

# Über die verbesserte Darstellung von Silyl- und Germylkalium sowie die Synthese von Silylgermanen

Thomas Lobreyer, Johannes Oeler und Wolfgang Sundermeyer\*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 30. April 1991

**Key Words:** Silylgermanes / Silyl potassium / Germyl potassium / Silylation by silyl esters of sulfonic acids / Process gases for photovoltaics

## An Improved Preparation of Silyl- and Germylpotassium and Synthesis of Silylgermanes

The preparation of  $\text{KSiH}_3$  and  $\text{KGeH}_3$  is improved, and several syntheses of silylgermane,  $\text{H}_3\text{Si}-\text{GeH}_3$ , are described. A series of other potential processing gases for PE-CVD is prepared:  $\text{H}_3\text{Ge}-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$  ( $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H, H, Me; H, H, Et; H, H, tBu}$ ;

$\text{H, H, Ph; H, Me, Me; Et, Et, Et; H, Me, Ph; H, Me, GeH}_3$ ). A new method for the preparation of silylgermanes by the reaction of silyl esters of sulfonic acids ( $\text{RSO}_3\text{H}$ ,  $\text{R} = \text{C}_4\text{F}_9, \text{Me, Ph}$ ) with  $\text{KGeH}_3$  is reported.

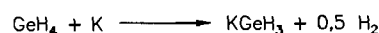
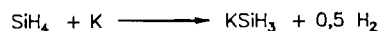
Der Einsatz dünner Schichten amorphen Siliciums (a-Si:H) für die photovoltaische Energiegewinnung konkurriert mit der Verwendung (poly)kristallinen Siliciums. Während dieses Material große Mengen hochgereinigter Ausgangsstoffe bei gleichzeitig begrenzter Fläche pro Element erfordert, können durch die plasmachemische Dünnschicht-Abscheidung aus der Gasphase (PE-CVD) großflächige, homogen bedampfte photovoltaische Zellen hergestellt werden. Den allerdings noch geringen Wirkungsgrad von nur ca. 8% hofft man mit den sogenannten „Legierungshalbleitern“ zu steigern. So absorbieren z. B. die durch Einbau von C-Atomen beim Abscheiden aus Gemischen von Silan ( $\text{SiH}_4$ ) und niederen Kohlenwasserstoffen erhaltenen a-SiC:H-Schichten<sup>1)</sup> auch im blauen Bereich des Spektrums. Eine wesentlich bessere Nutzung des Sonnenlichtes in den langwelligeren Spektralbereich hinein zeigen Zellen aus a-SiGe:H, für die bei Einsatz in einer Tandemzelle Wirkungsgrade bis zu 50% berechnet wurden<sup>2)</sup>. Bei der bisher üblichen simultanen Abscheidung aus  $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4$ -Gemischen treten jedoch – bedingt durch die unterschiedlichen Anregungsenergien beider Gase – Separationseffekte der Komponenten in Form von Ge-Cluster- oder -Inselbildung auf, die die Wirkungsgrade stark mindern.

Ziel dieser Arbeit ist es, geeignete Ausgangsverbindungen (Prozessgase) für die Verwendung in der Dünnschicht-Photovoltaik herzustellen, welche Silicium und Germanium bereits in direkter chemischer Bindung enthalten, leicht verdampfbar und in präparativer Menge zugänglich sind.

### Darstellung von $\text{KSiH}_3$ und $\text{KGeH}_3$

Nach unseren Vorarbeiten bei der Synthese von  $\text{SiH}_4$ <sup>3,4)</sup> und  $\text{Si}_2\text{H}_6$ <sup>5)</sup> sowie der technischen Zugänglichkeit von  $\text{SiH}_4$ <sup>6)</sup> erschienen uns Silyl- und Germylkalium als besonders geeignete Ausgangssubstanzen. Die meisten zu deren Darstellung beschriebenen Methoden sind jedoch wegen zu geringer Ausbeute, langer Reaktionszeiten (bis zu 60 Tagen), teurer

Ausgangsprodukte (z. B.  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) und Einsatz zugeschmolzener Reaktionsgefäße zur Übertragung auf größere Syntheseansätze nicht geeignet<sup>7–9)</sup>. Auch die schwierige Abtrennung des nicht reagierenden Natriums bei Einsatz von Na-K-Legierung und die Bildung von bis zu 40% Kaliumhydrid als Nebenprodukt<sup>10)</sup> sind hier besonders zu nennen. Die Anwendung von Ultraschall zur Dispergierung brachte die bislang besten Ergebnisse<sup>11)</sup>.



Eine ungewöhnlich rasche Umsetzung kontinuierlich zugeführten Silans oder Germans mit Kalium in Diglyme bzw. DME erreichten wir nun durch den Einsatz eines Reaktors mit Begasungsrührer (Hohlrührer)<sup>12,13)</sup>. In einem Planschiffbehälter mit Temperiermantel und Bodenablaßventil (Abb. 1) wird geschmolzenes Kalium bei 65°C im Lösungsmittel sowohl durch die hohen Scherkräfte des Rührers gegenüber dem Trombenbrecher-Einbau, als auch durch das über die Hohlwelle angesaugte und in die Flüssigkeit in Form feiner Bläschen eingeschleuderte  $\text{N}_2$  in winzige, hochreaktive Kaliumtröpfchen dispergiert, die auch bis zur restlosen Umsetzung nicht zur Agglomeration neigen. Das anschließend über ein Einleitungsrohr zugeführte Silan reagiert durch diese Technik der Gas-Flüssig-Reaktion stark exotherm und quantitativ zu Silylkalium und Wasserstoff, der kontinuierlich aus dem System entweichen kann und nicht mehr der unerwünschten Bildung von Kaliumhydrid zur Verfügung steht. Die erzielte Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) liegt bei einem Mol pro Liter Lösungsmittel innerhalb 3,5 Stunden, was eine außerordentliche Verkürzung der Reaktionszeit gegenüber allen bisherigen Methoden bedeutet. Die einmolare  $\text{KSiH}_3$ -Lösung wird über den Bodenablaß und eine Fritte in eine Vorlage abgesaugt, und der Reaktor kann sofort erneut befüllt werden. Analytisch wurde das  $\text{KSiH}_3$  mit einer

Benzilylierungsreaktion auf Abwesenheit von KH geprüft<sup>11)</sup>. Auch  $\text{KSi}_2\text{H}_5$  konnte IR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

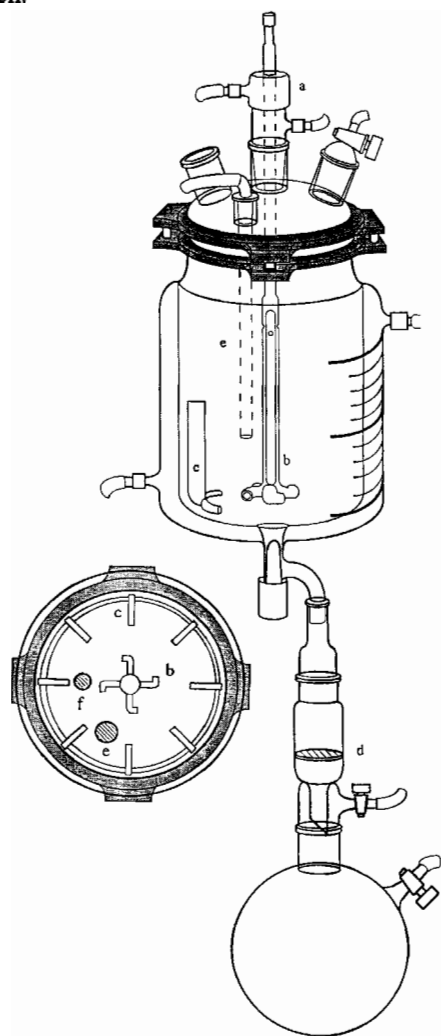


Abb. 1. Begasungsreaktor. a Rührfutter; b Begasungs- oder Hohlrührer; c Trombenbrecher; d G4-Fritte; e Gaseinleitung; f Temperaturfühler

Zur Darstellung von  $\text{KGeH}_3$  wird die Kaliumsuspension auf Raumtemperatur abgekühlt, bevor  $\text{GeH}_4$  über einen Trockenturm eingeleitet und mit ähnlicher RZA quantitativ umgesetzt wird.

### Silylgerman, $\text{H}_3\text{SiGeH}_3$

Die für CVD-Verfahren am besten geeigneten Substanzen sind wegen ihrer hohen Abscheidungsrate und Reinheit der Produkte stets die vollständig Wasserstoff-substituierten. Da diese – insbesondere bei den schwereren Elementen – häufig unter Normalbedingungen instabil sind, werden als Prozeßgase auch mit organischen Resten substituierte Verbindungen eingesetzt. Dabei können aber je nach Eignung des Substituenten als Abgangsgruppe Kohlenstoff-haltige Verunreinigungen auftreten, die allerdings in speziellen Fällen auch erwünscht sein können (z. B. a-SiGeC:H).

Es lag daher nahe, erneute Versuche zur Synthese von Silylgerman (1) durchzuführen, das in Kombination mit Disilan zu geeignetem a-SiGe:H führen sollte. Trotz der nunmehr ausreichend vorhandenen Mengen an  $\text{KSiH}_3$  und  $\text{KGeH}_3$ , die uns eine Variation der Versuchsbedingungen erlaubten, gelang es nicht, die Ausbeuten an 1 bei der Reaktion mit  $\text{H}_3\text{GeCl}$  bzw.  $\text{H}_3\text{SiCl}$  über die literaturbekanntesten<sup>14,15)</sup> ca. 20% zu steigern. Stets entstehen Gemische mit  $\text{Si}_2\text{H}_6$  und  $\text{Ge}_2\text{H}_6$ , so daß wir alternative Synthesewege suchten.

### (Organosilyl)germane

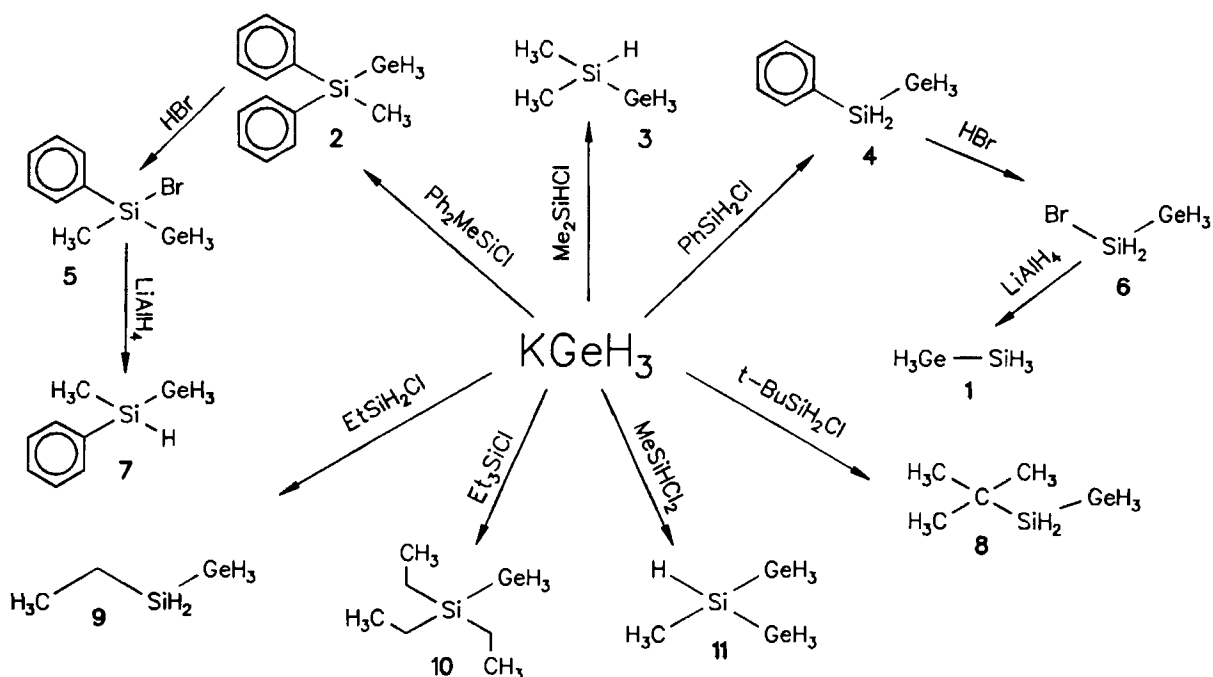
Ausgehend von  $\text{KGeH}_3$  und den entsprechenden Chlorsilanen konnten wir nun eine Reihe neuer (Organosilyl)germane darstellen, die noch möglichst viele Si–H-Bindungen enthalten und noch genügend Flüchtigkeit für den gedachten Anwendungszweck aufweisen sollten:  $\text{H}_3\text{Ge}-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$  [ $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H, Me, Me}$  (3);  $\text{H, H, } t\text{Bu}$  (8);  $\text{H, H, Et}$  (9);  $\text{Et, Et, Et}$  (10);  $\text{H, Me, Ph}$  (7);  $\text{H, Me, GeH}_3$  (11)]. Mit Chlorphenylsilan erhält man das Silylgerman 4 (H, H, Ph), das mit Bromwasserstoff unter Benzolabspaltung<sup>16)</sup> zu 6 (H, H, Br) und schließlich mit  $\text{LiAlH}_4$  zum Silylgerman 1 umgesetzt wurde. Entsprechend reagiert Chlormethyldiphenylsilan mit  $\text{KGeH}_3$  zu 2 (Me, Ph, Ph) und weiter mit  $\text{HBr}$  zu 5 (Me, Ph, Br), das zu 7 (H, Me, Ph) hydriert werden konnte. Bei diesen Hydrierungen muß die  $\text{LiAlH}_4$ -Lösung zugetropft werden, um die Spaltung der Si–Ge-Bindung zu vermeiden. Bei allen hier genannten Silylierungen des Germanes entstehen jedoch stets  $\text{GeH}_4$  und Polymere als Nebenprodukte.

Im Gegensatz zu den ebenfalls für CVD vorgeschlagenen Silyl- und Germyl-substituierten Alkanen<sup>17)</sup> ist bei der Abscheidung aus den (Organosilyl)germanen der Kohlenstoffgehalt naturgemäß niedriger.

### Über Silylsulfonsäureester zu Silylgermanen

Die unbefriedigenden Ausbeuten bei der Knüpfung von Si–Ge-Bindungen ähneln denen bei der Synthese von Disilanen. Hier wurde die Zersetzung der erzeugten Si–Si-Bindung mit einer Ummetallierung durch  $\text{KSiH}_3$  während der Synthese und nachfolgende Bildung von  $\text{SiH}_4$  und Polymeren<sup>18)</sup> oder aber durch eine Disproportionierung an dem als Nebenprodukt in situ entstehenden Kaliumchlorid<sup>19)</sup> oder mit einer Hydrierung des Chlorsilans<sup>20)</sup> erklärt. Wir suchten daher nach anderen geeigneten Abgangsgruppen und fanden sie in den Sulfonaten  $\text{R}-\text{SO}_3\text{K}$  ( $\text{R} = \text{C}_4\text{F}_9, \text{Me, Ph}$ ), die als Nebenprodukte bei der Reaktion von  $\text{KGeH}_3$  mit den entsprechenden, bisher nicht beschriebenen Silylsulfonsäureestern entstehen.

Nonafluorbutansulfonsäure-silylester (12a) konnten wir zunächst über das Silbersalz dieser Sulfonsäure mit Chlorsilan erhalten, doch verläuft die Synthese quantitativ über die Reaktion der Säure mit Phenylsilan unter Abspaltung von Benzol (vgl. zur Methode Lit.<sup>21)</sup>). Die entsprechenden Silylester 12b und 12c der Methan- bzw. Benzolsulfonsäure erwiesen sich unter Normalbedingungen als instabil. Bei der Reaktion von 12a mit  $\text{KGeH}_3$  erhielten wir wiederum 1 mit 22% Ausbeute, obgleich das Produkt auf Grund des unter-



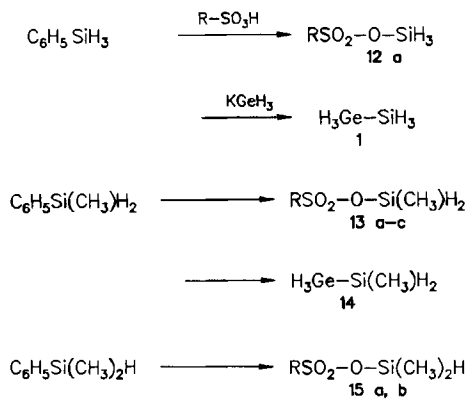
schiedlichen Dampfdruckes in Bezug auf den Ester und das Sulfonat kontinuierlich im Vakuum schonend abdestilliert werden konnte. Aus diesem Grunde (und wegen des hohen Preises) wurde auch der einzige bisher bekannte Silylester  $F_3C-SO_2-OSiH_3$ <sup>22)</sup> nicht eingesetzt.

Die Arbeit wurde vom *Bundesminister für Forschung und Technologie* gefördert. Der *Degussa AG* danken wir für die Überlassung des Silans, der *Bayer AG* für die Nonfluorbutansulfonsäure.

### Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter trockenem Reinstickstoff durchgeführt. Die Trocknung der Lösungsmittel erfolgte nach den üblichen Methoden mit Kalium oder  $CaH_2$ . Die Apparaturen wurden vor Beginn der Reaktion i. Vak. ausgeheizt und mit Stickstoff gespült. —  $^1H$ -,  $^{19}F$ -, und  $^{29}Si$ -NMR: Jeol FX-90 Q, TMS und  $CFCl_3$  als interner Standard,  $\delta$ -Werte (neg. Vorzeichen: hochfeldverschoben). — IR: Perkin-Elmer 457 und Bruker IFS 88. — MS: 7070 VG. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen bzw. Mikrolabor Universität Heidelberg. — Siedepunkte sind unkorrigiert. — Gaschromatographie: HRGC 5340 Mega der Firma Carlo Erba, SE-30-Kapillarsäule; Trägergase Helium (2 ml/min); Flammenionisationsdetektor (Detektortemp. 250 °C); Aufheizrate des Säulenofens 3 °C/min von 40 auf 200 °C.

*Darstellung von Silylkalium in Diglyme und DME:* Die gegenüber allen bisherigen Darstellungsvorschriften besonders hohe RZA an Silylkalium wird vor allem durch den speziellen Reaktor (Abb. 1) erreicht, der bei Normaldruck und mit kontinuierlicher Silanzufuhr arbeitet. Der Reaktor wird mit 500 ml Argon-gesättigtem, über Kalium getrocknetem Diglyme und 15 g (0.38 mol) gereinigtem Kalium im Stickstoffgegenstrom beschickt. Der Reaktorinhalt wird mittels eines Thermostaten über den Temperiermantel bis zum Schmelzpunkt des Kaliums erwärmt. Der in einem gekühlten Rührfutter (a) mit 2000 U/min bewegte Begasungsrührer (b) dispergiert das geschmolzene Metall sehr fein durch die Scherkräfte gegenüber dem Trombenbrecher (c) sowie durch das an den Rührflügeln ausgeblasene, oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche in den Hohlraum eingesaugte Inertgas. In einem Temperaturbereich von 65–69 °C leitet man dann bei einer Rührerdrehzahl von 1500 U/min kontinuierlich Monosilan in den Reaktor ein. Die exotherme Umsetzung mit der Kaliumdispersion springt sofort an. Der bei der Reaktion gebildete Wasserstoff entweicht über eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte



R: a =  $C_4F_9$ ; b =  $CH_3$ ; c =  $C_6H_5$

Die Methylsilylester **13a–c** der drei genannten Sulfonsäuren konnten ebenfalls mit guter Ausbeute synthetisiert werden, zeigen jedoch bei der Destillation deutliche Zersetzung. Mit  $KGeH_3$  konnten sie zu (Methylsilyl)german (**14**) mit 30% Ausbeute umgesetzt werden (Lit.<sup>23)</sup> 5%). — Schließlich gelang die Darstellung der Dimethylsilylester **15a** und **15b**, die als Ausgangsverbindungen für das oben beschriebene Silagerman **3** geeignet sind. — Nonfluorbutansulfonsäure kann über die Fällung als Bariumsulfonat und Freisetzen mit konz. Schwefelsäure einfach wiedergewonnen werden.

Herrn Dr. R. Geist danken wir für die massenspektrometrischen Messungen, Herrn Dipl.-Chem. M. Frasch für die NMR-Spektren.

Falle, in der sich bei zu hoher Einleitungsgeschwindigkeit bzw. nach Verbrauch des Kaliums unumgesetztes Silan sammelt. Die zunächst tiefblaue Farbe der Dispersion verliert sich mit fortschreitender Reaktionszeit. Nach 1 h 45 min ist das Kalium in Diglyme und in 2 h 30 min in DME vollständig umgesetzt, und die nunmehr gelbliche Lösung kann nun über eine G4-Fritte (d) filtriert werden. Geringe Mengen an nicht umgesetztem Monosilan können nach der Reaktion zurückkondensiert werden.

**Darstellung von Germylkalium in Diglyme und DME:** Die Dispersion von 15 g (0.38 mol) Kalium im jeweiligen Lösungsmittel erfolgt analog zur Darstellung des Silylkaliums. Der Reaktorinhalt wird jedoch anschließend möglichst rasch auf 24°C abgekühlt, während der Begasungsrührer mit einer Drehzahl von 300–400 U/min weiterrührt. Ein Agglomerieren des Kaliums kann so verhindert, und die sehr reaktive Dispersion bei Raumtemp. aufrechterhalten werden. German wird nun bei 23–25°C über einen Trockenturm in den Reaktor eingeleitet. Bei einer Drehzahl des Begasungsrührers von 1500 U/min wird die Einleitungs geschwindigkeit so gewählt, daß in der nachgeschalteten Kühlfalle kein überschüssiges German auskondensiert. Nach 1 h 50 min ist das eingesetzte Kalium vollständig verbraucht. Die schwach gelbe Lösung kann nun über eine G4-Fritte filtriert werden. Die analoge Reaktionsführung in DME verläuft jedoch auch hier etwas länger. Im Gegensatz zu Lösungen des Silylkaliums sind Germylkaliumlösungen unbeständiger und müssen bei –80°C gelagert werden.

**Silylgerman (1) aus 6:** In einem 250-ml-Dreihalskolben werden 7.0 g (37.7 mmol) **6** als Gemisch mit Benzol in 70 ml *n*-Dibutylether vorgelegt. Bei 0°C wird dann eine Lösung von 0.4 g (10.5 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 100 ml *n*-Dibutylether über einen Tropftrichter langsam zugetropft. Das Produkt kann nach 15 min. Rühren i. Vak. in eine Kühlfalle (–196°C) abgezogen werden. Durch fraktionierende Kondensation (–78, –130, –196°C) läßt sich das so erhaltene Silylgerman (–130°C) reinigen. Ausb. 3 g (74%). – IR (NaCl, Gas):  $\tilde{\nu} = 2172 \text{ cm}^{-1}$  vs, 2082 vs, 953 m, 899 vs, 884 s, 785 vs. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Toluol):  $\delta = 3.18$  [q, <sup>3</sup>J<sub>(HH)</sub> = 3.8 Hz, 3 H, GeH<sub>3</sub>], 3.52 [q, <sup>3</sup>J<sub>(HH)</sub> = 3.8, <sup>2</sup>J<sub>(SiH)</sub> = 7.32 Hz, <sup>1</sup>J<sub>(SiH)</sub> = 204 Hz, 3 H, SiH<sub>3</sub>]. – <sup>29</sup>Si-NMR:  $\delta = 91.6$ .

**2-Methyl-1-germa-2-silapropen [(Dimethylsilyl)german] (3):** In einem 250-ml-Zweihalskolben mit Septum werden 10.7 g (113 mmol) Chlordimethylsilan in 40 ml Diglyme vorgelegt und auf –60°C gekühlt. Unter kräftigem Rühren werden dann 13.5 g (117 mmol) KGeH<sub>3</sub> als Lösung in Diglyme zugetropft. Danach entfernt man die Kühlung und rührt noch 30 min weiter. Das Produkt wird i. Vak. bei Raumtemp. in eine Kühlfalle (–78°C) abgezogen und der Kühlfalleninhalt über eine Spaltrohrkolonne unter Stickstoff destilliert. Sdp. 58°C, Ausb. 6.3 g (41%). – IR (KBr, Gas):  $\tilde{\nu} = 2958 \text{ cm}^{-1}$  w, 2890 w, 2135 s, 2060 s, 1995 w, 1258 m, 887 s, 792 s, 688 m. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.10$  [d, <sup>3</sup>J<sub>(HH)</sub> = 4.17 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>], 3.04 [d, <sup>3</sup>J<sub>(HH)</sub> = 3.17 Hz, 3 H, GeH<sub>3</sub>], 4.17 [m, <sup>3</sup>J<sub>(HCSiH)</sub> = 4.17, <sup>3</sup>J<sub>(HGeSiH)</sub> = 3.17, <sup>1</sup>J<sub>(SiH)</sub> = 198 Hz, 1 H, SiH]. – <sup>29</sup>Si-NMR (pur):  $\delta = -33.2$ . – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 138–127 [C<sub>2</sub>H<sub>x</sub>-GeSi], 121–111 [CH<sub>x</sub>GeSi], 105–100 [C<sub>2</sub>H<sub>x</sub>Ge, GeSi], 89–85 [CH<sub>x</sub>Ge], 59 (100) [C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Si], 43 (9.5) [CH<sub>3</sub>Si].

C<sub>2</sub>H<sub>10</sub>GeSi (134.8) Ber. C 17.82 H 7.48  
Gef. C 17.61 H 7.37

**2-Phenyl-1-germa-2-silaethan [(Phenylsilyl)german] (4):** In einem 250-ml-Stickstoffkolben mit Septum werden zu 25 ml DME 14.3 g (0.1 mol) Chlorphenylsilan gegeben. Bei –40°C und starkem Rühren wird nun eine Lösung von KGeH<sub>3</sub> in DME im Überschuß zugetropft, bis die Lösung eine Gelbfärbung annimmt. Man rührt noch 30 min ohne Kühlung weiter, bis das Reaktionsgemisch Raumtemp. erreicht hat. Danach wartet man, bis sich das gebildete

KCl abgesetzt hat und filtriert über eine G4-Fritte. Das Lösungsmittel wird danach i. Vak. entfernt und das zurückbleibende Produkt über eine Spaltrohrkolonne destilliert. Sdp. 52°C/8 Torr, Ausb. 4.7 g (25%), – IR (KBr, Film):  $\tilde{\nu} = 3068 \text{ cm}^{-1}$  w, 3020 w, 2138 s, 2056 s, 1430 m, 1114 m, 926 m, 875 m, 821 w, 754 vs, 734 s, 702 s. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.14$  [t, <sup>3</sup>J<sub>(HH)</sub> = 3.42 Hz, 3 H, GeH<sub>3</sub>], 4.46 [q, <sup>3</sup>J<sub>(HH)</sub> = 3.42, <sup>1</sup>J<sub>(SiH)</sub> = 200 Hz, 2 H, SiH<sub>2</sub>], 7.28–7.51 (m, 5 H, =CH). – <sup>29</sup>Si-NMR:  $\delta = -57.9$ . – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 186–175 [C<sub>6</sub>H<sub>x</sub>GeSi], 156–147 [C<sub>6</sub>H<sub>x</sub>Ge], 129–121 [C<sub>4</sub>H<sub>x</sub>Ge], 107 (100) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SiH<sub>2</sub>], 105 (36.2) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Si], 104–98 [GeSi], 76–70 [Ge], 53 (16.6) [C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Si].

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>GeSi (182.6) Ber. C 39.42 H 5.51  
Gef. C 39.15 H 5.60

**(Bromsilyl)german (6):** In einer Kühlfalle mit PTFE-Ventilen werden zu 5.0 g **4** (27.4 mmol) 7.3 g HBr (82.8 mmol) kondensiert. Anschließend wird bei –78°C 15 h gerührt. Während die Falle weiterhin auf der Reaktionstemp. gehalten wird, kann der überschüssige Bromwasserstoff abgepumpt werden. Der Rückstand besteht aus **6** und Benzol im Mengenverhältnis 1:1, deren Trennung durch Destillation oder fraktionierende Kondensation nicht möglich war. Das Gemisch kann jedoch für die folgende Hydrierung zu **1** eingesetzt werden. Bei Raumtemp. ist bereits nach kurzer Zeit eine Zersetzung unter Gasentwicklung zu beobachten und daher eine Lagerung bei –196°C zu empfehlen. **Vorsicht:** Die Verbindung ist bei Luftkontakt selbstentzündlich! Ausb. 4.5 g (90%). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.52$  [t, <sup>3</sup>J<sub>(HH)</sub> = 3.4 Hz, 3 H, GeH<sub>3</sub>], 4.47 [q, <sup>3</sup>J<sub>(HH)</sub> = 3.4 Hz, 2 H, SiH<sub>2</sub>]. – <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):  $\delta = -46.7$ .

**2-Phenyl-1-germa-2-silapropen [(Methylphenylsilyl)german] (7):** Zu 20.25 g (84.5 mmol) Chlormethylphenylsilylan in einem 250-ml-Zweihalskolben wird bei –30°C eine KGeH<sub>3</sub>-Lösung in DME getropft. Man läßt 30 min rühren und erwärmt dabei auf Raumtemp. Die Reaktionsmischung wird über eine G4-Fritte filtriert und DME i. Vak. entfernt. Vakuumdestillation bei 0.05 Torr und 86°C liefert **2**, welches noch mit Ausgangssilan verunreinigt ist, als ölige Flüssigkeit. Ausb. 8.9 g (38%). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.62$  (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.34 (s, 3 H, GeH<sub>3</sub>), 7.08–7.18, 7.44–7.62 (m, 10 H, =CH). – <sup>29</sup>Si-NMR:  $\delta = -24.6$ . – Das gesamte **2** wird in einer Kühlfalle mit PTFE-Ventilen eingefroren und ein zweifacher Überschuß an HBr dazukondensiert. Bei –78°C rührt man 15 h und entfernt danach das überschüssige HBr zusammen mit dem Benzol i. Vak. **5** verbleibt als leicht verunreinigter Rückstand in der Falle. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.78$  (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.47 (s, 3 H, GeH<sub>3</sub>), 7.15–7.53 (m, 5 H, =CH). – **8** g (29 mmol) **5** werden in 20 ml Diethylether gelöst und in einem 250-ml-Zweihalskolben mit einer Lösung von 0.35 g (9.5 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 150 ml Diethylether versetzt. Die Alanatlösung tropft man langsam bei 0°C zu und rührt danach noch 15 min. Anschließend wird der Ether zusammen mit dem Produkt i. Vak. abkondensiert. Danach kann der Ether bei leichtem Vak. aus der Kühlfalle abgetrennt werden, und **7** verbleibt als Rückstand in der Falle. Ausb. 2.0 g (35%). – IR (KBr, Film):  $\tilde{\nu} = 3068 \text{ cm}^{-1}$  w, 3052 w, 3020 w, 2962 w, 2124 m, 2047 s, 1429 m, 1250 w, 1110 m, 877 m, 827 w, 771 vs, 711 s, 695 m, 685 m, 453 w. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.32$  [d, <sup>3</sup>J<sub>(HH)</sub> = 4.4 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>], 3.16 [d, <sup>3</sup>J<sub>(HH)</sub> = 3.2 Hz, 3 H, GeH<sub>3</sub>], 4.73 [m, <sup>3</sup>J<sub>(HCSiH)</sub> = 4.4, <sup>3</sup>J<sub>(HSiGeH)</sub> = 3.2, <sup>1</sup>J<sub>(SiH)</sub> = 218 Hz, 1 H, SiH], 6.95–7.57 (m, 5 H, =CH). – <sup>29</sup>Si-NMR (pur):  $\delta = -30.8$ . – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 200–190 [C<sub>7</sub>H<sub>x</sub>GeSi], 183–175 [C<sub>6</sub>H<sub>x</sub>GeSi], 153–147 [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Ge], 121 (100) [C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>Si], 44 (45) [CH<sub>4</sub>Si].

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>GeSi (196.7) Ber. C 42.71 H 6.15  
Gef. C 42.27 H 5.92

**3,3-Dimethyl-1-germa-2-silabutan [(tert-Butylsilyl)german] (8):** In einem 250-ml-Stickstoffkolben mit Septum werden 20 ml Diglyme

vorgelegt und 9.4 g (77 mmol) *tert*-Butylchlorsilan darin gelöst. Die Lösung wird auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gekühlt und eine überschüssige Menge  $\text{KGeH}_3$  in Diglyme bei starkem Rühren langsam zugetropft. Man entfernt die Kühlung und rührt anschließend noch etwa 30 min bei Raumtemp. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle abgezogen. Den Falleninhalte destilliert man danach über eine 20-cm-Vigreuxkolonne. Sdp.  $97-98^{\circ}\text{C}/670$  Torr, Ausb. 2.7 g (22%). — IR (KBr, Gas):  $\tilde{\nu} = 2955\text{ cm}^{-1}$  sh, s, 2935 s, 2885 sh, m, 2862 m, 2140 vs, 2072 vs, 1475 sh, m, 1465 m, 1455 sh, m, 1370 w, 1362 sh, w, 1017 sh, w, 1010 w, 930 m, 882 w, 761 vs. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.98$  [s, 9H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 3.03 [t,  $^3J_{(\text{HH})} = 3.4$  Hz, 3H,  $\text{GeH}_3$ ], 3.80 [q,  $^3J_{(\text{HH})} = 3.4$ ,  $^1J_{(\text{SiH})} = 213$  Hz, 2H,  $\text{SiH}_2$ ]. —  $^{29}\text{Si-NMR}$  (pur):  $\delta = -35.5$ . — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 166–156 [ $\text{C}_4\text{H}_x\text{GeSi}$ ], 135–128 [ $\text{C}_4\text{H}_x\text{Ge}$ ], 123–111 [ $\text{C}_3\text{H}_x\text{Ge}$ ,  $\text{CH}_x\text{GeSi}$ ], 109–99 [ $\text{H}_x\text{GeSi}$ ], 87 (9.1) [ $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{Si}$ ], 75–71 [ $\text{H}_x\text{Ge}$ ], 59 (39.6) [ $\text{C}_2\text{H}_7\text{Si}$ ], 57 (100) [ $\text{C}_4\text{H}_9$ ].

$\text{C}_4\text{H}_{14}\text{GeSi}$  (162.8) Ber. C 29.51 H 8.67  
Gef. C 29.23 H 8.53

**1-Germa-2-silabutan** [(Ethylsilyl)german] (**9**): In einem 250-ml-Stickstoffkolben mit Septum werden 25 ml absol. Diglyme vorgelegt und 9.8 g (0.104 mol) Chlorethylsilan darin gelöst. Man kühlt die Lösung auf  $-60^{\circ}\text{C}$  und gibt unter starkem Rühren aus einer Spritze  $\text{KGeH}_3$ -Lösung in Diglyme langsam hinzu. Ist ein leichter Überschuss an  $\text{KGeH}_3$  vorhanden, was durch eine Gelbfärbung des Reaktionsgemisches sichtbar wird, kann die Kühlung entfernt werden. Bei Raumtemp. werden i. Vak. die flüchtigen Bestandteile in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle abgezogen. Der Kühlfalleninhalt wird anschließend unter Stickstoff über eine 20-cm-Vigreuxkolonne destilliert. Sdp.  $72^{\circ}\text{C}$ , Ausb. 4.15 g (30%). — IR (KBr, Gas):  $\tilde{\nu} = 2968\text{ cm}^{-1}$  m, 2890 m, 2142 vs, 2068 vs, 1022 m, 970 m, 940 s, 884 m, 818 w, 767 vs, 737 m, 464 m. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.62-0.47$  (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.01–0.82 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.01 [t,  $^3J_{(\text{HSiGeH})} = 3.6$  Hz, 3H,  $\text{GeH}_3$ ], 3.76 [m,  $^3J_{(\text{HSiGeH})} = 3.6$ ,  $^1J_{(\text{SiH})} = 194$  Hz, 2H,  $\text{SiH}_2$ ]. —  $^{29}\text{Si-NMR}$  (pur):  $\delta = -52.3$ . — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 139–123 [ $\text{C}_2\text{H}_x\text{GeSi}$ ], 118–110 [ $\text{CH}_x\text{GeSi}$ ], 107–98 [ $\text{H}_x\text{GeSi}$ ], 77–70 [ $\text{H}_x\text{Ge}$ ], 59 (100) [ $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_2$ ], 31 (10.9) [ $\text{H}_3\text{Si}$ ], 29 (3.1) [ $\text{C}_2\text{H}_5$ ].

$\text{C}_2\text{H}_{10}\text{GeSi}$  (134.8) Ber. C 17.82 H 7.48  
Gef. C 18.79 H 7.53

**2,2-Diethyl-1-germa-2-silabutan** [(Triethylsilyl)german] (**10**): In einen 250-ml-Zweihalskolben mit Septum werden 8.8 g (58.5 mmol) Chlortriethylsilan in 20 ml DME vorgelegt. Bei  $-60^{\circ}\text{C}$  wird nun eine Lösung von 6.8 g (59.2 mmol)  $\text{KGeH}_3$  in DME zugegeben. Ist die Zugabe beendet, entfernt man das Kühlbad und rührt anschließend noch 30 min weiter. Lösungsmittel und Produkt werden zusammen in eine Kühlfalle abgezogen. Das DME kann dann i. Vak. langsam entfernt und das Produkt durch Umkondensieren gereinigt werden. Sdp. (Siwoloboff)  $157^{\circ}\text{C}$ , Ausb. 5.0 g (45%). — IR (KBr, Gas):  $\tilde{\nu} = 2958\text{ cm}^{-1}$  s, 2918 m, 2880 m, 2050 vs, 1130 m, 1015 m, 802 vs, 718 m. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.64$  (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.91 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.96 (s, 3H,  $\text{GeH}_3$ ). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 193–186 [ $\text{C}_6\text{H}_x\text{GeSi}$ ], 165–158 [ $\text{C}_4\text{H}_x\text{GeSi}$ ], 137–127 [ $\text{C}_2\text{H}_x\text{GeSi}$ ], 115 [ $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Si}$ ], 107–100 [ $\text{H}_x\text{GeSi}$ ], 87 (100) [ $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{Si}$ ], 59 (49.2) [ $\text{C}_2\text{H}_7\text{Si}$ ], 45 (54.8) [ $\text{CH}_3\text{Si}$ ], 28 (18.3) [ $\text{C}_2\text{H}_4$ ].

**2-Methyl-1,3-digerma-2-silapropen** (**11**): In einem 250-ml-Stickstoffkolben mit Septum wird eine Lösung von 5.75 g (50 mmol) Dichlormethylsilan in 20 ml Diglyme auf  $-50^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Aus einer Spritze tropft man etwa 0.12 mol  $\text{KGeH}_3$  in Diglyme langsam zu. Danach rührt man 30 min weiter, wobei die Reaktionslösung Raumtemp. erreicht; i. Vak. können nun die Produkte in eine Kühlfalle ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) abgezogen werden. Das Rohprodukt wird dann mit einer Mikrodestillationsapp. unter vermindertem Druck destilliert.

Sdp.  $61^{\circ}\text{C}/195$  Torr, Ausb. 2.0 g (20.5%). — IR (KBr, Gas):  $\tilde{\nu} = 2973\text{ cm}^{-1}$  w, 2911 w, 2133 vs, 2063 vs, 884 s, 810 vs, 767 vs, 749 m, 694 vs, 687 vs, 463 w. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.24$  [d,  $^3J_{(\text{HH})} = 4.64$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ], 3.17 [d,  $^3J_{(\text{HH})} = 3.66$  Hz, 6H,  $\text{GeH}_3$ ], 3.94 [m,  $^3J_{(\text{HCSiH})} = 4.64$ ,  $^3J_{(\text{HGeSiH})} = 3.66$ ,  $^1J_{(\text{SiH})} = 197$  Hz, 1H,  $\text{SiH}$ ]. —  $^{29}\text{Si-NMR}$  (pur):  $\delta = -61.6$ . — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 200–190 [ $\text{CH}_{10}\text{Ge}_2\text{Si}$ ], 192–182 [ $\text{CH}_2\text{Ge}_2\text{Si}$ ], 180–170 [ $\text{H}_x\text{Ge}_2\text{Si}$ ], 167–155 [ $\text{CH}_x\text{Ge}_2$ ], 154–140 [ $\text{Ge}_2\text{H}_x$ ], 123–111 [ $\text{CH}_x\text{GeSi}$ ], 105–98 [ $\text{GeSiH}_x$ ], 91–85 [ $\text{GeCH}_3$ ], 76–70 [ $\text{Ge}$ ], 43 (17) [ $\text{SiCH}_3$ ].

$\text{CH}_{10}\text{Ge}_2\text{Si}$  (167.2) Ber. C 6.15 H 5.16  
Gef. C 6.42 H 5.33

**Nonafluorbutansulfonsäure-silylester (12a)**. — *Methode A*: Eine Lösung von 20.95 g  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Ag}$  (51.48 mmol) in 100 ml absol. Benzol wird in einen 300 ml Autoklaven gefüllt. Nachdem man den Autoklaven bei  $-196^{\circ}\text{C}$  eingefroren und evakuiert hat, werden 5.4 g  $\text{H}_3\text{SiCl}$  (81.2 mmol) einkondensiert. Der Autoklav wird 3 d geschüttelt und anschließend das Produkt mit dem Benzol i. Vak. in eine Falle kondensiert, aus der das Benzol und restliches  $\text{H}_3\text{SiCl}$  langsam bei ca. 50 Torr abkondensiert und **12a** als Rückstand isoliert wird. Ausb. 2 g (6%).

*Methode B*: 19.65 g  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$  (65.5 mmol) werden in einem 100-ml-Zweihalskolben auf  $0^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Mit einer Spritze dosiert man nun langsam 7.07 g (65.5 mmol) Phenylsilan dazu und entfernt das entstandene Benzol bei Raumtemp. langsam i. Vak. Der Rückstand wird anschließend bei  $30^{\circ}\text{C}/5$  Torr über eine Brücke destilliert. Da sich hierbei bereits Silan bilden kann, muß eine Kühlfalle nachgeschaltet sein. Ausb. 17.3 g (80%, nach Destillation). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.35$  [s,  $^1J_{(\text{SiH})} = 253$  Hz, 3H,  $\text{SiH}_3$ ]. —  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = -23.7$ . —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = -81.2$  (non, 3F,  $\text{CF}_3$ ),  $-110.6$  (dodec, 2F,  $\text{CF}_2$ ),  $-120.8$  (dodec, 2F,  $\text{CF}_2$ ),  $-125.9$  (non, 2F,  $\text{CF}_2\text{S}$ ). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 219 (3.4) [ $\text{C}_4\text{F}_9$ ], 111 (100) [ $\text{SO}_3\text{SiH}_3$ ], 95 (43.7) [ $\text{SO}_2\text{SiH}_3$ ], 69 (84.5) [ $\text{CF}_3$ ], 47 (54.8) [ $\text{OSiH}_3$ ].

**Nonafluorbutansulfonsäure-(methylsilyl)ester (13a)**: In einem 100-ml-Zweihalskolben werden zu 19.95 g (66.5 mmol)  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$  bei  $0^{\circ}\text{C}$  aus einer Spritze langsam 8.1 g (66.5 mmol) Methylphenylsilan getropft. Nach etwa 15 min. Rühren bei Raumtemp. destilliert man über eine 20-cm-Vigreuxkolonne, wobei zunächst das gebildete Benzol bei 200 Torr abgenommen wird. Bei 19 Torr und  $62^{\circ}\text{C}$  geht schließlich das Produkt über. Ausb. 17 g (74.5%, nach Destillation). — IR (KBr, Film):  $\tilde{\nu} = 2970\text{ cm}^{-1}$  w, 2182 m, 1405 m, 1357 m, 1299 vs, 1255 vs, 1218 vs, 1191 vs, 1140 vs, 1132 vs, 876 s, 741 s, 669 m, 540 m. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.56$  [t,  $^3J_{(\text{HH})} = 3.42$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ], 4.81 [q,  $^3J_{(\text{HH})} = 3.42$ ,  $^1J_{(\text{SiH})} = 240.7$  Hz, 2H,  $\text{SiH}_2$ ]. —  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = 6.3$ . —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = -81.3$  (non, 3F,  $\text{CF}_3$ ),  $-112$  (dodec, 2F,  $\text{CF}_2$ ),  $-121.8$  (dodec, 2F,  $\text{CF}_2$ ),  $-126.4$  (non, 2F,  $\text{CF}_2\text{S}$ ). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 343 (2.1) [ $\text{M} - 1$ ], 329 (15) [ $\text{M} - 15$ ], 45 (100) [ $\text{H}_2\text{SiCH}_3$ ].

$\text{C}_5\text{H}_3\text{F}_9\text{O}_3\text{Si}$  (344.2) Ber. C 17.45 H 1.46 F 49.67 S 9.32  
Gef. C 17.23 H 1.36 F 49.10 S 9.40

**Methansulfonsäure-(methylsilyl)ester (13b)**: Zu 9.4 g (98 mmol) Methansulfonsäure in einem 100-ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler tropft man bei Raumtemp. 11.96 g (98 mmol) Methylphenylsilan. Um die Reaktion zu starten, muß auf  $60-70^{\circ}\text{C}$  erhitzt werden. Das gebildete Benzol entfernt man anschließend bei Raumtemp. i. Vak. Der Ester wird bei  $86^{\circ}\text{C}/14$  Torr über eine 10-cm-Vigreuxkolonne destilliert. Es ist eine starke Zersetzung zu verzeichnen, die die Ausbeute an Destillat stark vermindert. Ausb. 6.5 g (47%, nach Destillation). — IR (KBr, Film):  $\tilde{\nu} = 3027$  w, 2965 w, 2180 m, 1420 m, 1342 vs, 1259 s, 1176 vs, 1085 m, 984 s, 948 s, 910 s, 870 vs, 791 s, 751 m, 688 m, 539 m, 517 w, 503 m. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.44$  [t,  $^3J_{(\text{HH})} = 3.42$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ], 2.92 (s, 3H,  $\text{H}_3\text{CS}$ ), 4.63 [q,  $^3J_{(\text{HH})} = 3.42$ ,  $^1J_{(\text{SiH})} = 254$  Hz, 2H,  $\text{SiH}_2$ ]. —  $^{29}\text{Si}$ -

NMR (pur):  $\delta = 14.5$ . — MS (70 eV):  $m/z$  (%) 139 (68.3) [M - 1], 125 (85.7) [M - 15], 61 (100) [CH<sub>3</sub>SiH<sub>2</sub>O].

C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>SSi (140.2) Ber. C 17.13 H 5.75 S 22.87  
Gef. C 17.26 H 5.75 S 23.08

**Benzolsulfonsäure-(methylsilyl)ester (13c):** In einem 50-ml-Zweihalskolben legt man 3.3 g (20.8 mmol) Benzolsulfonsäure vor und tropft 2.55 g (20.8 mmol) Methylphenylsilan zu. Man verfährt weiter wie bei **13b** beschrieben und destilliert den Ester über eine Brücke i. Vak. Ein Teil des Esters zersetzt sich dabei, und der Rest geht bei 92°C/0.1 Torr über. Ausb. 1.9 g (45%, nach Destillation). — IR (KBr, Film):  $\tilde{\nu} = 3070$  cm<sup>-1</sup> w, 3054 w, 2201 m, 1482 m, 1353 s, 1311 m, 1284 m, 1260 m, 1187 vs, 1099 m, 975 m, 953 m, 868 vs, 753 s, 739 m, 688 s, 598 s, 552 m. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.10$  [t, <sup>3</sup>J<sub>(HH)</sub> = 3.42 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>], 4.59 [q, <sup>3</sup>J<sub>(HH)</sub> = 3.42, <sup>1</sup>J<sub>(SiH)</sub> = 233 Hz, 2 H, SiH<sub>2</sub>], 6.94–7.22, 7.72–7.91 (m, 5 H, =CH). — <sup>29</sup>Si-NMR:  $\delta = -5.83$ . — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 202 (3.1) [M<sup>+</sup>], 201 (3.8) [M - 1], 105 (100) [C<sub>2</sub>H<sub>10</sub>OSi<sub>2</sub>], 44 (77.7) [CH<sub>4</sub>Si].

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>SSi (202.2) Ber. C 41.56 H 4.98 S 15.85  
Gef. C 41.88 H 5.06 S 15.91

**Nonafluorbutansulfonsäure-(dimethylsilyl)ester (15a):** Zu 18.2 g C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>H (60.6 mmol) werden bei 0°C in einem 100-ml-Zweihalskolben langsam 8.25 g (60.6 mmol) Dimethylphenylsilan getropft. Nach 15 min. Rühren wird das entstandene Benzol bei 200 Torr abdestilliert und die Substanz anschließend über eine 20-cm-Vigreuxkolonne bei 14 Torr/65°C destilliert. Ausb. 16.8 g (78%, nach Destillation). — IR (KBr, Film):  $\tilde{\nu} = 2965$  cm<sup>-1</sup> w, 2170 w, 1299 s, 1255 vs, 1219 vs, 1193 vs, 1140 vs, 1133 vs, 1068 m, 1029 m, 871 m, 741 m, 668 m, 541 m, 536 m, 526 m. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.57$  [d, <sup>3</sup>J<sub>(HH)</sub> = 2.9 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>], 5.01 [sept, <sup>3</sup>J<sub>(HH)</sub> = 2.9, <sup>1</sup>J<sub>(SiH)</sub> = 233.4 Hz, 1 H, SiH]. — <sup>29</sup>Si-NMR:  $\delta = 25.3$ . — <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta = -81.25$  (non, 3 F, CF<sub>3</sub>), -112.42 (dodec, 2 F, CF<sub>2</sub>), -121.51 (dodec, 2 F, CF<sub>2</sub>), -126.2 (non, 2 F, CF<sub>2</sub>S). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 343 (32.3) [M - 15], 59 (100) [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiH].

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>F<sub>9</sub>O<sub>3</sub>SSi (358.3) Ber. C 20.12 H 1.97 F 47.73 S 8.95  
Gef. C 19.96 H 2.02 F 47.30 S 9.08

**Methansulfonsäure-(dimethylsilyl)ester (15b):** Zu 13.5 g (0.14 mol) Methansulfonsäure gibt man 19.04 g (0.14 mol) Dimethylphenylsilan. Die Umsetzung führt man analog zu **13b** durch und entfernt das Benzol i. Vak. bei Raumtemp. Das Produkt destilliert bei 9 Torr/81°C über eine 10-cm-Vigreuxkolonne. Ausb. 10.8 g (50%). — IR (KBr, Film):  $\tilde{\nu} = 3027$  cm<sup>-1</sup> m, 2968 w, 2944 w, 2182 s, 1419 m, 1339 vs, 1259 vs, 1174 vs, 1084 m, 984 s, 949 s, 870 vs, 790 vs, 751 m, 687 m, 638 m, 537 s, 517 m, 503 m. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.27$  [d, <sup>3</sup>J<sub>(HH)</sub> = 2.93 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>], 2.83 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>S), 4.67 [sep, <sup>3</sup>J<sub>(HH)</sub> = 2.93, <sup>1</sup>J<sub>(SiH)</sub> = 225 Hz, 1 H, SiH]. — <sup>29</sup>Si-NMR:  $\delta = 14.1$ . — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 153 (18.0) [M - 1], 139 (100) [M - 15], 75 (27.4) [C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Si].

C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>SSi (154.3) Ber. C 23.36 H 6.53 S 20.79  
Gef. C 23.70 H 6.65 S 20.63

**Umsetzungen von 12a und 13a–c mit KGeH<sub>3</sub>:** In einem 500-ml-Dreihalskolben wird zunächst der jeweilige Ester nach den oben beschriebenen Methoden hergestellt. Zur weiteren Reaktion kann das Sulfonsäureester/Benzol-Gemisch eingesetzt werden. Der Kolben wird nun auf -20°C gekühlt und bei etwa 2–5 Torr die KGeH<sub>3</sub>-Lösung in Diglyme aus einem Tropftrichter zugetropft. Das

entstandene Silylgerman sammelt sich zusammen mit Benzol und wenig Diglyme in einer nachgeschalteten Kühlfalle. Nachdem alles zugetropft ist, erwärmt man auf Raumtemp. und senkt den Druck auf 0.1 Torr ab, um restliches Produkt aus der Lösung zu entfernen. Durch fraktionierende Kondensation (-50, -130, -196°C) wird ein Rohprodukt erhalten (-130°C), welches im Falle von **14** über eine Drehbandkolonne destilliert oder im Falle von **1** durch mehrfaches Umkondensieren bei -80°C gereinigt wird. **1**: Ausb. 22%; **14**: aus **13a** Ausb. 30%, aus **13b** Ausb. 10%, aus **13c** Ausb. 28%. — IR (KBr, Gas):  $\tilde{\nu} = 2977$  cm<sup>-1</sup> w, 2151 vs, 2067 vs, 1266 w, 1090 w, 946 s, 933 s, 892 vs, 886 vs, 880 vs, 788 vs, 761 m, 749 m, 725 s, 718 s. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.35$  [t, <sup>3</sup>J<sub>(HH)</sub> = 4.64 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>], 2.96 [t, <sup>3</sup>J<sub>(HH)</sub> = 3.42 Hz, 3 H, GeH<sub>3</sub>], 3.82 [m, <sup>3</sup>J<sub>(HCSiH)</sub> = 4.64, <sup>3</sup>J<sub>(HSiGeH)</sub> = 3.42, <sup>1</sup>J<sub>(SiH)</sub> = 184 Hz, 2 H, SiH<sub>2</sub>].

#### CAS-Registry-Nummern

**1**: 13768-63-3 / **2**: 135524-26-4 / **3**: 135524-27-5 / **4**: 135524-28-6 / **5**: 135524-29-7 / **6**: 135524-30-0 / **7**: 135524-31-1 / **8**: 135524-32-2 / **9**: 135524-33-3 / **10**: 135524-34-4 / **11**: 135524-35-5 / **12a**: 135524-36-6 / **13a**: 135524-37-7 / **13b**: 135524-38-8 / **13c**: 135524-39-9 / **14**: 28866-10-6 / **15a**: 135524-40-2 / **15b**: 135524-41-3 / KGeH<sub>3</sub>: 16693-26-8 / KSiH<sub>3</sub>: 13812-63-0 / Me<sub>2</sub>SiHCl: 1066-35-9 / PhSiH<sub>2</sub>Cl: 4206-75-1 / Ph<sub>2</sub>MeSiCl: 144-79-6 / tBuSiH<sub>2</sub>Cl: 98194-56-0 / EtSiH<sub>2</sub>Cl: 10536-78-4 / Et<sub>2</sub>SiCl: 994-30-9 / MeSiHCl<sub>2</sub>: 75-54-7 / PhSiMeH<sub>2</sub>: 766-08-5 / PhSiMe<sub>2</sub>H: 766-77-8 / C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>Ag: 111831-41-5

- Y. Tawada, K. Tsuge, M. Kondo, H. Okamoto, Y. Hamakawa, *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 5273.
- R. D. Plättner, W. W. Krühler, *Statusbericht Photovoltaik*, BMFT 1984.
- W. Sundermeyer, D. B. P. 1080077 (8.8.57/21.4.60) [*Chem. Abstr.* **55** (1961) 12118h].
- W. Sundermeyer, L. M. Litz, *Chem. Ing. Techn.* **37** (1965) 14.
- Degussa AG (W. Sundermeyer, M. Müller, H. J. Klockner, Erf.), D.Ö.S. 3639202 (15.11.86/19.5.88) [*Chem. Abstr.* **109** (1988) 24861b].
- H. J. Klockner, M. Eschwey, *Chem. Ing. Techn.* **60** (1988) 815.
- Gmelin, *Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Syst. Nr. 15, Bd. B 1, S. 54–56, Springer Verlag, Heidelberg 1982.
- H. G. Horn, *Chem.-Ztg.* **110** (1986) 131.
- G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Bd. 2, S. 663, Enke Verlag, Stuttgart 1978.
- E. Amberger, R. Römer, A. Layer, *J. Organomet. Chem.* **12** (1968) 55.
- F. Fehér, M. Krancher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **509** (1984) 95.
- M. Zlokarnik in *Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 2, S. 259, Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- W. Sundermeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **313** (1962) 290.
- R. Varma, A. P. Cox, *Angew. Chem.* **76** (1964) 649; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3** (1964) 586.
- Solarex Comp. (B. F. Fieselmann, N. J. Bridgewater, Erf.), US Pat. 4 777 023 (18. Febr. 1986, Oct. 11, 1988) [*Chem. Abstr.* **110** (1989) 11098d].
- G. Fritz, D. Kummer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **308** (1961) 105.
- H. Schmidbauer, J. Rott, *Z. Naturforsch., Teil B*, **45** (1990) 961.
- E. Amberger, E. Mühlhofer, *J. Organomet. Chem.* **12** (1968) 55.
- N. C. Kennedy, L. P. Freeman, A. P. Fox, M. A. Ring, *Inorg. Nucl. Chem.* **28** (1966) 1373.
- M. A. Ring, D. M. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 802.
- D. Häbich, F. Effenberger, *Synthesis* **1978**, 755.
- A. R. Bassindale, T. Stout, *J. Organomet. Chem.* **271** (1984) C1.
- G. A. Gibbon, E. W. Kifer, C. H. Van Dyke, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **6** (1970) 617.

[176/91]