methyl-2-silyl-pyridin erhalten, von dem eine Kristallstrukturanalyse angefertigt werden konnte (Abbildung 3.1).

3.1.4 Dearylierungsreaktionen

Arylkohlenstoff-Silicium-Bindungen werden durch eine Vielzahl starker Elektrophile (z.B. Cl_2 , Br_2 , H^+) bereitwillig unter zwischenzeitlicher Ausbildung kationischer Spezies [63] gespalten [64] (Dearylierungsreaktion).

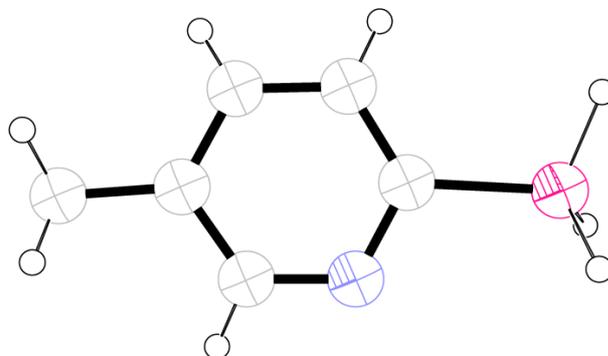
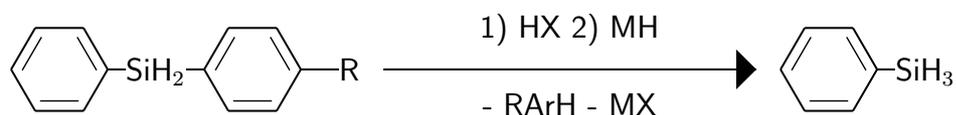


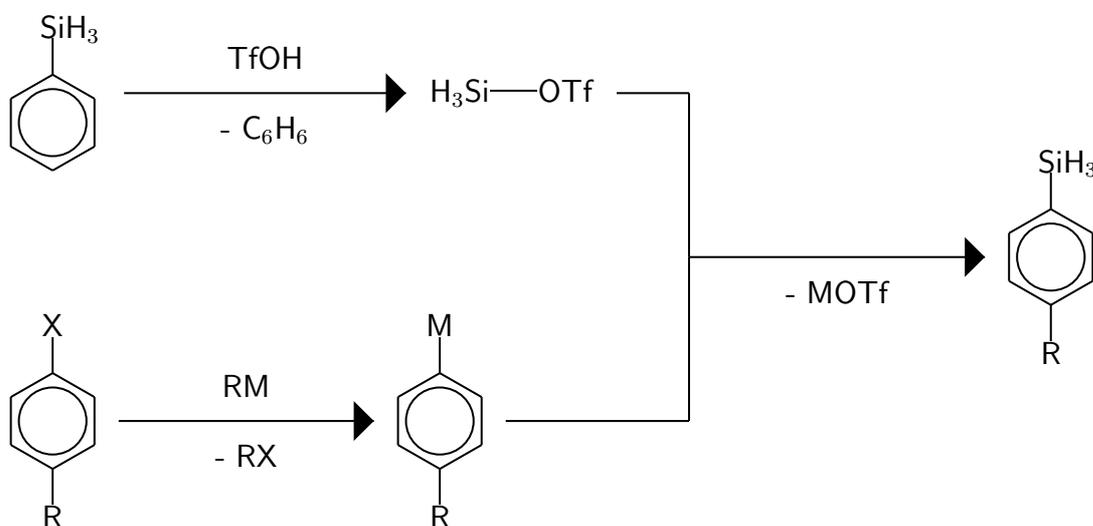
Abbildung 3.1: Kristallstruktur von 5-Methyl-2-silyl-pyridin[93]

Insbesondere die Spaltung mit starken Brønsted-Säuren hat sich zu einem häufig angewandten Verfahren zur Synthese wasserstoffreicher Silane entwickelt[65, 66] und wird unter anderem auch zur Darstellung aromatisch substituierter Silane verwendet. Ausgangspunkt ist dabei ein Diarylsilan, das zunächst mit einem Äquivalent einer starken Säure dearyliert und anschließend mit einem hydridspendenden Agens zum Monoarylsilan umgesetzt wird.



Durch Verwendung unterschiedlich elektronenreicher Aromaten kann die Selektivität des elektrophilen Angriffs weitgehend gesteuert werden. Als Brønstedsäure hat sich Trifluormethylsulfonsäure durchgesetzt[67], wenngleich die zwischenzeitlich entstehenden Arylsilyltriflatverbindungen pyrophor und sogar explosiv sind und daher mit besonderer Sorgfalt gehandhabt werden müssen.

Eine Variante dieser Reaktion stellt die Protodearylierung von Phenylsilan dar. Das dabei entstehende Silyltriflat H_3SiOTf kann anschließend mit einem entsprechend metallierten Aromaten direkt zum wasserstoffreichen Arylsilan umgesetzt werden.



Ein Beispiel für eine erfolgreiche Synthese eines Arylsilans nach diesem Schema wurde 1999 von der Gruppe um *Braddock-Wilking* veröffentlicht. Ihr gelang die Darstellung und röntgenstrukturanalytische Charakterisierung des 2,4,6-Trimethoxy-1-silyl-benzols (vgl. Abbildung 3.2).

3.1.5 *in-situ*-Grignard-Verfahren

Das *in-situ*-Grignard Verfahren wurde erstmals 1963 von *Merker* und *Scott* bei einer Arbeit zur Darstellung polysilylierter Alkane entwickelt [68, 69]. Die Umsetzung kann als eine einfache Eintopf-Reaktion durchgeführt werden, bei der bromierte Alkane durch sukzessive Grignard-Reaktion und anschließende Silylierung zu Polysilylalkanen umgesetzt werden. Diese *in-situ*-Grignard-Reaktion wurde in den Folgejahren auf die Darstellung silylierter Aromaten übertragen, wobei eine Reihe unterschiedlicher Silylierungsreagentien eingesetzt wurden. Unabhängig vom verwendeten Silylierungsreagens zeigt sich bei allen Umsetzungen nach Merker-Scott, daß die erzielten Ausbeuten relativ unbefriedigend sind. Gründe hierfür sind die Reduktionswirkung von elementarem Magnesium auf halogenierte Aromaten sowie das Auftreten von Mehrfacharylierungen, welche auch bei großem Überschuss nicht vollständig zurückgedrängt werden können. Im Folgenden soll auf die unterschiedlichen Silylierungsmittel näher eingegangen werden:

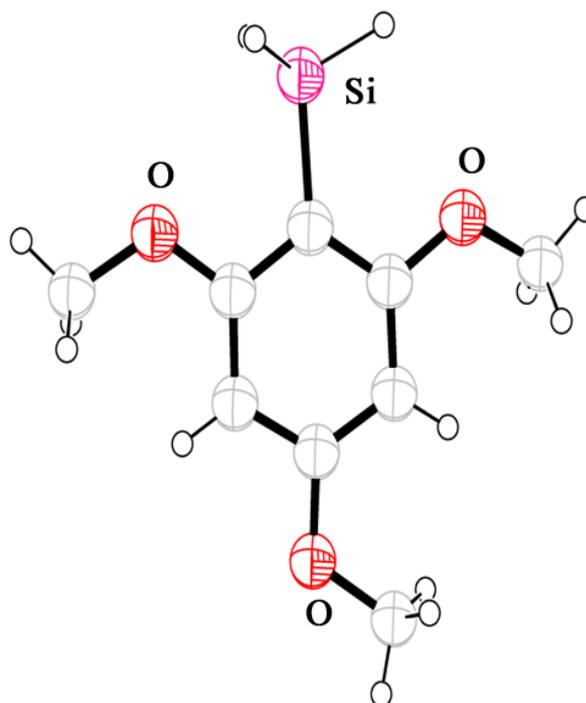


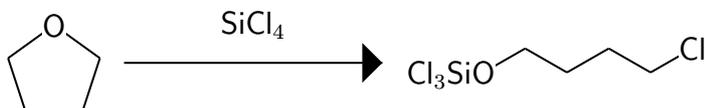
Abbildung 3.2: Kristallstruktur von 2,4,6-Trimethoxy-1-silyl-benzol[87]

Alkylchlorsilane R_3SiCl

Alkylchlorsilane gehören für Silylierungsreaktionen nach Merker-Scott zu den am längsten verwendeten Verbindungen. Auch ihr Einsatz bei der Synthese von Silylaromaten wurde schon früh beschrieben. So konnte beispielsweise *Bydgen* auf diese Weise bereits 1912 das Trimethylsilylbenzol darstellen und IR-spektroskopisch charakterisieren[70].

Insbesondere *Gilman* konnte durch Einsatz vieler Alkylchlorsilane die besondere Leistungsfähigkeit des *in-situ*-Konzeptes aufzeigen, indem er u.a. erstmals die Hexasilylierung eines Benzolgerüsts durch Umsatz von Hexabrombenzol mit Dimethylmonochlorsilan erreichte[71, 72]. Die Differenz der Reaktivitäten von Si-Cl-Bindung und Si-H-Bindung ist hierbei ausreichend groß, um einen eindeutigen Reaktionsverlauf zu gewährleisten, und demgemäß be-

Siliciumtetrachlorid nicht stabil und neigt zu Etherspaltungsreaktionen.

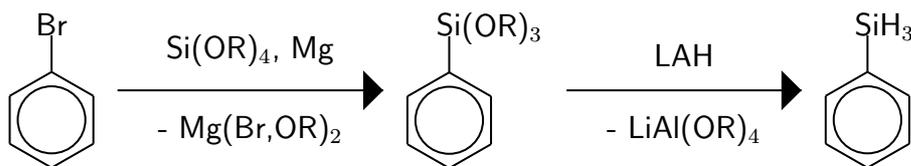


Diese oligomeren bis polymeren Nebenprodukte führen zu großen Problemen bei der Aufarbeitung der trichlorsilylsubstituierten Verbindung. Die übliche destillative Reinigung führt in der Regel zu großen Ausbeuteverlusten, da trichlorsilylsubstituierte Aromaten häufig thermisch labil sind[76].

Besonders einfach gestaltet sich dagegen die Aufarbeitung der im sich anschließenden Reduktionsschritt entstehenden Produkte, da die entstehenden Lithium- bzw. Aluminiumsalze durch einfache Extraktion des Produktes mit Hexan abgetrennt werden können.

Tetraethoxysilan $\text{Si}(\text{OEt})_4$

Eine Alternative zum reaktiven Siliciumtetrachlorid sind Kieselsäureester der allgemeinen Formel $\text{Si}(\text{OR})_4$. Sie können in analoger Weise durch Reaktion mit einer Grignardverbindung zu Trialkoxysilylbenzolen umgesetzt und abschließend mit Lithiumaluminiumhydrid zu wasserstoffreichen Arylsilanen umgesetzt werden.

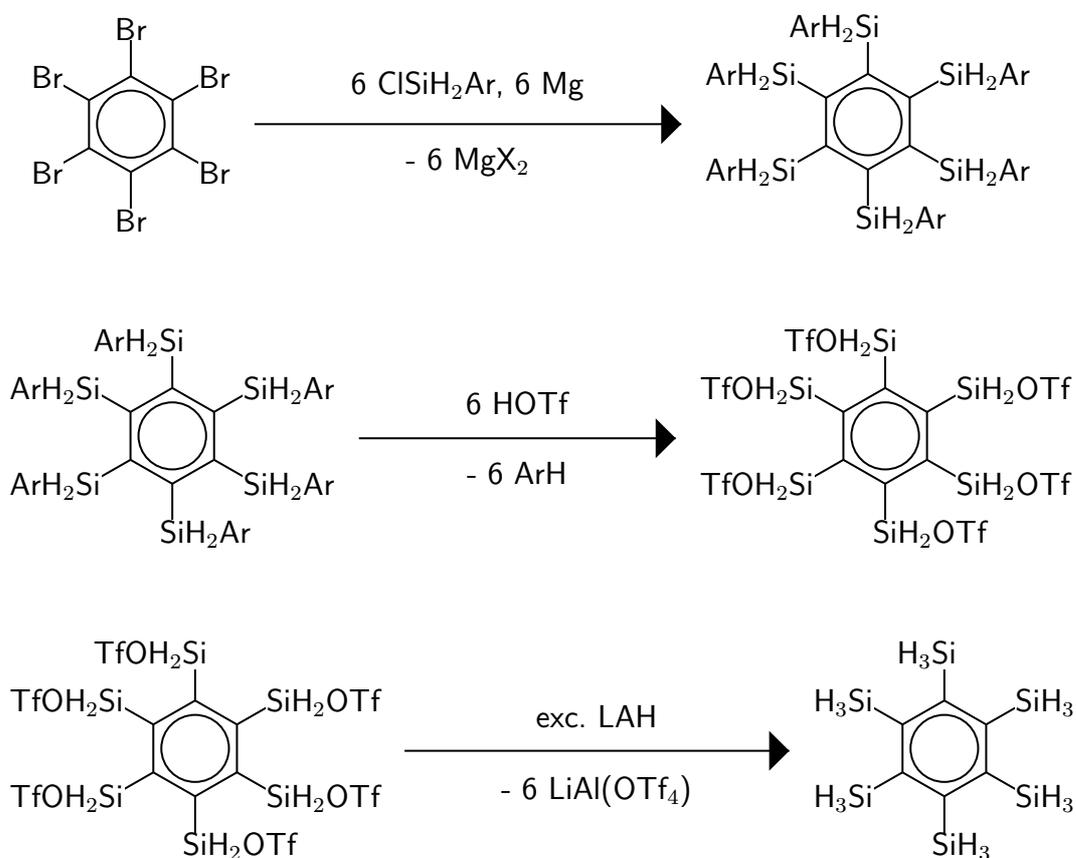


Die Gruppe um *Tilley* baute dieses Konzept aus und synthetisierte auf diese Weise eine Reihe von Arylsilanen[77]. Durch Einsatz von Tetraethoxysilan im Überschuss können Mehrfacharylierungen weitgehend vermieden werden. Im Unterschied zu den trichlorsilylsubstituierten Arenen ist hier eine destillative Reinigung ohne Zersetzung möglich, wenngleich die Aryltriethoxysilane teilweise enorm hohe Siedepunkte besitzen. Nachteilig wirkt sich die Tatsache aus, daß ähnlich wie bei Umsetzungen mit Siliciumtetrachlorid bestimmte Substitutionsmuster nicht zugänglich sind, namentlich ist eine *ortho*-

Disilylierung aufgrund des sterischen Anspruchs der Triethoxysilylsubstituenten nicht möglich. Ungeachtet dessen hat sich die Methode heute zu einer Standardreaktion entwickelt, die vielfach Anwendung findet[44, 45, 78].

3.1.6 Schutzgruppentechnik

Eine Kombination des *in-situ*-Grignard-Verfahrens (Abschnitt 3.1.5) mit der Dearylierungsreaktion (Abschnitt 3.1.4) führte zur sogenannten Schutzgruppentechnik. Dabei werden zunächst Arylmonochlorsilane $\text{Ar-SiH}_2\text{Cl}$ *in-situ* mit Arylgrignardverbindungen umgesetzt. Die erhaltenen (*Poly*)diarylsilane werden anschließend in einem zweiten Schritt mit Trifluormethylsulfonsäure zur entsprechenden (*Poly*)silyltriflatverbindung umgesetzt, um abschließend mit hydridspendenden Agentien zum wasserstoffreichen (*Poly*)silylaromaten reduziert zu werden. Die Leistungsfähigkeit dieser Methode zeigte sich in der erstmaligen Synthese von Hexasilylbenzol nach folgendem Schema:



Dieses konnte auch röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden (siehe Abbildung 3.3).

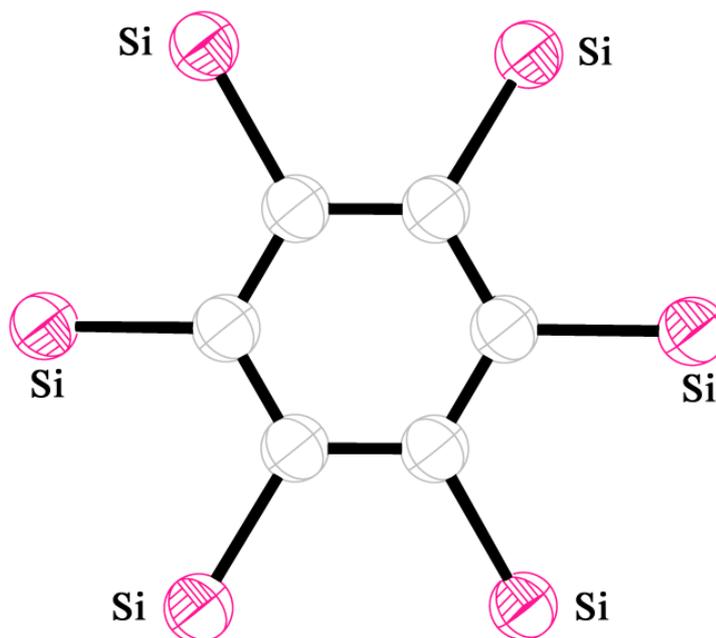


Abbildung 3.3: Kristallstruktur von Hexasilyl-benzol[92]

3.1.7 Metallierung/Silylierung

Die Alternative zur abwechselnden, stufenweisen Metallierung/Silylierung, wie sie in *in-situ*-Grignard-Prozessen stattfindet, stellt die getrennte Erzeugung (*poly*)lithierter Spezies dar, welche in einem zweiten Schritt mit einem Überschuss Silanierungsagens zur Reaktion gebracht werden. In den meisten Fällen zeigt sich jedoch die Instabilität gemischt lithio/halogenosubstituierter Intermediate durch eine Reihe von Umlagerungsreaktionen (sigmatrope Verschiebungen), Disproportionierungen sowie Umverteilungsprozessen, welche oftmals zeitgleich auftreten und somit zu sehr uneinheitlichen Produktgemischen führen[79].

Diese Syntheseroute ist daher auf die wenigen Substitutionsmuster beschränkt, von denen ausreichend stabile Polymetallverbindungen erzeugt

werden können. Ein eindrucksvolles Beispiel stellt die Synthese von 9,10-Disilyl-anthracen dar, welches ausgehend von 9,10-Dibrom-anthracen durch doppelte Lithiierung und anschließende Silylierung und Reduktion erhalten werden kann[80].

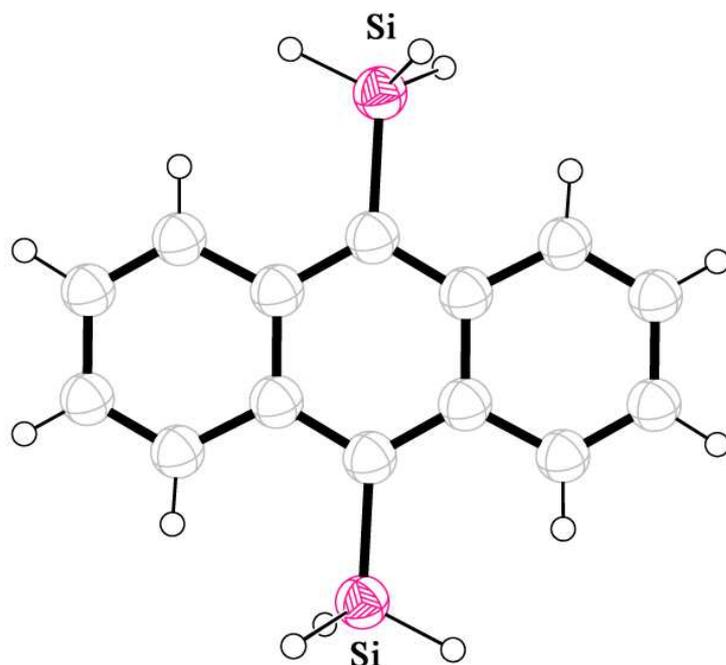
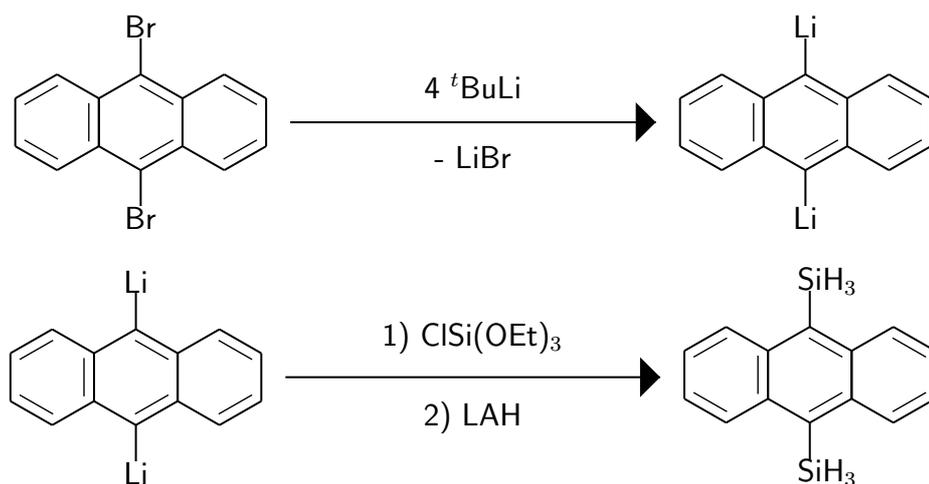


Abbildung 3.4: Kristallstruktur von 9,10-Disilyl-anthracen[80]

Ein weiteres Beispiel für dieses Syntheseprinzip stellt die erfolgreiche Herstellung des 1,8-Disilyl-naphthalins dar, welche über die Umsetzung des dilithierten Naphthalins mit Arylchlorsilanen und anschließende Dearylierung läuft. Sowohl das Anthracen- als auch das Naphthalinderivat konnten röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden (Abbildung 3.4 bzw. 3.5).

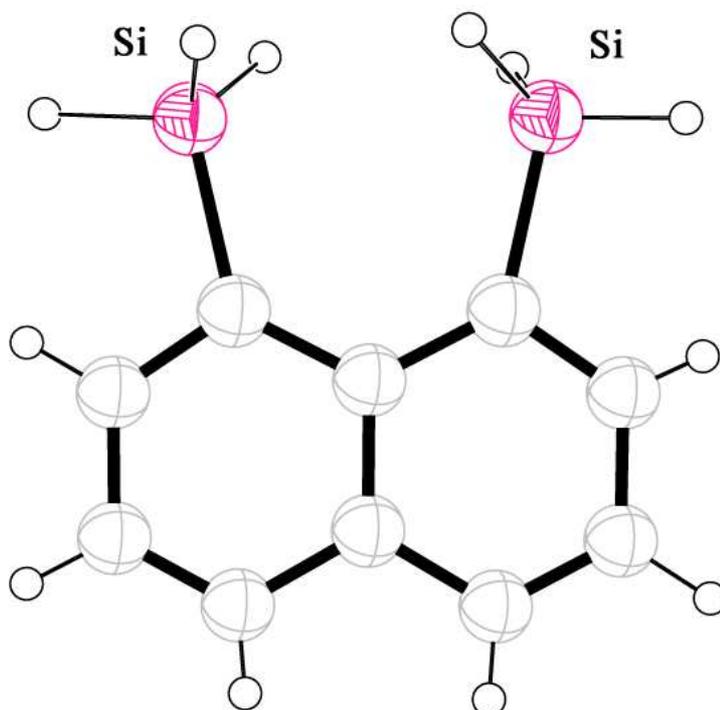
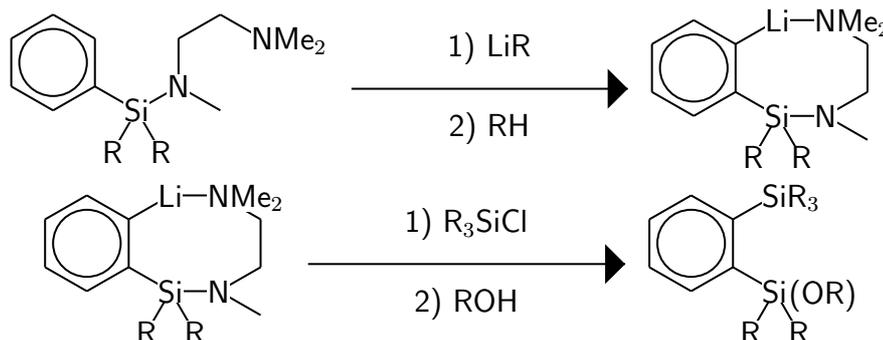


Abbildung 3.5: Kristallstruktur von 1,8-Disilyl-naphthalin[91]

3.1.8 *ortho*-Disilylierung durch dirigierende Substituenten

Wie bereits in Abschnitt 3.1.5 erwähnt, stellt die *ortho*-Disilylierung eines aromatischen Grundgerüsts eine besondere präparative Herausforderung dar. Zur Verwirklichung dieses Substitutionsmusters entwickelte die Arbeitsgruppe um *Tamao* eine spezielle Syntheseroute[81]. In ihr wird ein

durch einen *N,N,N'*-Trimethylethylendiamin-Substituenten (TrMEDA) funktionalisiertes Phenylsilan eingesetzt. Eine Metallierung dieses Systems durch lithiumorganische Reagenzien erfolgt durch die dirigierende Wirkung des TrMEDA-Substituenten ausschließlich in *ortho*-Position. Nach erfolgter Silylierung kann der Amin-Rest durch eine Alkoxygruppe ersetzt werden.



Auf diese Weise soll auch das *ortho*-Disilylbenzol dargestellt worden sein, über die genaue Vorgehensweise schweigt sich die Literatur jedoch aus[82].

Es existieren somit insgesamt eine ganze Reihe synthetischer Verfahren zur Einführung von SiH_3 -Gruppen in aromatische Körper, die abschließend nochmals zusammengefasst seien:

Syntheseroute	Agens	Vorteile	Nachteile
radikalisch	HSiCl_3		beschränkt auf PhSiCl_3
katalytisch	HSi(OEt)_3		nur <i>mono</i> -Silylierung teure Edukte
nukleophil	KSiH_3	sehr reaktiv	pyrophor, explosiv, sehr unspezifisch
<i>in-situ</i> -Grignard	SiCl_4	einfach handhabbar	Mehrfacharylierungen keine <i>ortho</i> -Disilylierung Produkte thermolabil
	Si(OR)_4	einfach handhabbar Destillation möglich	Mehrfacharylierungen keine <i>ortho</i> -Disilylierung
Triflatroute	H_3SiOTf		pyrophor, explosiv
Schutzgruppen	ArSiH_2Cl	beliebige Silylierung	präparativ aufwendig
<i>poly</i> -Metallierung	alle Silane		nur bestimmte Muster

3.2 Die Strukturchemie silylierter Aromaten

3.2.1 Vorbemerkungen

Die Strukturchemie silylierter Aromaten ist bis auf den heutigen Tag nur sehr unzureichend untersucht. So weist die aktuelle Cambridge Structure Database (CSD)[83] lediglich zehn Einträge SiH_3 -substituierter Verbindungen auf. Bei zweien dieser Einträge handelt es sich allerdings nur um Clathrat-Verbindungen, also Cokristallisate von Silylaromaten in einer sehr viel größeren organischen Matrix.

Die Gründe für die geringe Zahl röntgenkristallographisch gesicherter Strukturen sind vielfältig:

- Hauptgrund ist sicherlich die Tatsache, daß die meisten SiH_3 -substituierten Aromaten Flüssigkeiten mit sehr niedrigen Schmelzpunkten sind und daher - wenn überhaupt - nur über sehr aufwendige *in-situ*-Kristallisationstechniken charakterisiert werden können. Bei vielen Substanzen verbietet sich auch diese Präparationstechnik, da die Flüssigkeiten dazu neigen, glasig statt kristallin zu erstarren.
- Ein weiterer - gleichsam intrinsischer - Effekt ist die Tatsache, daß silylierte Aromaten Plättchenstrukturen aufweisen. Die Verbindungen kristallisieren somit oftmals in Form von dünnen Nadeln oder Schichten, die eine kristallographische Charakterisierung in den seltensten Fällen zulassen.
- Die Abwesenheit schwerer Atome und die damit verbundene geringe Streuintensität komplettiert schließlich die Liste der nachteiligen Faktoren, die eine Charakterisierung im Festkörper so problematisch macht.

Als Alternative bleibt deshalb häufig nur die quantenchemische Analyse. In den folgenden Abschnitten soll daher neben einer ausführlichen Übersicht über röntgenstrukturanalytisch charakterisierte Silane auch über theoretische Berechnungen an Arylsilanen berichtet werden.

3.2.2 Röntgenkristallographie

Der einfachste Vertreter der Silylbenzole, das Phenylsilan PhSiH_3 , gehört zu den am besten untersuchten Verbindungen innerhalb dieser Klasse[85].

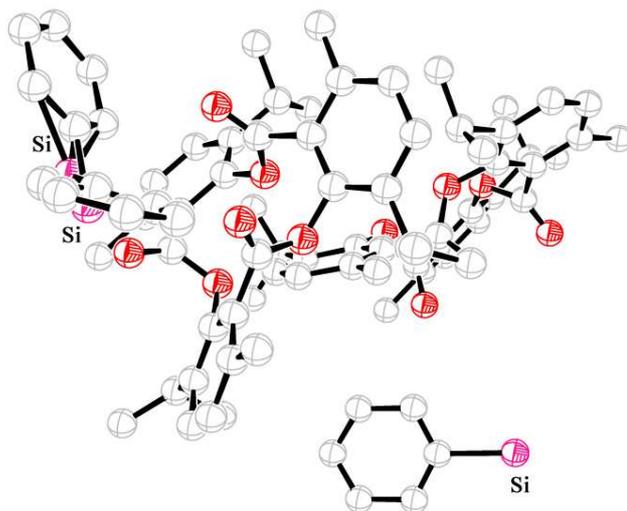


Abbildung 3.6: Kristallstruktur von Phenylsilan als *Tetrakis*(tri-*o*-thymotid)-Clathrat (H-Atome sind aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen) [88]

Eine Röntgenstrukturanalyse der Reinverbindung konnte jedoch trotz diverser Versuche, geeignete Einkristalle durch *in-situ*-Tieftemperaturkristallisation zu erhalten, bis heute nicht durchgeführt werden[86]. Der Gruppe um *D.W.H Rankin* gelang jedoch im Jahr 2000 eine Kokristallisation von Phenylsilan[88] mit der sperrigen organischen Verbindung Cyclo-13,46,76-trimethyl-16,43,73-tri-isopropyl-3,6,9-trioxo-2,5,8-tri-oxa-1,4,7(1,2)-tribenzenacyclononaphan (*Tetrakis*(tri-*o*-thymotid)) (siehe Abbildung 3.6). Erwartungsgemäß ist der aromatische Ring streng planar, der Si-C-Abstand beträgt 1.87 Å und liegt damit etwas überhalb der Summe der kovalenten Radien von 1.81 Å.

Die Strukturbestimmung der drei isomeren *Disilylbenzole* erfolgte in den Jahren 2000 und 2001 durch *N.W. Mitzel* und *D.W.H Rankin*[89]. Röntgenkristallographische Messungen am *ortho*- und *para*-Isomeren erfolgten, nach-

dem durch Tieftemperaturkristallisation jeweils geeignete Einkristalle erhalten werden konnten. Die Strukturen sind in den Abbildungen 3.7 und 3.8 dargestellt.

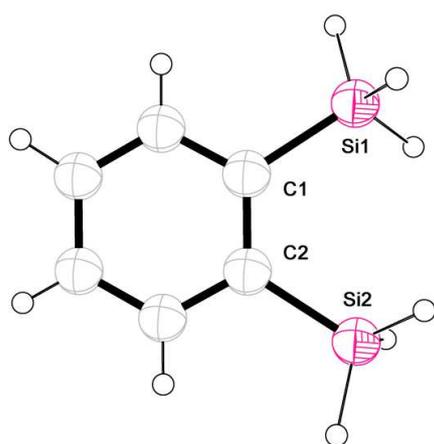


Abbildung 3.7: Kristallstruktur von 1,2-Disilyl-benzol

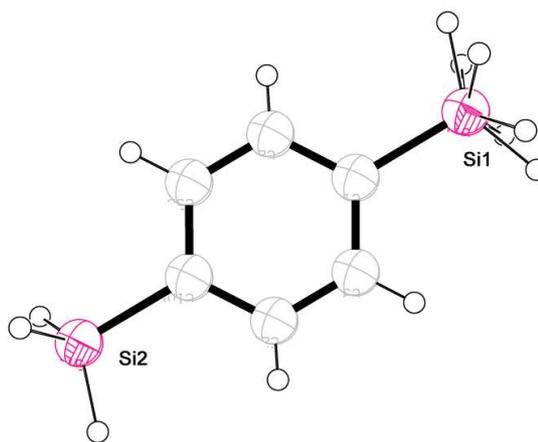


Abbildung 3.8: Kristallstruktur von 1,4-Disilyl-benzol

Das verbleibende *meta*-Isomer wurde wie das Phenylsilan als Clathrat-Verbindung charakterisiert. Seine Struktur ist in Abbildung 3.9 wiedergegeben. Einige charakteristische Bindungsparameter der drei isomeren Disilylbenzole sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Es zeigt sich, daß die Kohlenstoffatome der aromatischen Ringe jeweils in sehr guter Näherung in einer Ebene liegen. Gleiches gilt für die Silylsubstituenten. Nur im Fall des *ortho*-Isomers kann man aufgrund der sterischen Gegebenheiten eine leichte Drehung der Silylsubstituenten aus der Ebene erkennen. Aus demselben Grund beobachtet man hier auch eine Aufweitung der Winkel $\text{Si}(1)\text{-C}(1)\text{-C}(2)$ bzw. $\text{Si}(2)\text{-C}(2)\text{-C}(1)$.

Die drei isomeren Disilylbenzole sind von der Gruppe um *D.W.H. Rankin* zudem durch Elektronenbeugungsmessungen in der Gasphase charakterisiert worden[89]. Die Übereinstimmung der Bindungsparameter mit den Festkörperstrukturen ist sehr gut, so daß im Kristall von nur geringen Packungseffekten ausgegangen werden kann. Dies ist kongruent mit Beobachtungen, daß im Festkörper keine nennenswerten intermolekularen

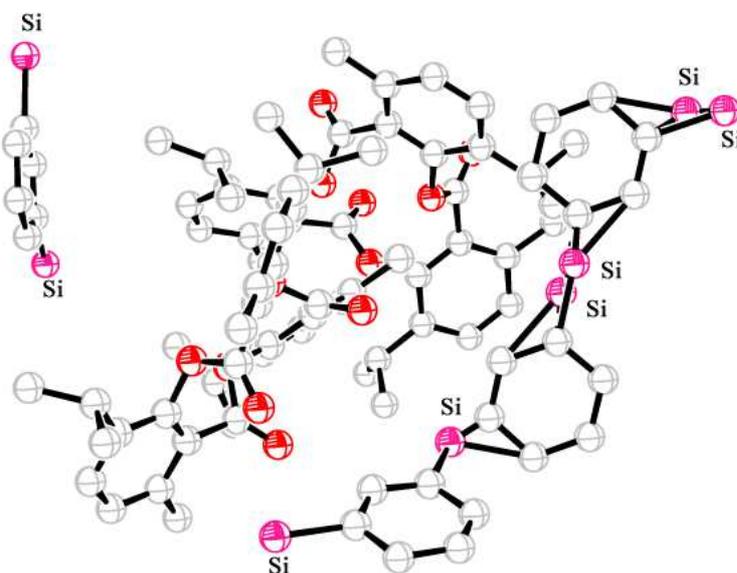


Abbildung 3.9: Kristallstruktur von 1,3-Disilylbenzol als *Tetrakis*(tri-*o*-thymotid)-Clathrat (H-Atome sind aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen) [88]

Wechselwirkungen zu finden sind.

Unter den trisilylierten Benzolen konnte von der hiesigen Arbeitsgruppe schließlich das 1,3,5-Isomer mittels Tieftemperaturkristallisation röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden, nachdem es bereits einige Jahre zuvor von *Tilley* erstmalig synthetisiert worden war[37]. Im tetragonalen Festkörper liegen wiederum isolierte Moleküle ohne nennenswerte intermolekulare Wechselwirkungen vor. Das aromatische Grundgerüst ist planar, weder Bindungslängen noch Bindungswinkel zeigen signifikante Abweichungen von der idealen Geometrie. Das Molekül besitzt in seiner Gesamtheit C_s -Symmetrie.

Tabelle 3.1 stellt einige Bindungscharakteristika von Mono-, Di- und Trisilylbenzolen einander gegenüber. Kursiv gedruckte Verbindungen wurden in einem Clathrat-Verband charakterisiert, die angegebenen Werte

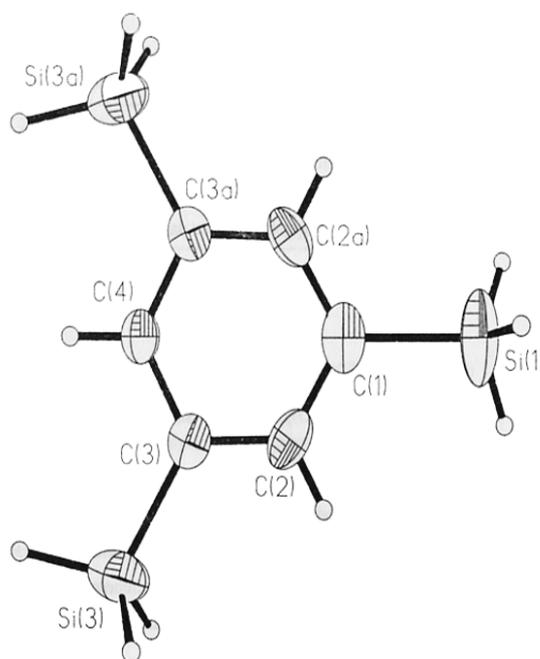


Abbildung 3.10: Kristallstruktur von 1,3,5-Trisilyl-benzol

sind daher mit einem erheblich größeren Fehler behaftet. Auffallend sind der für praktisch alle Verbindungen identische Si-C-Abstand, sowie die sehr ähnlichen sterischen Verhältnisse bezüglich der Aromatenplanarität ($\angle\text{C-C-C}$) und der Substituentenausrichtung ($\angle\text{C-C-Si}$).

Auch eine Reihe anderer silylierter Benzole konnten in den letzten zehn Jahren im Festkörper strukturell charakterisiert werden. Zu diesen gehört das 2,4,6-Trimethoxy-1-silyl-benzol (siehe Abbildung 3.2) sowie das 1,4-Dibrom-2,5-disilyl-benzol (Abbildung 3.11). Letzteres entstand beim Versuch, über die Schutzgruppentechnik, ausgehend von 1,2,4,5-Tetrabrombenzol, das 1,2,4,5-Tetrasilylbenzol herzustellen. Da es aufgrund seiner Konnektivität einigen im Rahmen dieser Arbeit neu synthetisierten Verbindungen ähnelt, soll eine genauere Diskussion seiner Bindungsparameter und ein Vergleich mit ähnlichen Verbindungen in Kapitel 4 erfolgen.

Von anderen aromatischen Grundgerüsten sind die bereits erwähnten Strukturen des 9,10-Disilyl-anthracens (Abbildung 3.4) sowie des 1,8-Disilylnaphthalins (Abbildung 3.5) bekannt.

	$H_3Si-C_6H_5$	1,2-(H_3Si) ₂ C_6H_4	1,3-(H_3Si) ₂ C_6H_4	1,4-(H_3Si) ₂ C_6H_4	1,3,5-(H_3Si) ₃ C_6H_3
d(Si-C)	1.865	1.870(2)	1.882	1.866(3)	1.859(6)
$\angle C-C-Si$ min.	121.2	117.8(1)	118.6	121.0(2)	119.9(3)
$\angle C-C-Si$ max.	121.5	123.6(1)	123.8	121.6(2)	122.6(3)
$\angle C-C-C$ min.	116.8	118.8(1)	117.6	117.4(2)	117.5(4)
$\angle C-C-C$ max.	122.7	119.6(1)	125.9	121.8(3)	122.2(5)

Tabelle 3.1: Vergleich experimenteller Bindungsparameter verschiedener (*Para*)silylbenzole. Alle Bindungslängen in [\AA], alle Winkel in [$^\circ$].

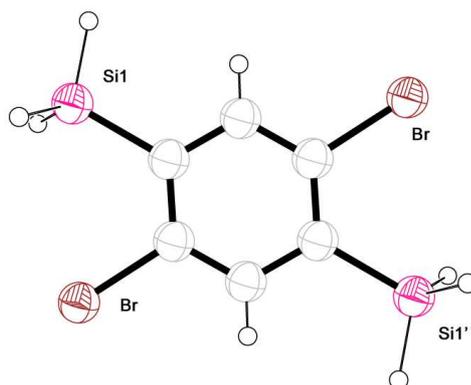


Abbildung 3.11: Kristallstruktur von 1,4-Dibrom-2,5-disilyl-benzol[90]

Im Bereich der heterozyklischen Verbindungen kennt man schließlich neben dem eingangs abgebildeten 5-Methyl-2-silyl-pyridin (Abbildung 3.1) auch die Festkörperstrukturen des 2,6-Disilyl-pyridins[93] sowie des 2,5-Disilyl-thiophens[94].

3.2.3 Theoretische & Gasphasenelektronenbeugungsuntersuchungen

Aus den bereits genannten Gründen versuchte man mehrfach, die Röntgenstrukturanalyse durch andere Methoden zu ergänzen. Eine Methode der Wahl ist hier die quantenchemische Rechnung. Aufgrund der relativ geringen Elektronenzahl silylierter Aromaten bieten sich vor allem Strukturoptimierungen mittels *ab-initio*-Methoden auf hohem Niveau an. Durch Berechnung physikalischer Eigenschaften aus den optimierten Strukturen, wie etwa der Absorptionen im Infrarot und Vergleich mit dem Experiment, kann so oftmals ein indirekter Strukturbeweis erbracht werden.

Theoretische Berechnungen zur Struktur von wasserstoffreichen Silylaromaten wurden bislang nur in sehr begrenztem Maße durchgeführt. So existieren Strukturoptimierungen auf MP2/6-311G(d)-Niveau von Phenylsilan sowie den drei isomeren Disilylbenzolen[89]. Desweiteren wurde die Geometrie des Hexasilylbenzols $C_6(SiH_3)_6$ mittels semi-empirischer Verfahren ermittelt[84].

Wegen ihrer leichten Flüchtigkeit und ihrer vergleichsweise hohen Symmetrie bieten sich auch Gasphasenelektronenbeugungen zu Strukturbestimmungen an Silylbenzolen an[89, 95, 96]. Ein Vergleich von durch Gasphasenmessungen ermittelten Bindungsparametern mit theoretisch berechneten Werten[89] zeigt Tabelle 3.2. Innerhalb der Fehlergrenzen entsprechen sich Theorie und Experiment mit wenigen Ausnahmen sehr gut. Die Messbedingungen im Falle der Gasphasenelektronenbeugung entsprechen den idealisierten Annahmen der Theorie (isolierte Moleküle in der Gasphase). Die Übereinstimmung der Resultate bestätigt deshalb die Qualität der Verfahren.

Ab-initio-Rechnungen auf MP2-Niveau haben schon in der Vergangenheit

Parameter	$\text{H}_3\text{SiC}_6\text{H}_5$	$1,2\text{-(H}_3\text{Si)}_2\text{C}_6\text{H}_4$
d(Si-H) exp.	1.403(3)	1.500(0)
d(Si-H) ber.	1.478	1.483
d(Si-C) exp.	1.863(3)	1.875(2)
d(Si-C) ber.	1.876	1.883
$\angle\text{C-C-Si}$ exp.	120.9(2)	123.9(1)
$\angle\text{C-C-Si}$ ber.	121.0	123.5
	$1,3\text{-(H}_3\text{Si)}_2\text{C}_6\text{H}_4$	$1,4\text{-(H}_3\text{Si)}_2\text{C}_6\text{H}_4$
d(Si-H) exp.	1.488(6)	1.497(6)
d(Si-H) ber.	1.483	1.483
d(Si-C) exp.	1.871(3)	1.870(2)
d(Si-C) ber.	1.877	1.877
$\angle\text{C-C-Si}$ exp.	120.5(2)	120.5(1)
$\angle\text{C-C-Si}$ ber.	121.1	121.1

Tabelle 3.2: Vergleich von durch Gasphasenelektronenbeugung ermittelten Bindungsparametern mit berechneten Werten in (*Poly*)silylbenzolen. Alle Bindungslängen in [Å], alle Winkel in [°].

für aromatische Systeme hervorragende Ergebnisse geliefert[89]. Wie ein Vergleich der Tabellen 3.2 und 3.1 belegt, weisen die berechneten Bindungsparameter in der Regel auch mit im Festkörper bestimmten Werten eine hervorragende Übereinstimmung auf, da Silylbenzole im Kristall in der Regel als isolierte Moleküle auftreten und daher die Packungseffekte nur zu einer minimalen Verzerrung der Geometrie führen.

Aus diesen Gründen ist anzunehmen, daß auch die Geometrieoptimierung von Homologen mit anderen Substitutionsmustern und -graden ähnlich zuverlässige Ergebnisse liefert.

3.3 Analytische Charakterisierung von Arylsilanen

3.3.1 NMR-Spektroskopie

Neben konventioneller ^1H - und ^{13}C -Spektroskopie ist es vor allem die ^{29}Si -Spektroskopie, die wertvolle Aufschlüsse über die Konnektivitäten liefert, was im Folgenden kurz aufgezeigt werden soll:

^{29}Si , das mit einer natürlichen Häufigkeit von 4.70 % auftritt, eignet sich aufgrund seines Kernspins von $I=1/2$, seines vergleichsweise hohen magnetischen Moments² sowie seiner relativen Empfindlichkeit³ hervorragend zur Konnektivitätsbestimmung siliciumorganischer Verbindungen mittels ^{29}Si -NMR-Spektroskopie⁴.

Die enge Bindungsbeziehung zu den Protonen in der Umgebung des Siliciums läßt es zudem zu, Arylsilane nicht nur in direkten ^{29}Si -Experimenten zu untersuchen, sondern auch speziellere Experimente, wie sie sonst in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie Anwendung finden, einzusetzen. Hier haben sich insbesondere DEPT- und INEPT-Pulsfolgen bewährt.

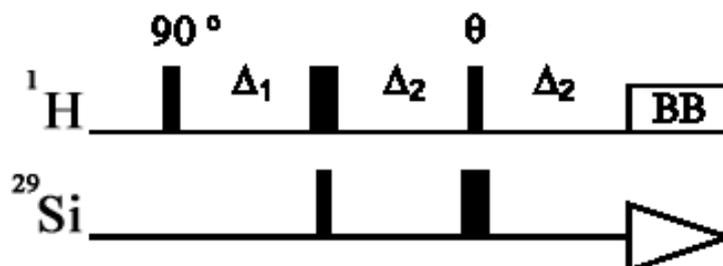
Diese ursprünglich für den ^{13}C -Kern entwickelten Sequenzen sind in den letzten Jahren auch auf andere Heterokerne übertragen worden, unter ihnen auch auf ^{29}Si [97, 98, 99]. Dieses für wasserstoffreiche Arylsilane wichtigste analytische Verfahren soll kurz besprochen werden.

² $\mu/\mu_N = -0.96174$

³ $D^P=3.69*10^{-4}$

⁴Sowohl ^{28}Si , als auch ^{30}Si sind mit einem Kernspin von $I=0$ NMR-inaktiv.

Folgende Abbildung zeigt ein DEPT-Experiment.



Dabei werden zunächst Protonen mittels 90° -Puls magnetisiert. Diese evolvieren während Δ_1 unter Entwicklung von chemischer Verschiebung und skalarer Kopplung. Die zeitgleichen zweiten Pulse in der ^1H - und der ^{29}Si -Domäne erzeugen Multiquantenterme und bewirken damit einen Magnetisierungstransfer auf den ^{29}Si -Kern. Nach Δ_2 wird durch weitere zeitgleiche Pulse mit einem Winkel $\theta=90^\circ$ zwischen den unterschiedlichen Si-H-Substitutionsmustern entschieden. Schließlich wird unter Breitbandentkopplung (BB) des ^1H -Kerns der ^{29}Si -Kern detektiert.

Mit der Anregung von Protonen und Übertragung der Magnetisierung auf Silicium zeichnet sich das DEPT-Experiment gegenüber einem klassischen ^{29}Si -Experiment insbesondere durch seine höhere Empfindlichkeit und damit verbunden erheblich kürzere Meßzeit aus. Zusätzlich werden Informationen erhalten, die durch direkte ^{29}Si -Anregung nicht zugänglich sind. Die skalaren Kopplungen zu benachbarten Protonen sind in der Regel sehr gut aufgelöst und rangieren in Bereichen von etwa 200 Hz für direkte ^1J -Kopplungen und etwa 8 Hz für vicinale ^3J -Kopplungen.

Die Kombination dieser ^{29}Si -DEPT-Spektroskopie mit klassischen ^1H -Spektren erlaubt so fast immer eine zweifelsfreie Identifizierung des Silylsubstitutionsmusters am Ring.

3.3.2 IR-Spektroskopie

Auch mittels IR-Spektroskopie lässt sich schnell und eindeutig die Anwesenheit von SiH_3 -Substituenten verifizieren. Diese zeichnen sich durch eine

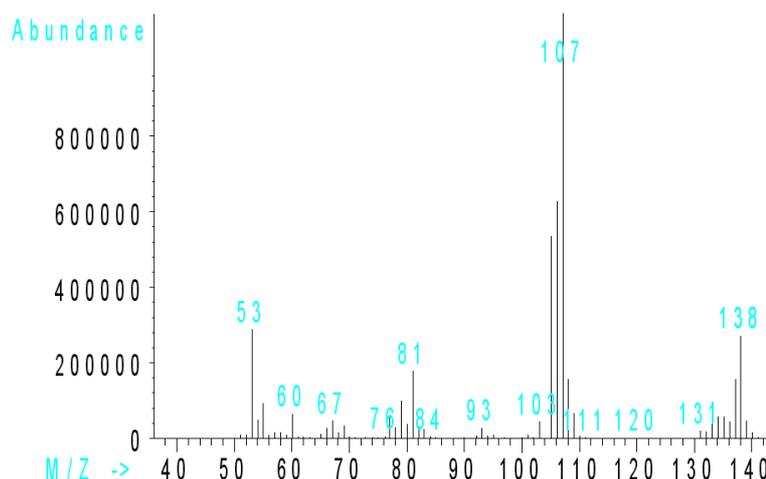
scharfe, sehr intensive Bande im Bereich um 2150 cm^{-1} aus, welche der Streckschwingung $\nu_{\text{Si-H}}$ zugeordnet werden kann. Diese liegt somit in einem Bereich, der nicht von den Absorptionen anderer funktioneller Gruppen oder des Kohlenstoffgerüsts besetzt ist.

Oftmals findet sich auch die der Si-C-Streckschwingung zugehörige Bande bei etwa 750 cm^{-1} in einem sonst nicht besetzten Bereich. Meist ist die Zuordnung jedoch nicht eindeutig, da sie sich bereits im sog. *fingerprint*-Bereich befindet.

3.3.3 Massenspektrometrie

Die massenspektrometrische Untersuchung siliciumorganischer Verbindungen scheint zunächst neben der Bestimmung der Molmasse keine speziellen Aussagen zu erlauben: Das natürliche Si-Isotopenverhältnis⁵ führt zu keinem auffallenden Isotopenmuster.

Im Spezialfall SiH_3 -substituierter oder RSiH_2 -substituierter Aromaten zeigen sich jedoch charakteristische Signalsätze, welche durch die sukzessive Abstraktion von H-Atomen vom Si-Zentrum entstehen. Das Spektrum des 1,2-Disilyl-benzols macht dies deutlich:



Sowohl der Molekülionenpeak bei $m/e = 138$ (zwei SiH_3 -Einheiten), als auch der dominierende Peak bei $m/e = 107$ weisen dieses charakteristische Muster

⁵Verteilung: ^{28}Si 92.23 %, ^{29}Si 4.68 %, ^{30}Si 3.09 %.

auf und zeigen somit die Anwesenheit von SiH_3 -Gruppen an. Somit stellt die Massenspektrometrie von Arylsilanen ein wertvolles analytisches Werkzeug zur Identifizierung der Silylgruppe dar.

3.3.4 Cyclovoltammetrie

Elektrochemische Charakterisierungen wasserstoffreicher Silylaromaten des Typs Ar-SiH_3 wurden bis heute so gut wie nicht vorgenommen. Es existieren lediglich drei Arbeiten zur Elektrochemie des einfachsten Vertreters Phenylsilan: Zum einen wird über die Bildung des anionischen Radikals $\text{PhSiH}_3\cdot^-$ mittels Cyclovoltammetrie unter reduktiven Bedingungen berichtet[100], welches per ESR-Spektroskopie charakterisiert werden konnte. Zum anderen erfolgte unter oxidativen Bedingungen analog die Bildung kationischer Radikale, welche sich unter den inerten Bedingungen stabil zeigten[101].

Auch *Kimata* berichtet über elektrochemische Umsetzungen von Phenylsilan: An der Oberfläche von Pt-Elektroden bilden sich in einer Lösung von 1,2-Dimethoxyethan unter oxidierenden Bedingungen[102] Polysilane, deren Bildung aber bei Zugabe von Leitsalzen inhibiert wird.

Der Kenntnisstand bei den leichteren Homologen, den Polymethylbenzolen, ist viel reichhaltiger. Hier existieren eine ganze Reihe elektrochemischer Untersuchungen, unter ihnen auch viele cyclovoltammetrische Messungen[103, 104, 105, 106].

Die Resultate zeigen den erwarteten Verlauf, daß mit steigender Anzahl an Methylsubstituenten das Oxidationspotential der Verbindungen sinkt[107, 108, 109]. Dieser Befund lässt sich durch den von den Methylgruppen auf den Ring ausgeübten positiven induktiven Effekt deuten[110].

Ein Vergleich mit den Werten für die *Polysilylarene* steht noch aus. Er wäre von besonderem Interesse, um auf diese Weise Kenntnisse über relative Ionisierungspotentiale sowie über die HOMO-Energien zu erhalten. Die experimentell ermittelten Daten wären dann auch mit theoretisch berechneten Werten in Beziehung zu setzen.

Kapitel 4

Eigene Ergebnisse

Dieses Kapitel ist in zwei Abschnitte untergliedert.

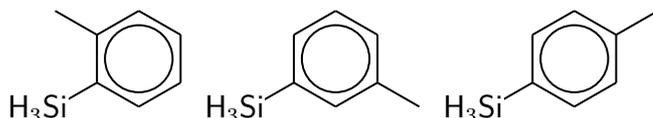
In einem ersten Teil werden nach *Verbindungen* unterteilt Synthese und Charakterisierung der hergestellten Zielverbindungen besprochen.

Der zweite Teil legt den Schwerpunkt hingegen auf die eingesetzten *Silanierungsagentien*. Hier werden neue Silylierungsmittel vorgestellt und auf die Darstellung bekannter und neuer wasserstoffreicher Verbindungen hin untersucht.

4.1 (*Poly*)methylysubstituierte Silylbenzole

4.1.1 Vorbemerkungen

Die einfachsten Vertreter methylysubstituierter Silylbenzole - die drei isomeren Silyltoluole - konnten erstmals 1964 in einer Arbeit der Gruppe um *R. West* dargestellt werden[111]. Ihre Charakterisierung erfolgte damals allerdings lediglich elementaranalytisch und war damit äußerst unvollständig.



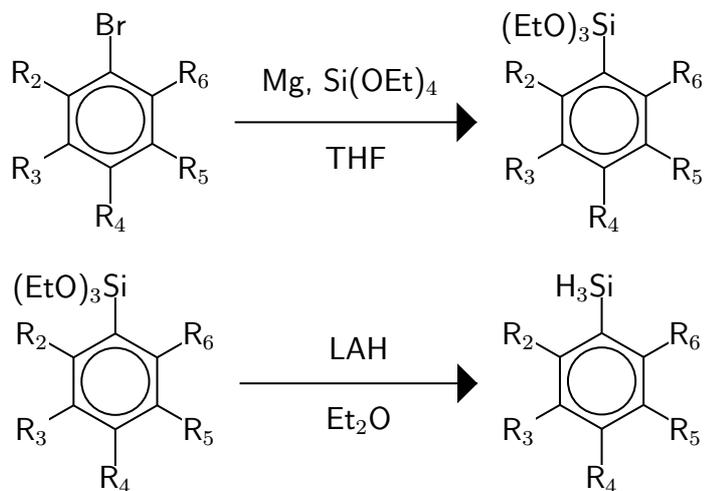
Die drei isomeren Tolylsilane als einfachste Vertreter von Silylmethylbenzolen.

In den Folgejahren wurde lediglich das *para*-Tolylsilan als interessantes Reagens für Dearylierungsreaktionen (siehe Abschnitt 3.1.6 und zu-

gehörige Referenzen) wiederentdeckt und seine chemischen sowie seine physikalischen Eigenschaften genauer untersucht. Erst dreißig Jahre später, im Jahr 1997, wurde in der hiesigen Arbeitsgruppe erstmals das 2,4,6-Trimethylsilylbenzol (*sym*-Mesitylsilan) synthetisiert[112]. Andere Substitutionsgrade oder -muster von (*Poly*)methylsilylbenzolen existieren dagegen bis dato nicht. Es scheint daher angebracht, diese Verbindungsklasse näher zu untersuchen und einen möglichst umfangreichen Satz an gemischt methylsilylsubstituierten Verbindungen herzustellen, um analytische und chemische Daten zu sammeln und in einen größeren Zusammenhang zu stellen.

4.1.2 Synthese

Die gewünschten Verbindungen sind ausgehend von den entsprechenden triethoxysilylsubstituierten Vorstufen durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid zugänglich. Die zugehörigen Alkoxyarylsilane wiederum erhält man in guten bis sehr guten Ausbeuten aus den korrespondierenden bromierten Arenen in einer klassischen *in-situ*-Grignard-Reaktion mit Tetraethoxysilan als Silanierungsreagens. Lediglich bei sterisch anspruchsvolleren Motiven (Substituenten an 2- und 6-Position des Rings bezogen auf das Bromatom) tritt vermehrt Reduktion zum unsubstituierten Aromaten auf. Diese Nebenreaktionen kann aber durch eine schonende Reaktionsführung zurückgedrängt werden. Die gesamte Synthese verläuft somit nach folgendem Schema:



Die Reinigung der *alkoxysilylierten* Zwischenprodukte **2a-13a** (siehe Abb. 4.1) erfolgte jeweils durch Fraktionierung im Hochvakuum. Aufgrund der

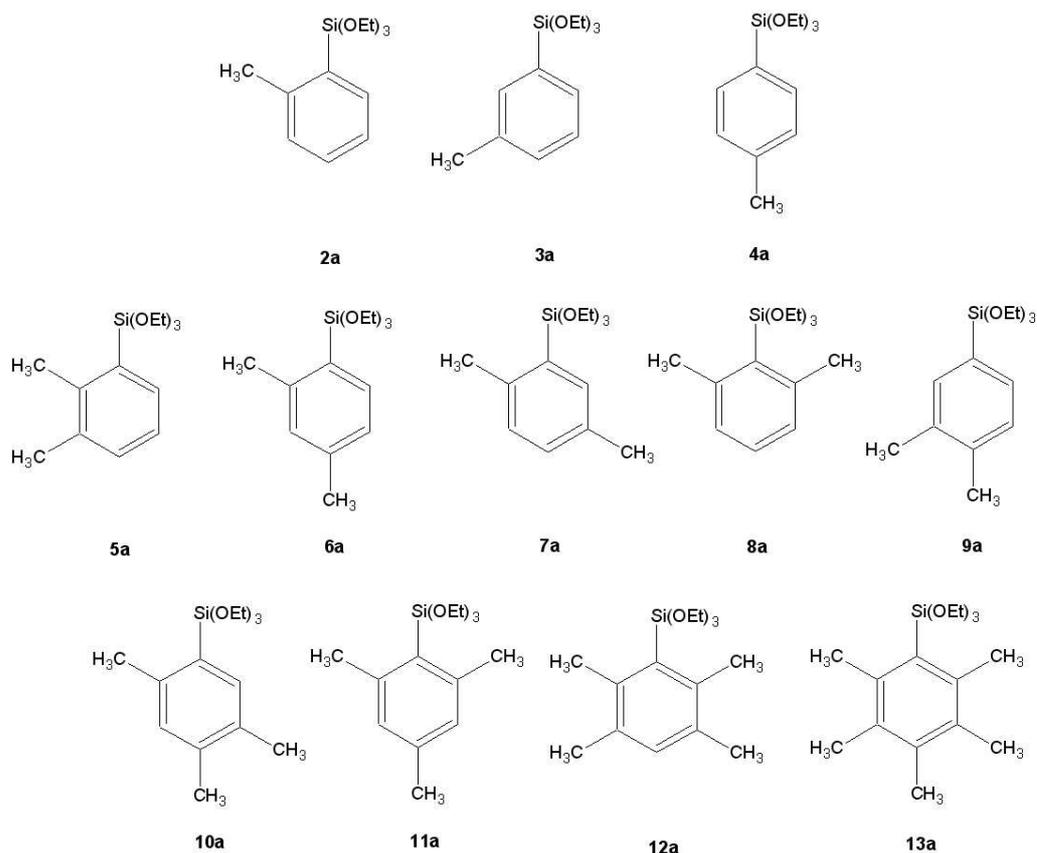


Abbildung 4.1: Synthetisierte Triethoxysilyl-(*poly*)methylbenzole.

hohen Siedepunkte konnte die Aufreinigung im Fall der hochmethylierten Produkte nur noch per Kugelrohrdestillation erfolgen. Die erhaltenen Alkoxysilylbenzenes stellen klare, viskose Öle dar, die weit unterhalb Zimmertemperatur glasig amorph erstarren und mit gängigen Lösungsmitteln vollständig mischbar sind. Sie zeigen hohe Stabilität gegenüber Sauerstoff, in Wasser tritt allerdings Verkieselung ein, die durch Spuren von Lauge oder Säure erheblich beschleunigt wird.

Die *wasserstoffreichen* Arylsilane fallen abhängig vom Methylierungsgrad nach Vakuumdestillation in der Regel als farblose Öle an. Lediglich im Fall des Tetramethylsilyl- und Pentamethylsilylbenzols werden farblose Feststoffe

erhalten. Durch Umkristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln konnten letztere auch als Kristalle erhalten werden, die jedoch für eine Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet waren. Wie erwartet zeigt der Siedepunkt mit Erhöhung des Methylierungsgrades ebenfalls eine stetige Zunahme. Alle Verbindungen sind in gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich, lediglich die hochmethylierten Spezies zeigen schlechte Löslichkeit in Pentan und Hexan. Gegenüber der Atmosphäre zeigen sie sich ausreichend stabil, bei längerer Exposition werden sie jedoch schließlich zu Siliciumdioxid oxidiert.

4.1.3 Spektroskopische Charakterisierung

Triethoxysilyl-polymethylbenzole (2a-13a)

Die Charakterisierung der Verbindungen **2a-13a** erfolgte per ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, EI-Massenspektrometrie sowie Elementaranalyse. Anhand des 2,4-Dimethyl-1-triethoxysilyl-benzols (**6a**) soll die Identifizierung dieser Verbindungsklasse exemplarisch aufgezeigt werden (siehe Abbildung 4.2):

Im ^1H -NMR Spektrum zeigen sich zunächst die Resonanzen der beiden Methylreste durch Singulets bei 2.14 und 2.57 ppm. Die drei Ethoxygruppen dominieren das Spektrum im aliphatischen Bereich durch zwei Signale bei 1.18 und 3.84 ppm im Verhältnis 2:3, wobei die zueinander vicinal stehenden Protonen in diesem A_2B_3 -Spinsystem jeweils mit einer Kopplungskonstante von $^3\text{J} = 7.3$ Hz zu dem erwarteten Triplett und Quartett aufspalten. Die aromatische Region weist ein Singulett für H-3 bei 6.92 ppm auf, sowie zwei Signale, welche H-5 und H-6 zugeordnet werden können. Diese spalten jeweils mit einer Kopplungskonstante von $^3\text{J} = 6.2$ Hz zu Dubletts auf.

Die ^{13}C -Resonanzen sind kongruent mit dem erwarteten Produkt, erlauben jedoch für sich alleine keine eindeutige Aussage, da Zahl und Konnektivität der Kohlenstoffatome des aromatischen Gerüsts verglichen mit dem Edukt identisch sind, und daher sehr ähnliche ^{13}C -Spektren zu erwarten sind. Lediglich die beiden Kohlenstoffresonanzen bei 15.4 ppm und

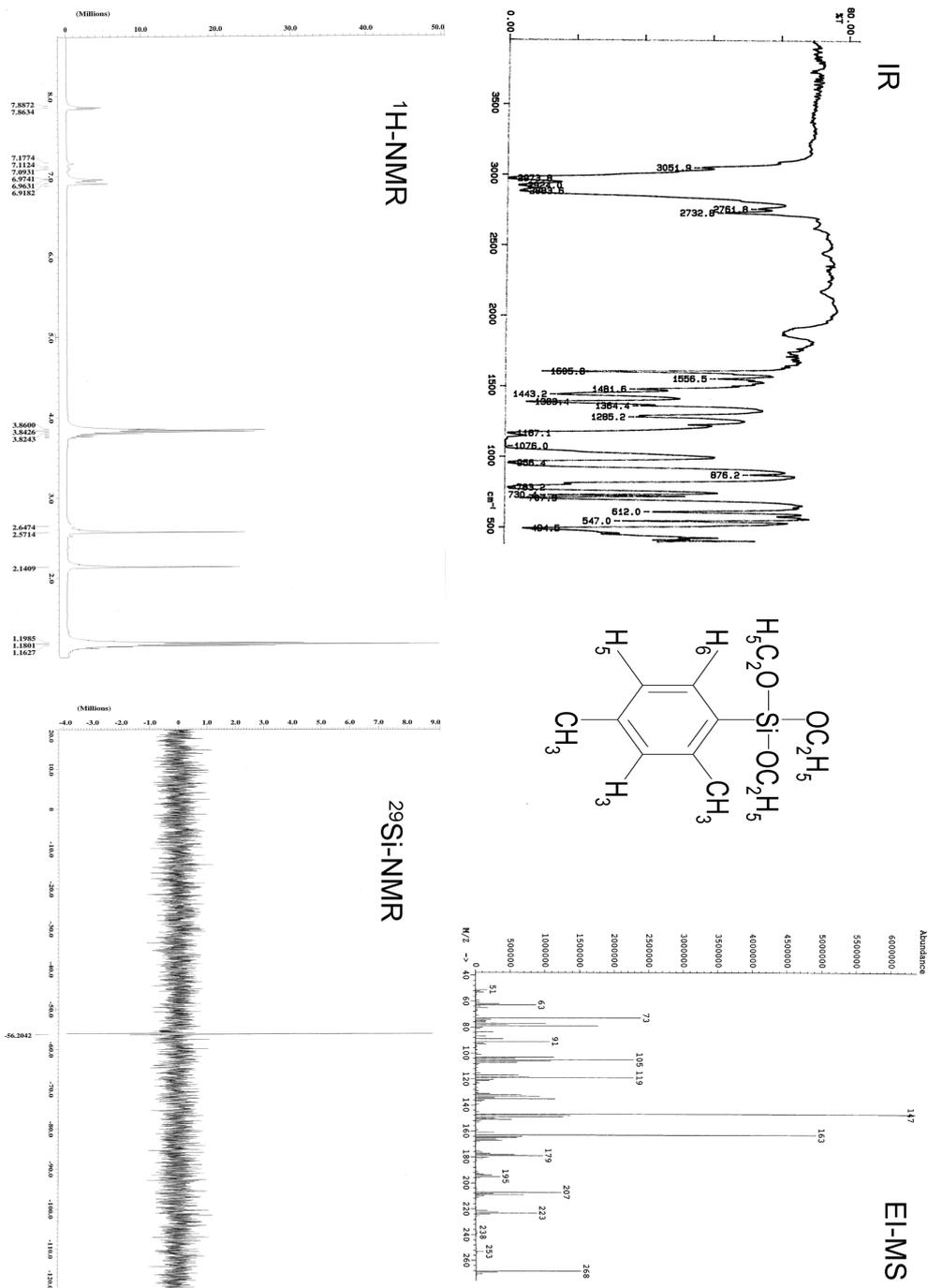


Abbildung 4.2: Exemplarische Analytik von (Triethoxysilyl)methylbenzolen.

55.6 ppm verifizieren nochmals die erfolgreiche Anbringung der Triethoxysilylgruppe.

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt sich die Triethoxysilylgruppe als Singulett mit einer Verschiebung von -56.20 ppm in einem für dieses Substitutionsmuster (drei Alkoxygruppen, ein Aromat) typischen Bereich. Anders als im Falle der wasserstoffreichen Silylgruppe SiH_3 (siehe weiter unten) ist die Variationsbreite der chemischen Verschiebung hier weitgehend unabhängig von der Natur der Arylgruppe.

Im IR-Spektrum finden sich neben den für Aromaten typischen Banden im Bereich $\nu = 3000 \text{ cm}^{-1}$ zwei breite, sehr intensive Banden bei ca. 1100 cm^{-1} , sowie eine sehr scharfe Bande bei 956 cm^{-1} . Letzere wird der Si-O-C-Torsionsschwingung zugeschrieben und ist für Alkoxyarylsilane typisch.

Im Massenspektrum zeigt sich der M^+ -Peak bei $m/e = 268$. Typisch ist die von ihm ausgehende wiederholte Abstraktion von Ethyl- ($m/e = 29$) und Ethoxyfragmenten ($m/e = 45$), was in den Peaks bei $m/e = 238$ (M^+ -Et), 223 (M^+ -OEt), 195 (M^+ -Et-OEt) und 179 (M^+ -OEt-OEt) resultiert. Komplettiert wird das Fragmentierungsmuster durch Zerfallsreihen unter Einbeziehung der Methylgruppe, beispielsweise bei $m/e = 253$ (M^+ -Me) oder 207 (M^+ -Me-OEt). Der bei allen ethoxysilylierten Arenen dominierende Peak findet sich bei $m/e = 163$ und ist der Triethoxysilylgruppe zuzuordnen.

Die Elementaranalysen stimmen meist gut mit der Theorie überein. Aufgrund von Siliciumcarbidbildung sind die Kohlenstoffwerte jedoch immer etwas zu niedrig, während die Wasserstoffwerte zu hoch erscheinen.

(Poly)methylsilylbenzole

Anhand des 2,4,5-Trimethyl-1-silyl-benzols (**10**) soll auch die Charakterisierung dieser Verbindungsklasse mittels dem vollen analytischem Repertoire von NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie bei-

spielhaft besprochen werden (siehe Abbildung 4.3).

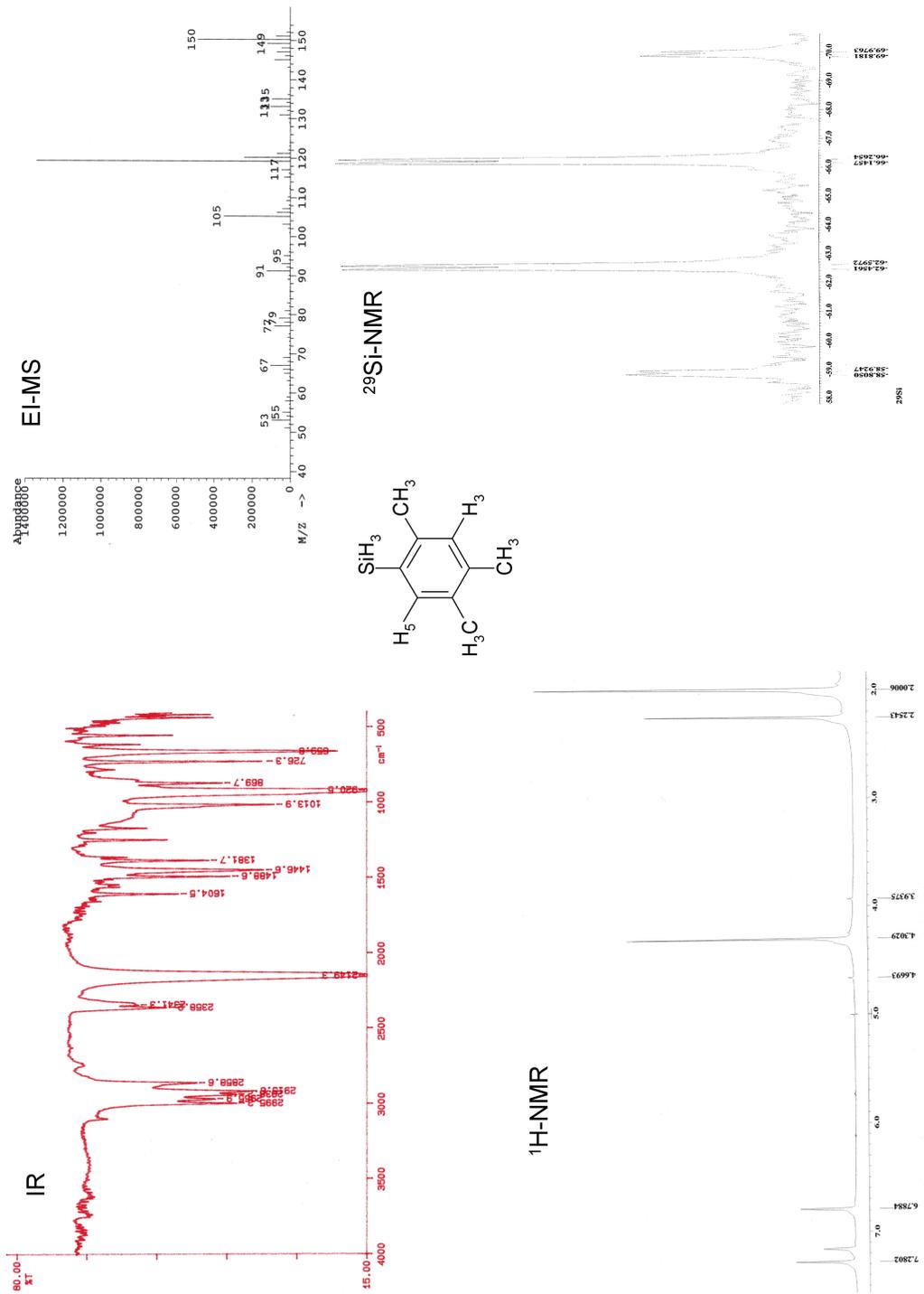
Das ^1H -Spektrum zeigt neben drei separaten Signalen für die Methylgruppen ein Dublett in Satelliten bei 4.30 ppm mit einer Kopplung $^1J=196$ Hz, das der Silylgruppe SiH_3 zuzuordnen ist. Diese Kopplung ist auch im ^{29}Si -NMR zu erkennen. Die zwei Singulets im aromatischen Bereich erlauben keine eindeutige Aussage, sondern können sowohl eine *meta*- als auch eine *para*-Ständigkeit der verbleibenden Ringprotonen belegen.

Erst das ^{29}Si -Spektrum verschafft hier Klarheit. Im Spektrum erkennt man das Vorliegen eines AX_3Y -Spinsystems. Der ^{29}Si -Kern spaltet zunächst zum charakteristischen Quartett mit einer typischen Kopplungskonstante von $^1J = 196$ Hz auf. Das in 5-Position befindliche aromatische Proton ergibt eine zusätzliche Feinaufspaltung zum Dublett mit $^3J = 7.5$ Hz.

Für das ^{13}C -Spektrum gelten die bereits bei der Besprechung der alkoxylierten Zwischenprodukte getroffenen Aussagen: Ein eindeutiger Befund über den Reaktionsverlauf ist nicht möglich, da sich das silylierte Produkt und der entsprechende unsubstituierte Aromat, der bei zu langer Reaktionsdauer mit Lithiumaluminiumhydrid gebildet werden kann, in ihren ^{13}C -Spektren weitgehend entsprechen.

Die charakteristischen IR-Banden der Silylgruppe finden sich bei 2149 und 726 cm^{-1} und lassen sich den Streckenschwingungen der Silicium-Wasserstoff- ($\nu_{\text{Si-H}}$) bzw. der Silicium-Kohlenstoffbindung zuordnen ($\nu_{\text{Si-C}}$).

Aufgrund des natürlichen Isotopenverhältnisses von Silicium lässt sich im Massenspektrum kein auffälliges Isotopenmuster erwarten. Es zeigt sich jedoch, daß die Silylgruppe eine charakteristische Verteilung des Molekülionenpeaks erzeugt, die sich durch wiederholte Abstraktion von H-Atomen vom Si-Zentrum erklären lässt. Dominanter Zerfall ist die Abstraktion des Silylrestes zum entsprechenden unsubstituierten Aromaten, was durch den

Abbildung 4.3: Exemplarische Analytik von (*Poly*)methylsilylbenzolen.

Peak bei $m/e = 119$ ersichtlich wird.

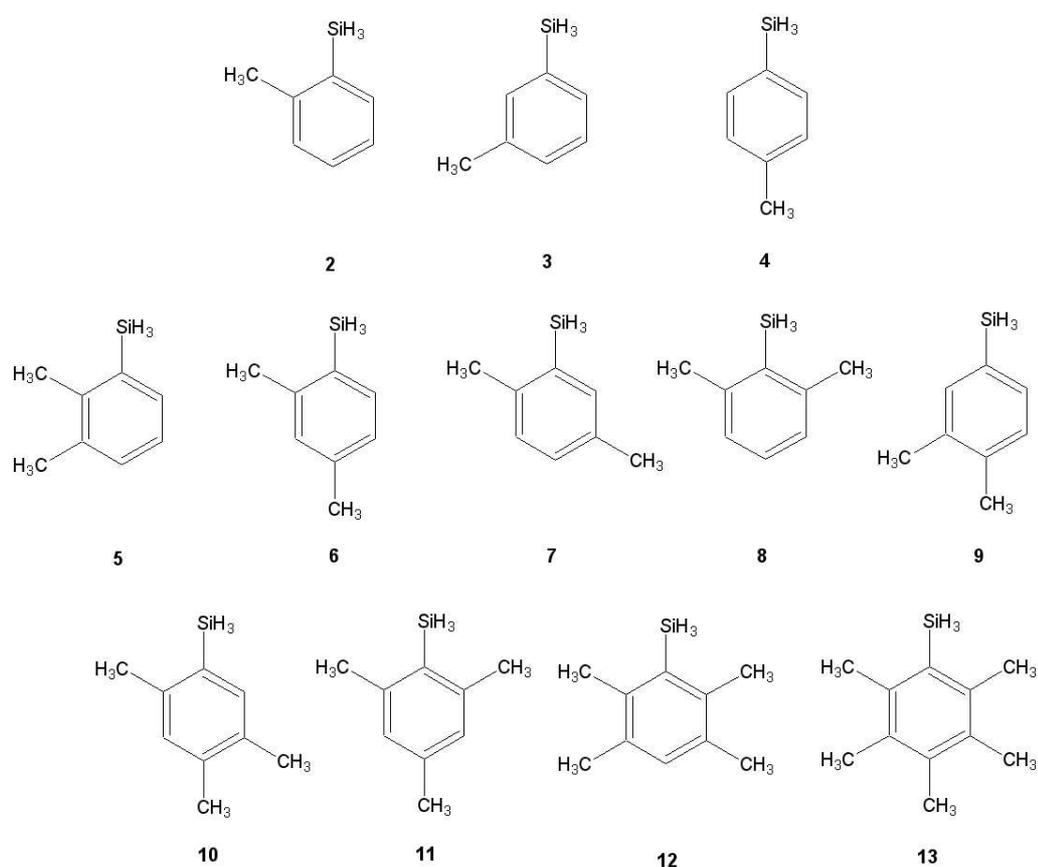
Die Elementaranalyse zeigt eine gute Übereinstimmung mit der theoretischen Zusammensetzung. Lediglich der ermittelte Kohlenstoffgehalt fällt aufgrund von Carbidbildung bei der Verbrennung etwas zu gering aus.

Diskussion der NMR-Daten von Polymethyl-silyl-benzolen

Tabelle 4.1 listet für weitere Substitutionsmuster (Abbildung 4.4) die anhand von ^{29}Si -DEPT- und ^1H -Experimenten gewonnenen ^{29}Si - und ^1H -Verschiebungen für die Silylgruppe sowie die entsprechenden ^1J -Kopplungen auf. Diese geben Aufschluss über einige allgemeine Tendenzen in der Reihe der synthetisierten Methyl-Silyl-Arene.

Verbindung	Substituenten	δ ^{29}Si	δ $^1\text{H}_{\text{SiH}_3}$	$^1\text{J}_{\text{Si-H}}$
1		-59.00	4.38	200.4
2	2-CH ₃	-62.60	4.24	199.6
3	3-CH ₃	-59.88	4.22	199.4
4	4-CH ₃	-59.52	4.28	199.6
5	2,3-CH ₃	-62.29	4.28	198.6
6	2,4-CH ₃	-63.93	4.27	197.8
7	2,5-CH ₃	-62.13	4.27	198.8
8	2,6-CH ₃	-77.57	4.27	199.4
9	3,4-CH ₃	-60.16	4.27	198.3
10	2,4,5-CH ₃	-64.30	4.30	196.0
11	2,4,6-CH ₃	-77.63	4.24	198.1
12	2,3,5,6-CH ₃	-76.55	4.39	196.3
13	2,3,4,5,6-CH ₃	-75.98	4.46	198.5

Tabelle 4.1: NMR-Daten methylsubstituierter Silyl-benzole (Raumtemperatur in C_6D_6 , δ in ppm, ^1J in Hz), Werte von **1** als Referenz (eigene Messungen).

Abbildung 4.4: Synthetisierte (*Poly*)methylsilylbenzole.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

Die $^1\text{H-NMR}$ Spektren der Verbindungen sind in der Regel komplett aufgelöst und erlauben aufgrund der Aufspaltungen meist eine eindeutige Bestimmung des Substitutionsmusters am Ring. Charakteristisch für die Verbindungsklasse ist ein Signal im Bereich zwischen $\delta = 4.22$ (**3**) und 4.46 ppm (**14**), welche den Silylgruppen zuzuordnen ist. Diese ist aufgrund der Kopplung zum ^{29}Si -Kern teilweise zum Dublett aufgespalten. Die chemischen Verschiebungen der Methyl-Protonen und der verbleibenden Ringprotonen liegen in den erwarteten Bereichen.

²⁹Si-NMR-Spektroskopie

Chemische Verschiebung

Die drei isomeren Tolylsilane (**2**, **3**, **4**) zeigen gegenüber dem unsubstituierten Phenylsilan **1** aufgrund des positiv induktiven Effekts der Methylgruppen erwartungsgemäß eine leichte Hochfeldverschiebung um etwa 1-3 ppm.

Auch im Falle der fünf isomeren Xylylsilane (**5** - **9**) ist zunächst die vorliegende leichte Hochfeldverschiebung des ²⁹Si-Signals von etwa 1-5 ppm gegenüber dem unsubstituierten Phenylsilan **1** hervorzuheben. Aufgrund zweier Methylsubstituenten fällt die Verschiebung erwartungsgemäß stärker aus als bei den monosubstituierten Tolylsilanen **2-4**. Desweiteren scheint der Effekt im Falle von *meta*-Substitution (**5**, **7**, **9**) etwas schwächer, im Falle von *ortho*- und *para*-Substitution (**5**, **6**, **7**) etwas stärker auszufallen, wobei zusätzlich anzumerken ist, daß *para*-Substitution offensichtlich einen schwächeren Einfluß als *ortho*-Substitution ausübt, wie er beispielsweise beim Vergleich von **5** mit **9** deutlich wird. Die gemischten *ortho/meta*-Isomere (**5**, **7**) sind demgemäß etwa in der Mitte der gefundenen chemischen Verschiebungen lokalisiert. Durch +I-Effekte der Methylsubstituenten, die bekanntermaßen in *ortho*- und *para*-Stellung einen größeren Einfluß als in *meta*-Stellung ausüben, lassen sich diese Befunde ohne weiteres rationalisieren.

Eine Ausnahme stellt das *bis-ortho* substituierte Produkt **8** dar. Hier zeigt sich eine deutliche Abschirmung des ²⁹Si-Kerns durch die beiden Methylsubstituenten in einer Hochfeldverschiebung um 18.6 ppm gegenüber dem Phenylsilan **1**. Die hierfür verantwortliche Ursache muß anderweitig gesucht werden, da der beobachtete Effekt erheblich größer als die Summe zweier Verschiebungsdifferenzen der einfach *ortho*-substituierten Verbindung **2** ist. Dieses Phänomen findet sich auch bei den höher methylierten Verbindungen, dem *sym*-Silyl-mesitylen (**11**), dem Silylduran (**12**), sowie dem Pentamethylsilylbenzol (**13**). Alle diese Verbindungen weisen Methylsubstituenten an den beiden *ortho*-Positionen auf und besitzen in Analogie zu dem Xylol **8** Hochfeldverschiebungen zwischen 17.0 und 18.6 ppm verglichen mit **1**. Der Grund für diesen interessanten Befund ist wahrscheinlich sterischer Na-

tur. Sobald beide *ortho*-Positionen durch Methylgruppen besetzt sind, weicht die in der Mitte gelegene Silylgruppe aus, indem sie sich aus der Ringebene bewegt. Dies resultiert in einer geänderten Dichte des lokalen Ringstroms und somit auch in einer höheren Abschirmung des Si-Zentrums, was sich in der gefundenen Hochfeldverschiebung äußert. Ähnliche Beobachtungen wie im Falle der gemischt silyl/methylsubstituierten Verbindungen lassen sich auch in Arbeiten von *Hayes*[115] und *Pugmire*[116] über Polymethylbenzole finden. Im Falle von Verbindungen mit drei *vicinal* zueinander stehenden Methylgruppen zeigen die ^{13}C -Spektren eine deutliche Hochfeldverschiebung des Signals der zentralen Methylgruppe (im Bereich $\delta=15$ ppm verglichen mit üblichen chemischen Verschiebungen von etwa 20 ppm).

Ebenfalls kongruent ist diese Vermutung mit Ergebnissen von *Weber*[113] und *Marsmann*[114], die in ihren Arbeiten die ^{29}Si -Spektroskopie verschiedener wasserstoffreicher Silane untersuchten. In ihnen wurde die chemische Verschiebung des Methylsilans Me-SiH_3 , bei dem Ringstromeffekte nicht vorhanden sind, zu -75 ppm bestimmt. Sie kommt somit den gefundenen Werten für **8**, **11**, **12** und **13** relativ nahe.

Weitere Unterstützung erhält diese These durch Kristallstrukturen einiger *vic*-Trimethylphenyl-substituierter Verbindungen, bei denen die zentrale Methylgruppe jeweils aus der Ebene des Aromaten weist, wobei die entsprechenden Torsionswinkel etwa zwei Grad betragen[117, 118].

Demgegenüber stehen Ergebnisse von *Schaeffer*, welcher in einer Arbeit über (*Poly*)methyl-trimethylsilyl-benzole keinen derartigen Einfluß des Substitutionsmusters auf die ^{29}Si -Verschiebung entdecken konnte[119]. Hierbei sollte aber bedacht werden, daß die Trimethylsilylgruppe sterisch erheblich anspruchsvoller als die Silyl- bzw. Methylgruppe ist, so daß in diesem Fall eher ein Ausweichen der peripheren Methylgruppe aus der Ringebene oder eine Aufweitung der entsprechenden Bindungswinkel zu erwarten ist, was sich jedoch in keiner Weise auf die ^{29}Si -Verschiebung auswirkt.

Kopplungskonstanten

Alle Verbindungen zeigen die für SiH_3 -Gruppen typischen Quartetts mit Kopplungskonstanten von etwas unterhalb 200 Hz. Aus der Tabelle wird

ersichtlich, daß die Abhängigkeit dieser Kopplung vom Substitutionsmuster am Ring nur marginal ist.

Oftmals zeigt sich eine Feinaufspaltung des Spektrums, bedingt durch ^3J -Kopplung des ^{29}Si -Kerns mit den aromatischen Ringprotonen, was für die Konnektivität des Ringsystems weitere wertvolle Hinweise liefert, die aus ^1H -Spektren nicht zu gewinnen sind. Die Kopplungskonstanten liegen dabei im Bereich zwischen 6 und 8 Hz, wie sie für ^3J -Kopplungen typisch sind.

4.2 Disilylierte Aromaten

4.2.1 *meta*- und *para*-Disilylarene

Wie in Kapitel 1 beschrieben, sind *meta*- und *para*-disilylierte Benzole aufgrund ihrer Bifunktionalität wertvolle Ausgangsverbindungen für die Darstellung von Polycarbosilanen in dehydrierenden oder desilanierenden Kuppelungsreaktionen. Ein Blick in die aktuelle Literatur zeigt jedoch, daß bis jetzt nur eine Handvoll dieser disilylierten Aromaten dargestellt werden konnte: 1,3- und 1,4-Disilylbenzol, 9,10-Disilylanthracen sowie 2,5-Disilylthiophen. Es besteht daher ein Bedarf an neuen Verbindung mit *meta*- und *para*-Disilyl-Funktionalität, über die im Folgenden berichtet werden soll.

4.2.2 Synthese

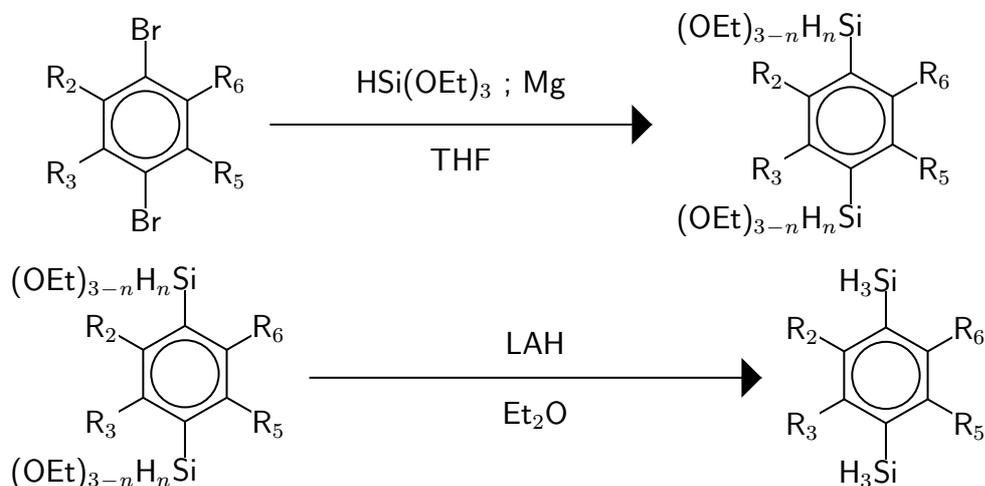
Die Disilylierung eines aromatischen Gerüsts mittels gängiger Silanierungsreagentien, wie sie Tetraethoxysilan oder Tetrachlorsilan darstellen, wirft ein präparatives Problem auf. Ist der erste Silanierungsschritt erfolgt, so besteht die Gefahr der Mehrfacharylierung am Triethoxy- oder Trichlorsilylsubstituenten. Während diese unerwünschte Reaktion im Falle der Monosilylierung noch durch einen Überschuss an Silanierungsreagens weitgehend zurückgedrängt werden kann, stellt sie bei Mehrfachsilylierungen eine bedeutende Nebenreaktion dar, der durch ein abgeändertes Syntheseprinzip Rechnung getragen werden muß.

Hier hat sich das Triethoxysilan als ideales Reagens erwiesen. Da Hydrido- und Alkoxyliganden eine abgestufte Reaktivität aufweisen ($\text{H} \gg \text{OR}$), ist ei-

ne eindeutigerere Reaktionsführung möglich und eine Mehrfacharylierung am Silicium-Zentrum kann weitgehend vermieden werden.

Auch die Tatsache daß die Alkoxy- und Hydrido-Substituenten am Silicium sich bei Anwesenheit von Base zugunsten der *tris*-hydrido- bzw. *tris*-ethoxy-substituierten Spezies umverteilen können, begünstigt den gewünschten Reaktionsverlauf. Diesem präparativen Vorteil steht allerdings eine erheblich aufwendigere Aufreinigung gegenüber, da aufgrund der Umverteilungsreaktionen ein sehr viel uneinheitlicheres Produktgemisch erhalten wird. Dennoch wurde aus den vorangenannten Gründen Triethoxysilan als Reagens gewählt. Als Ausgangsverbindungen kommen wiederum die entsprechenden bromierten Arengerüste zum Einsatz, die über das korrespondierende Grignard-Reagens mit Triethoxysilan umgesetzt werden.

Das zwischenzeitlich erhaltene Gemisch aus unterschiedlich hydrido/alkoxy-silylierten Spezies wird dann durch Lithiumaluminiumhydrid zum einheitlichen SiH₃-substituierten Produkt reduziert, so daß der Zugang zu disilylierten Arenen durch folgendes Reaktionsschema repräsentiert werden kann (am Beispiel der *para*-Verknüpfung).



Mit Einsetzen der Grignard-Reaktion und dem unmittelbar folgenden ersten Silylierungsschritt erfolgt - katalysiert durch die entstehenden basischen Nebenprodukte (Mg-Alkoxide) - die bereits oben erwähnte Disproportionierung des Silanierungsmittels. Das gebildete zweite carbanionische Zentrum reagiert somit bevorzugt mit den auf diese Weise entstehenden

wasserstoffreichen Spezies (z.B. $\text{H}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$, $\text{H}_3\text{Si}(\text{OEt})$, H_4Si), wodurch unerwünschte Mehrfacharylierungen am Si-Zentrum stark zurückgedrängt werden.

Die Reinigung der nach Reduktion mit LAH erhaltenen Rohprodukte erfolgt durch wiederholte Extraktion mit Hexan, im Falle relativ tief-schmelzender Verbindungen kann auch eine Kugelrohrdestillation erfolgen. Die erhaltenen Disilylarene stellen farblose Feststoffe dar, die allerdings sehr unterschiedliche Festpunkte besitzen. So schmilzt das 1,4-Disilyl-2,5-dimethyl-benzol bereits bei 20 °C, im Falle des 4,4'-Disilyl-biphenyls liegt der Schmelzpunkt dagegen bei über 300 °C.

Die Verbindungen sind stabil gegenüber Sauerstoff und Wasser, in dem erst nach einigen Stunden merkliche Zersetzung (Verkieselung) eintritt. Außer in Pentan sind sie in allen organischen Lösungsmitteln gut löslich.

4.2.3 Spektroskopische Charakterisierung

Die spektroskopische Charakterisierung der Zwischen- und Endprodukte erfolgte durch Multikern-NMR-Spektroskopie (^1H , ^{13}C , ^{29}Si), IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse. Im Folgenden soll die spektroskopische Charakterisierung des 1,3-Disilyl-2,4,6-trimethylbenzols **14** näher erläutert werden. Interessant ist in diesem Zusammenhang ein Vergleich mit den aufgrund ihres Substitutionsmusters verwandten Verbindungen 1-Silyl-2,4,6-trimethylbenzol **11**, sowie dem 2,3,5,6-Tetramethyl-1-silylbenzol **12**.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt neben zwei Signalen für die beiden unterschiedlichen Methylgruppen im Verhältnis 2:1 ein sehr prominentes Signal für die beiden Silylgruppen bei $\delta = 4.25$ ppm, welches durch Kopplung zum ^{29}Si -Kern teilweise zum Dublett aufgespalten ist. Komplettiert wird das Spektrum durch ein Singulett für den verbliebenen aromatischen Wasserstoff bei $\delta = 7.15$ ppm. Es zeigt sich, daß der im Vergleich mit **11** zusätzlich

eingeführte Silylrest keinerlei Auswirkung auf die chemische Verschiebung der Protonen der Silylgruppe besitzt, wie es auch bereits für Methylreste bei der Diskussion in Abschnitt 4.1.3 deutlich wurde. In den ^{29}Si -NMR-

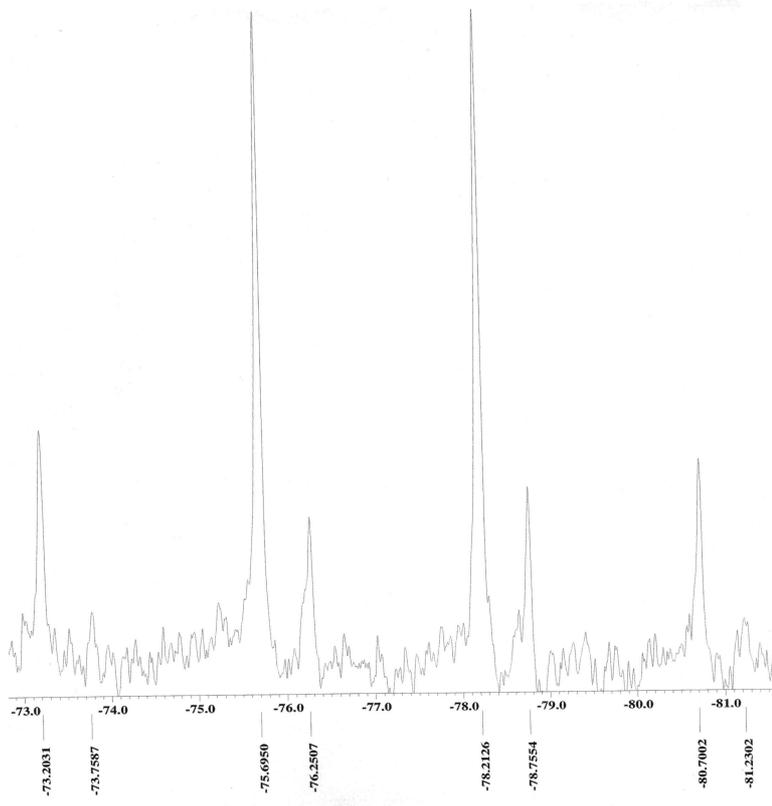


Abbildung 4.5: ^{29}Si -NMR von 1,3-Disilyl-2,4,6-trimethylbenzol (**19**).

Spektren (siehe Abbildung 4.5) zeigen sich praktisch identische chemische Verschiebungen von **15**, **11** und **12**. Das gemeinsame Strukturmotiv all dieser Verbindungen ist die *bis-ortho*-Methylierung. Somit ist die chemische Verschiebung von **15** ein weiterer Beleg für die bereits oben diskutierte Abschirmung des Si-Zentrums und damit verbundene Hochfeldverschiebung durch dieses Substitutionsmuster. Der gefundene zweite Signalsatz mit erheblich geringerer Intensität ist auf die Anwesenheit geringer Mengen des entsprechenden monosilylierten Produktes (entspricht **11**) zurückzuführen.

Der Molekülionenpeak im Massenspektrum (Abb. 4.6) ist durch das

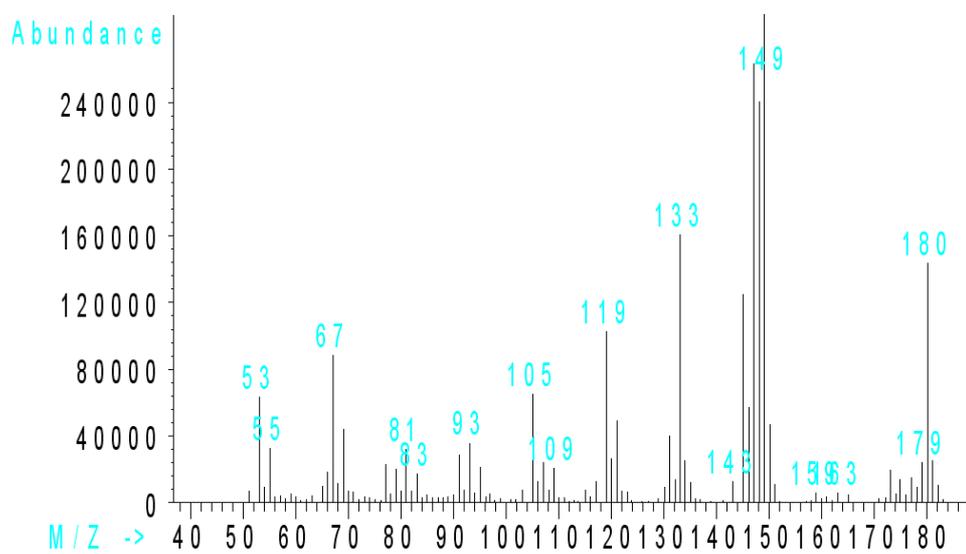


Abbildung 4.6: EI-MS von 1,3-Disilyl-2,4,6-trimethylbenzol (**19**).

auffällige Muster von um jeweils eine Masseneinheit auseinanderliegenden Signalen charakterisiert, bedingt durch die wiederholte Abstraktion eines Wasserstoffatoms von der Silylgruppe. Dominierender Zerfall ist die Abstraktion einer Silylgruppe zum korrespondierenden Peak bei $m/e = 149$. Auch dieser zeigt das bei Anwesenheit von SiH_3 -Substituenten im Molekül oben beschriebene Muster und ist somit ein sehr guter Beweis für das Vorliegen zweier Silylfunktionalitäten.

Im Folgenden sollen die NMR-spektroskopischen Daten verschiedener disilylierter Benzole verglichen werden. Tabelle 4.2 gibt hierzu einen Überblick über charakteristische chemische Verschiebungen und Kopplungen.

Auffallend ist zunächst, daß die isotypen Verbindungen der Methylsilylbenzole verglichen mit den entsprechenden Disilylbenzolen im Falle der *ortho*- und *para*-Substitution praktisch identische ^{29}Si -Verschiebungen aufweisen, wie es etwa im Vergleich **2** mit **14** oder **4** mit **18** deutlich wird. Im Falle der *meta*-Substitution (**3** und **16**) hingegen scheint eine zusätzliche Abschirmung aufgrund elektronischer Effekte zu einer Hochfeldverschiebung zu führen. Beim Vergleich von 2,4,5-Trimethyl-1-silylbenzol (**10**) mit 1,4-Disilyl-2,5-dimethylbenzol (**17**) wird der geringere elektronenliefernde Effekt der

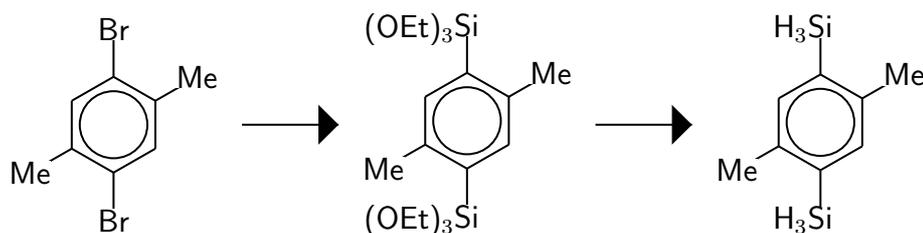
	Verbindung	δ ^1H	δ ^{29}Si	1J
1	Silylbenzol	4.38	-59.00	—
14	1,2-Disilylbenzol	4.19	-62.70	201.2
15	1,3-Disilyl-2,4,6-dimethylbenzol	4.25	-76.95	197.8
16	1,3-Disilylbenzol	4.19	-62.70	200.1
17	1,4-Disilyl-2,5-dimethylbenzol	4.22	-63.50	199.6
18	1,4-Disilyl-benzol	4.20	-59.60	201.0

Tabelle 4.2: charakteristische NMR-Daten einiger disilylierter Verbindungen (C_6D_6 , RT, δ in ppm, 1J in Hz).

Silylgruppe verglichen mit der Methylgruppe abermals deutlich.

4.2.4 Festkörperstrukturen

Im Fall der 1,4-*bis*-substituierten 2,5-Dimethyl-benzole gelang es, von Edukt, Zwischenprodukt sowie Endprodukt für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu züchten. Die Festkörperdaten dieser Verbindungen sollen im Folgenden besprochen und bezüglich einiger Bindungsparameter verglichen werden.



Edukt (**19**), Zwischenprodukt (**20**) und Produkt 1,4-Disilyl-2,5-dimethyl-benzol (**17**).

1,4-Dibrom-2,5-dimethyl-benzol

Die Verbindung (**19**) kristallisiert aus Hexan in Form farbloser Plättchen im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.

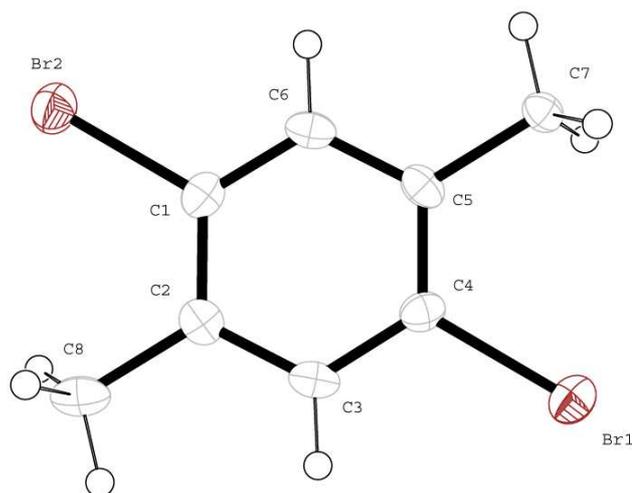


Abbildung 4.7: Kristallstruktur von 1,4-Dibrom-2,5-dimethyl-benzol (**19**).

Aus den entsprechenden Torsionswinkeln von nahe 180° wird ersichtlich, daß das aromatische Gerüst in sehr guter Näherung planar ist. Es zeigt sich jedoch eine starke Abweichung von den idealen Bindungswinkeln innerhalb des Aromaten: So sind die Winkel an den methylysubstituierten Ringkohlenstoffatomen C(6)-C(5)-C(4) und C(3)-C(2)-C(1) mit 117.0° bzw. 116.9° deutlich verengt. Bei den entsprechenden bromsubstituierten Kohlenstoffatomen zeigt sich mit den Winkeln C(6)-C(1)-C(2) und C(5)-C(4)-C(3) von 122.0° und 122.3° dagegen eine klare Aufweitung. Die Methylsubstituenten ragen um etwa 2° aus der durch den Ring aufgespannten Ebene heraus, während die Bromsubstituenten exakt in der Aromatenebene liegen. Ein Packungsdiagramm macht deutlich, daß die Moleküle im Kristall in

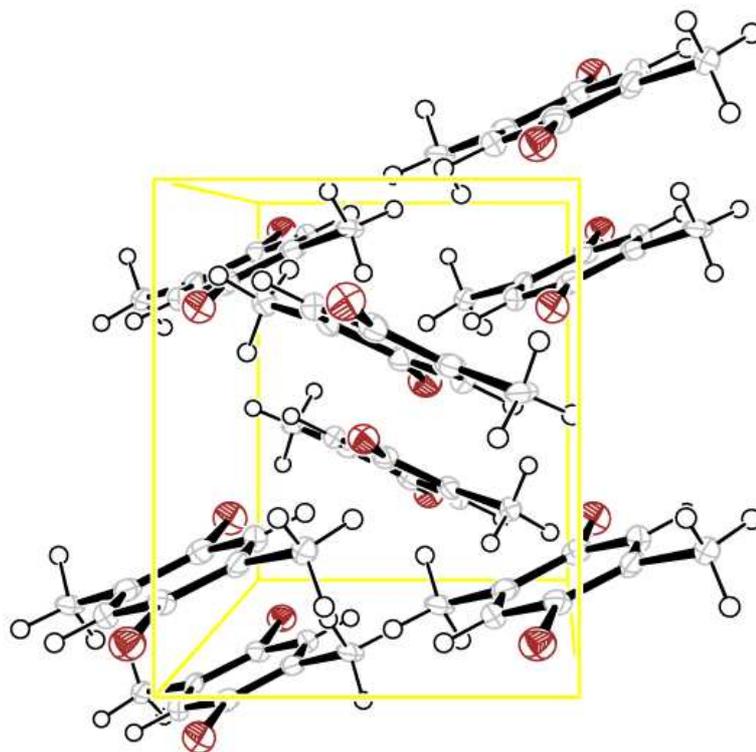


Abbildung 4.8: Packungsdiagramm von 1,4-Dibrom-2,5-dimethyl-benzol (19).

alternierenden Schichten gestapelt sind, wobei die Ebenen der Aromaten um etwa 60° gegeneinander verdreht sind. Innerhalb einer Schicht sind die Molekülebenen parallel angeordnet, es findet sich jedoch kein Hinweis für Wechselwirkungen durch π -stacking.

1,4-*Bis*(triethoxysilyl)-2,5-dimethyl-benzol

Das Zwischenprodukt (**20**) des weiter oben skizzierten Syntheseweges fällt bei der Aufarbeitung zunächst als farbloses Öl an, das jedoch nach einigen Tagen bei Raumtemperatur in Substanz in Form durchsichtiger, farbloser Plättchen kristallisiert.

Die Substanz ist triklin mit der Raumgruppe $P\bar{1}$ und zwei Formeleinheiten

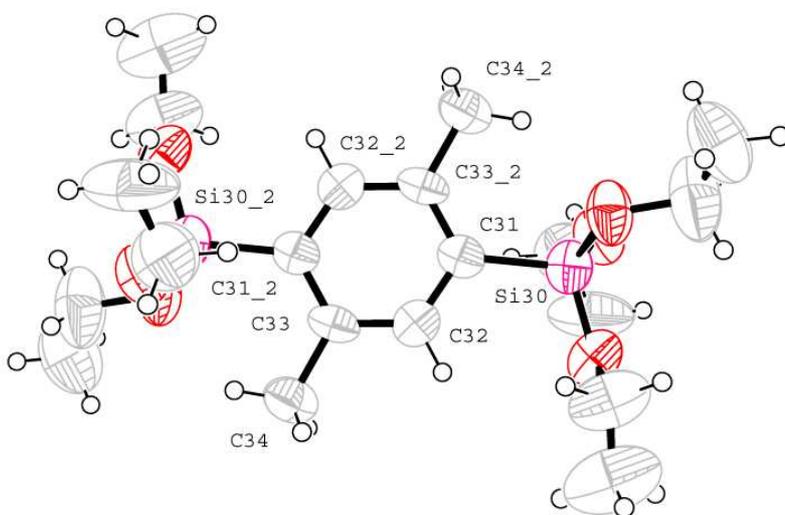


Abbildung 4.9: Kristallstruktur von 1,4-*Bis*(triethoxysilyl)-2,5-dimethylbenzol (**20**).

in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit beinhaltet je eine Hälfte der beiden unabhängigen Moleküle. Im Zentrum der Sechsringe befindet sich jeweils ein Inversionszentrum, so daß die verbleibenden Atome symmetrierzeugt werden. Beide Formeleinheiten sind sich in ihren geometrischen

Parametern sehr ähnlich, so daß im Folgenden nur eines der beiden Moleküle näher besprochen werden soll.

Die Triethoxysilylsubstituenten stehen jeweils gestaffelt zu der benachbarten Methylgruppe und finden sich so in Positionen wieder, welche die geringstmöglichen sterischen Hinderungen erzeugen. Die Si-C-Bindung liegt mit 1.87 Å in einem für diesen Bindungstyp normalen Bereich. Gleiches gilt für die drei weitgehend äquivalenten Si-O-Bindungen mit Bindungslängen zwischen 1.60 und 1.62 Å. Die beiden Si-Zentren sind annähernd tetraedrisch umgeben, es findet sich jedoch eine leichte Aufweitung der Winkel O(22)-Si(30)-O(21) sowie O(23)-Si(30)-C(31) um etwa 2.3° auf Kosten der Winkel O(23)-Si(30)-O(21) und O(22)-Si(30)-C(31), die etwa um denselben Betrag gestaucht sind. Zwischen den Molekülen des Kristallgitters sind keinerlei ausgeprägte inter-

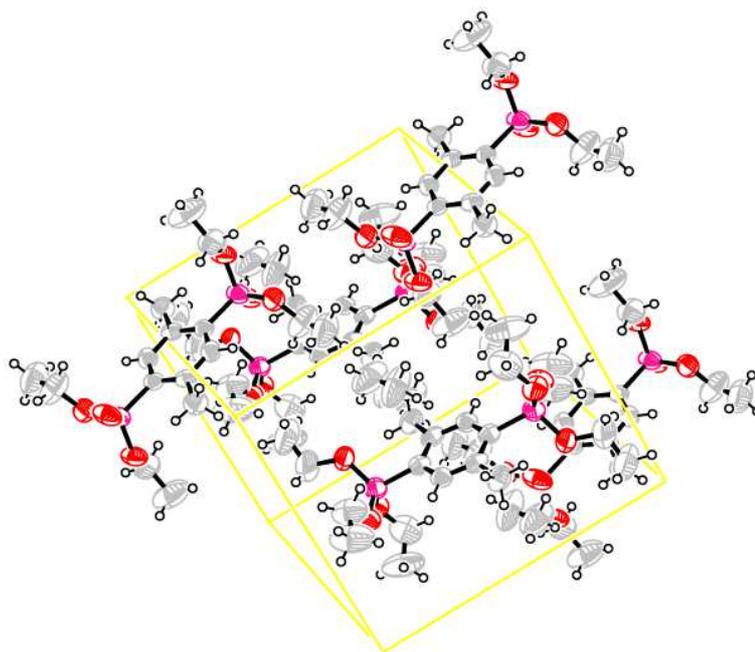


Abbildung 4.10: Packungsdiagramm von 1,4-*Bis*(triethoxysilyl)-2,5-dimethyl-benzol (**20**).

molekulare Wechselwirkungen zu beobachten. Wie obiges Packungsbild ver-

deutlich, zeigt sich aber, daß ein Muster aus alternierenden hydrophoben (Arengerüst) und hydrophilen (Alkoxysilylgruppen) Bereichen verwirklicht ist.

1,4-Disilyl-2,5-dimethyl-benzol

Auch das wasserstoffreiche Produkt **17** kann, nachdem es zunächst als Flüssigkeit anfällt, innerhalb weniger Tage in Substanz in Form farbloser Kristalle erhalten werden. Diese kristallisieren in trikliner Form (Raum-

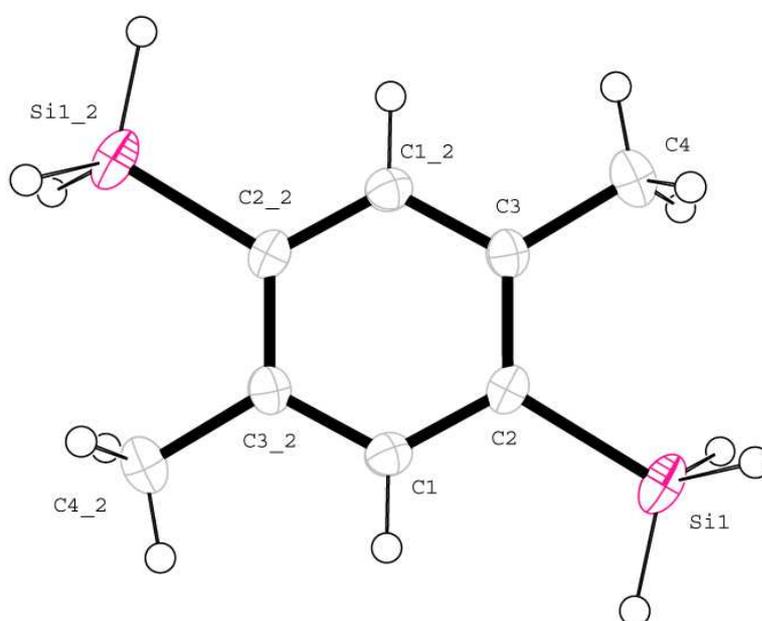


Abbildung 4.11: Kristallstruktur von 1,4-Disilyl-2,5-dimethyl-benzol (**17**).

gruppe $P1$) mit nur einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Das Molekül besitzt in der Mitte des Ringes ein Inversionszentrum, so daß die eine Hälfte des Moleküls aus der anderen symmetrieezeugt wird. Während die Methyl-Substituenten des weitgehend planaren Rings praktisch ideal in der Ringebene liegen (Torsionswinkel $C(1)-C(2)-C(3)-C(12) = 0.1^\circ$), weisen die Silylsubstituenten einen Torsionswinkel $Si(1)-C(2)-C(3)-C(12)$ von etwas über 1.4° auf und sind somit leicht aus der Ebene gebogen. Der

Abstand Silicium-Kohlenstoff ist mit einem Wert von 1.87 Å wiederum in einem für Si-C-Einfachbindungen typischen Bereich. Am Si-Zentrum zeigt sich wie bereits im Falle des alkoxy-substituierten Zwischenprodukts eine leichte Verzerrung der Tetraeder-Geometrie, die in den um 2.3° verkleinerten Winkeln bei H(13)-Si(1)-H(12) und H(12)-Si(1)-H(11) zum Ausdruck kommt.

Im Kristallgitter ist die parallele Anordnung der durch die Phenyl-

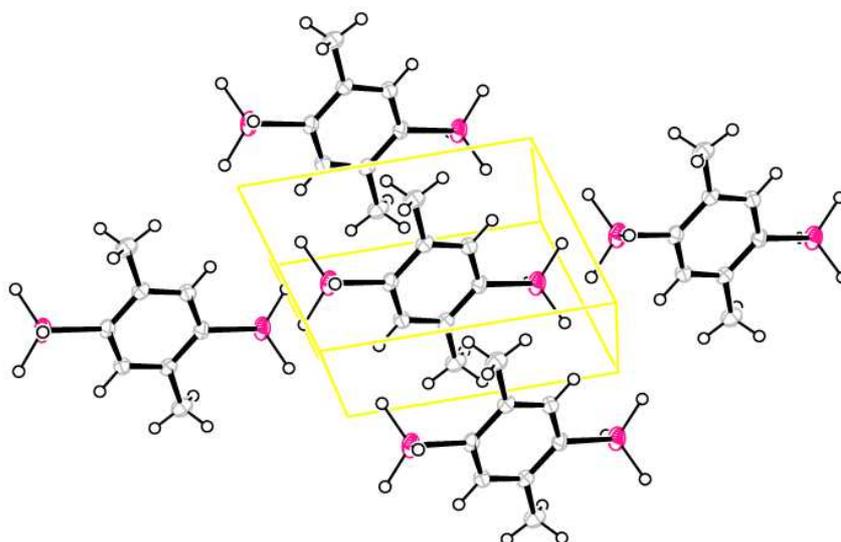


Abbildung 4.12: Packungsdiagramm von 1,4-Disilyl-2,5-dimethylbenzol (**17**).

Einheiten aufgespannten Ebenen gut zu erkennen. Aufgrund des Abstandes zueinander kann jedoch nicht von besonderen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen des Gitters ausgegangen werden.

Vergleich charakteristischer Bindungsparameter

Eine Übersicht über einige Bindungsparameter vermittelt Tabelle 4.3. Aufgrund seiner ähnlichen Konnektivität wurde zusätzlich das in Abschnitt 3.2.2 vorgestellte 1,4-Dibrom-2,5-disilylbenzol (**21**) mit aufgenommen. Aus

	19	20	17	21
d(Si-H)	—	—	1.384	1.436
d(Si-C)	—	1.867	1.870	1.876
d(Br-C)	1.892	—	—	1.903
d(H ₃ C-C)	1.549	1.508	1.509	—
∠(Si-C-C)	—	123.11	121.69	123.88
∠(Br-C-C)	119.84	—	—	119.55
∠(H ₃ C-C-C)	121.89	122.96	121.16	—

Tabelle 4.3: charakteristische Bindungsparameter einiger 1,2,4,5-tetrasubstituierte Methyl/Silyl-Benzole. Alle Bindungslängen in [Å], alle Winkel in [°].

der Aufstellung wird ersichtlich, daß die Si-C- ebenso wie die C-CH₃- und Br-C-Abstände vom Substitutionsmuster weitgehend unabhängig sind. Den sterischen Zwängen des *ortho*-Substitutionsmusters wird unterschiedlich ausgewichen. Im Falle bromsubstituierter Verbindungen (**19**, **21**) weichen die kleineren Substituenten (H₃C bei **19**, H₃Si bei **21**) durch eine entsprechende Aufweitung der Bindungswinkel aus, während im sterisch erheblich weniger anspruchsvollen Silyl/Methyl-substitutionsmuster (**17**) die Bindungswinkel nur wenig von den idealen 120° abweichen. Für das in Verbindung **20** verwirklichte, sterisch anspruchsvollste Motiv finden sich auch die größten Winkelaufweitungen, von denen alle Substituenten betroffen sind.

4.3 Trisilylierte Aromaten

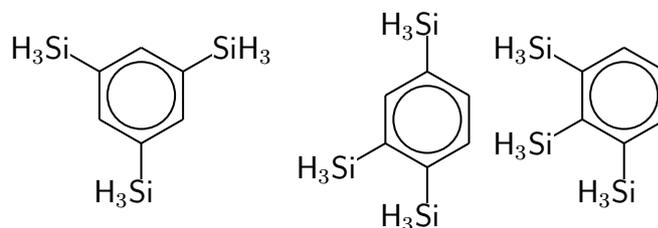
4.3.1 Allgemeine Bemerkungen

Über Trisilylaromaten der allgemeinen Formel Ar(SiR₃)₃ wurde erstmals 1975 von *R. Pearce* berichtet[120], der das 1,3,5-*Tris*(trimethylsilyl)benzol darstellen konnte und dieses bezüglich seiner Redoxeigenschaften testete. Die Literatur schweigt sich jedoch über den Syntheseweg aus.

Die 1,3,5- sowie 1,2,4-Isomere des *Tris*(trimethylsilyl)benzols können u.a.

durch Cyclotrimerisierung der entsprechenden substituierten Acetylene hergestellt werden, wobei eine Reihe von Übergangsmetallkatalysatoren auf Titan- oder Eisenbasis zum Einsatz kommen[133, 134, 135]. Auch eine durch Pd(0) katalysierte Silylierung von 1,3,5-Triiodbenzol zum 1,3,5-*Tris*(trimethylsilyl)benzol ist in der Literatur beschrieben[136]. Das letzte verbliebene Isomer mit 1,2,3-Substitutionsmuster wurde hingegen noch nicht verwirklicht.

Im Falle der analogen wasserstoffreichen Spezies wurde dagegen bis jetzt nur das 1,3,5-Trisilylbenzol durch *poly*-Grignard-Reaktion ausgehend von 1,3,5-Tribrombenzol mit Tetraethoxysilan als Silanierungsreagens hergestellt[77].



Die drei isomeren Trisilylbenzole.

Das Interesse an diesen Verbindungen ist groß: Sie stellen wichtige Monomere bei der Synthese von Polysilanen dar, da durch sie aufgrund ihrer Trifunktionalität eine Vernetzung bewirkt werden kann. Durch Einstellen des Monomerenverhältnisses Disilylaren zu Trisilylaren können so - in Analogie zum Methyltrichlorsilan und Dimethyldichlorsilan in der Silikonchemie - gezielt physikalische Eigenschaften eingestellt werden.

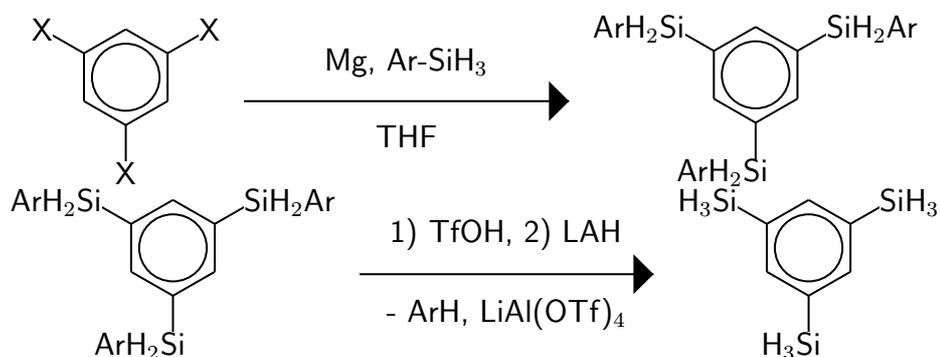
Über die Darstellung wasserstoffreicher, trisilylierter Aromaten wird daher im Folgenden berichtet:

4.3.2 Synthese

Ein dem Abschnitt 3.1.7 entsprechender Syntheseweg über polymetallierte Vorstufen ist zur Erlangung dieses Substitutionsmuster nicht gangbar, da die meisten gemischt halogeno-/metallo-substituierten Aromaten eine Fülle von Umlagerungsreaktionen eingehen, die keinen eindeutigen Reaktionsverlauf mehr ermöglichen[79]. Aufgrund der benachbarten Halogenfunktiona-

litäten im Falle der 1,2,3- und 1,2,4-Substitution am Ring muß zudem ein sterisch wenig anspruchsvolles Silan eingesetzt werden. Hier erscheint daher die Umsetzung mit Arylsilanen die geeignete Syntheseroute.

Die Synthese muß somit nach der Schutzgruppentechnik in einer *in-situ*-Reaktion erfolgen. Hierbei wurden bisher Arylmonochlorsilane ArSiH_2Cl eingesetzt, welche üblicherweise ausgehend von den entsprechenden Arylsilanen ArSiH_3 durch Umsetzung mit BCl_3 erhalten werden. Es zeigt sich jedoch, daß auch Arylsilane Ar-SiH_3 problemlos als Silylierungsmittel eingesetzt werden können, wobei als Nebenprodukte nunmehr Magnesiumhydride anstelle von Magnesiumhalogeniden entstehen. Die gesamte Synthese läßt sich damit auf folgendes Schema verdichten (am Beispiel des 1,3,5-Isomers):



Bei der Suche nach den geeigneten halogenierten Vorstufen fiel die Wahl zunächst auf die entsprechenden chlorierten Aromaten: Sie stellen wohlfeile Verbindungen dar und sind in fast allen denkbaren Substitutionsmustern und -graden erhältlich. Zur weiteren Abschätzung wurden erste Probeumsetzungen nach dem *in-situ*-Konzept mit den verschiedenen Trichlorbenzolen und einem Überschuss an Phenylsilan durchgeführt. Die erhaltenen Reaktionsmischungen wurden in regelmäßigen Abständen per GC-MS untersucht:

1,2,3-Trichlorbenzol

Die Reaktion verläuft sehr schleppend, nach 24 h Reaktionszeit finden sich im GC das mono- und das disilylierte Produkt. Erst nach 48 h Reaktionsdauer läßt sich auch das trisilylierte Produkt zu etwa 8 % nachweisen. Als

Hauptprodukt tritt mit über 40 % 1,3-Dichlor-2-phenylsilylbenzol auf, das andere Isomer 1,2-Dichlor-3-phenylsilylbenzol wird zu etwa 20 % gebildet. Eine Reduktion durch Magnesium zum unsubstituierten Aromaten ist auch bei längerer Reaktionsdauer nicht zu beobachten.

1,2,4-Trichlorbenzol

Dieses Isomer zeigt auch nach zwei Tagen keinerlei Reaktivität bezüglich einer Grignard-Reaktion und folglich sind keinerlei silylierte Produkte nachweisbar.

1,3,5-Trichlorbenzol

Im Fall des 1,3,5-Isomers kann bereits nach etwa 5 h Reaktionsdauer das trisilylierte Produkt nachgewiesen werden, das bei längerer Reaktionszeit schließlich zu etwa 20 % gebildet wird. Das monosilylierte Derivat ist mit etwa 5 % nur untergeordnet vorhanden, Hauptprodukt ist die disilylierte Substanz, mit einem Anteil von etwa 30 %. Ein nochmaliger Zusatz von Phenylsilan ändert an diesem Produktverhältnis erstaunlicherweise nichts.

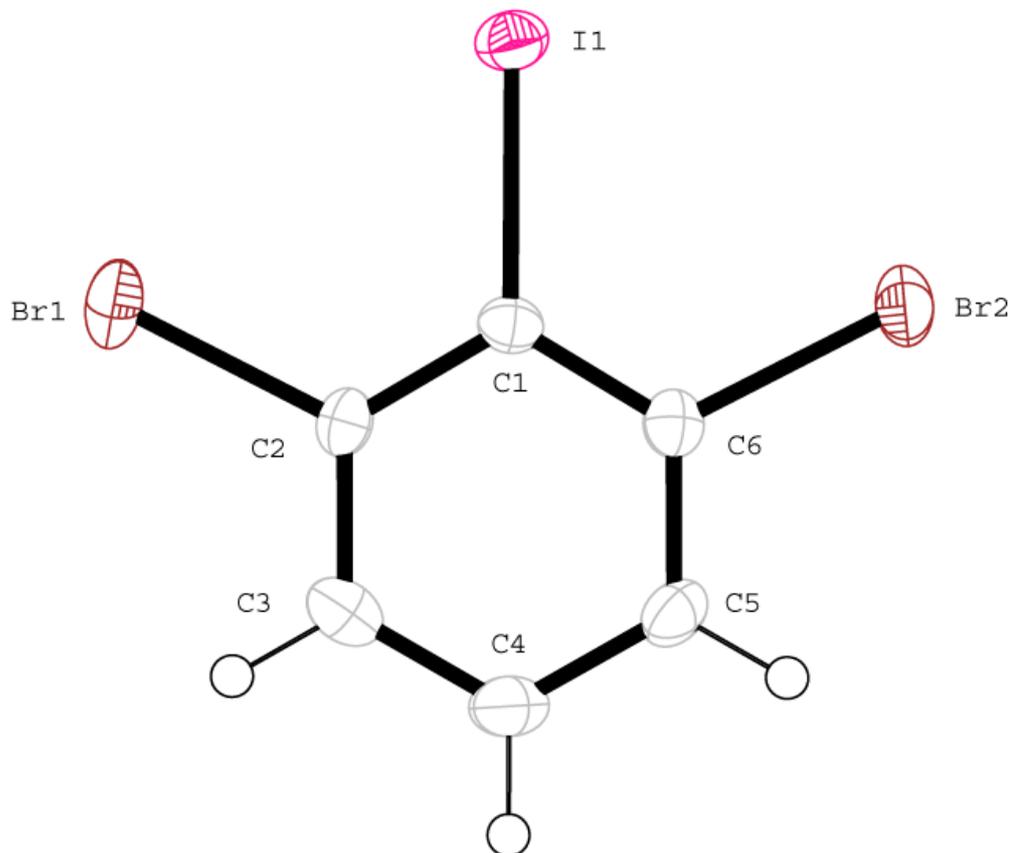
Trisilylierte Spezies lassen sich also nur im Falle des 1,2,3-, sowie des 1,3,5-Substitutionsmusters nachweisen, jedoch nur in untergeordneten Mengen. Aus diesem Grund wurde im Fall des 1,3,5-Isomers auf die bromanalogue Verbindung ausgewichen, während die anderen Substitutionsmuster durch die Synthese von 2,4-Dibrom-1-iodbenzol und 1,3-Dibrom-2-iodbenzol durch Sandmeyerreaktion aus den entsprechenden bromierten Anilinen dargestellt wurden.

■ Exkurs: Kristallstrukturen von Dibrom-Iodbenzolen

Die Vorläuferverbindungen 2,4-Dibrom-1-iodbenzol sowie 1,3-Dibrom-2-iodbenzol fallen bei der Synthese als orange bis braune Feststoffe an, die durch Umkristallisation aus Hexan in Form von für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Schuppen erhalten werden können. Da noch keine strukturanalytischen Daten dieser beiden Substanzen bekannt sind, sollen die Strukturen

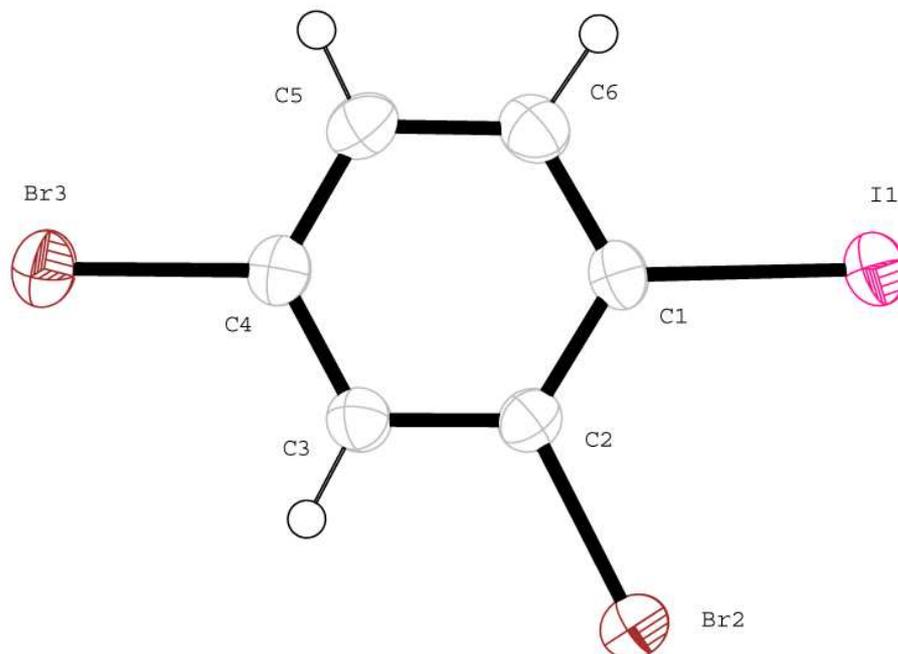
kurz skizziert werden:

1,3-Dibrom-2-iod-benzol kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.



Den sterischen Zwängen, die aufgrund der direkt benachbarten Halogensubstituenten mit dem großen Iod-Atom im Zentrum auftreten, weicht das System durch Aufweitung der Bindungswinkel C1-C2-Br1 und C1-C6-Br2 auf 122° auf, während der Winkel C6-C1-I bei idealen 120° liegt.

Auch das 2,4-Dibrom-1-iod-benzol kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und auch hier finden sich vier Formeleinheiten



in der Elementarzelle. Der Ring ist fast perfekt planar, die Halogensubstituenten ragen jedoch in Winkeln zwischen 1.4° (I) und 2.3° (Br2) leicht aus der durch das Kohlenstoffgerüst aufgespannten Ebene heraus. Die C-Br und die C-I-Bindungen liegen mit 1.90 bzw. 2.10 Å in einem typischen Bereich. Das Auftreten sterischer Wechselwirkungen zwischen den benachbarten Atomen I und Br2 zeigt sich durch eine Aufweitung der Winkel Br2-C2-C1 bzw. I-C1-C2 auf 122.2° bzw. 122.5° . ■

Umsetzungen mit Tri-Bromo/Iodo-Benzolen

Mit den erhaltenen bromo-iodo-substituierten Aromaten wurden wiederum Umsetzungen mit Phenylsilan und Magnesium in siedendem THF durchgeführt. In regelmäßigen Abständen wurden Proben genommen und gaschromatographisch untersucht.

1,3,5-Tribrom-benzol

Nach etwa 5 h Reaktionszeit sind im Gaschromatogramm erstmals trisilylierte Produkte neben etwa gleich großen Anteilen mono- und disilylierter Verbindungen zu erkennen. Mit fortlaufender Reaktionsdauer verschiebt sich dieses Produktverhältnis nochmals deutlich in Richtung der trisilylierten Spezies. Auch nach 10 h Reaktionszeit noch unvollständig silylierte Verbindungen werden allerdings zusehends zu nicht halogenierten Aromaten reduziert. Das erhaltene Produktgemisch kann durch Ausfällen mit Pentan an trisilyliertem Produkt stark angereichert, jedoch niemals komplett aufgetrennt werden. Weitere Umsetzung dieses Gemisches mit Trifluormethylsulfonsäure zum entsprechenden *Trissilyltriflat* und abschließende Reduktion ergeben schließlich 1,3,5-Trisilyl-benzol in einer Gesamtausbeute von 21 % bezogen auf das ursprünglich eingesetzte 1,3,5-Tribrom-benzol.

1,3-Dibromo-2-iod-benzol

Bereits nach 30 min Reaktionsdauer ist das gesamte Edukt zum monosilylierten 1,3-Dibromo-2-arylsilyl-benzol umgesetzt, wie anhand des GC-MS deutlich wird. Offenbar zeigt die Iod-Funktion trotz ihrer sterisch ungünstigen Position zwischen zwei Brom-Substituenten eine um Größenordnungen höhere Reaktivität gegenüber Grignardierung als dies bei den Brom-Funktionen der Fall ist.

Nach weiteren 5 Stunden ist die Reaktion abgeschlossen. Man erhält ein Gemisch aus di- und trisilylierten Benzolen, wobei im Falle der disilylierten Verbindung nur eines (1,2) der beiden denkbaren Isomere (1,2 und 1,3) verwirklicht ist, was ein weiterer Beweis dafür ist, daß der erste Silylierungsschritt am iodierten Zentrum eintritt. Auch hier beobachtet man, wie beim 1,3,5-Derivat, mit fortschreitender Reaktionsdauer keinen weiteren Umsatz von disilyliertem zu trisilyliertem Produkt, sondern lediglich reduktive Dehalogenierung.

Das wasserstoffreiche 1,2,3-Trisilyl-benzol kann anschließend analog zum 1,3,5-Fall nach Anreicherung der *Tris(arylsilyl)benzols* durch Dearylierung/Reduktion erhalten werden.

2,4-Dibrom-1-iod-benzol

Im Falle des 1,2,4-Isomers beobachtet man in Analogie zum 1,2,3-Isomer zunächst eine schnelle und eindeutige Silylierung am iodsubstituierten Ringkohlenstoffatom. Mit fortlaufender Reaktionsdauer erfolgt ein zweiter Silylierungsschritt, der großteils in *para*-Stellung zum bereits angebrachten Silylrest erfolgt. Eine weitere Reaktion zum Trisilylaromaten konnte auch bei langer Reaktionsdauer nicht beobachtet werden. Auch hier erfolgt schließlich Reduktion zum unbromierten Aromaten. Das 1,2,4-Substitutionsmuster konnte somit nicht erreicht werden. Diese Beobachtungen entsprechen den Ergebnissen von *Schröck*, der bei der analogen Reaktion von 1,2,4,5-Tetrabrombenzol mit Arylsilanen ebenfalls nur eine Disilylierung erreichen konnte. Offenbar herrschen bei Ringen mit 1,4-Disilyl-2-brom-Substitutionsmustern, wie sie bei beiden Reaktionen zwangsläufig auftreten, elektronische Verhältnisse, die eine weitergehende Grignardierung nicht erlauben.

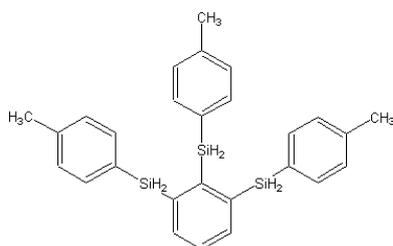
4.3.3 Charakterisierung

Die Trisilylbenzole fallen als zähe Öle an, die bei etwa 0° C erstarren. Da sie stets mit geringen Mengen disilylierten Benzolen auftreten, ist eine genaue Angabe des Schmelzpunktes leider nicht möglich. Lediglich das 1,3,5-Trisilylbenzol konnte durch wiederholte Destillation relativ rein (größer 90 %) erhalten werden.

Die Charakterisierung erfolgte wiederum mit den Standardmethoden ¹H-, ¹³C-, ²⁹Si-NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und IR-Spektroskopie. Die zwischenzeitlich erhaltenen *Tris*(arylsilyl)benzole wurden ebenfalls über dieses Instrumentarium charakterisiert. Da es sich hier allerdings um nicht aufzutrennende Gemische handelt, muß die Zuordnung - insbesondere im Fall der ¹³C-Spektren - mit Vorsicht aufgenommen werden.

1,2,3-Tris(*p*-tolyl-silyl)benzol

Als Beispiel für die anfallenden arylgeschützten Zwischenstufen soll das 1,2,3-*Tris*(*p*-tolylsilyl)benzol dienen.



Am auffälligsten ist das ^{29}Si -NMR-Spektrum, das in Abbildung 4.13 wiedergegeben ist. Das an der 2-Position vorliegende Verknüpfungsmuster lässt

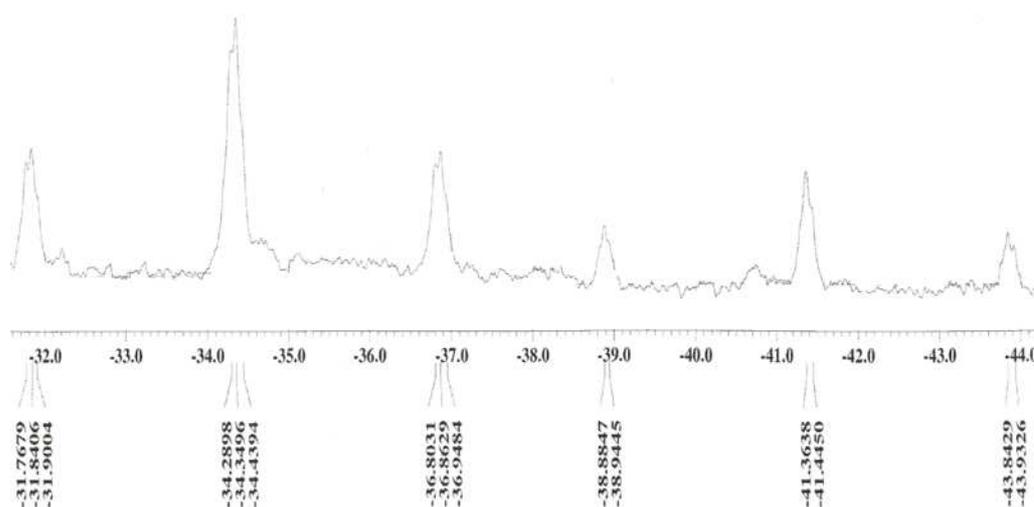


Abbildung 4.13: ^{29}Si -NMR von 1,2,3-*Tris*(*p*-Tolylsilyl)benzol

sich als $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}$ -Spinsystem beschreiben, während für die beiden peripheren Si-Zentren ein $\text{A}_2\text{B}_2\text{CX}$ -Spinsystem gilt. Es finden sich erwartungsgemäß zwei Signale im Verhältnis 2:1. Beide haben aufgrund der Kopplung zu den unmittelbar benachbarten Protonen Tripletstruktur mit einer weiteren Feinaufspaltung, bedingt durch ^3J -Kopplungen zu den aromatischen Protonen der *p*-Tolylreste bzw. des zentralen Benzolringes, wobei letzere jedoch schlecht aufgelöst sind. Im Falle der zentralen Si-Einheit lässt sich trotzdem die entsprechende Kopplungskonstante extrahieren ($^3\text{J} = 6.5 \text{ Hz}$).

Es zeigt sich eine signifikante Hochfeldverschiebung des Signals des Si-Kernes in 2-Position gegenüber denen der beiden äquivalenten peripheren Kerne an 1- und 3-Position von 7.0 ppm.

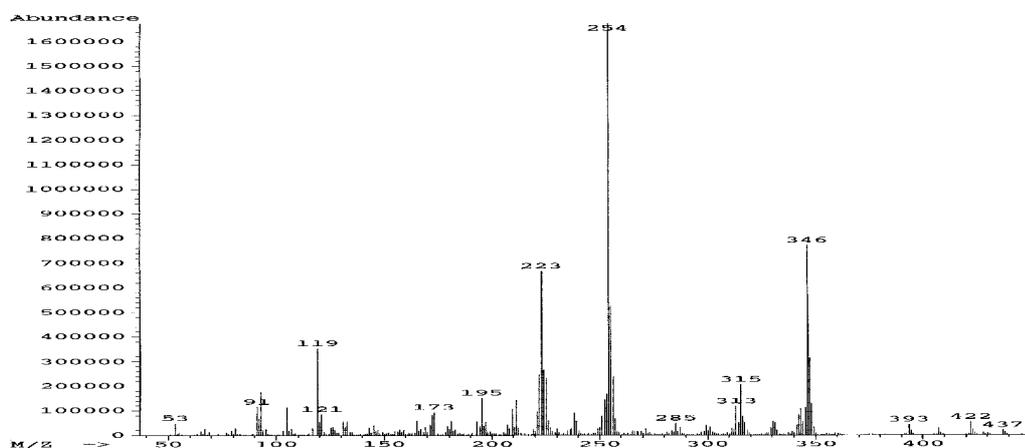
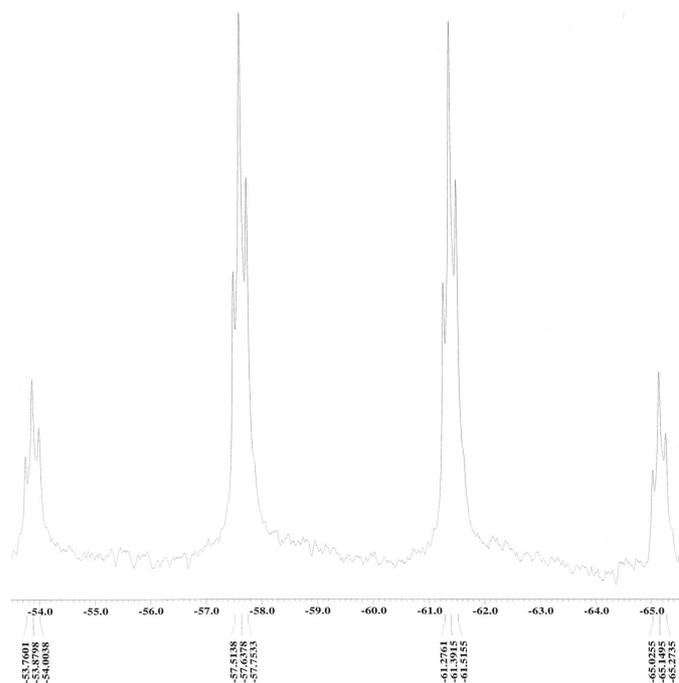


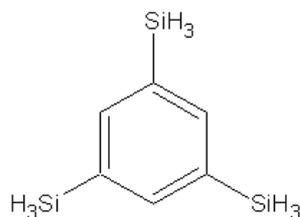
Abbildung 4.14: EI-MS von 1,2,3-*Tris*(*p*-tolylsilyl)benzol

Das ^1H -Spektrum zeigt im Bereich der Silylgruppen zwei Signale mit chemischen Verschiebungen von 4.47 und 4.89 ppm, welche aufgrund ihrer Intensität und ihres Kopplungsmusters den SiH_2 -Einheiten in 1- und 3-Position bzw. in 2-Position zuzuordnen sind.

Im Massenspektrum zeigt sich der Molekülionenpeak mit $m/e = 437$ nur sehr schwach. Dominierend im Spektrum sind die Signale bei $m/e = 346$ und $m/e = 254$, welche durch Abstraktion einer Tolygruppe bzw. einer Tolylsilyl- & einer SiH_2 -Einheit erklärbar sind. Diese Extrusion von SiH_2 -Einheiten finden sich in Massenspektren von Arylsilylbenzolen sehr häufig (vgl. Experimentalteil).

Abbildung 4.15: ^{29}Si -NMR-Spektrum von 1,3,5-Trisilyl-benzol

1,3,5-Trisilyl-benzol



Das ^1H - ebenso wie das ^{13}C -Spektrum machen die hohe Symmetrie der Verbindung unmittelbar deutlich. So zeigen sich im ^1H -NMR lediglich zwei Signale: Die Protonen der drei Silylgruppen sowie die drei verbleibenden Protonen am aromatischen Ring. Gleiches gilt für das ^{13}C -NMR, das lediglich zwei Signale für die zwei verschiedenen Aryl-Kohlenstoffatome im aromatischen Bereich aufweist. Es liegt ein $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}$ -Spinsystem vor. Demgemäß zeigt sich im ^{29}Si -NMR (Abb. 4.15) ein Signal bei -59.5 ppm, das eine Quartett von Triplets Struktur mit Kopplungskonstanten von 201 Hz für die Nahbereichskopplung sowie 6.6 Hz für die ^3J -Kopplung zu den aromatischen Protonen

aufweist. Im Massenspektrum (Abb. 4.16) findet sich wiederum das durch die

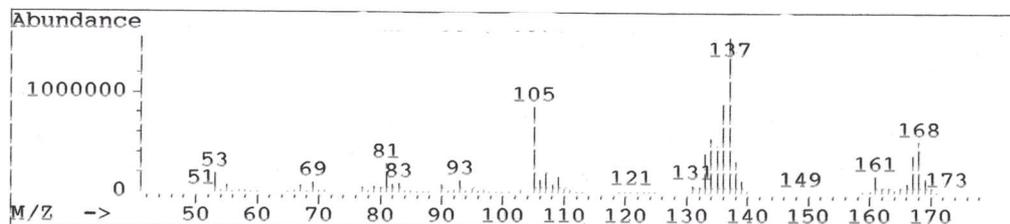


Abbildung 4.16: EI-MS von 1,3,5-Trisilylbenzol

Silylgruppen bedingte charakteristische Muster für den Molekülionenpeak sowie alle Fragmentpeaks, welche noch mindestens eine Silylgruppe enthalten ($m/e = 138$ ($M^+ - \text{SiH}_3$) und $m/e = 107$ ($M^+ - \text{SiH}_3 - \text{SiH}_3$)).

Vergleich von Kristallstruktur und Rechnung

Die Kristallstruktur von 1,3,5-Trisilylbenzol sowie die berechnete Geometrie auf MP2/TZVP-Niveau sind in folgenden Graphiken gegenübergestellt. Ein

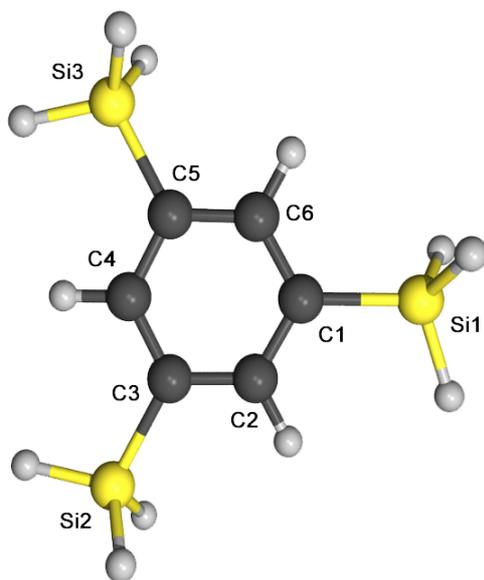


Abbildung 4.17: 1,3,5-Trisilylbenzol auf MP2/TZVP-Niveau

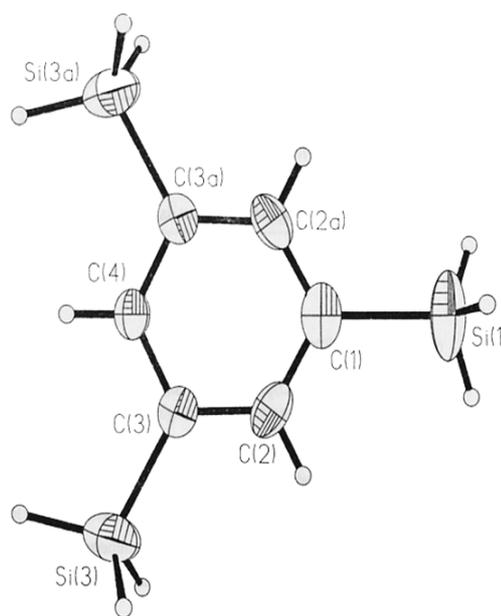


Abbildung 4.18: Kristallstruktur von 1,3,5-Trisilylbenzol

Vergleich der Bindungsparameter ist in Tabelle 4.4 zu finden. Es zeigt sich

	Rechnung(MP2/TZVP)	Kristallstruktur
d(Si1-H1)	1.48	1.3
d(Si1-C1)	1.89	1.86(5)
\angle (Si1-C1-C2)	121.00	121.5(2)
\angle (C4-C3-C2)	120.4	120.5(2)
\angle (C4-C3-C2-C1)	0.1	0.2(2)
\angle (H1-Si1-C1-C2)	120.12	120.3
\angle (H2-Si1-C1-C2)	0.03	0.06

Tabelle 4.4: charakteristische Bindungsparameter von 1,3,5-Trisilylbenzol. Alle Bindungslängen in [Å], alle Winkel in [°].

eine sehr gute Übereinstimmung von theoretisch berechneter und gemessener Struktur. Bindungslängen und insbesondere Bindungswinkel entsprechen sich

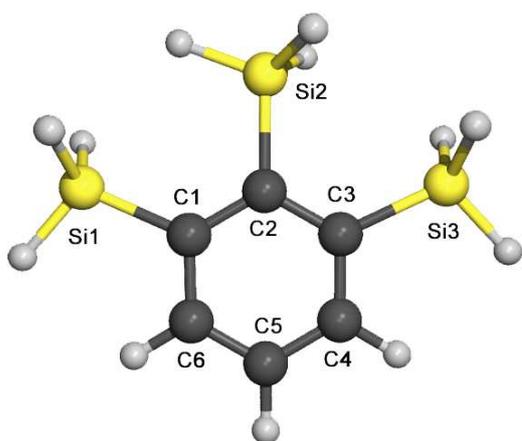


Abbildung 4.19: 1,2,3-Trisilylbenzol auf MP2/TZVP-Niveau

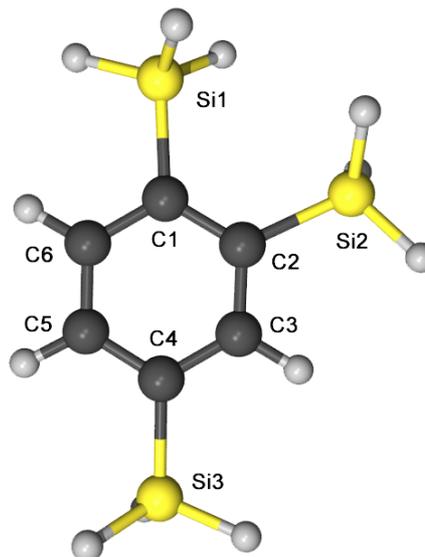


Abbildung 4.20: 1,2,4-Trisilylbenzol auf MP2/TZVP-Niveau

im Rahmen der Meßgenauigkeit. Lediglich im Fall der Si-H-Bindungslänge sind größere Abweichungen ersichtlich.

Aufgrund der guten Übereinstimmungen von Theorie und Experiment wurde auch für die beiden verbliebenen Isomere eine Geometrieoptimierung auf MP2/TZVP-Niveau durchgeführt.

	1,2,3-Trisilylbenzol	1,2,4-Trisilylbenzol
d(Si1-H)	1.48	1.48
d(Si1-C1)	1.90	1.90
d(Si2-H)	1.48	1.48
d(Si2-C2)	1.90	1.90
$\angle(\text{Si1-C1-C2})$	124.77	123.37
$\angle(\text{Si1-C1-C6})$	119.44	117.38
$\angle(\text{Si2-C2-C1})$	119.53	123.32
$\angle(\text{Si3-C3-C2})$	125.52	
$\angle(\text{Si3-C4-C3})$		120.94
$\angle(\text{Si2-C2-C1})$	119.6	123.32
$\angle(\text{Si1-C1-C2-Si2})$	0.27	0.33

Tabelle 4.5: ausgewählte Bindungsparameter für 1,2,3- und 1,2,4-Trisilylbenzol auf MP2/TZVP-Niveau. Alle Bindungslängen in [Å], alle Winkel in [°].

Die erhaltenen Geometrien finden sich in den Abbildungen 4.19 sowie 4.20, die dazugehörigen Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 4.5 aufgeführt. Es wird ersichtlich, daß das *ortho*-Disilyl-Motiv, welches bei beiden Strukturen vorliegt, zu einer beträchtlichen Aufweitung der Winkel um etwa 5° im Falle des 1,2,3-Isomers sowie etwa 3.4° im Falle des 1,2,4-Isomers führt. Diese Ergebnisse sind konsistent mit der einzigen bisher bekannten Kristallstruktur eines *ortho*-disilylierten Ringes, dem 1,2-Disilylbenzol: Auch hier findet sich eine Aufweitung des Bindungswinkels Si1-C1-C2 von idealisierten 120° auf 123.6(1)°. Auffallend ist, daß die Silylsubstituenten in beiden Fällen nur durch Aufweitung der entsprechenden Si-C-C-Bindungswinkel dem sterischen Anspruch ausweichen, jedoch weiterhin genau in der durch den Benzolkern aufgespannten Aromatenebene liegen.

4.4 Silylierte Sandwich-Verbindungen

4.4.1 Vorbemerkungen

Silylierungsreaktionen an den aromatischen Körpern von Sandwichverbindungen sind bereits seit langem bekannt. Sie dienen unter anderem zur Im-

mobilisierung von Katalysatoren an feste Phasen[121] oder zur gezielten Modifikation katalytisch aktiver Komplexe: So kann beispielsweise durch doppelte Lithiierung eines Metallocens und anschließende Reaktion mit Dimethyldichlorsilan das entsprechende dimethylsilylverbrückte *ansa*-Metallocen hergestellt werden. Beispiele finden sich in der Literatur für eine Fülle von Metallocenen. Insbesondere die Arbeiten von *Brintzinger* haben viel zum Verständnis dieser Systeme beigetragen[122].

Diese Silylierungsreaktionen verlaufen allerdings bis auf wenige Ausnahmen unter dem Einsatz von Alkylchlorsilanen. Die erhaltenen silylierten Metallocene sind somit am R_3Si -Rest chemisch nicht weiter modifizierbar. Wasserstoffreiche Silylmetallocene sind überhaupt noch nicht bekannt.

4.4.2 Silylierte Ferrocene

Im Bereich der Ferrocenylsilane sind vor allem die Arbeiten von *I. Manners* hervorzuheben[123].

Durch Wurtz-ähnliche Kupplung *bis*(chlorodimethylsilyl)substituierter Ferrocene[124] oder ringöffnende Polymerisation cyclischer Derivate[125] können Polyferrocenylsilane hoher Molmassen erhalten werden, die interessante physikalische Eigenschaften aufweisen und bereits intensiv untersucht wurden[126, 127].

Wasserstoffreiche Ferrocenderivate wurden jedoch auch von *Manners* noch nicht untersucht. Diese Varianten scheinen aber besonders vielversprechend: Durch Synthese von Polyferrocenylsilanen über dehydrierende oder desilanierende Mechanismen könnten dem bereits bekannten *pool* von Verbindungen einige besonders einfache Derivate hinzugefügt werden, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften deutlich abheben sollten. Insbesondere die Möglichkeit durch Dehydrogenierung die Ferrocen-Einheiten über Disilan-Linker zu verbrücken, erscheint angesichts eines Einsatzes in der Photoelektronik besonders reizvoll. Aus diesem Grund wird im Folgenden über disilylierte Ferrocene berichtet:

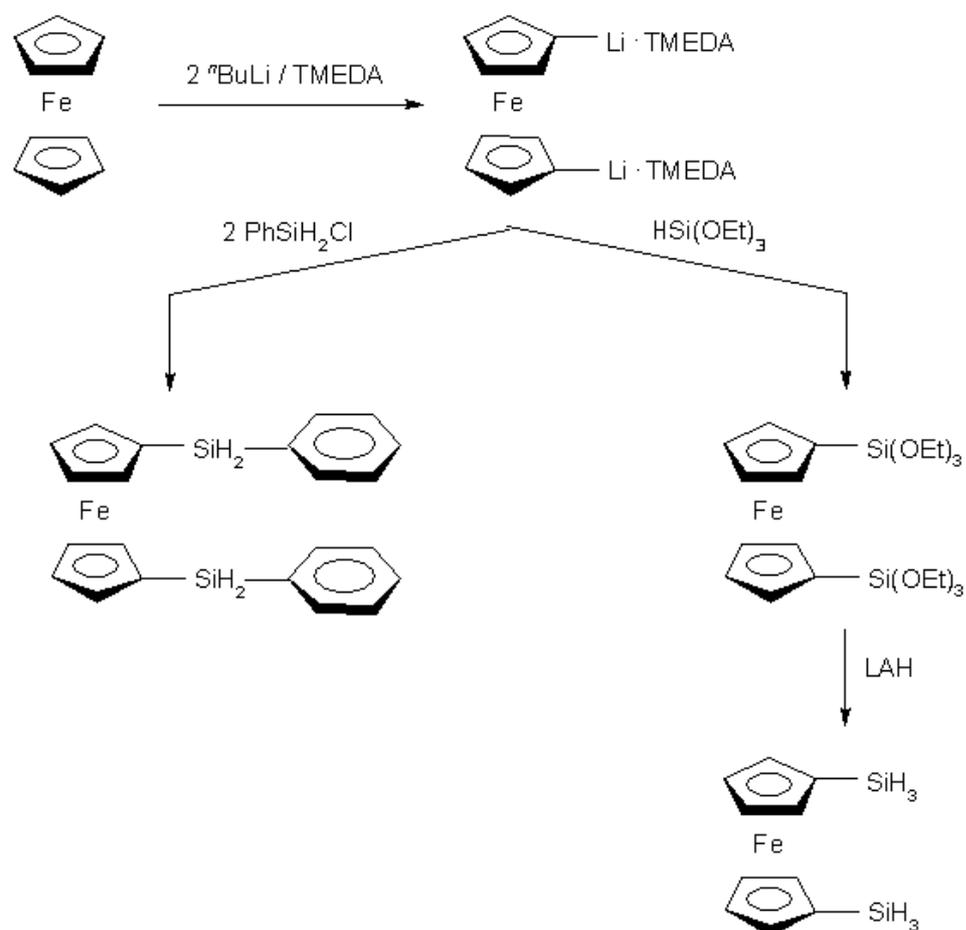


Abbildung 4.21: Syntheserouten zu wasserstoffreichen Ferrocenylsilanen

Synthese

Einen Überblick über die eingeschlagene Syntheseroute vermittelt Abbildung 4.21.

Die Disilylierung eines Ferrocengerüsts ist über eine polymetallierte Spezies möglich, welche in glatter Reaktion durch Umsetzung von Ferrocen mit n -Butyllithium in Anwesenheit von TMEDA erreicht werden kann.

Der erhaltene 1,1'-Dilithioferrocen/TMEDA-Komplex ist ausreichend reaktiv, um mit fast allen zur Verfügung stehenden Silanierungsagentien zur Reaktion gebracht zu werden.

- Die Umsetzung mit Phenylmonochlorsilan unter LiCl-Abspaltung führt zum 1,1'-Bis(phenylsilyl)ferrocen, welches nach der Aufarbeitung als tieforangefarbener Feststoff anfällt.
- Reaktion der Dilithioverbindung mit 2 Äquivalenten Triethoxysilan führt in augenblicklicher Reaktion zu 1,1'-Bis(triethoxysilyl)-ferrocen. Eine Umverteilung des Trialkoxysilans zu anderen gemischtsubstituierten Silanen, wie sie bei *in-situ*-Grignard-Reaktionen beobachtet wird, findet hier nicht statt. Offensichtlich ist die Silylierungsreaktion am cp-Ring um Größenordnungen schneller, so daß keine Umverteilung stattfinden kann. Das alkoxy-silylierte Produkt verbleibt nach der destillativen Aufreinigung als hochviskose, blutrote Masse zurück.
- Die Umsetzung des triethoxysilylierten Zwischenproduktes mit Lithiumaluminiumhydrid in bewährter Manier führt in guter Ausbeute zum 1,1'-Disilylferrocen, das nach Soxhlet-Extraktion in Form orangefarbener Nadeln erhalten wird.
- Ein Versuch, das 1,1'-Disilylferrocen ausgehend vom bis(phenylsilylierten) Produkt durch Dearylierungsreaktion zu erhalten, scheiterte an der Zersetzung zu nicht näher identifizierten Produkten. Offensichtlich ist das Ferrocengerüst gegenüber Trifluormethylsulfonsäure nicht ausreichend stabil.

Die silylierten Ferrocene sind in unpolaren Lösungsmitteln nur sehr schlecht löslich, in Ethern und chlorierten Kohlenwasserstoffen lösen sie sich hingegen sehr gut. Die Verbindungen sind unbegrenzt luftstabil, bei Anwesenheit von Wasser zersetzen sich die wasserstoffsubstituierten Verbindungen jedoch innerhalb weniger Stunden, das alkoxy-silylierte Produkt polymerisiert bei Wasserzutritt innerhalb weniger Minuten.

Spektroskopische Charakterisierung

Die silylierten Ferrocene wurden mittels ^1H -, ^{13}C - sowie ^{29}Si -Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert. Dies soll im Folgenden für alle Verbindungen nachvollzogen werden.

1,1'-*Bis*(triethoxysilyl)ferrocen

Die Abbildungen 4.22 sowie 4.23 zeigen die ^1H - und ^{13}C -Spektren der Verbindung. Man erkennt im ^1H -NMR die Resonanzen für die Ethoxygrup-

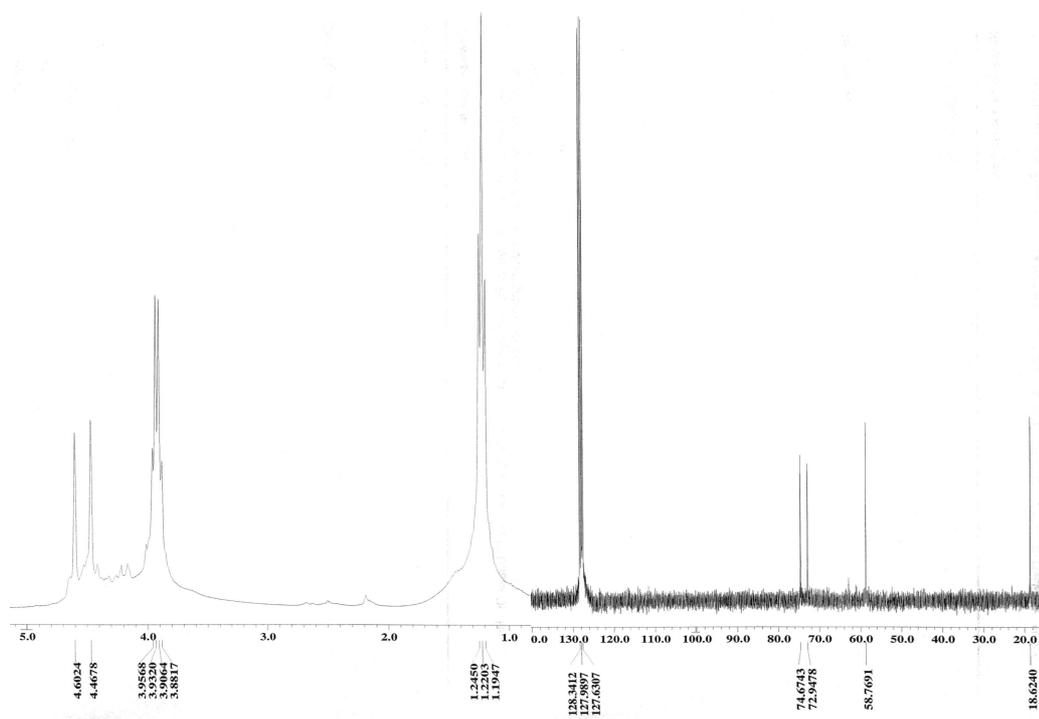


Abbildung 4.22: ^1H -NMR von $((\text{EtO})_3\text{Sicp})_2\text{Fe}$ in C_6D_6

Abbildung 4.23: ^{13}C -NMR von $((\text{EtO})_3\text{Sicp})_2\text{Fe}$ in C_6D_6

pierungen bei 1.22 und 3.92 ppm mit den erwarteten Aufspaltungsmustern und die dazu korrespondierenden ^{13}C -Signale bei 18.6 und 58.8 ppm.

Die jeweils zwei Resonanzsignale der cp-Ringe finden sich in beiden Spektren bei für cp-Gruppen typischen Verschiebungswerten von 72.9 und 74.7 ppm (^{13}C) sowie 4.46 und 4.60 ppm (^1H). Das ^{29}Si -DEPT-NMR zeigt erst nach sehr langer Pulsdauer ein schwaches Signal bei $\delta = -50.5$ ppm. Offensichtlich ist in diesem Fall der Magnetisierungstransfer von den Protonen des cp-Ringes auf den ^{29}Si -Kern sehr schwach, eine Beobachtung, die auch bei ^{29}Si -Spektren der anderen Verbindungen gemacht wird (siehe weiter unten) und somit das DEPT-Experiment zu einer vergleichsweise unempfindlichen Technik macht. Die im Vergleich zu vielen anderen arylsubstituierten

Alkoxysilanen gefundene Hochfeldverschiebung von etwa 10 ppm (typischerweise $\delta = -60$ ppm verglichen mit -50 ppm in diesem Fall) ist wohl auf die anderen Ringstromverhältnisse im cp-Fragment verglichen mit dem Benzolgerüst zurückzuführen.

1,1'-*Bis*(phenylsilyl)ferrocen

Die *bis*-arylierte Verbindung zeigt im $^1\text{H-NMR}$ (Abbildung 4.24) neben den bekannten Signalen der cp-Wasserstoffe bei 4.12 und 4.20 ppm ein sehr prominentes Signal für die SiH_2 -Einheit bei 5.07 ppm, das aufgrund der Kopplung zu ^{29}Si teilweise zum Dublett aufgespalten ist. Komplettiert wird das Spektrum durch zwei nicht aufgelöste Signalsätze im aromatischen Bereich für die Phenylprotonen. Das $^{29}\text{Si-NMR-DEPT}$ -Spektrum (siehe 4.25) zeigt eine

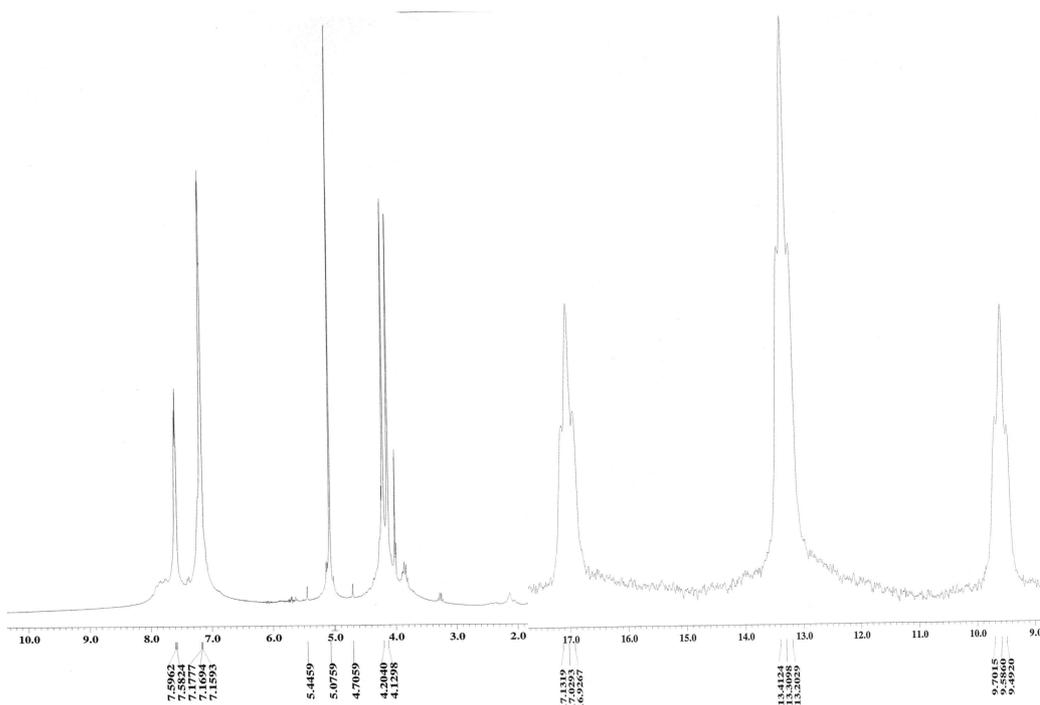


Abbildung 4.24: $^1\text{H-NMR}$ von $(\text{PhH}_2\text{Sicp})_2\text{Fe}$

Abbildung 4.25: $^{29}\text{Si-NMR}$ von $(\text{PhH}_2\text{Sicp})_2\text{Fe}$

Triplett von Triplets Struktur, entsprechend einem $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}$ -Spinsystem. Die

direkte Kopplung beträgt $^1J = 199.6$ Hz, die vicinale Kopplungskonstante zu den Protonen in 2- und 6-Position der Phenylreste liegt mit 5.5 Hz im unteren Bereich für 3J -Kopplungen. Erstaunlicherweise wird für die ebenfalls vicinal stehenden Protonen der cp-Reste in 2- und 5-Position keinerlei Kopplung beobachtet. Die ^{29}Si -Resonanz zeigt mit 13.3 ppm eine für *bis*-arylierte Silane extreme Tieffeldverschiebung. Zu erwarten wäre eine Verschiebung im Bereich -30 ppm, wie sie auch bei *bis*-arylierten Verbindungen, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden, immer beobachtet wird.

1,1'-Disilylferrocen

Das ^1H -NMR-Spektrum des wasserstoffreichen Arylsilans zeigt große Ähnlichkeiten mit denen analoger phenylsilylierter Spezies. Das Signal der SiH_3 -Resonanz zeigt aber einen deutlichen Hochfeldshift gegenüber der phenylsubstituierten Verbindung um 0.75 ppm auf 4.31 ppm. Die 1J -Kopplung beträgt 199 Hz.

Das ^{29}Si -NMR zeigt eine Quartettstruktur. Auch hier beobachtet man keinerlei vicinale Kopplung zu den cp-Protonen. Abschließend sei noch stell-

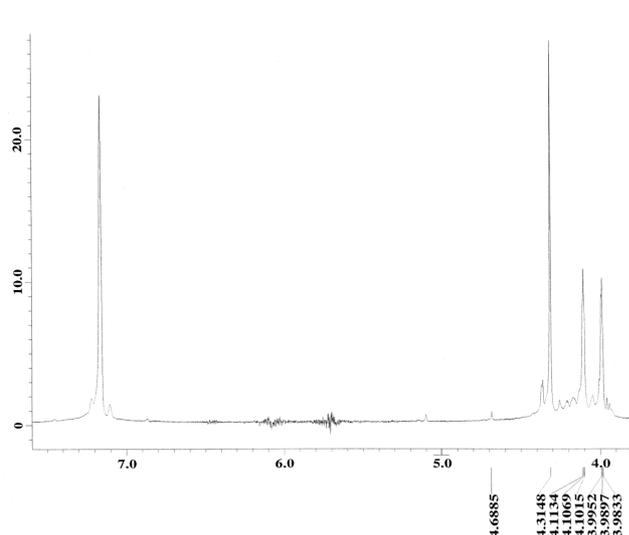


Abbildung 4.26: ^1H -NMR des Disilylferrocens $(\text{H}_3\text{SiCp})_2\text{Fe}$

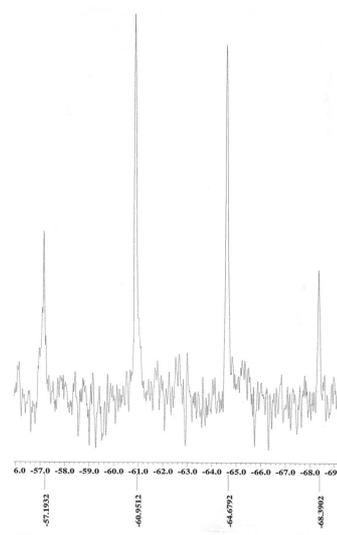


Abbildung 4.27: ^{29}Si -NMR

vertretend für die Gruppe der silylierten Ferrocene das EI-Massenspektrum

(Abbildung 4.28) näher besprochen. Deutlich zu erkennen ist wiederum

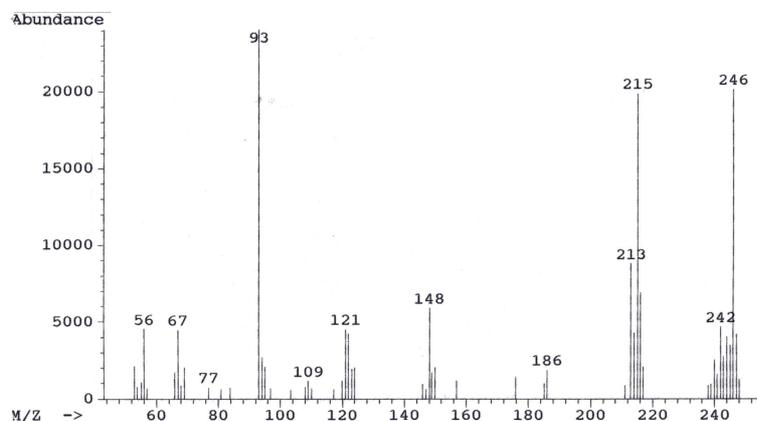


Abbildung 4.28: EI-MS von $(\text{H}_3\text{SiCp})_2\text{Fe}$

das um den Molekülionenpeak bei $m/e = 246$ auftretende, durch die Silylgruppen bedingte Muster, das auch im Peak bei $m/e = 231$ ($\text{M}^+ - \text{SiH}_3$) deutlich zu Tage tritt. Der dominierende Peak bei $m/e = 93$ kann dem Cyclopentadienylsilan cpSiH_3 zugeordnet werden.

4.4.3 Silyliertes Dibenzolchrom

Angesichts der ermutigenden präparativen Ergebnisse auf dem Gebiet der Silylferrocenchemie sollte im Folgenden das Dibenzolchromgerüst Untersuchungsgegenstand sein. Die prinzipielle präparative Route wurde analog zur Ferrocensynthese gewählt. Die doppelte Lithiierung ist an diesem System jedoch sehr viel schwerer zu erreichen. Nach *Elschenbroich*[157] ist die Dilithiierung durch Umsetzung mit 2 Äquivalenten *n*-Butyllithium in Anwesenheit von TMEDA in siedendem Cyclohexan möglich.

Die Reaktion der doppelolithiierten Spezies mit zwei Äquivalenten Triethoxysilan führt aber erst nach Erhitzen unter Rückfluss zu einer Reaktion. Das Produkt fällt nach der üblich Aufarbeitung als brauner Schaum an.

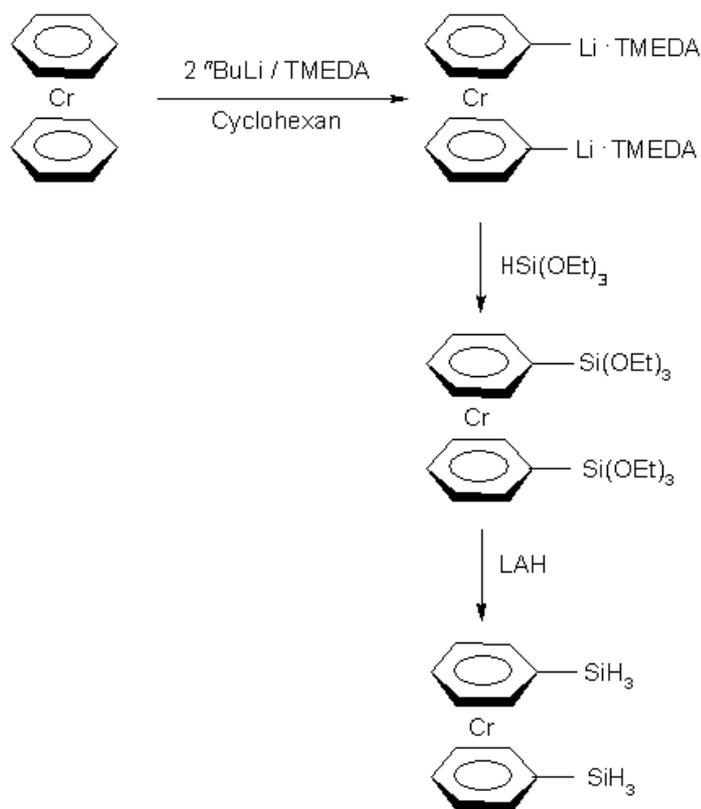


Abbildung 4.29: Syntheseroute zu silyliertem Dibenzolchrom

Seine spektroskopische Charakterisierung erfolgte per Standard NMR-Spektroskopie. Im ^1H -NMR finden sich zwei Signale im aliphatischen Bereich bei 1.20 und 3.82 ppm (entsprechend den Ethoxygruppierungen) sowie zwei Multiplettsignalsätze im aromatischen Bereich zwischen 6.8 und 7.6 ppm, entsprechend den Phenylfragmenten. Das ^{13}C -NMR bestätigt in Zahl und Art der Peaks nochmals die Verknüpfung. Das ^{29}Si -NMR zeigt erst nach sehr langer Pulsdauer ein schwaches Signal bei - 56.4 ppm und damit im erwarteten Bereich.

Möglicherweise ist der Magnetisierungstransfer von den Ringprotonen auf den Si-Kern wie bereits im Fall der cp-Fragmente erheblich schlechter, was in sehr geringer Empfindlichkeit resultiert.

Die weitere Umsetzung zum wasserstoffreichen Produkt in bewährter Ma-

nier schlug bisher fehl. Im Reaktionsgemisch lassen sich trotz diverser Extraktionsversuche (siehe Experimententeil) keinerlei Produkte nachweisen.

4.5 Polyfluorierte Arylsilane

4.5.1 Hintergrund

In Abschnitt 3.1.5 wurde darauf hingewiesen, daß ein gut handhabbares H_3Si -Synthon, welches für den Einsatz in Merker-Scott-Reaktionen geeignet wäre, nicht bekannt ist. Die entsprechenden Halogenverbindungen $\text{H}_3\text{Si-X}$ sind gasförmig und aufgrund ihrer Disproportionierungsneigung unbeständig. Auch klassische Pseudohalogenverbindungen mit z.B. $\text{X}=\text{CN}$, SCN , N_3 haben sich als schlecht handhabbar erwiesen[128].

Die *Pentafluorphenyl*gruppe kann aufgrund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften in vielerlei Hinsicht als Pseudohalogen aufgefasst werden, was in einer Reihe von Arbeiten thematisiert wurde[129, 130, 131]. Hier sei insbesondere auf die elektronenziehenden Eigenschaften verwiesen, die in ihrer Stärke denen des Cl-Atoms ähneln¹. In diesem Sinne ist es denkbar, daß das Pentafluorphenylsilan $\text{C}_6\text{F}_5\text{-SiH}_3$ als Silylsynthon fungieren kann. Polyfluorierte Arylsilane stellen somit eine interessante Verbindungsklasse dar, die eine nähere Untersuchung rechtfertigt.

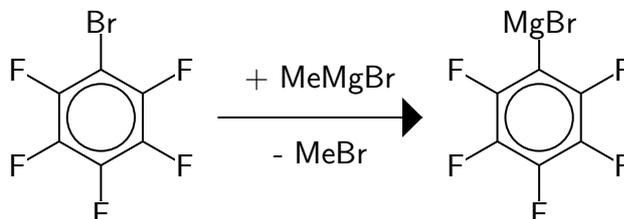
Interessant in diesem Zusammenhang ist auch die Frage, ob ein präparativer Zugang mit den etablierten Methoden möglich ist und inwiefern die Fluor substituente am Ring den Reaktionsbedingungen der Synthese standhalten können.

4.5.2 Synthese

Eine Metallierung von Pentafluorbenzol durch Umsetzung mit Lithiumorganen zum Lithiopentafluorbenzol ist nicht bekannt. Offenbar erfolgt unmittelbar nach der Metallierung eine spontane Eliminierung von LiF . Auch die Herstellung der Grignard-Verbindung ausgehend von Brom-pentafluorbenzol durch Reaktion mit metallischem Magnesium führt nicht zum Erfolg.

¹ C_6F_5 : EN = 3.26[132], Cl: EN = 3.16.

Die Verbindung kann jedoch durch eine Transmetallierungsreaktion ausgehend von Methylmagnesiumbromid hergestellt werden:



Die so erhaltenen Lösungen aus Pentafluorphenylmagnesiumbromid wurden im Anschluß mit einer Reihe von Silanierungsagentien umgesetzt.

- Umsetzung mit Triethoxysilan und Tetraethoxysilan ergab bei Raumtemperatur keine Reaktion. Unter Rückflußbedingungen in THF erfolgte allmähliche Zersetzung der Grignard-Verbindung, eine Silylierung erfolgte jedoch nicht.
- Zutropfen einer Lösung aus Phenylmonochlorsilan in Hexan führte augenblicklich zur Bildung des Phenylsilylpentafluorbenzols. Dieses kann isoliert und anschließend mittels Dearylierung zum entsprechenden Pentafluorphenylsilan umgesetzt werden.

Pentafluorphenyl-phenylsilan

Das *bis*-arylierte Zwischenprodukt fällt nach der Aufarbeitung als farbloses Öl an. Es ist hydrolyse- und luftempfindlich und spaltet beim Erhitzen unter Normaldruck Monosilan ab. Bei Raumtemperatur unter Inertgas ist es jedoch unbegrenzt haltbar.

Sein ^1H - sowie sein ^{29}Si -NMR-Spektrum sind in den Abbildungen 4.30 bzw. 4.31 wiedergegeben. Der auffälligste Peak im ^1H -NMR ist der SiH_2 -Einheit zuzuordnen. Dieser zeigt aufgrund der Kopplung zum ^{29}Si -Kern teilweise Dublettstruktur mit einer Kopplungskonstante $^1J = 220.3$ Hz. Diese Kopplungskonstante lässt sich auch aus dem ^{29}Si -Spektrum extrahieren, das eine Tripletts-Struktur aufweist. Zusätzlich findet man im ^1H -NMR eine Feinaufspaltung zum Tripletts bedingt durch Fernkopplung zu den beiden äquivalenten Fluoratomen in 2- und 6-Position mit einer Kopplungskonstanten $^4J = 6.0$ Hz. Es liegt somit ein $\text{A}_2\text{C}_2\text{X}$ -Spinsystem vor.

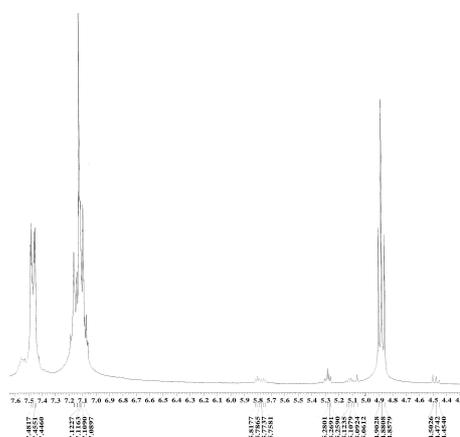


Abbildung 4.30: ^1H -NMR von $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{C}_6\text{F}_5$

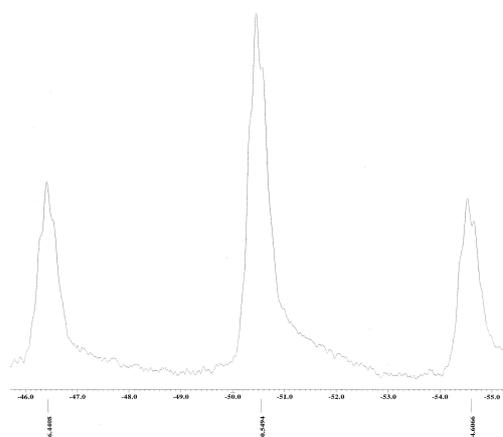


Abbildung 4.31: ^{29}Si -NMR von $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{C}_6\text{F}_5$

Pentafluorphenylsilan

Das wasserstoffreiche Pentafluorphenylsilan stellt ein farbloses, extrem luft- und wasserempfindliches Öl dar, das anders als die phenylgeschützte

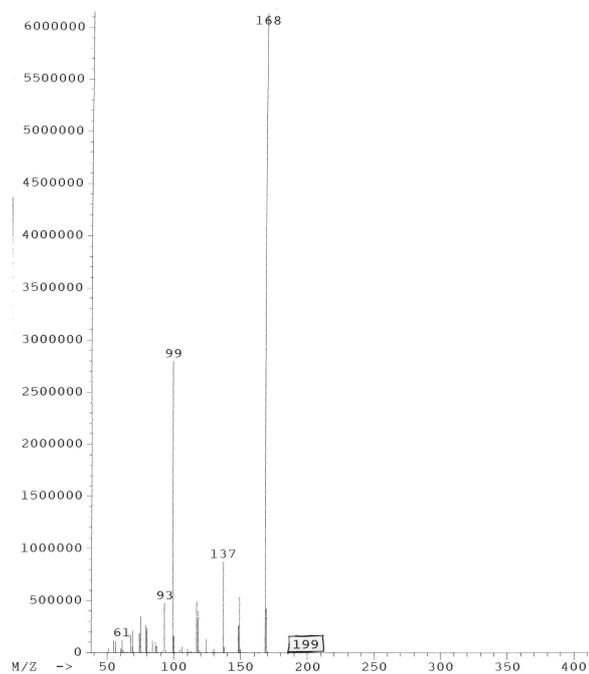
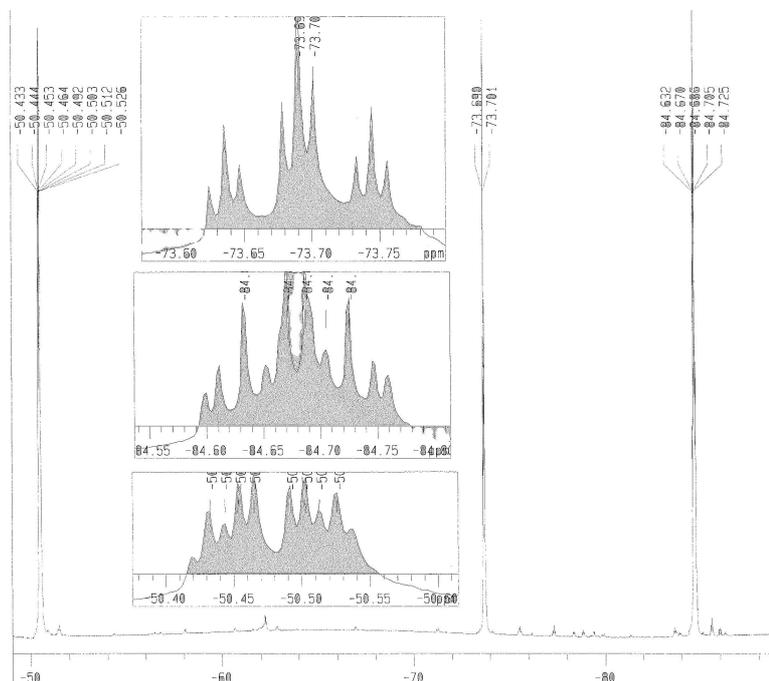


Abbildung 4.32: EI-MS von $\text{C}_6\text{F}_5\text{SiH}_3$

Abbildung 4.33: ^{19}F -NMR von $\text{C}_6\text{F}_5\text{SiH}_3$

Vorstufe auch bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden unter Silanabspaltung zerfällt. Als Beispiel für die ^{19}F -Spektroskopie von Arylsilanen soll das Pentafluorphenylsilan dienen (Abbildung 4.33). Es zeigt drei Signale der jeweils drei magnetisch unterschiedlichen Sätze (2- & 6-, 3- & 5- sowie 4-Position) von F-Kernen. Diese zeigen allesamt komplexe Aufspaltungen, die nur für das Fluor-Atom in 4-Position ($\delta = -73.70$ Hz) aufgelöst sind. Dieses zeigt eine Tripletts von Tripletts Struktur bedingt durch die skalare Kopplung zu den paarweise äquivalenten Fluoratomen in *ortho*- und *meta*-Stellung mit Konstanten $^3J = 20.3$ Hz und $^4J = 4.2$ Hz. Im Massenspektrum (Abbildung 4.32) der Verbindung findet man den Molekülionenpeak $m/e = 199$ nur mit sehr geringer Intensität, ein weiterer Beleg für die Instabilität der Verbindung. Dominierender Zerfall ist die Abspaltung der Silylgruppe zum Pentafluorphenylfragment $m/e = 168$. Diesem folgt eine sukzessive Abspaltung der Fluor-Reste zu den entsprechenden Fragmenten.

Der Einsatz von Pentafluorphenylsilan als Silanierungsreagens in *in-*

situ-Grignard Reaktionen scheiterte. Die Verbindung zerfällt unter den herrschenden Temperaturen (Rückflussbedingungen in THF oder Diethylether). Umsatz mit lithiumorganischen Reagentien bei -78°C führt zurück zum Pentafluorphenyl-phenylsilan. Offensichtlich ist die Hydridogruppe eine bessere Abgangsgruppe als das Pentafluorphenylfragment.

Der eingangs erwogene Einsatz dieses speziellen Silans als Silanierungsmittel ist somit nicht möglich.

4.6 Elektrochemische Untersuchungen an Arylsilanen

4.6.1 Allgemeine Bemerkungen

Die elektrochemischen Eigenschaften von Methylbenzolen wurden bereits mehrfach durch oxidative, ebenso wie durch reduktive cyclovoltammetrische Messungen ermittelt[103, 105]. Auch Untersuchungen mittels Elektrolyse im präparativen Maßstab sind bekannt[104, 106, 107, 109]. Die jeweiligen Oxidationspotentiale der untersuchten Methylbenzole zeigen dabei einen Verlauf, der direkt mit dem Methylierungsgrad des aromatischen Ringes einhergeht: Je höher der Substitutionsgrad, umso niedriger ist das gefundene Oxidationspotential[108, 110]. Von Trialkylsilylgruppen R_3Si ist bekannt, daß sie einen positiv induktiven Effekt ausüben und somit Oxidationspotentiale von Kohlenwasserstoffen verringern. Es liegt nahe, auch die im Rahmen die-

ser Arbeit hergestellten SiH_3 -substituierten Aromaten - gleichsam als höhere Homologe der Methylbenzole und als Verwandte der Alkylsilylbenzole - auf ihre elektrochemischen Eigenschaften zu untersuchen und sie mit den analogen Methylbenzolen zu vergleichen.

Abbildung 4.34 gibt einen Überblick über die insgesamt sechzehn elektrochemisch charakterisierten Arylsilane.

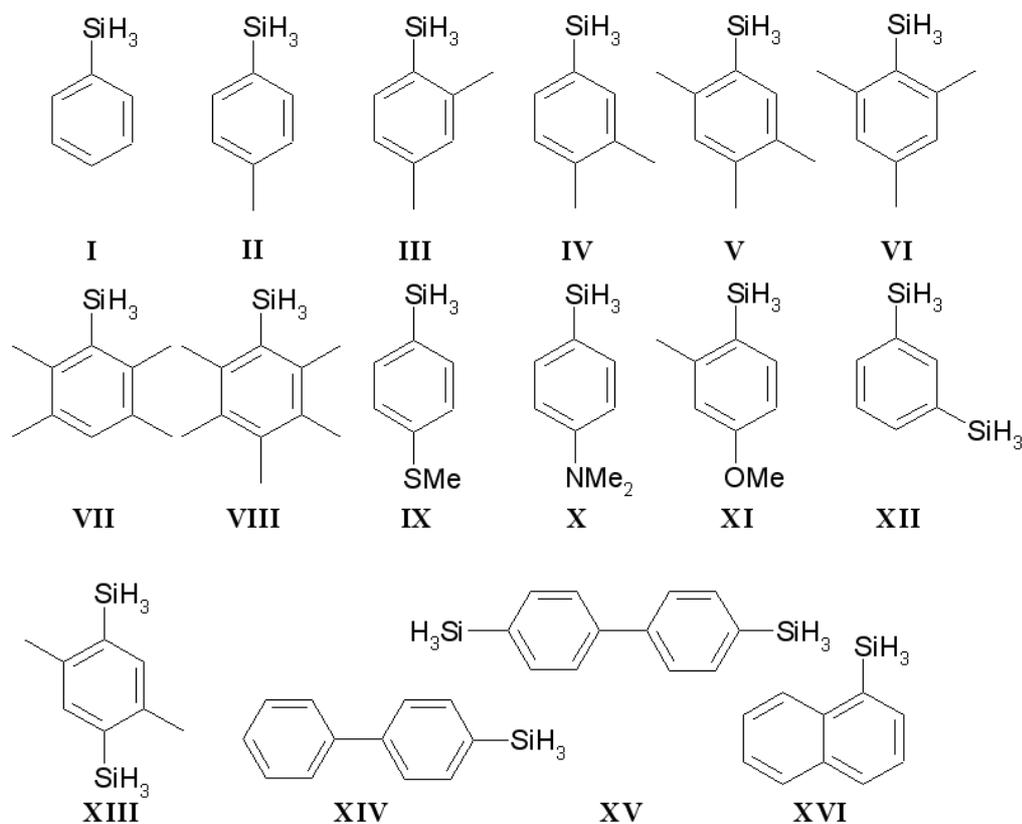


Abbildung 4.34: Mittels Cyclovoltammetrie untersuchte Arylsilane

Bei den Verbindungen **I-XIII** handelt es sich um substituierte Benzolgerüste, während die Verbindungen **XIV-XVI** Biphenyl- bzw. Naphthalinderivate darstellen. Auf die Synthese der heterogruppentragenden Derivate **IX** bis **XI** soll hier nicht näher eingegangen werden, sie ist im Experimentaltel ausführlich beschrieben.

4.6. ELEKTROCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ARYLSILANEN 95

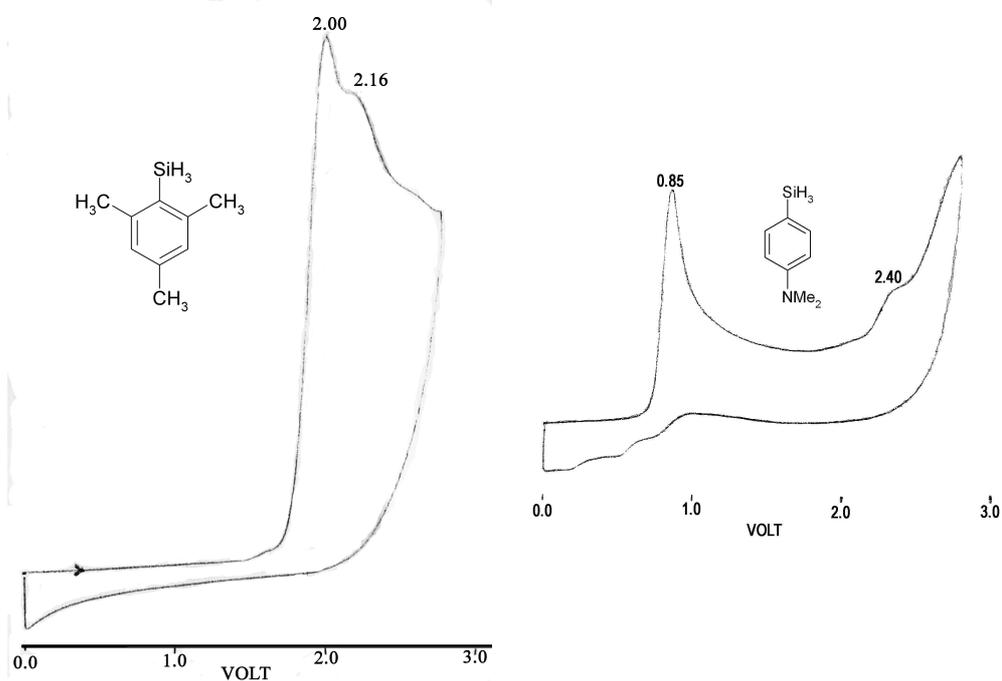


Abbildung 4.35: Cyclovoltammo-Abbildung 4.36: Cyclovoltammo-
gramm von 2,4,6-Trimethyl-1-silyl-gramm von 4-*N,N*-Dimethylamino-1-
benzol silyl-benzol

Die Untersuchungen erfolgten durch oxidative Cyclovoltammetrie an verdünnten Lösungen in Acetonitril, das etwa 0.1 molar an Lithiumperchlorat war, das als Leitsalz diente. Das System Ag/AgCl wurde als Referenzelektrode eingesetzt. Als Arbeitselektroden dienten Glaskohlenstoff- sowie Platin-Elektroden. Bei letzteren erschienen die Peaks jedoch erheblich unschärfer als an den Kohlenstoffelektroden, so daß alle im folgenden vorgestellten Ergebnisse mit diesen ermittelt wurden.

Manche Verbindungen zeigen eine zweite (**VII-XII**, **XV**), manchmal auch einen dritte (**VII-IX**, **XI**) Oxidationswelle, doch diese weisen allgemein eine erheblich geringere Amplitude auf als die jeweils erste Welle. Bei keiner der Verbindungen findet man innerhalb eines untersuchten Bereichs bis - 2.5 V einen Reduktionspeak. Alle gemessenen Oxidationspeaks sind irreversibel an beiden Arbeitselektroden. Beispielhaft sind hier die Cyclovoltammogramme von 2,4,6-Trimethyl-1-silyl-benzol und 4-*N,N*-Dimethylamino-

1-silyl-benzol wiedergegeben (Abbildung 4.35 und 4.36).

Tabelle 4.6 listet die anodischen Potentiale der Verbindungen **I-XVI** auf.

Verbindung	$E_{p_1}^{ox}$	$E_{p_2}^{ox}$	$E_{p_3}^{ox}$	$E_{p/21}^{ox}$
I	2.26			2.12
II	2.12			2.00
III	2.06			1.93
IV	2.01			1.90
V	2.04			1.87
VI	2.00	2.16		1.90
VII	1.80	2.13	2.32	1.69
VIII	1.69	2.10	2.26	1.60
IX	1.44	1.80	2.11	1.32
X	0.86	2.40		0.80
XI	1.84	2.05	2.30	1.68
XII	2.21			2.14
XIII	2.04			1.92
XIV	1.94			1.83
XV	2.01	2.26		1.88
XVI	2.10			1.80

Tabelle 4.6: Oxidationspotentiale von I-XVI in Volt, gemessen in Acetonitril/0.1 M Lithiumperchlorat; scan rate: 100mV/sec.

4.6.2 Diskussion der Ergebnisse

Um den Effekt der Silylgruppe SiH_3 auf den aromatischen Ring mit dem der Methylgruppe CH_3 sowie dem unsubstituierten Aromaten zu vergleichen, bedarf es einiger Vergleichsverbindungen. Daher wurde zusätzlich das Oxidationspotential von Benzol und Toluol unter identischen experimentellen Bedingungen gemessen. Das anodische Peakpotential von Phenylsilan **I** wurde zu 2.26 V (vs. Ag/AgCl) ermittelt und ist damit höher als das von Toluol (1.96 V), aber niedriger als das von Benzol (2.40 V). Diese Ergebnisse werden gestützt von Photoelektronenspektren, die für alle drei Verbindungen vorliegen[137]: Die gemessenen ersten vertikalen Ionisierungspotentiale ergaben hier 9.18 eV (**I**), 8.80 eV (Toluol) und 9.24 eV (Benzol). Offensichtlich besitzt der SiH_3 -Rest weniger elektronenschiebende

4.6. ELEKTROCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ARYLSILANEN⁹⁷

Eigenschaften als die Methylgruppe, ein Ergebnis, das sich bereits beim Vergleich der NMR-Daten in Abschnitt 4.1.3 andeutete. Andererseits ist die Si-C Bindung etwas polarer als die C-H Bindung. Daher erhöht die SiH₃-Gruppe zwar das Oxidationspotential von **I** verglichen mit Toluol, senkt dieses aber relativ zu Benzol, wenn auch in einem geringeren Ausmaß.

Wird **I** durch eine zur Silylgruppe *para*-ständige Methylgruppe substituiert (**II**), oder wie im Fall **III** und **IV** durch zwei Methylgruppen in *ortho/para*- bzw. *meta/para*-Position, so sinken die Oxidationspotentiale von 2.26 (**I**) über 2.12 V (**II**) auf 2.06 V (**III**) bzw. 2.01 V (**IV**). Dies ist bedingt durch den positiven induktiven Effekt, der von den Methylgruppen auf den Ring ausgeübt wird. Dieser Trend setzt sich mit zunehmendem Methylierungsgrad (**V-VIII**) fort und findet seinen Höhepunkt bei **VIII**, wo alle fünf verbleibenden Stellen des Ringes methyliert sind. Hier findet sich mit 1.69 V das niedrigste Oxidationspotential aller untersuchten *Poly*methyl-silyl-benzole.

Eine ähnliche Tendenz wurde bereits in früheren Arbeiten zur Elektrochemie polymethylierter Benzole beobachtet (vgl. Abschnitt 4.6.1).

Betrachtet man die Heterogruppen tragenden Derivate **IX** und **X**, so sieht man die im Vergleich zu **II** erheblich kleineren Oxidationspotentiale von 1.44 V (**IX**) und 0.86 V (**X**) verglichen mit 2.12 V für **II**.

Diesen Effekt beobachtet man auch beim Vergleich der analog substituierten Verbindungen **XI** mit **III**, auch wenn hier die Differenz lediglich mit 0.3 V zu Buche schlägt.

Es ist bereits länger bekannt, daß in vielen Fällen zwischen Ionisierungspotentialen und Oxidationspotentialen eine direkte Korrelation besteht^[138, 139]. Ebenso sind Zusammenhänge zwischen Ionisierungspotentialen und $E_{1/2}$ mit den höchsten besetzten Molekülorbitalen (HOMO) bekannt^[140, 141].

Ionisierungspotentiale von Arylsilanen sind hingegen kaum ermittelt worden und die Studien beschränken sich auf Verbindungen des Typs PhSiX₃

(X=Cl,Me,OH)[142]. In einer vereinfachten Betrachtungsweise der MO-Theorie entspricht das 1. Ionisierungspotential der Energie des HOMO. Daher wurden, angesichts fehlender experimenteller Werte für Arylsilane, für Ionisierungspotentiale die entsprechenden, mittels semi-empirischer Methoden ermittelten HOMO-Energien verwendet (siehe Experimententeil). Tabelle 4.7 stellt die ermittelten Halbpeak-Potentiale ($E_{p/2}$) der ersten Oxidationswelle aller untersuchten Verbindungen **I-XVI** ihren HOMO-Energien gegenüber. Der Grund für die Verwendung von $E_{p/2}$ anstatt E_p

Verbindung	HOMO	$E_{p/21}^{ox}$
I	-9.409	2.12
II	-9.364	2.00
III	-9.249	1.93
IV	-9.214	1.90
V	-9.028	1.87
VI	-9.186	1.90
VII	-8.857	1.69
VIII	-8.823	1.60
IX	-8.215	1.32
X	-8.526	0.80
XI	-8.987	1.68
XII	-9.686	2.14
XIII	-9.145	1.92
XIV	-9.009	1.83
XV	-9.060	1.88
XVI	-8.762	1.80

Tabelle 4.7: Gegenüberstellung der Halbpeakpotentiale (V) mit den berechneten HOMO-Energien (eV)

liegt darin, daß im Falle irreversibler elektrochemischer Prozesse diese Werte erfahrungsgemäß eine höhere Genauigkeit aufweisen, da sie sowohl die Peak-Amplitude, als auch die Wellenbreite berücksichtigen.

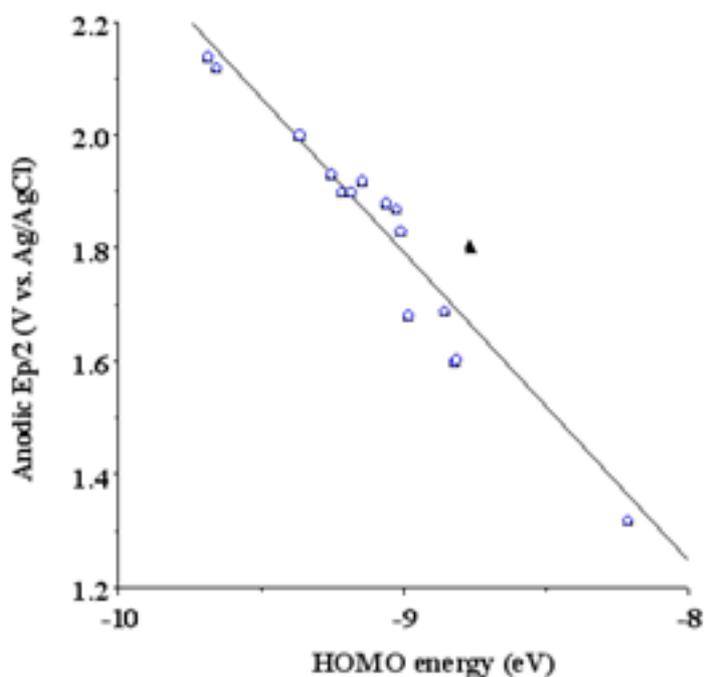
Deutlich wird dies beim Vergleich der beiden Verbindungen **XIII** und **V**. Beide sind am Ring tetrasubstituiert. Während **XIII** jedoch jeweils zwei Silyl- und zwei Methylgruppen aufweist, finden sich in **V** eine Silyl- und drei Methylgruppen. Während **V** und **XIII** dasselbe Peakpotential E_p aufweisen

4.6. ELEKTROCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ARYLSILANEN⁹⁹

(2.04 V), unterscheiden sie sich in ihren Halbpeakpotentialen $E_{p/2}$, die 1.87 bzw. 1.92 V betragen.

Wie erwartet und im Einklang mit den Ergebnissen für **I** und **II** ist die Verbindung mit zwei Silylgruppen am Ring (**XIII**) also schwieriger zu oxidieren als das Silyl-/Methyl-substituierte Derivat.

Trägt man die für die Verbindungen **I-XVI** erhaltenen Halbpeak-potentiale $E_{p/2}$ gegen die berechneten HOMO-Energien auf, so erhält man einen klaren linearen Zusammenhang, mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.91 (vgl. Abbildung)

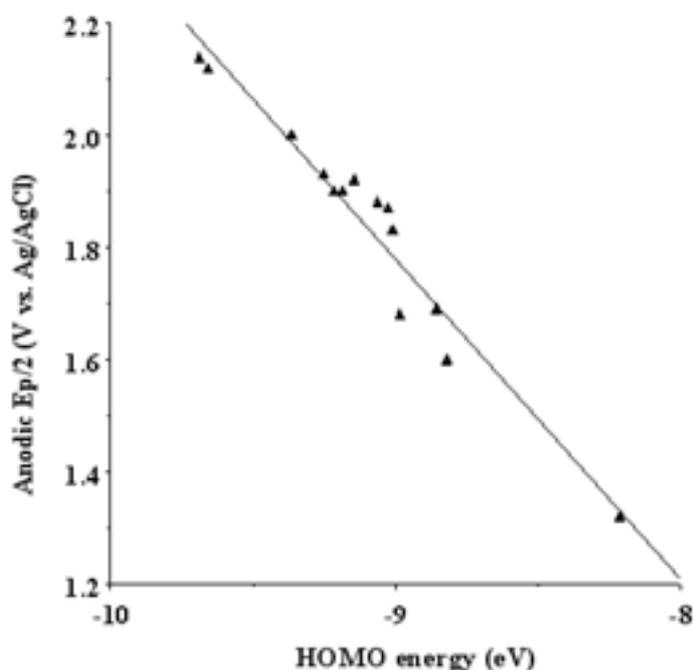


Die Auftragung gehorcht der Gleichung $E_{p/2} = -0.55(HOMO) - 3.12$.

Die erhaltene Regression ist erstaunlich gut, wenn man berücksichtigt, daß zum einen die HOMO-Energien nur mittels semi-empirischer Methoden berechnet wurden, und zum anderen - bedingt durch die Tatsache daß alle gemessenen Oxidationspotentiale irreversibel sind - keinerlei Oberflächen-, Solvatations- oder Adsorptionseffekte berücksichtigt wurden.

Die Tatsache, daß zwei Verbindungen etwas außerhalb der Geraden liegen,

kann durch eine Reihe von Argumenten begründet werden: Das HOMO der dimethylamino-substituierten Verbindung **X** beispielsweise unterscheidet sich wegen Einbeziehung des zusätzlichen freien Elektronenpaares am Stickstoff in das Molekülorbital beträchtlich von den HOMOs der anderen Silylbenzole. Dies wird durch das besonders niedrige Oxidationspotential von 0.80 V für **X** unmittelbar deutlich. Andere Einflussfaktoren, wie anderes Lösungs- oder Oberflächenverhalten bedingt durch den Amin-Rest, können ebenso eine wichtige Rolle spielen. Die zweite abweichende Verbindung **XVI** ist die einzige mit Naphthalingerüst. Aufgrund der einzigartigen elektronischen Struktur des Naphthalins ist **XVI** anders als etwa die Biphenyl-derivate **XIV** und **XV**) nicht als substituiertes Benzol aufzufassen. Es sollte daher bei genauerer Betrachtungsweise eher mit anderen annelierten Aromaten verglichen werden. Hinzu kommt im Falle des Naphthylsilans ein unterschiedliches Lösungs- und Solvatationsverhalten, was beim Vergleich der Dipolmomente von 0.010 D für **I** verglichen mit 0.589 D für **XVI** unmittelbar deutlich wird. Berücksichtigt man daher die Verbindungen **I** und **XVI** bei der Auftragung nicht, so verbessert sich die Korrelation auf 0.95. Die Auftragung gehorcht nun der Gleichung $E_{p/2} = -0.57(HOMO) - 3.38$.



Die Tatsache, daß für die meisten Silylaromaten eine Gerade erhalten wird, zeigt an, daß die Änderung der freien Energie der Solvation beim Übergang vom ungeladenen Arylsilan zum kationischen Radikal für alle Verbindungen annähernd konstant ist. Daraus lässt sich schließen, daß die Delokalisation der positiven Ladung über den aromatischen Ring weitgehend unabhängig von Substituenten ist.

Mit der erhaltenen linearen Beziehung können jetzt erstmals Oxidations- und Ionisationspotentiale von unbekanntem Arylsilanen abgeschätzt werden.

4.7 Neue Silanierungsagentien

4.7.1 Hexaethoxydisiloxan als difunktionelles Silylierungsagens

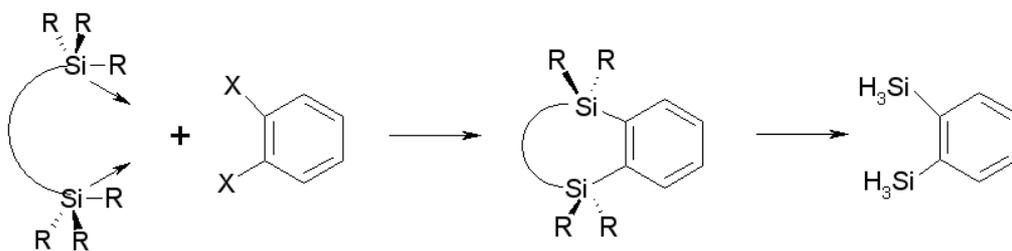
In Abschnitt 3.1.8 wurden bereits eine Reihe von Silanierungsreagenzien vorgestellt, deren Vor- und Nachteile bezüglich der Synthese wasserstoffreicher Arylsilane abschließend in einer Tabelle zusammengefasst wurden. Aus

ihr wird ersichtlich, daß ein ideales Agens nicht existiert, sondern vielmehr die jeweilige präparative Aufgabe das Silylierungsmittel bestimmt. Somit ist das Spektrum der zur Verfügung stehenden Verfahren schnell auf nur eine oder wenige Möglichkeiten eingeschränkt. Für bestimmte Aufgaben bietet sich sogar überhaupt kein gangbares Synthesemuster an.

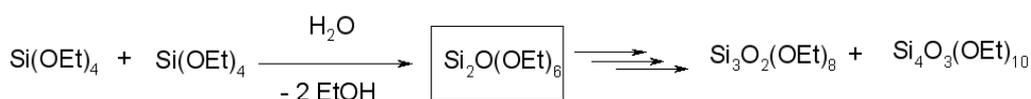
Hier stellt sich daher die Frage, inwieweit andere siliciumhaltige Verbindungen die noch bestehenden Lücken schließen und das Repertoire möglicher Silanierungsagentien erweitern können.

Wie in Kapitel 3 deutlich wurde, stellt die *ortho*-Disilylierung eines aromatischen Gerüsts noch immer ein besonderes präparatives Problem dar: Aufgrund des sterischen Anspruchs der Trialkoxysilyl- und der Trichlorsilylgruppe erlauben Tetraalkoxy- und Tetrachlorosilane (siehe 3.1.5) keinen Zugang zu diesem Substitutionsmuster. Die Darstellung über die Schutzgruppentechnik (siehe 3.1.4) ist zwar möglich, doch die erforderliche Stufenzahl und der präparative Aufwand sind groß. Eine direkte *ortho*-Dimetallierung ist wegen der bereits beschriebenen Problematik (siehe 3.1.7) nicht zu verwirklichen.

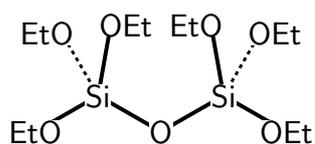
Die besonderen sterischen Gegebenheiten im Falle der *ortho*-Disilylierung lassen vermuten, daß der Aufbau dieses Substitutionsmusters dann einfacher sein wird, wenn die beiden an das aromatische Gerüst anzubringenden, benachbarten Silicium-Funktionalitäten bereits im *Silanierungsagens* räumlich nahe sind. Hier scheint ein difunktionelles Silan mit zwei über einen *spacer* kovalent verknüpften Si-Zentren das Reagens der Wahl. Die verbleibenden Reste R sollten nukleophil substituiert werden können. Der die beiden Si-Zentren verbrückende *spacer* muß dabei gegenüber den Bedingungen der Silylierung (stark basisches/nukleophiles Milieu) noch stabil sein, sollte jedoch unter reduktivem Einfluß (stark reduzierendes/nukleophiles Milieu) gespalten werden können, so daß zwei unabhängige Silylzentren entstehen:



Ein Reagens, das diese Voraussetzungen erfüllt, ist Hexaethoxydisiloxan $(\text{EtO})_3\text{Si-O-Si}(\text{OEt})_3$. Es kann auf einfache Weise aus dem gut zugänglichen Tetraethoxysilan durch kontrollierte Hydrolyse dargestellt werden.



Aus dem Reaktionssumpf, der als wesentliche Nebenbestandteile die höheren Siloxane Octaethoxytrisiloxan und Decaethoxytetrasiloxan enthält, ist es durch fraktionierende Destillation sehr rein erhältlich. Es stellt ein klares, viskoses Öl dar, das unter Ausschluss von Wasser beliebig lange haltbar ist.



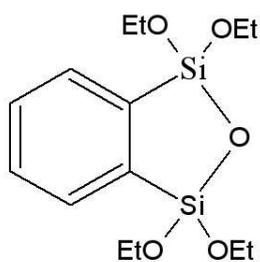
Diese Verbindung besitzt die geforderten zwei Silylfunktionalitäten, welche über ein Sauerstoffatom als Spacer miteinander über sehr starke kovalente Bindungen verknüpft sind². Unter Verlust eines Substituenten ($\text{R} = \text{OEt}$) können die Siliciumzentren nukleophil substituiert werden. Gegenüber dem stark reduzierenden Lithiumaluminiumhydrid kann man schließlich auch eine unter Ringöffnung komplett verlaufende Reduktion zum wasserstoffreichen disilylierten Aromaten erwarten. Hexaethoxydisiloxan wurde daher durch

²Si-O-Bindungsenergie 369 kJ/mol[1, 2]; die Anordnung Si-O-Si wird in verschiedenen Publikationen als besonders stabil beschrieben[143, 144].

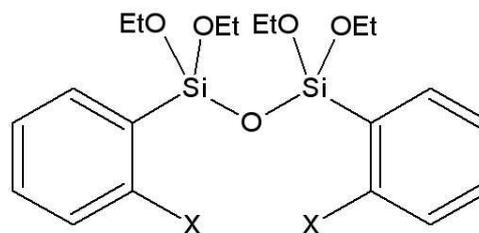
Umsetzung mit einigen Substraten auf seine Eignung als Silylierungsgagens getestet.

Synthese von 1,2-Disilylbenzol

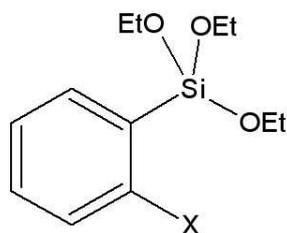
Die Umsetzung von 1,2-Dibrombenzol mit zwei Äquivalenten Hexaethoxydisiloxan in gewohnter *in-situ*-Grignard-Manier ergibt zunächst ein Gemisch aus unterschiedlich substituierten Arylsilanen. Im GC-MS zeigt sich unter anderem ein Peak mit $m/e = 328$. Dieser kann dem bicyclischen Zwischenprodukt 1,1,3,3-Tetraethoxy-1,3-dihydro-benzo[1,2,5]oxadisilole (**a**) zugeordnet werden. Daneben entstehen noch eine Reihe anderer Produkte, unter ihnen die Kupplungsprodukte (**b1-b3**) sowie die monosubstituierten Produkte **c1** und **c2**.



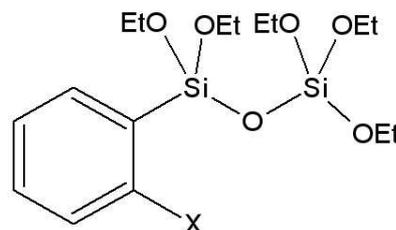
a



b1 (X=H,H)
 b2 (X=H,Br)
 b3 (X=Br,Br)



d1 (X=H)
 d2 (X=Br)



c1 (X=H)
 c2 (X=Br)

Nicht beobachtet werden hingegen die einfach triethoxysilylierten Produkte **d1** und **d2**. Diese würden entstehen, wenn im Silylierungsschritt anstelle ei-

nes Ethoxyrestes ein Triethoxysilyloxy-fragment abgespalten werden würde. Der Befund, daß lediglich die Ethoxyreste nukleophil substituiert werden, bestätigt die bereits erwähnte besondere Stabilität der Si-O-Si-Brücke.

Eine fraktionierende, destillative Aufreinigung dieses komplexen Gemisches erscheint sinnlos. Nach Entfernen des Lösungsmittels und der entstehenden Magnesiumsalze sowie des Silylierungsmittels verbleibt ein zähes Öl.

Daher wird das gesamte Gemisch in etherischer Lösung mit Lithiumaluminiumhydrid zur Reaktion gebracht. Nach Umsetzung bei Raumtemperatur über Nacht zeigen sich im GC nur noch die beiden Produkte 1,2-Disilylbenzol sowie das monosubstituierte Phenylsilan PhSiH_3 . Der Sila-oxa-Zyklus lässt sich somit durch LAH öffnen und die somit entstandenen isolierten Si-Zentren weiter zu den perhydrierten Spezies umsetzen. Sämtliche am aromatischen Ring verbliebenen Brom-Substituenten ($\text{X}=\text{Br}$) wurden unter den stark reduktiven Reaktionsbedingungen durch Wasserstoff ($\text{R}=\text{H}$) ersetzt.

Synthese von 1,2-Disilyl-3,4,5,6-tetrafluorbenzol

Die Umsetzung von 1,2-Dibrom-3,4,5,6-tetrafluorbenzol mit Hexaethoxydisiloxan erfolgt in vollkommen analoger Weise mit 1,2-Dibrombenzol als Substrat. Lediglich der Reduktionsschritt mit Lithiumaluminiumhydrid erfolgt im Temperaturbereich 0-20 °C noch sehr unselektiv und bewirkt auch eine schnelle Defluorierung des aromatischen Ringes. Vermieden werden kann diese unerwünschte Reaktion durch eine Absenkung der Reaktionstemperatur auf -78 °C. Nach üblicher Aufarbeitung findet man neben dem 1,2-Disilyl-3,4,5,6-tetrafluorbenzol auch das monosilylierte 1-Silyl-2,3,4,5-tetrafluorbenzol. Der Versuch einer Reinigung durch Destillation schlägt wegen Zersetzung fehl. Die Verbindungen zersetzen sich auch bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden, bei -30 °C sind sie einige Tage haltbar.

Umsetzungen mit 1,2,4,5-Tetrabrombenzol

Eine Tetrasilylierung eines Benzolgerüsts ist ein bis heute erst einmal verwirklichtes Substitutionsmuster: Durch Umsetzung von 1,2,4,5-

Tetrabrombenzol mit Diisopropylchlorsilan und äquimolaren Mengen Cu(I)CN/Mg konnte die Gruppe um *Hideyuki* 1998 das entsprechende tetrasilylierte Benzol darstellen[145] und anschließend zu einer Reihe von Derivaten umsetzen[146, 147].

Demgegenüber stehen Ergebnisse der hiesigen Arbeitsgruppe, die unter ganz ähnlichen Reaktionsbedingungen (*in-situ*-Grignard eines Chlorsilans mit 1,2,4,5-Tetrabrombenzol) lediglich das *para*-disilylierte Produkt erhielt[84]. Eigene Umsetzungen von einem Gemisch aus Phenylchlorsilan und Mg mit 1,2,4,5-Tetrabrombenzol unter Anwesenheit von CuCN in der unter [145] beschriebenen Weise führten ebenfalls nicht zum Erfolg. Hier stellt sich die Frage, ob über Hexaethoxydisiloxan eine Tetrasilylierung möglich ist.

Die Produkte der Umsetzungen von 1,2,4,5-Tetrabrombenzol mit Hexaethoxydisiloxan und Magnesium in unterschiedlichen Stöchiometrien (zwischen zwei und vier Äquivalente) ergaben jedoch im GC keinerlei Anzeichen für tetrasilylierte Spezies. In geringen Mengen konnten disilylierte Produkte detektiert werden, teilweise mit Brom-Isotopen-Muster, teilweise ohne. Nimmt man an, daß während der Reaktion vor allem Produkte entstehen, die denen der Umsetzung mit 1,2-Dibrombenzol ähnlich sind (intermolekulare Verknüpfungen), so müßten Verbindungen mit $m/e \gg 500$ vorliegen, die außerhalb des Massenbereichs des GC-gekoppelten Massenspektrometers sind. Aufarbeiten der Reaktionslösung und anschließende Reduktion führen im wesentlichen zu Phenylsilan und geringen Mengen Disilylbenzol. Durch Vergleich der Retentionszeiten dieser und früher aufgenommenener Chromatogramme konnte das Substitutionsmuster als *para* identifiziert werden.

Es zeigen sich somit auch hier wieder zwei bereits früher gemachte Beobachtungen: Zum einen scheint der zweite Grignardierungsschritt selektiv in *para*-Position zur ersten Silylgruppe zu erfolgen, zum anderen bleibt die versuchte Tetrasilylierung auch in diesem Fall auf der disilylierten Stufe stehen.

Synthese von 1,8-Disilylnaphthalin mit Hexaethoxydisiloxan

Der Einsatz von Hexaethoxydisiloxan in *in-situ*-Grignard-Reaktionen wurde in den drei vorhergehenden Abschnitten ausführlich beschrieben. Das Verhalten gegenüber polymetallierten Spezies wurde durch Umsetzung mit

1,8-Dilithionaphthalin bestimmt. Ein 1,8-dilithiiertes Naphthalingerüst weist ähnliche räumliche Begebenheiten auf wie das *ortho*-Substitutionsmuster im Benzolring. Es stellt sich daher die Frage, ob auch Naphthalingerüste mittels Hexaethoxydisiloxan disilyliert werden können. Die bisherige Route zum 1,8-Disilylnaphthalin verläuft über die Schutzgruppentechnik (siehe Abschnitt 3.1.6).

Die Umsetzung des *bis*-TMEDA-Adduktes von 1,8-Dilithionaphthalin mit Hexaethoxydisiloxan liefert eine komplizierte Mischung unterschiedlich substituierter Naphthylsilane, unter ihnen auch disilylierte Spezies. Im GC-MS finden sich auch Peaks, welche aufgrund ihres Zerfallsmuster gekoppelten Verbindungen entsprechen. Aufgrund ihrer für das Massenspektrometer zu großen Molmasse ($M \gg 500$), sind keine weiteren Aussagen möglich. Die Umsetzung des Reaktionsgemisches, das zuvor per Extraktion und Destillation von Lithiumsalzen, TMEDA und unumgesetzten Alkoxysilanen befreit wurde, mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether bei Raumtemperatur ergibt sowohl 1,8-Disilyl-naphthalin sowie 1-Silyl-naphthalin.

Hexaethoxydisiloxan hat sich somit bei der benachbarten Disilylierung als wertvolles Reagens erwiesen und schließt somit eine der bestehenden Lücken in der Synthesechemie wasserstoffreicher Arylsilane.

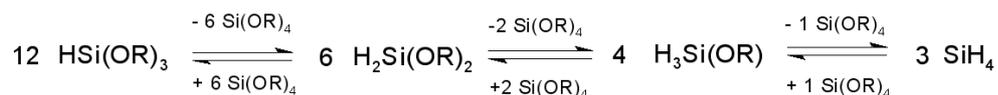
Es ist einfach und billig herzustellen sowie praktisch unbegrenzt haltbar. Die Synthese von Aromaten mit höheren Silylierungsgraden ist jedoch auch auf diese Weise nicht gelungen.

4.7.2 Triethoxysilan als Silanierungsmittel

Wie aus den bisher vorgestellten Ergebnissen deutlich wird, kann Triethoxysilan für bestimmte Synthesaufgaben ein wertvolles Reagens sein. Die Eignung von Triethoxysilan als Silylierungsmittel für Aromaten wurde bereits im Rahmen einer Diplomarbeit untersucht. Es soll daher hier nur eine kurze Zusammenfassung der Vor- und Nachteile erfolgen, ansonsten sei auf die Literatur verwiesen[148, 149, 150].

Triethoxysilane besitzen bei nukleophilen Angriffen durch carbanionische Zentren eine abgestufte Reaktivität. Die Hydridfunktion ist gegenüber metallorganischen Reagentien um Größenordnungen reaktiver als die drei Alkoxyreste. Legt man lithiumorganische Reagenzien vor und versetzt diese langsam mit Trialkoxysilanen, so werden durch Hydridsubstitution nahezu ausschließlich die entsprechenden triethoxysilylierten Verbindungen erhalten. Umverteilungsreaktionen beobachtet man nur in untergeordnetem Maße.

Legt man andererseits eine Lösung von Triethoxysilan vor und fügt lithiumorganische Reagenzien zu, so erfolgt eine rasche Umverteilungsreaktion, die neben Tetraethoxysilan wasserstoffreiche Spezies ergibt, was in folgender Reaktionsfolge ausgedrückt werden kann:



Diese Umverteilung ist bedingt durch die *in-situ*-Erzeugung der stark basischen Agentien Lithiumhydrid und Lithiummethoxid. Unter *in-situ*-Grignard-Bedingungen schließlich erfolgt eine fortlaufende Umverteilung der Alkoxy- und Hydridosubstituenten. Sowohl die $\text{H}_4\text{Si(OEt)}_{4-n}$ -Spezies als auch die bereits arylierten Zwischenstufen nehmen an diesem Prozess teil, was anhand der beiden folgenden Graphiken illustriert wird.

Man erkennt, daß im Falle der nicht arylierten Hydridoalkoxysilane (Abbildung 4.37) die Umverteilungsreaktionen sehr schnell verlaufen und wasserstoffreiche Spezies innerhalb weniger Minuten Reaktionsdauer gebildet werden. Im Fall der arylierten Verbindungen (Abbildung 4.38) verläuft dieselbe Disproportionierungsreaktion dagegen sehr viel langsamer. Bei nicht zu langen Reaktionszeiten können diese unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Gleichgewichtseinstellung deshalb genutzt werden, um bei Mehrfach-silylierungen die unerwünschten Mehrfacharylierungen am Si-Zentrum zu vermeiden.

Triethoxysilan hat sich somit mittlerweile ebenfalls zu einem Standardreagens bei der Silylierung von Aromaten entwickelt.

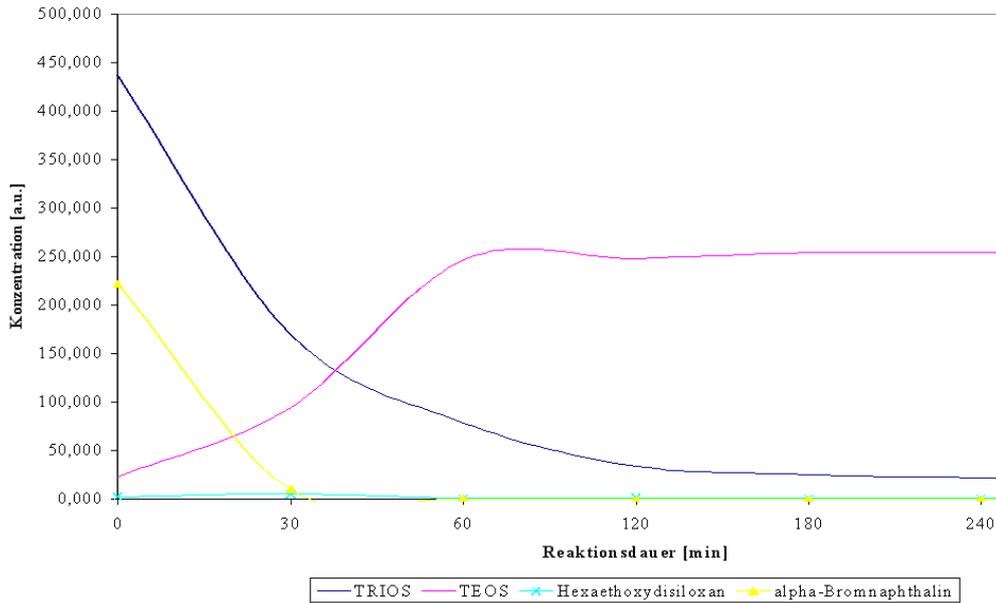


Abbildung 4.37: Konzentrationsverlauf der Hydridoalkoxysilane am Beispiel der Umsetzung von 1-Bromnaphthalin mit Mg/Triethoxysilan.

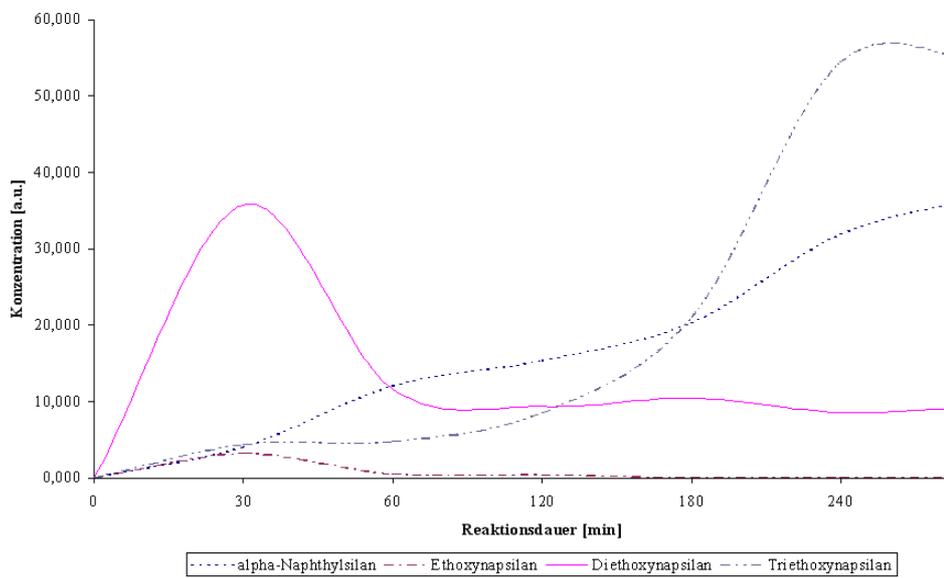


Abbildung 4.38: Konzentrationsverlauf der Arylhydridoalkoxysilane am Beispiel der Umsetzung von 1-Bromnaphthalin mit Mg/Triethoxysilan.

Kapitel 5

Experimentalteil

5.1 Allgemeine Bemerkungen

5.1.1 Arbeitstechniken

Alle Umsetzungen wurden in Standardglasapparaturen unter Inertbedingungen durchgeführt. Als Inertgas diente von Sauerstoff (BTS-Katalysator, Fa. BASF) und Wasser (Molekularsieb 4 Å) befreiter Stickstoff. Die verwendeten Glasgeräte wurden vor Gebrauch mehrfach evakuiert, ausgeheizt und mit Stickstoff befüllt.

Destillationen und Fraktionierungen erfolgten im Hochvakuum (0.5-1 Torr). Im Falle sehr hoch siedender Substanzen wurde eine Kugelrohrdestillationsapparatur der Firma Büchi verwendet.

Lösungsmittel wurden nach Standardprozeduren[151] getrocknet, mit Stickstoff gesättigt und unter inerter Atmosphäre über Molekularsieb 4 Å aufbewahrt.

5.1.2 Ausgangsverbindungen

Käuflich erworbene Aromaten und Halogenaromaten wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. 1,3-Dibrom-2-iod-benzol[152], 1,4-Dibrom-2-iod-benzol[153] sowie 1,2-Dibrom-3,4,5,6-tetrafluor-benzol[154] wurden in Anlehnung an literaturbekannte Vorschriften dargestellt und gereinigt. 1,8-Dilithionaphthalin[155], 1,1'-Dilithio-ferrocen[156] sowie 1,1'-Dilithiodibenzolchrom[157] wurden nach bekannten Vorschriften hergestellt und ohne

vorherige Isolierung in Folgereaktionen eingesetzt.

Alle verwendeten Silane wurden vor Gebrauch per GC-MS auf ihre Reinheit untersucht und bei Bedarf über eine kurze Kolonne fraktioniert. Hexaethoxydisiloxan wurde mittels einer modifizierten Literaturvorschrift[158] dargestellt und gereinigt.

5.1.3 Reaktionsverläufe

Reaktionsverläufe wurden in der Regel chromatographisch verfolgt. Die Untersuchungen erfolgten an einem Gaschromatograph der Firma Hewlett-Packard Modell 5890 Series II mit angeschlossenem Massendetektor HP MS 5957A. Zur Auftrennung der Reaktionsgemische diente eine Kapillarsäule der Firma Agilent-Technologies (crosslinked Methyl-Silicon-Gum 12m/0.2mm/0.33 μ m). Die Ionisation erfolgte durch Elektronenstoß (EI) bei 70 eV. Als Auswertesoftware diente das Programmpaket ChemStation der Firma Hewlett-Packard.

5.2 Charakterisierung der Verbindungen

5.2.1 NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden in getrockneten, deuterierten Lösungsmitteln aufgenommen. Es standen folgende NMR-Spektrometer zur Verfügung:

^1H -NMR:	Jeol-Delta 270 GX	270 MHz
	Jeol-Delta 400 GX	400 MHz
	Jeol-Lamda 400	400 MHz
^{13}C -NMR:	Jeol-Delta 270 GX	67.8 MHz
	Jeol-Delta 400 GX	100 MHz
^{19}F -NMR:	Jeol-Lamda 400	376 MHz
^{29}Si -NMR:	Jeol-Delta 270 GX	53.7 MHz
	Jeol-Delta 400 GX	79.4 MHz

Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt gemäß der δ -Konvention in ppm. Signale mit positivem Vorzeichen sind relativ zum Standard zu höheren Frequenzen verschoben. Kopplungskonstanten sind ohne Berücksichtigung des Vorzeichens in Hz angegeben. In ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren diente das Restsignal des deuterierten Lösungsmittels als interne Referenz. Im Falle von ^{19}F -NMR und ^{29}Si -NMR-Spektren erfolgte die Referenzierung anhand der externen Standards Trifluoressigsäure bzw. Tetramethylsilan.

5.2.2 IR-Spektroskopie

IR-Spektren flüssiger Verbindungen wurden als Film zwischen KBr-Fenstern, Feststoffe als KBr-Pressling oder als Nujol-Verreibung zwischen KBr-Fenstern aufgenommen. Der Untergrund wurde jeweils vor der Messung an probenfreien KBr-Fenstern bzw. KBr-Presslingen ermittelt und subtrahiert. Schwingungsbanden sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben. Als Spektrometer stand ein FT-IR Gerät der Firma Midac, sowie ein Gerät der Firma Perkin-Elmer 1600 FTIR zur Verfügung.

5.2.3 Massenspektrometrie

Massenspektren wurden mit CI-, FAB- oder EI-Ionisationstechnik an folgenden Geräten aufgenommen: MAT 112 S (Fa. Varian), MAT 311 A (Fa. Varian), MS 5957A (Fa. HP).

5.2.4 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden im mikrochemischen Laboratorium des Anorganisch-chemischen Instituts der Technischen Universität München durchgeführt. Die Bestimmung von Kohlenstoff-, Wasserstoff- sowie Stickstoffwerten erfolgte nach der Verbrennungsmethode. Halogenidgehalte wurden per Titration, Siliciumgehalte per AAS ermittelt. Aufgrund von Siliciumcarbid- sowie Siliciumdioxidbildung während des Verbrennungsvorganges fallen die Kohlenstoff- und Siliciumgehalte durchweg zu gering aus.

5.2.5 Schmelz- und Siedepunkte

Schmelzpunkte von Produkten, die bei Raumtemperatur als Flüssigkeiten vorliegen, wurden in einem Kältebad bestimmt. Siedepunkte wurden bei der Destillation der Verbindungen ermittelt, der korrespondierende Druck wurde mit einem Manometer der Firma Vacuubrand Modell VAP 5 gemessen. Sonstige Schmelzpunkte wurden in Kapillaren in einer Umlaufapparatur nach Totolli der Firma Büchi, Modell 510, bestimmt und sind nicht korrigiert.

5.2.6 Gaschromatographie

Gaschromatographische Untersuchungen erfolgten an einem Gaschromatograph HP 5890 II mit massenselektivem Detektor HP MS 5957A (siehe auch unter 5.1.3).

5.2.7 Röntgenstrukturanalyse

Zur Erstellung der Datensätze stand ein Dip 2020 HU Diffraktometer, gesteuert durch eine Silicon Graphics Workstation zur Verfügung (Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung, $\lambda=0.71073$ Å, Graphit-Monochromator). Für die Röntgenbeugungsuntersuchungen geeignete Kristalle wurden nach Überprüfung unter dem Polarisationsmikroskop in einem Tropfen Perfluorpolyether aufgenommen und am Goniometerkopf des Diffraktometers befestigt. Die Strukturösungen erfolgten mit direkten Methoden (SHELXTL)[159]. Wasserstoffatome wurden isotrop, Nichtwasserstoffatome mit anisotropen thermischen Verschiebungsparametern verfeinert (SHELXL-97)[160].

5.2.8 Cyclovoltammetrie

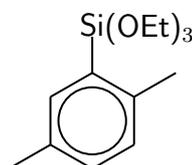
Cyclovoltammetrische Messungen wurden im Arbeitskreis von Prof. J.Y. Becker, Department of Chemistry, Ben-Gurion University of the Negev, Israel durchgeführt. Die Messungen erfolgten unter glove-box-Bedingungen in Acetonitril/0.1 M Lithiumperchlorat an etwa 1 mM-Lösungen. Die Arbeitselektrode bestand aus Glaskohlenstoff (glassy carbon), als Referenzelektrode diente das System Ag/AgCl. Die scan-Rate betrug jeweils 100 mV/s.

5.3 Durchführung der Umsetzungen

5.3.1 Darstellung der isomeren 1-Triethoxysilyl-xylene

10 g des entsprechenden Bromxyloles (54 mmol) werden in 40 mL THF gelöst. Man gibt etwa 10 % dieser Lösung zu einer Mischung aus einem Kristall Iod, Magnesiumspänen (1.7 g, 70 mmol, 1.3 Äq) und Tetraethoxysilan (0.16 mol, 34 g, 3 Äq.) in 50 mL THF. Man erhitzt die Suspension am Rückfluß und dosiert über einen Tropftrichter die verbliebene Bromxylole-Lösung in der Weise zu, daß die Reaktionsmischung nicht zu heftig siedet. Nach erfolgter Zugabe wird nochmals 2 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das THF bei Raumtemperatur im Vakuum entfernt. Man nimmt den weißen Rückstand zweimal in je 50 mL Pentan auf und filtriert von ungelösten Bestandteilen ab. Die Pentanlösung wird am Rotationsverdampfer eingengt und der verbliebene ölige Rückstand im Hochvakuum fraktioniert. Neben unverbrauchtem Tetraethoxysilan sowie reduziertem Aromaten erhält man so jeweils ein farbloses, leicht bewegliches Öl in Ausbeuten zwischen 70 und 85 %.

2,5-Dimethyl-1-triethoxysilyl-benzol



Siedepunkt: 88 °C (1 Torr)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.16$ (t, 9H, $^3\text{J}=7.1$, OCH_2CH_3), 2.17 (s, 3H, CH_3), 2.62 (s, 3H, CH_3), 3.84 (q, 6H, $^3\text{J}=7.1$, OCH_2CH_3), 7.03 (s, 1H, 6-Ar-H), 7.88 (m, 1H, Ar-H), 7.90 (m, 1H, Ar-H)

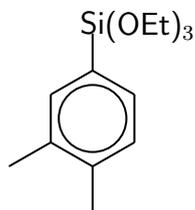
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.41$ (OCH_2CH_3), 21.02 (CH_3), 22.32 (CH_3), 58.70 (OCH_2CH_3), 130.1, 131.5, 133.3, 133.9, 138.0, 140.6 (Ar-C)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (gekoppeltes DEPT, 79.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -56.92$

MS (EI, 70 eV): $m/z = 268$ (M^+), 253 ($M^+ - CH_3$), 223 ($M^+ - OCH_2CH_3$), 209 ($M^+ - OC_2H_5 - CH_3$), 195 ($M^+ - OC_2H_5 - CH_3 - CH_3$), 195 ($M^+ - OC_2H_5 - CH_3 - CH_3$), 179 ($M^+ - OC_2H_5 - OC_2H_5$), 163 ($M^+ - C_8H_9$)

Elementaranalyse:	C	H
ber.	64.01	8.95
gef.	62.45	9.37

3,4-Dimethyl-1-triethoxysilyl-benzol



Siedepunkt: 85 °C (1 Torr)

1H -NMR (270 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.20$ (t, 9H, $^3J = 7.1$, OCH_2CH_3), 2.02 (s, 3H, CH_3), 2.05 (s, 3H, CH_3), 3.89 (q, 6H, $^3J = 7.1$, OCH_2CH_3), 7.08 (d, 1H, $^3J = 7.1$, Ar-H), 7.63 (d, 1H, $^3J = 7.1$, Ar-H), 7.67 (s, 1H, 2-Ar-H)

^{13}C -NMR (67.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.52$ (OCH_2CH_3), 19.58, 19.76 (CH_3), 58.80 (OCH_2CH_3), 125.4, 131.1, 133.0, 136.0, 136.5, 138.9 (Ar-C)

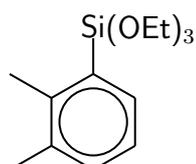
^{29}Si -NMR (gekoppeltes DEPT, 53.7 MHz, C_6D_6): $\delta = -56.81$

IR (Film): $\nu = 954.2$ ($\delta(O-Si-C)$), 731.2 ($\nu(Si-C)$)

MS (EI, 70 eV): $m/z = 268$ (M^+), 253 ($M^+ - CH_3$), 223 ($M^+ - OCH_2CH_3$), 209 ($M^+ - OC_2H_5 - CH_3$), 195 ($M^+ - OC_2H_5 - CH_3 - CH_3$), 195 ($M^+ - OC_2H_5 - CH_3 - CH_3$), 179 ($M^+ - OC_2H_5 - OC_2H_5$), 163 ($M^+ - C_8H_9$)

Elementaranalyse:	C	H
ber.	62.64	9.01
gef.	60.35	9.06

2,3-Dimethyl-1-triethoxysilyl-benzol



Siedepunkt: 80 °C (1 Torr)

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.17$ (t, 9H, $^3\text{J}=7.1$, OCH_2CH_3), 2.08 (s, 3H, CH_3), 2.50 (s, 3H, CH_3), 3.85 (q, 6H, $^3\text{J}=7.1$, OCH_2CH_3), 7.07 (d, 1H, $^3\text{J}=8.4$, Ar-H), 7.96 (d, 1H, $^3\text{J}=8.4$, Ar-H), 8.82 (dd (Ψ t), 1H, $^3\text{J}=8.4$, 5-Ar-H),

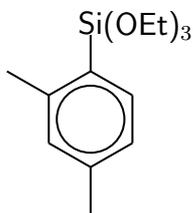
$^{13}\text{C-NMR}$ (67.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.44$ (OCH_2CH_3), 19.20, 20.18 (CH_3), 58.67 (OCH_2CH_3), 129.1, 131.1, 132.5, 134.8 (Ar-C)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (gekoppeltes DEPT, 53.7 MHz, C_6D_6): $\delta = -56.17$

IR (Film): $\nu = 956.1$ ($\delta(\text{O-Si-C})$), 729.1 ($\nu(\text{Si-C})$)

MS (EI, 70 eV): $m/z = 268$ (M^+), 253 (M^+-CH_3), 223 ($\text{M}^+-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 209 ($\text{M}^+-\text{OC}_2\text{H}_5-\text{CH}_3$), 195 ($\text{M}^+-\text{OC}_2\text{H}_5-\text{CH}_3-\text{CH}_3$), 179 ($\text{M}^+-\text{OC}_2\text{H}_5-\text{OC}_2\text{H}_5$), 163 ($\text{M}^+-\text{C}_8\text{H}_9$)

Elementaranalyse:	C	H
ber.	62.64	9.01
gef.	60.21	9.10

2,4-Dimethyl-1-triethoxysilyl-benzol

Siedepunkt: 92 °C (1 Torr)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.18$ (t, 9H, $^3\text{J}=7.3$, OCH_2CH_3), 2.14 (s, 3H, CH_3), 2.57 (s, 3H, CH_3), 3.84 (q, 6H, $^3\text{J}=7.3$, OCH_2CH_3), 6.92 (s, 1H, 3-Ar-H), 6.96 (d, 1H, $^3\text{J}=6.2$, Ar-H), 7.85 (d, 1H, $^3\text{J}=6.2$, Ar-H)

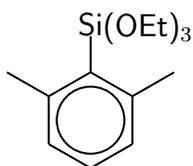
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.44$ (OCH_2CH_3), 21.35, 22.62 (CH_3), 58.62 (OCH_2CH_3), 125.8, 127.5, 131.0, 136.9, 140.3, 144.7 (Ar-C)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (gekoppeltes DEPT, 79.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -56.20$

IR (Film): $\nu = 956.4$ ($\delta(\text{O-Si-C})$), 730.0 ($\nu(\text{Si-C})$)

MS (EI, 70 eV): $m/z = 268$ (M^+), 253 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 223 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_2\text{CH}_3$), 209 ($\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5 - \text{CH}_3$), 195 ($\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5 - \text{CH}_3 - \text{CH}_3$), 179 ($\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5 - \text{OC}_2\text{H}_5$), 163 ($\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_9$)

Elementaranalyse:	C	H
ber.	62.64	9.01
gef.	60.01	9.21

2,6-Dimethyl-1-triethoxysilyl-benzol

Siedepunkt: 85 °C (1 Torr)

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 1.16 (t, 9H, $^3\text{J}=7.3$, OCH_2CH_3), 2.64 (s, 6H, 2 CH_3), 3.82 (q, 6H, $^3\text{J}=7.3$, OCH_2CH_3), 7.09 (t, 1H, $^3\text{J}=7.4$, 4-Ar-H), 7.81 (d, 2H, $^3\text{J}=7.4$, 3-Ar-H + 5-Ar-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.8 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 18.36 (OCH_2CH_3), 24.22 (2 CH_3), 58.36 (OCH_2CH_3), 128.3, 129.5, 130.2, 145.8 (Ar-C)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (gekoppeltes DEPT, 53.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -56.07$

IR (Film): $\nu =$ 956.4 ($\delta(\text{O-Si-C})$), 730.0 ($\nu(\text{Si-C})$)

MS (EI, 70 eV): $m/z =$ 268 (M^+), 253 (M^+-CH_3), 223 ($\text{M}^+-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 209 ($\text{M}^+-\text{OC}_2\text{H}_5-\text{CH}_3$), 195 ($\text{M}^+-\text{OC}_2\text{H}_5-\text{CH}_3-\text{CH}_3$), 179 ($\text{M}^+-\text{OC}_2\text{H}_5-\text{OC}_2\text{H}_5$), 163 ($\text{M}^+-\text{C}_8\text{H}_9$)

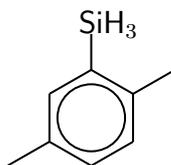
Elementaranalyse:	C	H
ber.	62.64	9.01
gef.	59.90	9.34

5.3.2 Darstellung der isomeren 1-Silyl-xylole

10.0 g des entsprechenden Triethoxysilyl-xylols (37 mmol) werden in 30 mL Diethylether gelöst. Über einen Tropftrichter gibt man diese Lösung bei 0 °C langsam zu einer gut gerührten Suspension aus 2.1 g Lithiumaluminiumhydrid (57 mmol, 1.5 Äq.) in 50 mL Diethylether, welche durch einen Rückflusskühler mit Druckausgleich zusätzlich gekühlt wird. Nach erfolgter Zugabe wird das Eisbad entfernt und etwa 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Man entfernt unter Eiskühlung das Lösungsmittel weitgehend, nimmt den Rückstand in 100 mL Pentan auf und filtriert von ungelösten Lithium- und Aluminiumsalzen ab. Die Pentanphase wird im Vakuum eingengt und der

üblicherweise leicht milchige Rückstand über eine kurze Brücke umkondensiert, wobei die Vorlage mit Trockeneis zu kühlen ist. Auf diese Weise erhält man die Silylxyle als wasserklare Flüssigkeiten in quantitativer Ausbeute.

2,5-Dimethyl-1-silyl-benzol



Siedepunkt: 32 °C (1 Torr)

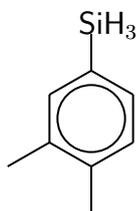
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.55$ (s, 3H, CH_3), 2.17 (s, 3H, CH_3), 4.23 (d, 3H, $^1\text{J}=199.6$, SiH_3), 6.94 (d, 1H, 3-Ar-H, $^3\text{J}=6.8$), 7.07 (d, 1H, 4-Ar-H, $^3\text{J}=6.8$), 7.20 (s, 1H, 6-Ar-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 20.34$, 21.81 (2 CH_3), 130.8, 138.0, 141.1 (Ar-C)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (gekoppeltes DEPT, 53.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -63.32$ (qd, $^1\text{J}=196.9$, $^3\text{J}=7.8$)

MS (EI, 70 eV): $m/z = 150$ (M^+), 135 (M^+-CH_3), 120 (M^+-SiH_3), 105 ($\text{M}^+-\text{SiH}_3-\text{CH}_3$)

Elementaranalyse:	C	H	Si
ber.	70.51	8.88	20.61
gef.	70.00	8.98	21.02

3,4-Dimethyl-1-silyl-benzol

Siedepunkt: 34 °C (1 Torr)

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.43$ (s, 3H, CH_3), 2.02 (s, 3H, CH_3), 4.27 (d, 3H, $^1\text{J}=198.3$, SiH_3), 6.93 (d, 1H, $^3\text{J}=7.7$, Ar-H), 7.21 (d, 1H, $^3\text{J}=7.7$, Ar-H), 7.99 (s, 1H, 2-Ar-H)

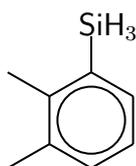
$^{13}\text{C-NMR}$ (67.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 14.40$ (CH_3), 32.14 (CH_3), 124.8, 129.8, 133.9, 137.4, 142.7 (Ar-C)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (gekoppeltes DEPT, 53.7 MHz, C_6D_6): $\delta = -60.16$ (qdd (q ψ t), $^1\text{J}=198.3$, $^3\text{J}=6.7$)

IR (Film): $\nu = 2146.2$ ($\nu(\text{Si-H})$), 726.3 ($\nu(\text{Si-C})$)

MS (EI, 70 eV): $m/z = 136$ (M^+), 121 (M^+-CH_3), 106 ($\text{M}^+-\text{CH}_3-\text{CH}_3$), 91 ($\text{M}^+-\text{SiH}_3-\text{CH}_3$)

Elementaranalyse:	C	H	Si
ber.	70.51	8.88	20.61
gef.	71.50	9.78	19.72

2,3-Dimethyl-1-silyl-benzol

Siedepunkt: 30 °C (1 Torr)

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.43$ (s, 3H, CH_3), 2.13 (s, 3H, CH_3), 4.28 (d, 3H, $^1\text{J} = 198.6$, SiH_3), 6.98 (d, 1H, $^3\text{J} = 7.0$, Ar-H), 7.21 (d, 1H, $^3\text{J} = 5.5$, Ar-H), 8.58 (m, 1H, Ar-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 23.18$ (CH_3), 27.38 (CH_3), 128.2, 132.6, 135.4, 136.2, 138.5 (Ar-C)

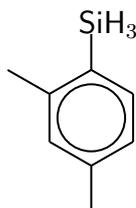
$^{29}\text{Si-NMR}$ (gekoppeltes DEPT, 53.7 MHz, C_6D_6): $\delta = -62.28$ (qd, $^1\text{J} = 198.6$, $^3\text{J} = 6.7$)

IR (Film): $\nu = 2146.9$ ($\nu(\text{Si-H})$), 726.1 ($\nu(\text{Si-C})$)

MS (EI, 70 eV): $m/z = 136$ (M^+), 121 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 106 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{CH}_3$), 91 ($\text{M}^+ - \text{SiH}_3 - \text{CH}_3$)

Elementaranalyse:	C	H	Si
ber.	70.51	8.88	20.61
gef.	70.50	9.23	20.27

2,4-Dimethyl-1-silyl-benzol



Siedepunkt: 38 °C (1 Torr)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.09$ (s, 3H, CH_3), 2.23 (s, 3H, CH_3), 4.27 (d, 3H, $^1\text{J} = 197.8$, SiH_3), 6.78 (s, 1H, 3-Ar-H), 6.81 (d, 1H, $^3\text{J} = 7.5$, Ar-H), 7.39 (d, 1H, $^3\text{J} = 7.5$, Ar-H)

^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 14.30$ (CH_3), 23.06 (CH_3), 126.5 , 130.6 , 137.5 , 140.6 , 144.4 (Ar-C)

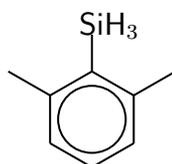
^{29}Si -NMR (gekoppeltes DEPT, 79.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -63.93$ (qd, $^1\text{J}=197.8$, $^3\text{J}=6.8$)

IR (Film): $\nu = 2149.8$ ($\nu(\text{Si-H})$), 727.4 ($\nu(\text{Si-C})$)

MS (EI, 70 eV): $m/z = 136$ (M^+), 121 (M^+-CH_3), 106 ($\text{M}^+-\text{CH}_3-\text{CH}_3$), 91 ($\text{M}^+-\text{SiH}_3-\text{CH}_3$)

Elementaranalyse:	C	H	Si
ber.	70.51	8.88	20.61
gef.	69.30	9.10	21.60

2,6-Dimethyl-1-silyl-benzol



Siedepunkt: $37\text{ }^\circ\text{C}$ (1 Torr)

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.27$ (s, 6H, 2 CH_3), 4.20 (d, 3H, $^1\text{J}=199.4$, SiH_3), 6.85 (d, 2H, $^3\text{J}=7.7$, 3-Ar-H + 5-Ar-H), 7.04 (t, 1H, $^3\text{J}=7.7$, 4-Ar-H)

^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 21.32$ (2 CH_3), 124.3 , 127.5 , 130.1 , 145.0 (Ar-C)

^{29}Si -NMR (gekoppeltes DEPT, 79.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -77.47$ (q, $^1\text{J}=199.4$)

IR (Film): $\nu = 2146.4$ ($\nu(\text{Si-H})$), 724.3 ($\nu(\text{Si-C})$)

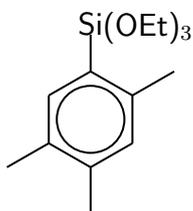
MS (EI, 70 eV): $m/z=$ 136 (M^+), 121 (M^+-CH_3), 106 ($M^+-CH_3-CH_3$), 91 ($M^+-SiH_3-CH_3$)

Elementaranalyse:	C	H	Si
ber.	70.51	8.88	20.61
gef.	69.44	9.00	21.56

5.3.3 Darstellung der isomeren Triethoxysilylmesitylene

40 g des entsprechenden Brom-mesitylens (0.20 mol) werden in Substanz langsam zu einer kochenden Mischung aus Tetraethoxysilan (0.13 kg, 0.60 mol, 3 Äq.) und Magnesiumspänen (5.8 g, 0.24 mol) in 500 mL THF getropft. Nach Zugabe etwa eines Zehntels des Bromaromaten setzt die Grignard-Reaktion ein. Man reguliert die Tropfgeschwindigkeit so, daß die Reaktionsmischung am Rückfluß kocht und erhitzt nach erfolgter Zugabe zur Vervollständigung der Reaktion noch weitere 3 h. Am Rotationsverdampfer wird THF weitestgehend entfernt. Der erhaltene weiße Niederschlag wird zweimal mit je 200 mL Hexan extrahiert. Die gesammelten Phasen werden vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand im Vakuum über eine kurze Brücke fraktioniert. Auf diese Weise erhält man die silylierten Mesitylene als farblose Flüssigkeiten.

1-Triethoxysilyl-2,4,5-trimethyl-benzol



Siedepunkt: 98 °C (1 Torr)

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 1.19 (t, 9H, $^3\text{J}=7.1$, OCH_2CH_3), 2.05 (s, 3H, CH_3), 2.09 (s, 3H, CH_3), 2.52 (s, 3H, CH_3), 3.85 (q, 6H, $^3\text{J}=7.1$, OCH_2CH_3), 6.88 (s, 1H, Ar-H), 7.67 (s, 1H, Ar-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.8 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 13.83 (CH_3), 13.94 (OCH_2CH_3), 14.60, 15.08, 17.58 (CH_3), 54.05 (OCH_2CH_3), 127.5, 131.5, 132.5, 138.1, 138.8, 142.1 (Ar-C)

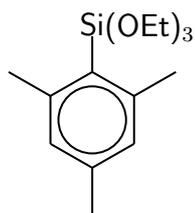
$^{29}\text{Si-NMR}$ (gekoppeltes DEPT, 53.7 MHz, C_6D_6): $\delta =$ -56.06

IR (Film): $\nu =$ 958.3 ($\delta(\text{O-Si-C})$), 723.9 ($\nu(\text{Si-C})$)

MS (EI, 70 eV): $m/z =$ 282 (M^+), 237 ($\text{M}^+-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 223 ($\text{M}^+-\text{OC}_2\text{H}_5-\text{CH}_3$), 208 ($\text{M}^+-\text{OC}_2\text{H}_5-\text{CH}_3-\text{CH}_3$), 193 ($\text{M}^+-\text{OC}_2\text{H}_5-\text{OC}_2\text{H}_5$), 188 ($\text{M}^+-\text{OC}_2\text{H}_5-\text{OC}_2\text{H}_5-\text{CH}_3-\text{CH}_3-\text{CH}_3$), 163 ($\text{M}^+-\text{C}_9\text{H}_{11}$)

Elementaranalyse:	C	H
ber.	64.01	8.95
gef.	62.99	9.27

1-Triethoxysilyl-2,4,6-trimethyl-benzol



Siedepunkt: 103 °C (1 Torr)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 1.17 (t, 9H, $^3\text{J}=7.0$, OCH_2CH_3), 2.12 (s, 3H, CH_3), 2.66 (s, 6H, CH_3), 3.80 (q, 6H, $^3\text{J}=7.0$, OCH_2CH_3), 6.79 (s, 2H, Ar-H)

^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.40$ (OCH_2CH_3), 21.10, 24.12 (CH_3), 58.33 (OCH_2CH_3), 126.0, 129.3, 139.7, 145.9 (Ar-C)

^{29}Si -NMR (gekoppeltes DEPT, 79.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -55.05$

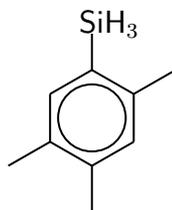
IR (Film): $\nu = 958.8$ ($\delta(\text{O-Si-C})$), 712.9 ($\nu(\text{Si-C})$)

MS (EI, 70 eV): $m/z = 282$ (M^+), 237 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_2\text{CH}_3$), 223 ($\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5 - \text{CH}_3$), 209 ($\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5 - \text{CH}_3 - \text{CH}_3$), 193 ($\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5 - \text{OC}_2\text{H}_5$), 163 ($\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_{11}$)

Elementaranalyse:	C	H
ber.	63.79	9.28
gef.	59.25	9.10

5.3.4 Darstellung der isomeren 1-Silyl-mesitylene

Unter Eiskühlung tropft man 10.0 g des entsprechenden 1-Triethoxysilyl-mesitylens (35.4 mmol) in 50 mL Diethylether zu einer gut gerührten Suspension aus 2.70 g Lithiumaluminiumhydrid (71 mmol, 2 Äq.) in 150 mL Diethylether, die durch einen aufgesetzten Rückflusskühler zusätzlich gekühlt wird. Nach erfolgter Zugabe wird 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend entfernt man den Diethylether im Vakuum und nimmt den Rückstand in 200 mL Hexan auf. Man filtriert von unlöslichen Salzen ab und engt die erhaltene klare Hexanlösung auf wenige mL ein. Der verbliebene Rückstand wird per Umkondensation im Hochvakuum gereinigt. Man erhält so jeweils etwa 4.5 g des entsprechenden Silyl-mesitylens als wasserklare Flüssigkeit (85 %).

1-Silyl-2,4,5-trimethyl-benzol

Siedepunkt: 44 °C

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.41$ (s, 3H, CH_3), 2.00 (s, 3H, CH_3), 2.25 (s, 3H, CH_3), 4.30 (d, 3H, $^1\text{J}=196.0$, SiH_3), 6.78 (s, 1H, Ar-H), 7.28 (s, 1H, Ar-H)

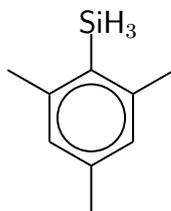
$^{13}\text{C-NMR}$ (67.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 14.28$, 23.05, 32.00 (3 CH_3), 124.6, 131.1, 133.4, 138.8, 139.2, 142.0 (Ar-C)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (gekoppeltes DEPT, 53.7 MHz, C_6D_6): $\delta = -64.30$ (qd, $^1\text{J}=196.0$, $^3\text{J}=7.5$)

IR (Film): $\nu = 2149.3$ ($\nu(\text{Si-H})$), 726.3 ($\nu(\text{Si-C})$)

MS (EI, 70 eV): $m/z = 150$ (M^+), 135 (M^+-CH_3), 119 (M^+-SiH_3), 105 ($\text{M}^+-\text{SiH}_3-\text{CH}_3$), 91 ($\text{M}^+-\text{SiH}_3-\text{CH}_3-\text{CH}_3$)

Elementaranalyse:	C	H	Si
ber.	71.92	9.39	18.69
gef.	71.38	9.33	19.39

1-Silyl-2,4,6-trimethyl-benzol

Siedepunkt: 50 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.08$ (s, 3H, 4- CH_3), 2.29 (s, 6H, 2- CH_3 + 6- CH_3), 4.25 (d, 3H, $^1\text{J}=198.1$, SiH_3), 6.88 (s, 2H, 2 Ar-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 21.2$ (4- CH_3), 23.6 (2- CH_3 + 6- CH_3), 127.3, 128.5, 139.8, 145.0 (Ar-C)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (gekoppeltes DEPT, 79.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -77.63$ (qd, $^1\text{J}=198.1$)

IR (Film): $\nu = 2164.4$ ($\nu(\text{Si-H})$), 734.1 ($\nu(\text{Si-C})$)

MS (EI, 70 eV): $m/z = 150$ (M^+), 135 (M^+-CH_3), 119 ($\text{M}^+-\text{SiH}_3-\text{CH}_3$), 105 ($\text{M}^+-\text{SiH}_3-\text{CH}_3$), 91 ($\text{M}^+-\text{SiH}_3-\text{CH}_3-\text{CH}_3$)

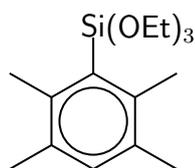
Elementaranalyse:	C	H	Si
ber.	70.51	8.88	20.61
gef.	69.44	9.00	21.56

5.3.5 Darstellung hochmethylierter Triethoxysilylbenzole

110 mmol Polymethylbrombenzol werden in 50 mL THF gelöst und über einen Tropftrichter zu einer am Rückfluß erhitzten Suspension aus 3.40 g Magnesiumspänen (143 mmol), 70.0 g Tetraethoxysilan (330 mmol, 3 Äq.) und einer Spatelspitze Iod in 100 mL THF getropft. Die Zugabegeschwin-

digkeit wird so reguliert, daß die Reaktionsmischung im warmen Ölbad auch ohne Wärmezufuhr am Sieden gehalten wird. Nach erfolgter Zugabe wird noch vier Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend bringt man die Mischung auf Raumtemperatur und entfernt THF *in vacuo*. Der verbliebene breiige Rückstand wird zweimal in je 100 mL Hexan suspendiert und über eine Glasfritte von ungelösten Magnesiumsalzen befreit. Man entfernt das Hexan unter reduziertem Druck und destilliert unverbrauchtes Tetraethoxysilan ab. Fraktionierung des Rückstandes über eine kurze Brücke im Vakuum ergibt jeweils wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeiten, die im Tiefkühlfach milchig erstarren.

2,3,5,6-Tetramethyl-1-triethoxysilyl-benzol (Triethoxysilylduran)



Siedepunkt: 125 °C

Schmelzpunkt: -30 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 1.20 (t, 9H, $^3\text{J}=7.0$, OCH_2CH_3), 2.12 (s, 6H, 2 CH_3), 2.60 (s, 6H, 2 CH_3), 3.85 (q, 6H, $^3\text{J}=7.0$, OCH_2CH_3), 6.84 (s, 1H, Ar-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 18.86 (2 CH_3), 19.13 (OCH_2CH_3), 20.59 (2 CH_3), 58.38 (OCH_2CH_3), 131.7, 133.5, 134.3, 141.8 (Ar-C)

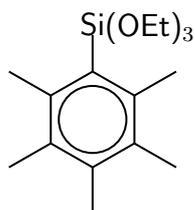
$^{29}\text{Si-NMR}$ (53.7 MHz, C_6D_6): $\delta =$ -54.82

IR (Film): $\nu =$ 956.0 ($\delta(\text{O-Si-C})$)

MS (EI, 70 eV): $m/z =$ 296 (M^+), 281 (M^+-CH_3), 251 ($\text{M}^+-\text{OC}_2\text{H}_5$), 234 ($\text{M}^+-\text{OC}_2\text{H}_5-\text{CH}_3$), 206 ($\text{M}^+-\text{OC}_2\text{H}_5-\text{OC}_2\text{H}_5$), 177 ($\text{M}^+-\text{OC}_2\text{H}_5-\text{OC}_2\text{H}_5-\text{CH}_3-\text{CH}_3$), 163 ($\text{M}^+-\text{C}_{10}\text{H}_{13}$)

Elementaranalyse:	C	H
ber.	64.82	9.52
gef.	64.55	9.35

2,3,4,5,6-Pentamethyl-1-triethoxysilyl-benzol



Siedepunkt : 131 °C (1 Torr)

Schmelzpunkt: -15 °C

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 1.19 (t, 9H, $^3\text{J}=7.0$, OCH_2CH_3), 2.02 (s, 6H, 2 CH_3), 2.13 (s, 6H, 2 CH_3), 2.60 (s, 3H, CH_3), 3.84 (q, 6H, $^3\text{J}=7.0$, OC_2H_5)

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.8 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 16.51 (2 CH_3), 18.31 (OCH_2CH_3), 20.62 (2 CH_3), 21.43 (CH_3), 59.26 (OCH_2CH_3), 129.5, 132.5, 138.4, 141.1 (Ar-C)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (53.7 MHz, C_6D_6): $\delta = -55.13$

IR (Film): $\nu = 956.7$ ($\delta(\text{O-Si-C})$)

MS (EI, 70 eV): $m/z =$ 310 (M^+), 295 (M^+-CH_3), 250 ($\text{M}^+-\text{OC}_2\text{H}_5$), 220 ($\text{M}^+-\text{OC}_2\text{H}_5-\text{CH}_3-\text{CH}_3$), 191 ($\text{M}^+-\text{OC}_2\text{H}_5-\text{OC}_2\text{H}_5-\text{CH}_3$)

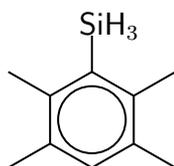
Elementaranalyse:	C	H
ber.	65.76	9.74

gef. 65.30 9.84

5.3.6 Darstellung hochmethylierter Silyl-benzole

50 mmol der entsprechenden triethoxysilylierten Verbindung werden in Substanz bei Raumtemperatur unter Rückflusskühlung zu einer Suspension aus Lithiumaluminiumhydrid (100 mmol, 2 Äq.) in 100 mL Diethylether getropft. Anschließend wird noch 20 h gerührt. Man entfernt den Ether im Vakuum und extrahiert zweimal mit je 100 mL Hexan. Die vereinigten Hexanphasen werden am Rotationsverdampfer auf etwa 20 mL eingengt, bis eine deutliche weiße Trübung zu erkennen ist. Man nimmt den Rückstand in soviel Pentan auf, daß das Volumen der Lösung wiederum etwa 200 mL beträgt und filtriert von ungelösten Lithium- und Aluminiumsalzen ab. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis keine Trübung mehr auftritt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel und erhält so das entsprechende Polymethylsilylbenzol in Form farbloser, schimmernder Plättchen.

2,3,5,6-Tetramethyl-1-silyl-benzol (Silylduran)



Schmelzpunkt: 142°C

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.03$ (s, 6H, 2 CH_3), 2.23 (s, 6H, 2 CH_3), 4.39 (d, 3H, $^1\text{J}=196.3$, SiH_3), 6.87 (s, 1H, Ar-H)

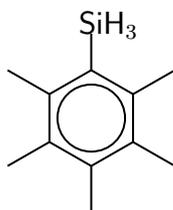
$^{13}\text{C-NMR}$ (67.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 19.9$ (2 CH_3), 20.4 (2 CH_3), 127.8, 133.6, 134.1, 140.8 (Ar-C)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (gekoppeltes DEPT, 53.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -76.55$ (q, $^1\text{J}=196.3$)

MS (EI, 70 eV): $m/z = 165$ (M^+), 149 (M^+-CH_3), 133 (M^+-SiH_3), 119 ($M^+-SiH_3-CH_3$), 105 ($M^+-SiH_3-CH_3-CH_3$), 91 ($M^+-SiH_3-CH_3-CH_3-CH_3$)

Elementaranalyse:	C	H	Si
ber.	73.09	9.81	17.09
gef.	72.84	9.81	17.35

2,3,4,5,6-Pentamethyl-1-silyl-benzol (Permethyilsilylbenzol)



Schmelzpunkt: 156°C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.98$ (s, 6H, 2 CH_3), 2.02 (s, 3H, 4- CH_3), 2.31 (s, 6H, 2 CH_3), 4.46 (d, 3H, $^1J=198.5$, SiH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 16.5$ (2 CH_3), 16.9 (CH_3), 21.5 (2 CH_3), 129.5 , 132.4 , 137.1 , 140.2 (Ar-C)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (gekoppeltes DEPT, 79.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -75.98$ (q, $^1J=198.5$)

MS (EI, 70 eV): $m/z = 180$ (M^+), 166 (M^+-CH_3), 147 (M^+-SiH_3), 133 ($M^+-SiH_3-CH_3$), 119 ($M^+-SiH_3-CH_3-CH_3$), 105 ($M^+-SiH_3-CH_3-CH_3-CH_3$)

Elementaranalyse:	C	H	Si
ber.	74.08	10.17	15.75
gef.	73.73	10.21	16.06

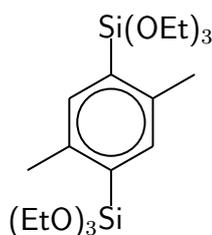
Silylierungen mit Triethoxysilan

5.3.7 Darstellung von *bis*(hydrido/ethoxy)silyl-substituierten Xylole und Mesitylenen

45 mmol des entsprechenden dibromierten Xylols oder Mesitylens werden über einen Tropftrichter zu einer zum Rückfluss erhitzten Mischung aus Triethoxysilan (30.0 g, 180 mmol, 4 Äq.) und Magnesiumspänen (2.7 g, 117 mmol, 2.6 Äq.) in 100 mL THF gegeben. Sobald die Reaktion einsetzt, wird die Heizquelle entfernt. Nach beendeter Zugabe wird noch 5 h am Rückfluss erhitzt. Während der Reaktion entstehende flüchtige Silane werden über ein aufgesetztes Ventil abgelassen und durch Einleiten in eine wässrige KOH-Lösung kontrolliert verkieselt. Man entfernt alle bis 50 °C im Hochvakuum flüchtigen Bestandteile (insbesondere TEOS). Der Rückstand wird zweimal in je 200 mL Hexan aufgenommen und per Filtration von unlöslichen Bestandteilen befreit. Danach wird das Hexan unter reduziertem Druck entfernt. Der verbliebene Rückstand kann sofort weiter umgesetzt werden.

Durch Fraktionierung im Vakuum kann das jeweilige *bis*-triethoxysilylierte Produkt (Nachlauf der letzten Fraktion) rein isoliert werden.

1,4-*Bis*(triethoxysilyl)-2,5-dimethyl-benzol



Schmelzpunkt: 11 °C

Siedepunkt: 196 °C

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 1.15 (t, 18H, ³J = 7.0, OCH₂CH₃), 2.64 (s, 6H, CH₃), 3.82 (q, 12H, ³J = 7.0, OCH₂CH₃), 7.93 (s, 2H, Ar-H)

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 18.40 (OCH₂CH₃), 22.29 (CH₃), 58.69

(OCH₂CH₃), 133.3, 138.0, 140.6 (Ar-C)

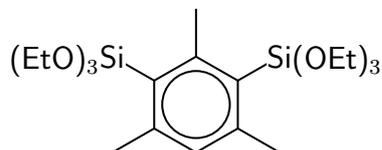
²⁹Si-NMR (79.4 MHz, gekoppeltes DEPT, C₆D₆): δ = -56.88

MS (EI, 70 eV): m/z = 430 (M⁺), 415 (M⁺-CH₃), 401 (M⁺-CH₃-CH₃), 385 (M⁺-OC₂H₅), 371 (M⁺-OC₂H₅-CH₃), 357 (M⁺-OC₂H₅-CH₃-CH₃), 313 (M⁺-OC₂H₅-OC₂H₅), 297 (M⁺-OC₂H₅-OC₂H₅-CH₃), 282 (M⁺-OC₂H₅-OC₂H₅-CH₃-CH₃), 253 (M⁺-OC₂H₅-OC₂H₅-OC₂H₅-OC₂H₅)

Elementaranalyse:	C	H
ber.	55.78	8.89
gef.	55.20	8.91

Kristallographische Daten:

Formel	C ₂₀ H ₃₈ O ₆ Si ₂
Molekulargewicht	430.68
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
a (Å)	9.5928(9)
b (Å)	11.2948(9)
c (Å)	12.3466(13)
α(deg)	92.709(3)
β	102.533(3)
γ	107.942(9)
Z	2
R ₁	0.1295
wR ₂	0.2971

1,3-Bis(triethoxysilyl)-2,4,6-trimethyl-benzol

Siedepunkt: 181 °C

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.18$ (t, 18H, $^3\text{J}=6.9$, OCH_2CH_3), 2.70 (s, 6H, 4- CH_3 + 6- CH_3), 3.20 (s, 3H, 2- CH_3), 3.84 (q, 12H, $^3\text{J}=6.9$, OCH_2CH_3), 6.92 (s, 1H, Ar-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 28.38$ (OCH_2CH_3), 24.62 (CH_3), 25.21 (CH_3), 58.40 (OCH_2CH_3), 129.3, 131.4, 148.0, 154.1 (Ar-C)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (53.7 MHz, gekoppeltes DEPT, C_6D_6): $\delta = -54.97$

MS (EI, 70 eV): $m/z = 310$ (M^+), 295 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 265 ($\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5$), 249 ($\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5 - \text{CH}_3$), 220 ($\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5 - \text{OC}_2\text{H}_5$), 191 ($\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5 - \text{OC}_2\text{H}_5 - \text{CH}_3 - \text{CH}_3$), 163 ($\text{M}^+ - \text{C}_{11}\text{H}_{15}$)

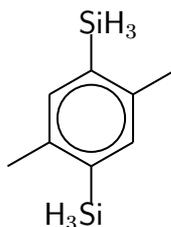
Elementaranalyse:	C	H
ber.	56.72	9.07
gef.	55.89	9.44

5.3.8 Darstellung von Disilylxylole und -mesitylenen

Das Gemisch aus *bis*-alkoxy/hydridosilyl-substituierten Xylole oder Mesitylenen wird unter Eiskühlung langsam zu einer Suspension eines Überschuss an Lithiumaluminiumhydrid (60 mmol, 2.28 g) in 100 mL Diethylether gegeben. Nach erfolgter Zugabe wird die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in 100 mL Pentan auf, filtriert und engt die Lösung bei Raumtemperatur

auf etwa 20 mL ein. Wird ein Niederschlag beobachtet, wiederholt man diese Prozedur, bis am Ende eine klare Lösung erhalten wird. Schließlich wird das Lösungsmittel vollständig entfernt. Es verbleiben klare Flüssigkeiten, die sich innerhalb eines Tages verfestigen.

1,4-Disilyl-2,5-dimethyl-benzol



Schmelzpunkt: 20 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.15$ (s, 6H, 2 CH_3), 4.22 (d, 6H, $^1\text{J}=199.6$, SiH_3), 7.22 (s, 2H, Ar-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 21.81$ (2 CH_3), 130.8, 138.0, 141.1 (Ar-C)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (gekoppeltes DEPT, 53.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -63.51$ (qd, $^1\text{J}=199.6$, $^3\text{J}=8.0$)

IR (Film): $\nu = 2152.9$ ($\nu(\text{Si-H})$)

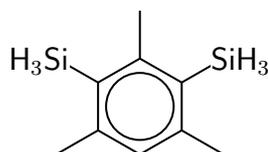
MS (EI, 70 eV): $m/z = 166$ (M^+), 150 (M^+-CH_3), 135 (M^+-SiH_3), 120 ($\text{M}^+-\text{SiH}_3-\text{CH}_3$), 119 ($\text{M}^+-\text{SiH}_3-\text{CH}_3-\text{CH}_3$), 105 ($\text{M}^+-\text{SiH}_3-\text{SiH}_3$)

Elementaranalyse:	C	H	Si
ber.	57.76	8.48	33.76
gef.	57.67	6.90	35.43

Kristallographische Daten:

Formel	C ₈ H ₁₄ Si ₂
Molekulargewicht	166
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P 1
a (Å)	4.9060(4)
b (Å)	6.9990(5)
c (Å)	7.8198(6)
α(deg)	90.289(4)
β(deg)	107.446(5)
γ(deg)	99.339(5)
Z	1
R ₁	0.0366
wR ₂	0.0374

1,3-Disilyl-2,4,6-trimethyl-benzol



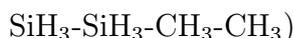
Schmelzpunkt: 25 °C

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 2.24 (s, 6H, 4-CH₃ + 6-CH₃), 2.30 (s, 3H, 2-CH₃), 4.25 (d, 6H, ¹J=197.8, 2 SiH₃), 7.15 (s, 1H, 5-Ar-H)

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 23.59 (2-CH₃), 24.00 (4-CH₃ + 6-CH₃), 124.5, 129.6, 145.0, 147.0 (Ar-C)

²⁹Si-NMR (79.4 MHz, gekoppeltes DEPT, C₆D₆): δ = -76.95 (q, ¹J=197.8)

MS (EI, 70 eV): m/z = 180 (M⁺), 165 (M⁺-CH₃), 149 (M⁺-SiH₃), 134 (M⁺-SiH₃-CH₃), 117 (M⁺-SiH₃-SiH₃), 107 (M⁺-SiH₃-CH₃-CH₃), 91 (M⁺-



Elementaranalyse:	C	H	Si
ber.	59.92	8.94	31.14
gef.	59.46	9.00	31.54

5.3.9 Darstellung trisilylierter Aromaten

Tris(arylsilyl)-benzole

10 mmol des entsprechenden trihalogenierten Benzols werden in 20 mL THF gelöst und langsam zu einer Mischung von Phenylsilan oder *p*-Tolylsilan (40 mmol, 3.3 Äq.) und Magnesium-Spänen (0.92 g, 40 mmol, 3.3 Äq.) in 100 mL THF getropft, welche am Rückfluss erhitzt wird. Wird die Reaktion zu heftig, so wird die Heizquelle kurzzeitig entfernt. Man erhitzt abhängig von Substitutionsmuster sowie von der Natur des Halogenarens zwischen 10 h und 24 h.

Danach werden alle im Hochvakuum flüchtigen Bestandteile entfernt (Phenylsilan bzw. Tolylsilan, reduzierter Aromat). Der Rückstand wird wiederum in THF (50 mL) aufgenommen und über eine Umkehrfritte von ungelösten Magnesiumsalzen befreit. Man versetzt die Lösung schrittweise mit Pentan und fällt so die polysilylierten Spezies neben wenig erneut in Lösung gegangenen Magnesiumsalzen aus. Nach Filtration wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die letzten drei Arbeitsschritte werden wiederholt und damit das trisilylierte Produkt angereichert. Abschließend wird im Hochvakuum getrocknet. Es verbleibt ein Gemisch aus einem zähen Öl und einem weißen Feststoff, das neben dem trisilylierten Produkt auch di- und monosilylierte Anteile enthält.

1,2,3-*Tris*(phenylsilyl)-benzol

GC-MS der Reaktionsmischung aus 1,2,3-Trichlorbenzol und Phenylsilan:
1,3-Dichlor-2-phenylsilyl-benzol:

$m/e=$ 251 (M^+), 215 (M^+-Cl), 174 (M^+-Ph), 152 ($M^+-Cl-Cl-SiH_2$), 144 ($M^+-PhSiH_2$)

1,2-Dichlor-3-phenylsilyl-benzol:

$m/e=$ 251 (M^+), 215 (M^+-Cl), 174 (M^+-Ph), 152 ($M^+-Cl-Cl-SiH_2$), 144 ($M^+-PhSiH_2$)

1-Chlor-2,3-*bis*(phenylsilyl)-benzol:

$m/e=$ 323 (M^+), 246 (M^+-Ph), 216 ($M^+-PhSiH_2$), 181 ($M^+-PhSiH_2-Cl$)

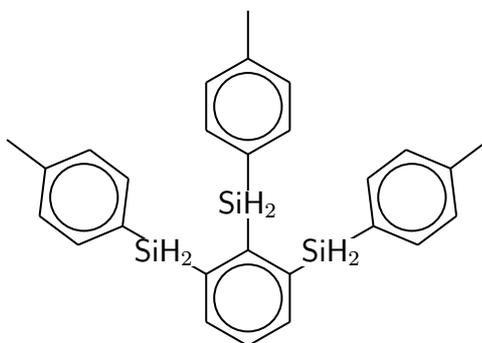
1-Chlor-2,6-*bis*(phenylsilyl)-benzol:

$m/e=$ 323 (M^+), 246 (M^+-Ph), 216 ($M^+-PhSiH_2$), 181 ($M^+-PhSiH_2-Cl$)

1,2,3-*Tris*(phenylsilyl)-benzol:

$m/e=$ 396 (M^+), 365 (M^+-SiH_2), 318 (M^+-Ph), 289 ($M^+-PhSiH_2$), 259 ($M^+-PhSiH_2-SiH_2$), 212 ($M^+-PhSiH_2-PhSiH_2$)

1,2,3-*Tris*(*p*-tolylsilyl)-benzol:



1H -NMR (270 MHz, C_6D_6): $\delta=$ 2.24 (s, 9H, CH_3), 4.47 (d, 4H, $^1J=$ 200.2, 1- & 3- SiH_2), 4.89 (d, 2H, $^1J=$ 196.8, 2- SiH_2), 7.10 (d, 6H, $^3J=$ 6.8, *p*-Tol-H), 7.55 (d, 6H, $^3J=$ 6.8, *p*-Tol-H), 8.01-8.06 (m, 3H, 4,5,6-Ar-H)

^{13}C -NMR (67.8 MHz, C_6D_6): $\delta=$ 21.3 (CH_3), 120.1, 129.6, 136.0, 139.9 (*p*-Tol-C), 130.3 (1- & 3-Ar-C), 133.3 (2 Ar-C), 140.4, 144.0, 144.2 (3 Ar-C)

^{29}Si -NMR (53.6 MHz, C_6D_6): $\delta=$ -41.4 (tt, 1 Si, $^1J=$ 196.8, $^3J=$ 6.5, 2-Si), -34.4 (tm, 2 Si, $^1J=$ 200.2, 1-Si & 3-Si)

MS (EI, 70 eV): $m/e = 438$ (M^+), 422 ($M^+ - CH_3$), 398 ($M^+ - SiH_2$), 346 ($M^+ - Tol$), 315 ($M^+ - TolSiH_2$), 254 ($M^+ - TolSiH_2 - SiH_2$), 223 ($M^+ - TolSiH_2 - Tol$)

1,3,5-*Tris*(arylsilyl)-benzol

GC-MS der Reaktionsmischung aus 1,3,5-Tribrombenzol und Phenylsilan:

1,3-Dibrom-5-phenylsilyl-benzol:

$m/e = 342$ (M^+), 264 ($M^+ - Ph$), 262 ($M^+ - Br$), 235 ($M^+ - PhSiH_2$), 183 ($M^+ - Ph - Br$), 155 ($M^+ - PhSiH_2 - Br$)

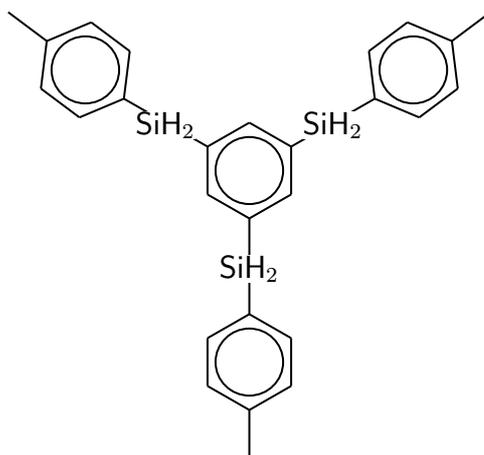
1-Brom-3,5-*bis*(phenylsilyl)-benzol:

$m/e = 369$ (M^+), 337 ($M^+ - SiH_2$), 318 ($M^+ - Br$), 261 ($M^+ - PhSiH_2$), 213 ($M^+ - Br - Ph$), 183 ($M^+ - Br - PhSiH_2$)

1,3,5-*Tris*(phenylsilyl)-benzol:

$m/e = 396$ (M^+), 365 ($M^+ - SiH_2$), 318 ($M^+ - Ph$), 289 ($M^+ - PhSiH_2$), 259 ($M^+ - PhSiH_2 - SiH_2$), 212 ($M^+ - PhSiH_2 - PhSiH_2$)

1,3,5-*Tris*(*p*-tolylsilyl)-benzol:



1H -NMR (270 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.24$ (s, 9H, CH_3), 5.12 (d, 6H, $^1J = 199.8$, SiH_2), 7.10 (d, 6H, $^3J = 6.8$, *p*-Tol-H), 7.55 (d, 6H, $^3J = 6.8$, *p*-Tol-H), 8.12 (s, 3H, 2,4,6-Ar-H)

^{13}C -NMR (67.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 21.4$ (CH_3), 120.1, 129.3, 136.1, 139.9 (*p*-Tol-C), 133.0 (1,3,5-C), 144.1 (2,4,6-C)

^{29}Si -NMR (53.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -33.9$ (tm, $^1J = 199.8$)

MS (EI, 70 eV): $m/e = 438$ (M^+), 422 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 398 ($\text{M}^+ - \text{SiH}_2$), 346 ($\text{M}^+ - \text{Tol}$), 315 ($\text{M}^+ - \text{TolSiH}_2$), 254 ($\text{M}^+ - \text{TolSiH}_2 - \text{SiH}_2$), 223 ($\text{M}^+ - \text{TolSiH}_2 - \text{Tol}$)

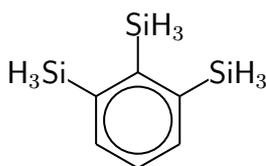
Trisilyl-benzole

5.00 g (11.4 mmol) des zuvor erhaltenen Gemisches aus arylsilylierten Benzolen wird in 20 mL Toluol aufgenommen und mittels einer Kältemischung auf -20 °C gekühlt. Unter heftigem Rühren wird dazu tropfenweise eine Lösung aus Trifluormethylsulfonsäure (5.13g, 34.2 mmol, 3.0 Äq., unter der Annahme vollständiger Trisilylierung) in 20 mL Toluol über ein Septum zudosiert, wobei die zuvor trübe Reaktionsmischung klar wird. Man rührt noch eine Stunde bei -20 °C und dosiert dieses Gemisch wiederum unter heftigem Rühren über einen Teflonschlauch zu einer auf -78 °C gekühlten Suspension von Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether.

Man läßt langsam auf Raumtemperatur kommen und rührt anschließend noch eine Stunde nach.

Man trennt per Filtration von ungelösten Bestandteilen und extrahiert mehrmals mit 1 M NaHCO_3 -Lösung. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet.

1,2,3-Trisilyl-benzol



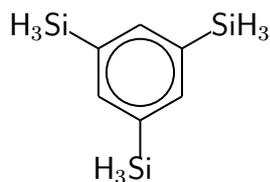
$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.14$ (d, 6H, $^1\text{J} = 200.1$, 1- & 3-SiH₃), 4.24 (d, 3H, $^1\text{J} = 199.8$, 2-SiH₃), 7.42 (m, 2H, 4- & 6-Ar-H), 7.54 (t, 1H, $^3\text{J} = 6.6$, 5-Ar-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 122.5, 127.4, 133.1, 144.6$ (Ar-C)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (53.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -66.7$ (q, 1 Si, $^1\text{J} = 199.8$, 2-SiH₃), -63.2 (q, 2Si, $^1\text{J} = 200.1$, 1-SiH₃ & 3-SiH₃)

MS (EI, 70 eV): $m/e = 168$ (M^+), 137 ($\text{M}^+ - \text{SiH}_3$), 105 ($\text{M}^+ - \text{SiH}_3 - \text{SiH}_3$)

1,3,5-Trisilyl-benzol



$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.14$ (d, 9H, $^1\text{J} = 201.8$, 3 SiH₃), 7.66 (s, 3H, 3 Ar-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 137.4$ (1,3,5-C), 144.8 (2,4,6-C)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (53.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -59.5$ (qt, $^1\text{J} = 201.8$, $^3\text{J} = 6.6$)

MS (EI, 70 eV): $m/e = 168$ (M^+), 137 ($\text{M}^+ - \text{SiH}_3$), 105 ($\text{M}^+ - \text{SiH}_3 - \text{SiH}_3$)

5.3.10 Darstellung perfluorierter Silylarene

SILYLTRIFLATE (INSBESONDERE H_3SiOTf) SIND PYROPHOR UND ZERSETZEN SICH BEI ZUTRITT VON LUFT EXPLOSIONSARTIG ! ES SOLLTEN IM-

MER NUR KLEINE MENGEN HERGESTELLT UND UNTER PEINLICHEM AUSSCHLUSS VON LUFT GEHANDHABT WERDEN. BEI DER DARSTELLUNG VON SilyLTRIFLATEN KANN SICH DRUCK AUFBAUEN. DIE REAKTIONSAPPARATUREN SIND DEMENTSPRECHEND ZU SICHERN !

Darstellung von Silyl-pentafluor-benzol

Variante 1:

Zu einer Lösung aus Brom-pentafluor-benzol (30 mmol, 7.4 g) in 50 mL THF dosiert man über ein Septum unter Eiskühlung 10 mL einer 3.0 M Lösung aus Methylmagnesiumbromid in Diethylether. Man lässt innerhalb 20 Minuten auf Raumtemperatur kommen und kanüliert hierzu unter Luftausschluss eine frisch bereitete Lösung aus Silyltriflat (Darstellung aus Phenylsilan und Trifluormethylsulfonsäure) in Dichlormethan. Man rührt noch eine Stunde bei Raumtemperatur und gibt dann 1 mL Isopropanol zu. Das Lösungsmittel wird unter leicht reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in Hexan aufgenommen und von unlöslichen Salzen per Filtration befreit. Das Lösungsmittel wird unter Eiskühlung entfernt. Der verbleibende Rückstand, eine bräunliche Flüssigkeit, ist ausreichend rein. Eine weiter Aufreinigung per Umkondensation scheidet an der Zersetzung des Produktes, das auch bei Raumtemperatur innerhalb einiger Tage zerfällt.

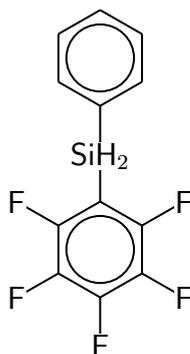
Variante 2:

Eine nach Variante 1 hergestellte etherische Lösung von Pentafluorphenylmagnesiumbromid wird unter Eiskühlung mit einer Lösung von Phenylmonochlorsilan (1 Äq.) in Hexan versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten im Vakuum wird der verbliebene Rückstand über eine kurze Brücke umkondensiert. Man erhält so Pentafluorphenyl-phenyl-silan als farblose Flüssigkeit.

Das Diarylsilan (25 mmol, 6.8 g) wird in 50 mL Hexan aufgenommen und auf 0 °C gekühlt. Über ein Septum wird zu dieser Lösung Trifluormethylsulfonsäure (4.1 g, 27 mmol, 1.1 Äq.) in 40 mL Hexan langsam zugetropft und noch eine Stunde bei 0 °C gerührt. Man setzt einen Tropfen Isopropanol zu, entfernt das Hexan bei 0 °C im Vakuum, nimmt in 50 mL

Diethylether auf und tropft die Lösung zu einer auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten, heftig gerührten Suspension aus Lithiumaluminiumhydrid (12.5 mmol, 0.48 g) in 50 mL Diethylether. Zur Vervollständigung der Reaktion wird über Nacht gerührt. Anschließend filtriert man von Ungelöstem ab, entfernt unter leicht reduziertem Druck das Lösungsmittel, nimmt wieder in 30 mL Hexan auf, filtriert und zieht das Lösungsmittel ab. Es verbleibt Pentafluorphenylsilan als farblose Flüssigkeit, die noch leicht mit Lithiumsalzen verunreinigt ist.

Pentafluorphenyl-phenyl-silan

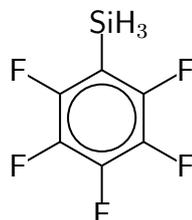


$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.88$ (dt, 2H, $^1\text{J}=220.3$, $^4\text{J}=6.0$, SiH_2), 7.10 (m, 4H, 4 Ar-H), 7.46 (tt, 1H, $^3\text{J}=7.2$, $^4\text{J}=2.5$, 4-Ar-C)

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 124.9$, 127.1, 131.8 (Ar-C)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (53.6 MHz, gekoppeltes DEPT, C_6D_6): $\delta = -50.55$ (tt, $^1\text{J}=220.3$, $^3\text{J}=6.6$)

MS (EI, 70 eV): $m/z = 274$ (M^+), 206 (M^+-CF_3), 186 (M^+-CF_4), 146 ($\text{M}^+-\text{C}_3\text{F}_5$), 106 ($\text{M}^+-\text{C}_6\text{F}_5$)

Pentafluorphenyl-silan

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.83$ (dt, 3H, $^1\text{J}=223$ Hz, $^4\text{J}=6.3$, SiH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 137.5$ (dm, 2C, $^1\text{J}=376$, 2-Ar-C), 142.8 (dm, 2C, $^1\text{J}=374$, 4-Ar-C), 149.7 (dm, 2C, $^1\text{J}=360$, 3-Ar-C)

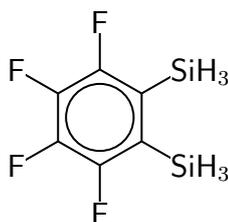
$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, C_6D_6): $\delta = -84.68$ (m, 2F), -73.70 (tt, 1F, $^3\text{J}=20.3$, $^4\text{J}=4.2$, 4-F), -50.45 (m, 2F)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79.4 MHz, entkoppeltes DEPT, C_6D_6): $\delta = -66.85$ (s)

MS (EI, 70 eV): $m/z = 199$ (M^+), 168 ($\text{M}^+ - \text{SiH}_3$), 149 ($\text{M}^+ - \text{SiH}_3 - \text{F}$), 137 ($\text{M}^+ - \text{SiH}_3 - \text{F} - \text{F}$), 119 ($\text{M}^+ - \text{SiH}_3 - \text{F} - \text{F} - \text{F}$), 99 ($\text{M}^+ - 5 \text{ F}$)

1,2-Disilyl-tetrafluor-benzol

Experimentelle Vorgehensweise siehe unter 5.3.17.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.95$ (dd, 6H, $^1\text{J}=216$ Hz, $^4\text{J}=5.4$, SiH_3)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, C_6D_6): $\delta = -83.33$ (m, 2F), -53.21 (m, 2F)

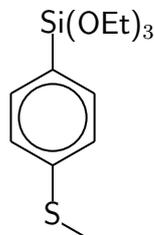
$^{29}\text{Si-NMR}$ (79.4 MHz, entkoppeltes DEPT, C_6D_6): $\delta = -68.4$ (s)

MS (EI, 70 eV): $m/z = 210$ (M^+), 179 ($M^+ - \text{SiH}_3$), 160 ($M^+ - \text{SiH}_3 - \text{F}$), 148 ($M^+ - \text{SiH}_3 - \text{SiH}_3$), 141 ($M^+ - \text{SiH}_3 - \text{F} - \text{F}$), 122 ($M^+ - \text{SiH}_3 - \text{F} - \text{F} - \text{F}$)

5.3.11 Darstellung substituierter Triethoxysilylbenzole

0.10 mol des entsprechenden bromierten Arens werden zusammen mit 0.13 mol Magnesiumspänen (3.1 g, 1.3 Äq.) und 0.20 mol Tetraethoxysilan (42 g, 2 Äq.) in 300 mL THF suspendiert und für 3 h am Rückfluss erhitzt. Man lässt auf Raumtemperatur kommen, entfernt das Lösungsmittel weitgehend im Vakuum und nimmt den weißen Rückstand in 300 mL Hexan auf. Über eine Umkehrfritte wird die Mischung von unlöslichen Magnesiumsalzen befreit. Die verbliebene, gelbe Hexanlösung wird am Rotationsverdampfer weitgehend eingengt. Zur weiteren Reinigung wird das erhaltene ölige Rohprodukt über eine kleine Vigreux-Kolonnen fraktioniert. Man erhält so jeweils farblose Öle, die sich jedoch innerhalb einiger Tage verfärben.

1-Thiomethyl-4-triethoxysilylbenzol



$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.18$ (t, 9H, $^3J = 7.0$, OCH_2CH_3), 1.98 (s, 3H, S- CH_3), 3.83 (q, 6H, $^3J = 7.0$, OCH_2CH_3), 7.16 (d, 2H, $^3J = 7.8$, 2 Ar-H), 7.70 (d, 2H, $^3J = 7.8$, 2 Ar-H)

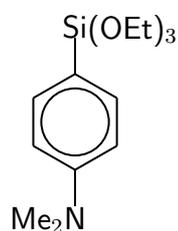
$^{13}\text{C-NMR}$ (67.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 14.59$ (S- CH_3), 18.34 (OCH_2CH_3), 59.22 (OCH_2CH_3), 125.6, 127.5, 135.5, 142.2 (Ar-C)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (53.7 MHz, gekoppeltes DEPT, C_6D_6): $\delta = -57.39$

MS (EI, 70 eV): $m/z = 286$ (M^+), 271 ($M^+ - CH_3$), 240 ($M^+ - OC_2H_5$), 227 ($M^+ - OC_2H_5 - CH_3$), 195 ($M^+ - OC_2H_5 - SCH_3$), 151 ($M^+ - OC_2H_5 - OC_2H_5 - OC_2H_5$)

Elementaranalyse:	C	H
ber.	54.51	7.74
gef.	54.00	8.02

N,N-Dimethylamino-1-triethoxysilyl-benzol



1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.21$ (t, 9H, $^3J = 6.8$, OCH_2CH_3), 2.52 (s, 6H, 2 N- CH_3), 3.89 (q, 6H, $^3J = 6.8$, OCH_2CH_3), 6.60 (d, 2H, $^3J = 8.0$, 2 Ar-H), 7.75 (d, 2H, $^3J = 8.0$, 2 Ar-H)

^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.17$ (OCH_2CH_3), 39.36 (N- CH_3), 58.43 (OCH_2CH_3), 111.7 , 116.6 , 136.1 , 152.0 (Ar-C)

^{29}Si -NMR (79.4 MHz, gekoppeltes DEPT, C_6D_6): $\delta = -55.11$

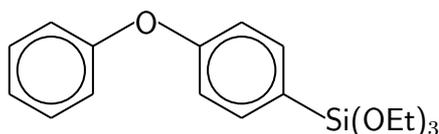
IR (Film): $\nu = 1599$ ($\nu(N-C)$)

MS (EI, 70 eV): $m/z = 283$ (M^+), 268 ($M^+ - CH_3$), 254 ($M^+ - C_2H_5$), 238 ($M^+ - OC_2H_5$), 224 ($M^+ - OC_2H_5 - CH_3$), 194 ($M^+ - OC_2H_5 - OC_2H_5$), 180 ($M^+ - OC_2H_5 - OC_2H_5 - CH_3$), 166 ($M^+ - OC_2H_5 - OC_2H_5 - CH_3 - CH_3$), 121 ($C_8H_{11}N$)

Elementaranalyse:	C	H
ber.	59.33	8.89

gef. 59.23 8.68

4-Triethoxysilyl-diphenylether



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.16$ (t, 9H, $^3\text{J}=7.0$, OCH_2CH_3), 3.86 (q, 6H, $^3\text{J}=7.0$, OCH_2CH_3), 6.85-6.91 (m, 4H, Ar-H), 6.98 (d, 2H, $^3\text{J}=7.6$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-H}$), 7.05 (t, 1H, $^3\text{J}=6.8$, 4-Ar-H), 7.71 (d, 2H, $^3\text{J}=7.6$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-H}$)

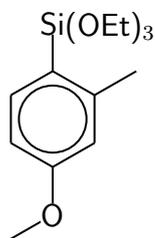
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.06$ (OCH_2CH_3), 58.49 (OCH_2CH_3), 117.9, 118.9, 119.5, 123.1, 123.5, 125.8, 129.8, 136.8 (Ar-C)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79.4 MHz, gekoppeltes DEPT, C_6D_6): $\delta = -57.70$

MS (EI, 70 eV): $m/z = 332$ (M^+), 287 ($\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5$), 255 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$), 210 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{OC}_2\text{H}_5$)

Elementaranalyse:	C	H
ber.	65.03	7.28
gef.	64.76	7.54

2-Methyl-4-methoxy-1-triethoxysilyl-benzol



$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.19$ (t, 9H, $^3\text{J}=7.2$, OCH_2CH_3), 2.58 (s, 3H, 2- CH_3), 3.36 (s, 3H, OCH_3), 3.85 (q, 6H, $^3\text{J}=7.2$, OCH_2CH_3), 6.71 (dd, 1H,

$^3J=7.9$, $^4J=2.5$, 4-Ar-H), 6.78 (d, 1H, $^4J=2.5$, 3-Ar-H), 7.05 (d, 1H, $^3J=7.9$, 5-Ar-H),

^{13}C -NMR (67.8 MHz, C_6D_6): $\delta= 18.45$ (OCH_2CH_3), 22.84 (CH_3), 54.49 (OCH_3), 58.62 (OCH_2CH_3), 110.5, 116.3, 122.1, 138.5, 146.8, 162.2 (Ar-C)

^{29}Si -NMR (53.7 MHz, gekoppeltes DEPT, C_6D_6): $\delta= - 55.78$

MS (EI, 70 eV): $m/z= 284$ (M^+), 269 (M^+-CH_3), 239 ($\text{M}^+-\text{CH}_3-\text{OCH}_3$), 225 ($\text{M}^+-\text{OC}_2\text{H}_5$), 195 ($\text{M}^+-\text{OC}_2\text{H}_5-\text{OC}_2\text{H}_5$), 149 ($\text{M}^+-\text{OC}_2\text{H}_5-\text{OC}_2\text{H}_5-\text{CH}_3-\text{OCH}_3$)

Elementaranalyse:	C	H	O	Si
ber.	59.12	8.50	22.50	9.87
gef.	58.13	8.57	—	—

5.3.12 Darstellung substituierter Silylarene

Die Reaktion verläuft analog zu 5.3.1, die erzielten Ausbeuten betragen jedoch nur etwa 80 %. In Abänderung obiger Vorschrift sollte die Aufreinigung nur extraktiv erfolgen, da die entstehenden Produkte thermolabil sind und Erwärmen Monosilan abspalten. Die Produkte sind wasserklare Flüssigkeiten oder farblose Feststoffe.

1-Thiomethyl-4-silyl-benzol



^1H -NMR (270 MHz, C_6D_6): $\delta= 1.92$ (s, 3H, S- CH_3), 4.23 (d, 3H, $^1J=201.7$, SiH_3), 6.99 (d, 2H, $^3J=8.6$, 2 Ar-H), 7.23 (d, 2H, $^3J=8.6$, 2 Ar-H)

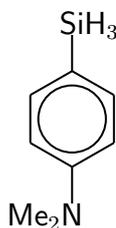
^{13}C -NMR (67.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 14.59$ (S- CH_3), 123.4, 125.9, 136.4, 142.0 (Ar-C)

^{29}Si -NMR (53.7 MHz, gekoppeltes DEPT, C_6D_6): $\delta = -60.00$ (qt, $^1\text{J}=201.7$, $^3\text{J}=5.5$)

MS (EI, 70 eV): $m/z = 154$ (M^+), 139 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 124 ($\text{M}^+ - \text{SiH}_3$), 107 ($\text{M}^+ - \text{SCH}_3$)

Elementaranalyse:	C	H
ber.	54.51	7.74
gef.	54.39	8.00

4-*N,N*-Dimethylamino-1-silyl-benzol



^1H -NMR (270 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.42$ (s, 6H, 2 CH_3), 4.45 (d, 3H, $^1\text{J}=195$, SiH_3), 6.51 (d, 2H, $^3\text{J}=8.4$, 2 Ar-H), 7.47 (d, 2H, $^3\text{J}=8.4$, 2 Ar-H)

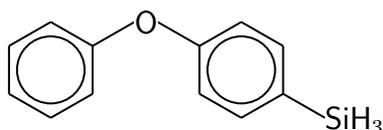
^{13}C -NMR (67.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 39.0$ (NMe_2), 111.8, 112.3, 137.1 (Ar-C)

^{29}Si -NMR (53.6 MHz, gekoppeltes DEPT, C_6D_6): $\delta = -60.84$ (q, $^1\text{J}=195$)

MS (EI, 70 eV): $m/z = 283$ (M^+), 268 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 254 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$), 238 ($\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5$), 224 ($\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5 - \text{CH}_3$), 194 ($\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5 - \text{OC}_2\text{H}_5$), 180 ($\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5 - \text{OC}_2\text{H}_5 - \text{CH}_3$), 166 ($\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5 - \text{OC}_2\text{H}_5 - \text{CH}_3 - \text{CH}_3$), 121 ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$)

Elementaranalyse:	C	H
ber.	59.33	8.89
gef.	59.16	8.99

4-Silyl-diphenylether



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.42$ (d, 3H, $^1\text{J} = 200.1$, SiH_3), 6.85 (m, 4H, Ar-H), 6.90 (t, 1H, $^3\text{J} = 8.0$, 4'-H), 7.02 (d, 2H, $^3\text{J} = 8.4$, Ar-H), 7.25 (d, 2H, $^3\text{J} = 8.4$, Ar-H)

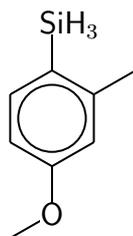
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 118.3, 119.0, 119.4, 122.9, 123.6, 129.7, 137.7$ (Ar-C)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79.4 MHz, gekoppeltes DEPT, C_6D_6): $\delta = -60.10$ (qt, $^1\text{J} = 200.1, ^3\text{J} = 5.9$)

MS (EI, 70 eV): $m/z = 200$ (M^+), 170 ($\text{M}^+ - \text{SiH}_3$), 121 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$), 107 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{O}$)

Elementaranalyse:	C	H
ber.	65.03	7.28
gef.	64.42	8.12

2-Methyl-4-methoxy-1-silyl-benzol



$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.21$ (s, 3H, CH_3), 3.35 (s, 3H, OCH_3), 4.23 (d, 3H, $^1\text{J}=197.8$, SiH_3), 6.57 (dd, 1H, $^3\text{J}=8.4$, $^4\text{J}=2.7$, 4-Ar-H), 6.65 (d, 1H, $^4\text{J}=2.7$, 3-Ar-H), 7.38 (d, 1H, $^3\text{J}=8.4$, 5-Ar-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 15.46$ (CH_3), 65.86 (OCH_3), 111.2, 116.0, 118.5, 138.8, 146.3, 162.0 (Ar-C)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79.4 MHz, gekoppeltes DEPT, C_6D_6): $\delta = -64.39$ (qd, $^1\text{J}=197.8$, $^3\text{J}=6.8$)

MS (EI, 70 eV): $m/z = 152$ (M^+), 137 (M^+-CH_3), 121 (M^+-SiH_3), 122 ($\text{M}^+-\text{SiH}_3-\text{CH}_3$),

Elementaranalyse:	C	H
ber.	59.12	8.50
gef.	58.13	8.57

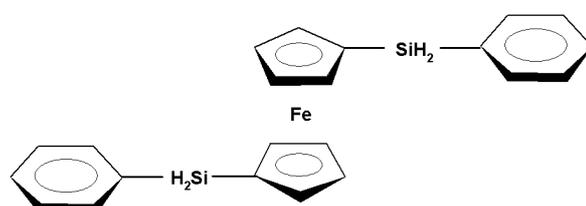
5.3.13 Silylierung von 1,1'-Dilithio-ferrocen

46 mL einer 1.6 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (74 mmol) werden mit 11.1 mL TMEDA (74 mmol, 1Äq.) versetzt und auf 0 °C gekühlt. Über einen Tropftrichter wird eine Lösung von 5.00 g Ferrocen (26.9 mmol, 0.36 Äq.) in 120 mL Diethylether langsam zugetropft. Die Farbe der Lösung schlägt innerhalb kurzer Zeit von gelb nach orange um, nach etwa einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung blutrot und das dilithiierte Produkt beginnt als tiefroter Feststoff auszufallen. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Über einen Teflonschlauch kanüliert man diese Suspension in einen Tropftrichter und setzt sie mit dem entsprechenden Silan um:

Variante 1 (1,1'-Bis(phenylsilyl)-ferrocen):

Die Umsetzung mit 2.2 Äquivalenten Phenylsilan (eine vorherige Mono-

chlorierung des Silans ist nicht erforderlich) in Hexan führt nach zwei Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur zu einer tieforangenen Lösung. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und nimmt den mäßig viskosen Rückstand in 50 mL Hexan auf. Nachdem durch Umkehrfiltration von Ungelöstem befreit wurde, wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Es verbleibt ein oranger amorpher Feststoff von 1,1'-*Bis*-phenylsilyl-substituiertem Ferrocen.



$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.12$ (s, 4H, 2 cp-H), 4.20 (s, 4H, 2 cp-H), 5.08 (d, 4H, $^1\text{J}=199.3$, SiH_2), 7.15-7.59 (m, 10 Ar-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 72.89$, 75.80 (cp-C), 130.0, 133.14, 135.5 (Ar-C)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (53.6 MHz, gekoppeltes DEPT, C_6D_6): $\delta = +13.31$ (tt, $^1\text{J}=199.3$, $^3\text{J}=5.5$)

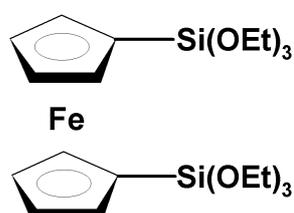
MS (EI, 70 eV): $m/z = 398$ (M^+), 343 ($\text{M}^+ - \text{Fe}$), 291 ($\text{M}^+ - \text{PhSiH}_2$)

Elementaranalyse:	C	H
ber.	66.32	5.57
gef.	64.71	5.68

Variante 2 (1,1'-*Bis*(triethoxysilyl)-ferrocen):

Umsetzung mit 2 Äquivalenten Triethoxysilan in Hexan führt nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur zu einer rötlichen Lösung unter Ausbildung eines leichten, gallertartigen Niederschlags. Man entfernt das Lösungsmittel

im Vakuum, nimmt erneut in 150 mL Hexan auf und filtriert. Die klare Lösung wird eingengt und der verbliebene ölige Rückstand im Hochvakuum unter Erwärmen von TMEDA, Alkoxysilanen und unumgesetzten Ferrocen (letzteres sublimiert ab) abgetrennt. Es verbleibt eine hochviskose, blutrote Masse.



$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.22$ (t, 18H, $^3\text{J} = 6.7$, OCH_2CH_3), 3.92 (d, 12H, $^3\text{J} = 6.7$, OCH_2CH_3), 4.46 (s, 4 cp-C), 4.60 (s, 4 cp-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.62$ (OCH_2CH_3), 58.77 (OCH_2CH_3), 72.95, 74.67 (cp-C)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79.4 MHz, gekoppeltes DEPT, C_6D_6): $\delta = -50.48$

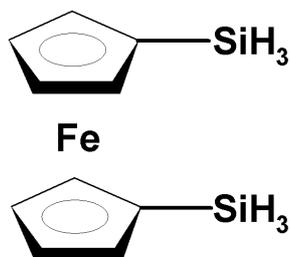
IR (Film): $\nu = 956.7$ ($\delta(\text{O-Si-C})$)

MS (EI, 70 eV): $m/z = 481$ ($\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_3$), 465 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_2\text{CH}_3$), 436 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_2\text{CH}_3 - \text{C}_2\text{H}_5$), 347 ($\text{M}^+ - \text{Si}(\text{OEt})_3$), 306 ($\text{M}^+ - \text{Si}(\text{OEt})_3 - \text{C}_3\text{H}_6$)

Elementaranalyse:	C	H
ber.	51.76	7.50
gef.	50.19	7.45

5.3.14 Darstellung von 1,1'-Disilyl-ferrocen

Der triethoxysilyl-substituierte Vorläufer (1.3 g, 2.7 mmol) wird in 30 mL Diethylether gelöst und langsam unter Eiskühlung zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (8.1 mmol, 0.31 g, 3 Äq.) in 20 mL Diethylether getropft. Man lässt auf Raumtemperatur kommen und rührt über Nacht. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und die noch gießfähige Suspension in eine Soxhlet-Apparatur gebracht. Extraktion mit Hexan liefert das gewünschte Produkt als orange-roten Feststoff.



$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.99$ (s, 4H, 2 cp-H), 4.10 (s, 4H, 2 cp-H), 4.31 (d, 6H, $^1J=199.8$, SiH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 72.91, 76.17$ (cp-C)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (53.6 MHz, gekoppeltes DEPT, C_6D_6): $\delta = -62.12$ (q, $^1J=199.8$)

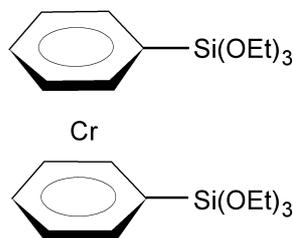
MS (EI, 70 eV): $m/z = 246$ (M^+), 215 ($\text{M}^+ - \text{SiH}_3$), 186 ($\text{M}^+ - \text{SiH}_3 - \text{SiH}_3$)

Elementaranalyse:	C	H
ber.	59.12	8.50
gef.	58.13	8.57

5.3.15 Darstellung von 1,1'-Bis(triethoxysilyl)-dibenzolchrom

Dibenzolchrom (0.50 g, 2.4 mmol) wird in 30 mL absolutem Cyclohexan gelöst. Man addiert bei Raumtemperatur über ein Septum TMEDA (0.60 mL, 5.3 mmol, 2.2 Äq.) sowie 3.6 mL einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyl-lithium in Hexan (2 Äq.). Diese Lösung wird für eine Stunde am Rückfluß erhitzt. Nach ca. 20 Minuten beginnt die Abscheidung eines braunen Niederschlags. Man lässt auf Raumtemperatur kommen und dosiert rasch Triethoxysilan (0.40 g, 2.0 Äquivalente) in wenig Cyclohexan zu. Nach erfolgter Zugabe wird noch drei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Man entfernt das Lösungsmittel sowie TMEDA im Hochvakuum und erhält so einen braunen Schaum, der in Hexan aufgenommen und per Filtration von ungelösten Lithiumsalzen befreit wird. Das Produkt ist sehr empfindlich gegenüber Oxidation.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.20$ (t, 18H, $^3\text{J}=7.3$, OCH_2CH_3),



3.82 (q, 12H, $^3\text{J}=7.3$, OCH_2CH_3), 6.83-6.93 (m, 6H, Ar-H), 7.53-7.57 (m, 4H, Ar-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 19.12$ (OCH_2CH_3), 58.99 (OCH_2CH_3), 111.5, 121.4, 133.3, 134.5 (Ar-C)

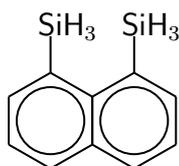
$^{29}\text{Si-NMR}$ (79.4 MHz, gekoppeltes DEPT, C_6D_6): sehr schwaches Signal bei $\delta = -56.4$

5.3.16 Umsetzung von 1,1'-*Bis*(triethoxysilyl)-dibenzolchrom mit Lithiumaluminiumhydrid

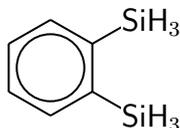
0.34 g (0.64 mmol) des zuvor erhaltenen braunen Feststoffes wird in 30 mL Diethylether aufgenommen und langsam zu einer Suspension aus 0.10 g (2.6 mmol, 4 Äquivalente) Lithiumaluminiumhydrid in 10 mL Diethylether getropft. Man rührt über Nacht bei Raumtemperatur, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und extrahiert mit 40 mL Hexan. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt kein Rückstand. Ein Versuch, das Produkt durch Soxhlet-Extraktion mit Toluol aus den festen Rückständen der Extraktion mit Hexan zu gewinnen, war ergebnislos.

5.3.17 Silylierungen mit Hexaethoxydisiloxan

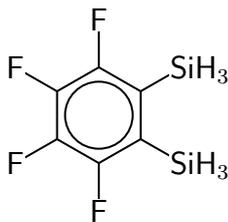
Darstellung von 1,8-Disilyl-naphthalin



Eine Lösung aus 0.73 g des *bis*-TMEDA-Adduktes von 1,8-Dilithionaphthalin (1.96 mmol) in 10 mL Diethylether wird bei 0 °C rasch mit 1.0 g Hexaethoxydisiloxan (2.9 mmol, 1.5 Äq.) versetzt. Man rührt zwei Stunden bei Raumtemperatur und entfernt anschließend das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird mit Hexan versetzt und durch mehrmalige Filtration von Lithiumsalzen befreit. Anschließend wird das Hexan im Vakuum entfernt und der Rückstand in 10 mL Diethylether gelöst. Diese Lösung tropft man bei 0 °C langsam zu einer Suspension aus 0.12 g Lithiumaluminiumhydrid (3 mmol) in 10 mL Diethylether. Nach erfolgter Zugabe lässt man auf Raumtemperatur kommen und rührt noch weitere zehn Stunden. Zur Aufreinigung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit zweimal 20 mL Hexan extrahiert und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt 1,8-Disilylnaphthalin als farbloser Feststoff. Die Verbindung entspricht in ihren physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften der über eine anderen Syntheseroute hergestellten Substanz.

Darstellung von 1,2-Disilyl-benzol

Eine Mischung aus Magnesiumspänen (2.5 g, 0.11 mol, 2.6 Äq.), Hexaethoxydisiloxan (29.07 g, 85 mmol, 2.0 Äq.) und etwa 10 % des zu silylierenden 1,2-Dibrombenzols (insgesamt 10 g, 42.3 mmol) in 100 mL absolutem THF wird mit einer Spatelspitze Iod versetzt. Man erhitzt die Lösung und gibt nach Entfärben des Iods das verbliebene 1,2-Dibrombenzol gelöst in 50 mL THF, über einen Zeitraum von 15 Minuten zu. Danach wird noch vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Man lässt auf Raumtemperatur kommen und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird mit Hexan versetzt und von den ausgefallenen Magnesiumsalzen befreit. Man entfernt das Hexan unter reduziertem Druck und destilliert entstandenes Tetraethoxysilan sowie unverbrauchtes Hexaethoxydisiloxan ab. Der verbliebene ölige Rückstand wird in Diethylether aufgenommen und bei 0 °C langsam zu einer Suspension aus Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether gegeben. Nach erfolgter Zugabe wird noch 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der Diethylether entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Man entfernt das Lösungsmittel, kondensiert das Rohprodukt über eine Brücke um und erhält so 2.4 g (42 %) 1,2-Disilylbenzol als wasserklare Flüssigkeit. Die Verbindung entspricht in ihren physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften der über eine andere Syntheseroute hergestellten Substanz.

Darstellung von 1,2-Disilyl-3,4,5,6-tetrafluor-benzol

Die Synthese entspricht der oben beschriebenen Synthese von 1,2-Disilylbenzol, jedoch erfolgt die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid bei Trockeneistemperatur und während einer Reaktionszeit von 6 Stunden. Eine Versuch der Aufreinigung des Produktes durch Umkondensation schlägt unter Zersetzung fehl. Die Ergebnisse der spektroskopischen Charakterisierung finden sich unter 5.3.10.

5.4 Theoretische Berechnungen

Alle quantenchemischen *ab-initio*-Berechnungen wurden mit dem Programmpaket *Turbomole* durchgeführt[161]. Startgeometrien wurden entweder aus röntgenstrukturanalytischen Daten oder per klassischer Kraftfeldrechnung (Kraftfeld MM⁺) mit Hilfe des Programmpaketes *HyperChem* ermittelt. Vor der eigentlichen Energieminimierung wurde jeweils eine extended-Hückel-Rechnung vorgeschoben.

Die Berechnungen der HOMO-Energien im Zuge der elektrochemischen Untersuchungen erfolgten semiempirisch mit dem Programmpaket *MOPAC PRO* auf dem AM1-Niveau. Vor der Berechnung der HOMO Energien wurden jeweils Energieminimierungen durchgeführt.

Methode B3-LYP

Die Bezeichnung B3-LYP (auch B3LYP) bezeichnet eine Dichtefunktionalmethode, bei der das *drei-Parameter-Hybrid-Funktional* nach Becke zusammen mit einem Korrelationsfunktional nach Lee, Yang und Parr verwendet wird[162, 163]. Für die numerische Integration wurde stets das in *Turbomole* implementierte Standardgitter *m3* verwendet.

Methode RI-MP2

Mit RIMP-2 wird die Møller-Plesset Störungsrechnung zweiter Ordnung zusammen mit der *resolution of identity*-Methode bezeichnet, wie sie in *Turbomole* implementiert ist.

Basissätze

Für alle Atome wurde jeweils der sogenannte TZVP-Basisatz verwendet. Dabei handelt es sich um einen Tripel- ζ -Basissatz, der sich durch eine zusätzliche Polarisationsfunktion für alle Elemente auszeichnet[166].

Atomkoordinaten aus den Geometrieoptimierungen

Bei allen nachfolgend aufgeführten Geometrien wurde mittels Frequenzanalyse bestätigt, daß es sich tatsächlich um ein Minimum auf der Potentialhyperfläche handelt.

Alle Koordinaten verstehen sich als Werte in Ångström in einem kartesischen Koordinatensystem:

1,2-Disilylbenzol (MP2, TZVP)

C	0.04616714525846	-1.33608699233305	-0.06265037085228
C	2.36695158831344	-2.61586450876778	-0.01912152841401
C	4.65475097991850	-1.31281146622341	-0.05812142492467
C	4.65474922529409	1.31288533259756	0.05667126390561
C	2.36682531752091	2.61585986185292	0.02124140805801
C	0.04606730899786	1.33595410332741	0.06293188585860
Si	-2.93816579294955	3.30522654192052	-0.02916590861998
Si	-2.93817158514444	-3.30522497102916	0.02883590361555
H	2.39753003126499	-4.66443778540946	-0.10144397382865
H	6.42166301015125	-2.34713910074811	-0.04657694840623
H	6.42149410572359	2.34748729886585	0.04379446021277
H	2.39733635740743	4.66440910622397	0.10422296250452
H	-4.86125899087305	2.24955169318110	1.71185836586321
H	-2.28287765855211	5.90973571358244	0.76194461763565
H	-4.02644953640203	3.37336273918954	-2.60822896956672
H	-4.86073106928533	-2.24868470921641	-1.71225166021127
H	-2.28317976295408	-5.90955111229224	-0.76312613998310
H	-4.02697811345803	-3.37401891692370	2.60766745098770

1,3-Disilylbenzol (MP2, TZVP)

C	-2.28029677157011	-2.70713940047076	-0.00001256500278
C	0.00067743773753	-4.02585250479766	-0.00001098100932
C	2.27754318492395	-2.71188581411473	-0.00000730575267
C	2.31932796316216	-0.06069975362725	0.00002784106372
C	0.00292800248621	1.21984944777397	0.00002987724381
C	-2.31927955255047	-0.06130207754396	0.00002898044113
Si	-5.40067948078863	1.73195854838145	-0.00001196202735
H	-0.00148624840968	-6.07389989160520	-0.00000156298510
H	4.03474778996543	-3.77002054002404	0.00004733507556
H	-7.51072591515841	-0.10859133438935	0.00080283067213
H	-5.58314058602915	3.36337304460972	2.26831232556866
H	-5.58385875269951	3.36211971375838	-2.26918197717490
H	-4.04010477188341	-3.75816193292729	0.00003444779776

Si	5.40078331317576	1.73237543620795	-0.00001293113180
H	0.01113888672463	3.27377671081147	0.00008668812275
H	4.84107800434639	4.47557574921172	0.00077404527499
H	6.90972313917482	1.08469221607774	2.26816245931689
H	6.90900756778969	1.08589258443973	-2.26900845316520

1,4-Disilylbenzol (MP2, TZVP)

C	-1.31668059597409	-2.26850475422545	0.00000672118175
C	1.31540405127700	-2.26865088948525	-0.00000626488895
C	2.68370471027276	-0.00070183181133	0.00001799889056
C	1.31668063350260	2.26850459714481	0.00000452617279
C	-1.31540404655788	2.26865073446286	-0.00000382839929
C	-2.68370469072683	0.00070166352630	0.00001591876227
Si	-6.24847143417589	-0.00033246867425	-0.00000718019174
H	2.30216805596298	-4.06757683728633	0.00001293785733
H	-7.14594811621428	-2.65229728878090	0.00017263294207
H	-7.22688313394622	1.31764583642196	2.26849605976057
H	-7.22686730813626	1.31731807696425	-2.26870799720824
H	-2.31092760913760	-4.06154856112290	0.00001713315895
H	-2.30216806708080	4.06757667523484	0.00001468497120
Si	6.24847141011754	0.00033258961064	-0.00000705478625
H	2.31092764709972	4.06154841258292	0.00001376669567
H	7.14594617998074	2.65229803738388	0.00017735599434
H	7.22688517418178	-1.31764934542956	2.26849320587631
H	7.22686711130696	-1.31731265134087	-2.26871105854604

1,2,3-Trisilylbenzol (MP2, TZVP)

C	-0.49714100431189	-0.00007674563754	-0.00020800643843
C	0.87703544615861	2.30213041802299	-0.00115567560692
C	3.52750178944107	2.22728921785193	-0.00220303752652
C	4.82478866289716	-0.05691230863768	-0.00203868989027
C	3.47517441660130	-2.30978000230512	-0.00061684649967
C	0.82108262496941	-2.33119889463263	0.00031285894920
Si	-0.69596845345790	-5.58548382491265	0.00243716505783
Si	-4.08425489237836	0.08664005523216	-0.00301430503346
Si	-0.60467319645681	5.56852038504730	0.00299504192979
H	4.59696114977984	3.97607203294034	-0.00324660327332
H	-2.27147020128643	-6.00149323465625	-2.27182127848077
H	1.40636164648779	-7.43658623710578	0.00172192553258
H	-2.26857867348306	-6.00007676399456	2.27892092277515
H	-5.09976386846027	-2.51609507184378	0.01162924010315
H	-5.01885507866739	1.44568079017041	2.25848871445793
H	-5.01663073868959	1.41887922095143	-2.28130592324852
H	1.48484530186868	7.42990055662271	-0.01005235419440
H	-2.21055642581275	5.95374217982523	-2.25682883253173
H	-2.18660022755659	5.95895039714119	2.27873191451503
H	6.87277895091882	-0.08115423487822	-0.00301103627919
H	4.50662501380668	-4.08083184924612	-0.00018149989249

1,2,4-Trisilylbenzol (MP2, TZVP)

C	-3.34954375737760	0.35536102793817	0.07170008224777
C	-2.44108016643553	2.83697136596036	-0.04829479981381

C	0.14434632463786	3.32499315445842	-0.01461296753819
C	1.92321449281316	1.36041551862989	-0.06313121685252
C	1.04436425914853	-1.16079124006689	0.06603398783380
C	-1.56939500059395	-1.60611810514005	0.03192969222873
Si	5.38976992400306	2.24273584893598	0.02227248831388
Si	3.21319483174046	-4.00588487464976	-0.02899732095958
Si	-6.84755433285154	-0.34104452285484	-0.00778035385456
H	0.77927579840669	5.27359581770407	-0.09528451813395
H	6.85103737575041	0.62408410950545	-1.73470733652353
H	5.61910433457254	4.92340091943090	-0.75138039459523
H	6.44256579352883	1.92964916698232	2.59761408350038
H	1.72755593618961	-6.25114600802580	0.73769652382442
H	4.22932561623412	-4.40524150559928	-2.60718767475866
H	5.36696463006892	-3.65419687561848	1.72636510206877
H	-7.25462072832468	-3.00632018599628	0.74416608710757
H	-8.19505174728983	1.36890052938136	1.75224526510698
H	-7.87157647958472	0.05326409522283	-2.58451908730857
H	-2.23875494148193	-3.54533497687438	0.12588980454879
H	-3.74740640620017	4.41885429416809	-0.02656705679601

1,3,5-Trisilylbenzol (MP2, TZVP)

C	-1.60081113124796	-2.14327768445288	0.00006629873243
C	-2.60335952998914	0.30764704716401	0.00001843682511
C	-1.05622740698471	2.45838818201024	-0.00006850424616
C	1.56781903300071	2.10186982658295	-0.00010954656136
C	2.65601551257120	-0.31412111755268	-0.00005441297236
C	1.03582691151697	-2.40928450709004	0.00003237460462
Si	6.19829796958433	-0.73311609726370	0.00002781086487
Si	-2.46477297936588	5.73588492275691	0.00003274261284
Si	-3.73390559450887	-5.00276202413096	-0.0001437989788
H	-4.64338136432867	0.54930260374696	0.00004473119472
H	2.79136455198436	3.74990898056701	-0.00024234566468
H	1.84529804985187	-4.29370928936487	0.00006854408589
H	6.77589178257457	-3.47246679364337	-0.00111267920455
H	7.32065254806129	0.46348185104145	-2.26878972990226
H	7.32037635106343	0.46145732405030	2.27005181999204
H	-0.38004694727331	7.60445347725442	-0.00138099958356
H	-4.06172223923912	6.10885434348871	-2.26908855485041
H	-4.05938855960724	6.10978757892145	2.27064427018154
H	-2.14379454296814	-7.30675749477568	0.00136940993865
H	-5.37393006826522	-4.99381028103204	2.26916351608089
H	-5.37193684321129	-4.99525036366378	-2.27063998516259

1,2,3,4-Tetrasilylbenzol (MP2, TZVP)

C	-1.33959208365966	-0.73909909898125	0.05855593311105
C	-2.68349268288519	1.57491665653086	-0.05431215682634
C	-1.31275635632493	3.83898581983768	-0.00043792377406
C	1.31375026115614	3.83801578602169	0.00101350855187
C	2.68387222153057	1.57360969442857	0.06079857690575
C	1.33868723122598	-0.73952472963996	-0.05656718860997
Si	6.25889209340879	1.90291113079044	0.08146090432793
Si	3.18017332307027	-3.82473805640797	-0.17295762460841
Si	-3.18079268123024	-3.82464379931536	0.17286230228271
Si	-6.25849020880602	1.90333388765095	-0.08440511172134
H	-2.29896346933302	5.63524408474741	-0.08293271589630

H	7.41321560088134	0.23710351875144	2.01195167436880
H	7.37779599397735	1.31023293852594	-2.41310201508255
H	6.80639912887070	4.57391623673504	0.72112170786462
H	1.82167626278564	-5.67317723089233	-1.77469147340330
H	5.67385422798223	-3.31781925493367	-1.33402880201003
H	3.55909989990185	-4.91235667222307	2.37783043743721
H	-1.82116541010500	-5.67683495265306	1.77005092968789
H	-5.67390187103238	-3.31580612906210	1.33421875956745
H	-3.56224514738235	-4.91023573474947	-2.37849727955772
H	-6.80489005386770	4.57656374270224	-0.71597405073837
H	-7.39836036957212	0.24055696334412	-2.02609669721642
H	-7.39312407348935	1.30447743726596	2.40151957730138
H	2.30108513286129	5.63363590316114	0.08547283341425

1,2,3,5-Tetrasilylbenzol (MP2, TZVP)

C	-1.79327799749649	0.00003886982989	0.06018323190098
C	-0.44708380910512	2.31201433287270	-0.04831767175762
C	2.20275461592015	2.26229655139556	-0.00586761904123
C	3.57523478664202	0.00143817240324	-0.06786929670482
C	2.20524631923924	-2.25863861712389	-0.00915457267665
C	-0.44732614105337	-2.30906329977286	-0.05088634527534
Si	7.14295384879298	-0.00005737131393	0.03602993169019
Si	-1.96961550660981	-5.55919116069385	-0.00706389760288
Si	-5.38088827083783	-0.00345269988734	0.02822435710137
Si	-1.97357575051983	5.55975108252111	-0.00802528380876
H	3.22259279724992	4.04441909612065	-0.07612661843528
H	8.05849522266622	-2.57195345862747	-0.58264769542356
H	8.14424501756632	1.84592962915882	-1.81483629832132
H	8.04776897564465	0.71662957789272	2.58725110133987
H	-4.00107911736159	-5.73648499768757	-1.92470810793303
H	0.04243105570227	-7.40981297800369	-0.61278909469412
H	-3.04857019475621	-6.15668771102218	2.50464719471317
H	-6.31566077598127	-2.27838688545207	1.36019099666382
H	-6.32173014066105	2.27208475880224	1.35632135865073
H	-6.36388720988949	-0.00648761067724	-2.59368908907146
H	0.03968852582163	7.41325291001117	-0.60172537649125
H	-3.99588307580397	5.73512614013890	-1.93644723084517
H	-3.06506970853017	6.15550848430138	2.49845979325638
H	3.22868971840066	-4.03728854572179	-0.08110541505630

1,2,4,5-Tetrasilylbenzol (MP2, TZVP)

C	-2.32885503056743	-1.33310881706950	-0.06803063850019
C	-2.32901838518690	1.33306802871068	0.06609606005493
C	-0.00008740221845	2.59814997935241	0.02828833265289
C	2.32885750264267	1.33313718824167	0.06741232930317
C	2.32900106731305	-1.33300039029979	-0.06639108817009
C	0.00004199705780	-2.59819073697968	-0.03031462697241
Si	5.30877764242286	3.31523400095611	-0.01466639424681
Si	5.30911849974969	-3.31497952529619	0.01501496579757
Si	-5.30872684534664	-3.31513661325674	0.01848138978578
Si	-5.30913159034653	3.31488981978752	-0.01775211985394
H	-0.00038576989498	4.65005948922770	0.12605126417864
H	7.22549254137738	2.25900709918642	1.73248574714035
H	6.39581262975296	3.37935657895337	-2.59385315140735
H	4.63744940212948	5.91535452675952	0.77473509409963

H	4.63302131726654	-5.91965136167777	-0.75513630782670
H	7.21856905326811	-2.27038151775985	-1.74709524557437
H	6.40788689564216	-3.36329933901589	2.58951726749264
H	-4.63544410142127	-5.91897847868442	-0.75686045776290
H	-6.39951756975787	-3.36624132599099	2.59635781815909
H	-7.22347363799926	-2.26786909911000	-1.73625622257936
H	-4.63513627535980	5.91867596060313	0.75714599561477
H	-6.40382700961018	3.36513518144996	-2.59395290452175
H	-7.22113471861410	2.26799359092112	1.74023576056492
H	0.00035455388428	-4.65003375298771	-0.12837837733824

1,2,3,4,5-Pentasilylbenzol (B3-LYP, TZVP)

C	-2.32408907024056	-0.58700085755984	0.01902982685196
C	-2.31881225514596	2.08133003050047	-0.02113950034369
C	0.00385387568289	3.33883466709373	-0.08846265470419
C	2.32455970468843	2.07745695179947	-0.02318182668792
C	2.32548601045830	-0.59093875687484	0.02203026015155
C	-0.00039977682365	-1.91594608895337	-0.02314943569326
Si	5.25173145980497	4.17482603002441	-0.06734892600839
Si	5.47502853012809	-2.33377560191437	0.26674162340362
Si	-0.00851196805039	-5.51106311362125	-0.35020848211059
Si	-5.47759910188830	-2.32235845721824	0.26082453102809
Si	-5.24457802447946	4.17957289726169	-0.06094502982261
H	0.00451068715576	5.38760573896094	-0.18409381180052
H	7.11678092153482	3.30765759639966	-1.98414812149719
H	4.38546731720406	6.76225370127879	-0.75084401423293
H	6.51935026475666	4.28370787424921	2.44054331870427
H	5.21768103568830	-4.58231131985438	1.93252850495703
H	6.45100694416065	-3.15224600250468	-2.23983093683285
H	7.34793428762167	-0.59626615604889	1.43506221640451
H	-2.25348413035351	-6.28960911060416	-1.85048245350354
H	2.28176983227107	-6.30941280876863	-1.76753319193179
H	-0.05915419243914	-6.84026317935246	2.12682208966036
H	-5.20755127751884	-4.60809410187171	1.87271784796171
H	-7.33200090295149	-0.60662145304804	1.49000886754589
H	-6.48465060470843	-3.08077367678923	-2.25249629593740
H	-4.38422334557687	6.76395017399237	-0.76247549364099
H	-7.12273665971969	3.29774252693804	-1.95826494843298
H	-6.49751338387551	4.29865201596855	2.45422978934257

Kapitel 6

Dank

Mein Dank gilt:

Frau H. Froh und Frau M. Donaubaueer für ihren großartigen Einsatz und ihre stete Hilfsbereitschaft bei allen nichtchemischen Problemstellungen.

Herrn S. Nogai und Herrn Prof. N.W. Mitzel für die Geduld bei der Präparation der Kristalle und der Aufnahme und Lösung der röntgenographischen Datensätze.

meinen Laborkollegen D. Arnold, Dr. R. Berger, M. Huber, D. Schneider, O. Schuster und Dr. J. Wilton-Ely für ihre Kollegialität und die ausgezeichnete Atmosphäre.

Herrn M. Barth und seinen Mitarbeiter/innen für die gewissenhafte Durchführung der Elementaranalysen.

Herrn Prof. P. Pyykkö und seinen Mitarbeitern für die freundliche Aufnahme in ihren Arbeitskreis und die intensive Unterstützung bei der Durchführung der quantenchemischen Studien.

Frau C. Oswald, Frau. S. Bräu und Herrn M. Armbruster für ihr Engagement im Rahmen des anorganisch-chemischen Fortgeschrittenenpraktikums.

Herrn Prof. J.Y. Becker für die Durchführung der elektrochemischen Messungen und die interessanten Diskussionen per e-mail.

Weiterhin danke ich den übrigen Mitgliedern des Arbeitskreises, namentlich Frau Dr. A. Schier sowie B. Djordjevic, R.-Y. Liao, U. Monkowius, Dr. K. Porter, S. Reiter, P. Roembke, S. Thwaite und F. Wiesbrock für das gute Arbeitsklima und die über die Universität hinausgehende Freundschaft...

... sowie allen nicht namentlich genannten Mitarbeitern des Instituts, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Dankeschön !

Kapitel 7

Zusammenfassung

Elementares Silicium und viele Verbindungen dieses Elements sind essentielle Bestandteile vieler moderner Werkstoffe, angefangen beim hochreinem Silicium (Halbleitertechnik) über Polymere auf Siliciumbasis (Polysiloxane, -silazane, -carbosilane, -silane) bis zu siliciumhaltigen Keramiken (Siliciumcarbid, -nitrid, -oxynitrid), ganz zu schweigen von den klassischen Grundstoffen Sand und Ton und vielen anderen silikatischen Mineralien. Das Silicium hat somit einen Stellenwert und eine Einsatzbreite erreicht, die beispiellos sind und von kaum einem anderen Element erreicht werden.

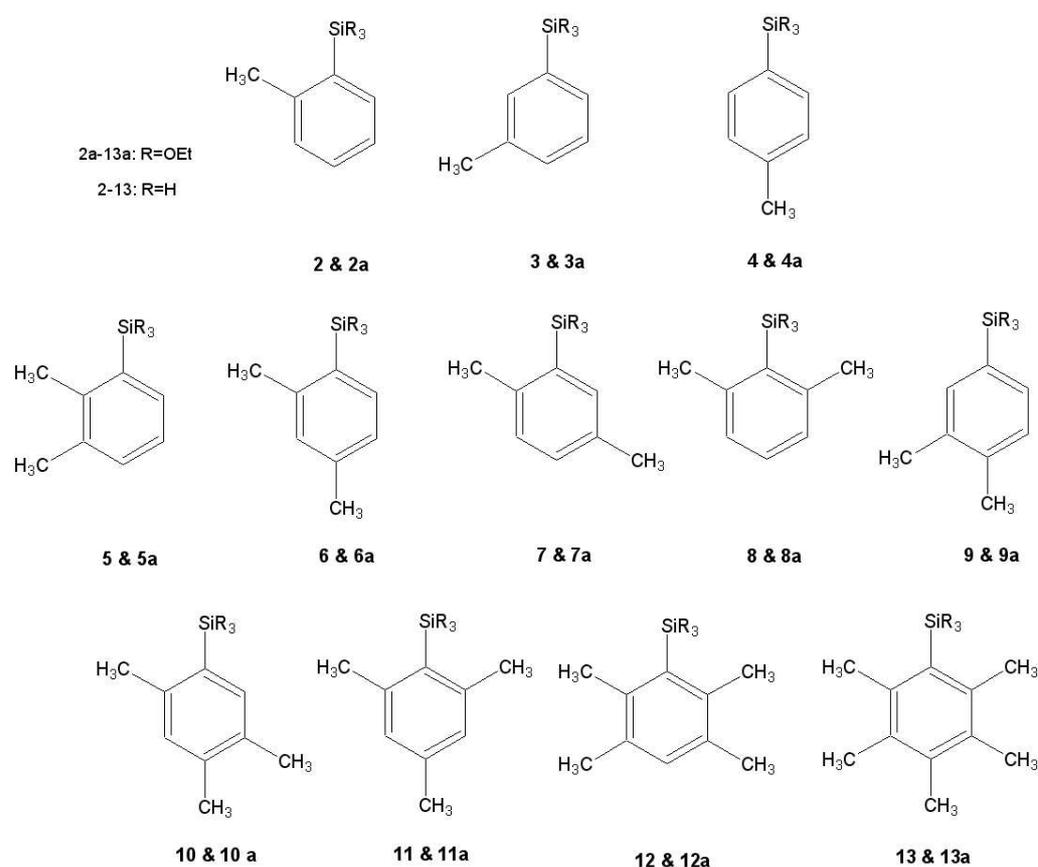
Die stetig steigenden Anforderungen an die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Werkstoffe erfordern neben der Verbesserung bestehender Verfahren auch die Entwicklung neuer Synthesekonzepte. Einen ersten Schritt zur Etablierung solcher neuer Konzepte stellt dabei immer die Synthese und Charakterisierung von niedermolekularen siliciumorganischen Modellverbindungen dar, welche in einem zukünftigen Verfahren als Monomerbausteine oder *Precursoren* dienen können.

In diesem Sinne widmet sich die vorliegende Arbeit einer speziellen Klasse von siliciumorganischen Verbindungen, den (*Poly*)trihydrosilylarenen. Diese Substanzen, welche als höhere Homologe der *Polymethylarene* aufgefasst werden können, sind aus einer Reihe von Gründen von Interesse:

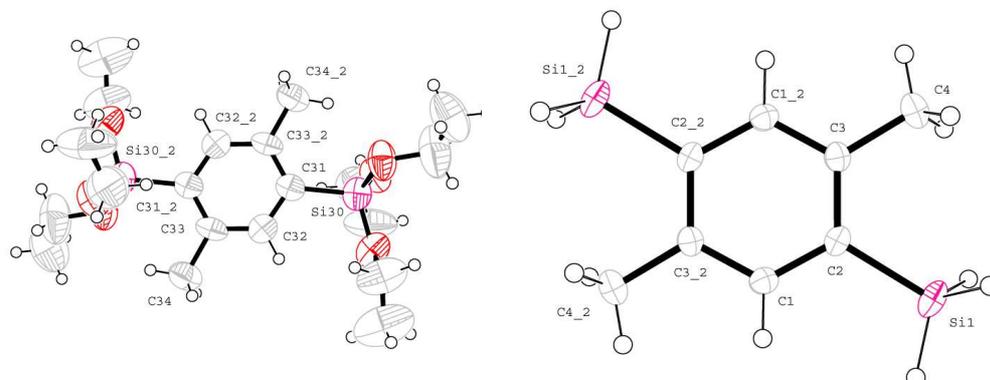
- Ihre leichte Flüchtigkeit, verbunden mit einem gefahrlosen Umgang, machen sie für den Einsatz als *single-source*-precursoren in CVD-Prozessen zur Abscheidung von Siliciumcarbid interessant. Durch zusätzliches Einbringen von Heteroatomgruppierungen kann dieses Einsatzgebiet auf andere Keramiken, beispielsweise Siliciumnitridcarbid oder -oxynitrid, erweitert werden.
- In eine neue Klasse siliciumhaltiger Polymere vom Typ $-(\text{H}_2\text{Si})_n\text{Ar}$ - mit konjugierten Oligosilan- und Areneinheiten werden große Hoffnungen gesetzt. Solche Stoffe sind durch katalytische Kupplungsreaktionen von (*Poly*)trihydrosilylarenen unter Dehydrogenierung oder Desilanierung zugänglich. Durch Pyrolyse der so erhaltenen Polymere können speziell strukturierte Keramiken hergestellt werden. Darüberhinaus erhofft man sich aufgrund der bemerkenswerten phononischen Charakteristika eine gezielte Modifikation der Eigenschaften durch photochemische Behandlung und den Einsatz als Funktionsschichten in elektronischen Bauteilen.

Die Darstellung von insgesamt zwölf gemischt methyl/silyl-substituierten Verbindungen **2-13** sowie der entsprechenden alkoxysilylierten Vorstufen **2a-13a** gelang durch *in-situ*-Grignard-Reaktion der Bromarene mit Tetraethoxysilan als Silylierungsmittel und Reduktion der Zwischenstufen mit Lithiumaluminiumhydrid.

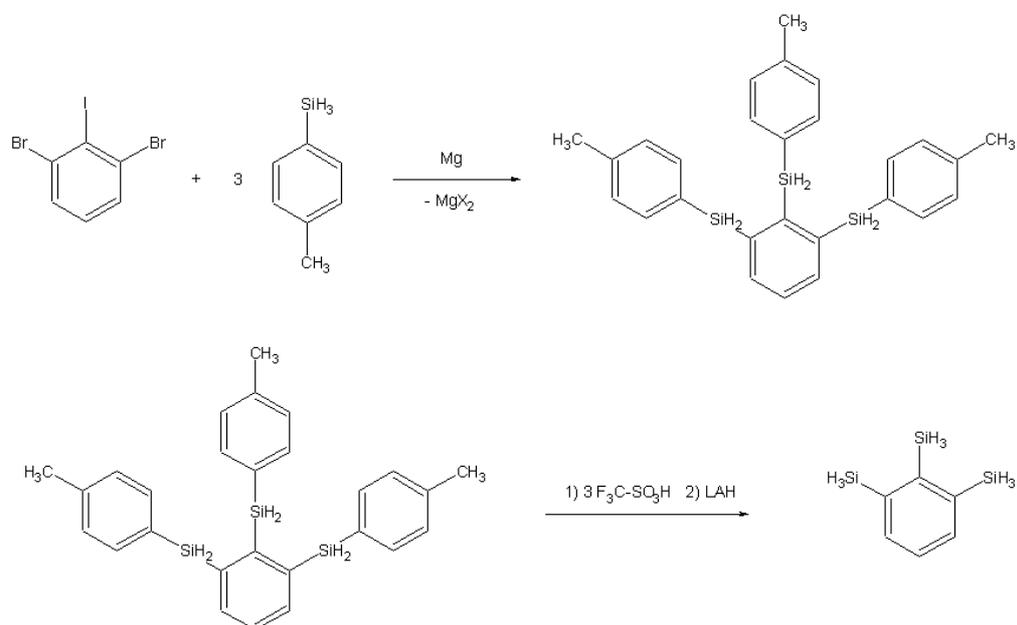
Alle Verbindungen wurden mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie umfassend charakterisiert. Die ^{29}Si -Spektren der wasserstoffreichen Spezies **8**, **11**, **12** und **13** sind durch eine extreme Hochfeldverschiebung der Signale der Silylgruppen gekennzeichnet. Dieser Effekt ist auf ein Ausweichen der Silylgruppe aus der Aromatenebene zurückzuführen, bedingt durch den sterischen Zwang, den die unmittelbar benachbarten Methylgruppen ausüben, und die damit einhergehende Änderung des lokalen Ringstromes.



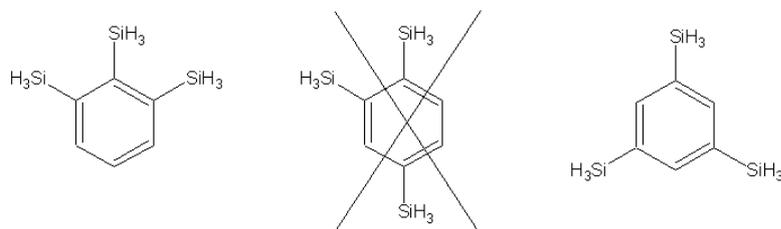
Im Zuge der präparative Arbeiten über *Bis*(trihydrosilyl)aromaten wurden einige neuartige Verbindungen mit *meta*- und *para*-Substitutionsmuster hergestellt (**17a-20a** bzw. **17-20**). Diese können durch doppelte Silylierung mit Triethoxysilan und anschließende Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in guten Ausbeuten erhalten werden. In ihren spektroskopischen Eigenschaften ähneln sie in vielerlei Hinsicht den Verbindungen **2-13**. So beobachtet man auch hier die oben erwähnte Hochfeldverschiebung der ^{29}Si -Signale der Silylgruppen. Im Falle des 1,4-disilylierten 2,5-Dimethylbenzols gelang die röntgenstrukturanalytische Charakterisierung von Zwischen- und Endprodukt.



Die zur Synthese von *Tris*(trihydrosilyl)benzolen zunächst vorgesehene Route über die Chlor-Aromaten erwies sich als nicht gangbar. Schwenkte man aber auf die entsprechenden bromo-iodo-substituierten Arene um, so konnte mittels Schutzgruppentechnik stufenweise auch die *vicinale* Trisilylierung eines Benzolkernes verwirklicht werden.

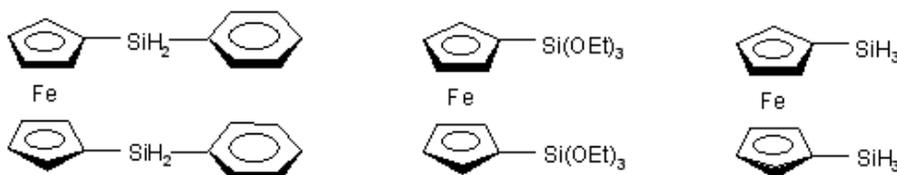


Das gleiche Syntheseprinzip war auch auf das 1,3,5-Substitutionsmuster anwendbar, nicht aber auf die Darstellung des verbleibenden 1,2,4-Isomers.



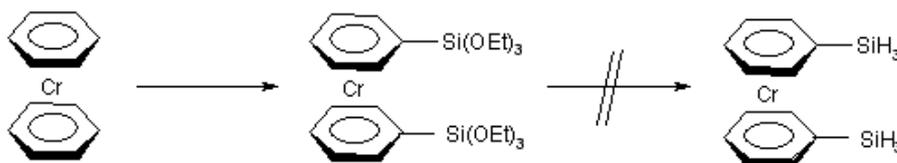
Wie bereits in früheren Arbeiten zur Silylierung von Tetrabrombenzolen beschrieben, bleibt die Synthese im 1,2,4-Fall auf der disilylierten Stufe stehen. Dabei wird praktisch ausschließlich das *para*-disilylierte Produkt gebildet. Die Ursache hierfür muß in der besonderen elektronischen Struktur des *para*-disilylierten Brombenzols liegen, da sterische Ursachen ausscheiden.

Die erstmalige Darstellung wasserstoffreicher, disilylierter Ferrocene gelang ausgehend von unsubstituiertem Ferrocen. Die in einem ersten Schritt hergestellten dilithiierten Verbindungen reagierten in guter Ausbeute mit einer Reihe von Silanierungsagentien zu den entsprechenden Ferrocenylsilanen.



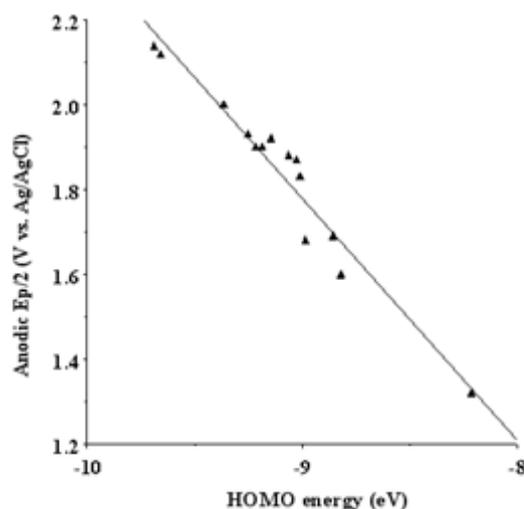
Die Verbindungen sind unbegrenzt stabil und konnten mittels NMR, IR und MS vollständig charakterisiert werden.

Eine analoge Silylierung des Dibenzolchroms gestaltete sich sehr viel schwieriger. Nachdem das triethoxysilylierte Produkt noch erhalten werden konnte, scheiterte die weitere Umsetzung zur wasserstoffreichen Verbindung an der Zersetzung der Intermediate.



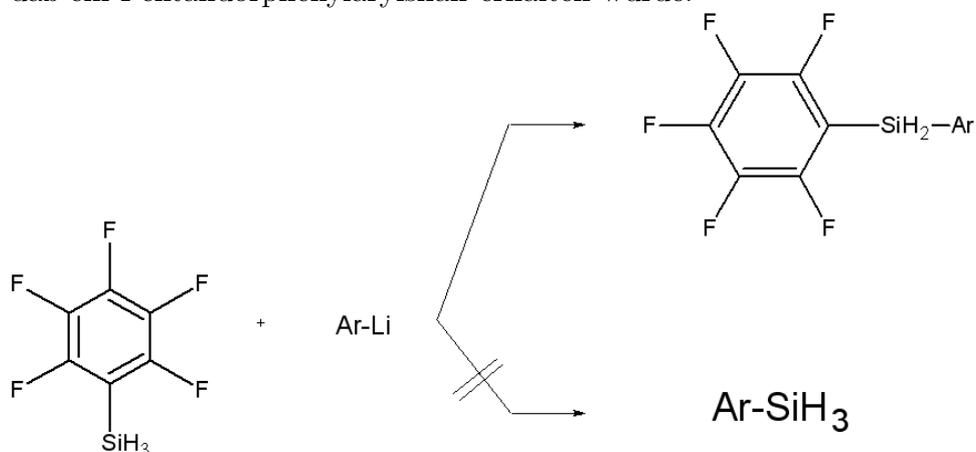
Um experimentelle Daten zur Elektronenstruktur der neuen Arylsilane zu erhalten, wurde in einem weiteren Teil der Arbeit eine Reihe von 16 Arylsilanen cyclovoltammetrisch untersucht. Dabei zeigen sich zwei Tendenzen:

- Zum einen beobachtet man für die Oxidierbarkeit der Verbindungen einen klaren Zusammenhang mit dem Substitutionsgrad sowie dem Substitutionsmuster, wie er bereits in ähnlichen Arbeiten über *Poly-methylbenzole* deutlich wurde. Die Abstufung ist über induktive Effekte der Substituenten auf das zentrale Aromatengerüst unmittelbar erklärbar.
- Zum anderen findet man einen linearen Zusammenhang zwischen semi-empirisch berechneten HOMO-Energien der Silylaromaten mit experimentell ermittelten Oxidationspotentialen. Die erhaltene Gerade kann somit zur Abschätzung des Oxidationspotentials noch unbekannter Silylarene dienen.

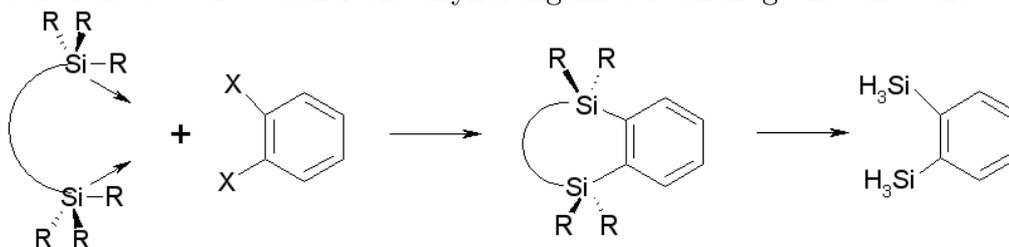


In Erweiterung der synthetischen Arbeiten wurde auch versucht, eine Reihe von neuen Silanierungsagentien zu entwickeln.

- Pentafluorphenylsilan** wurde im Rahmen dieser Arbeit neben anderen polyfluorierten Arylsilanen erstmalig dargestellt. Aufgrund des Pseudohalogencharakters der Pentafluorphenylgruppe kann es als Silylpseudohalogenid aufgefasst werden. Der Versuch, diese Verbindung als H_3Si^+ -Synthon einzusetzen, scheiterte: Die Umsetzung mit lithiumorganischen Verbindungen bei Trockeneisttemperatur führte nicht zur gewünschten silylsubstituierten Verbindung. Stattdessen konnte eine Substitution des Hydridogruppe beobachtet werden, so daß ein Pentafluorphenylarylsilan erhalten wurde.



- Hexaethoxydisiloxan** wurde als difunktionelles Silylierungsreagens etabliert. Durch den Einsatz dieses wohlfeilen Disiloxans konnte das *ortho*-Disilylmotiv am Ring sowie die 1,8-Disilylierung des Naphthylgerüsts in guten Ausbeuten erreicht werden. Damit wird eine wichtige Lücke geschlossen, welche in der Palette der etablierten Silylierungsmittel offen geblieben war.



- **Triethoxysilan** $(\text{EtO})_3\text{SiH}$, welches bereits früher Gegenstand eigener Untersuchungen war, wurde auch in dieser Arbeit erfolgreich eingesetzt. Es zeigte sich hierbei erneut, daß das Triethoxysilan bisweilen erhebliche Vorteile gegenüber dem etablierten Tetraethoxysilan bietet.

Insgesamt bieten die vorgestellten Reaktionen und Zielverbindungen eine Fülle neuer synthetischer Wege und molekularer Vorstufen für die Darstellung komplexer Materialien. Zukünftige Studien müssen über das tatsächliche Anwendungspotential der Synthesevarianten und Verbindungen entscheiden.

Literaturverzeichnis

- [1] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **1988**.
- [2] Hollemann-Wiberg, *Lehrbuch der anorg. Chemie*, 101. Auflage, Walter-deGruyter, Berlin, **1995**.
- [3] C. Friedel, J. Crafts, *Lieb. Ann. Chem.* **1863**, 127, 28.
- [4] A. Reller, M. Braungart, J. Soth, O.v. Uexküll, *GAIA* **2000**, 1, 13-24.
- [5] R. Müller, DRP 14/36 **1934**, 377/38 **1938**.
- [6] E.G. Rochow, *Silicium und Silicone*, 1. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, **1987**.
- [7] E.G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, 67, 963.
- [8] Gmelin *Band 15, Silicium, Teil C, Organische Siliciumverbindungen*, Wiley-VCH, Weinheim, **1958**.
- [9] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 24: Silicon Compounds*, 5. Edition, Wiley-VCH, Weinheim, **1993**, 5793.
- [10] N. Auner, J. Weis (Ed.), *Organosilicon Chemistry IV*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [11] Gmelin *Band 18, Silicium*, Wiley-VCH, Weinheim, **1958**.
- [12] C.P. Lund, W. Zhang, *Production of lower-cost solar cells from silicon in Silicon for the Chemical Industry V*, Department of Chemistry, Norw. Univ. T. **2000**, 249-256.

- [13] H.D. Block, G. Wagner, *Technical Progress on the Bayer route to low cost solar grade silicon in Silicon for the Chemical Industry V* Department of Chemistry, Norw. Univ. T. **2000**, 271-280.
- [14] F. Shimura, *Silicon Materials: Science and Technology for Microelectronics*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [15] F.H.P.M. Habraken, *LPCVD Silicon Nitride and Oxynitride Films*, Springer, Berlin, **1991**.
- [16] D.W. McCall, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 656.
- [17] H.G. Elias, *Makromoleküle*, 5. Auflage, Hüthig & Wepf, Basel, **1992**.
- [18] a) H.J. Queisser, *Silicium - Element des Jahrhunderts* in *Neue Zürcher Zeitung*, **1999**, 202, 79; b) R. Pool, *Science* **1988**, 242, 379; c) Y. Hamakawa, *Spektrum d. Wissenschaften* **1997**, 6, 96.
- [19] T.S. Piper, D. Lemal, G. Wilkinson, *Naturwissenschaften* **1956**, 43, 129; *Chem. Abstr.* **1958**, 52, 13715 g.
- [20] J.Y. Corey, J. Braddock-Wilking, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 175-292.
- [21] S. Shimada, M.L.N. Rao, M. Tanaka, *Organometallics* **1999**, 18, 291-293.
- [22] S. Shimada, M. Tanaka, K. Honda, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8289.
- [23] S. Shimada, M. Shiro, M. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 35, 1856.
- [24] W. Chen, S. Shimada, M. Tanaka, *Science* **2002**, 295, 308-310.
- [25] G. Aullon, A. Lledos, S. Alvarez, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2033.
- [26] R.H. Crabtree, *Science* **2002**, 295, 288.
- [27] *Dow Corning Ltd.* **1952**, GB 671774/19520507.

- [28] F.C. Grozema, L.D.A. Siebbeles, J.M. Warman, S. Seki, S. Tagawa, U. Scherf, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 228-231.
- [29] T. Kobayashi, K. Hatayama, S. Suzuki, M. Abe, H. Watanabe, M. Kijima, H. Shirakawa, *Organometallics* **1998**, *17*, 1646-1648.
- [30] T.C.B. McLeish, R.G. Jones, S.J. Holder, *Macromolecules* **2002**, *35*, 548-554.
- [31] R.G. Jones, W.K.C. Wong, *Organometallics* **1998**, *17*, 59-64.
- [32] W. Uhlig, *Monatshefte für Chemie* **1999**, *130*, 181-195.
- [33] T. Sanji, T. Sakai, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4552-4553.
- [34] I. Haller, T.J. Watson, *J. Electrochem. Soc.* **1982**, *129*, 180-183.
- [35] Y. Obora, M. Tanaka, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 1-11.
- [36] B.J. Grimmond, J.Y. Corey, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *330*, 89-94.
- [37] H.-G. Woo, J.F. Walzer, T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7047-7055.
- [38] T. Sakakura, O. Kumberger, R.P. Tan, M.-P. Arthur, M. Tanaka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 193-194.
- [39] S. Shigeyuki, Y. Inomata, *Silicon Carbide Ceramics (Ceramic Research and Development in Japan Series)*, 1. Auflage, Elsevier Applied Science, **1992**.
- [40] S. Yoshida, *Silicon Carbide and Related Materials*, 1. Auflage, Trans Tech Pubn., **2001**.
- [41] X. Bao, M.J. Edirisinghe, G.F. Fernando, M.J. Folkes, *British Ceramic Transactions* **1998**, *97*, 253-258.
- [42] J. Lipowitz, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1991**, *70*, 1894.

- [43] W. S. Rees, *CVD of Nonmetals*, 1. Auflage, VCH-Weinheim, **1996**.
- [44] K.J. Shea, D.A. Loy, O. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6700.
- [45] D.A. Loy, K.J. Shea, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1431.
- [46] U. Schubert, N. Hüsing, A. Lorenz, *Chem. Mat.* **1995**, *7*, 2010.
- [47] K.J. Shea, G.J. Stoddard, F. Wakui, D.M. Shavelle, R.M. Choate, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4497.
- [48] Z. Deng, J. Wang, Y. Zhang, Z. Weng, Z. Zhang, *Nanostruct. Mat.* **2000**, *11*, 1313-1318.
- [49] R.J.P. Corriu, D. Leclercq, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1420.
- [50] J.D. Mackenzie, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1994**, *2*, 81.
- [51] American Chemical Society, *SciFinder 2000 Datenbank*, **2000**.
- [52] E. Colvin, *Silicon in Organic Synthesis*, 1. Auflage, Butterworths, London, **1981**.
- [53] A. Ladenburg, *Lieb. Ann. Chem.* **1874**, *173*, 148.
- [54] E. P. Kyba, S.-T. Liu, R. L. Harris, *Organometallics* **1983**, *2*, 1877.
- [55] R. Obrycki, C. E. Griffin, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *41*, 5049.
- [56] M. A. Fox, D. A. Chandler, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 381.
- [57] A. Hager, R. Staudigl, *Siliciumchemie in einem chemischen Verbund*, Wacker Sonderdruck, Burghausen, **2003**.
- [58] Goldschmidt AG, EP001174467A9, **2001** (G. Reusmann).
- [59] O. Murata, K. Suzuki, S. Watanabe, Y. Masuda, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8569-8571.
- [60] B.F. Fieselmann, C.R. Dickson, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, 1.

- [61] E.C. Ashby, A.B. Goel, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2429.
- [62] F. Riedmiller, Dissertation, TU München, **2000**.
- [63] A.R. Bassindale, T. Stout, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *271*, C1.
- [64] C. Eaborn, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *100*, 43.
- [65] J. Zech, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2087.
- [66] R. Hager, O. Steigelmann, G. Müller, H. Schmidbaur, H.E. Robertson, D.W.H. Rankin, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 204.
- [67] W. Uhlig, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 733.
- [68] R.L. Merker, M.J. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2243.
- [69] R.L. Merker, M.J. Scott, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 953.
- [70] W. Bydgen, *Chem. Ber.* **1912**, *45*, 708.
- [71] T. Brennan, H. Gilman, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *11*, 625.
- [72] D. Ballard, T. Brennan, F.W.G. Fearon, K. Shiina, I. Haiduc, H. Gilman, *Pure. Appl. Chem.* **1969**, *19*, 449.
- [73] H. Sakurai, K. Ebata, C. Kabuto, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1799.
- [74] A. Sekiguchi, K. Ebata, Y. Terui, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1991**, 1417.
- [75] A. Sekiguchi, K. Ebata, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1464.
- [76] L.S. Luh, Y.S. Wen, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *70*, 2193-2200.
- [77] H.-G. Woo, J.F. Walzer, T.D. Tilley, *Macromolecules* **1991**, *24*, 6863.
- [78] R.J. Corriu, D. Leclercq, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1420-1436.

- [79] F. Mongin, E. Marzi, M. Schlosser, *Eu. J. of Organ. Chem.* **2001**, *14*, 2771-2777.
- [80] R. Schröck, K. Angermaier, A. Sladek, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem* **1996**, *509*, 85.
- [81] K. Tamao, H. Yao, Y. Tsutsumi, H. Abe, I. Hayashi, Y. Ito, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2925.
- [82] S. Shimada, M.L.N. Rao, T. Hayashi, M. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 213-215.
- [83] *Cambridge Structure Database* **2003**, Version 5.24.
- [84] R. Schroeck, Dissertation, TU München, **1996**.
- [85] *Beilstein Datenbank* **2003**, Beilstein Institut zur Förderung der chemischen Wissenschaften.
- [86] N.W. Mitzel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [87] J. Braddock-Wilking, Y. Levchinsky, N.P. Rath, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *588*, 51
- [88] K.B. Borisenko, R.O. Gould, C.A. Morrison, S. Parsons, D.W.H. Rankin, *J.Mol.Struct.* **2000**, *554*, 163
- [89] N.W. Mitzel, P.T. Brain, M.A. Hofmann, D.W.H. Rankin, R. Schröck, H. Schmidbaur *Z. Naturforsch. B* **2002**, *57*, 202
- [90] R. Schröck, A. Sladek, H. Schmidbaur, *Z.Naturforsch. B* **1994**, *49*, 1036
- [91] R. Schröck, K. Angermaier, A. Sladek, H. Schmidbaur, *Organometallics* **1994**, *13*, 3399
- [92] C. Rüdinger, H. Beruda, H. Schmidbaur, *Chem.Ber.* **1992**, *125*, 1401
- [93] F. Riedmiller, A. Jockisch, H. Schmidbaur, *Organometallics* **1998**, *17*, 4444

- [94] F. Riedmiller, A. Jockisch, H. Schmidbaur, *Organometallics* **1999**, *18*, 2760
- [95] F.A. Keidel, S.H. Bauer, *J. Chem. Phys.* **1956**, *25*, 1218.
- [96] G. Portalone, F. Ramondo, A. Domenicano, I. Hargittai, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *560*, 183.
- [97] C.T. Knight, S.D. Kinrade, *Anal. Chem.* **1999**, *71(1)*, 265-267.
- [98] T.M. Alam, *Spectrochim. Acta A* **1997**, *53A(4)*, 545-552.
- [99] T.A. Blinka, B.J. Helmer, R. West, *Adv. Organomet. Chem.* **1984**, *23*, 193-218.
- [100] E.A. Wan, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7680-7684.
- [101] E.M. Genies, F. El Omar, *Electrochim. Acta* **1983**, *28*, 547.
- [102] Y. Kimata, H. Suzuki, S. Satoh, A. Kuriyama, *Organometallics* **1995**, *14*, 2506-2511.
- [103] A. Bewick, G.J. Edwards, J.M. Mellor, *Electrochim. Act.* **1975**, *21*, 1101-1104.
- [104] A. Bewick, G.J. Edwards, J.M. Mellor, *Tetrahedron. Lett.* **1975**, *52*, 4685-4688.
- [105] R.S. Egly, *Chem. & Eng. News* **1973**, *51*, 30.
- [106] L. Ebersson, *Organic Electrochemistry*, 3. Edition, Marcel Dekker, New York & Basel.
- [107] A.E. Coleman, H.H. Richtol, D.A. Aikens, *J. Electroanal. Chem.* **1968**, *18*, 165
- [108] U. Svanholm, V.D. Parker, *J. Chem. Soc. Perkin Trns. 2* **1976**, 1567.
- [109] T. Osa, A. Yildiz, T. Kuwana, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3994.

- [110] K. Nyberg, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 1609.
- [111] T.G. Selin, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1856-1859.
- [112] M. Soeldner, M. Sandor, A. Schier, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1997**, *130(11)*, 1671-1676.
- [113] C. Corminboeuf, T. Heine, J. Weber, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *357*, 1-7.
- [114] R. Lower, M. Vongehr, H.C. Marsmann, *Chem. Ztg.* **1975**, *99*, 33.
- [115] O. Sudmeijer, A.E. Wilson, G.R. Hays, *Org. Magn. Reson.* **1984**, *22(7)*, 459-463.
- [116] Z.W. Qiu, D.M. Grant, R.J. Pugmire, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 2747-2753.
- [117] M.P. Hartshorn, M.C. Judd, R.J. Martyn, W.T. Robinson, G.J. Wright, R.W. Vannoort, *Aust. J. Chem.* **1990**, *43*, 1519-1532.
- [118] C.P. Butts, L. Ebersson, M.P. Hartshorn, W.T. Robinson, D.J. Vaughan, D.A.W. Dawson, *Acta. Chem. Scand.* **1996**, *50*, 29-47.
- [119] J.A. Albanese, D.E. Gingrich, C.D. Schaeffer, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *345*, 23-35.
- [120] C. Eaborn, R.A. Jackson, R. Pearce, *J. Chem. Soc. Perk. Trans. 1* **1975**, *5*, 470-474.
- [121] N. Suzuki, H. Asami, T. Nakamura, T. Huhn, A. Fukuoka, M. Ichikawa, M. Saburi, Masahiko, Y. Wakatsuki, *Chem. Lett.* **1999**, *4*, 341-342.
- [122] M. Huttenhofer, A. Weeber, H.-H. Brintzinger, *Journal of Organomet. Chem.* **2002**, *663*, 58-62.
- [123] I. Manners, *J. of Optics A: Pure and App. Opt.* **2002**, *4(6)*, S221-S223.
- [124] K. Temple, S. Dziadek, I. Manners, *Organometallics* **2002**, *21(21)*, 4377-4384.

- [125] K. Kulbaba, I. Manners, *Polymer News* **2002**, *27(2)*, 43-50.
- [126] X.-H. Liu, D.W. Bruce, I. Manners, *J. of Organomet. Chem.* **1997**, *548(1)*, 49-56.
- [127] S.B. Clendenning, I. Manners, *Can. Chem. News* **2002**, *54(10)*, 28-30.
- [128] R.M. Pike, M.F. Mangano, *Journal of Organomet. Chem.* **1981**, *12*, 53-96.
- [129] W. Beck, W.-P. Fehlhammer, K.-H. Stetter, S. Tadros, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 3955-3960.
- [130] W. Beck, K.-H. Stetter, S. Tadros, K.-E. Schwarzahans, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 3944-3954.
- [131] P. Raj, A.K. Saxena, K. Singhal, A. Ranjan, *Polyhedron* **1985**, *4*, 251-258.
- [132] S. G. Bratsch, *J. Chem. Educ.*, **1985**, *62*, 101.
- [133] C. Breschi, L. Piparo, P. Pertici, A.-M. Caporusso, G. Vitulli, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *607*, 57-63.
- [134] O.V. Ozerov, B.O. Patrick, F.T. Ladipo, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6423-6431.
- [135] O.V. Ozerov, B.O. Patrick, F.T. Ladipo, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7941-7942.
- [136] E. Shirakawa, T. Kurahashi, Y. Takuya, T. Hiyama, *Chem. Comm.* **2000**, *19*, 1895-1896.
- [137] N. McLean, A. Ronald, *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 2089.
- [138] E.S. Psych, N.C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2124.
- [139] W.C. Neikam, G.R. Dimeler, M.M. Desmond, *J. Electrochem. Soc.* **1964**, *111*, 1190.

- [140] L.L. Miller, G.D. Norman, E.A. Mayeda, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 916.
- [141] G.J. Gleicher, M.K. Gleicher, *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 3693.
- [142] B.G. Ramsey, *J. Organometal. Chem.* **1977**, *135*, 307.
- [143] R. DiMaggio, R. Camprostrini, G. Carturan, *J. of Mat. Science Lett.* **1995**, *14(22)*, 1591-3.
- [144] R. Camprostrini, G. Carturan, B. Pelli, P. Traldi, *J. of Non-Cryst. Solids* **1989**, *108(2)*, 143-9.
- [145] S. Kyushin, T. Kitahara, H. Matsumoto, *Chem. Lett.* **1998**, *6*, 471-472.
- [146] S. Kyushin, T. Kitahara, R. Tanaka, M. Takeda, T. Matsumoto, H. Matsumoto, *Chem. Commun.* **2001**, *24*, 2714-2715.
- [147] A. Naka, K.-K. Lee, K. Yoshizawa, T. Yamabe, M. Ishikawa, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *587*, 1-8.
- [148] O. Minge, Diplomarbeit, TU München, **2001**.
- [149] O. Minge, N.W. Mitzel, H. Schmidbaur, *Organometallics* **2002**, *21*, 680-684.
- [150] O. Minge, S. Nogai, H. Schmidbaur, *Silicon for the Chemical Industry VI*, Loen, Norway, **2002**, 235-242.
- [151] B.S. Furniss, A.J. Hannaford, P.W.G. Smith, A.R. Tatchel, *Vogels Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th Edn., Longman Scientific & Technical, Essex **1989**.
- [152] C.-J. Frank Du, H. Hart, K.-K.D. Ng, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3162-3165.
- [153] Y. Kubo, M. Ikeda, A. Sugasaki, M. Takeuchi, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7435 - 7438.
- [154] E. Nield, *J.Chem.Soc.* **1960**, 3800-3806.

- [155] P.A. Klusener, A.A. Peter, J.C. Hanekamp, L. Brandsma, P. Schleyer, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1311-1321.
- [156] J.J. Bishop, A. Davison, M.L. Katcher, D.W. Lichtenberg, R.E. Merrill, J.C. Smart, *J. Organometal. Chem.* **1971**, *27*, 241-249.
- [157] C. Elschenbroich, J. Heck, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 497-498.
- [158] Monsanto Chemical Co., *Chem. Abstr.* **1955**, 10460.
- [159] SHELXTL-PC 4.1, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc. **1990**.
- [160] G.M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for the Refinement of Structures*, Universität Göttingen, **1997**.
- [161] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kömel, *Chem. Phys. Letters* **1989**, *162*, 165.
- [162] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [163] C. Lee, W. Yang, *Phys. Rev.* **1988**, *B37*, 785.
- [164] F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331.
- [165] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143.
- [166] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *1994*, *100*, 5829.