

Versuche zur Addition von Trifluormethylgruppen an die  
Silizium-Silizium-Doppelbindung

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

**Alfred L. Kremer**

aus Jülich

Köln, 2006

Berichterstatter Prof. Dr. D. Naumann

Prof. Dr. A. Klein

Tag der mündlichen Prüfung 06. Juli 2006

## *Danksagung*

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Januar 2003 bis Mai 2006 am Lehrstuhl II für Anorganische und Analytische Chemie der Universität zu Köln unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. D. Naumann

angefertigt, dem ich für die interessante Themenstellung, seine Unterstützung und die große Freiheit bei der Durchführung dieser Arbeit danke.

Ebenso gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. A. Klein für die Übernahme des Korreferates, Herrn Prof. Dr. U. Deiters für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes, und Herrn Dr. K. Glinka für die Übernahme des Prüfungsbeisitzes.

Herrn Prof. Dr. Y. Yagupolskii, Herrn Dr. W. Tyrra und Herrn Dr. B. Hoge gilt mein besonderer Dank für viele Diskussionen und Anregungen.

Herrn Dr. F. Schulz und Herrn Dipl. Chem. H. Fischer, die mir bei der Kristallstrukturanalyse mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben, gilt ebenso mein großer Dank, wie allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Hauses, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Insbesondere Herrn Dr. I. Pantenburg für die Aufnahme der Röntgenspektren, Frau Naumann für die NMR-Spektren, Frau Baum für die Massenspektren, Frau Tosun für die C,H-Analysen und Frau Kremer für die Fluoranalysen.

Außerdem möchte ich allen und insbesondere meinen Laborkollegen Dipl. Chem. H. Fischer, Dipl. Chem. A. v. Fullon, H. Weigand, Dipl. Chem. A. Aboulkahem und Dipl. Chem. H. Schmidt danken, die für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre verantwortlich waren und zu guter Letzt meiner Frau Silke Kremer für ihr Verständnis und ihre Unterstützung.

Für meine Familie

Darin besteht das Wesen der Wissenschaft: Zuerst denkt man an etwas, das wahr sein könnte,

dann sieht man nach, ob es wahr ist und im Allgemeinen ist das nicht der Fall.

(Bertrand Russell)

## *Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen*

Et	Ethyl	$\delta$	chemische Verschiebung
DME	Dimethoxyethan	ppm	parts per million
Me	Methyl	J	Kopplungskonstante
Mes	Mesityl, bzw. 2,4,6-Trimethylphenyl	s	Singulett
Ph	Phenyl	d	Dublett
THF	Tetrahydrofuran	t	Triplett
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium	m	Multiplett
R	organischer Rest		
R <sub>f</sub>	perfluorierter Rest	m/z	Masse-Ladungsverhältnis
Ar	aromatischer Rest	DC	Dünnschichtchromatographie
RT	Raumtemperatur		
RF	Rückfluss		
min	Minuten		
h	Stunden		
d	Tage		
T <sub>k</sub>	Kopftemperatur		
T <sub>Bad</sub>	Badtemperatur		

---

## Inhaltsverzeichnis

<b>1.0.0.0</b>	<b>EINLEITUNG</b> .....	<b>1</b>
<b>2.0.0.0</b>	<b>BESCHREIBUNG UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE</b> .....	<b>10</b>
2.1.0.0	DARSTELLUNG VON TETRAMESITYLDISILEN.....	10
2.1.1.0	<i>In einem Photoreaktor mit interner Strahlungsquelle</i> .....	14
2.1.2.0	<i>Durch reduktive Kopplung des Dimesityldichlorsilans</i> .....	17
2.1.2.1	Umsetzungen mit Lithium im Ultraschallbad.....	19
2.1.2.2	Umsetzungen mit Kalium im Ultraschallbad.....	20
2.1.2.3	Umsetzungen mit Lithiumnaphthalid .....	22
2.1.2.4	Umsetzungen mit Kaliumnaphthalid .....	22
2.1.2.5	Umsetzungen mit Kaliumgraphit.....	23
2.1.2.6	Umsetzungen mit Indium .....	24
2.1.2.7	Zusammenfassung .....	26
2.1.3.0	<i>Durch Belichtung in einem Rayonett-Reaktor</i> .....	27
2.2.0.0	DARSTELLUNG VON TETRA(TRIISOPROPYLPHENYL)DISILEN .....	30
2.3.0.0	VERSUCHE ZUR ADDITION VON PERFLUORMETHYLGRUPPEN AN DIE SI-SI-DOPPELBINDUNG.....	31
2.3.1.0	<i>Umsetzungen des Tetramesityldisilens</i> .....	35
2.3.1.1	Umsetzungen mit $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ .....	35
2.3.1.2	Umsetzungen mit $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ .....	39
2.3.1.3	Umsetzungen mit $\text{AgCF}_3$ und $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$ .....	42
2.3.2.0	<i>Umsetzungen des Tetra(triisopropylphenyl)disilen</i> .....	43
2.4.0.0	STRUKTURUNTERSUCHUNGEN AN DIARYLDICHLORSILANEN.....	47
2.4.1.0	<i>Diphenyldichlorsilan</i> .....	47
2.4.2.0	<i>Dimesityldichlorsilan</i> .....	47
2.4.3.0	<i>Di(triisopropylphenyl)dichlorsilan</i> .....	51
<b>3.0.0.0</b>	<b>DARSTELLUNG UND REINIGUNG DER AUSGANGSVERBINDUNGEN</b> .....	<b>54</b>
3.1.0.0	ALLGEMEINE ARBEITSMETHODEN: .....	54
3.2.0.0	DARSTELLUNG DER MESITYLSILANE .....	56

---

3.2.1.0	<i>Darstellung von Dimesityldichlorsilan</i> .....	56
3.2.1.1	Darstellung von Mesityllithium*Et <sub>2</sub> O .....	56
3.2.1.2	Darstellung von Dimesityldichlorsilan .....	57
3.2.2.0	<i>Darstellung von 2,2-Dimesityl-1,1,1,3,3,3-hexamethyltrisilan</i> .....	59
3.3.0.0	DARSTELLUNG DER DI(TRIISOPROPYLPHENYL)SILANE .....	62
3.3.1.0	<i>Darstellung von Di(2,4,6-triisopropylphenyl)dichlorsilan</i> .....	62
3.3.2.0	<i>Darstellung von 2,2-Di(2,4,6-triisopropylphenyl)-1,1,1,3,3,3-hexamethyltrisilan</i> .....	64
3.4.0.0	DARSTELLUNG SONSTIGER AUSGANGSVERBINDUNGEN .....	66
3.5.0.0	ÜBERSICHT ÜBER DIE KOMMERZIELL ERWORBENEN CHEMIKALIEN .....	67
<b>4.0.0.0</b>	<b>ANALYSE- UND MESSMETHODEN .....</b>	<b>69</b>
4.1.0.0	KERNRESONANZSPEKTROSKOPIE .....	69
4.2.0.0	MASSENSPEKTROMETRIE .....	70
4.3.0.0	RÖNTGENSTRUKTURANALYSE .....	71
4.4.0.0	SCHMELZPUNKTE .....	71
4.5.0.0	ELEMENTARANALYSEN .....	71
<b>5.0.0.0</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL.....</b>	<b>73</b>
5.1.0.0	DARSTELLUNG VON TETRAMESITYLDISILEN.....	73
5.1.1.0	<i>In einem Photoreaktor mit interner Strahlungsquelle</i> .....	73
5.1.1.1	Mit Lösungsmittelgemisch .....	73
5.1.1.2	In Pentan.....	75
5.1.1.3	Verlängerte Belichtungsdauer .....	76
5.1.2.0	<i>Durch reduktive Kopplung von Dimesityldichlorsilan</i> .....	77
5.1.2.1	Umsetzungen mit Lithium im Ultraschallbad.....	77
5.1.2.2	Umsetzungen mit Kalium im Ultraschallbad.....	79
5.1.2.3	Umsetzungen mit Lithiumnaphtalid .....	82
5.1.2.4	Umsetzungen mit Kaliumnaphtalid .....	83
5.1.2.5	Umsetzungen mit Kaliumgraphit.....	84
5.1.2.6	Umsetzungen mit Indium .....	85
5.1.3.0	<i>Belichtung in einem Rayonett-Reaktor</i> .....	87



---

5.2.0.0	DARSTELLUNG DES TETRA(TRIISOPROPYLPHENYL)DISILENS .....	90
5.3.0.0	VERSUCHE ZUR ADDITION VON PERFLUORMETHYLGRUPPEN AN DIE SI-SI-DOPPELBINDUNG .....	92
5.3.1.0	<i>Umsetzungen des Tetramesityldisilens .....</i>	<i>92</i>
5.3.1.1	Mit $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ .....	92
5.3.1.2	Mit $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ .....	100
5.3.1.3	Mit $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$ .....	104
5.3.1.4	Mit $\text{AgCF}_3$ .....	105
5.3.2.0	<i>Umsetzungen des Tetra(triisopropylphenyl)disilens .....</i>	<i>106</i>
5.3.2.1	Mit $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ .....	106
5.3.2.2	Mit $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ .....	108
5.3.2.3	Mit $\text{AgCF}_3$ .....	110
5.4.0.0	STRUKTURUNTERSUCHUNGEN AN DIARYLDIHALOGENSILANEN .....	111
5.4.1.0	<i>Diphenyldichlorsilan .....</i>	<i>111</i>
5.4.2.0	<i>Dimesityldichlorsilan .....</i>	<i>112</i>
5.4.3.0	<i>Di(triisopropylphenyl)dichlorsilan .....</i>	<i>113</i>
<b>6.0.0.0</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....</b>	<b>114</b>
<b>7.0.0.0</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>120</b>
<b>8.0.0.0</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>125</b>

## 1.0.0.0 Einleitung

Die Vielfalt der Chemie und Verbindungen des Kohlenstoffs weckte schon im 19. Jahrhundert das Interesse, den Kohlenwasserstoffverbindungen analoge Siliziumverbindungen zu synthetisieren. Anfang des 20. Jahrhunderts sagte *A. Stock*: „Die Chemie des Siliziums ist nur ein vereinfachtes und verzerrtes Abbild der Chemie des Kohlenstoffs.“ Die Darstellung kohlenwasserstoffanaloger Siliciumverbindungen gelang teilweise, wenn auch die chemischen Eigenschaften der Wasserstoffsilane deutlich von denen der Kohlenwasserstoffe abweichen und die Vielfalt der Kohlenwasserstoffe bei weitem nicht erreicht wurde.

Dem gegenüber bietet die Organosiliziumchemie ein weites Feld an stabilen Silizium-Kohlenwasserstoff-Verbindungen. Mit der Synthese des Tetraethylsilans gelang *Friedel* und *Crafts* 1866 die erste Darstellung einer Organosiliziumverbindung<sup>[1]</sup>. Aber insbesondere die Synthese von alken- und alkinanalogen Verbindungen mit Si-C- oder Si-Si-Doppelbindungen stellte die Chemie vor große Probleme.

1912 berichteten *Schlenk* und *Renning* die gelungene Synthese eines Silens, einer Verbindung mit einer Si-C-Doppelbindung, durch Dehydratisierung eines Silanols<sup>[2]</sup>. In den folgenden Jahren versuchte *Kipping*, diese Synthese zu reproduzieren. Seine Experimente führten jedoch nie zu niedervalenten Siliziumverbindungen, sondern zu cyclischen Oligomeren oder Polymeren mit Si-Si-Einfachbindungen, bzw. zu Siloxanen<sup>[3, 4, 5]</sup>.

Auch Versuche zur Synthese von Verbindungen mit Element-Element-Doppelbindungen des Phosphors, sowie der Elemente der vierten und fünften Periode der Hauptgruppenelemente führten nicht zum Erfolg. Theoretische Arbeiten von *Pitzer* und *Mulliken* unterstützten die

Ansicht der scheinbaren Unfähigkeit der Elemente, deren Hauptquantenzahl größer zwei ist, stabile Doppelbindungen auszubilden<sup>[6, 7]</sup>. Diese Tatsache fand letztlich unter dem Begriff Doppelbindungsregel Eingang in die Lehrbücher<sup>[8]</sup>.

Kovalente Mehrfachbindungen zwischen zwei Elementen entstehen nur dann, wenn ihre p-Orbitale perpendicular zur Bindungsachse überlappen. Mit zunehmendem Atomradius der Elemente der höheren Perioden wird der Grad der Überlappung der p-Orbitale der beteiligten Atome geringer und steht somit der Ausbildung einer stabilen Doppelbindung entgegen. Mit der geringen Überlappung wird insbesondere eine geringere Bindungsenergie erzielt und damit die Bildung von Einfachbindungen thermodynamisch bevorzugt.

Obwohl es schon in den 1970er Jahren erste spektroskopische Hinweise auf niedervalente Verbindungen des Siliziums gab, gelangen erst im Jahr 1981 Darstellungen von Verbindungen mit Element-Element-Doppelbindungen. *Yoshifuji et al* veröffentlichten die P-P-<sup>[9]</sup>, *Brook et al.* die Si-C-<sup>[10]</sup> und *West et al.* mit dem Tetramesityldisilen die Si-Si-Doppelbindung<sup>[11]</sup>.

Damit ist die Doppelbindungsregel keine strenge Regel im eigentlichen Sinne des Wortes mehr, sondern nur eine Beschreibung der graduellen Unterschiede im chemischen Verhalten der Elemente der zweiten und dritten Periode. Bei einem Ethen ist die Polymerisation thermodynamisch möglich, aber durch kinetische Ursachen gehemmt. Die kinetische Hemmung lässt sich durch Verwendung geeigneter Katalysatoren aufheben. Disilene sind dagegen nicht kinetisch gehemmt. Hier verläuft die Polymerisation bereits bei tiefen Temperaturen und wird allein durch Anwesenheit sterisch anspruchsvoller Gruppen unterbunden.

Seit diesen Erkenntnissen hat die Chemie der homonuklearen Doppelbindungen der Hauptgruppenelemente der Perioden III bis V große Fortschritte gemacht <sup>[12, 13, 14]</sup>. So sind neben der Vielzahl der Disilene, darunter auch Disilene mit konjugierten Doppelbindungen, auch viele analoge niedervalente Verbindungen des Germaniums, des Phosphors und des Arsens dargestellt und vollständig charakterisiert worden <sup>[15, 16]</sup>. Im Jahre 2004 gelang es *Sekiguchi et al.*, die erste Verbindung mit einer Si-Si-Dreifachbindung und damit formal  $sp$ -hybridisierten Siliziumatomen zu synthetisieren und charakterisieren. Die Synthese gelang durch alkalivermittelte reduktive Kopplung eines Dihalodisilens <sup>[17]</sup>. Bereits 2003 beschrieben *Ishida et al.* mit der Synthese einer kumulenanalogen Verbindung die erste stabile Verbindung mit einem formal  $sp$ -hybridisierten Si-Atom <sup>[18]</sup>.

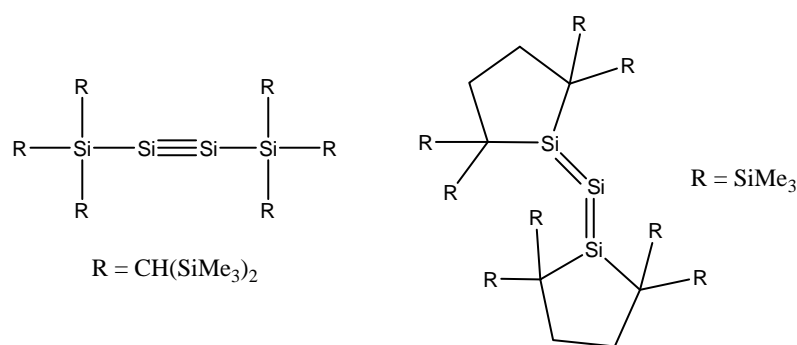


Abbildung 1: Formal  $sp$ -hybridisierte Siliziumatome

All diesen Verbindungen gemeinsam ist die hohe sterische Abschirmung der Doppelbindung, die einer thermodynamisch bevorzugten Oligomerisierung, wie sie die Doppelbindungsregel impliziert, entgegensteht. Die hohe sterische Abschirmung wird durch Reste wie beispielsweise der Mesityl-, der *tert*-Butyl- oder der Triisopropylphenylgruppe erreicht.

Trotz ihrer anspruchsvollen Sterik sind die Verbindungen im hohen Maße luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Die Halbwertszeiten der Reaktion mit Luftsauerstoff variieren dabei von wenigen Minuten bis hin zu Stunden.

Im Gegensatz zu den Alkenen sind Disilene im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums Chromophore. Ihre Farbe variiert mit den Substituenten von hellgelb bis rot. So ist das Tetramesityldisilen hellgelb und das Tetra(triisopropylphenyl)disilen orange. Gleichzeitig zeigen Disilene ein thermochromes Verhalten. So nimmt das Tetramesityldisilen als Feststoff reversibel bei Temperaturen über 130 °C allmählich eine orange Farbe an. Das Farbverhalten der Disilene ist auf die im Vergleich zum  $2p\pi-2p\pi^*$ -Übergang der Alkene nur etwa halb so große Anregungsenergie des  $3p\pi-3p\pi^*$ -Übergangs zurückzuführen (Abbildung 2).

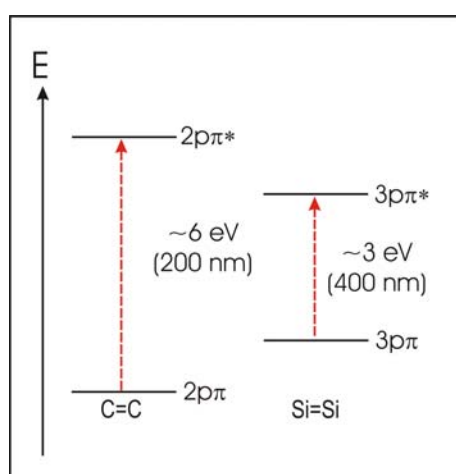


Abbildung 2: Vereinfachtes MO-Diagramm für Alkene und Disilene aus<sup>[12]</sup>.

Gleichzeitig ist die Rotationsbarriere der Si-Si-Doppelbindung ca. 30 % kleiner als die der C-C-Doppelbindung. So isomerisieren reine Z- oder E-isomere Disilene vom Typ  $R_1R_2Si=SiR_2R_1$  innerhalb weniger Stunden zu gemischten E/Z-Isomeren (Abbildung 3). Daher wurde vielfach diskutiert, ob es sich tatsächlich um eine Doppelbindung wie im Falle der Alkenanaloga handelt, zumal ab-initio-Rechnungen zeigen, dass das bisher nicht dargestellte  $H_2Si=SiH_2$  im Gegensatz zum Ethen keine planare Struktur besitzen sollte, sondern einen Faltungswinkel von 27° aufweist. Die Planarität des  $C_2Si=SiC_2$ -Gerüsts des

Tetramesityldisilens ist den Rechnungen zu Folge allein auf den sterischen Einfluss der Substituenten zurückzuführen <sup>[14]</sup>.

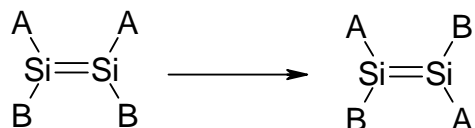


Abbildung 3: E/Z-Isomerisierungsverhalten der Disilene

NMR-spektroskopische Untersuchungen sprechen jedoch für den Doppelbindungscharakter. Die  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$ -Kopplung ist beispielsweise im Falle des Tetramesityldisilens mit ca. 158 Hz annähernd doppelt so groß wie die  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$ -Kopplung entsprechender Aryldisilane mit 85 Hz. Gleichzeitig zeigen die Disilene einen großen anisotropen Effekt, der bei tetrakoordinierten Silanen nur sehr klein ist. Gleiches findet man bei der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie für Alkene und Alkane. Zudem zeigen die kristallographischen Daten der Disilene eine deutliche Verkürzung der Si-Si-Bindung von 233 pm auf 214 pm. Die niedrige Rotationsbarriere ist also nicht auf einen Einfachbindungscharakter der Si-Si-Bindung zurückzuführen, sondern auf die niedrige Anregungsenergie für die E/Z-Isomerie. Unter Energiezufuhr (Licht, Wärme) wird die Doppelbindung kurzfristig geöffnet, die Rotation läuft ab und die Doppelbindung wird wieder hergestellt <sup>[14]</sup>.

Mit der niedrigen Anregungs-, bzw. Aktivierungsenergie der Doppelbindung geht eine deutlich höhere Reaktivität gegenüber den Alkenen einher, die allein durch die Sterik der Substituenten begrenzt wird. Die Bandbreite der Reaktionen ist sehr vielfältig. So sind neben nukleophilen, elektrophilen und radikalischen 1,2-Additionen auch [2+2]- und [2+3]-Cycloadditionen bekannt <sup>[19, 20]</sup>. Die Reaktion mit Sauerstoff ist beispielsweise im ersten

Schritt eine [2+2]-Cycloaddition, der daraus resultierende Vierring lagert sich anschließend in ein cyclisches Siloxan um (Abbildung 4) [21].

Ebenso wurden Metallkomplexe beobachtet, wie z.B. side-on mit  $\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2$ . Dieser führt nach der Koordination zu einer Addition der Perfluoressigsäurereste an die Si-Si-Doppelbindung [22].

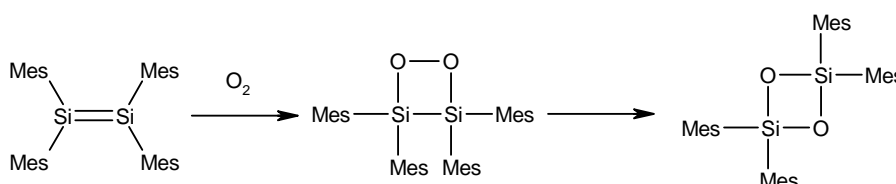


Abbildung 4: Reaktion des Tetramesityldisilens mit Sauerstoff.

Die hohe Reaktivität der Disilene hat in Verbindung mit ihrer anspruchsvollen Sterik zu einer Vielzahl bis dahin unbekannter Verbindungen, bzw. Verbindungsklassen geführt, von denen einige nachstehend aufgeführt sind:

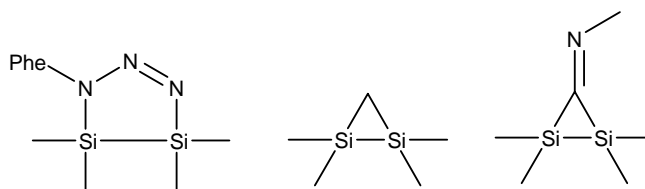


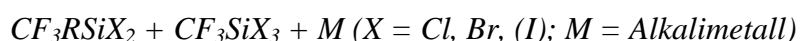
Abbildung 5: Neue Verbindungstypen aus Reaktionen von Disilenen

Aufgrund der bisher bekannten Reaktivität könnten Disilene als Ausgangsverbindungen für teilperfluoralkylierte Disilane  $\text{R}_2\text{R}_f\text{Si}-\text{SiR}_f\text{R}_2$  dienen.

Organopolysilane spielen heute, neben Organopolysiloxanen, eine immer wichtigere Rolle als Kunststoffersatz bei Anwendungen, bei denen „normale“ organische Polymere versagen. So besitzen Organopolysilane eine höhere thermische Stabilität aufgrund der starken Si-C- und

Si-H-Bindungen. Gleichzeitig können sterisch anspruchsvolle Seitenketten die Si-Si-Bindungen abschirmen und sorgen so für eine große chemische Stabilität. Eine Einführung von Perfluoralkylgruppen könnte diese Eigenschaften noch verstärken.

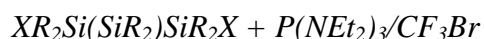
Dieser Einfluss von Perfluoralkylgruppen wurde bereits im Falle der organischen Polymere eindrucksvoll gezeigt. So konnte durch Einführung von Trifluormethylgruppen in Ausgangsverbindungen der Kunststoffherstellung die chemische Resistenz erhöht und die Entflammbarkeit der Kunststoffe reduziert werden <sup>[23, 24]</sup>. Die Trifluormethylgruppe zeichnet sich gegenüber der Methylgruppe durch eine hohe Gruppenelektro negativität, die zwischen der des Chlors und der des Fluors liegt <sup>[25]</sup>, und einer geringen Größe aus. Dies begründet die signifikanten Eigenschaftsänderungen bei Einführung solcher Trifluormethylgruppen. Während im Falle der teilperfluoralkylierten Silikone die Darstellung bereits großtechnisch erfolgt <sup>[26]</sup>, ist die Chemie der entsprechenden Silane und Siloxane noch nicht ausreichend untersucht. In seiner Dissertation gelang *A. Roth* <sup>[27]</sup> die Darstellung teilperfluoralkylierter Silane zum einen durch Si-Si-Bindungsknüpfung trifluormethylierter Monosilane vom Typ  $CF_3R_2SiX$  und  $CF_3RSiX_2$  ( $X = -\text{Halogen}, -\text{H}, -\text{OMe}, -\text{NR}_2$ ;  $R = -\text{Me}, -\text{Ph}$ ) entweder über reduktive Dehalogenierungen mittels Alkalimetallen:



oder als Übergangsmetallkatalysierte dehydrogenative Kopplungen:



Zum anderen gelang die Trifluormethylierung bestehender Si-Si-Bindungssysteme vom Typ  $(CF_3Me_2Si)_2$  durch Trifluormethylierung von Disilanen vom Typ  $(CIR^1R^2Si)_2$  ( $R^1 = \text{Me}, \text{NMe}_2, \text{Net}_2$ ;  $R^2 = \text{Me}$ ) mit dem *Ruppert*-Reagenz.





Dabei erwies sich letztere Synthese als erfolgreicher.

Versuche, auf diesen Wegen Trifluormethylgruppen auf Disilane mit größeren Resten als der Methylgruppe zu übertragen, führten jedoch mit Zunahme der Größe des Restes  $R^1$  zu einer drastischen Abnahme der Ausbeute und scheiterten im Falle des Tetraphenyldichlordisilans  $(ClPh_2Si)_2$  völlig <sup>[27]</sup>.

Wegen ihrer weit gefächerten Reaktivität und der bereits vorhandenen voluminösen Schutzgruppen bieten sich hier Disilene als Precursoren für eine Synthese der teilperfluoralkylierten Disilane mit großen Resten an.

Perfluoralkylierungen sind in der organischen wie auch anorganischen Chemie seit langem etabliert <sup>[28]</sup>. Sie können mit Verbindungen des Typs  $M(R_f)_2$  ( $M = Zn, Cd, Hg, Sb, Te$  u.a.),  $Ag[Ag(CF_3)_2]$ ,  $Me_3SiCF_3$  oder  $CF_3I$  durchgeführt werden. So ist es beispielsweise unter radikalischen Bedingungen möglich, Trifluormethylgruppen auf C-C-Doppelbindungen zu übertragen. Auf diesem Weg gelang es *Naumann et. al.*, u.a. mit  $Te(CF_3)_2$  Trifluormethylgruppen unter radikalischen Bedingungen an die Doppelbindung von Cyclohexen zu addieren <sup>[29]</sup>.

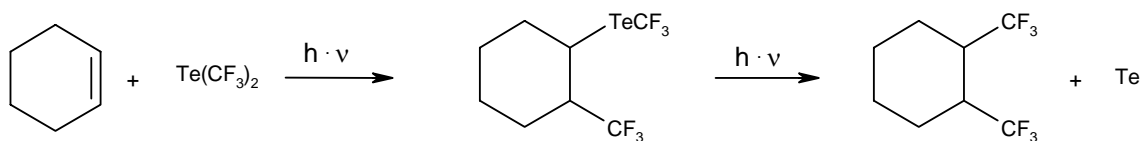


Abbildung 6: Tellurvermittelte Perfluormethylierung von Cyclohexen

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, mittels geeigneter Perfluoralkylierungsmittel, wie beispielsweise  $AgCF_3$ ,  $Me_3SiCF_3$ ,  $Te(CF_3)_2$  oder  $Hg(CF_3)_2$ , Perfluormethylgruppen auf Tetramesityldisilen zu übertragen. In einem nächsten Schritt soll dann auch versucht werden,

Perfluorethyl- oder Perfluorphenyl-Gruppen auf Tetramesityldisilen und Tetra(triisopropylphenyl)disilen zu übertragen.

Dazu sollen die Synthesen der Disilene nach *R. West* nachvollzogen und die erhaltenen Disilene mit geeigneten Perfluoralkylierungsmitteln umgesetzt werden. Des Weiteren sollen Einkristalle des  $\text{Phe}_2\text{SiCl}_2$ , des  $\text{Mes}_2\text{SiCl}_2$  und des  $\text{Tip}_2\text{SiCl}_2$  erhalten, diese röntgenographisch untersucht und ihre strukturellen Parameter analysiert werden.

## 2.0.0.0 Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse

### 2.1.0.0 Darstellung von Tetramesityldisilen

Die erste Darstellung einer Verbindung mit einer Silizium-Silizium-Doppelbindung, dem Tetramesityldisilen, gelang *R. West* und *M. J. Fink* durch Bestrahlung des 2,2-Dimesityl-1,1,1,3,3,3-hexamethyltrisilan mit kurzweiliger UV-Strahlung bei niedrigen Temperaturen in einem Lösungsmittelgemisch von Pentan und THF (2:1) [11].

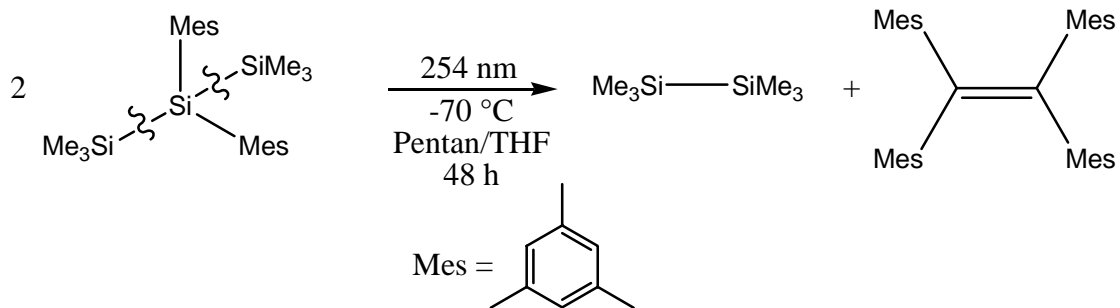


Abbildung 7: Synthese des ersten Disilens nach *R. West* und *M. J. Fink*.

Dabei wird das Disilen durch Kombination zweier carbenanaloger Elektronensextett-Teilchen, den Silylenen, gebildet. Diese Silylene werden unter starker UV-Strahlung bei 254 nm im primären Reaktionsschritt durch homolytische Spaltung der beiden durch die Sterik der Substituenten belasteten Si-Si-Bindungen des Trisilans erhalten. Die endständigen Trimethylsilylgruppen bilden dann das Nebenprodukt, das Hexamethyldisilan.

Die Reaktionsweise der Silylene unterscheidet sich markant von denen der Carbene  $:\text{CR}_2$ . Carbene können, oft abhängig von ihren Substituenten, im Grundzustand sowohl als Singulett-, als auch als Triplettteilchen vorliegen. Die Teilchen können im Allgemeinen durch Energiezufuhr von dem einen in den anderen Zustand wechseln, wobei der dazu nötige Energiebeitrag oft nur recht gering ist.

Bei den schwereren Homologen der vierten Hauptgruppe liegen die carbenanalogen Verbindungen  $\text{:ER}_2$  ausschließlich im Singulettzustand vor. Der für die Umwandlung in den Triplettzustand nötige Energiebetrag ist deutlich höher als bei den Carbenen und nimmt mit der Hauptquantenzahl zu.

Dies hat im Wesentlichen drei Gründe. Zum einen nimmt mit zunehmendem Atomradius aufgrund der größeren, diffuseren Valenzorbitale die für den Singulett-Triplett-Übergang erforderliche Spinpaarungsenergie ab <sup>[30]</sup>. Zum anderen nimmt nach der empirischen *Regel von Bent* die Singulett-Triplett-Anregungsenergie zu, wodurch der Singulettzustand stabilisiert wird. Die Erhöhung der Anregungsenergie begründet sich aus der Zunahme der Elektronegativitätsdifferenz zwischen dem Zentralatom E und Substituenten R mit zunehmender Periode. Dadurch erhöht sich der p-Anteil der Bindungsorbitale, wodurch der s-Anteil des freien Elektronenpaares zunimmt und dieses stabilisiert wird <sup>[31]</sup>. Zusätzlich nimmt die Hybridisierung wegen der mit der Periode zunehmenden Separation von s- und p-Orbitalen, ab d.h. die zur Promotion eines Elektrons aus dem s- in ein p-Orbital nötige Energie nimmt zu <sup>[32, 33]</sup>.

Während die Ausbildung einer Doppelbindung bei Kombination zweier Carbene aus dem Triplettzustand erfolgt, ist dies bei den Silylenen nicht möglich. Die Bildung aus dem Singulettzustand scheint ebenfalls nicht möglich, da es entlang der Bindungsachse der zu bildenden Bindung zur Abstoßung kommen würde, wenn die Silylene im Singulettzustand verharren (s. Abbildung 8).

Daher kann die Bildung der Doppelbindung nur dann erfolgen, wenn sich die Elektronensextett-Teilchen einander verdreht nähern. In diesem Fall kommt es zu einer

zweifachen Akzeptor-Donator-Wechselwirkung zwischen dem jeweils doppelt besetzten s-Orbital und dem unbesetzten p-Orbital.

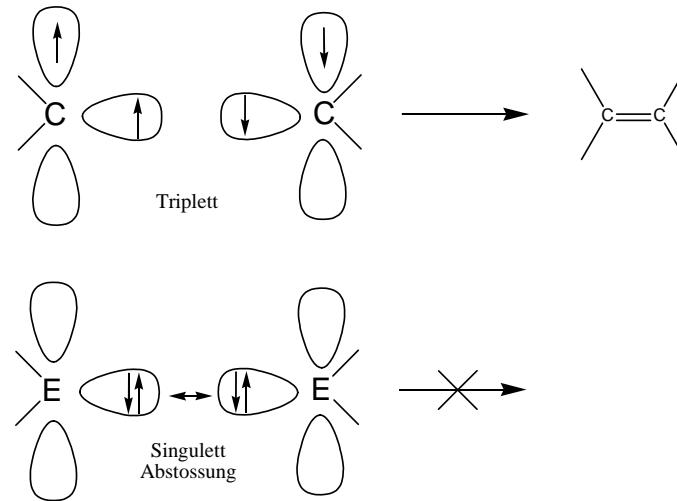


Abbildung 8: Einfluss von Triplet- und Singulettzustand auf die Bildung einer Doppelbindung

Wie in Abbildung 9 zu sehen ist, hat dies Einfluss auf die Struktur des gebildeten Moleküls. Während beim Ethen die beteiligten Kohlenstoffe trigonal-planar koordiniert sind, ist die Doppelbindung bei den schwereren Homologen *anti*-pyramidal verzerrt. Der resultierende *trans*-Faltungswinkel  $\Phi$  ist bei den Disilenen aber nicht besonders stark ausgeprägt und wird durch den sterischen Einfluss der Substituenten nahezu negiert.

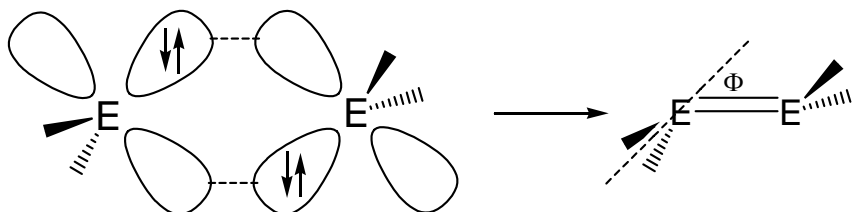


Abbildung 9: Bildung der Doppelbindung aus dem Singulettzustand

Der Faltungswinkel konnte daher nur bei theoretischen Berechnungen des  $\text{H}_2\text{Si}=\text{SiH}_2$  gezeigt werden. Bei den schwereren Homologen nimmt der Faltungswinkel, unterstützt durch den zunehmenden Atomradius, der den sterischen Effekten der Substituenten entgegensteht, aber

drastisch zu und erreicht bei den Distannen und Diplumbenen beachtliche Werte. So beträgt der Winkel beim Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]distannen  $41,5^\circ$ , der dem des berechneten Winkels im  $\text{H}_2\text{Sn}=\text{SnH}_2$  nahe kommt <sup>[34, 35]</sup>.

### 2.1.1.0 In einem Photoreaktor mit interner Strahlungsquelle

Da zu Beginn der Arbeit keine *Rayonett*-Bestrahlungsapparatur zur Verfügung stand, wurde versucht, die *West'sche* Synthese<sup>[36]</sup> des Tetramesityldisilens in einem Photoreaktor mit innen liegender Quecksilberniederdrucklampe vom Typ TNN15/32 mit einer Strahlungsleistung von 15 W der Fa. Haereus als Strahlungsquelle durchzuführen.

Bei der Belichtung der Lösung des Trisilans mit 254 nm in einem Lösungsmittelgemisch aus Pentan und THF im Verhältnis 2:1, konnte bereits nach wenigen Stunden eine blassgelbe Verfärbung der Lösung beobachtet werden, welche auf die Bildung des Disilens hindeutet. Allerdings konnte nicht das Ausfallen des Disilen-THF-Adduktes beobachtet werden. Das <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum der eingengten Lösung zeigte nach 48 h Belichtung nur die Signale des Eduktes als Multipllett ( $^3J(^1\text{H}, ^{29}\text{Si}) = 6 \text{ Hz}$ ) bei -12 ppm für die Trimethylsilylgruppen und ein Singulett bei -48 ppm für die Dimesitylsilylgruppe. Weder das Signal für das Disilen bei 63 ppm, noch das Signal des Nebenproduktes Hexamethyldisilan bei -19 ppm konnten beobachtet werden.

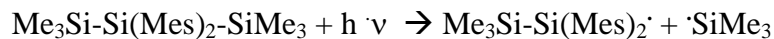
Es ist davon auszugehen, dass die Strahlungsleistung der verwendeten Lampe nicht ausreichend ist. Daher wurde in weiteren Experimenten versucht, die Quantenausbeute zu verbessern. Dazu wurde das Lösungsmittelgemisch aus Pentan und THF durch Pentan ersetzt, da THF im Bereich von 254 nm absorbiert. Die Belichtungsdauer wurde beibehalten. Erneut zeigte sich nach kurzer Belichtungszeit eine gelbliche Verfärbung der Lösung. Allerdings konnten nach Aufarbeitung der Lösung im NMR-Spektrum erneut nur die Signale des Eduktes beobachtet werden.

Daher wurde im Folgenden versucht, die mangelnde Leistung der Lampe durch längere Belichtungszeiten auszugleichen. Aber erst bei Versuchen mit einer Belichtungsdauer von 30 Tagen konnte ein geringer Umsatz zum gewünschten Produkt erzielt werden.

Das  $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte dann ein Singulett bei 63 ppm, das dem Disilen zugeordnet wird; und ein Singulett bei -19 ppm für das Beiprodukt Hexamethyldisilan. Das Spektrum wird jedoch auch weiterhin durch die Signale der Ausgangsverbindung dominiert. Ferner werden Singuletts bei -11 ppm, -21 ppm und -28 ppm detektiert, die auf eine oder mehrere nicht identifizierte Verbindungen hindeuten.

Das Ergebnis zeigt, dass die Darstellung des Disilens durch Photolyse bisher an der mangelnden Leistung der verwendeten Strahlungsquelle leidet. Ob es sich bei den nicht identifizierten Nebenprodukten um Verbindungen handelt, die durch Abbaureaktionen des Disilens entstehen oder durch Nebenreaktionen, kann anhand der vorliegenden NMR-Daten nicht geklärt werden.

Die chemischen Verschiebungen liegen in einem Bereich, der sowohl für Oxidationsprodukte, also Silanole oder Siloxane, als auch für Arylsilane typisch ist. Aufgrund des in der Literatur diskutierten Reaktionsmechanismus wäre eine Dimerisierung zweier primär gebildeter  $\text{Me}_3\text{Si-Si}(\text{Mes})_2$ -Radikale denkbar:



Eine solche Reaktion wäre ebenfalls ein Hinweis auf eine zu geringe Quantenintensität, da es nicht zur gleichzeitigen Abspaltung der beiden Trimethylsilylgruppen und damit nicht zur



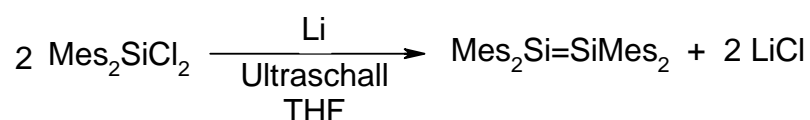
Bildung des carbenanalogen Silylens kommt. Das aus einer solchen Reaktion resultierende Tetrasilan konnte anhand der NMR-Daten und Massenspektren aber nicht zweifelsfrei identifiziert werden. Ausgehend von nachgelagerten Reaktionen durch photolytische Abtrennung einer endständigen  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe und der damit verbundenen Bildung neuer Radikale sind weitere Oligomerisierungsschritte denkbar, die zu weiteren Produkten und damit zu zusätzlichen Resonanzen im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum führen würden.

Die Belichtungsdauer von 30 Tagen in Verbindung mit ihren geringen Umsätzen von geschätzten fünf bis zehn Prozent ist für die Synthese des Eduktes für die geplanten Perfluoralkylierungsreaktionen indiskutabel, zumal es nicht gelang, das Disilen von den Nebenprodukten abzutrennen. Die Versuche zur Isolierung durch chromatographische Methoden führten in allen Fällen zur Entfärbung der Lösung und damit zum Abbau des Disilens. Auch Versuche zur Fällung des Disilens als unlösliches Addukt durch Zugabe von THF lieferten kein reines Produkt.

Daher soll im Folgenden die Darstellung des Tetramesityldisilens durch reduktive Kopplungen des Dimesityldichlorsilans untersucht werden.

### 2.1.2.0 Durch reduktive Kopplung des Dimesityldichlorsilans

Als weitere Möglichkeit zum Aufbau von Systemen mit Si-Si-Doppelbindungen wird in der Literatur die reduktive alkalivermittelte dehalogenierende Kopplung zweier Dihalogensilane diskutiert. So beschrieben *Boudjouk et al.* 1982 die Synthese des Tetramesityldisilens durch Umsetzung von Dimesityldichlorsilan mit elementarem Lithium im Ultraschallbad. Dabei handelt es sich prinzipiell um eine Wurtz-analoge Kupplung. Als treibende Kraft der Reaktion wirkt die Bildung des Lithiumchlorids <sup>[20]</sup>.



Diese Synthese hat gegenüber der *West'schen* Synthese diverse Vorteile. Neben dem weitaus geringeren apparativen Aufwand und der deutlich geringeren Reaktionszeit von 20 min gegenüber 48 h wird auch der Syntheseschritt des Trisilans eingespart. Allerdings ist diese Synthese in der Literatur nicht unumstritten und findet im Gegensatz zu den Belichtungsreaktionen wenig Verwendung, da sie beispielsweise von *Watanabe et al.* als nicht reproduzierbar bezeichnet wird. So wird als primäres Reaktionsprodukt nicht das Disilen, sondern das korrespondierende cyclische Trisilan gebildet <sup>[37]</sup>.

*Watanabe et al.* beschreiben 1987 ihrerseits die Synthese des bedingt luftstabilen Tetra(2,4,6-triisopropylphenyl)disilens durch eine reduktive Kopplungsreaktion mit Lithiumnaphthalid als Reduktionsmittel <sup>[37]</sup>. Auch diese Synthesemöglichkeit findet in der weiteren Literatur keine größere Verbreitung, so dass auch hier die Reproduzierbarkeit eventuell angezweifelt werden kann. Aufgrund der mangelhaften Ergebnisse bei der bisherigen Darstellung durch Belichtung

des Trisilans soll aber im Weiteren versucht werden, die Synthesen von *Boudjouk et al.* und *Watanabe et al.* zu reproduzieren, um auf diesem Weg ein verwertbares Disilen zu erhalten.

Gemeinsam ist den Synthesen nach *Boudjouk et al.* und *Watanabe et al.* die Aktivierung des Alkalimetalls. Bei *Boudjouk et al.* erfolgt diese durch Ultraschall. Unter Ultraschall wird nicht nur das Metall „zertrümmert“ und so die aktive Oberfläche vergrößert, gleichzeitig werden Einelektronenübertragungen (SET) von der Metalloberfläche auf die zu reduzierenden Zentren stark beschleunigt<sup>[38]</sup>. Oftmals reichen zur Beschallung die laborüblichen Ultraschallreinigungsbäder, bei einigen Reaktionen muss auf leistungsfähigere Ultraschallerzeuger zurückgegriffen werden. So konnte z.B. die lithiuminduzierte *Barbier*-Reaktion stark beschleunigt werden<sup>[39]</sup>.

*Watanabe et al.* verwendeten ein Lithium/Naphthalin-System zur Aktivierung des Metalls. Dabei wird in einem primären Schritt ein Elektron vom Metall auf das aromatische System des Naphthalins übertragen und dann in einem zweiten Schritt auf das zu reduzierende Substrat. Dabei kann das Naphthalin in katalytischen Mengen eingesetzt werden, da es unverändert aus der Reaktion hervorgeht (s. Abbildung 10). Bei einigen Reaktionen muss Naphthalin allerdings in stöchiometrischen Mengen zugegeben werden, wodurch sich u. U. Probleme bei der Abtrennung des Naphthalins nach Ende der Reaktion ergeben könnten. Als Lösungsmittel eignet sich THF, da dieses in der Lage ist, Elektronen zu solvatisieren<sup>[40, 41]</sup>.

Eine weitere Methode der Aktivierung von Alkalimetallen ist beispielsweise die Einlagerung einzelner Alkalimetallatome in die Schichtstruktur von Graphit als  $C_8K$ . Diese Methode wurde bereits in den zwanziger Jahren des letzten Jahrhunderts entwickelt, wurde aber wegen seiner immensen Reaktivität lange Zeit nicht in der organischen Synthese eingesetzt<sup>[42, 43]</sup>.

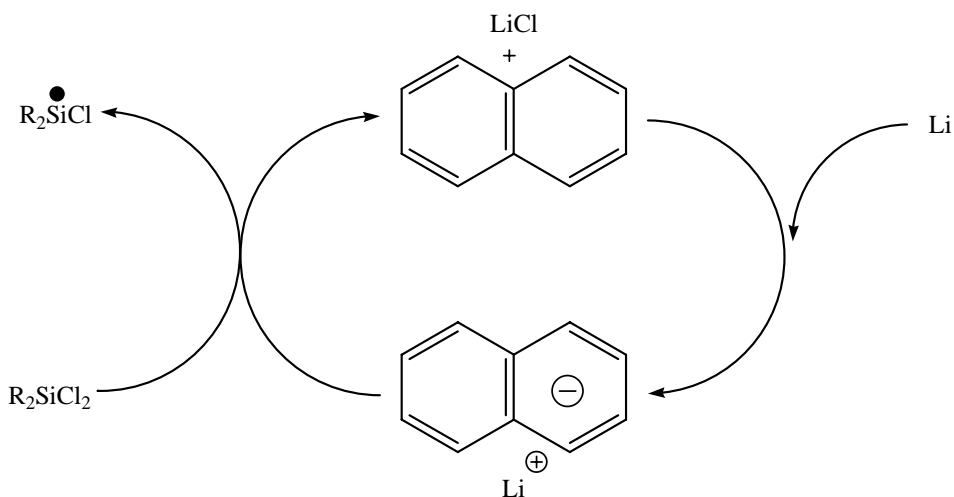


Abbildung 10: SET-Mechanismus des Li/Naphthalin-Systems

Die Darstellung des  $C_8K$  erfolgt durch Aufschmelzen des Alkalimetalls in Anwesenheit von Graphit unter Schutzgasatmosphäre. Dabei wird das s-Elektron des Metalls auf das aromatische System des Graphits übertragen. Die Farbe des Metall/Graphit-System wechselt dabei von schwarz nach bronzen. Bei Zugabe des zu reduzierenden Substrats wird das Elektron aus dem  $\pi$ -System des Graphits auf das Substrat übertragen. Hierbei entfärbt sich das System wieder, so dass der Fortschritt der Reaktion gut beobachtbar ist. Der SET-Mechanismus entspricht dem des Li/Naphthalin-Systems. Das Graphit lässt sich nach Ende der Reaktion einfach durch Filtration wieder entfernen<sup>[44, 45]</sup>.

#### 2.1.2.1 Umsetzungen mit Lithium im Ultraschallbad

Die Versuche zur reduktiven Kopplung des Dimesityldichlorsilans im Ultraschallbad wurden analog der Synthese nach *Boudjouk et al.* ausgeführt. Fein geschnittenes Lithium wurde unter Argonatmosphäre in THF vorgelegt und dazu eine Lösung des Dimesitylsilans in THF zugegeben. Als Schallquelle kam ein laborübliches Reinigungsbad zur Anwendung. Während der 20 minütigen Beschallung bildete sich eine graue Suspension von sehr fein verteiltem Lithium. Nach Sedimentation des Metalls wurde die überstehende Lösung  $^{29}\text{Si}$ -NMR-

spektroskopisch untersucht. Es konnte nur das Singulett des Eduktes bei 3,5 ppm detektiert werden. Weitere Signale wurden nicht beobachtet. Daraufhin wurde die Reaktionsdauer verlängert, d.h. nach Beschallung wurde über Nacht gerührt. Auch hier konnten im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum keine neuen Resonanzen detektiert werden. Es ist unklar, warum die Reaktion nicht abgelaufen ist. Selbst wenn, wie in der Literatur diskutiert, die Reaktion nicht zum gewünschten Produkt führt, sollte doch eine Reaktion ablaufen. Als Ursache kann diskutiert werden, dass die Leistung des verwendeten Ultraschallbades nicht ausreicht, um die Reaktion zu starten, wiewohl die reaktive Oberfläche des Lithiums durch die Beschallung sichtbar vergrößert wurde. Möglicherweise war auch das verwendete Lithium von minderer Qualität, zumal *Boudjouk et al.* Lithiumdraht eingesetzt haben, der hier aber nicht zur Verfügung stand. Daher sollte in weiteren Versuchen Kalium verwendet werden.

#### 2.1.2.2 Umsetzungen mit Kalium im Ultraschallbad

Die Versuche zur Kopplung mit Kalium wurden in Analogie zu den Versuchen mit Lithium durchgeführt. Die Ergebnisse waren ebenso unbefriedigend: erneut konnte keine Reaktion festgestellt werden. Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren zeigten nur das Signal des Eduktes bei 3,5 ppm. Auch das Ergebnis mit Kalium war überraschend: Auch wenn, wie in der Literatur diskutiert, dieser Darstellungsweg nicht zu einem Disilen führen sollte, sollte doch eine Reaktion zu einem wie auch immer gearteten Produkt oder zu einem Gemisch verschiedener Produkte führen. Die Aktivierung des Metalls durch Ultraschall vergrößert zwar die aktive Oberfläche, scheint aber nicht ausreichend zu sein, um eine Reaktion zu bewirken, obwohl Kalium weitaus reaktiver ist als Lithium. Daher wurde in weiteren Versuchen das Reaktionsgemisch erhitzt, um eine zusätzliche thermische Aktivierung des Systems herbeizuführen. Nach der Beschallung des Silan/Kalium-Gemisches in THF wurde 2 h refluxiert. Nach Beendigung der

Reaktion wurde filtriert. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum der Lösung zeigt eine Vielzahl von Signalen im Bereich zwischen 15 und  $-70$  ppm. Das Signal des Eduktes ist nicht mehr vorhanden, allerdings ist auch nicht das Signal des Disilens bei 63 ppm detektierbar.

Die beobachtbaren Signale konnten nicht bestimmten Verbindungen zugeordnet werden, es können jedoch Kopplungsprodukte wie z. B. das Disilan  $\text{ClMes}_2\text{Si-SiMes}_2\text{Cl}$  oder höhere Silane angenommen werden. Dabei können nicht nur lineare Oligosilane mit unterschiedlichem Chlorgehalt, sondern auch cyclische, wie das Hexamesitylcyclotrisilan, das schon von *Watanabe* als Hauptprodukt der Kopplungsreaktion beschrieben wurde, diskutiert werden. Dafür sprechen die Signale unterhalb von  $-60$  ppm, einem Bereich der typisch für arylsubstituierte cyclische Trisilane ist<sup>[46]</sup>. Aufgrund des Versuchsergebnisses wurden weitere Versuche unter Variation von Reaktionszeit, Reaktionstemperatur und Lösungsmittel vorgenommen. Diese sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

Tabelle 1: Übersicht über Variationen der Versuche zu Kopplungsreaktionen im Ultraschallbad

Reaktionsdauer	Temperatur	Ergebnis
2 h	75 °C	Produktgemisch
2 h	50 °C	Produktgemisch
1 h	Rückfluss	Produktgemisch
über Nacht	Rückfluss	Produktgemisch
3 h	RT	nur Eduktsignal
4 h	RT	nur Eduktsignal
über Nacht	RT	nur Eduktsignal
über Nacht	RT/Benzol	Signal des Disilens
über Nacht	RT/Benzol	nur Eduktsignal

Nur bei der Umsetzung in Benzol und Rühren über Nacht bei Raumtemperatur konnte im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum neben dem Eduktsignal ein Signal bei 57 ppm beobachtet werden, das im erwarteten Bereich der chemischen Verschiebung von Disilenen liegt. Leider konnte dieses Ergebnis nicht reproduziert werden. Prinzipiell erscheint eine Darstellung des Disilens auf diesem Wege möglich. Daher wurde im Folgenden versucht, die Reaktivität des Alkalimetalls zu erhöhen.

#### 2.1.2.3 Umsetzungen mit Lithiumnaphthalid

Unter Inertbedingungen wird frisch sublimiertes Naphthalin in DME gelöst, Lithium in kleinen Stücken zugegeben und das Gemisch bei RT gerührt. Eine Farbveränderung der Lösung zu dunkelgrün konnte nicht beobachtet werden. Die dunkelgrüne Farbe wäre ein deutlicher Hinweis auf die Bildung des Lithiumnaphthalids. Es wurde über Nacht nachgerührt. Auch jetzt konnte keine Verfärbung beobachtet werden. Dass keine Reaktion eingetreten ist, wurde durch das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum bestätigt, welches nur ein Signal bei 3,5 ppm zeigt, welches dem Edukt zuzuordnen ist. Wie schon die Versuche im Ultraschallbad zeigten, scheint die Qualität des eingesetzten Lithiums ungenügend zu sein. Daher wurde bei den weiteren Versuchen mit Naphthalin Kalium eingesetzt.

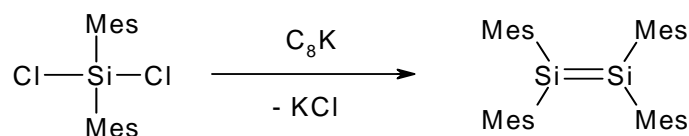
#### 2.1.2.4 Umsetzungen mit Kaliumnaphthalid

Die Synthese des Kaliumnaphthalids wurde wie in 2.1.2.3 beschrieben durchgeführt. Es wurde eine schwarz-grüne Lösung erhalten; die Farbe ist charakteristisch für Alkalinaphthalide. In der Kälte wurde eine Lösung des Dimesityldichlorsilans in DME zutropft und nach vier Stunden Rühren das Reaktionsgemisch chromatographisch gereinigt. Die anschließende  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte, dass die Reaktion

erfolgreich verlaufen ist. Bei 63 ppm wurde ein Singulett detektiert, das dem Tetramesityldisilen zugeordnet wird. Allerdings zeigt das Spektrum zum einen Nebenprodukte u.a. bei 40 und 30 ppm, die nicht identifiziert werden konnten, und zum anderen noch die Resonanz des Eduktes. Leider gelang es nicht, die Reaktion durch Verlängerung der Reaktionszeit zu vervollständigen. Auch war es nicht möglich, die Nebenprodukte säulenchromatographisch abzutrennen, da die Trennleistung der verwendeten Inertsäule nicht ausreichend war.

#### 2.1.2.5 Umsetzungen mit Kaliumgraphit

Eine weitere Möglichkeit die Reaktivität des Kaliums zu erhöhen, ist die Einlagerung von einzelnen Kaliumatomen in eine Graphitmatrix.

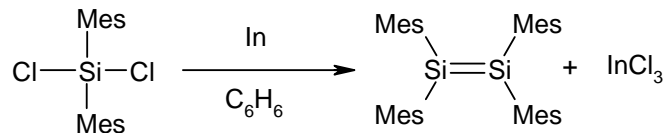


Frisch hergestelltes Kaliumgraphit wird bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Lösung des Dimesityldichlorsilan in THF zur Reaktion gebracht. Anschließend wird das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur gebracht. Dabei verschwindet die gold-bronzene Farbe des Kaliumgraphits. Nach weiterem Rühren bei Raumtemperatur wird das Graphit abfiltriert und die erhaltene blassgelbe Lösung stark eingeeengt. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum zeigt nur das Singulett des Eduktes bei  $+3,5\text{ ppm}$ . Da in keinem Fall NMR-spektroskopisch eine Reaktion beobachtet werden konnte, wurde diese Reaktion nicht weiter verfolgt, obgleich unklar ist, warum es unter den gewählten Bedingungen nicht zu einer Reaktion mit dem Edukt gekommen ist.



## 2.1.2.6 Umsetzungen mit Indium

Da die Versuche zur reduktiven Kopplung von Dimesityldichlorsilan zum entsprechenden Disilen mit aktivierten Alkalimetallen nicht erfolgreich waren, bzw. nur ein stark verunreinigtes Disilen liefern, sollte eine weichere Lewis-Base getestet werden. Hier bietet sich Indium an, welches in der organischen Chemie in Variationen der *Reformatsky*-Reaktion von der Arbeitsgruppe *Riecke* bereits erfolgreich als reduktives Kopplungsreagenz zur C-C-Bindungsknüpfung eingesetzt wurde<sup>[47, 48]</sup>.



In einem typischen Experiment werden Indiumperlen vorgelegt, inertisiert und mit Benzol überschichtet. Dann wird langsam eine Lösung des Dimesityldichlorsilan zugetropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Das zur Reaktionskontrolle aufgenommene <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum zeigt nur das Singulett des eingesetzten Silans bei +3,5 ppm. Der Ansatz wird daher 24 h unter Rückfluss gerührt. Dabei bildet sich eine gelbliche Lösung und ein weißer Feststoff. Erneut wird zur Reaktionskontrolle ein <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum aufgenommen. Das <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum zeigt neben dem Singulett des Eduktes bei +3,5 ppm ein neues Singulett bei -2,7 ppm.

Das Reaktionsgemisch wird weitere 24 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird der weiße Feststoff und nicht umgesetztes Indium abfiltriert und von der Lösung ein weiteres <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum aufgenommen.

Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum zeigt nur noch ein Singulett bei -2,7 ppm. Das Eduktsignal ist vollständig verschwunden. Aufgrund der Signallage kann es sich bei dem Produkt auch nicht um 1,1,2,2-Dimesityl-1,2-dichlordisilan handeln, dessen Signal laut Literatur bei +0,2 ppm zu erwarten wäre<sup>[49]</sup>. Der Spektrenhabitus zeigt auch, dass lineare Oligosilane des Typs  $\text{Mes}_2\text{ClSi}-(\text{SiMes}_2)_n-\text{SiClMes}_2$  als Reaktionsprodukt ausgeschlossen werden müssen, da für die unterschiedlich substituierten Silizium-Atome mindestens zwei Singuletts zu erwarten sind. Als mögliches Produkt muss daher ein cyclisches Silan mit mehr als fünf Ringatomen diskutiert werden. Aufgrund der chemischen Verschiebung des Signals sind kleinere Ringgrößen nicht anzunehmen, da solche Cyclosilane Resonanzen in Bereichen unterhalb von -60 ppm zeigen.

Das Massenspektrum des abfiltrierten Feststoffes zeigt als Peak höchster Masse  $m/z$  219. Dies entspricht  $\text{InCl}_3$ . Allerdings ist das Signal so klein, dass das Isotopengatter nicht eindeutig erkennbar ist und daher die Zuordnung nicht mit endgültiger Sicherheit erfolgen kann. Das Signal mit der höchsten relativen Intensität wird  $\text{InCl}$  zugeordnet. Offensichtlich entsteht hauptsächlich Indium(I)chlorid. Indium(III)chlorid entsteht dagegen nur in geringen Mengen.

Bisher konnte das im NMR-Spektrum detektierte Silan nicht eindeutig identifiziert werden. Aufgrund des Signalhabitus wird ein cyclisches Silan diskutiert. Es zeigt sich auch, dass Indium ein geeignetes Reduktionsmittel sein kann, um die bisher nicht eindeutig identifizierte Substanz zu synthetisieren. Das Reduktionsvermögen von  $\text{In}$  oder  $\text{InCl}$  reicht aber nicht aus, um durch weitere Eliminierung von Chlor aus Dimesityldichlorsilan das Disilan zu bilden. Da die Reaktion nicht zur gewünschten Zielverbindung führte, wurden bisher keine weiteren Untersuchungen durchgeführt.

### 2.1.2.7 Zusammenfassung

Da zwischenzeitlich eine *Rayonett*-Belichtungsapparatur verfügbar war, wurden weitere Versuche zur Optimierung der reduktiven Kopplungsreaktionen zurückgestellt. Es lässt sich feststellen, dass diese Reaktionen durchaus auch im Falle der arylsubstituierten Disilene eine alternative Darstellungsmethode sein können, wenn eine weitere Optimierung der Reaktionsbedingungen gelänge. Bis dato lieferten die reduktiven Kopplungsmethoden stark verunreinigte Disilene, die für die weiteren Umsetzungen ungeeignet sind.

### 2.1.3.0 Durch Belichtung in einem *Rayonett*-Reaktor

Nachdem eine geeignete *Rayonett*-Bestrahlungsapparatur der Fa. Heliosquartz, Mailand, zur Verfügung stand, konnte die Synthese des Tetramesityldisilens mit einer, im Gegensatz zur innen liegenden Strahlungsquelle, zehnfach höheren Strahlungsleistung erfolgen (10 x 15 W Quecksilberniederdrucklampen).



Abbildung 11: Links Belichtungsreaktor für innen liegende Strahlungsquelle, rechts Belichtungsapparatur von Heliosquartz mit 10 x 15 W Hg-Niederdrucklampen

Dabei kann nicht nur eine rasche Gelbfärbung beobachtet werden, welche auf die Bildung des Disilens hindeutet, sondern auch die Bildung des THF-Adduktes als gelber Feststoff, da dieses Addukt in dem 2:1 Lösungsmittelgemisch aus Pentan und THF unlöslich ist. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum der Lösung nach 24 h Belichtung zeigt neben dem Produktsignal bei 63 ppm und dem Signal des zweiten Hauptprodukts bei -19 ppm noch die beiden Resonanzen des Eduktes bei -12 ppm und -47 ppm und mehrere weitere Resonanzen, die nicht zugeordnet werden können, außer dem Signal bei -60 ppm, dass einem hexaaryliertem Silizium-Tricyclus zugeordnet wird. Dieser Tricyclus ist eine typische Zwischenstufe. Es kann auch davon

ausgegangen werden, dass die übrigen Signale Zwischenstufen zuzuordnen sind, da sie in den späteren Spektren nach Ende der Umsetzung nicht mehr beobachtet werden.

Die Umsetzung war in allen Fällen nach 48 h vollständig, d.h. es konnten im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum keine Signale des Eduktes oder der Zwischenstufen detektiert werden. Das  $^{29}\text{Si}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der belichteten Lösung zeigt nur noch ein Singulett bei -19 ppm, das dem zweiten Hauptprodukt Hexamethyldisilan zugeordnet wird. Die in dem Spektrum nach 24 h beobachteten Resonanzen der vermuteten Zwischenstufen können nicht mehr detektiert werden. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum des in THF gelösten Feststoffes zeigt ein Singulett bei 63 ppm, welches dem Tetramesityldisilan zugeordnet wird.

Das Massenspektrum des gelben Feststoffes zeigt mit  $m/z$  532 den Molpeak des Disilens. Der Peak größter Masse mit  $m/z$  564 entspricht dem Oxidationsprodukt mit Luftsauerstoff. Es entsteht durch kurzen Kontakt mit Luftsauerstoff beim Einschleusen in das Massenspektrometer. Der Feststoff zeigt oberhalb von 160 °C thermochromes Verhalten. Er wechselt seine Farbe von gelb nach orange. Diese Farbänderung ist beim langsamen Abkühlen reversibel und irreversibel bei schneller Abkühlung. Bei Kontakt mit Luftsauerstoff entfärbt sich der Feststoff binnen weniger Minuten.

Die Darstellung ist ebenfalls in reinem Pentan auch ohne die Bildung des THF-Adduktes möglich. Dabei fällt das Disilan nicht als Feststoff an, sondern bleibt in Lösung. Entweder kann nun die Lösung aufgearbeitet werden, um das Disilan lösungsmittelfrei zu erhalten, oder die Lösung kann direkt für weitere Versuche eingesetzt werden. Zu beachten ist dann, dass noch das zweite Hauptprodukt Hexamethyldisilan in der Lösung vorhanden ist.

Neben der erfolgreichen Synthese des Tetramesityldisilens konnte damit auch gezeigt werden, dass die ersten Belichtungsversuche mit der innen liegenden Strahlungsquelle nur an der mangelhaften Leistung der verwendeten UV-Lampe scheiterten. Prinzipiell wäre auch dieses Verfahren geeignet, wenn eine Lampe mit entsprechender Leistung Verwendung findet.

### 2.2.0.0 Darstellung von Tetra(triisopropylphenyl)disilen

Die Darstellung des Tetra(triisopropylphenyl)disilens verläuft analog zu der des Tetramesityldisilens in der *Rayonett*-Belichtungsapparatur in vergleichbaren Ausbeuten von über 80% d. Th. Das  $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt nach 48 h Belichtungsdauer zwei Singulett. Das Singulett bei 53 ppm wird dem Disilen und das Singulett bei -19 ppm dem zweiten Hauptprodukt Hexamethyldisilan zugeordnet.

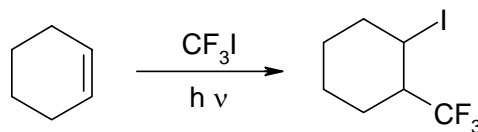
Das Massenspektrum des orange-gelben Feststoffs zeigt mit  $m/z$  868 den Molpeak des Disilens und mit  $m/z$  203 (rel. Int. 100%) ein Fragment, dessen Masse der Triisopropylphenylgruppe entspricht.

Das Tetra(triisopropylphenyl)disilen unterscheidet sich aufgrund des im Vergleich zur Mesitylgruppe höheren sterischen Anspruchs der Triisopropylphenylgruppe deutlich in den chemischen Eigenschaften vom Tetramesityldisilen.

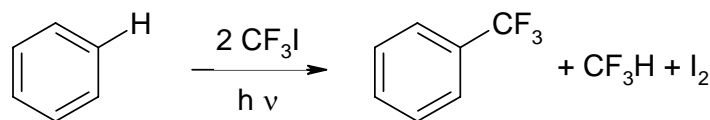
Dieses Disilen ist in Lösung und als Feststoff orange und deutlich reaktionsträger. Es reagiert beispielsweise mit Luftsauerstoff wesentlich langsamer. Während das Tetramesityldisilen innerhalb von Minuten bei Kontakt mit Luft zum korrespondierenden farblosen Siloxan abreagiert, beträgt die Halbwertszeit der Reaktion des Tetra(triisopropylphenyl)disilens als Feststoff mit Luftsauerstoff beinahe einen Tag<sup>[37]</sup>.

### 2.3.0.0 Versuche zur Addition von Perfluormethylgruppen an die Si-Si-Doppelbindung

Perfluoralkylierungsreaktionen und im Speziellen die Perfluormethylierungsreaktionen sind in der organischen und metallorganischen Chemie seit langem etabliert und haben sich zu wichtigen Standardreaktionen, beispielsweise zur Darstellung von Werkstoffen oder Pharmaka, entwickelt. Die  $\text{CF}_3$ -Gruppe besitzt neben ihrem Alkylcharakter auch Pseudohalogencharakter und ist im Vergleich zur  $\text{CH}_3$ -Gruppe nur halb so groß<sup>[50]</sup>. Erste Arbeiten zur Übertragung von  $\text{CF}_3$ -Gruppen auf C-C-Doppelbindungen gehen auf *Banus et al.* zurück, die 1950  $\text{CF}_3$ -Gruppen photochemisch auf Olefine übertrugen. Als  $\text{CF}_3$ -Quelle wurde  $\text{CF}_3\text{I}$  genutzt. Dabei wird in einem Primärschritt  $\text{CF}_3\text{I}$  in  $\text{CF}_3\cdot$ - und Iod-Radikale gespalten, die dann die Doppelbindung angreifen<sup>[51]</sup>.



Mit  $\text{CF}_3\text{I}$  gelang *Thiers* ebenso die Einführung der  $\text{CF}_3$ -Gruppe in aromatische Systeme unter Substitution eines Wasserstoffatoms<sup>[52]</sup>.

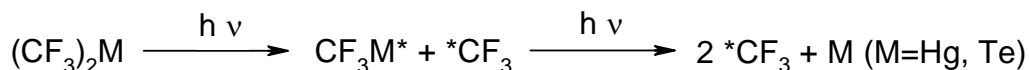


Neben  $\text{CF}_3\text{I}$  finden weitere Verbindungen Verwendung als  $\text{CF}_3$ -Gruppen-Überträger. Dies sind im Wesentlichen Verbindungen des Typs  $\text{M}(\text{CF}_3)_n$  ( $n=1, 2$ ;  $M = \text{Hg}, \text{Te}, \text{Cd u.v.m.}$ ) oder das  $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$ . Erster Vertreter der Verbindungen des Typs  $\text{M}(\text{CF}_3)_n$  ( $n=1, 2$ ) ist das 1949 von *Emeléus* und *Haszeldine* dargestellte  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ <sup>[53]</sup>. Auch das von *Naumann et al.* erstmals

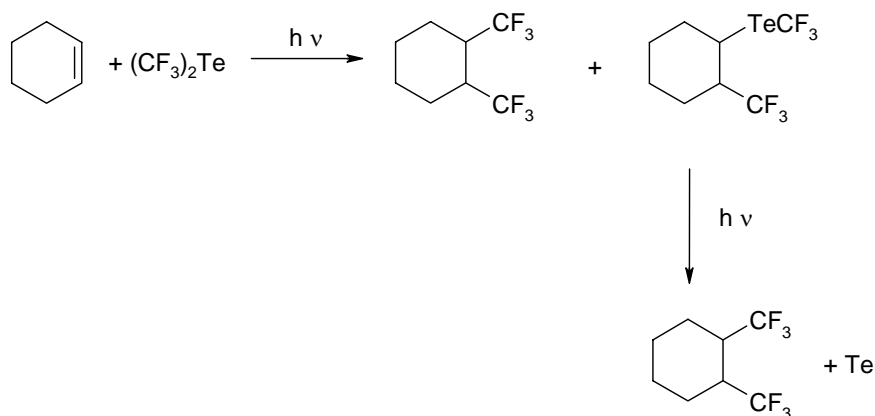


dargestellte  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  ist geeignet,  $\text{CF}_3$ -Gruppen an C-C-Doppelbindungen zu addieren. Die Radikalbildung kann durch Belichtung oder thermische Aktivierung erfolgen<sup>[29]</sup>.

Ebenso wie bei den Additions-Reaktionen mit  $\text{CF}_3\text{I}$  werden bei den Reaktionen mit  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  und  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$   $\text{CF}_3$ -Radikale addiert. Diese entstehen in einem zweistufigen Prozess.



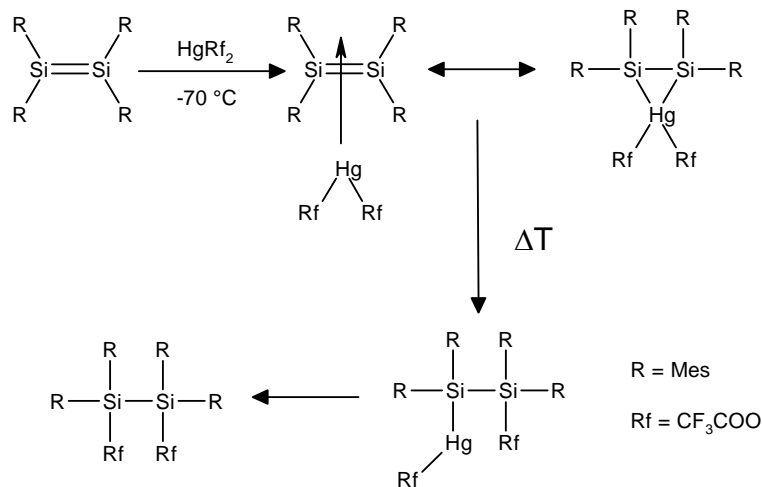
Das intermediär gebildete  $\text{CF}_3\text{M}$ -Radikal kann im Falle der Tellur-Verbindung dabei in einer Konkurrenzreaktion ebenso auf die Doppelbindung übertragen werden. Die Quecksilberverbindung liefert dagegen ausschließlich das 1,2-Bis(perfluormethyl)cyclohexan.



Das im ersten Schritt gebildete 1-Trifluormethyltellur-2-trifluormethylcyclohexan kann isoliert und unter Lichtausschluss gelagert werden. Erst bei erneuter Lichtzufuhr bildet sich unter Tellureliminierung das 1,2-Bis(trifluormethyl)cyclohexan<sup>[29]</sup>. In einem Vergleich der Reaktivitäten von  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  und  $\text{CF}_3\text{I}$  konnten *Naumann et al.* zeigen, dass  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  bezüglich der Additionsreaktionen mit Olefinen die weitaus höchste Reaktivität aufweist, gefolgt von  $\text{CF}_3\text{I}$  und schließlich  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ <sup>[29]</sup>.

Trotz der im Vergleich geringen Reaktivität des  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  sollte gerade diese Verbindung als erste für die Versuche zur Übertragung von  $\text{CF}_3$ -Gruppen an die Doppelbindung eingesetzt werden. Dafür sprechen mehrere Gründe. Da die Si-Si-Doppelbindung reaktionsfreudiger ist als die C-C-Doppelbindung, sollte die geringere Reaktivität des  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  kompensiert werden können. Wesentlicher für die Vorüberlegungen sind aber die Arbeiten von *West*, in denen quecksilbervermittelt Perfluoracetatreste an die Si-Si-Doppelbindung addiert wurden<sup>[12]</sup>.

Bei dieser Reaktion wird Tetramesityldisilen mit  $\text{Hg}(\text{CF}_3\text{COO})_2$  umgesetzt. Intermediär bildet sich bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  ein *side-on*-Komplex oder ein Si-Si-Hg-Dreiring und bei Erwärmen auf Raumtemperatur in einem weiteren Schritt unter Quecksilbereliminierung das Additionsprodukt.



Die einzelnen Zwischenstufen der Reaktionssequenz konnten  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Allerdings lassen die spektroskopischen Daten bisher keinen eindeutigen Schluss zu, ob es sich bei dem primären intermediären Addukt tatsächlich um einen Komplex oder einen Dreiring handelt<sup>[22]</sup>.

Die Addition von  $\text{CF}_3$ -Gruppen an die Silizium-Doppelbindung könnte sowohl nach dem oben beschriebenen Mechanismus ablaufen als auch über einen radikalischen, wie bei der Reaktion des  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  mit Olefinen. Aus diesem Grund sollen die Versuche zur Addition sowohl unter radikalischen Bedingungen als auch unter nichtradikalischen Bedingungen durchgeführt werden. Als Perfluormethylgruppenüberträger sollen primär die bei der Addition an Olefinen schon erfolgreich eingesetzten Verbindungen  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  und  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ , sowie  $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$  und  $\text{AgCF}_3$  Anwendung finden.

### 2.3.1.0 Umsetzungen des Tetramesityldisilens

#### 2.3.1.1 Umsetzungen mit $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$

Die ersten Umsetzungen erfolgten, in Anlehnung an die Arbeiten von *West* zur Addition von Perfluoressigsäureresten an die Si-Si-Doppelbindung, durch Zugabe einer THF-Lösung von  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  zu einer Lösung des Tetramesityldisilens in THF bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  und langsames Erwärmen auf Raumtemperatur. Dabei erfolgt bereits bei niedrigen Temperaturen eine Entfärbung der gelben Disilenzlösung und das Ausfallen eines grauweißen Feststoffs wird beobachtet. Das Entfärben der Lösung ist ein Zeichen für den Abbau der Doppelbindung.

Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum der Lösung zeigt vier sehr schwache Signale geringer Intensität bei 1,1 ppm (s), -5,8 ppm (s), -21,8 ppm (s) und -33,6 ppm (s), die nicht zugeordnet werden können. Das Signal des Disilens wird nicht mehr beobachtet. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum wird nur ein Singulett bei -38,03 ppm beobachtet, das dem Edukt zuzuordnen ist ( $^2J(^{199}\text{Hg}, ^{19}\text{F}) = 1289\text{ Hz}$ ). Die gemessene Kopplung ist um ca. 30 Hz kleiner als bei der Vergleichsmessung der Eduktlösung ( $^2J(^{199}\text{Hg}, ^{19}\text{F}) = 1319\text{ Hz}$ ). Es ist nicht klar, worauf die Änderung der Kopplungskonstante zurückzuführen ist. Der weiß-graue Feststoff konnte nicht in Lösung gebracht werden, weshalb hier keine NMR-Daten zur Verfügung stehen.

Das Massenspektrum zeigt nur wenige Signale deren Isotopenmuster zeigen, dass die Fragmente frei von Silizium sind. Das Signal größter Masse bei  $m/z$  119 entspricht der Mesitylgruppe und ist gleichzeitig das intensivste Signal. Alle weiteren Fragmente sind Fragmente der Mesitylgruppe oder des Lösungsmittels. Es kann kein Signal mit  $m/z$  671 detektiert werden, welches der gewünschten Verbindung zuzuordnen wäre. Weiterhin enthält der Feststoff kein Fluor, wie die Fluoranalyse gezeigt hat. Es ist offensichtlich, dass eine

Übertragung der Trifluormethylgruppen nicht stattgefunden hat und  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  unverändert aus der Reaktion hervorgegangen ist. Die Doppelbindung wird zwar durch das Quecksilberatom aktiviert, aber das so aktivierte Molekül reagiert dann mit weiteren Disilenmolekülen. Die  $\text{CF}_3$ -Hg-Bindung wird nicht geöffnet, Quecksilber nicht reduziert. Als Produkte entstehen dann Oligomere, die als Feststoff anfallen. Aufgrund des weiten Schmelzbereiches muss von mehreren unterschiedlichen Verbindungen ausgegangen werden. Über die Art der Oligomere kann nur spekuliert werden. Da nicht klar ist, ob unter den gewählten Bedingungen nicht nur die Doppelbindung geöffnet wird oder ob auch Silylene auftreten, sind die strukturellen Möglichkeiten für die entstehenden Oligomeren vielfältig.

Um die Reaktion des aktivierten Moleküls mit weiteren Disilenmolekülen zu erschweren, wurde in weiteren Versuchen die Reihenfolge der Zugabe geändert. Das Disilen wurde unter gleichen Bedingungen zu einer Lösung des  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  getropft. Diese Versuche führten aber zum gleichen Ergebnis, die Doppelbindung wurde ohne eine Übertragung der  $\text{CF}_3$ -Gruppen abgebaut. Die schwachen Signale im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum werden, eventuell wegen des Signal/Rausch-Verhältnisses der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren, nicht mehr beobachtet. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum wird wieder nur das Singulett des Eduktes detektiert. Auch das Massenspektrum zeigt wieder als Signal größter Masse  $m/z$  119, welches der Mesitylgruppe entspricht. Um den diskutierten Einfluss des Quecksilberatoms auf die Doppelbindung zu untermauern, wurde  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  im Überschuss zugegeben. Auch hier wurde das Disilen vollständig abgebaut, und die Quecksilberverbindung ging unverändert aus der Reaktion hervor. Da die Addition der  $\text{CF}_3$ -Gruppen an Olefine durch Belichtung erfolgreich war, wurde in weiteren Experimenten versucht, die  $\text{CF}_3$ -Hg-Bindung durch Belichten der Lösung mit Tageslichtlampen zu aktivieren. Dazu wird bei  $-78\text{ °C}$  langsam eine Lösung des Disilens in THF zu einer Lösung des  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  getropft und zwei Stunden in der Kälte belichtet. Bereits bei  $-78\text{ °C}$  kann eine

Entfärbung der Lösung binnen 10 min beobachtet werden, und ein weißgrauer Feststoff wird erhalten. Im abgetrennten Feststoff ist elementares Quecksilber enthalten, die Redoxreaktion ist also abgelaufen und die  $\text{CF}_3$ -Gruppen wurden übertragen. Weder im  $^{29}\text{Si}$ - noch im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Lösung werden die Signale der Edukte beobachtet. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum sind auch keine weiteren Signale zu beobachten, ebenso wenig im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum. Der Feststoff erwies sich als unlöslich in diversen Lösungsmitteln und ließ sich auch nicht durch einen alkalischen Aufschluss in Lösung bringen. Das Massenspektrum zeigt auch hier nur wenige Signale. Ebenso wie in den vorangegangenen Experimenten wird mit  $m/z$  119 das Fragment der Mesitylgruppe beobachtet. In sehr geringer Intensität wird auch mit  $m/z$  69 ein Fragment beobachtet, welches der  $\text{CF}_3$ -Gruppe zugeordnet werden kann. Auch hier kann kein Signal mit  $m/z$  671 detektiert werden, welches dem gewünschten Produkt zuzuordnen wäre. Die Fluor-Elementaranalyse des Feststoffes ergab einen Fluorgehalt von nur 11%. Zu erwarten war jedoch ein Gehalt von 13%. Das fehlende Fluor muss durch Bildung des flüchtigen Hexafluorethan der Reaktion entzogen worden sein.

Abschließend lässt sich festhalten, dass es durch die Belichtung gelang, die  $\text{CF}_3$ -Hg-Bindung zu aktivieren und so eine Übertragung der  $\text{CF}_3$ -Gruppen auf die Doppelbindung zu erhalten, allerdings ist die Reaktion nicht selektiv. Es muss davon ausgegangen werden, dass die Doppelbindung auch hier durch das Quecksilber aktiviert wird, aber keine selektive Reaktion mit  $\text{CF}_3$ -Radikalen stattfindet, sondern sehr viele Konkurrenzreaktionen. Möglicherweise werden durch die Belichtung Silylene gebildet, deren Reaktivität zu einer Vielzahl von möglichen Verbindungen führen kann. Als Produkte kommen Polymere in Frage, wodurch die sehr schlechte Löslichkeit selbst unter aggressiven Bedingungen erklärbar wäre. Darauf deuten auch die sehr ähnlichen Massenspektren hin, die nur Fragmente der Mesityl-Gruppen zeigen. Es stellt sich jedoch die Frage, warum nicht wie bei den Reaktionen ohne Belichtung

auch kleinere Oligomere gebildet werden, die eine gewisse Löslichkeit besitzen müssten. Das die  $\text{CF}_3$ -Gruppen bei den Versuchen ohne Strahlungsquelle nicht analog zu den Umsetzungen von *West* mit  $\text{Hg}(\text{CF}_3\text{COO})_2$  übertragen werden, liegt darin begründet, dass hier Quecksilber ebenfalls die Doppelbindung durch einen *side-on*-Komplex, bzw. durch Bildung eines Dreirings aktiviert, dann aber die Trifluoressigsäurereste über den doppelt gebundenen Sauerstoff die Siliziumzentren nucleophil angreifen (s. Abbildung 12). Diese Reaktion wird durch die hohe Affinität des Siliziums zum Sauerstoff unterstützt. Eine solche Reaktion kann natürlich bei  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  nicht stattfinden.

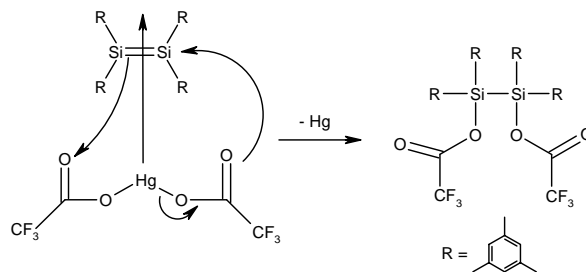


Abbildung 12: Vermuteter Ablauf der Übertragung der  $\text{CF}_3\text{COO}$ -Gruppen unter Reduktion des Quecksilbers.

Deshalb muss zusätzlich die C-Hg-Bindung aktiviert werden. Wie der Reaktivitätsvergleich von *Naumann* zeigt, reagiert  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  relativ langsam. Daneben wird auch die Si-Si-Doppelbindung durch die Bestrahlung angeregt und ist dann sehr reaktiv. Die folgenden Polymerisationsreaktionen, unterstützt durch den aktivierenden Einfluss des Quecksilbers, verlaufen sehr viel schneller als die Übertragungsreaktionen, so dass keine selektive Übertragung der  $\text{CF}_3$ -Gruppen erfolgen kann. Versuche, die Konkurrenzreaktionen durch starke Verdünnung der Lösung zu unterdrücken, blieben erfolglos.

2.3.1.2 Umsetzungen mit  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ 

Aufgrund der Vorüberlegungen kann  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  besser als  $\text{CF}_3$ -Gruppenüberträger geeignet sein. Zum einen ist es deutlich reaktiver als die analoge Quecksilberverbindung, wodurch die  $\text{CF}_3$ -Gruppenübertragungsreaktion schneller verlaufen könnten als die konkurrierenden Polymerisationsreaktionen, zum anderen könnte der unterschiedliche Reaktionsweg, der im Falle der Addition an Cyclohexen zweistufig abläuft, die Übertragung der  $\text{CF}_3$ -Gruppen selektiver erfolgen lassen.

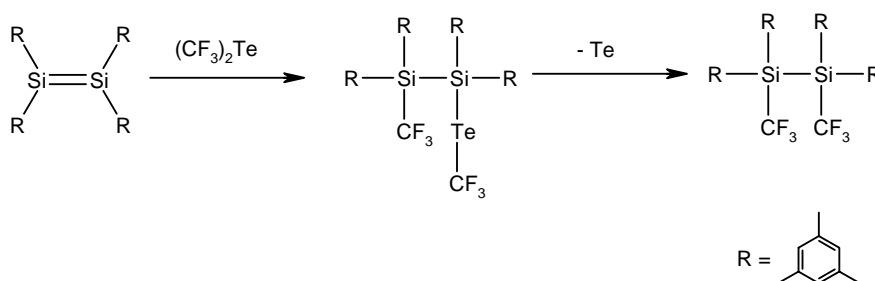


Abbildung 13: Projektierter Reaktionsverlauf bei Verwendung von  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  in Analogie zur Olefinchemie

Die Umsetzungen wurden, wie zuvor schon die Umsetzungen mit  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ , bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Dazu wurde unter Belichtung mit zwei Tageslichtlampen à 15 W im *Rayonett*-Reaktor binnen fünfzehn Minuten eine Lösung des Disilens in THF zu einer Lösung von  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  in THF getropft und weitere zwei Stunden belichtet. Die Disilenlösung entfärbt sich sofort, und ein grauer Feststoff wird beobachtet. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Lösung zeigte keinerlei Resonanzen, das  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  wurde vollständig abgebaut. Auch im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum waren keine Signale zu beobachten. Die graue Farbe des Feststoffs deutet auf das Vorhandensein von elementarem Tellur im Produktgemisch hin. Dieses wurde durch Versetzen des Feststoffes mit konzentrierter Schwefelsäure, durch Rotfärbung der Lösung, und bei anschließendem Verdünnen in Wasser durch Ausfallen eines schwarzen Niederschlags qualitativ nachgewiesen<sup>[54]</sup>.



Der übrige Feststoff ließ sich mit organischen Lösungsmitteln nicht in Lösung bringen. Erst durch Aufschließen in einer stark alkalischen Lösung konnte ein geringer Teil gelöst werden. Das anschließende  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigt neben der Resonanz für  $\text{CF}_3\text{H}$  bei  $-89,7$  ppm viele schwache Signale in einem Bereich von  $-57,8$  ppm bis  $-167,6$  ppm, die nicht zugeordnet werden können. Wegen der geringen absoluten Intensität der Signale konnte keine Integration vorgenommen und Satelliten nicht beobachtet werden. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum zeigt eine Vielzahl schwacher Signale im Bereich von  $0$  bis  $-60$  ppm mit einer Häufung im Bereich um  $-25$  ppm. Die zahlreichen Signale in diesem Bereich um  $-25$  ppm deuten auf Siloxane hin, die aber angesichts des alkalischen Aufschlusses nicht verwundern. Die Triplets bei  $-21,4$ ,  $-22,4$   $-29,1$  ppm mit  $^2J(^{19}\text{F}, ^{29}\text{Si}) = 37$  Hz deuten auf  $\text{CF}_2$ -Gruppen hin, die in Si-Ketten eingebaut sind. Es könnte also Difluorcarben gebildet worden sein. Ob die  $\text{CF}_2$ -Gruppen bereits bei der Umsetzung mit dem Disilen auftreten oder erst unter den Bedingungen des alkalischen Aufschlusses, kann nicht nachvollzogen werden. Außerdem werden bei  $-12$  und  $-25$  ppm Quartetts mit  $^2J(^{19}\text{F}, ^{29}\text{Si}) = 39$  Hz beobachtet. Es werden also  $\text{CF}_3$ -Gruppen auf die Silizium-Atome des Disilens übertragen. Wegen Nebenreaktionen sind diese Übertragungen jedoch nicht selektiv, stattdessen kommt es zur Bildung langer Ketten und somit zur Bildung eines unlöslichen Feststoffes. Es kann angenommen werden, dass hier schon durch die Bildung von Difluorcarben die Kettenbildung unterstützt wird. Der Verbleib des bei der hypothetischen Difluorcarbenbildung entstehenden Fluorids ist aber nicht bekannt. Es können weder Tellur- noch Siliziumfluoride beobachtet werden.

Das Massenspektrum des Feststoffs vor dem Aufschluss zeigt erneut Fragmente der Mesitylgruppen sowie  $\text{CF}_3$ -Gruppen. In den NMR-Spektren wie auch in den Massenspektren findet sich ebenfalls kein Hinweis auf Si-Te- $\text{CF}_3$ -Verbindungen. Offensichtlich wurde das gesamte Tellur reduziert.

Ob es bei der Reaktion auch zu einer zusätzlichen Aktivierung der Doppelbindung durch Dreiringbildung oder durch Bildung eines *side-on*-Komplexes kommt, kann nicht festgestellt werden. Bei Versuchen der Umsetzung des Disilens mit  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  ohne Belichtung konnte aber keine Reaktion festgestellt werden. Dies deutet darauf hin, dass bei diesen Reaktionen eine Dreiringbildung oder Komplexierung keine Rolle spielt. Die Reaktion scheint einen reinen radikalischen Mechanismus zu besitzen, bei dem in einem primären Schritt  $\text{CF}_3\text{Te}$ - und  $\text{CF}_3$ -Radikale gebildet werden, welche dann mit der durch die Belichtung ebenfalls aktivierten Doppelbindung unselektiv reagieren. Dabei intermediär gebildete Si-Radikale reagieren dabei auch untereinander und nicht nur mit  $\text{CF}_3$ -Radikalen, so dass Kettenbildung einsetzt.

Einen weiteren Hinweis auf die Übertragung der  $\text{CF}_3$ -Gruppen liefert die Fluorelementaranalyse. Sie zeigt einen Fluorgehalt von ca. 10% Fluor im Feststoff. Der Fluorgehalt der eingesetzten Edukte beträgt 14%. In die diskutierten Polymere könnten die  $\text{CF}_3$ -Gruppen endständig und auch  $\text{CF}_2$ -Gruppen, resultierend aus intermediärer Bildung von Difluorcarben, in die Ketten eingebaut worden sein. Das Ergebnis der Fluorgehaltanalysen gibt zwar nur einen Teil des eingesetzten Fluors wieder, aber möglicherweise wird durch Kombination zweier  $\text{CF}_3$ -Radikale auch Hexafluorethan gebildet, das in die Gasphase übergeht und damit der Reaktion entzogen wird. Zusätzliche Reaktionen mit dem Lösungsmittel, bei denen THF mit in die Polymere eingebaut wird, können zwar nicht ausgeschlossen werden, aber Versuche in Diethylether lieferten dieselben Ergebnisse, insbesondere die Massenspektren sind bis auf die Fragmente der Lösungsmittel nahezu identisch, womit Lösungsmittelreaktionen zumindest unwahrscheinlich erscheinen. Reaktionen mit den Mesitylgruppen des Disilens sind auszuschließen, da die Substitutionsreaktionen mit  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  nur bei Aromaten ablaufen, die zwei benachbarte Protonen besitzen.

### 2.3.1.3 Umsetzungen mit $\text{AgCF}_3$ und $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$

Versuche mit  $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$  und  $\text{AgCF}_3$  als  $\text{CF}_3$ -Quellen brachten keine Verbesserung der Ergebnisse. Bei den Umsetzungen mit  $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$  gingen beide Reaktionspartner unverändert aus der Reaktion hervor, auch unter Belichtung. Die Umsetzungen mit  $\text{AgCF}_3$  unter Lichtausschluss führten ebenfalls nicht zu einer Reaktion mit dem Disilen. Unter Belichtung bildet sich in kurzer Zeit  $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CF}_3)_4]^{[55]}$ , welches nicht mit dem  $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$  reagiert.

Grundsätzlich zeigen die Ergebnisse der Umsetzungen mit  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  und  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ , dass das eingesetzte Tetramesityldisilen unter Belichtung zu reaktiv ist und die Sterik nicht ausreicht, um konkurrierende Polymerisationsreaktionen zu unterdrücken. Dagegen waren weder  $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$  noch  $\text{Ag}(\text{CF}_3)$  geeignete  $\text{CF}_3$ -Quellen. Daher soll im Folgenden versucht werden,  $\text{CF}_3$ -Gruppen mit  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  und  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  auf die Doppelbindung des sterisch anspruchsvolleren Tetra(triisopropylphenyl)disilen zu übertragen.

### 2.3.2.0 Umsetzungen des Tetra(triisopropylphenyl)disilens

Die Reaktivität des Tetra(triisopropylphenyl)disilens ist deutlich geringer als die der analogen Mesitylverbindung. Dies zeigt sich bereits in der größeren Halbwertszeit der Reaktion mit Luftsauerstoff<sup>[37]</sup>. Diese Reaktionsträgheit ist allein auf die größere sterische Abschirmung der Doppelbindung durch die größeren Substituenten zurückzuführen. Die größeren Substituenten dieses Disilens könnten in der Lage sein, die zur Perfluormethylgruppenübertragung konkurrierenden Polymerisationsreaktionen zu unterdrücken und so die Selektivität der Übertragung zu verbessern.

Die Umsetzungen des  $\text{Tip}_2\text{Si}=\text{SiTip}_2$  mit  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  und  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  wurden unter den gleichen Bedingungen wie zuvor mit dem  $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$  durchgeführt. Weder bei den Umsetzungen mit  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  noch mit  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  konnte eine Reaktion mit dem Disilen beobachtet werden. Ebenso erfolglos erwiesen sich erwartungsgemäß die Umsetzungen mit  $\text{AgCF}_3$ . Hier wird erneut inreaktives  $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CF}_3)]_4$  gebildet.

Bei den Reaktionen wurden  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  und  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  durch die Belichtung abgebaut, und die Metalle wurden als Feststoffe abgeschieden, es konnte jedoch keine Reaktion mit dem Disilen beobachtet werden. Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren zeigen, dass das Disilen unverändert aus der Reaktion hervorgeht. Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren geben keinen Hinweis auf neue fluorhaltige Verbindungen. Durch Kombination zweier  $\text{CF}_3$ -Radikale kann jedoch Hexafluorethan gebildet werden, welches in die Gasphase übergeht und so der Lösung entzogen wird. Wird beispielsweise die Reaktion von  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  mit  $\text{Tip}_2\text{Si}=\text{SiTip}_2$  vorzeitig abgebrochen, zeigt das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum neben einigen kleinen Singulets geringer Intensität (< 1%) bei -56,40

ppm, -68,03 ppm und -75,88 ppm nur Resonanzen des  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  bei -26,45 ppm sowie geringe Mengen von  $\text{CF}_3\text{H}$  (< 1%).

Da zu erwarten war, dass das  $\text{Tip}_2\text{Si}=\text{SiTip}_2$  langsamer reagieren würde als  $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$ , wurde die Reaktionstemperatur auf Raumtemperatur erhöht, um eine zusätzliche thermische Aktivierung des Disilens zu erreichen. Außerdem wurde die Belichtungsintensität durch Zuschalten weiterer Lampen vergrößert. In allen Experimenten konnte erneut keine Reaktion des Disilens beobachtet werden. Es wurden zwar die Perfluormethylierungsreagenzien unter vermutlicher Bildung von Hexafluorethan abgebaut, aber ein Angriff an die Doppelbindung fand nicht statt.

Es ist offensichtlich, dass die Sterik dieses Disilens eine Wechselwirkung mit Quecksilber oder Tellur effektiv verhindert. Dies wird durch die Kristallstrukturen der beiden Disilene untermauert. Wie in Abbildung 14, die die Kristallstruktur des  $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$  zeigt, zu erkennen ist, ist die Doppelbindung dieses Disilens zugänglich<sup>[56]</sup>. Dagegen ist die Doppelbindung des  $\text{Tip}_2\text{Si}=\text{SiTip}_2$  durch die Isopropylgruppen der Aromaten eingeschlossen (s. Abbildung 15) und damit unzugänglich<sup>[37]</sup>, bzw. nur durch kleine Moleküle zu erreichen. Dieser Umstand wird bei Betrachtung der gleichen Struktur im Kalottenmodell noch deutlicher (s. Abbildung 16), zumal in den Abbildungen die Protonen fehlen.

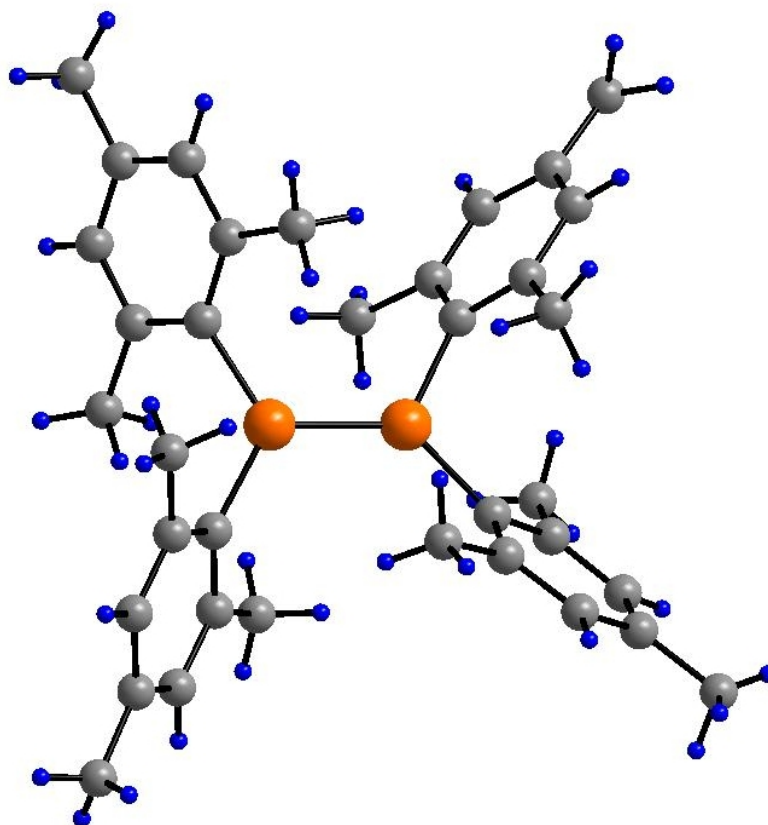


Abbildung 14: Kristallstruktur des  $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$ , der Literatur entnommen <sup>[56]</sup>.

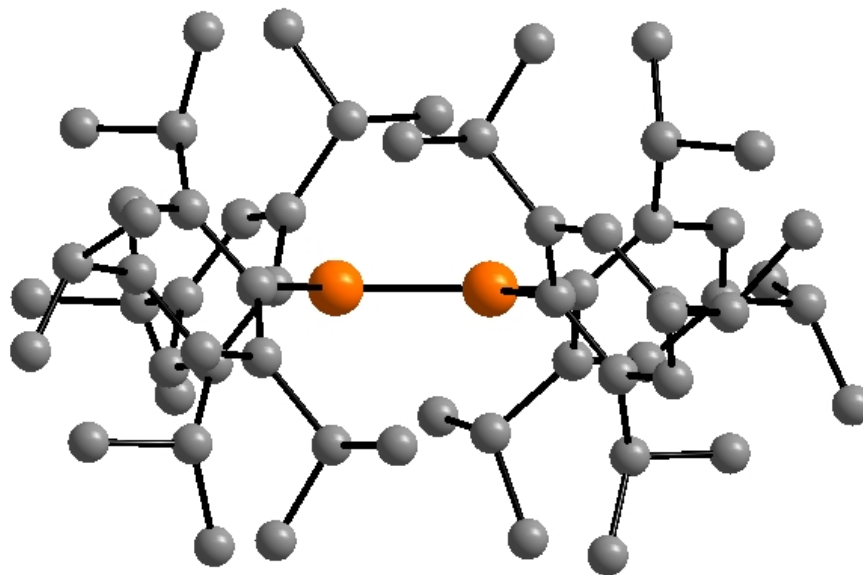


Abbildung 15: Kristallstruktur des  $\text{Tip}_2\text{Si}=\text{SiTip}_2$  ohne Protonen, der Literatur entnommen <sup>[37]</sup>.

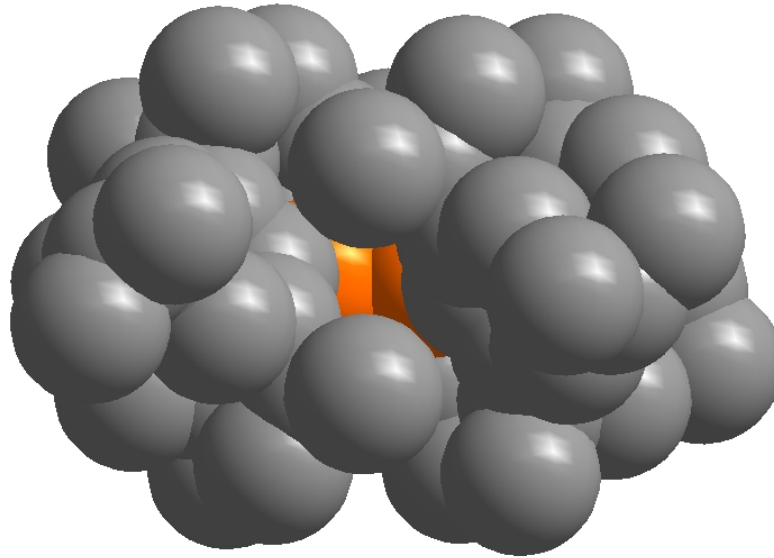


Abbildung 16: Kalottenmodell der Kristallstruktur des  $\text{Tip}_2\text{Si}=\text{SiTip}_2$  ohne Protonen.

Die Abschirmung der Doppelbindung ist auch dann gegeben, wenn diese durch Belichtung aktiviert wird. Selbst wenn sich dabei ein Diradikal bildet, das zwar über eine zur Doppelbindung längere Einfachbindung verfügt, ist die Abschirmung ausreichend, um eine Reaktion effektiv zu unterbinden. Die Rekombination des Diradikals verläuft sehr viel schneller, als die Reaktion mit  $\text{CF}_3$ -Radikalen.

Eine zusätzliche Aktivierung der Doppelbindung durch Dreiringbildung oder Komplexierung im Falle der Umsetzungen mit  $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ , für andere Reaktionspartner gibt es in der Literatur keine Hinweise auf solche Systeme, kann ebenfalls nicht stattfinden. Während also die Sterik beim  $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$  nicht ausreicht, um Konkurrenzreaktionen zu unterdrücken, ist die Sterik des  $\text{Tip}_2\text{Si}=\text{SiTip}_2$  bereits zu anspruchsvoll, um dieses Disilen überhaupt zur Reaktion zu bringen. Letztlich muss festgehalten werden, dass beide Disilene keine geeigneten Precursoren für die Darstellung der teilperfluoralkylierten Disilane mit Substituenten größer einem Phenylring sind.

## 2.4.0.0 Strukturuntersuchungen an Diaryldichlorsilanen

### 2.4.1.0 Diphenyldichlorsilan

Diphenyldichlorsilan ist bei Raumtemperatur eine Flüssigkeit. Daher wurde versucht, Kristalle durch Tieftemperatursublimation zu erhalten. Dazu wurde der Kreuzkopfsublimator in einem Kältebad und der Kühlfinger mit einem Kryostaten auf  $-50\text{ °C}$  abgekühlt. Anschließend wurde der Sublimator evakuiert und die Sublimation mehrere Tage betrieben. Leider konnten keine verwertbaren Einkristalle erhalten werden. Ebenso wenig konnten Kristalle bei Kristallisationsexperimenten aus Lösungsmitteln erhalten werden.

### 2.4.2.0 Dimesityldichlorsilan

Aus einer Lösung von Dimesityldichlorsilan in Pentan kristallisieren bei  $-30\text{ °C}$  über mehrere Tage farblose Nadeln. Leider erwiesen sich die nadelförmigen Kristalle als physisch instabil, so dass die röntgenographischen Untersuchungen nicht abgeschlossen werden konnten. Die Nadeln zerbrachen während der Messung, weshalb keine Datensätze erhalten werden konnten, die eine genauere Strukturuntersuchung erlaubt hätten. Nur einige Zellparameter waren bestimmbar <sup>[37]</sup>.

Kristallisationsversuche aus Petrolether ergaben ebenso zerbrechliche Nadeln. Eine mögliche Ursache für die physische Instabilität können in der Kristallstruktur eingelagerte Lösungsmittelmoleküle sein, die durch Verdampfen während der Messung den Kristall zerstörten.

Daher sollten geeignete Kristalle des Silans durch Sublimation lösungsmittelfrei hergestellt werden. In einer ersten Sublimation wurde das aus der Darstellung des Silans stammende



Lösungsmittel vollständig entfernt und anschließend in einer zweiten, langsameren Sublimation über mehrere Tage Einkristalle hergestellt. Es werden im Gegensatz zu den Kristallisationsexperimenten aus Lösungen polyedrische, farblose Kristalle erhalten, deren physische Stabilität für die röntgenographischen Untersuchungen ausreichend ist (s. Anhang 1-1 bis 1-4).

Die polyedrischen Kristalle sind in der triklinen Raumgruppe in  $P\bar{1}$  (Nr. 2) gelöst worden. Diese Raumgruppe wird auch für die nadelförmigen Kristalle angenommen. Die Zellparameter der Polyeder weichen jedoch deutlich von denen der Nadeln ab, wie in der nachfolgenden Tabelle zu sehen ist. Daher ist davon auszugehen, dass sich die Elementarzelle der Nadeln deutlich von der der Polyeder unterscheidet, was sich auch im Habitus der Kristalle äußert.

Tabelle 2: Vergleich der Parameter der Elementarzelle der nadelförmigen und der polyedrischen Kristalle

		nadelförmige Kristalle <sup>[57]</sup>	polyedrische Kristalle
Kristallsystem		triklin	triklin
Raumgruppe		<i>nicht bestimmt</i>	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Z		<i>nicht bestimmt</i>	2
Gitterabstände	a	716 pm	839 pm
	b	835 pm	841 pm
	c	1046 pm	1324 pm
Zellvolumen	V	$582 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$914 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Gitterwinkel	$\alpha$	74,18°	99,04°
	$\beta$	75,38°	91,18°
	$\gamma$	85,45°	97,70°

Im Molekül sind die vier Substituenten tetraedisch an das zentrale Siliziumatom gebunden (s. Abbildung 17). Dabei bewirkt der sterische Anspruch der Mesitylgruppen eine Aufweitung des C11-Si-C21-Winkels von 109,5° im Tetraeder auf 114,0(1)° und eine Verengung des

Cl01-Si-Cl02-Winkels auf  $103,8(1)^\circ$ . Die Bindungsabstände sind mit  $2,063(1) \text{ \AA}$  (Si01-Cl01), bzw.  $2,070(1) \text{ \AA}$  (Si01-Cl02) etwas kürzer als die Summe der Kovalenzradien ( $2,16 \text{ \AA}$ ) und minimal länger als im  $\text{SiCl}_4$  ( $2,01 \text{ \AA}$ ). Auch die Si-C-Bindungen (Summe der Kovalenzradien:  $1,94 \text{ \AA}$ , Abstand Si01-C11:  $1,874(3) \text{ \AA}$  und Abstand Si01-C21:  $1,822(3) \text{ \AA}$ ) liegen im erwarteten Bereich. Die Mesitylgruppen sind gegeneinander verdreht. Der Torsionswinkel beträgt  $94,5(2)^\circ$  bei einem Flächenwinkel von  $70,6(5)^\circ$ .

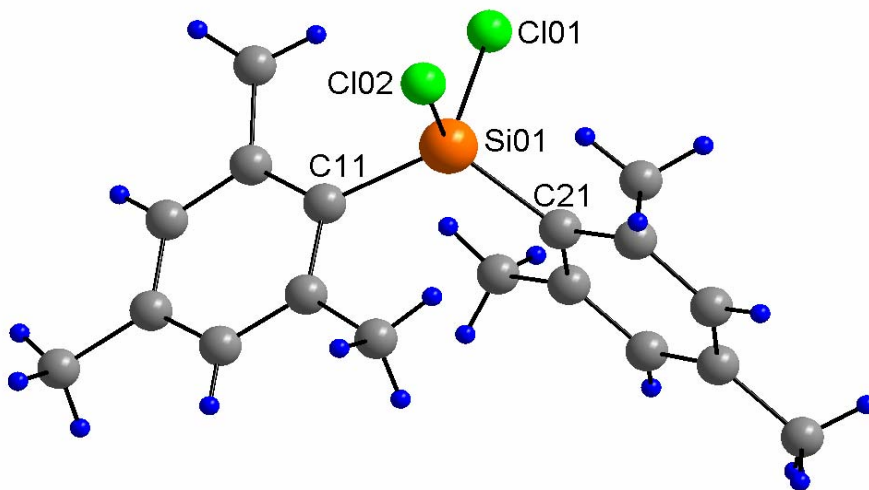


Abbildung 17: Molekülstruktur von  $\text{Mes}_2\text{SiCl}_2$

Zwischen den Protonen der Methylgruppen der Aromaten und den Chlor-Atomen werden intramolekulare Wechselwirkungen beobachtet. Die Abstände liegen zwischen  $2,28 \text{ \AA}$  (H271, Cl02) und  $3,85 \text{ \AA}$  (H271/ Cl01), der Abstand H271/Cl02 liegt dabei deutlich innerhalb der Summe der van-der-Waals-Radien ( $3,0 \text{ \AA}$ ), so dass die Stellung der Mesitylgruppen nicht allein auf sterische Effekte zurückgeführt werden kann, sondern auch auf van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Chlor und Wasserstoff.

Intermolekulare Chlor-Wasserstoffbrückenbindungen können dagegen nicht beobachtet werden; die Chlor-Wasserstoff-Abstände variieren zwischen 3,4 und 4,8 Å bei benachbarten Molekülen. In der Kristallstruktur (s. Abbildung 18) liegen scheinbar je zwei Moleküle ineinander gestapelt vor. Sie sind jedoch auch entlang der a-Achse verschoben,  $\pi$ -Stacking liegt also nicht vor. Da sowohl intermolekulare van-der-Waals-Wechselwirkungen, als auch  $\pi$ -Stacking nicht beobachtet werden können, scheinen allein Packungseffekte mustergenernd zu sein.

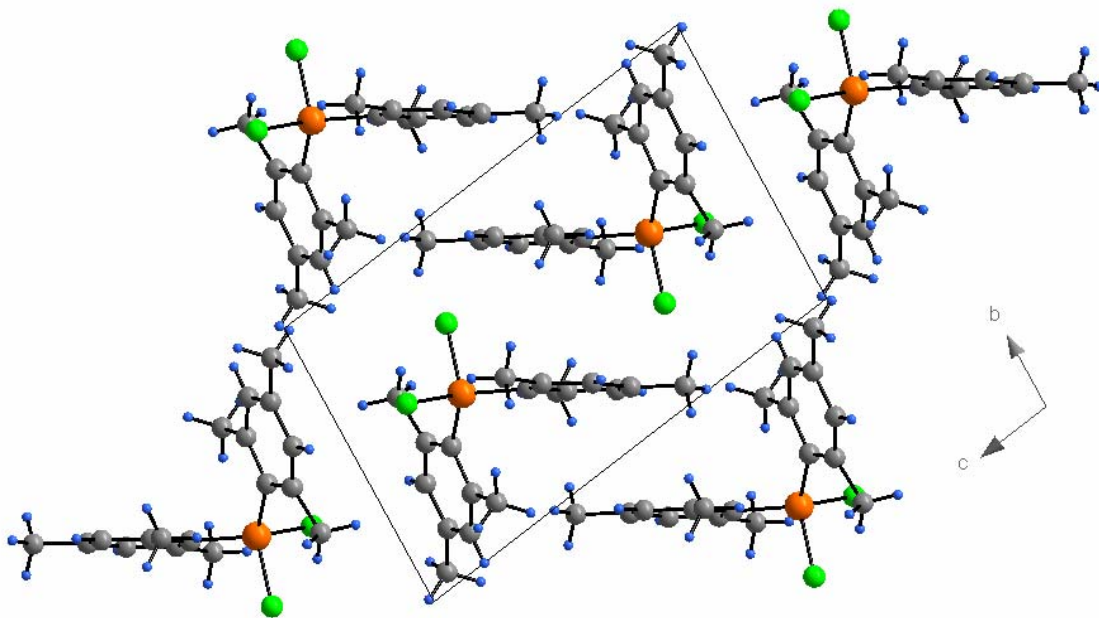


Abbildung 18: Projektion der Kristallstruktur von  $\text{Mes}_2\text{SiCl}_2$  entlang  $[100]$ .

### 2.4.3.0 Di(triisopropylphenyl)dichlorsilan

Aus den Erfahrungen der Kristallisationsexperimente mit Dimesityldichlorsilan heraus wurde auf Kristallisationsexperimente aus Lösung verzichtet und versucht, Einkristalle durch langsame Sublimation zu erhalten. Auch hier wurde zweifach sublimiert und so Einkristalle erhalten, die röntgenographisch untersucht werden konnten. Die zweite Sublimation erfolgte ebenfalls über mehrere Tage. Es werden farblose polyedrische Kristalle erhalten, die denen des  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  gleichen. Die Struktur wurde in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) gelöst. Die Elementarzelle besteht aus vier Molekülen  $\text{Tip}_2\text{SiCl}_2$ . Die asymmetrischen Einheiten ( $Z=2$ ) werden aus jeweils zwei Molekülen gebildet, die sich geringfügig in ihrer Struktur unterscheiden. Dies führt zur Vermutung, dass die Kristallstruktur in einer monoklinen Raumgruppe beschrieben werden könnte. Versuche zur Kristallstrukturlösung im monoklinen Kristallsystem lieferten aber bisher keine verwertbaren Ergebnisse. Da sich die beiden Moleküle einer asymmetrischen Einheit nur minimal unterscheiden, wird im Folgenden nur die Struktur eines Moleküls diskutiert.

Tabelle 3: Parameter der Elementarzelle von  $\text{Tip}_2\text{SiCl}_2$

		$\text{Tip}_2\text{SiCl}_2$
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Z		2
Gitterabstände	a	990,3(1) pm
	b	1773,2(2) pm
	c	1961,3(2) pm
Zellvolumen	V	$3150,1(5) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Gitterwinkel	$\alpha$	76,52(1)°
	$\beta$	75,40(1)°
	$\gamma$	73,79(1)°

Das zentrale Siliziumatom wird von den vier Substituenten tetraedisch umgeben. Auch hier bewirkt der sterische Anspruch der aromatischen Substituenten eine Aufweitung des Tetraederwinkels von  $109,5^\circ$  im Falle des C11-Si01-Cl02-Winkels auf  $119,4(2)^\circ$ , während der Cl01-Si01-Cl02-Winkel auf  $101,9(9)^\circ$  verengt ist. Der sterische Einfluss ist wie erwartet größer als im Fall des  $\text{Mes}_2\text{SiCl}_2$  und äußert sich auch in einem größeren Torsionswinkel, der hier  $104,2^\circ$  beträgt.

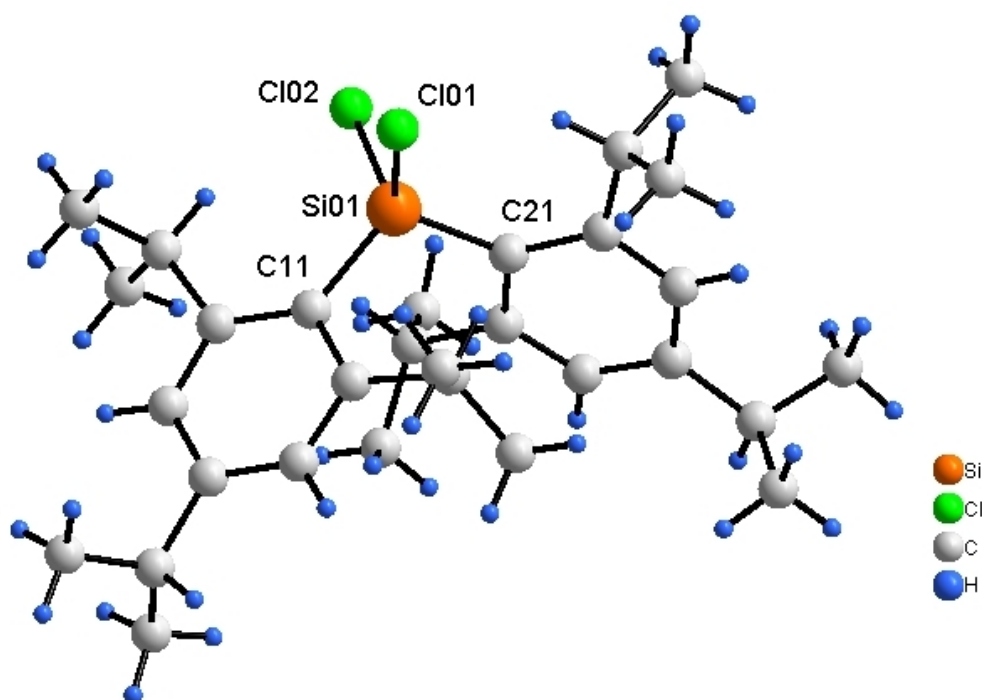


Abbildung 19: Struktur des  $\text{Tip}_2\text{SiCl}_2$ ; nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit ist abgebildet.

Die Bindungsabstände sind mit  $1,854(6) \text{ \AA}$  (Si01,C21),  $1,877(7) \text{ \AA}$  (Si01,C11),  $2,069(3) \text{ \AA}$  (Si01,Cl01) und  $2,065(3) \text{ \AA}$  (Si01,Cl02) ohne signifikante Änderung im Vergleich zur Mesitylverbindung. Wie schon beim  $\text{Mes}_2\text{SiCl}_2$  können auch beim  $\text{Tip}_2\text{SiCl}_2$  intramolekulare van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Chloratomen und den vier Protonen, die an den mittleren Kohlenstoff der vier *ortho*-ständigen Isopropylgruppen gebunden sind, beobachtet werden. Die Abstände liegen zwischen  $2,426 \text{ \AA}$  (Cl01, H264) und  $2,848 \text{ \AA}$  (Cl02,

H224). Sie sind neben sterischen Aspekten ebenfalls für die gegeneinander verdrehte Stellung der Triisopropylphenyl-Gruppen verantwortlich.

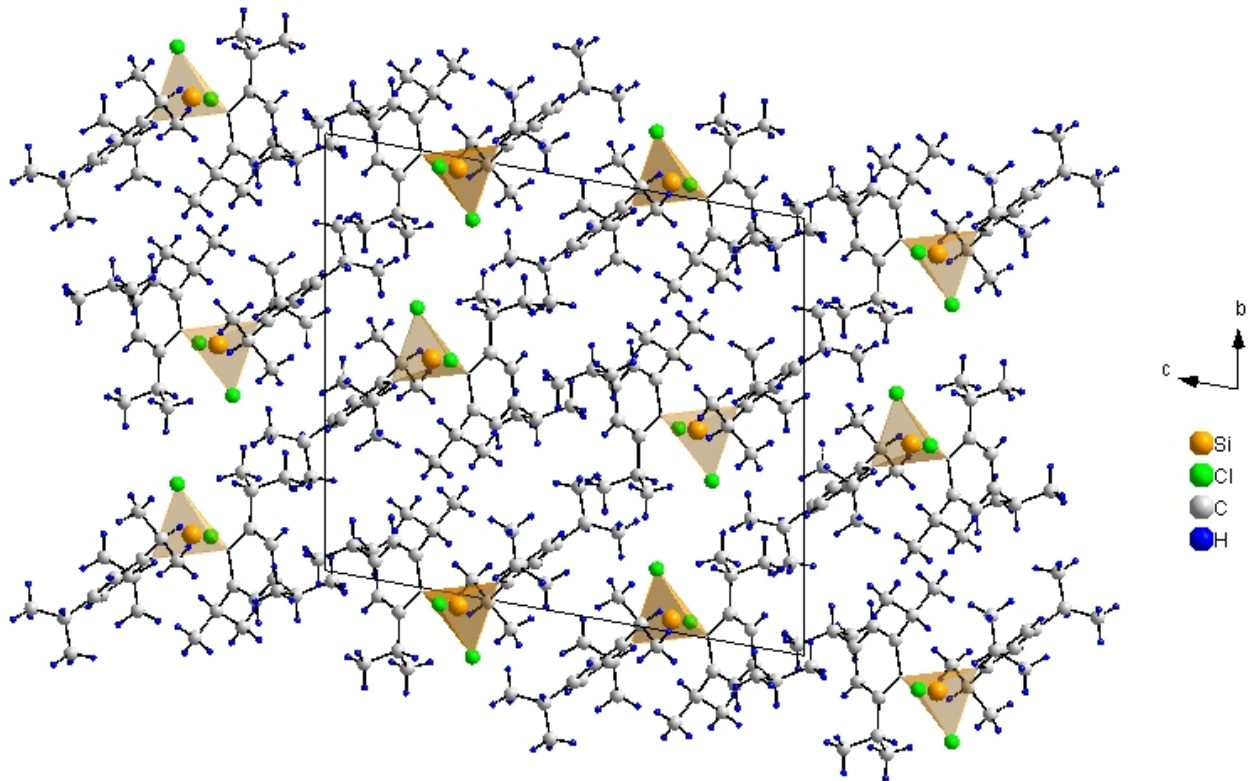


Abbildung 20: Projektion der Kristallstruktur von  $\text{Tip}_2\text{SiCl}_2$  entlang  $[100]$ . Die Silizium-Zentren sind durch Tetraeder hervorgehoben.

Auch beim  $\text{Tip}_2\text{SiCl}_2$  können in der Kristallstruktur keine intermolekularen Wechselwirkungen beobachtet werden. Alle intermolekularen Cl-H-Abstände liegen oberhalb  $3,8 \text{ \AA}$  und sind damit größer als die Summe der van-der-Waals-Radien. Ebenso wenig können  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen, bzw.  $\pi$ -Stacking zwischen den Aromaten benachbarter Moleküle beobachtet werden. Dies ist auf die Raumerfüllung der Isopropylgruppen zurückzuführen. Die netzartige Anordnung der Moleküle ergibt sich somit aus Packungseffekten.

### 3.0.0.0 Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen

#### 3.1.0.0 Allgemeine Arbeitsmethoden:

Da die eingesetzten Edukte und die darzustellenden Verbindungen zum Teil sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich sind, werden alle Reaktionen, wenn nicht ausdrücklich anders beschrieben, unter inerten Bedingungen, d.h. unter strengem Ausschluss von Luftsauerstoff und Wasser durchgeführt. Dies wird durch Anwendung der *Schlenk*-Technik erreicht<sup>[58]</sup>.

Dazu werden die für die jeweilige Reaktionsführung benötigten Apparaturen nach dem Zusammenbau evakuiert und auf Dichtigkeit überprüft. Anschließend wird die Apparatur mit Argon geflutet. Um sicher zu gehen, dass sich keine Luft mehr in der Apparatur befindet, wird diese Prozedur mindestens dreimal wiederholt. Zur vollständigen Entfernung von Feuchtigkeit wird jeweils die evakuierte Apparatur mit einer Heißluftpistole (~640 °C) ausgeheizt. Falls der vollständige Zusammenbau vor Versuchsdurchführung nicht möglich ist, werden die einzelnen Teile inertisiert und später im Inertgasgegenstrom zusammengesetzt.

Die Zugabe von Chemikalien erfolgt immer im Inertgasgegenstrom. Es werden stets absolutierte Lösungsmittel eingesetzt. Diese werden den Behältern mit vorher inertisierten Pipetten entnommen.

Die verwendeten Lösungsmittel stammen z.T. aus Hochschullieferungen diverser Hersteller. Sie werden nach den üblichen Methoden getrocknet und unter inerten Bedingungen gelagert<sup>[59]</sup>. Siliziumtetrachlorid und Trimethylchlorsilan werden jeweils 1h über wasserfreiem Kaliumcarbonat unter Rückfluss gerührt, bei Normaldruck fraktioniert destilliert und sofort eingesetzt.

Für die Photolysen wird Pentan deolefiniert. Dazu werden 100 ml Pentan zweimal mit 100 ml einer 1:1-Mischung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$ , zweimal mit 100 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (konz.) und zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen. Anschließend wird 15 min über  $\text{MgSO}_4$  gerührt und dann von  $\text{CaH}_2$  destilliert<sup>[36]</sup>.



## 3.2.0.0 Darstellung der Mesitylsilane

## 3.2.1.0 Darstellung von Dimesityldichlorsilan

3.2.1.1 Darstellung von Mesityllithium\*Et<sub>2</sub>O

Verbindung	[g/mol]	[g/ml]	Einwaage
2-Brommesitylen	199,1	1,32	0,275 mol / 40 ml
<i>n</i> -Butyllithium (1,6 M in Hexan)			0,38 mol / 240 ml
Diethylether			400 ml
Hexan			100 ml

In einem 1000 ml Dreihalskolben mit Seitenhahn, Rückflusskühler, 250 ml Tropftrichter und Rührfisch werden 250 ml Diethylether vorgelegt und Mesitylbromid gelöst. Dann wird langsam binnen 2 h unter Rühren eine 1,6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan zugegeben. Die Lösung färbt sich anfangs intensiv gelb, dann bildet sich eine weiße Suspension und leichter Rückfluss setzt ein. Die Tropfgeschwindigkeit wird so eingestellt, dass der Rückfluss erhalten bleibt. Nach Ende der Zugabe wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden noch einmal 150 ml Diethylether zugegeben und eine weitere Stunde gerührt, um die Fällung zu vervollständigen. Die erhaltene Suspension wird in eine weite Glasfritte pipettiert und filtriert. Der weiße Rückstand wird zuerst mit Hexan gewaschen, um nicht reagiertes *n*-Butyllithium zu entfernen und anschließend mit Diethylether, um Lithiumbromid zu entfernen, das sich im Laufe der Reaktion gebildet haben könnte. Dann wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet<sup>[60, 61]</sup>.

Ausbeute 31,6 g (96% d.Th.)

## 3.2.1.2 Darstellung von Dimesityldichlorsilan

Verbindung	[g/mol]	[g/ml]	Einwaage
Mesityllithium · Et <sub>2</sub> O	200,2		49 mmol / 9,8 g
Siliciumtetrachlorid	169,9	1,48	24 mmol / 2,75 ml
Benzol			100 ml
Petrolether			25 ml

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Seitenhahn, ausgerüstet mit Rückflusskühler, Rührfisch und Septum, wird Mesityllithium · Et<sub>2</sub>O vorgelegt und mit 100 ml Benzol überschichtet. Zu der Suspension wird unter Rühren innerhalb einer Stunde frisch destilliertes SiCl<sub>4</sub> mittels einer Einwegspritze zugetropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch erhitzt und 3 h unter Rückfluss gerührt. Die anfangs weiße Suspension färbt sich gelb bis ockerfarben.

Nach dem Abkühlen wird die Suspension über eine Glasfritte filtriert und der hellrosa Rückstand mit Benzol gewaschen und dann verworfen. Das gelbe Filtrat wird bis zur Trockene eingengt. Der weiß-gelbe Rückstand wird über Nacht unter Ölpumpenvakuum getrocknet und aus heißem Petrolether umkristallisiert. Die Mutterlauge wird abpipettiert und das Kristallinat über Nacht im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es werden farblose Nadeln erhalten<sup>[61]</sup>.

Ausbeute: 7,76 g (91% d. Th.)

Schmelzpunkt: 120 - 123 °C

*C,H-Analyse C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>SiCl<sub>2</sub>:*

Element	Gehalt [Gew.%] berechnet	Gehalt [Gew.%] gefunden
C	64,08	64,23
H	6,57	6,89

<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

Signal [ppm]	Multiplizität	Integration	Zuordnung
3,36	s	--	Mes <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

Signal [ppm]	Multiplizität	Integration	Zuordnung
1,99	s	0,47	CH <sub>3</sub> (Mes, para)
2,46	s	1,00	CH <sub>3</sub> (Mes, ortho)
6,59	s	0,29	H (Mes, meta)

*Massenspektrum:*

m/z	Rel. Intensität [%]	Zuordnung
337	3,0	(M+) [Mes <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
322	9,7	Mes((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> )SiCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>
218	6,7	MesSiCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>
180	6,1	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> SiCl
120	100	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> <sup>+</sup>
105	27,3	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>
91	10,3	(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>
77	4,2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>

Bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit wird Salzsäure freigesetzt, die an ihrem charakteristischen Geruch erkannt werden kann. Bei Kontakt mit Wasser bildet das Produkt in einer stark exothermen Reaktion neben Salzsäure ein voluminöses farbloses Gel.

## 3.2.2.0 Darstellung von 2,2-Dimesityl-1,1,1,3,3,3-hexamethyltrisilan

Verbindung	[g/mol]	[g/ml]	Einwaage
Mes <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	337,36		10 mmol / 3,3 g
Me <sub>3</sub> SiCl	108,64	0,86	25 mmol / 3,2 ml
Li	6,94		90 mmol / 0,63 g
THF			30 ml
Hexan			30 ml
MgSO <sub>4</sub>			5 g

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Seitenhahn, ausgerüstet mit Rückflusskühler, Rührfisch und Septum, wird Lithium in kleinen Stücken in 15 ml THF vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Dann werden unter Rühren mit einer Spritze 3,2 ml Me<sub>3</sub>SiCl zugegeben und 15 min in der Kälte gerührt. Dabei wird die dunkelgraue Metalloberfläche metallisch glänzend. Innerhalb 1 h wird eine Lösung von Mes<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> in THF mit einer Spritze zugetropft, weitere 2 h bei 0 °C und anschließend über Nacht bei RT gerührt. Nicht reagiertes Lithium wird mittels Vakuumfiltration abgetrennt. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Ab jetzt muss nicht mehr unter inerten Bedingungen gearbeitet werden, da das Trisilan luft- und feuchtigkeitsstabil ist. Der Rückstand wird in Hexan aufgenommen. Es bildet sich eine weiße Suspension, da das bei der Reaktion gebildete LiBr in Hexan unlöslich ist. Die Suspension wird dreimal mit je 25 ml Wasser gewaschen, die resultierende klare organische Phase 1 h über MgSO<sub>4</sub> gerührt, filtriert und bis zur Trockene am Rotationsverdampfer eingengt. Der weiße Rückstand wird zweimal aus kaltem Hexan bei 0 °C umkristallisiert, die überstehende Mutterlauge abpipettiert und das Kristallisat im Ölpumpenvakuum über Nacht getrocknet<sup>[36]</sup>.

Ausbeute: 3,19 g (76% d.Th.)

Schmelzpunkt: 168 - 171 °C

*C,H-Analyse C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>SiCl<sub>2</sub>:*

Element	Gehalt [Gew. %] berechnet	Gehalt [Gew. %] gefunden
C	69,90	69,88
H	9,71	9,69

*<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei RT in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>:*

Signal [ppm]	Multiplizität	Integration	Zuordnung
7,15	s	--	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> H
6,74	s	0,21	H (Mes, meta)
2,32	breit	0,62	CH <sub>3</sub> (Mes, ortho)
2,19	s	0,33	CH <sub>3</sub> (Mes, para)
0,24	s	1,00	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

*<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei -50 °C in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>:*

Signal [ppm]	Multiplizität	Integration	Zuordnung
7,24	s	--	CHCl <sub>3</sub>
6,84	s	0,11	H (Mes, meta)
6,65	s	0,08	H (Mes, meta)
2,47	s	0,33	CH <sub>3</sub> (Mes, ortho)
2,21	s	0,30	CH <sub>3</sub> (Mes, para)
1,73	s	0,30	CH <sub>3</sub> (Mes, ortho)
0,19	s	--	?
0,10	s	1,00	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

*<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum bei RT in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>*

Signal [ppm]	Multiplizität	Integration	Zuordnung
-12,76	s	1,00	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
-47,89	s	0,51	Si(Mes) <sub>2</sub>

*Massenspektrum*

m/z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
412	14,2	(M+) [(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> SiMes <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
397	5,8	Me <sub>3</sub> Si-SiMes <sub>2</sub> -SiMe <sub>2</sub> <sup>+</sup>
339	100	Me <sub>3</sub> Si-SiMes <sub>2</sub> <sup>+</sup>
324	5	Me <sub>2</sub> Si-SiMes <sub>2</sub> <sup>+</sup>
293	5	(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> SiMes <sup>+</sup>
281	5,8	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> Si <sup>+</sup>
235	6,2	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> Si <sub>2</sub> <sup>+</sup>
220	10	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> Si <sub>2</sub> <sup>+</sup>
205	23,3	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> Si <sub>2</sub> <sup>+</sup>
177	12,5	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> Si <sup>+</sup>
161	4,2	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> Si <sup>+</sup>
73	2,5	SiMe <sub>3</sub> <sup>+</sup>

## 3.3.0.0 Darstellung der Di(triisopropylphenyl)silane

## 3.3.1.0 Darstellung von Di(2,4,6-triisopropylphenyl)dichlorsilan

Verbindung	[g/mol]	[g/ml]	Einwaage
1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzol	283,2	1,12	15,4 mmol, 4,3 g
Siliziumtetrachlorid	169,9	1,48	7 mmol, 0,8 ml
Lithium	6,9		62 mmol, 0,43 g
Diethylether			12 ml
Toluol			14 ml
Pentan			5 ml

In einem Schlenkrohr mit Rührfisch wird Lithium in kleinen Stücken in Ether vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Nach langsamen Zutropfen von 1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzol mittels einer Einwegspritze und Septum wird weitere 2 h in der Kälte gerührt. Dann wird das Reaktionsgemisch auf RT erwärmt und weitere 24 h gerührt. Die resultierende graue Suspension wird über eine Fritte filtriert und das Filtrat bis zur Trockene eingengt. Der beige-weiße Rückstand wird in Toluol suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Dann wird langsam binnen 1 h eine Lösung von Siliziumtetrachlorid in Toluol zugetropft und weitere 3 h in der Kälte gerührt. Nach Erwärmen auf RT wird weitere 24 h gerührt, die Suspension filtriert und das Filtrat zur Trockene eingengt. Um die Reaktionssalze zu entfernen wird der Rückstand in wenig Pentan aufgenommen, filtriert und das Filtrat wieder bis zur Trockene eingengt. Anschließend wird das Produkt aus Pentan kristallisiert und die erhaltenen farblosen nadelförmigen Kristalle getrocknet<sup>[62]</sup>.

Ausbeute: 2,8 g, (78 % d.Th.)

Schmelzpunkt: 102 – 103 °C

*C,H-Analyse:*

Element	Gehalt [Gew.%] berechnet	Gehalt [Gew.%] gefunden
C	71,26	72,12
H	9,17	10,39

*<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei RT in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>:*

Signal [ppm]	Multiplizität	<sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H) [Hz]	Integration	Zuordnung
6,99	s	-	1,0	<i>meta</i> -H
3,77	sep	6,6	1,1	<i>ortho</i> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
2,82	sep	6,9	0,5	<i>para</i> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
1,23	d	6,9	6,1	<i>ortho</i> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
1,50	d	6,6	3,2	<i>para</i> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

*<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum bei RT in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>*

Signal [ppm]	Multiplizität	rel. Int. [%]	Zuordnung
-0,95	s	100	Tip <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>

*Massenspektrum*

m/z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
504	1,2	M <sup>+</sup> (Tip <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> )
310	12,3	C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> Si <sup>+</sup>
300	27,0	TipSiCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>
285	14,8	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> SiCl <sub>2</sub>
257	9,0	C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> Si
204	100,0	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> <sup>+</sup>
189	13,1	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> <sup>+</sup>
161	8,2	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> <sup>+</sup>

Bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit wird Salzsäure freigesetzt, die an ihrem typischen Geruch erkannt werden kann. Bei Kontakt mit Wasser bildet das Produkt in einer exothermen Reaktion neben Salzsäure ein voluminöses farbloses Gel. Die Hydrolyse verläuft weniger heftig als beim Dimesityldichlorsilan.



### 3.3.2.0 Darstellung von 2,2-Di(2,4,6-triisopropylphenyl)-1,1,1,3,3,3-hexamethyltrisilan

Verbindung	[g/mol]	[g/ml]	Einwaage
Tip <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	504		10 mmol, 5,04 g
Trimethylchlorsilan	108,64	0,86	52 mmol, 6,6 ml
Lithium	6,9		0,1 mol, 0,68 g
Diethylether			30 ml
Pentan			250 ml

In einem Schlenkrohr mit Rührfisch wird fein geschnittenes Lithium in Ether vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Nach langsamer Zugabe von Trimethylchlorsilan mit einer Einwegspritze und 15 min Rühren in der Kälte, wird langsam mit einer Einwegspritze eine etherische Lösung von Tip<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> zugetropft und weitere 2 h in der Kälte gerührt. Nach Erwärmen auf RT wird 24 h bei RT weiter gerührt, überschüssiges Lithium über eine Fritte abfiltriert und das Filtrat bis zur Trockene eingengt. Der gelbliche Rückstand wird in wenig Pentan aufgenommen und die resultierende Suspension säulenchromatographisch gereinigt (stationäre Phase: Silicagel, mobile Phase: Pentan). Mittels DC wird die ablaufende Lösung kontrolliert. Die Produktphase wird am Rotationsverdampfer eingengt und der weiße Rückstand 2 d ( $p = 1 \cdot 10^{-3}$  mmbar,  $T_{\text{Bad}} = 90$  °C) sublimiert<sup>[62]</sup>.

Ausbeute: 4,87 g (84 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 201 – 205 °C

*C,H-Analyse:*

Element	Gehalt [Gew.%] berechnet	Gehalt [Gew.%] gefunden
C	74,40	75,82
H	11,10	11,78

*<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei RT in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>:*

Signal [ppm]	Multiplizität	<sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H) [Hz]	Integration	Zuordnung
6,99	s		--	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> H
6,85	s		2	<i>m</i> -H
3,77	sept	6,38	2	<i>o</i> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
2,82	sept	6,49	1	<i>p</i> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
1,27	d (breit)	6,49	3	<i>p</i> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (1)
1,23	d (breit)	6,38	6	<i>o</i> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (2)
0,15	s		9	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

*<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum bei RT in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>*

Signal [ppm]	Multiplizität	rel. Intensität [%]	Zuordnung
- 12,2	s	49 %	-SiTip <sub>2</sub>
- 53,8	s	100 %	-SiMe <sub>3</sub>

*Massenspektrum*

m/z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
580	0,7	(M+) [(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> SiTip <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
566	1,8	Me <sub>3</sub> Si-SiTip <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> <sup>+</sup>
508	100	Me <sub>3</sub> Si-SiTip <sub>2</sub> <sup>+</sup>
494	2,5	Me <sub>2</sub> HSi-SiTip <sub>2</sub> <sup>+</sup>
434	4,2	SiTip <sub>2</sub> <sup>+</sup>
392	1,7	SiTipC <sub>12</sub> H <sub>16</sub> <sup>+</sup>
304	13,4	Me <sub>3</sub> Si-SiTip <sup>+</sup>
276	1,7	Me <sub>3</sub> SiTip <sup>+</sup>
262	13,4	Me <sub>2</sub> HSiTip <sup>+</sup>
246	5,0	CH <sub>2</sub> SiTip <sup>+</sup>
231	15,0	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> Si
189	1,7	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> <sup>+</sup> *
73	0,8	Me <sub>3</sub> Si <sup>+</sup>

### 3.4.0.0 Darstellung sonstiger Ausgangsverbindungen

#### **Kaliumgraphit**

In einem Schlenkrohr werden 2,4 g (0,2 mol) Graphit und 0,98 g (0,025 mol) Kalium unter Argon vorgelegt. Mittels eines auf 140°C erhitzten Ölbad es wird das Kalium aufgeschmolzen. Unter Rühren wird das flüssige Kalium vom Graphit absorbiert, wobei das zuvor schwarze Graphit allmählich eine goldbronzene Färbung annimmt. Wenn kein elementares Kalium mehr erkennbar ist, wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und bis zu seiner Verwendung im Kühlschrank gelagert<sup>[44]</sup>.

#### **Bis(trifluormethyl)quecksilber**

Die Darstellung von  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  erfolgt durch Decarboxylierung von Quecksilberbis(trifluoracetat) unter Zusatz von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und anschließende Extraktion mit Dichlormethan in einem Soxhlet-Extraktor. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das erhaltene Rohprodukt sublimiert (Normaldruck,  $T_{\text{Bad}} = 40\text{ °C}$ ). Quecksilberbis(trifluoracetat) wird durch Umsetzung von Quecksilberoxid mit Trifluoressigsäure erhalten<sup>[63]</sup>. Außerdem wurde es zum Teil von Dr. Frank Schulz freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

#### **Trifluormethylsilber**

$\text{AgCF}_3$  wurde freundlicherweise von Frau Silke Kremer zur Verfügung gestellt.

#### **Bis(trifluormethyl)tellur**

$\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  wurde freundlicherweise von Dipl. Chem. Thomas Rösberg und Dipl. Chem. Hendrik Fischer zur Verfügung gestellt.

## 3.5.0.0 Übersicht über die kommerziell erworbenen Chemikalien

<i>Substanz</i>	<i>Hersteller</i>
1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzol	ABCR GmbH & Co. KG, Karlsruhe
2-Brommesitylen	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim
Benzol	Acros Organics, New Jersey (USA)
D6-Aceton	Deutero GmbH, Kastellaun
D6-Benzol	Deutero GmbH, Kastellaun
D12-Cyclohexan	Deutero GmbH, Kastellaun
Dichlormethan	KMF Laborhandelsgesellschaft GmbH, Lohmar
Diethylether	KMF Laborhandelsgesellschaft GmbH, Lohmar
Dimethoxyethan	KMF Laborhandelsgesellschaft GmbH, Lohmar
Diphenyldichlorsilan	Acros Organics, New Jersey (USA)
Graphit	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim
Hexan	Bayer AG, Leverkusen (Hochschullieferung)
Indium (Perlen)	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim
Kalium, Stangen	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim
Kaliumcarbonat	Merck, Darmstadt
Kaliumhydrogenoxid	Merck, Darmstadt
Lithium	Merck-Schuchard, München
Magnesiumsulfat (wasserfrei)	Acros Organics, New Jersey (USA)
<i>n</i> -Butyllithium 1,6 M in Hexan	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim
<i>n</i> -Pentan	Acros Organics, New Jersey (USA)
Petrolether	Bayer AG, Leverkusen (Hochschullieferung)
Salpetersäure	Bayer AG, Leverkusen (Hochschullieferung)
Schwefelsäure	Bayer AG, Leverkusen (Hochschullieferung)

Siliziumtetrachlorid	Merck KgaA, Darmstadt
THF	KMF Laborhandelsgesellschaft GmbH, Lohmar
Toluol	Acros Organics, New Jersey (USA)
Trifluormethyltrimethylsilan	ABCR, Karlsruhe
Trimethylchlorsilan	Bayer AG, Leverkusen (Hochschullieferung)

## 4.0.0.0 Analyse- und Messmethoden

### 4.1.0.0 Kernresonanzspektroskopie

Zur Analyse der dargestellten Verbindungen wurden Kernresonanzspektren aufgenommen. Die Aufnahmen erfolgten mit den Spektrometern AC 200, AMX 300 und Avance 400 der Firma Bruker, Analytische Messtechnik GmbH, Rheinstetten, mit den in Tabelle 4 angegebenen Messfrequenzen und Standardsubstanzen.

Tabelle 4: Messfrequenzen und Standardsubstanzen für die NMR-Spektren

Messgerät	Kern	Messfrequenz [MHz]	Standardsubstanz
AC 200	$^1\text{H}$	200,13	TMS
	$^{13}\text{C}$	50,32	TMS
	$^{19}\text{F}$	188,31	$\text{CCl}_3\text{F}$
	$^{31}\text{P}$	81,01	$\text{H}_3\text{PO}_4$
AMX300	$^1\text{H}$	300,13	TMS
	$^{13}\text{C}$	75,40	TMS
	$^{19}\text{F}$	282,35	$\text{CCl}_3\text{F}$
	$^{29}\text{Si}$	59,60	TMS
Avance 400	$^1\text{H}$	400,13	TMS
	$^{13}\text{C}$	100,60	TMS
	$^{19}\text{F}$	376,49	$\text{CCl}_3\text{F}$
	$^{29}\text{Si}$	79,49	TMS
	$^{199}\text{Hg}$	71,46	$\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$

Soweit nicht anders beschrieben, wurden die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren am AC200 mit der Außenlocktechnik aufgenommen. Als Locksubstanz diente deuteriertes

Aceton. Bei den  $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren am AMX300 und Avance 400 wurden die Proben in deuterierten Lösungsmitteln aufgenommen und gemessen. Die jeweilige Locksubstanz ist angegeben.

Die chemischen Verschiebungen werden in ppm angegeben; ein positives Vorzeichen bedeutet eine Verschiebung zu tieferem Feld bzw. höherer Frequenz. Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, protonenentkoppelt gemessen.

#### 4.2.0.0 Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden z. T. mit einem Massenspektrometer CH 5 DE der Firma Varian und einem Massenspektrometer MAT 95 der Firma Thermo Finnigan aufgenommen.

Die übrigen Spektren wurden von Herrn Dr. M. Schäfer, Abteilung für Massenspektrometrie, Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln, mit einem Massenspektrometer MAT Incos 50 Galaxy der Firma Thermo Finnigan aufgenommen.

Als Ionisationsmethode kam in allen Fällen Elektronenstoßionisation (EI) mit 20 eV zum Einsatz.

#### 4.3.0.0 Röntgenstrukturanalyse

Die Sammlung der Röntgenbeugungsdaten erfolgte mit einem Flächenzähler-Diffraktometer (IPDS I und IPDS II, Stoe & Cie., Darmstadt, Mo  $K\alpha$ ,  $\lambda = 71,073$  pm, 59 kV, 40 mA, Graphitmonochromator (002)). Für die Röntgenstrukturanalyse wurde jeweils ein Einkristall unter dem Polarisationsmikroskop in ein Markröhrchen überführt und mit wenig Schliff fett fixiert.

Die Strukturlösung erfolgte mit der Software SIR-92<sup>[64]</sup>, die Strukturverfeinerung mit der Software SHELXL-97<sup>[65]</sup>.

#### 4.4.0.0 Schmelzpunkte

Die Schmelzpunktbestimmungen erfolgten

- a) mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur vom Typ MFB-595-010M der Firma Gallenkamp, England
- b) mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur vom Typ SMP10 der Firma Stuard Scientific, England.

#### 4.5.0.0 Elementaranalysen

Die **Kohlenstoff-** und **Wasserstoff-Analysen** wurden

- a) mit einem Gerät vom Typ CHNO.Rapid der Firma Heraeus, Hanau
- b) mit einem Gerät EuroEA 3000 (CHNS) der Firma HEKAtech, Wegberg



mit Einwaagen von 1 - 3 mg durchgeführt. Als Trägergas diente Helium. Die berechneten Werte beziehen sich auf die Molmassen.

Die **Fluor-Analysen** wurden durch Verbrennung der Substanz unter einer Sauerstoffatmosphäre in einer Verbrennungsapparatur nach Schöninger der Firma elementar Hanau und anschließender potentiometrischer Messung mit einer fluorionenspezifischen Elektrode der Firma Metrohm, Schweiz, Standardelektrode und einer NaF-Standardlösung, die mit 1,2-Diamincyclohexanessigsäure als Puffer versetzt wurde, durchgeführt. Als Messgerät kam das Inolab level 3 der Firma wtw mit der Standard-Additionsmethode als Messmethode zum Einsatz<sup>[66]</sup>.

**Quecksilber-Analysen** erfolgten durch Aufschluss und anschließende komplexometrische Rücktitration<sup>[67]</sup>.

## 5.0.0.0 Experimenteller Teil

### 5.1.0.0 Darstellung von Tetramesityldisilen

#### 5.1.1.0 In einem Photoreaktor mit interner Strahlungsquelle

##### 5.1.1.1 Mit Lösungsmittelgemisch

Verbindung	[g/mol]	[g/ml]	Einwaage
2,2-Dimesityl-1,1,1,3,3,3-hexamethyltrisilan	412		2,0 g (4,9 mmol)
THF			40 ml
Pentan			80 ml

In einem typischen Experiment werden 2,0 g (4,9 mmol) des Trisilans in den inertisierten Reaktor eingewogen. Der Reaktor wird verschlossen und evakuiert. Anschließend werden 120 ml eines 2:1-Gemisches von Pentan (deolefiniert, 80 ml) und THF (40 ml) einkondensiert und das Trisilan durch Rühren gelöst. Um Sauerstoff vollständig zu entfernen, wird die Lösung entgast, indem sie in flüssigem Stickstoff eingefroren und anschließend im statischen Vakuum aufgetaut wird. Diese Prozedur wird weitere dreimal wiederholt. Nachdem die Lösung auf  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt wurde, wird 48 h bestrahlt.

Dabei ist eine schwach gelbe Verfärbung der Lösung zu beobachten. Es kann jedoch nicht das Auskristallisieren des THF-Adduktes beobachtet werden.

Nach 48 h wird die belichtete Lösung eingefroren, an den seitlichen Schliff des Reaktors im Argongegenstrom ein Schlenkrohr angesetzt und die Apparatur gedreht, bis das Schlenkrohr senkrecht nach unten steht. Die Lösung wird mit einem Heißluftfön vorsichtig aufgetaut und

läuft in das Schlenkrohr, welches dann abgenommen wird. Anschließend wird die Lösung im Argonstrom bis zur Trockene eingengt und der resultierende weißlich-gelbe Rückstand in wenig Pentan gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht.

*<sup>29</sup>Si-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>*

Signal [ppm]	Multiplizität	rel. Intensität	Zuordnung
-12,94	s	100%	- <b>Si</b> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
-48,21	s	46,8%	- <b>Si</b> (Mes) <sub>2</sub> -

## 5.1.1.2 In Pentan

Verbindung	[g/mol]	[g/ml]	Einwaage
2,2-Dimesityl-1,1,1,3,3,3-hexamethyltrisilan	412		2,0 g (4,9 mmol)
Pentan			120 ml

In einem typischen Experiment werden 2,0 g (4,9 mmol) des Trisilans in den inertisierten Reaktor eingewogen. Der Reaktor wird verschlossen und evakuiert. Anschließend werden 120 ml Pentan (deolefiniert) einkondensiert und das Trisilan durch Rühren gelöst. Um Sauerstoff vollständig zu entfernen, wird die Lösung entgast, indem sie in flüssigem Stickstoff eingefroren und anschließend im statischen Vakuum aufgetaut wird. Diese Prozedur wird weitere dreimal wiederholt. Nachdem die Lösung auf  $-50\text{ °C}$  gekühlt wurde, wird 48 h bestrahlt. Dabei ist nach ca. vier Stunden eine schwach gelbe Verfärbung der Lösung zu beobachten. Nach 48 h wird die belichtete Lösung eingefroren, an den seitlichen Schliff des Reaktors im Argongegenstrom ein Schlenkrohr angesetzt und die Apparatur gedreht, bis das Schlenkrohr senkrecht nach unten steht. Die Lösung wird vorsichtig mit einem Heißluftfön aufgetaut und läuft in das Schlenkrohr, welches dann abgenommen wird.

Anschließend wird die Lösung im Argonstrom bis zur Trockene eingengt und der resultierende weißlich-gelbe Rückstand in wenig Pentan gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht.

*<sup>29</sup>Si-{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>*

Signal [ppm]	Multiplizität	rel. Intensität	Zuordnung
-12,91	s	100%	-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
-48,41	s	49,2%	-Si(Mes) <sub>2</sub> -

## 5.1.1.3 Verlängerte Belichtungsdauer

In weiteren Experimenten wurde die Belichtungsdauer sukzessive erhöht. Die Durchführung entspricht im Wesentlichen wie unter 5.1.1.2 angegeben. Jedes Experiment wurde neu begonnen. Die Ergebnisse der Umsetzungen sind in folgender Tabelle zusammengefasst. Nur im Experiment mit 30 d Belichtungsdauer konnte das gewünschte Produkt NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Tabelle 5: Übersicht über die Variation der Belichtungsdauer

Belichtungsdauer	Ergebnis
3 d	keine Umsetzung
5 d	keine Umsetzung
7 d	keine Umsetzung
9 d	keine Umsetzung
14 d	keine Umsetzung
21 d	keine Umsetzung
30 d	geringe Umsetzung

 $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach 30d Belichtung; Messung in  $\text{C}_6\text{D}_{12}$ 

Signal [ppm]	Multiplizität	rel. Intensität [%]	Zuordnung
63,09	s	6,1	$\text{Me}_2\text{Si}=\text{SiMe}_2$
-11,21	s	12,1	?
-12,79	s	100	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
-19,67	s	3,6	$\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiMe}_3$
-21,42	s	4,8	?
-28,72	s	12,0	?
-47,94	s	49,5	$-\text{Si}(\text{Mes})_2-$

### 5.1.2.0 Durch reduktive Kopplung von Dimesityldichlorsilan

#### 5.1.2.1 Umsetzungen mit Lithium im Ultraschallbad

##### a) Nur Beschallen

Verbindung	[g/mol]	[g/ml]	Einwaage
Dimesityldichlorsilan	337,4		1,01 g (3 mmol)
Lithium	6,9		0,07 g (10 mmol)
THF			30 ml

In einem typischen Experiment wird in einem inertisierten 100 ml Einhalskolben mit Seitenhahn und Rührstab Lithium in sehr kleinen Stücken vorgelegt und mit 10 ml THF überschichtet. Dann wird eine Lösung von Dimesityldichlorsilan in 20 ml THF zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 20 min mit Ultraschall behandelt. Dabei bildet sich eine graue Suspension. Nach Sedimentieren des Lithiums wird ein  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum aufgenommen.

##### $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum nach Beschallung; $\text{C}_6\text{D}_{12}$ Innenlock (Kapillare)

Signal [ppm]	Multiplizität	rel. Intensität [%]	Zuordnung
3,53	s	100	$\text{Mes}_2\text{SiCl}_2$

*b) Beschallen und Rühren über Nacht*

Verbindung	[g/mol]	[g/ml]	Einwaage
Dimesityldichlorsilan	337,4		1,01 g (3 mmol)
Lithium	6,9		0,07 g (10 mmol)
THF			30 ml

Die Experimente wurden wie unter a) beschrieben durchgeführt. Zusätzlich wurde nach dem Beschallen bei RT über Nacht weiter gerührt.

*<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum nach Beschallung und Rühren über Nacht; C<sub>6</sub>D<sub>12</sub> Innenlock (Kapillare)*

Signal [ppm]	Multiplizität	rel. Intensität [%]	Zuordnung
3,53	s	100	Mes <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>

## 5.1.2.2 Umsetzungen mit Kalium im Ultraschallbad

a) bei RT

Verbindung	[g/mol]	[g/ml]	Einwaage
Dimesityldichlorsilan	337,4		0,5 g (1,5 mmol)
Kalium			0,16 g (4 mmol)
THF			15 ml

In einem typischen Experiment wird in einem inertisierten 50 ml Einhalskolben mit Seitenhahn und Rührstab Kalium in sehr kleinen Stücken vorgelegt und mit 5 ml THF überschichtet. Dann wird eine Lösung von Dimesityldichlorsilan in 10 ml THF zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 20 min mit Ultraschall behandelt. Dabei bildet sich eine graue Suspension. Nach Sedimentieren des Kaliums wird ein  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum aufgenommen.

$^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum nach Beschallung;  $\text{C}_6\text{D}_{12}$  Innenlock (Kapillare)

Signal [ppm]	Multiplizität	rel. Intensität [%]	Zuordnung
3,5	s	100	$\text{Mes}_2\text{SiCl}_2$

Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei RT gerührt und erneut ein  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Auch dieses zeigt nur das Eduktsignal.

$^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum nach Beschallung und Rühren über Nacht;  $\text{C}_6\text{D}_{12}$  Innenlock (Kapillare)

Signal [ppm]	Multiplizität	rel. Intensität [%]	Zuordnung
3,5	s	100	$\text{Mes}_2\text{SiCl}_2$



b) *Mit anschließendem Rückfluss*

Verbindung	[g/mol]	[g/ml]	Einwaage
Dimesityldichlorsilan	337,4		0,5 g (1,5 mmol)
Kalium	39,0		0,16 g (4 mmol)
THF			15 ml

Die Experimente wurden wie unter a) geschildert durchgeführt. Statt bei RT wurde über Nacht unter Rückfluss gerührt.

*<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum nach Beschallung und Rühren über Nacht unter Rückfluss; C<sub>6</sub>D<sub>12</sub> Innenlock (Kapillare)*

Signal [ppm]	Multiplizität	rel. Intensität [%]	Zuordnung
14,99	s	5,8	?
9,19	s	6,1	?
0,89	s	4,3	?
- 8,18	s	12,2	?
- 19,85	s	88,2	?
- 20,35	s	75,8	?
- 21,45	s	100	?
- 22,41	s	88,6	?
- 25,68	s	81,4	?
-29,04	s	66,8	?
- 38,90	s	54,2	?
- 40,09	s	55,3	?
-52,26	s	74,6	?
-55,92	s	66,6	?
-58,99	s	22,8	?
-61,68	s	55,0	?
-65,91	s	34,3	?

Die weiteren Versuche unter Variation von Temperatur, Lösungsmittel und Reaktionszeit sind im Folgenden tabellarisch aufgeführt.

Tabelle 6: Übersicht über Versuche mit Kalium unter Ultraschall

Reaktionsdauer	Temperatur	Ergebnis
2 h	75 °C	keine Verbesserung
2 h	50 °C	keine Verbesserung
1 h	Rückfluss	keine Verbesserung
über Nacht	Rückfluss	keine Verbesserung
über Nacht	RT	nur Eduktsignal
über Nacht	RT/Benzol	Signal des Disilens
über Nacht	RT/Benzol	nur Eduktsignal

<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum der Umsetzung in Benzol. Das Signal bei 57 ppm liegt im Bereich der chemischen Verschiebung der Disilene; C<sub>6</sub>D<sub>12</sub> Innenlock (Kapillare).

Signal [ppm]	Multiplizität	rel. Intensität [%]	Zuordnung
57,7	s	15	Mes <sub>2</sub> Si=SiMes <sub>2</sub>
3,5	s	100	Mes <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>

## 5.1.2.3 Umsetzungen mit Lithiumnaphthalid

Verbindung	[g/mol]	[g/ml]	Einwaage
Naphthalin	128		0,51 g (4 mmol)
Lithium	6,9		0,05 g (8 mmol)
Dimesityldichlorsilan	337,4		0,67 g (2 mmol)
DME			30 ml

In einem inertisierten 50 ml Schlenkrohr mit Rührstäbchen wird frisch sublimiertes Naphthalin in 20 ml DME gelöst, Lithium in kleinen Stücken zugegeben und 4 h gerührt. Dabei konnte die Bildung des gewünschten Naphthalids anhand seiner charakteristischen dunkelgrünen Farbe nicht beobachtet werden. Trotzdem wurde das Experiment fortgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und langsam eine Lösung von Dimesityldichlorsilan in 10 ml DME über einen Zeitraum von 8 min zugetropft. Nach der Zugabe wird weitere 2 h in der Kälte gerührt. Nach Erwärmen des Reaktionsgemisches auf RT durch Entfernen des Kältebades wird eine weitere Stunde gerührt. Nicht umgesetztes Lithium wurde abfiltriert und die Lösung auf ca. 5 ml eingengt und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

 $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit  $\text{C}_6\text{D}_{12}$  Innenlock (Kapillare)

Signal [ppm]	Multiplizität	rel. Intensität [%]	Zuordnung
3,5	s	100	$\text{Mes}_2\text{SiCl}_2$

## 5.1.2.4 Umsetzungen mit Kaliumnaphthalid

Verbindung	[g/mol]	[g/ml]	Einwaage
Naphthalin	128		0,51 g (4 mmol)
Kalium	39		0,31 g (8 mmol)
Dimesityldichlorsilan	337,4		0,67 g (2 mmol)
DME			30 ml
Petrolether			

In einem inertisierten 50 ml Schlenkrohr mit Rührstäbchen wird frisch sublimiertes Naphthalin in 20 ml DME gelöst, Kalium in kleinen Stücken zugegeben und 4 h gerührt. Bereits nach einer halben Stunde verfärbt sich die Lösung schwarz-grün. Das Reaktionsgemisch wird auf  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und langsam eine Lösung von Dimesityldichlorsilan in 10 ml DME über einen Zeitraum von 8 min zugetropft. Nach der Zugabe wird weitere 2 h in der Kälte gerührt. Nach Erwärmen des Reaktionsgemisches auf RT durch Entfernen des Kältebades wird eine weitere Stunde gerührt. Dann wird das schwarz-grüne Gemisch inertsäulenchromatographisch (Stationäre Phase: Silicagel; mobile Phase: Petrolether (Siedebereich  $38 - 44\text{ }^{\circ}\text{C}$ )) inert gereinigt. Es wird eine blassgelbe klare Lösung erhalten.

<sup>29</sup>Si-{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum, C<sub>6</sub>D<sub>12</sub> Innenlock (Kapillare)

Signal [ppm]	Multiplizität	rel. Intensität [%]	Zuordnung
63,4	s	80	Mes <sub>2</sub> Si=SiMes <sub>2</sub>
40,5	s	60	?
30,7	m	43	?
3,5	s	55	Mes <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>
-0,4	s	100	Mes <sub>2</sub> ClSi-SiClMes <sub>2</sub>
- 5,2	s	12	?
- 21,5	s	13	?

## 5.1.2.5 Umsetzungen mit Kaliumgraphit

Verbindung	[g/mol]	[g/ml]	Einwaage
Graphit	12		2,4 g (0,2 mol)
Kalium	39		0,98 g (0,025 mol)
Dimesityldichlorsilan	337,4		4,2 g (0,0125 mol)
THF			25 ml

In einem Schlenkrohr mit Rührstab wird Graphit vorgelegt. Anschließend wird das Schlenkrohr inertisiert. Dann wird im Argon-Gegenstrom Kalium in kleinen Stücken zugegeben. Um anhaftenden Petrolether zu entfernen, wird das Schlenkrohr 1 h evakuiert. Anschließend wird das Gemisch 1,5 h bei 120 °C gerührt. Dabei bildet sich ein goldfarbener Feststoff, der ohne weitere Aufarbeitung direkt eingesetzt wird.

Der Feststoff wird auf -78 °C gekühlt und langsam eine Lösung von  $\text{Mes}_2\text{SiCl}_2$  in 25 ml THF zugetropft und 1 h in der Kälte gerührt. Dann wird das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde gerührt. Es wird eine tiefschwarze Suspension erhalten. Die goldene Farbe des  $\text{C}_8\text{K}$  wird nicht mehr beobachtet. Der Kohlenstoff wird über eine Fritte abfiltriert und verworfen. Es wird eine blassgelbe Lösung erhalten, die im Argonstrom auf ca. 10 ml eingengt wird. Anschließend wird ein  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum aufgenommen.

 $^{29}\text{Si}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$ 

Signal [ppm]	Multiplizität	rel. Intensität [%]	Zuordnung
3,5	s	100	$\text{Mes}_2\text{SiCl}_2$

## 5.1.2.6 Umsetzungen mit Indium

Verbindung	[g/mol]	[g/ml]	Einwaage
Indium (Perlen)	115		0,35 g (3 mmol)
Dimesityldichlorsilan	337		0,67 g (2 mmol)
Benzol			30 ml

In einem typischen Experiment werden in einem inertisierten 100 ml Dreihalskolben, ausgerüstet mit Rückflusskühler und Rührstab, Indiumperlen (zerkleinert) vorgelegt und die Apparatur 15 min evakuiert, um anhaftende Feuchtigkeit zu entfernen. Anschließend werden 25 ml Benzol aufkondensiert und langsam eine Lösung von Dimesityldichlorsilan in 5 ml Benzol unter Rühren zugetropft und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entnahme einer NMR-Probe wird weitere 24 h unter Rühren refluxiert. Es bildet sich eine weißlich-gelbe Suspension. Diese wird kurz stehen gelassen um den Feststoff zu sedimentieren. Von der überstehenden Lösung wird erneut eine NMR-Probe entnommen und dann wieder 24 h unter Rühren refluxiert. Nach dem Abkühlen wird der weisse Rückstand abfiltriert und massenspektrometrisch untersucht. Das Filtrat wird  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

*$^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren nach Rühren über Nacht, nach 24 h Reflux, nach 48 h Reflux;  $\text{C}_6\text{D}_{12}$  Innenlock (Kapillare)*

Zeitpunkt	Signal [ppm]	Multiplizität	rel. Intensität [%]	Zuordnung
24 h (RT)	+ 3,5	s	100	Edukt
48 h (RF)	- 2,7	s	75	?
	+ 3,5	s	25	Edukt
72 h (RF)	- 2,7	s	100	?

*Massenspektrum des weißen Feststoffes*

---

m/z	rel. Intensität	Zuordnung	Bemerkungen
219	< 1 %	$\text{InCl}_3^+$	Isotopengatter kann nicht verglichen werden
150	100 %	$\text{InCl}^+$	Isotopengatter stimmt mit berechnetem überein
115	47 %	$\text{In}^+$	
105	10 %	?	
87	6 %	?	

---

### 5.1.3.0 Belichtung in einem *Rayonett*-Reaktor

Verbindung	[g/mol]	[g/ml]	Einwaage
2,2-Dimesityl-1,1,1,3,3,3-hexamethyltrisilan	412		2,0 g (4,9 mmol)
THF			40 ml
Pentan			80 ml

In einem typischen Experiment werden 2,0 g (4,9 mmol) des Trisilans in den inertisierten Quarzreaktor eingewogen. Der Quarzreaktor wird verschlossen und evakuiert. Anschließend werden 120 ml eines 2:1-Gemisches von Pentan (deolefiniert, 80 ml) und THF (40 ml) einkondensiert und das Trisilan durch Rühren gelöst.

Um Sauerstoff vollständig zu entfernen, wird die Lösung entgast, indem sie in flüssigem Stickstoff eingefroren und anschließend im statischen Vakuum aufgetaut wird. Diese Prozedur wird weitere dreimal wiederholt. Anschließend wird der Innenkühler an den Kryostaten angeschlossen und die Apparatur in die *Rayonett*-Bestrahlungsapparatur eingebaut. Nach dem Abkühlen auf  $-30\text{ °C}$  wird 48 h bestrahlt.

Dabei sind eine gelbe Verfärbung der Lösung und das Ausfallen eines gelben Feststoffes zu beobachten. Nach 24 h wird eine Probe entnommen und NMR-spektroskopisch untersucht.

Nach der Belichtung wird der Quarzreaktor ausgebaut. Die Lösung wird eingefroren und im Argongegenstrom eine Fritte mit Schlenkrohr angesetzt. Dann wird die Apparatur gedreht, bis Fritte und Schlenkrohr in der Senkrechten sind. Durch langsames Auftauen wird die Lösung mit dem Feststoff in die Fritte überführt und filtriert. Der Feststoff wird nach Trocknen in der Fritte in der Argonbox in ein Schlenkrohr überführt.



Ausbeute: 2,17 g (83 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 177 - 80 °C

<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum der Lösung nach 24 h in C<sub>6</sub>D<sub>12</sub>

Signal [ppm]	Multiplizität	rel. Intensität [%]	Zuordnung
63,3	s		Mes <sub>2</sub> Si=SiMes <sub>2</sub>
-2,3			?
-4,9	m		?
-12,2	m		-SiMe <sub>3</sub> (Edukt)
-19,1	m	100	Me <sub>3</sub> Si-SiMe <sub>3</sub>
-21,59	m		?
-26,8	s		?
-47,42	s		-SiMes <sub>2</sub> (Edukt)
-51,3	s		?
-60,9	s		Tricyclus

<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum der Lösung nach 48 h mit C<sub>6</sub>D<sub>12</sub> Innenlock (Kapillare)

Signal [ppm]	Multiplizität	rel. Intensität [%]	Zuordnung
- 19,3	s	100	Me <sub>3</sub> Si-SiMe <sub>3</sub>

<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum des Feststoffs in C<sub>6</sub>D<sub>12</sub>

Signal [ppm]	Multiplizität	rel. Intensität [%]	Zuordnung
63,7	s	100	Mes <sub>2</sub> Si=SiMes <sub>2</sub>

*Massenspektrum des Feststoffs*

m/z	rel. Intensität [%]	Zuordnung	Bemerkungen
564	1,7	$C_{36}H_{44}Si_2O_2^+$	Oxidationsprodukt
532	100	$C_{36}H_{44}Si_2^+$ (Disilen)	Isotopengatter stimmt mit berechnetem überein
517	3,3	$C_{35}H_{41}Si_2^+$	
444	30,8	$C_{27}H_{33}Si_2O_2^+$	Abbau des Oxidationsproduktes
428	24,7	$C_{27}H_{33}Si_2^+$	
413	70,8	$C_{27}H_{33}Si_2^+$	
397	6,7	$C_{26}H_{30}Si_2^+$	
325	7,5	$C_{18}H_{22}Si_2O_2^+$	Abbau des Oxidationsproduktes
309	9,2	$C_{18}H_{22}Si_2O^+$	Abbau des Oxidationsproduktes
293	15,0	$C_{18}H_{22}Si_2^+$	
265	31,7	$C_{18}H_{22}Si^+$	
234	2,5	$C_{16}H_{16}Si^+$	
147	1,7	$C_9H_{11}Si^+$	

*C,H-Analyse:*

Element	Gehalt [Gew.%] berechnet	Gehalt [Gew.%] gefunden
C	81,14	82,17
H	8,32	8,45

## 5.2.0.0 Darstellung des Tetra(triisopropylphenyl)disilens

Verbindung	[g/mol]	[g/ml]	Einwaage
(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> SiTip <sub>2</sub>	580		2,85 g (4,9 mmol)
Pentan			120 ml

Die Darstellung erfolgt analog der Darstellung des Tetramesityldisilens. Im Falle des Tetra(triisopropylphenyl)disilens wird eine orangegelbe Verfärbung der Lösung beobachtet.

Ausbeute: 3,45 g (81% d. Th)

Schmelzpunkt: 243 – 245 °C

*C,H-Analyse:*

Element	Gehalt [Gew. %] berechnet	Gehalt [Gew. %] gefunden
C	82,88	83,12
H	10,66	10,94

*<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum der Lösung nach 48 h; C<sub>6</sub>D<sub>12</sub> Innenlock (Kapillare)*

Signal [ppm]	Multiplizität	rel. Intensität [%]	Zuordnung
53,3	s	47	Tip <sub>2</sub> <b>Si=Si</b> Tip <sub>2</sub>
- 19,3	s	100	Me <sub>3</sub> <b>Si-Si</b> Me <sub>3</sub>

*<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum des Feststoffs in C<sub>6</sub>D<sub>12</sub>*

Signal [ppm]	Multiplizität	rel. Intensität [%]	Zuordnung
53,3	s	100	Tip <sub>2</sub> <b>Si=Si</b> Tip <sub>2</sub>

*Massenspektrum des Feststoffs*

m/z	rel. Intensität [%]	Zuordnung	Bemerkungen
868	2,5	$C_{60}H_{92}Si_2^+$	Isotopengatter stimmt mit berechnetem überein
853	15,2	$C_{59}H_{89}Si_2^+$	
624	14,8	$C_{42}H_{63}Si_2^+$	
609	10,1	$C_{41}H_{60}Si_2^+$	
568	18,6	$C_{38}H_{55}Si_2^+$	
493	5,9	$C_{33}H_{41}Si_2^+$	
464	45,5	$C_{30}H_{48}Si_2^+$	
433	62,5	$C_{30}H_{48}Si^+$	
421	2,4	$C_{30}H_{45}Si^+$	
393	9,3	$C_{27}H_{41}Si^+$	
234	4,2	$C_{15}H_{26}Si^+$	
203	100	$C_{15}H_{24}^+$	
188	14,1	$C_{14}H_{21}^+$	
173	8,8	$C_{13}H_{18}^+$	
117	2,5	$C_9H_9^+$	

### 5.3.0.0 Versuche zur Addition von Perfluormethylgruppen an die Si-Si-Doppelbindung

#### 5.3.1.0 Umsetzungen des Tetramesityldisilens

##### 5.3.1.1 Mit $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$

###### a) In THF

Verbindung	[g/mol]	[g/ml]	Einwaage
$\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$	532		1 g (2 mmol)
$\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$	339		0,68 g (2 mmol)
THF			10 ml

In einem typischen Experiment wird in einem Schlenkrohr Tetramesityldisilen in 5 ml THF gelöst und die Lösung im Trockeneis/Aceton-Bad auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Dann wird langsam mit einer Einwegspritze eine Lösung von  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  in 5 ml THF zugetropft und 2 h gerührt. Eine Farbveränderung wird nicht beobachtet. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur gebracht. Bei ca.  $0\text{ }^\circ\text{C}$  beginnt sich die zuvor blassgelbe Lösung zu entfärben, und ein grauweißer Niederschlag wird beobachtet. Bei RT wird noch eine Stunde nachgerührt. Anschließend wird der Niederschlag über eine Fritte abfiltriert, mit wenig THF gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Schmelzbereich:  $193 - 256\text{ }^\circ\text{C}$

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Lösung nach der Umsetzung;  $\text{C}_6\text{D}_{12}$  Innenlock (Kapillare)

Signal [ppm]	Multiplizität	Kopplungen [Hz]	Zuordnung
-38,03	s	$^1\text{J}(\text{^{13}C, ^{19}F}) = 355,6$ $^2\text{J}(\text{^{199}Hg, ^{19}F}) = 1289,1$	$\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der Lösung vor der Umsetzung; C<sub>6</sub>D<sub>12</sub> Innenlock (Kapillare)

Signal [ppm]	Multiplizität	Kopplungen [Hz]	Zuordnung
-38,03	s	$^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 355,6$ $^2J(^{199}\text{Hg}, ^{19}\text{F}) = 1319,1$	Hg(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum; C<sub>6</sub>D<sub>12</sub> Innenlock (Kapillare)

Signal [ppm]	Multiplizität	rel. Intensität *	Zuordnung
1,1	s	75	?
-5,8	s	100	?
-21,8	s	64	?
-33,6	s	78	?

\* Die relative Intensität ist zwar groß, die Signale sind insgesamt jedoch sehr schwach und wegen des Signal/Rausch-Verhältnisses schwer zu beobachten.

Massenspektrum des Feststoffs:

m/z	Rel. Intensität [%]	Zuordnung
119	100	Mes <sup>+</sup>
104	27,3	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>
89	10,3	(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>
74	4,2	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>
71	47,1	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sup>+</sup> (THF)
62	3,8	C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>
18	17,3	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>

Der Feststoff konnte nicht in Lösung gebracht werden. Der Fluorgehalt beträgt 0 %.

## b) In THF, umgekehrte Zugabe

Verbindung	[g/mol]	[g/ml]	Einwaage
Mes <sub>2</sub> Si=SiMes <sub>2</sub>	532		1 g (2 mmol)
Hg(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	339		0,68 g (2 mmol)
THF			10 ml

In einem typischen Experiment wird in einem Schlenkrohr Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 5 ml THF gelöst und die Lösung im Trockeneis/Aceton-Bad auf -78 °C gekühlt. Dann wird langsam mit einem Tropftrichter eine Lösung von Tetramesityldisilen in 5 ml THF zugetropft und 2 h gerührt. Die zuvor farblose Lösung wird durch Zugabe des Disilens allmählich blassgelb. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur gebracht. Bei ca. 0 °C beginnt sich die zuvor blassgelbe Lösung zu entfärben, und ein weißlicher Niederschlag wird beobachtet. Bei RT wird noch eine Stunde nachgerührt. Anschließend wird der Niederschlag über eine Fritte abfiltriert, mit wenig THF gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Schmelzbereich: 188 – 276 °C

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der Lösung nach der Umsetzung; C<sub>6</sub>D<sub>12</sub> Innenlock (Kapillare)

Signal [ppm]	Multiplizität	Kopplungen [Hz]	Zuordnung
-38,03	s	<sup>1</sup> J( <sup>13</sup> C, <sup>19</sup> F) = 355,6 <sup>2</sup> J( <sup>199</sup> Hg, <sup>19</sup> F) = 1289,1	Hg(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der Lösung vor der Umsetzung; C<sub>6</sub>D<sub>12</sub> Innenlock (Kapillare)

Signal [ppm]	Multiplizität	Kopplungen [Hz]	Zuordnung
-38,03	s	<sup>1</sup> J( <sup>13</sup> C, <sup>19</sup> F) = 355,6 <sup>2</sup> J( <sup>199</sup> Hg, <sup>19</sup> F) = 1319,1	Hg(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum konnten keine Resonanzen beobachtet werden.

Der Feststoff konnte nicht in Lösung gebracht werden. Der Fluorgehalt beträgt 0%.

*Massenspektrum des Feststoffs:*

m/z	Rel. Intensität [%]	Zuordnung
119	100	$\text{Mes}^+$
104	21,1	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2^+$
89	18,3	$(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_2^+$
74	7,8	$\text{C}_6\text{H}_2^+$
71	12,2	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^+$ (THF)
62	1,5	$\text{C}_5\text{H}_2^+$



c) Mit  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  im Unterschuss

Verbindung	[g/mol]	[g/ml]	Einwaage
$\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$	532		1 g (2 mmol)
$\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$	339		0,34 g (1 mmol)
THF			10 ml

In einem typischen Experiment wird in einem Schlenkrohr  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  in 5 ml THF gelöst und die Lösung im Trockeneis/Aceton-Bad auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Dann wird langsam mit einem Tropftrichter eine Lösung von Tetramesityldisilen in 5 ml THF zugetropft und 2 h gerührt. Die zuvor farblose Lösung wird durch Zugabe des Disilens allmählich blassgelb. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur gebracht. Bei ca.  $0\text{ }^\circ\text{C}$  beginnt sich die zuvor blassgelbe Lösung zu entfärben, und ein weißlicher Niederschlag wird beobachtet. Bei RT wird noch eine Stunde nachgerührt. Anschließend wird der Niederschlag über eine Fritte abfiltriert, mit wenig THF gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Schmelzbereich:  $191 - 278\text{ }^\circ\text{C}$

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Lösung;  $\text{C}_6\text{D}_{12}$  Innenlock (Kapillare)

Signal [ppm]	Multiplizität	Kopplungen [Hz]	Zuordnung
-37,96	s	$^1\text{J}(\text{}^{13}\text{C}, \text{}^{19}\text{F}) = 355,6$ $^2\text{J}(\text{}^{199}\text{Hg}, \text{}^{19}\text{F}) = 1289,1$	$\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$

Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum konnten keine Resonanzen beobachtet werden.

Der Feststoff konnte nicht in Lösung gebracht werden.

*Massenspektrum des Feststoffs:*

m/z	Rel. Intensität [%]	Zuordnung
119	100	Mes <sup>+</sup>
104	19,2	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>
89	12,0	(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>
74	10,2	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>
71	47,1	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sup>+</sup> (THF)

*d) Unter Belichtung mit Tageslichtlampen*

Verbindung	[g/mol]	[g/ml]	Einwaage
Mes <sub>2</sub> Si=SiMes <sub>2</sub>	532		1 g (2 mmol)
Hg(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	339		0,68 g (2 mmol)
THF			10 ml

In einem Schlenkrohr wird Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 5 ml THF gelöst und die Lösung im Trockeneis/Aceton-Bad auf -78 °C gekühlt. Dann wird langsam mit einem Tropftrichter eine Lösung von Tetramesityldisilen in 5 ml THF zugetropft und 2 h in einem *Rayonett*-Reaktor mit 2 Tageslichtlampen à 15 W bei -78 °C belichtet. Die blassgelbe Lösung beginnt sich zu entfärben, und ein grauweißlicher Niederschlag wird beobachtet. Nach Ende der Belichtung wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gebracht. Anschließend wird der Niederschlag über eine Fritte abfiltriert, mit wenig THF gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Lösung wird nach Einengen auf ca. ein Drittel des Ausgangsvolumens NMR-spektroskopisch untersucht. Der Feststoff war in keinem Lösungsmittel löslich und wurde nur massenspektrometrisch untersucht.

Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum und das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Lösung zeigen keine Signale.

Fluor-Elementaranalysen des Feststoffs ergaben einen Fluorgehalt von 11% (eingesetzt: 13%).

*Massenspektrum des Feststoffs:*

m/z	Rel. Intensität [%]	Zuordnung
201	5,0	$\text{Hg}^+$
119	100	$\text{Mes}^+$
104	21,1	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2^+$
89	18,3	$(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_2^+$
74	7,8	$\text{C}_6\text{H}_2^+$
71	7,1	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^+$ (THF)
69	55,0	$\text{CF}_3^+$
62	1,5	$\text{C}_3\text{H}_2^+$

*e) Unter Belichtung mit Tageslichtlampen bei starker Verdünnung*

Verbindung	[g/mol]	[g/ml]	Einwaage
$\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$	532		1 g (2 mmol)
$\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$	339		0,68 g (2 mmol)
THF			100 ml

In einem Schlenkrohr wird  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  in 50 ml THF gelöst und die Lösung im Trockeneis/Aceton-Bad auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Dann wird langsam mit einem Tropftrichter eine Lösung von Tetramesityldisilen in 50 ml THF zugetropft und 30 min in einem *Rayonett*-Reaktor mit 2 Tageslichtlampen à 15 W bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  belichtet. Die blassgelbe Lösung beginnt sich zu entfärben, und ein grauweißlicher Niederschlag wird beobachtet. Nach Ende der

Belichtung wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gebracht. Anschließend wird der Niederschlag über eine Fritte abfiltriert, mit wenig THF gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Lösung wird nach Einengen auf ein Drittel des Ausgangsvolumens NMR-spektroskopisch untersucht. Der Feststoff war in keinem Lösungsmittel löslich und wurde nur massenspektrometrisch untersucht.

Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum und das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Lösung zeigen keine Signale.

Fluor-Elementaranalysen des Feststoffs ergaben einen Fluorgehalt von 9% (Eingesetzt 13%).

*Massenspektrum des Feststoffs*

m/z	Rel. Intensität [%]	Zuordnung
201	1,1	$\text{Hg}^+$
119	100	$\text{Mes}^+$
104	10,1	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2^+$
89	15,3	$(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_2^+$
74	8,2	$\text{C}_6\text{H}_2^+$
71	21,5	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^+$ (THF)
69	62,0	$\text{CF}_3^+$
18	4,1	$\text{H}_2\text{O}^+$

5.3.1.2 Mit  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ 

a) in THF

Verbindung	[g/mol]	[g/ml]	Einwaage
$\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$	532		1 g (2 mmol)
$\text{Te}(\text{CF}_3)_2$	266		0,53 g (2 mmol)
THF			20 ml

In einem typischen Experiment wird in einem Schlenkrohr  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  in 10 ml THF gelöst und die Lösung im Trockeneis/Aceton-Bad auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Dann wird langsam mit einem Tropftrichter eine Lösung von  $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$  in 10 ml THF zugetropft und 2 h in einem *Rayonett*-Reaktor mit 2 Tageslichtlampen à 15 W bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  belichtet. Die blassgelbe Lösung beginnt sich zu entfärben, und ein grauer Niederschlag wird beobachtet. Nach Ende der Belichtung wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gebracht. Anschließend wird der Niederschlag über eine Fritte abfiltriert, mit wenig THF gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Lösung wird nach Einengen auf ein Drittel des Ausgangsvolumens NMR-spektroskopisch untersucht.

Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum und das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Lösung zeigen keine Signale.

Der Feststoff wurde massenspektrometrisch untersucht. Er war in keinem Lösungsmittel löslich und konnte durch einen alkalischen Aufschluss nur teilweise in Lösung gebracht werden. Die Lösung des Aufschlusses wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

Schmelzbereich:  $191 - 255\text{ }^\circ\text{C}$

*Massenspektrum des Feststoffs:*

m/z	Rel. Intensität [%]	Zuordnung
128	3,1	Te <sup>+</sup>
119	100	Mes <sup>+</sup>
104	14,2	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>
89	18,9	(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>
74	9,0	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>
71	47,1	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sup>+</sup> (THF)
69	32,3	CF <sub>3</sub> <sup>+</sup>
62	1,3	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>
18	22,1	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>

*Tellur-Nachweis:*

Der Feststoff wird mit 25 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt und 5 min. gerührt und anschließend stehengelassen, um die ungelösten Bestandteile zu sedimentieren. Es bildet sich eine rote Lösung, die abpipettiert und in 20 ml Wasser getropft wird. Dabei bildet sich ein dunkelgrauer Niederschlag von elementarem Tellur.

*Aufschluss des Feststoffs:*

Der Feststoff wird in einem Teflonbecherglas mit 25 ml einer gesättigten KOH-Lösung versetzt. Dem Gemisch werden weitere 5 g KOH-Plätzchen beigefügt und dann über Nacht gerührt. Nach Filtration wird das Filtrat vorsichtig mit HCl neutralisiert und die Lösung im Vakuum auf ein Fünftel des Ausgangsvolumens eingengt und NMR-spektroskopisch untersucht.

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der Lösung nach Aufschluss; C<sub>6</sub>D<sub>12</sub> Innenlock (Kapillare)

Signal [ppm]	Multiplizität	rel. Intensität [%] <sup>*</sup>	Zuordnung
-57,79	s	45	?
-81,75	s	40	?
-89,73	s	30	CF <sub>3</sub> H
-118,93	s	75	?
-122,83	s	80	?
-123,80	s	25	?
-125,55	s	95	?
-157,50	s	100	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> (?)
-167,61	s	30	?

\* Die Signale waren insgesamt sehr schwach. Daher konnte keine Integration vorgenommen werden. Satelliten konnten nicht identifiziert werden.

<sup>29</sup>Si-{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Lösung nach Aufschluss; C<sub>6</sub>D<sub>12</sub> Innenlock (Kapillare)

Signal [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	rel. Intensität [%] <sup>*</sup>	Zuordnung
0,1	s		100	?
-12,0	q	<sup>2</sup> J( <sup>19</sup> F, <sup>29</sup> Si) = 39	82	R <sub>3</sub> Si-CF <sub>3</sub>
-19,7	s		75	?
-21,4	t	<sup>2</sup> J( <sup>19</sup> F, <sup>29</sup> Si) = 37	78	R <sub>2</sub> Si-CF <sub>2</sub> -R
-22,4	t	<sup>2</sup> J( <sup>19</sup> F, <sup>29</sup> Si) = 37	55	R <sub>2</sub> Si-CF <sub>2</sub> -R
-25,7	q	<sup>2</sup> J( <sup>19</sup> F, <sup>29</sup> Si) = 39	65	R <sub>3</sub> Si-CF <sub>3</sub>
-29,1	t(?)	<sup>2</sup> J( <sup>19</sup> F, <sup>29</sup> Si) = 37	52	R <sub>2</sub> Si-CF <sub>2</sub> -R
-36,9	s		44	?
-40,1	s		34	?
-52,3	s		53	?
-55,2	s		44	?

\* Die Signale waren insgesamt sehr schwach. Daher konnte keine Integration vorgenommen werden.

Fluor-Elementaranalysen des Feststoffs ergaben einen Fluorgehalt von 10% (Eingesetzt 14%).

*b) in Diethylether*

Verbindung	[g/mol]	[g/ml]	Einwaage
Mes <sub>2</sub> Si=SiMes <sub>2</sub>	532		1 g (2 mmol)
Te(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	266		0,53 g (2 mmol)
Diethylether			20 ml

Die Umsetzungen wurden wie in a) beschrieben durchgeführt.

Schmelzbereich: 193 – 254 °C

Das <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum und das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der Lösung zeigen keine Signale.

*Massenspektrum des Feststoffs*

m/z	Rel. Intensität [%]	Zuordnung
128	3,1	Te <sup>+</sup>
119	100	Mes <sup>+</sup>
104	14,2	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>
89	18,9	(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>
74	9,0	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>
73	5,4	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sup>+</sup> (Et <sub>2</sub> O)
69	32,3	CF <sub>3</sub> <sup>+</sup>
62	1,3	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>
45	72,0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup>
29	13,4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>
18	12,1	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>



5.3.1.3 Mit  $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$ 

Verbindung	[g/mol]	[g/ml]	Einwaage
$\text{Me}_2\text{Si}=\text{SiMe}_2$	532		1 g (2 mmol)
$\text{Me}_3\text{SiCF}_3$	142		0,3 g (5 mmol)
THF			20 ml

In einem Schlenkrohr wird  $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$  in 10 ml THF gelöst und die Lösung im Trockeneis/Aceton-Bad auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Dann wird langsam mit einem Tropftrichter eine Lösung von  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{SiMe}_2$  in 10 ml Diethylether zugetropft und 2 h in einem *Rayonett*-Reaktor mit 2 Tageslichtlampen à 15 W bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  belichtet. Die blassgelbe Lösung bleibt unverändert. Nach Ende der Belichtung wird die Lösung im Argonstrom auf ein Drittel des Ausgangsvolumens eingengt und NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung;  $\text{C}_6\text{D}_{12}$  Innenlock (Kapillare)

Signal [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	rel. Intensität [%]	Zuordnung
63,8	s		93	$\text{Me}_2\text{Si}=\text{SiMe}_2$
4,3	q	$^2\text{J} (^{19}\text{F}, ^{29}\text{Si}) = 38,4$	100	$\text{Me}_3\text{SiCF}_3$

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Lösung;  $\text{C}_6\text{D}_{12}$  Innenlock (Kapillare)

Signal [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	rel. Intensität [%]	Zuordnung
- 67,5	s		100	$\text{Me}_3\text{SiCF}_3$

5.3.1.4 Mit  $\text{AgCF}_3$ 

Verbindung	[g/mol]	[g/ml]	Einwaage
$\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$	532		1 g (2 mmol)
$\text{AgCF}_3$	177		0,35 g (2 mmol)
THF			20 ml

In einem Schlenkrohr wird  $\text{AgCF}_3$  in 10 ml THF gelöst und die Lösung im Trockeneis/Aceton-Bad auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Dann wird langsam mit einem Tropftrichter eine Lösung von  $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$  in 10 ml THF zugetropft und 2 h in einem *Rayonett*-Reaktor mit 2 Tageslichtlampen à 15 W bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  belichtet. Es bildet sich binnen kurzer Zeit ein Silberspiegel. Nach Ende der Belichtung wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gebracht und die blassgelbe Lösung im Argonstrom auf ca. ein Drittel des Ausgangsvolumens eingengt.

<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum der Lösung;  $\text{C}_6\text{D}_{12}$  Innenlock (Kapillare)

Signal [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	rel. Intensität [%]	Zuordnung
63,8	s		100	$\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der Lösung;  $\text{C}_6\text{D}_{12}$  Innenlock (Kapillare)

Signal [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	rel. Intensität [%]	Zuordnung
- 32,74	d	${}^2\text{J}({}^{107}\text{Ag}, {}^{19}\text{F}) = 35,8$ ${}^2\text{J}({}^{109}\text{Ag}, {}^{19}\text{F}) = 41,9$	100	$\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CF}_3)_4]$
- 80,24	d	${}^2\text{J}({}^1\text{H}, {}^{19}\text{F}) = 79,55$	< 1	$\text{CF}_3\text{H}$

### 5.3.2.0 Umsetzungen des Tetra(triisopropylphenyl)disilens

#### 5.3.2.1 Mit $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$

a) Unter Belichtung bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$

Verbindung	[g/mol]	[g/ml]	Einwaage
$\text{Tip}_2\text{Si}=\text{SiTip}_2$	869		1,63 g (2 mmol)
$\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$	339		0,68 g (2 mmol)
THF			10 ml

In einem Schlenkrohr wird  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  in 5 ml THF gelöst und die Lösung im Trockeneis/Aceton-Bad auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Dann wird langsam mit einem Tropftrichter eine Lösung von  $\text{Tip}_2\text{Si}=\text{SiTip}_2$  in 5 ml THF zugetropft und 6 h in einem *Rayonett*-Reaktor mit 2 Tageslichtlampen à 15 W bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  belichtet. Ein wenig grauer Feststoff fällt aus, die Lösung entfärbt sich nicht. Nach dem Sedimentieren des Feststoffs wird die gelbe Lösung abpipetiert, im Argonstrom auf ca. ein Viertel des Ausgangsvolumens eingengt und NMR-spektroskopisch untersucht.

<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum der Lösung nach 2 h; mit  $\text{C}_6\text{D}_{12}$  Innenlock (Kapillare)

Signal [ppm]	Multiplizität	rel. Intensität [%]	Zuordnung
53,5	s	100	$\text{Tip}_2\text{Si}=\text{SiTip}_2$

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der Lösung nach 2 h; mit  $\text{C}_6\text{D}_{12}$  Innenlock (Kapillare)

Signal [ppm]	Multiplizität	rel. Intensität [%]	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-38,03	s	100	$^1\text{J}(\text{}^{13}\text{C}, \text{}^{19}\text{F}) = 355,6$ $^2\text{J}(\text{}^{199}\text{Hg}, \text{}^{19}\text{F}) = 1319,1$ $^3\text{J}(\text{}^{13}\text{C}, \text{}^{19}\text{F}) = 3,9$	$\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$

Das nach Ende der Reaktion (6 h) aufgenommene  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigt keine Resonanzen mehr.

*b) Übersicht über Variation der Belichtungszeiten und Temperaturen*

Belichtungsdauer	Reaktionstemperatur	Anzahl Lampen à 15 W	Ergebnis
6 h	- 20 °C	4	keine Reaktion
6 h	0 °C	4	keine Reaktion
6 h	RT	4	keine Reaktion
6 h	RT	6	keine Reaktion
6 h	35 <sup>1</sup>	8	keine Reaktion
6 h	45	10	keine Reaktion

In allen Fällen zeigt das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei 53 ppm, welches dem  $\text{Tip}_2\text{Si}=\text{SiTip}_2$  zugeordnet wird.

---

<sup>1</sup> Temperatur geht auf Wärmeentwicklung der Lampen zurück.

5.3.2.2 Mit  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ a) Unter Belichtung bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 

Verbindung	[g/mol]	[g/ml]	Einwaage
$\text{Tip}_2\text{Si}=\text{SiTip}_2$	869		1,63 g (2 mmol)
$\text{Te}(\text{CF}_3)_2$	266		0,53 g (2 mmol)
THF			10 ml

In einem Schlenkrohr wird  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  in 5 ml THF gelöst und die Lösung im Trockeneis/Aceton-Bad auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Dann wird langsam mit einem Tropftrichter eine Lösung von  $\text{Tip}_2\text{Si}=\text{SiTip}_2$  in 5 ml THF zugetropft und 6 h in einem *Rayonett*-Reaktor mit zwei Tageslichtlampen à 15 W bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  belichtet. Ein schwarzgrauer Feststoff fällt aus, die Lösung entfärbt sich nicht. Nach dem Sedimentieren des Feststoffs wird die gelbe Lösung abpipettiert, im Argonstrom auf ca. ein Viertel des Ausgangsvolumens eingengt und NMR-spektroskopisch untersucht.

<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum der Lösung; mit  $\text{C}_6\text{D}_{12}$  Innenlock (Kapillare)

Signal [ppm]	Multiplizität	rel. Intensität [%]	Zuordnung
53,2	s	100	$\text{Tip}_2\text{Si}=\text{SiTip}_2$

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der Lösung nach 2 h ; mit  $\text{C}_6\text{D}_{12}$  Innenlock (Kapillare).

Signal [ppm]	Multiplizität	rel. Intensität [%]	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-26,45	s	100	$^1\text{J}({}^{13}\text{C}, {}^{19}\text{F}) = 353,5$ $^2\text{J}({}^{125}\text{Te}, {}^{19}\text{F}) = 38,3$ $^3\text{J}({}^{13}\text{C}, {}^{19}\text{F}) = 2,6$	$\text{Te}(\text{CF}_3)_2$
-55,40	s	< 1		?
-68,03	s	< 1		?
-75,88	s	< 1		?
-80,39	d	< 1	$^2\text{J}({}^1\text{H}, {}^{19}\text{F}) = 79,6$	$\text{CF}_3\text{H}$

*b) Übersicht über Variation der Belichtungsintensitäten und Temperaturen*

Belichtungsdauer	Reaktionstemperatur	Anzahl Lampen à 15 W	Ergebnis
6 h	- 40 °C	4	keine Reaktion
6 h	- 20 °C	4	keine Reaktion
6 h	0 °C	4	keine Reaktion
6 h	RT	6	keine Reaktion
6 h	35 °C <sup>2</sup>	8	keine Reaktion
6 h	45 °C <sup>2</sup>	10	keine Reaktion

In allen Fällen zeigt das <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum ein Singulett bei 53 ppm, welches dem Tip<sub>2</sub>Si=SiTip<sub>2</sub> zugeordnet wird.

---

<sup>2</sup> Temperatur geht auf Wärmeentwicklung der Lampen zurück.

5.3.2.3 Mit  $\text{AgCF}_3$ 

Verbindung	[g/mol]	[g/ml]	Einwaage
$\text{Tip}_2\text{Si}=\text{SiTip}_2$	869		1,63 g (2 mmol)
$\text{AgCF}_3$	177		0,35 g (2 mmol)
THF			20 ml

In einem Schlenkrohr wird  $\text{AgCF}_3$  in 10 ml THF gelöst und die Lösung im Trockeneis/Aceton-Bad auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Dann wird langsam mit einem Tropftrichter eine Lösung von  $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$  in 10 ml THF zugetropft und 4 h in einem *Rayonett*-Reaktor mit 2 Tageslichtlampen à 15 W bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  belichtet. Es bildet sich binnen kurzer Zeit ein Silberspiegel. Nach Ende der Belichtung wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gebracht. Die Lösung wird abpipettiert, im Argonstrom auf ca. ein Drittel des Ausgangsvolumens eingengt, und NMR-spektroskopisch untersucht.

<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum der Lösung nach 4 h; mit  $\text{C}_6\text{D}_{12}$  Innenlock (Kapillare)

Signal [ppm]	Multiplizität	rel. Intensität [%]	Zuordnung
53,5	s	100	$\text{Tip}_2\text{Si}=\text{SiTip}_2$

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der Lösung nach 2 h; mit  $\text{C}_6\text{D}_{12}$  Innenlock (Kapillare).

Signal [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	rel. Intensität [%]	Zuordnung
- 32,75	d	${}^2\text{J}({}^{107}\text{Ag}, {}^{19}\text{F}) = 35,8$ ${}^2\text{J}({}^{109}\text{Ag}, {}^{19}\text{F}) = 41,9$	100	$\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CF}_3)_4]$
- 80,20	d	${}^2\text{J}({}^1\text{H}, {}^{19}\text{F}) = 79,56$	< 1	$\text{CF}_3\text{H}$

## 5.4.0.0 Strukturuntersuchungen an Diaryldihalogensilanen

### 5.4.1.0 Diphenyldichlorsilan

#### a) Kristallisation aus Lösung

In einem kleinen Kolben mit Seitenhahn werden 2 g (8 mmol) Diphenyldichlorsilan eingewogen und in 50 ml Pentan gelöst. Die Lösung wird einige Tage in einem Kühlschrank bei -30 °C gelagert. Da sich auch nach vier Wochen keine Kristalle bildeten, wurden die Versuche abgebrochen und Lösungsmittel und Konzentration variiert.

Tabelle 7: Übersicht über Versuche zur Kristallisierung von  $\text{Phe}_2\text{SiCl}_2$

Lösungsmittel	V (Lösungsmittel) [ml]	Ergebnis
Pentan	25	keine Kristalle
	20	keine Kristalle
	15	keine Kristalle
	10	keine Kristalle
	5	keine Kristalle
Petrolether (Siedebereich 60 – 90 °C)	15	keine Kristalle
	10	keine Kristalle
	5	keine Kristalle

Da in keinem Fall Kristalle erhalten werden konnten, wurden keine weiteren Kristallisationsexperimente aus Lösungsmitteln durchgeführt.

#### b) Kristallisation durch Tieftemperatursublimation

In einen Kreuzkopfsublimator werden 2 g (8 mmol) Diphenyldichlorsilan eingewogen. Dann wird der Sublimator in einem Kältebad auf - 50 °C gekühlt. Dabei friert das Silan ein. Anschließend wird der Sublimator evakuiert und der Kühlfinger an einen Kryostaten



angeschlossen und ebenfalls auf  $-50\text{ °C}$  gekühlt. Nach einer Woche hat sich am Kühlfinger ein weißer Beschlag gebildet. Nach zwei Wochen konnte kein weiterer Fortschritt beobachtet werden und der Versuch wurde nach drei Wochen ergebnislos abgebrochen. Es wurden keine Kristalle erhalten.

#### 5.4.2.0 Dimesityldichlorsilan

##### *a) Kristallisation aus Pentan*

In einem kleinen Kolben mit Seitenhahn werden 2 g (6 mmol) Dimesityldichlorsilan eingewogen und in 20 ml Pentan gelöst. Die Lösung wird einige Tage in einem Kühlschrank bei  $-30\text{ °C}$  gelagert. Nach einer Woche haben sich nadelförmige Kristalle gebildet. Die Mutterlauge wird abpipettiert und die erhaltenen Kristalle im Argonstrom getrocknet.

##### *b) Kristallisation aus Petrolether (Siedebereich $60 - 90\text{ °C}$ )*

Die Kristallisationsexperimente in Petrolether wurden wie in a) beschrieben durchgeführt.

##### *c) Kristallisation durch Sublimation*

In einen Kreuzkopfsublimator werden 2 g (6 mmol) Dimesityldichlorsilan eingebracht. Nach Evakuieren wird im Ölbad ( $T_{\text{Bad}} = 50\text{ °C}$ ) erwärmt und ohne Kühlung über Nacht im dynamischen Ölpumpenvakuum ( $p = 4 \cdot 10^{-3}\text{ mbar}$ ) stehen gelassen, um Lösungsmittelreste zu entfernen. Dann wird die Kühlung eingeschaltet und das Ölbad auf  $100\text{ °C}$  erwärmt. Nach 72 Stunden im stationären Vakuum ( $p = 1 \cdot 10^{-3}\text{ mbar}$ ) ist das Silan vollständig sublimiert. Es werden weiße Kristalle erhalten, am Boden des Sublimators verbleibt ein fester gelblicher Rückstand. Die Kristalle werden in einen weiteren Kreuzkopfsublimator überführt und bei

$T_{\text{Bad}} = 85 \text{ }^\circ\text{C}$  im statischen Ölpumpenvakuum ( $p = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ ) langsam sublimiert. Bereits nach 24 h bilden sich kleine polyedrische farblose Kristalle. Nach 5 d ist die Sublimation vollständig. Die erhaltenen farblosen Kristalle werden in ein Schlenkrohr überführt und röntgenographisch untersucht (Daten siehe Anhang 1).

#### 5.4.3.0 Di(triisopropylphenyl)dichlorsilan

In einen Kreuzkopfsublimator werden 3 g (6 mmol) Di(triisopropylphenyl)dichlorsilan eingebracht. Nach evakuieren wird im Ölbad ( $T_{\text{Bad}} = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ) erwärmt und ohne Kühlung über Nacht im dynamischen Ölpumpenvakuum ( $p = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ ) stehen gelassen um Lösungsmittelreste zu entfernen. Dann wird die Kühlung eingeschaltet und das Ölbad auf  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach 72 Stunden im stationären Vakuum ( $p = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ ) ist das Silan vollständig sublimiert. Es werden weiße Kristalle erhalten, am Boden des Sublimators verbleibt ein fester, weißlich-gelber Rückstand. Die Kristalle werden in einen weiteren Kreuzkopfsublimator überführt und bei  $T_{\text{Bad}} = 90 \text{ }^\circ\text{C}$  im statischen Ölpumpenvakuum ( $p = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ ) langsam sublimiert. Nach 18 h bilden sich kleine polyedrische farblose Kristalle. Nach 5 d ist die Sublimation vollständig. Die erhaltenen farblosen Kristalle werden in ein Schlenkrohr überführt und röntgenographisch untersucht (Daten s. Anhang 2).

### 6.0.0.0 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war die Darstellung teiltrifluormethylierter Disilane vom Typ  $R_2CF_3SiSiCF_3R_2$  mit aromatischen Resten größer der Phenylgruppe ausgehend von arylierten Disilenen, die mit geeigneten Trifluormethylierungsreagenzien umgesetzt werden sollten. Ebenso sollten die Kristallstrukturen der Diaryldichlorsilane  $Phe_2SiCl_2$ ,  $Mes_2SiCl_2$  und  $Tip_2SiCl_2$  untersucht werden.

Dazu sollte im ersten Teil der Arbeit die Synthese des  $Mes_2Si=SiMes_2$  und des  $Tip_2Si=SiTip_2$  nach *West* nachvollzogen werden. Die Synthese erfolgt durch Belichten der Trisilane  $(Me_3Si)_2SiMes_2$ , bzw.  $(Me_3Si)_2SiTip_2$  mit 254 nm. Die zu Beginn der Arbeiten eingesetzten Niederdruck-Quecksilber-Tauchlampen mit einer Leistung von 15 W erwiesen sich jedoch als unbrauchbar. Erst bei Belichtungszeiten von dreißig Tagen konnte  $^{29}Si$ -NMR-spektroskopisch das Disilen nachgewiesen werden. Die Umsetzung war aber unvollständig. Dieses Synthesergebnis war unbefriedigend, wie sich aber später zeigen sollte, der geringen Leistung der verwendeten Lampen geschuldet.

Daher wurde im Weiteren versucht, das Tetramesityldisilen durch alkalimetallvermittelte reduktive Kopplung von  $Mes_2SiCl_2$  darzustellen. Diese Synthesestrategie wurde bereits von *Boudjouk* und *Watanabe* beschrieben. *Boudjouk* verwendete Ultraschall, um Lithium zu aktivieren. Es gelang jedoch nicht, auf diesem Weg das gewünschte Disilen zu erhalten. Bei den Umsetzungen mit Lithium konnte nie das Disilen erhalten werden, bei den Umsetzungen mit Kalium konnte nur bei einem Experiment  $^{29}Si$ -NMR-spektroskopisch ein Disilen beobachtet werden. Dieses Ergebnis war jedoch nicht reproduzierbar. Bei den Umsetzungen nach *Watanabe* wurden die eingesetzten Alkalimetalle durch Zugabe von Naphthalin

aktiviert. Im Falle der Umsetzungen mit Lithiumnaphthalid konnte keine Reaktion beobachtet werden, bei den Umsetzungen mit Kaliumnaphthalid wurde ein stark verunreinigtes Disilen erhalten, die Reaktion war darüber hinaus nie vollständig. Versuche, die Reaktion durch Verlängerung der Reaktionszeit zu vervollständigen, blieben ohne Erfolg. Um die Reaktivität des eingesetzten Alkalimetalls zu erhöhen, wurden Versuche mit  $C_8K$  durchgeführt, bei denen jedoch nie eine Reaktion beobachtet werden konnte.

Eine weitere Möglichkeit zur reduktiven Bindungsknüpfung liefern die Arbeiten von *Riecke*, welcher mit Indium erfolgreich C-C-Bindungen geknüpft hat. Bei den Umsetzungen von  $Mes_2SiCl_2$  mit Indium konnte auch eine Reduktion des Silans erreicht werden, jedoch erwies sich das Reduktionspotential von Indium als zu gering, um eine Si-Si-Doppelbindung aufzubauen. Es wurde nur ein cyclisches Silan erhalten, dessen Ringgröße größer fünf sein muss. Weitere Untersuchungen dazu wurden zugunsten der Synthese des Disilens und der Additionsreaktionen zurückgestellt.

Zusammenfassend muss festgestellt werden, dass die gewünschten arylierten Disilene auf reduktivem Weg zwar dargestellt werden können, das erhaltene Produkt aber wegen der starken Verunreinigungen für weitere Synthesen unbrauchbar ist. Diese Tendenz steht im Einklang mit der Literatur, so dass nicht davon auszugehen ist, dass weitere Optimierungen der Reaktionen zielführend sein können.

Nach dem mit einem *Rayonett*-Reaktor genügend Strahlungsleistung für die Synthese der Disilene zur Verfügung stand, konnten die gewünschten Disilene in guter Ausbeute und  $^{29}Si$ -NMR-spektroskopisch rein erhalten werden. Damit war auch klar, dass die Versuche mit

Niederdruck-Quecksilber-Tauchlampen an der zu geringen Strahlungsleistung gescheitert sind.

Im zweiten Teil der Arbeit sollte versucht werden, teilperfluoralkylierte Disilane vom Typ  $R_2R_fSiSiR_fR_2$  durch Übertragung von  $CF_3$ -Gruppen auf die Silizium-Silizium-Doppelbindung darzustellen. Dazu sollten die beiden Disilene  $Mes_2Si=SiMes_2$  und  $Tip_2Si=SiTip_2$  mit den bereits in der Olefinchemie eingesetzten  $CF_3$ -Quellen  $Hg(CF_3)_2$  und  $Te(CF_3)_2$  sowie  $AgCF_3$  und  $Me_3SiCF_3$  umgesetzt werden.

Die Umsetzungen des  $Mes_2Si=SiMes_2$  mit  $Hg(CF_3)_2$  ohne Belichtung führen zu Polymerisationsreaktionen, die durch das Quecksilberatom aktiviert werden. Durch Komplexierung bzw. Bildung eines Dreirings wird die Doppelbindung aktiviert, eine Übertragung der  $CF_3$ -Gruppen findet jedoch nicht statt. Stattdessen reagiert das Disilen mit weiteren Disilenmolekülen.  $Hg(CF_3)_2$  ging aus allen Reaktionen unverändert wieder hervor.

Erst durch Belichten mit Tageslichtlampen konnte die  $Hg-CF_3$ -Bindung aktiviert werden. Dies führt auch zu einer Übertragung von  $CF_3$ -Gruppen, jedoch erfolgt die Übertragung nicht selektiv. Es wird ein unlöslicher weißgrauer Feststoff erhalten. Die analytischen Daten lassen nicht viele Rückschlüsse auf die Art des Reaktionsproduktes zu, jedoch muss von der Bildung polymerer Moleküle ausgegangen werden, die durch zusätzliche Reaktionen der Disilene untereinander entstehen. Weitere Versuche, die Nebenreaktionen durch Änderung der Versuchsbedingungen zu unterdrücken, blieben erfolglos.

Ebenso unbefriedigend verliefen die Umsetzungen mit  $Te(CF_3)_2$ . Allerdings gelang es hier, durch alkalischen Aufschluss einen Teil des Reaktionsprodukts in Lösung zu bringen und NMR-spektroskopisch zu untersuchen. Dabei wurde anhand des  $^{29}Si$ -NMR-Spektrums

deutlich, dass nicht nur  $\text{CF}_3$ -Gruppen in dem Reaktionsprodukt enthalten sind, sondern auch  $\text{CF}_2$ -Gruppen. Dies deutet darauf hin, dass unter den gewählten Bedingungen Difluorcarben gebildet wird, welches in die polymeren Ketten eingebaut sein könnte. Auch hier konnten die Nebenreaktionen nicht unterdrückt werden.

Umsetzungen mit  $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$  und  $\text{AgCF}_3$  führten nicht zu einer Reaktion. Während im Fall der Umsetzungen mit  $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$  beide Reaktionspartner unverändert aus der Reaktion hervorgingen, bildete sich im Falle des  $\text{AgCF}_3$  durch die Belichtung das inaktive  $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CF}_3)_4]$ .

Die Tatsache, dass die Reaktionen mit  $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$  nicht selektiv verlaufen, lässt vermuten, dass die sterische Abschirmung nicht ausreichend ist, Reaktionen der durch Komplexierung oder Belichtung aktivierten Moleküle untereinander zu unterdrücken. Der größere sterische Anspruch der Aromaten im  $\text{Tip}_2\text{Si}=\text{SiTip}_2$  sollte diese Nebenreaktionen unterdrücken. Es wurde jedoch deutlich, dass durch die anspruchsvollere Sterik dieser Moleküle jedwede Reaktion mit  $\text{CF}_3$ -Gruppenüberträgern wirkungsvoll unterdrückt wurde. Die Reaktionen mit  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  und  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  führten bei Belichtung nur zu einem Abbau der  $\text{CF}_3$ -Verbindungen, die Doppelbindung wurde jedoch nie angegriffen. Es muss von der Bildung des nur schwer fassbaren Hexafluorethan ausgegangen werden. Auch unter drastischen Bedingungen bei Belichtungen mit maximaler Strahlungsleistung konnte das  $\text{Tip}_2\text{Si}=\text{SiTip}_2$  nicht zur Reaktion gebracht werden.

Es ist derzeit davon auszugehen, dass die Disilene keine geeigneten Precursoren zur Darstellung von teilperfluoralkylierten Disilanen des Typs  $\text{R}_2\text{CF}_3\text{Si}-\text{SiCF}_3\text{R}_2$  mit R größer der Phenylgruppe darstellen.

Im dritten Teil der Arbeit sollten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von  $\text{Phe}_2\text{SiCl}_2$ ,  $\text{Mes}_2\text{SiCl}_2$  und  $\text{Tip}_2\text{SiCl}_2$  dargestellt und untersucht werden.

Tabelle 8: Aufstellung der Kristall- und Bindungsparameter von  $\text{Mes}_2\text{SiCl}_2$  und  $\text{Tip}_2\text{SiCl}_2$

	Parameter	$\text{Mes}_2\text{SiCl}_2$	$\text{Tip}_2\text{SiCl}_2$
	Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{Si}$	$2\{\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{Si}\}$
	Kristallsystem	triklin	triklin
	Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2)	$\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2)
	Z	2	2
Gitterparameter	a (pm)	839,3(2)	990,3(1)
	b (pm)	841,5(1)	1773,2(2)
	c (pm)	1324,3(3)	1961,3(2)
	$\alpha$ (°)	99,04(2)	76,52(1)
	$\beta$ (°)	91,18(2)	75,40(1)
	$\gamma$ (°)	97,70(2)	73,79(1)
	V ( $10^6 \text{ pm}^3$ )	914,5(3)	3150,1(5)
Atomabstände [pm]	Si01-Cl01	2,063(1)	2,069(3)
	Si01-Cl02	2,070(1)	2,065(3)
	Si01-C11	1,874(3)	1,877(7)
	Si01-C21	1,822(3)	1,854(6)
Bindungswinkel [°]	Si01-C21-C11	114,0(1)	111,3(3)
	Si01-Cl01-C11	115,5(1)	103,0(2)
	Si01-Cl01-C21	103,8(1)	117,6(2)
	Si01-Cl02-C11	104,3(1)	119,4(2)
	Si01-Cl02-C21	116,2(1)	104,0(2)
	Si01-Cl01-Cl02	102,8(1)	101,9(9)
Torsionswinkel der aromatischen Reste [°]	94,5(2)	104,2(3)	

Durch Sublimation konnten geeignete Einkristalle des  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  und des  $\text{Ti}_2\text{SiCl}_2$  erhalten werden. Von  $\text{Phe}_2\text{SiCl}_2$  konnten dagegen keine für die Röntgenstrukturanalysen geeigneten Kristalle erhalten werden. In Tabelle 8 sind die wichtigsten Kristall- und Bindungsparameter der beiden Silane aufgeführt. Die Kristallstrukturen der beiden Silane konnten im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) gelöst werden. Es gibt für das  $\text{Ti}_2\text{SiCl}_2$  Hinweise auf ein monoklines Kristallsystem. Allerdings konnte bei keinem Versuch, die Struktur im monoklinen Kristallsystem zu lösen, ein befriedigendes Ergebnis erzielt werden.



## 7.0.0.0 Literaturverzeichnis

- [1] C. Friedel und J. Crafts,  
Justus Liebigs Ann. Chem. **1866**, 138.
- [2] W. Schlenk und J. Renning,  
Justus Liebigs Ann. Chem., **394** (1912) 221.
- [3] F. S. Kippling,  
Proc. R. Soc., **27** (1924) 221.
- [4] F. S. Kippling,  
J. Chem. Soc., **125** (1924) 2291.
- [5] F. S. Kippling,  
Proc. R. Soc., **159** (1937) 139.
- [6] R. S. Mulliken,  
J. Am. Chem. Soc., **77** (1955) 884.
- [7] K. S. Pitzer,  
J. Am. Chem. Soc., **70** (1948) 2140.
- [8] A. F. Holleman und W. Wiberg,  
*„Lehrbuch der Anorganischen Chemie“*, Walter deGruyter. Berlin, **1985**, 131.
- [9] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu und T. Higuchi,  
J. Am. Chem. Soc., **103** (1981) 4587.
- [10] A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst und R. K. Kallury,  
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1981**, 191.
- [11] R. West, M. J. Fink und J. Michl,  
Science, **214** (1981) 1343.
- [12] R. West,  
Angew. Chem., **99** (1987) 1231.
- [13] R. Okazaki und R. West,  
Adv. Organomet. Chem., **39** (1996) 231.

- 
- [14] G. Raabe und J. Michl,  
Chem. Rev., **85** (1985) 419.
- [15] M. Weidenbruch, S. Willms, W. Saak und G. Henkel,  
Angew. Chem., **109** (1997) 2612
- [16] J. Escudie und H. Ranaivonjatow,  
Adv. Organomet. Chem., **44** (1999) 113.
- [17] A. Sekiguchi, R. Kinjo und M. Ichinohe,  
Science, **305** (2004) 1755.
- [18] S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto und M. Kira,  
Nature, **421** (2003) 725.
- [19] M. J. Fink, D. J. DeYoung, R. West und J. Michl,  
J. Am. Chem. Soc., **105** (1983) 1070.
- [20] P. Boudjouk, B.-H. Han und K. R. Anderson,  
J. Am. Chem. Soc., **104** (1982) 4992.
- [21] R. P. Tan, N. M. Comerlato, D. R. Powell und R. West,  
Angew. Chem., **104** (1992) 1251.
- [22] C. Zybilla und R. West,  
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1987**, 857.
- [23] G. Maier, R. Hecht, O. Nuyken, K. Burger und B. Helmreich,  
J. Fluorine Chem., **54** (1991) 90.
- [24] D. W. Reynolds, P. E. Cassidy, C. G. Johnson und M. L. Cameron,  
J. Org. Chem., **55** (1990) 4448.
- [25] J. J. Lagowski,  
Quart. Rev., **13** (1959) 233.
- [26] K. Tsujii, T. Yamamoto, T. Onda und S. Shibuichi,  
Angew. Chem., **109** (1997) 1042.
- [27] A. Roth,  
Dissertation, Bergische Universität - Gesamthochschule Wuppertal (1999).

- 
- [28] M. A. McClinton und D. A. McClinton,  
Tetrahedron, **48** (1992) 6555.
- [29] D. Naumann, B. Wilkes und J. Kischkewitz,  
J. Fluorine Chem., **30** (1985) 73.
- [30] H. Jakobson und T. Ziegler,  
J. Am. Chem. Soc. **116** (1994) 3667.
- [31] H. A. Bent,  
Chem. Rev. **61** (1961) 275.
- [32] P. J. Davidson, D. H. Harris und M. F. Lappert,  
J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 2268.
- [33] S. Keitemeyer,  
Dissertation, Universität Bielefeld, **2001**.
- [34] G. Trinquier und T. Ziegler,  
J. Am. Chem. Soc., **109** (1987) 5303.
- [35] E. Kroke, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl und H. Marsmann,  
Organometallics, **14** (1995) 5695.
- [36] R. P. Tan, G. R. Gilette, H. B. Yokelson und R. West,  
Inorg. Synth., **29** (1992) 19.
- [37] H. Watanabe, K. Takeuchi, N. Fukawa, M. Kato, M. Goto und Y. Nagai,  
Chem. Lett., **1987**, 1341.
- [38] K. S. Suslick und D- J. Casadonte,  
J. Am. Chem. Soc., **109** (1987) 3459.
- [39] J. L. Luche, J. Einhorn und J. V. Sinisterra-Gago,  
Tetrahedron Let., **31** (1990) 4125.
- [40] R. D. Rieke,  
Science, **246** (1989) 1260.
- [41] R. D. Rieke, P. T. J. Li, T. P. Burns und S. T. Uhm,  
J. Org. Chem., **46** (1981) 46.

- 
- [42] C. Csuk, B. I. Glänzer und A. Fürstner,  
Adv. Organomet. Chem., **28** (1988) 85.
- [43] A. Fürstner,  
Angew. Chem., **105** (1993) 171.
- [44] K. Fredenhagen und G. Gadenbach,  
Z. Allg. Anorg. Chem., **158** (1926) 246.
- [45] D. E. Bergbreiter und J. M. Killough,  
J. Am. Chem. Soc., **100** (1987) 246.
- [46] J. Belzner, U. Dehnert, H. Ihmels, M. Hübner, P. Müller und I. Usón,  
Chem. Eur. J., **4** (1998) 852.
- [47] W. Tyrra, pers. Mitteilung.
- [48] L. – C. Chao und R. D. Rieke,  
J. Org. Chem., **40** (1975) 2253.
- [49] J. Belzner, U. Dehnert, D. Schär, B. Rohde, P. Müller und I. Usón,  
J. Organomet. Chem., **649** (2002) 25.
- [50] R. P. Singh und J. M. Shreeve,  
Tetrahedron Let., **56** (2000) 7613.
- [51] J. Banus, H. J. Haszeldine und R. N. Steele,  
J. Chem. Soc., **1950**, 3041.
- [52] G. V. D. Thiers,  
J. Am. Chem. Soc., **82** (1960) 5513.
- [53] H. J. Emeléus und R. N. Haszeldine,  
J. Chem. Soc., **1949**, 2953.
- [54] H. Biltz, W. Klemm und W. Fischer,  
*„Experimentelle Einführung in die Anorganische Chemie“*, 72. neubearbeitete  
Auflage, Walter DeGruyter, Berlin, 1982.
- [55] W. Dukat und D. Naumann,  
Rev. Chim. Miner., **23** (1986) 589.
-

- [56] B. D. Shepherd, C. F. Campana und R. West,  
Heteroat. Chem., **1** (1991) 1.
- [57] A. L. Kremer,  
Diplomarbeit, Universität zu Köln (2001).
- [58] W. A. Herrmann und G. Brauer,  
„*Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*“, Vol. I., Thieme-  
Verlag, Stuttgart, 1996.
- [59] J. A. Riddick, B. B. Bunger und T. K. Sakano,  
„*Organic Solvents – Methods of Purification*“, 4. Aufl., J. Wiley & Sons, New York,  
1988.
- [60] Y. L. Yagupolskii, persönliche Mitteilung.
- [61] N. Wiberg und B. Neruda,  
Chem. Ber., **99** (1966) 740.
- [62] M. Weidenbruch und H. Piel,  
Organometallics, **1994**, 3990.
- [63] W. A. Herrmann und G. Brauer,  
„*Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*“, Vol. V, Thieme-  
Verlag, Stuttgart, 1999.
- [64] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo und A. Gualardi,  
J. Appl. Cryst., **26** (1993) 343.
- [65] G. M. Sheldrick,  
SHELXL97, Programm for the Refinement of Crystal Structures, Göttingen, 1997.
- [66] A. D. Campbell und P. A. Dawson,  
Microchimica Acta, **1** (1983) 489.
- [67] „*Komplexometrische Titration mit Titriplex*“, E. Merck, Darmstadt, S. 50 f.

## 8.0.0.0 Anhang

Übersicht der im Anhang befindlichen Tabellen:

A1-1	Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von $\text{Mes}_2\text{SiCl}_2$
A1-2	Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren $U_{\text{eq}}$ [ $10^{-4} \text{ pm}^2$ ] von $\text{Mes}_2\text{SiCl}_2$
A1-3	Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren $U_{ij}$ [ $10^{-4} \text{ pm}^2$ ] von $\text{Mes}_2\text{SiCl}_2$
A1-4	Ausgewählte Abstände [ $\text{Å}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] von $\text{Mes}_2\text{SiCl}_2$
A2-1	Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von $\text{Tip}_2\text{SiCl}_2$
A2-2	Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren $U_{\text{eq}}$ [ $10^{-4} \text{ pm}^2$ ] von $\text{Tip}_2\text{SiCl}_2$
A2-3	Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren $U_{ij}$ [ $10^{-4} \text{ pm}^2$ ] von $\text{Tip}_2\text{SiCl}_2$
A2-4	Ausgewählte Abstände [ $\text{Å}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] von $\text{Tip}_2\text{SiCl}_2$

**Anhang 1-1:** Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von  $\text{Mes}_2\text{SiCl}_2$ 

	$\text{Mes}_2\text{SiCl}_2$
Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{Si}$
Molmasse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	337,35
Gitterparameter a (pm)	839,3(2)
b (pm)	841,5(1)
c (pm)	1324,3(3)
$\alpha$ ( $^\circ$ )	99,04(2)
$\beta$ ( $^\circ$ )	91,18(2)
$\gamma$ ( $^\circ$ )	97,70(2)
Zellvolumen ( $10^6 \text{ pm}^3$ )	914,5(3)
Formeleinheiten	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2)
Kristallform	Polyeder
Farbe	farblos
Messtemperatur (K)	293(2)
Messgerät	IPDS I
Messgeometrie	$0 \leq \psi \leq 250^\circ$ $\Delta\psi = 2^\circ$ 125 Bilder
Belichtungszeit (min)	5
Absorptionskorrektur	numerisch
$T_{\text{min}} / \text{max}$	0,8305 / 0,9549
Messbereich $2\theta_{\text{min}} / \text{max}$ ( $^\circ$ )	3,8 / 56,3
Indexbereich $h_{\text{min}} / \text{max}$	-11 / 10
$k_{\text{min}} / \text{max}$	-11 / 11
$l_{\text{min}} / \text{max}$	-17 / 17
F(000)	356
Absorptionskoeffizient ( $\text{mm}^{-1}$ )	0,413
Dichte $D_x$ ( $\text{g/cm}^3$ )	1,225
$R_{\text{int}}$	0,0487
Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 <sup>[64]</sup> und SHELXL-97 <sup>[65]</sup>
gemessene Reflexe	10906
unabhängige Reflexe	4045
beobachtete Reflexe	2529
$\sigma$ -Schranke	$[I > 2\sigma(I)]$
$S_2$ (beob. / sämtl. Daten)	1,030 / 1,030
$R_1$ "	0,0682 / 0,1032
$wR_2$ "	0,2072 / 0,2382
$\Delta\rho_{\text{min/max}}$ ( $10^6 \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$ )	-0,572 / 0,464
Extinktionskoeffizient	nicht bestimmt
Wichtung a / b	0,1609 / 0
Anzahl Parameter	190

**Anhang 1-2:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von Mes<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Si01	2i	0,2315(1)	0,4793(1)	0,7468(1)	0,056(3)
Cl01	2i	0,1721(2)	0,6907(1)	0,7050(1)	0,116(6)
Cl02	2i	0,4176(1)	0,5631(2)	0,8551(1)	0,116(6)
C11	2i	0,0745(4)	0,3649(3)	0,8167(2)	0,052(6)
C12	2i	0,0964(4)	0,2032(4)	0,8253(2)	0,061(8)
C13	2i	0,0217(5)	0,1052(4)	0,8679(3)	0,067(9)
H13	2i	0,0065	0,0010	0,8723	
C14	2i	0,1600(5)	0,1605(5)	0,9037(2)	0,069(9)
C15	2i	0,1775(4)	0,3210(4)	0,8996(2)	0,062(8)
H15	2i	0,2693	0,3606	0,9255	
C16	2i	0,0633(4)	0,4249(4)	0,8585(2)	0,053(7)
C17	2i	0,2473(6)	0,1314(5)	0,7913(4)	0,090(4)
H171	2i	0,3188	0,2106	0,7633	
H172	2i	0,2183	0,0370	0,7401	
H173	2i	0,2999	0,1013	0,8491	
C18	2i	0,2892(7)	0,0508(6)	0,9481(4)	0,097(5)
H181	2i	0,3768	0,1097	0,9683	
H182	2i	0,2449	0,0150	0,1007	
H183	2i	0,3277	0,0418	0,8974	
C19	2i	0,0946(5)	0,5983(4)	0,8646(3)	0,070(9)
H191	2i	0,0092	0,6587	0,8335	
H192	2i	0,0995	0,6462	0,9350	
H193	2i	0,1950	0,6006	0,8291	
C21	2i	0,2866(4)	0,3600(3)	0,6232(2)	0,049(6)
C22	2i	0,4445(4)	0,3464(4)	0,5931(2)	0,055(7)
C23	2i	0,4695(4)	0,2478(4)	0,5022(3)	0,065(8)
H23	2i	0,5747	0,2391	0,4839	
C24	2i	0,3444(6)	0,1617(4)	0,4375(2)	0,065(8)
C25	2i	0,1903(4)	0,1817(4)	0,4651(3)	0,064(8)
H25	2i	0,1046	0,1281	0,4218	
C26	2i	0,1577(4)	0,2788(4)	0,5552(2)	0,056(7)
C27	2i	0,5934(4)	0,4351(5)	0,6533(3)	0,077(9)
H271	2i	0,5628	0,4991	0,7145	
H272	2i	0,6533	0,5049	0,6125	
H273	2i	0,6590	0,3578	0,6712	
C28	2i	0,3776(7)	0,0562(6)	0,3393(3)	0,095(4)
H281	2i	0,2776	0,0050	0,3051	
H282	2i	0,4398	0,0256	0,3545	
H283	2i	0,4366	0,1220	0,2958	
C29	2i	0,0169(4)	0,2950(5)	0,5744(3)	0,078(9)
H291	2i	0,0241	0,3648	0,6384	
H292	2i	0,0757	0,1898	0,5769	
H293	2i	0,0618	0,3408	0,5201	

$$U_{eq} = \frac{1}{3}[U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2 U_{12}aba^*b^*\cos\gamma + 2 U_{13}aca^*c^*\cos\beta + 2 U_{23}bcb^*c^*\cos\alpha]$$



**Anhang 1-3:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von  $\text{Me}_3\text{SiCl}_2$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Si01	0,056(1)	0,050(1)	0,058(1)	0,001(1)	0,013(1)	0,005(1)
Cl01	0,168(1)	0,063(1)	0,133(1)	0,038(1)	0,074(1)	0,043(1)
Cl02	0,075(1)	0,165(1)	0,076(1)	0,041(1)	0,008(1)	0,022(1)
C11	0,053(2)	0,054(1)	0,047(1)	0,005(1)	0,006(1)	0,012(1)
C12	0,071(2)	0,058(2)	0,058(2)	0,012(1)	0,013(2)	0,016(1)
C13	0,081(3)	0,059(2)	0,062(2)	0,014(1)	0,013(2)	0,006(2)
C14	0,074(2)	0,080(2)	0,049(2)	0,012(1)	0,004(2)	0,012(2)
C15	0,052(2)	0,085(2)	0,045(1)	0,003(1)	0,006(1)	0,008(1)
C16	0,052(2)	0,065(2)	0,040(1)	0,001(1)	0,001(1)	0,012(1)
C17	0,102(3)	0,073(2)	0,112(3)	0,037(2)	0,044(3)	0,045(2)
C18	0,099(4)	0,112(3)	0,077(3)	0,029(2)	0,020(2)	0,021(3)
C19	0,067(2)	0,069(2)	0,076(2)	0,001(2)	0,011(2)	0,024(2)
C21	0,045(2)	0,054(1)	0,050(1)	0,009(1)	0,010(1)	0,010(1)
C22	0,046(2)	0,063(2)	0,056(2)	0,010(1)	0,009(1)	0,009(1)
C23	0,054(2)	0,082(2)	0,061(2)	0,008(2)	0,014(2)	0,019(2)
C24	0,069(2)	0,069(2)	0,054(2)	0,002(1)	0,014(2)	0,007(1)
C25	0,057(2)	0,070(2)	0,057(2)	0,002(1)	0,003(1)	0,001(1)
C26	0,047(2)	0,063(2)	0,055(2)	0,006(1)	0,007(1)	0,005(1)
C27	0,047(2)	0,104(3)	0,073(2)	0,006(2)	0,002(2)	0,011(2)
C28	0,105(4)	0,104(3)	0,069(2)	0,014(2)	0,021(2)	0,014(2)
C29	0,044(2)	0,105(3)	0,077(2)	0,001(2)	0,006(2)	0,002(2)

$$U_{ij} = e^{[-2\pi(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka*b*U_{12})]}$$

**Anhang 1-4:** Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] von Mes<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>

Atom 1	Atom 2	Abstand	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
Si01	Cl01	2,063(1)	Si01	C21	C11	114,0(1)
Si01	Cl02	2,070(1)	Si01	Cl01	C11	115,5(1)
Si01	C11	1,874(3)	Si01	Cl01	C21	103,8(1)
Si01	C21	1,822(3)	Si01	Cl02	C11	104,3(1)
C11	C12	1,419(4)	Si01	Cl02	C21	116,2(1)
C12	C13	1,389(5)	Si01	Cl02	Cl01	102,8(1)
C13	C14	1,374(6)	C11	C12	C16	118,3(3)
C14	C15	1,387(5)	C11	Si01	C16	125,6(2)
C15	C16	1,387(5)	C11	Si02	C12	116,1(2)
C16	C11	1,412(4)	C12	C11	C13	119,8(3)
C12	C17	1,522(5)	C12	C17	C13	117,6(3)
C14	C18	1,517(5)	C12	C17	C11	122,6(3)
C16	C19	1,510(5)	C13	C12	C14	122,0(3)
C21	C22	1,405(5)	C14	C15	C13	118,0(3)
C22	C23	1,387(5)	C14	C18	C13	121,3(4)
C23	C24	1,387(5)	C14	C18	C15	120,7(4)
C24	C25	1,376(5)	C15	C14	C16	122,5(3)
C25	C26	1,390(5)	C16	C11	C15	119,2(3)
C26	C21	1,420(4)	C16	C19	C15	116,5(3)
C22	C27	1,509(5)	C16	C19	C11	124,3(3)
C24	C28	1,509(5)	C21	C26	C22	118,0(3)
C26	C29	1,514(5)	C21	Si01	C22	125,1(2)
			C21	Si01	C26	116,9(2)
			C22	C21	C23	119,7(3)
			C22	C27	C23	116,2(3)
			C22	C27	C21	124,1(3)
			C23	C24	C22	112,9(3)
			C24	C23	C25	117,1(3)
			C24	C28	C25	121,9(4)
			C24	C28	C23	120,9(4)
			C25	C26	C24	122,6(3)
			C26	C21	C25	119,7(3)
			C26	C29	C25	117,2(3)
			C26	C29	C21	123,1(3)

**Anhang 2-1:** Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von  $\text{Tip}_2\text{SiCl}_2$ 

	$\text{Tip}_2\text{SiCl}_2$
Summenformel	$2\{\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{Si}\}$
Molmasse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	505,66
Gitterparameter a (pm)	990,3(1)
b (pm)	1773,2(2)
c (pm)	1961,3(2)
$\alpha$ ( $^\circ$ )	76,52(1)
$\beta$ ( $^\circ$ )	75,40(1)
$\gamma$ ( $^\circ$ )	73,79(1)
Zellvolumen ( $10^6 \text{ pm}^3$ )	3150,1(5)
Formeleinheiten	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$ (Nr, 2)
Kristallform	Polyeder
Farbe	farblos
Messtemperatur (K)	293(2)
Messgerät	IPDS I
Messgeometrie	$0 \leq \psi \leq 250^\circ$ $\Delta\psi = 1^\circ$ 250 Bilder
Belichtungszeit (min)	10
Absorptionskorrektur	numerisch
$T_{\text{min}} / \text{max}$	0,9386 / 0,9712
Messbereich $2\theta_{\text{min}} / \text{max}$ ( $^\circ$ )	3,8 / 56,3
Indexbereich $h_{\text{min}} / \text{max}$	-13 / 13
$k_{\text{min}} / \text{max}$	-23 / 23
$l_{\text{min}} / \text{max}$	-25 / 25
F(000)	1096
Absorptionskoeffizient ( $\text{mm}^{-1}$ )	0,259
Dichte $D_x$ ( $\text{g/cm}^3$ )	1,006
$R_{\text{int}}$	0,1498
Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 <sup>[64]</sup> und SHELXL-97 <sup>[65]</sup>
gemessene Reflexe	38679
unabhängige Reflexe	14141
beobachtete Reflexe	2838
$\sigma$ -Schranke	$[I > 2\sigma(I)]$
$S_2$ (beob, / sämtl, Daten)	0,730 / 0,730
$R_1$ "	0,0688 / 0,2643
$wR_2$ "	0,1397 / 0,2069
$\Delta\rho_{\text{min/max}}$ ( $10^6 \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$ )	-0,243 / 0,243
Extinktionskoeffizient	0,0006(5)
Wichtung a / b	0,0599 / 0
Anzahl Parameter	599

**Anhang 2-2:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von  $\text{Tip}_2\text{SiCl}_2$ 

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$
Si01	2i	0,4923(2)	0,5276(1)	0,2228(1)	0,0686(5)
Si02	2i	0,6876(2)	0,0276(1)	0,2773(1)	0,0683(5)
Cl01	2i	0,5800(3)	0,6378(1)	0,1920(1)	0,1193(9)
Cl02	2i	0,2797(2)	0,5312(2)	0,2620(1)	0,1210(9)
Cl03	2i	0,6338(3)	0,1379(1)	0,3078(1)	0,1177(9)
Cl04	2i	0,5108(2)	0,0310(2)	0,2380(1)	0,1180(9)
C11	2i	0,5414(7)	0,4563(3)	0,1386(4)	0,0624(9)
C12	2i	0,4509(7)	0,4063(4)	0,0924(4)	0,0675(9)
C13	2i	0,5052(8)	0,3538(4)	0,0346(4)	0,0747(9)
H13	2i	0,4438	0,3217	0,0049	
C14	2i	0,6449(8)	0,3464(4)	0,0189(4)	0,0760(9)
C15	2i	0,7346(7)	0,3970(4)	0,0615(4)	0,0754(9)
H15	2i	0,8303	0,3943	0,0508	
C16	2i	0,6901(7)	0,4518(4)	0,1197(4)	0,0642(9)
C121	2i	0,2745(9)	0,4396(6)	0,0395(6)	0,1236(9)
H121	2i	0,1757	0,4413	0,0468	
H122	2i	0,3344	0,4922	0,0371	
H123	2i	0,2996	0,4044	0,0044	
C122	2i	0,2962(7)	0,4099(4)	0,1010(4)	0,0724(9)
H124	2i	0,2738	0,4484	0,1446	
C123	2i	0,1905(9)	0,3317(5)	0,1099(3)	0,1253(9)
H125	2i	0,0950	0,3379	0,1151	
H126	2i	0,2111	0,2922	0,0686	
H127	2i	0,1980	0,3150	0,1518	
C141	2i	0,6792(9)	0,2916(7)	0,1114(7)	0,1612(5)
H141	2i	0,7110	0,3462	0,1180	
H142	2i	0,7339	0,2597	0,1484	
H143	2i	0,5793	0,2726	0,1135	
C142	2i	0,6990(9)	0,2861(5)	0,0434(5)	0,096(2)
H144	2i	0,8034	0,3005	0,0475	
C143	2i	0,6560(14)	0,2076(6)	0,0287(7)	0,200(6)
H145	2i	0,6684	0,2084	0,0185	
H146	2i	0,5568	0,1860	0,0315	
H147	2i	0,7136	0,1751	0,0632	
C161	2i	0,8742(8)	0,4611(6)	0,1919(5)	0,111(3)
H161	2i	0,9439	0,4984	0,2171	
H162	2i	0,8020	0,4312	0,2248	
H163	2i	0,9207	0,4253	0,1549	
C162	2i	0,8058(8)	0,5053(4)	0,1595(4)	0,079(2)
H164	2i	0,7588	0,5406	0,1989	
C163	2i	0,9192(8)	0,5592(5)	0,1107(5)	0,102(3)
H165	2i	0,9890	0,5939	0,1372	
H166	2i	0,9659	0,5267	0,0705	
H167	2i	0,8733	0,5905	0,0941	
C21	2i	0,5500(6)	0,5089(3)	0,2990(3)	0,060(2)
C22	2i	0,5121(6)	0,4279(3)	0,3104(3)	0,057(2)

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub>
C23	2i	0,5710(7)	0,4055(3)	0,3566(4)	0,0653(9)
H23	2i	0,5447	0,3523	0,3621	
C24	2i	0,6679(7)	0,4587(4)	0,3953(4)	0,064(2)
C25	2i	0,6965(7)	0,5379(3)	0,3889(4)	0,070(2)
H25	2i	0,7586	0,5752	0,4157	
C26	2i	0,6377(7)	0,5647(3)	0,3450(4)	0,064(2)
C221	2i	0,4603(9)	0,2933(4)	0,2298(4)	0,095(2)
H221	2i	0,3871	0,2556	0,2072	
H222	2i	0,5418	0,3112	0,1939	
H223	2i	0,4888	0,2683	0,2606	
C222	2i	0,4021(7)	0,3639(3)	0,2736(4)	0,068(2)
H224	2i	0,3738	0,3881	0,2409	
C223	2i	0,2680(8)	0,3375(4)	0,3298(5)	0,103(3)
H225	2i	0,1979	0,2977	0,3066	
H226	2i	0,2934	0,3156	0,3638	
H227	2i	0,2286	0,3826	0,3540	
C241	2i	0,8981(9)	0,4345(5)	0,4034(5)	0,111(3)
H241	2i	0,9441	0,4170	0,4325	
H242	2i	0,9017	0,3999	0,3576	
H243	2i	0,9469	0,4881	0,3968	
C242	2i	0,7429(8)	0,4320(4)	0,4399(4)	0,079(2)
H244	2i	0,6954	0,3761	0,4431	
C243	2i	0,7336(9)	0,4769(5)	0,5142(5)	0,113(3)
H245	2i	0,7836	0,4569	0,5395	
H246	2i	0,7765	0,5325	0,5132	
H247	2i	0,6347	0,4705	0,5380	
C261	2i	0,8228(1)	0,6910(5)	0,3286(7)	0,162(5)
H261	2i	0,8336	0,7472	0,3314	
H262	2i	0,8716	0,6826	0,3613	
H263	2i	0,8605	0,6679	0,2807	
C262	2i	0,6712(9)	0,6538(4)	0,3470(4)	0,082(2)
H264	2i	0,6237	0,6627	0,3124	
C263	2i	0,614(2)	0,6962(5)	0,4181(7)	0,185(6)
H265	2i	0,5134	0,6732	0,4317	
H266	2i	0,6635	0,6914	0,4526	
H267	2i	0,6283	0,7515	0,4161	
C31	2i	0,8400(6)	0,0087(3)	0,2014(3)	0,059(2)
C32	2i	0,9184(7)	0,0648(3)	0,1552(4)	0,064(2)
C33	2i	0,1047(7)	0,0381(4)	0,1109(4)	0,071(2)
H33	2i	0,1098	0,0753	0,0836	
C34	2i	0,1105(7)	0,0418(4)	0,1050(4)	0,064(2)
C35	2i	0,10222(7)	0,0941(3)	0,1438(4)	0,066(2)
H35	2i	0,1055	0,1473	0,1385	
C36	2i	0,8945(6)	0,0728(3)	0,1900(3)	0,057(2)
C321	2i	0,837(2)	0,1966(5)	0,0817(7)	0,187(6)
H321	2i	0,7981	0,2524	0,0828	
H322	2i	0,7692	0,1754	0,0688	
H323	2i	0,9250	0,1894	0,0470	
C322	2i	0,8639(8)	0,1542(3)	0,1534(4)	0,082(2)
H324	2i	0,7727	0,1633	0,1879	

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub>
C323	2i	0,961(1)	0,1909(5)	0,1720(7)	0,155(4)
H325	2i	0,9204	0,2472	0,1693	
H326	2i	0,1053	0,1822	0,1392	
H327	2i	0,9748	0,1675	0,2198	
C341	2i	0,1367(9)	0,0657(5)	0,0983(5)	0,110(3)
H341	2i	0,1460	0,0827	0,0694	
H342	2i	0,1359	0,1005	0,1439	
H343	2i	0,1355	0,0122	0,1051	
C342	2i	0,1251(8)	0,0687(4)	0,0605(4)	0,080(2)
H344	2i	0,1263	0,1245	0,0572	
C343	2i	0,1270(9)	0,0222(5)	0,0146(5)	0,115(3)
H345	2i	0,1365	0,0420	0,0405	
H346	2i	0,1257	0,0332	0,0131	
H347	2i	0,1200	0,0281	0,0381	
C361	2i	0,7598(9)	0,1632(4)	0,1710(4)	0,101(3)
H361	2i	0,7064	0,2029	0,1946	
H362	2i	0,8409	0,1854	0,1369	
H363	2i	0,6993	0,1182	0,1467	
C362	2i	0,8118(7)	0,1365(3)	0,2260(4)	0,067(2)
H364	2i	0,7265	0,1121	0,2585	
C363	2i	0,8965(8)	0,2070(4)	0,2706(4)	0,093(2)
H365	2i	0,8390	0,2451	0,2926	
H366	2i	0,9219	0,1888	0,3071	
H367	2i	0,9822	0,2316	0,2404	
C41	2i	0,7240(6)	0,0434(3)	0,3612(4)	0,062(2)
C42	2i	0,8580(7)	0,0480(4)	0,3802(4)	0,066(2)
C43	2i	0,8988(7)	0,1029(4)	0,4382(4)	0,074(2)
H43	2i	0,9866	0,1058	0,4489	
C44	2i	0,8164(8)	0,1536(4)	0,4812(4)	0,076(2)
C45	2i	0,6858(8)	0,1466(4)	0,4649(4)	0,076(2)
H45	2i	0,6276	0,1797	0,4936	
C46	2i	0,6367(7)	0,0927(3)	0,4077(4)	0,064(2)
C421	2i	0,1105(9)	0,0385(5)	0,3072(5)	0,109(3)
H421	2i	0,1164	0,0013	0,2839	
H422	2i	0,1095	0,0659	0,2726	
H423	2i	0,1149	0,0765	0,3434	
C422	2i	0,9596(8)	0,0056(4)	0,3410(4)	0,080(2)
H424	2i	0,9162	0,0410	0,3018	
C423	2i	0,9721(9)	0,0594(5)	0,3882(5)	0,102(3)
H425	2i	0,1035	0,0929	0,3614	
H426	2i	0,1006	0,0271	0,4290	
H427	2i	0,8790	0,0919	0,4041	
C441	2i	0,918(2)	0,2931(6)	0,5296(7)	0,202 (7)
H441	2i	0,9784	0,2938	0,4829	
H442	2i	0,8360	0,3133	0,5316	
H443	2i	0,9704	0,3259	0,5651	
C442	2i	0,8706(9)	0,2140(5)	0,5430(5)	0,095(2)
H444	2i	0,9571	0,2000	0,5466	
C443	2i	0,774(1)	0,2066(6)	0,6120(6)	0,153(4)
H445	2i	0,7463	0,1518	0,6180	

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub>
H446	2i	0,8214	0,2387	0,6496	
H447	2i	0,6897	0,2244	0,6138	
C461	2i	0,4705(9)	0,1678(5)	0,3898(6)	0,127(3)
H461	2i	0,3735	0,1621	0,3856	
H462	2i	0,4914	0,2076	0,4306	
H463	2i	0,5352	0,1836	0,3474	
C462	2i	0,4880(7)	0,0899(4)	0,3988(4)	0,071(2)
H464	2i	0,4710	0,0516	0,3552	
C463	2i	0,3743(9)	0,0598(5)	0,4600(6)	0,122(3)
H465	2i	0,2814	0,0594	0,4532	
H466	2i	0,3775	0,0066	0,4616	
H467	2i	0,3915	0,0941	0,5042	

$$U_{eq} = \frac{1}{3}[U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2 U_{12}aba^*b^*\cos\gamma + 2 U_{13}aca^*c^*\cos\beta + 2 U_{23}bcb^*c^*\cos\alpha]$$

**Anhang 2-3:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von  $\text{Tip}_2\text{SiCl}_2$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Si01	0,076(1)	0,061(1)	0,075(1)	0,008(1)	0,026(1)	0,019(1)
Si02	0,062(1)	0,062(1)	0,073(1)	0,008(1)	0,008(1)	0,010(1)
Cl01	0,183(2)	0,071(1)	0,123(2)	0,026(1)	0,070(2)	0,018(1)
Cl02	0,105(2)	0,152(2)	0,114(2)	0,023(1)	0,040(1)	0,065(1)
Cl03	0,129(2)	0,071(1)	0,122(2)	0,027(1)	0,023(1)	0,009(1)
Cl04	0,080(1)	0,147(1)	0,112(2)	0,021(2)	0,030(1)	0,029(1)
C11	0,061(4)	0,069(4)	0,063(5)	0,023(3)	0,010(3)	0,018(3)
C12	0,065(4)	0,075(4)	0,066(5)	0,019(3)	0,014(3)	0,016(3)
C13	0,088(5)	0,071(4)	0,065(5)	0,006(3)	0,019(3)	0,019(4)
C14	0,083(5)	0,075(4)	0,073(5)	0,008(4)	0,002(4)	0,039(4)
C15	0,074(5)	0,085(4)	0,069(5)	0,014(4)	0,007(4)	0,029(4)
C16	0,065(4)	0,074(4)	0,055(5)	0,016(3)	0,011(3)	0,015(5)
C121	0,103(7)	0,143(7)	0,147(9)	0,052(6)	0,026(6)	0,042(6)
C122	0,065(4)	0,085(4)	0,067(5)	0,002(4)	0,021(4)	0,019(4)
C123	0,087(6)	0,122(7)	0,162(9)	0,039(6)	0,031(6)	0,001(5)
C141	0,159(9)	0,181(9)	0,138(9)	0,050(8)	0,025(8)	0,101(8)
C142	0,114(7)	0,091(5)	0,083(7)	0,005(4)	0,023(5)	0,038(5)
C143	0,252(9)	0,090(9)	0,207(9)	0,036(7)	0,084(9)	0,066(8)
C161	0,071(5)	0,167(8)	0,109(8)	0,031(6)	0,024(5)	0,037(5)
C162	0,067(4)	0,101(5)	0,072(6)	0,009(4)	0,017(4)	0,027(4)
C163	0,077(5)	0,111(6)	0,097(7)	0,014(5)	0,019(5)	0,011(4)
C21	0,065(4)	0,055(3)	0,057(4)	0,012(3)	0,015(3)	0,007(3)
C22	0,058(4)	0,048(3)	0,064(4)	0,013(3)	0,016(3)	0,005(2)
C23	0,073(4)	0,057(3)	0,069(5)	0,017(3)	0,021(4)	0,009(3)
C24	0,070(4)	0,066(4)	0,063(5)	0,017(3)	0,021(3)	0,013(3)
C25	0,079(5)	0,061(3)	0,070(5)	0,013(3)	0,029(4)	0,002(3)
C26	0,075(4)	0,047(3)	0,067(5)	0,011(3)	0,016(3)	0,005(3)
C221	0,119(6)	0,062(4)	0,107(7)	0,001(4)	0,048(5)	0,014(4)
C222	0,073(4)	0,059(3)	0,069(5)	0,010(3)	0,022(4)	0,006(3)
C223	0,090(6)	0,097(5)	0,106(7)	0,023(5)	0,039(5)	0,026(4)
C241	0,107(7)	0,123(6)	0,126(8)	0,024(6)	0,039(6)	0,050(5)
C242	0,093(6)	0,081(4)	0,074(6)	0,025(4)	0,032(4)	0,018(4)
C243	0,122(7)	0,126(7)	0,108(8)	0,035(6)	0,036(6)	0,031(6)
C261	0,181(9)	0,088(6)	0,212(9)	0,047(7)	0,071(9)	0,021(6)
C262	0,101(6)	0,050(3)	0,101(6)	0,011(4)	0,047(5)	0,005(3)
C263	0,293(9)	0,067(5)	0,165(9)	0,018(6)	0,017(9)	0,052(7)
C31	0,065(4)	0,053(3)	0,054(4)	0,007(3)	0,006(3)	0,016(3)
C32	0,070(4)	0,048(3)	0,070(5)	0,011(3)	0,009(3)	0,010(3)
C33	0,071(4)	0,064(4)	0,075(5)	0,016(3)	0,002(4)	0,022(3)
C34	0,061(4)	0,066(4)	0,060(5)	0,018(3)	0,004(3)	0,015(3)
C35	0,070(4)	0,062(3)	0,065(5)	0,016(3)	0,004(3)	0,016(3)
C36	0,057(4)	0,052(3)	0,064(5)	0,013(3)	0,008(3)	0,015(3)
C321	0,311(9)	0,076(6)	0,160(9)	0,016(6)	0,091(9)	0,015(7)
C322	0,089(5)	0,046(3)	0,094(6)	0,004(3)	0,003(4)	0,016(3)
C323	0,185(9)	0,091(6)	0,196(9)	0,044(7)	0,007(9)	0,056(7)
C341	0,075(6)	0,135(7)	0,108(8)	0,026(6)	0,010(5)	0,012(5)
C342	0,075(5)	0,084(4)	0,074(6)	0,024(4)	0,011(4)	0,021(4)
C343	0,087(6)	0,138(7)	0,111(8)	0,040(6)	0,011(5)	0,025(5)
C361	0,117(6)	0,107(5)	0,097(7)	0,025(5)	0,005(5)	0,065(5)



Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
C362	0,074(4)	0,062(4)	0,066(5)	0,008(3)	0,005(3)	0,027(3)
C363	0,108(6)	0,057(4)	0,094(6)	0,001(4)	0,005(5)	0,012(4)
C41	0,057(4)	0,064(3)	0,064(5)	0,019(3)	0,005(3)	0,010(3)
C42	0,060(4)	0,077(4)	0,059(5)	0,017(3)	0,012(3)	0,009(3)
C43	0,068(4)	0,086(4)	0,068(5)	0,013(4)	0,021(4)	0,010(4)
C44	0,074(5)	0,070(4)	0,077(6)	0,006(3)	0,031(4)	0,005(3)
C45	0,081(5)	0,072(4)	0,067(5)	0,007(4)	0,009(4)	0,017(4)
C46	0,061(4)	0,068(4)	0,064(5)	0,015(3)	0,011(3)	0,013(3)
C421	0,079(6)	0,162(8)	0,099(7)	0,036(6)	0,011(5)	0,045(5)
C422	0,067(4)	0,104(5)	0,069(5)	0,014(4)	0,009(4)	0,025(4)
C423	0,117(7)	0,110(6)	0,098(7)	0,019(5)	0,028(5)	0,052(5)
C441	0,341(2)	0,084(6)	0,194(2)	0,022(7)	0,165(9)	0,027(8)
C442	0,097(6)	0,089(6)	0,088(7)	0,009(5)	0,028(5)	0,017(4)
C443	0,158(9)	0,162(9)	0,126(9)	0,038(8)	0,082(8)	0,021(8)
C461	0,109(7)	0,129(7)	0,169(9)	0,046(6)	0,027(6)	0,056(6)
C462	0,067(4)	0,078(4)	0,063(5)	0,001(3)	0,010(4)	0,025(3)
C463	0,076(6)	0,146(7)	0,153(9)	0,064(7)	0,029(6)	0,001(5)

$$U_{ij} = e^{[-2\pi(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka*b*U_{12})]}$$

**Anhang 2-4:** Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] von  $\text{Tip}_2\text{SiCl}_2$ 

Atom 1	Atom 2	Abstand	Atom1	Atom 2	Atom 3	Winkel
Si01	C21	1,854(6)	C21	Si01	C11	111,3(3)
Si01	C11	1,877(7)	C21	Si01	Cl02	104,0(2)
Si01	Cl02	2,065(3)	C11	Si01	Cl02	119,4(2)
Si01	Cl01	2,069(3)	C21	Si01	Cl01	117,6(2)
Si02	C31	1,849(6)	C11	Si01	Cl01	103,0(2)
Si02	C41	1,872(7)	Cl02	Si01	Cl01	101,9(9)
Si02	Cl03	2,065(3)	C31	Si02	C41	111,1(3)
Si02	Cl04	2,065(3)	C31	Si02	Cl03	117,7(9)
C11	C12	1,415(8)	C41	Si02	Cl03	103,1(2)
C11	C16	1,445(8)	C31	Si02	Cl04	103,9(2)
C12	C13	1,386(9)	C41	Si02	Cl04	119,5(2)
C12	C122	1,515(8)	Cl03	Si02	Cl04	101,9(3)
C13	C14	1,376(8)	C12	C11	C16	116,6(6)
C14	C15	1,368(9)	C12	C11	Si01	128,1(5)
C14	C142	1,518(9)	C16	C11	Si01	115,3(5)
C15	C16	1,382(8)	C13	C12	C11	119,7(6)
C16	C162	1,523(9)	C13	C12	C122	117,4(6)
C121	C122	1,507(9)	C11	C12	C122	122,8(6)
C122	C123	1,503	C14	C13	C12	123,6(6)
C141	C142	1,42(1)	C15	C14	C13	117,0(6)
C142	C143	1,41(1)	C15	C14	C142	121,1(7)
C161	C162	1,493(9)	C13	C14	C142	122,0(7)
C162	C163	1,54(1)	C14	C15	C16	123,3(6)
C21	C26	1,431(8)	C15	C16	C11	119,6(6)
C21	C22	1,435(7)	C15	C16	C162	116,2(6)
C22	C23	1,371(7)	C11	C16	C162	124,2(6)
C22	C222	1,524(8)	C123	C122	C121	109,3(7)
C23	C24	1,385(8)	C123	C122	C12	113,6(6)
C24	C25	1,383(8)	C121	C122	C12	111,6(6)
C24	C242	1,504(8)	C143	C142	C141	113,7(9)
C25	C26	1,380(8)	C143	C142	C14	112,9(8)
C26	C262	1,515(7)	C141	C142	C14	115,3(7)
C221	C222	1,512(8)	C161	C162	C16	113,8(6)
C222	C223	1,53(1)	C161	C162	C163	111,2(6)
C241	C242	1,52(1)	C16	C162	C163	110,7(6)
C242	C243	1,48(1)	C26	C21	C22	115,3(5)
C261	C262	1,44(1)	C26	C21	Si01	127,7(4)
C262	C263	1,48(1)	C22	C21	Si01	116,8(4)
C31	C32	1,438(7)	C23	C22	C21	121,2(5)
C31	C36	1,443(7)	C23	C22	C222	117,3(5)
C32	C33	1,377(8)	C21	C22	C222	121,6(5)
C32	C322	1,521(7)	C22	C23	C24	122,8(5)
C33	C34	1,391(8)	C25	C24	C23	116,5(6)

Atom 1	Atom 2	Abstand	Atom1	Atom 2	Atom 3	Winkel
C34	C35	1,373(7)	C25	C24	C242	121,3(6)
C34	C342	1,504(8)	C23	C24	C242	122,2(6)
C35	C36	1,369(8)	C26	C25	C24	123,5(6)
C36	C362	1,516(7)	C25	C26	C21	120,2(5)
C321	C322	1,48(1)	C25	C26	C262	117,6(6)
C322	C323	1,46(1)	C21	C26	C262	122,2(6)
C341	C342	1,53(1)	C221	C222	C22	113,2(5)
C342	C343	1,50(1)	C221	C222	C223	111,1(6)
C361	C362	1,518(9)	C22	C222	C223	109,3(5)
C362	C363	1,520(9)	C243	C242	C24	113,9(6)
C41	C46	1,413(8)	C243	C242	C241	110,6(7)
C41	C42	1,443(8)	C24	C242	C241	110,7(7)
C42	C43	1,379(8)	C261	C262	C263	107,3(8)
C42	C422	1,521(8)	C261	C262	C26	114,8(7)
C43	C44	1,375(9)	C263	C262	C26	111,7(7)
C44	C45	1,376(8)	C32	C31	C36	115,5(5)
C44	C442	1,518(9)	C32	C31	Si02	127,5(4)
C45	C46	1,387(9)	C36	C31	Si02	116,8(4)
C46	C462	1,512(8)	C33	C32	C31	120,0(5)
C421	C422	1,50(1)	C33	C32	C322	118,0(5)
C422	C423	1,52(1)	C31	C32	C322	122,0(6)
C441	C442	1,41(1)	C32	C33	C34	123,5(5)
C442	C443	1,46(1)	C35	C34	C33	116,1(6)
C461	C462	1,493(9)	C35	C34	C342	122,5(6)
C462	C463	1,51(1)	C33	C34	C342	121,3(5)
			C36	C35	C34	124,1(5)
			C35	C36	C31	120,2(5)
			C35	C36	C362	117,9(5)
			C31	C36	C362	121,9(5)
			C323	C322	C321	107,5(8)
			C323	C322	C32	113,9(7)
			C321	C322	C32	111,4(7)
			C34	C342	C343	113,0(6)
			C34	C342	C341	110,1(7)
			C343	C342	C341	111,2(6)
			C36	C362	C361	110,5(5)
			C36	C362	C363	112,9(5)
			C361	C362	C363	111,3(6)
			C46	C41	C42	116,4(6)
			C46	C41	Si02	128,0(5)
			C42	C41	Si02	115,6(4)
			C43	C42	C41	119,7(6)
			C43	C42	C422	116,1(6)
			C41	C42	C422	124,2(6)

---

<b>Atom 1</b>	<b>Atom 2</b>	<b>Abstand</b>	<b>Atom1</b>	<b>Atom 2</b>	<b>Atom 3</b>	<b>Winkel</b>
			C44	C43	C42	123,5(6)
			C43	C44	C45	116,8(6)
			C43	C44	C442	120,4(6)
			C45	C44	C442	122,8(6)
			C44	C45	C46	123,3(6)
			C45	C46	C41	120,2(6)
			C45	C46	C462	116,8(5)
			C41	C46	C462	123,0(6)
			C421	C422	C42	113,8(6)
			C421	C422	C423	111,2(6)
			C42	C422	C423	112,0(6)
			C441	C442	C443	113,5(9)
			C441	C442	C44	113,7(8)
			C443	C442	C44	113,4(7)
			C461	C462	C463	109,6(6)
			C461	C462	C46	113,7(6)
			C463	C462	C46	111,5(6)

## Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind Versuche zur Addition von Trifluormethylgruppen an Silizium-Silizium-Doppelbindungen mit geeigneten Trifluormethylierungsmitteln zur Synthese von Bis(trifluormethyl)disilanen mit aromatischen Resten größer der Phenylgruppe. Dazu wird im ersten Teil der Arbeit die Synthese der Disilene  $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$  und  $\text{Tip}_2\text{Si}=\text{SiTip}_2$  nachvollzogen. Dabei erweist sich die Darstellung der Disilene durch Photolyse mit einer *Rayonett*-Bestrahlungsapparatur als erfolgreicher gegenüber Belichtungsreaktionen mit innenliegenden Niederdruck-Hg-UV-Lampen oder reduktiven Dehalogenierungen von  $\text{Mes}_2\text{SiCl}_2$  mittels aktivierter Alkalimetalle. Die Additionsreaktionen mit  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{AgCF}_3$  und  $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$  sind nicht erfolgreich. Im Falle des  $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$  kann zwar mit  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  und  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  unter Belichtung eine Übertragung der  $\text{CF}_3$ -Gruppen erreicht werden, jedoch erfolgt die Übertragung durch Nebenreaktionen des  $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$  sowie Bildung von Difluorcarben, das die Polymerisation unterstützt, unselektiv. Als Produkt wird ein unlösliches Polymer erhalten. Mit  $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$  und  $\text{AgCF}_3$  wird keine Übertragung der  $\text{CF}_3$ -Gruppen erreicht.  $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$  erweist sich unter den gewählten Bedingungen als inaktiv,  $\text{AgCF}_3$  bildet das inaktive  $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CF}_3)_4]$ .  $\text{Tip}_2\text{Si}=\text{SiTip}_2$  reagiert dagegen unter den gewählten Bedingungen nicht mit den  $\text{CF}_3$ -Gruppenüberträgern. Hier verhindert der hohe sterische Anspruch der Triisopropylphenylgruppen jede Reaktion. Damit erweisen sich die beiden Disilene als ungeeignete Precursoren zur Darstellung der entsprechenden trifluormethylierten Disilane. Im dritten Teil der Arbeit werden erstmalig die Kristallstrukturen von  $\text{Mes}_2\text{SiCl}_2$  und  $\text{Tip}_2\text{SiCl}_2$  aufgeklärt. Die Einkristalle der beiden Silane konnten im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P-1 Nr.2 gelöst werden. Im Fall des  $\text{Tip}_2\text{SiCl}_2$  gibt es jedoch Hinweise auf eine mögliche Lösung im monoklinen Kristallsystem.

## *Abstract*

The aim of this work has been the attempt to add trifluoromethyl groups to the silicon-silicon-double bond with appropriate trifluoromethylating agents to synthesize bistrifluoromethylated disilanes with aromatic groups larger than the phenyl group. In the first part of this work the synthesis of the disilenes  $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$  and  $\text{Tip}_2\text{Si}=\text{SiTip}_2$  were investigated. The syntheses by irradiating the educts in a *Rayonett*-irradiating-apparature were more successful than the irradiation with an inboard low pressure Hg-UV-lamp or the reductive dehalogenation of  $\text{Mes}_2\text{SiCl}_2$  by activated alkali metals. The addition reactions with  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{AgCF}_3$  and  $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$  were not successful. In the case of the  $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$  the transfer of the  $\text{CF}_3$  groups with  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  and  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$  could be obtained by irradiation, but the transfer was not selective due to side reactions of  $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$  and due to formation of difluorocarbene, which leads to polymerization products. The product obtained was an insoluble polymer. No transfer of the  $\text{CF}_3$  group by using  $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$  or  $\text{AgCF}_3$  was observed.  $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$  was found to be inactive under the chosen conditions, while  $\text{AgCF}_3$  forms the inactive  $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CF}_3)_4]$ .  $\text{Tip}_2\text{Si}=\text{SiTip}_2$  does not react with the  $\text{CF}_3$  group transfer reagents under the chosen conditions at all. The high steric demand of the triisopropylphenyl group inhibits any reaction. Both disilenes have been proven to be unsuitable precursors for the formation of the analogous trifluoromethylated disilanes. In the last part of this work the crystal structures of  $\text{Mes}_2\text{SiCl}_2$  and  $\text{Tip}_2\text{SiCl}_2$  has been determined. The single crystals of both silanes were determined in the triclinic crystal system in the space group P-1 No. 2. In the case of the  $\text{Tip}_2\text{SiCl}_2$  are some hints for a possible determination in a monoclinic crystal system.

## Erklärung

“Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung deutlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie –abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. D. Naumann betreut worden.“

Alfred Kremer

## *Lebenslauf*

### *Persönliche Daten:*

Name	Alfred Kremer
Geburtstag	22. November 1969
Geburtsort	Jülich
Anschrift	Wielandstr. 5, 50968 Köln
Eltern	Heinrich Kremer und Annemarie Kremer, geb. Fohn
Nationalität	Deutsch
Familienstand	Verheiratet

### *Schulbesuch:*

Kath. Grundschule Jülich	1976 – 1980
Mittlere Reife mit Qualifikation zur Sek. II Städt. Realschule Jülich	Juli 1987
Allgemeine Hochschulreife Gymnasium Haus Overbach, Jülich	Mai 1990

### *Wehrdienst:*

Pz.Gren.Battl. 72, Hamburg	Juli 1990
----------------------------	-----------

### *Studium:*

Beginn des Chemiestudiums	April 1991
Universität zu Köln	
Vordiplom Chemie	Februar 1998
Diplomhauptprüfung Chemie	November 2001
Promotion	Januar 2002 – heute