

Über dehydrierende Aufbaureaktionen zu silylsubstituierten Alkalimetallgermaniden, -stanniden und -phosphiden; Molekülstruktur von Neopentasilan

Thomas Lobreyer^a, Wolfgang Sundermeyer^{*a} und Heinz Oberhammer^b

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg^a,
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Germany

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen^b,
Auf der Morgenstelle 8, D-72076 Tübingen, Germany

Eingegangen am 19. Mai 1994

Key Words: Alkali metal silylsilanides / Alkali metal silylgermanides / Sodium silylstannides / Potassium silylphosphides / Neopentasilane / Electron diffraction

Dehydrogenative Build-up Reactions to Silyl-Substituted Alkali Metal Germanides, Stannides, and Phosphides; Molecular Structure of Neopentasilane

The build-up reaction between monosilane and dispersed sodium or potassium in diethyleneglycol dimethyl ether leads to alkali metal silylsilanides of the composition (Na/K)-SiH_{3-n}(SiH₃)_n (*n* = 0–3) (**1**, **1a–c**; **2**, **2a–c**). By subsequent reactions with silyl nonafluorobutanesulfonate, C₄F₉SO₃-SiH₃, benzenesulfonic acid, PhSO₃H, and methyl *p*-toluenesulfonate the corresponding silanes SiH_{4-n}(SiH₃)_n (*n* = 0–4) (**3**, **3a–d**) and methylsilanes CH₃SiH_{3-n}(SiH₃)_n (*n* = 0–3)

(**4a–d**) were obtained in good yield. The molecular structure of neopentasilane (**3d**) has been determined by electron diffraction analysis. Treatment of group IV and V hydrides GeH₄, PH₃, and SnH₄ with mixtures of sodium or potassium silylsilanides (**1**, **1a–c**; **2**, **2a–c**) leads to silyl-substituted sodium or potassium germanides (Na/K)GeH_{3-n}(SiH₃)_n (*n* = 1–3) (**5a–c**, **6a–c**), phosphides KPH_{2-n}(SiH₃)_n (*n* = 1–2) (**7a–b**), and stannides NaSnH_{3-n}(SiH₃)_n (*n* = 1–3) (**8**, **8a–c**).

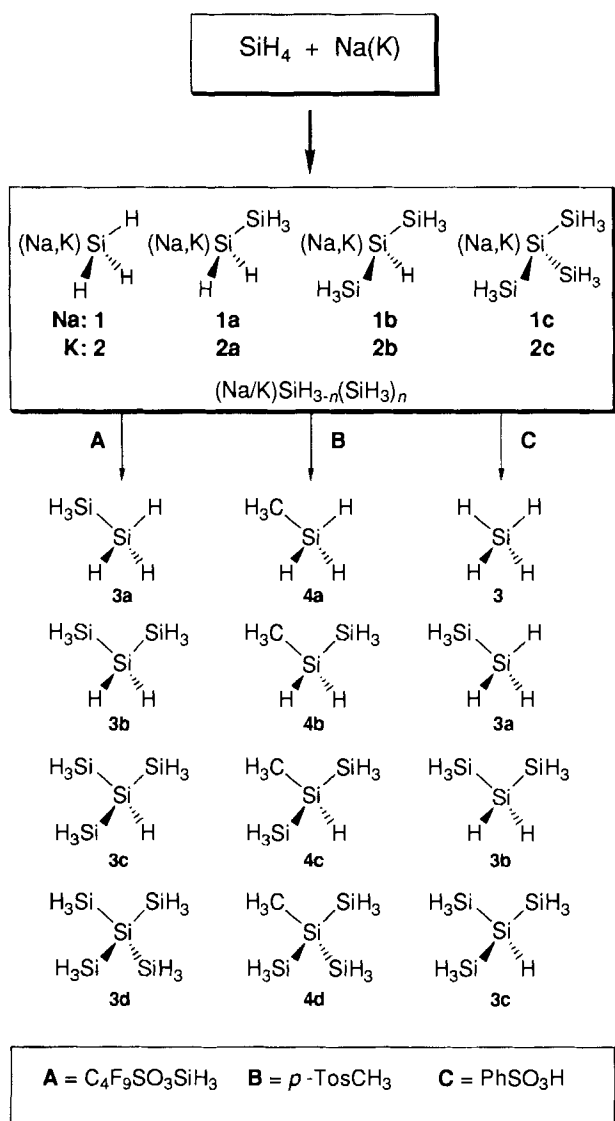
Sowohl unter theoretischen als auch praktischen Gesichtspunkten stehen die Si–Si-Bindung und ihre Knüpfung im Mittelpunkt des aktuellen Interesses. Alte und neue Anwendungsgebiete im Bereich der Mikroelektronik und der Werkstoffe führten zur Entwicklung unterschiedlicher neuer Synthesekonzepte. Neben der hydrolytischen Zersetzung von Metall-Element-Legierungen, der Reduktion von Metall-Element-Halogeniden und Wurtz-Fittig-analogen Kupplungsreaktionen werden bevorzugt Dehydropolymerisation von Hydridoorganosilanen an Übergangsmetallkomplexen untersucht. Wie die Ergebnisse von F. Fehér^[1] und unsere eigenen Arbeiten zeigen^[2,3], führt die Umsetzung von Monosilan mit dispergiertem Natrium in Diethylenglykol-dimethylether bei 100°C ebenfalls in einer Si–Si-Aufbaureaktion zu Natriumsilaniden der Zusammensetzung NaSiH_{3-n}(SiH₃)_n (*n* = 0–3) (**1**, **1a–c**). Die Silanide **1**, **1a–c** sind gute Silylierungsmittel, wie wir kürzlich am Beispiel der Synthese von Silylgermaniden der Zusammensetzung NaGeH_{3-n}(SiH₃)_n (*n* = 1–3) (**5a–c**) durch quantitativ verlaufende Si–Ge-Bindungsknüpfung zu Silylgermaniden beobachten konnten^[4]. Wir berichten nun über weitere präparative Ergebnisse sowie über die molekulare Struktur von Neopentasilan.

Ergebnisse zur Aufbaureaktion

Hochreaktive Dispersionen von Natrium und Kalium in Diethylenglykol-dimethylether reagieren bei 100°C mit kontinuierlich zugefügtem Monosilan unter Abspaltung von

Wasserstoff in einer Aufbaureaktion zu den Alkalimetallsilaniden (Na/K)SiH_{3-n}(SiH₃)_n (*n* = 0–3) (**1**, **1a–c**; **2**, **2a–c**). Die Produktzusammensetzung der Silanide kann durch die Reaktionsparameter Temperatur und Zeit gesteuert werden. Im Falle der Kaliumdispersion bleibt die Aufbaureaktion bei 70°C aus, und reines KSiH₃ entsteht^[5–7]. Durch eine Verlängerung der Reaktionszeit (ca. 3 h) werden sowohl mit Natrium- als auch mit Kaliumdispersionen bei 100°C zunehmend höhere Konzentrationen an 2-(Na/K)trisilanid (**1b**, **2b**) und 2-(Na/K)isotetrasilanid (**1c**, **2c**) erreicht. Engt man die erhaltenen Lösungen von **1**, **1a–c** oder **2**, **2a–c** im Vakuum ein, so ist eine weitere Anreicherung der höheren Silanide zu beobachten. Somit steuern drei Faktoren die Konzentrationsverhältnisse von **1**, **1a–c** und **2**, **2a–c** und beeinflussen dadurch indirekt auch die Produktzusammensetzung der aus Derivatisierungsreaktionen zugänglichen Silane und Methylsilane.

Durch geeignete Wahl der genannten Reaktionsbedingungen führt die Protonierung mit PhSO₃H zu den Silanen SiH_{4-n}(SiH₃)_n (*n* = 0–3) (**3**, **3a–c**), wobei Isotetrasilan (**3c**) mit 50% Ausbeute als Hauptprodukt erhalten wird. Bei der Silylierung mit Nonafluorbutansulfonsäure-silylester entsteht Neopentasilan (**3d**) mit 55% Ausbeute als Hauptprodukt. Die molekulare Struktur von **3d** wurde mit Hilfe der Elektronenbeugung in der Gasphase bestimmt. Durch Methylierung mit *p*-Toluolsulfonsäure-methylester können mittels der neuartigen zweistufigen Reaktionsführung die Me-



thylsilane CH₃SiH_{3-n}(SiH₃)_n (*n* = 0–3) (**4a–d**) in hohen Ausbeuten dargestellt werden.

Gasphasenstruktur von **3d**

Die Molekülstruktur dieser Verbindung wurde mit Hilfe der Elektronenbeugung bestimmt. Abb. 1 zeigt die durch Fourier-Transformation der molekularen Streuintensitäten berechnete Radialverteilungsfunktion. Bei der Strukturoptimierung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden die experimentellen Streuintensitäten mit einer diagonalen Gewichtsmatrix modifiziert und bekannte Streuamplituden und Phasen verwendet^[8]. Die experimentellen Daten können mit einem Strukturmodell, das *T_d*-Symmetrie besitzt, sehr gut angepaßt werden. Eine Verdrehung der SiH₃-Gruppen aus der exakt gestaffelten Stellung, d.h. Verringerung der Molekülsymmetrie von *T_d* nach *T*, hat keinen Einfluß auf die Güte der Anpassung. Andererseits ist eine solche Verdrehung nicht zu erwarten, da die kürzesten H···H-Kontakte zwischen benachbarten SiH₃-Gruppen mit 379 pm erheblich länger sind als der entspre-

chende Van-der-Waals-Abstand (240 pm). Das Molekülmodell ist in Abb. 2 gezeigt. Es bestehen keine sterischen Wechselwirkungen zwischen den Silyl-Gruppen. Freie innere Rotation um die Si–Si-Bindungen kann ausgeschlossen werden. Ab-initio-Rechnungen ergeben für Disilan eine Barriere für die innere Rotation von ca. 4 kJ mol⁻¹^[9], und eine ähnliche Barriere ist im Neopentasilan zu erwarten. In der Anpassungsrechnung wurde neben den geometrischen Parametern (Si–Si, Si–H, H–Si–H) und den angegebenen Schwingungsamplituden (Tab. 1) auch der „Shrinkage“-Effekt Δ bestimmt. Δ ist die durch Molekülschwingungen – in erster Linie durch die niederfrequenten Si–Si–Si-Deformationschwingungen – verursachte Abweichung des Si··Si-Abstandes von dem für die starre tetraedrische Struktur erwarteten Wert.

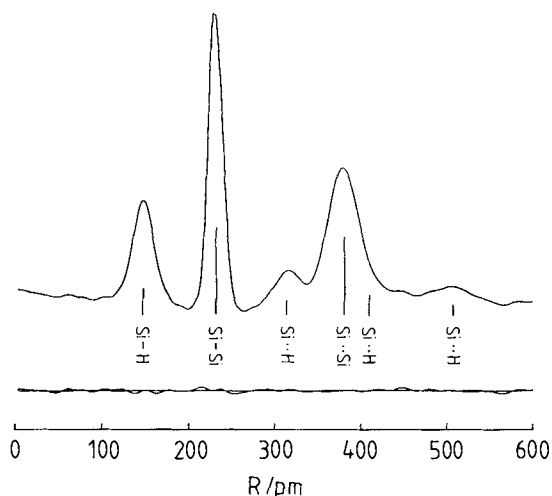


Abb. 1. Experimentelle Radialverteilungsfunktion für **3d** und Differenzkurve. Die Lage der interatomaren Abstände (ohne H··H-Abstände) ist durch vertikale Striche angegeben

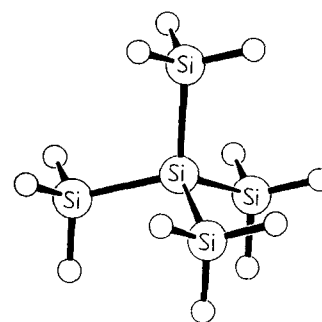


Abb. 2. Molekülmodell für **3d**

Die Si–Si-Bindungslänge im tetraedrischen Si(SiH₃)₄ (**3d**) [233.3(2) pm] kann als „Standardabweichung“ für einen derartigen Abstand angesehen werden. Er stimmt innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen mit den Werten für Disilan (**3a**) [233.1(3) pm]^[10] und 2-Methylisotetrasilan (**4d**) [233.2(2) pm]^[2] überein. Aus den experimentellen *r_a*-Werten für Disilan ergibt sich näherungsweise ein Gleichgewichtsabstand *r_e* von 232.4(4) pm^[11], der etwas kürzer ist als die für diese Bindung theoretisch berechneten Werte von 235.2 pm (HF/6–31G*) bzw. 233.4 pm (MP2/6–31G**) ^[9].

Tab. 1. Ergebnisse der Elektronenbeugungsuntersuchung für **3d**

Geometrische Parameter ^[a]					
Si - H	149.5(3)	H - Si - H	110.0(8)		
Si - Si	233.3(2)	Δ ^[b]	1.5(6)		
Interatomare Abstände und Schwingungsamplituden					
Si - H	149	9.4(4)	Si \cdots H	315	13.9(11)
Si - Si	233	5.6(2)	Si \cdots H	408	51(7)
Si \cdots Si	379	16.6(2)	Si \cdots H	510	19(4)

^[a] r_a -Werte in pm und Grad. Fehlergrenzen sind 3σ -Werte und beziehen sich auf die letzte Stelle. – ^[b] Shrinkage-Effekt $\Delta = 2r_a(\text{Si}-\text{Si}) \cdot \sin(109.47/2) - r_a(\text{Si}\cdots\text{Si})$.

Die Si–Si-Bindungen verlängern sich geringfügig in Cyclopentasilan [234.2(3) pm]^[12] und in Cyclohexasilan [234.2(5) pm]^[13]. Erheblich längere Si–Si-Abstände wurden in Kristallstrukturanalysen für Hexa-*tert*-butyldisilan (269.7 pm)^[14] und Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan (255.1 pm)^[15] bestimmt.

Mit der Struktur des Neopentasilans (**3d**) sind nun die ersten drei persilylierten Vertreter der 4. Hauptgruppe $\text{C}(\text{SiH}_3)_4$ ^[16], $\text{Si}(\text{SiH}_3)_4$ und $\text{Ge}(\text{SiH}_3)_4$ ^[4] durch Elektronenbeugung in der Gasphase charakterisiert (Abb. 3). Sowohl Tetrasilylgerman als auch Neopentasilan bilden eine regelmäßige tetraedrische Struktur aus (T_d -Symmetrie). Die Symmetrie des Tetrasilylmethans ist durch den „Silyltwist“ der Substituenten (Diederwinkel Si–C–Si–H = 20.04°C) auf die Punktgruppe T erniedrigt. Dieser Effekt beruht auf der drastischen Abnahme der Kovalenzradien von $r_{\text{Ge}} = 1.22$, $r_{\text{Si}} = 1.17$ und $r_{\text{C}} = 0.77$ Å, die eine zunehmende sterische Wechselwirkung der Substituenten hervorruft.

Silylierung von PH_3 und SnH_4

Lösungen der Alkalimetallsilanide **1**, **1a–c** und **2**, **2a–c** wirken in hohem Maße silylierend auf Elementhydride der IV. und V. Hauptgruppe. Dies konnte von uns bereits am Beispiel der Reaktion mit Monogerman beschrieben werden^[4].

Die Umsetzung von PH_3 mit **2**, **2a–c** erfolgt bei 80°C unter Wasserstoffentwicklung, wobei sich die gelbliche Farbe der Silanidlösung etwas vertieft. Das ³¹P-NMR-

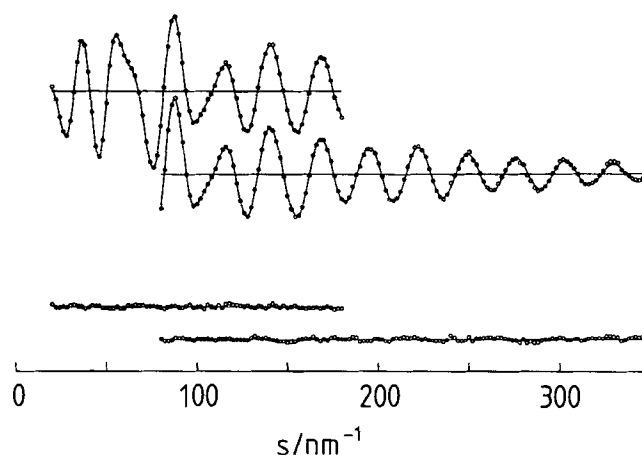
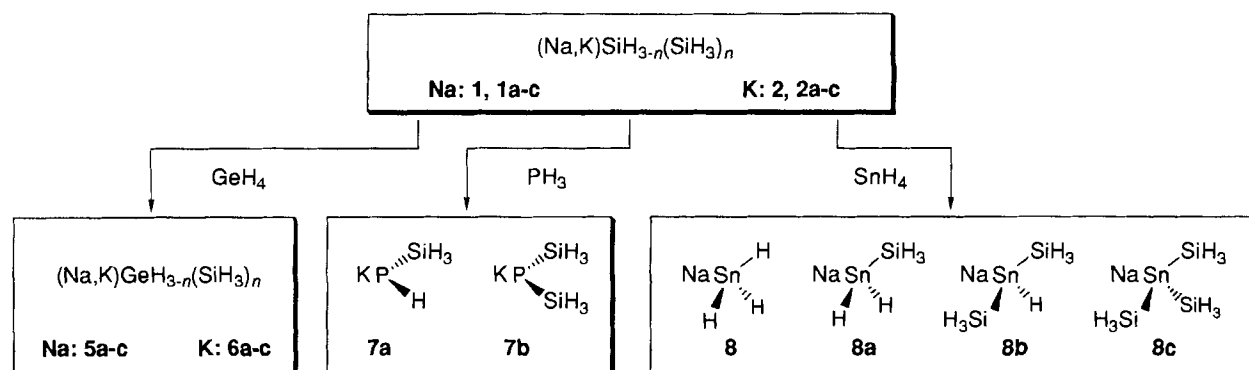


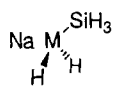
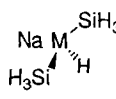
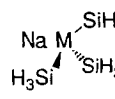
Abb. 3. Experimentelle (Punkte) und berechnete (ausgezogene Linie) molekulare Streuintensitäten von **3d** für 50 cm (oben) und 25 cm (unten) Kameraabstand. Darunter sind die Differenzen gezeigt

Spektrum der Reaktionsmischung zeigt zwei Signale mit einer Verschiebung von $\delta = -342.4$ für $\text{KPH}(\text{SiH}_3)$ (**7a**) und -422.7 für $\text{KP}(\text{SiH}_3)_2$ (**7b**) im Verhältnis 1:2. Diese Zuordnung wird durch die Aufnahme eines protonengekoppelten ³¹P-NMR-Spektrums sowie durch die Derivatisierungsreaktion mit Nonafluorbutansulfonsäure-silylester zu den Silylphosphanen $\text{PH}(\text{SiH}_3)_2$ und $\text{P}(\text{SiH}_3)_3$ ^[17] bestätigt. Da keine weiteren Reaktionsprodukte und kein überschüssiges Phosphan nachgewiesen werden konnte, nehmen wir auch für diese Reaktion eine quantitative Umsetzung des Phosphans mit **2**, **2a–c** an.

Die Reaktion von SnH_4 mit **1**, **1a–c** muß bei -40°C erfolgen. Höhere Reaktionstemperaturen führen unter starker Entwicklung von Wasserstoff und Monosilan zur Bildung von elementarem Zinn. Die ¹¹⁹Sn-NMR-spektroskopische Untersuchung der erhaltenen orangefarbenen Lösung zeigt drei Signale bei $\delta = -1138.1$, -1165.1 und -1185.6 . Im ²⁹Si-NMR-Spektrum sind drei im Vergleich zu den Natriumsilaniden **1a–c** hochfeldverschobene Signale für die peripheren SiH_3 -Gruppen bei $\delta = -99.4$, -105.6 und -112.9 zu beobachten. Diese Signale können den neuartigen Silylstanniden $\text{NaSnH}_{3-n}(\text{SiH}_3)_n$ ($n = 1-3$) zugeordnet werden. Die chemischen Verschiebungen der ²⁹Si-NMR-Signale von Verbindungen der Zusammensetzung $\text{NaMH}_{3-n}(\text{SiH}_3)_n$ ($M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) sind in Tab. 2 gezeigt.



Tab. 2. ^{29}Si -NMR-Verschiebungen von $\text{NaMH}_{3-n}(\text{SiH}_3)_n$

			
Si	-83.5	-79.2	-75.5
Ge	-88.1	-84.9	-79.3
Sn	-112.9	-105.6	-99.4

Aufbaureaktion zu Gernylgermaniden

Auch bei der Reaktion von GeH_4 mit einer Kaliumdispersion bei 70°C konnten wir die oben beschriebenen Aufbaureaktionen nachweisen. Die dabei entstehenden Gernylgermanide $\text{KGeH}_{3-n}(\text{GeH}_3)_n$ ($n = 0-3$) ließen sich wegen der bekannten Schwierigkeiten der ^{73}Ge -NMR-Spektroskopie an unsymmetrisch substituierten Ge-Verbindungen nicht direkt nachweisen. Bei der Reaktion mit *p*-Toluolsulfonsäure-methylester entstanden jedoch die bereits beschriebenen Methylgermane $\text{H}_3\text{CGeH}_{3-n}(\text{GeH}_3)_n$ ($n = 0-3$)^[18], womit der indirekte Beweis für das Vorliegen der höheren Germanide erbracht ist. Über weitere Versuche wird später berichtet.

Herrn Dr. R. Geist danken wir für die massenspektrometrischen Messungen. Diese Arbeit wurde mit Mitteln des Bundesministers für Forschung und Technologie (Projekt Nr. 0328980 A) sowie des Fonds der chemischen Industrie gefördert. Die Degussa AG und die BASF AG stellten dankenswerterweise Chemikalien zur Verfügung.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in trockenem Rein-Stickstoff durchgeführt. Die Trocknung des Lösungsmittels erfolgt mit Kalium. Die Apparaturen wurden i. Vak. ausgeheizt und mit Stickstoff gespült. – NMR: Jeol FX-90 Q und Bruker AC 200; ^1H -NMR: [D_6]Benzol (TMS interner Standard); ^{29}Si -NMR: Diethylenglykol-dimethylether (TMS externer Standard); ^{31}P -NMR (H_3PO_4 externer Standard); ^{119}Sn -NMR (Me_4Sn externer Standard). – IR: IFS 88 Bruker. – GC: Präparativer GC F21 Perkin-Elmer, SE-30-gepackte Säule, Trägergas Helium, Wärmeleitfähigkeitsdetektor. – MS: VG 7070.

Kaliumsilanide $\text{KSiH}_{3-n}(\text{SiH}_3)_n$ ($n = 0-3$) (2a–d): In einen speziellen Reaktor werden im Stickstoffgegenstrom 600 ml frisch destilliertes Diglyme und 15 g (0.38 mol) Kalium gefüllt. Der Reaktor und die Darstellung der Metalldispersion wurden von uns bereits beschrieben^[5–7]. **2**, **2a–c** werden analog der Vorschrift für $\text{NaSiH}_{3-n}(\text{SiH}_3)_n$ ($n = 0-3$) durch Umsetzung mit SiH_4 hergestellt^[2]. Die Ausb. an **2**, **2a–c** beträgt 90% bezogen auf eingesetztes Kalium (Bestimmung durch Titration).

$\text{SiH}_{4-n}(\text{SiH}_3)_n$ ($n = 1-4$) (Methode A) (3a–d): 200 ml einer frisch bereiteten Lösung von 126 mmol **1**, **1a–c** oder **2**, **2a–c** in Diglyme werden bei 30°C i. Vak. auf ein Endvolumen von 50 ml eingeeengt. Bei -60°C versetzt man die Lösung mit 41.8 g (127 mmol) Nonafluorbutansulfonsäure-silylester. Die gelblich gefärbte Suspension wird noch 10 min bei -60°C gehalten und anschließend mittels eines Wasserbades auf 40°C erwärmt. Die flüchtigen Reaktionsprodukte werden über einen Zeitraum von 3 h i. Vak. aus der Reaktionsmischung entfernt und in der nachgeschalteten Kühlfalle auskondensiert. Nach fraktionierender Kondensation (Fälle 1,

-120°C , **3a–d**; Falle 2, -196°C , Monosilan) erfolgt die Isolierung der Einzelsubstanzen durch präparative Gaschromatographie.

$\text{SiH}_{4-n}(\text{SiH}_3)_n$ ($n = 0-3$) (Methode B) (3, **3a–c):** In einem Stickstoffkolben mit Magnetührer und nachgeschalteter Kühlfalle werden 200 ml (126 mmol) einer Lösung der Silanide **1**, **1a–c** oder **2**, **2a–c** vorgelegt. Bei -40°C wird eine Lösung von 28.3 g (170 mmol) Benzolsulfonsäure in 80 ml Diglyme zugetropft. Nach erfolgter Umsetzung entsteht eine farblose Suspension. Die flüchtigen Reaktionsprodukte werden bei Raumtemp. i. Vak. in der Kühlfalle auskondensiert. Durch fraktionierende Kondensation trennt man von Monosilan ab (Falle 1, -120°C , **3a–c**; Falle 2, -196°C , **3**). Die Isolierung der Substanzen erfolgt mittels präparativer Gaschromatographie. Die physikalischen Daten der Verbindungen entsprechen der Literatur.

$\text{CH}_3\text{SiH}_{3-n}(\text{SiH}_3)_n$ ($n = 0-3$) (4a–d): In einem 500-ml-Stickstoffkolben mit Septum, Magnetührer und nachgeschalteter Kühlfalle wird zu einer Lösung von (46 mmol) der Silanide **1**, **1a–c** oder **2**, **2a–c** in 100 ml Diglyme bei 0°C mittels einer Spritze rasch eine Lösung von 12.8 g (69 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-methylester in 40 ml Diglyme getropft. Nach erfolgter Zugabe rührt man noch 10 min bei 0°C bis zur vollständigen Entfärbung der Lösung. Während des Erwärmens auf Raumtemp. kondensiert man die flüchtigen Produkte i. Vak. in der Kühlfalle (-196°C) aus. Das Substanzgemisch **4a–d** wird mittels fraktionierender Kondensation von **3** und **4a** befreit (Falle 1, -130°C , **4b–d**; Falle 2, -196°C , **4a** und **3**). Die Isolierung der Substanzen **4a–d** erfolgt durch präparative Gaschromatographie. Die physikalischen Daten, die auf diese Weise vorteilhaft zugänglichen Verbindungen **4a**^[19], **4b**^[20] und **4d**^[2] entsprechen der Literatur.

2-Methyltrisilan (4c): Ausb. 30%. – IR (KBr, Gas): $\tilde{\nu} = 2972$ cm^{-1} (w), 2919 (w), 2151 (vs), 2120 (vs), 935 (s), 874 (vs), 796 (vs), 790 (vs), 706 (vs), 668 (m). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.1$ [d, $^3J(\text{H,H}) = 4.39$ Hz, 3H, CH_3], 3.29 [d, $^3J(\text{H,H}) = 3.17$ Hz, 6H, SiH_3], 3.60 (m, 1H, SiH). – ^{29}Si -NMR (17.75 MHz, C_6D_6): $\delta = -80.84$ [$\text{SiH}(\text{SiH}_3)_2$], -94.76 [SiH_3 , $^1J(\text{Si,H}) = 193.4$ Hz]. – MS (70 eV), *m/z*: 108–96 [CSi_3H_x] $^+$, 91–84 [Si_3H_x] $^+$, 77–69 [CSi_2H_x] $^+$, 60–56 [Si_2H_x] $^+$, 45–43 [CSiH_x] $^+$, 32–28 [SiH_x] $^+$.

Kaliumsilylgermanide $\text{KGeH}_{3-n}(\text{SiH}_3)_n$ ($n = 1-3$) (6a–c): 15 g (0.38 mol) Kalium und 500 ml sorgfältig getrocknetes Diglyme werden unter Stickstoffgegenstrom in den Reaktor gefüllt. Die Erzeugung der Metalldispersion ist beschrieben^[6,7], und die quantitative Umsetzung zu den Silylgermaniden **6a–c** erfolgt analog der Vorschrift für $\text{NaGeH}_{3-n}(\text{SiH}_3)_n$ ($n = 1-3$)^[4]. – IR (KBr, Diglyme, **6a–c**): $\tilde{\nu} = 2056$ cm^{-1} (SiH_3), 1740–1755 (GeH). – ^{29}Si -NMR (17.75 MHz, Diglyme, DEPT): $\delta = -79.1$ [$\text{KGe}(\text{SiH}_3)_3$], -87.9 [$\text{KGeH}(\text{SiH}_3)_2$], -96.6 [$\text{KGeH}_2(\text{SiH}_3)$]. Die Derivatisierungsreaktionen A, B und C verlaufen analog den Umsetzungen mit **5a–c**^[4].

Kaliumsilylphosphide $\text{KPH}_{2-n}(\text{SiH}_3)_n$ ($n = 1-2$) (7a, b): In einer Reaktionsapparatur, bestehend aus zwei Kühlfallen (-196°C) und einem dazwischengeschalteten 250-ml-Zweihalskolben mit Gasleitungsrohr und Magnetührer werden 40 ml (19.2 mmol) **2**, **2a–c** in Diglyme vorgelegt. In die Kühlfalle 1, die mit dem Gasleitungsrohr des Reaktionskolbens verbunden ist, kondensiert man i. Vak. 0.85 g (25 mmol) PH_3 . Die nachgeschaltete leere Sicherheitskühlfalle 2 wird auf -196°C gekühlt. Die gesamte Apparatur wird nun mit Stickstoff auf Atmosphärendruck gebracht. Anschließend erhitzt man die Lösung von **2**, **2a–c** auf 80°C und entfernt nach Erreichen der Reaktionstemp. die Kühlung der Falle 1. PH_3 strömt nun ohne zusätzlichen Stickstoffstrom in die Lösung von **2**, **2a–c** ein. Die gelbliche Farbe der Lösung vertieft sich etwas, während eine deutliche Gasentwicklung zu beobachten ist. Die Apparatur wird nach erfolgter Umsetzung mit Stickstoff gespült. In

der nachgeschalteten Kühlfalle kann als einziges flüchtiges Reaktionsprodukt nur Monosilan nachgewiesen werden. Die Ausb. ist quantitativ bezogen auf eingesetztes PH_3 . – ^{31}P -NMR (Diglyme) $\delta = -342.4$ [dq, $^1J(\text{P,H}) = 136.7$, $^2J(\text{P,H}) = 17.05$ Hz, $\text{KPH}(\text{SiH}_3)_3$], -422.68 [sept, $^2J(\text{P,H}) = 17.05$ Hz, $\text{KP}(\text{SiH}_3)_2$].

Natriumsilylstannide $\text{NaSnH}_{3-n}(\text{SiH}_3)_n$ ($n = 0-3$) (**8**, **8a-c**): Die Umsetzung von SnH_4 mit den Silaniden **1**, **1a-c** erfolgt in der für die Darstellung von **7a, b** beschriebenen Reaktionsapparatur. 60 ml (36 mmol) einer Lösung der Silanide **1**, **1a-c** werden im 250-ml-Kolben auf -40°C gekühlt. Im Vak. werden 5.0 g (40 mmol) SnH_4 in die Kühlfalle 1 kondensiert. Die gesamte Apparatur wird anschließend auf Atmosphärendruck gebracht und die Kühlung der Falle 1 entfernt. SnH_4 strömt nun über das Gaseinleitungsrohr in den Kolben und reagiert unter Gasentwicklung sowie einer Farbvertiefung der Lösung von Gelb nach Orange. In der nachgeschalteten Kühlfalle 2 kann neben Monosilan auch eine geringe Menge SnH_4 nachgewiesen werden. – IR (KBr, Diglyme, **8**, **8a-c**): $\tilde{\nu} = 2057$ cm^{-1} (SiH_3), 1560–1577 (SnH). – ^{29}Si -NMR (17.75 MHz, Diglyme): $\delta = -99.4$ [$\text{NaSn}(\text{SiH}_3)_3$], -105.6 [$\text{NaSnH}(\text{SiH}_3)_2$], -112.9 [$\text{NaSnH}_2(\text{SiH}_3)$]. – ^{119}Sn -NMR (Diglyme, C_6D_6): $\delta = -1138.1$ [$\text{NaSnH}_2(\text{SiH}_3)$], -1165.9 [$\text{NaSnH}(\text{SiH}_3)_2$], -1185.6 [$\text{NaSn}(\text{SiH}_3)_3$].

Elektronenbeugungsuntersuchungen an 3d: Die Streuintensitäten wurden mit einem Gasdiffraktographen KD-G2^[21] bei zwei Kamerabständen (25 und 50 cm) und mit einer Beschleunigungsspannung von ca. 60 kV aufgenommen. Die Wellenlänge der Elektronen wurde aus ZnO-Pulveraufnahmen bestimmt. Die Temperatur des Probengefäßes betrug 7°C , die der Einlaßvorrichtung und der Düse ca. 20°C . Der Druck in der Beugungskammer stieg während des Experiments nicht über 10^{-6} mbar. Die Beugungsaufnahmen wurden nach den üblichen Verfahren ausgewertet^[22]. Gemittelte molekulare Intensitäten für die Streuwinkelbereiche $s = 20-180$ und $80-350$ nm^{-1} sind in Schrittweiten von $\Delta s = 2$ nm^{-1} in Abb. 3 angegeben.

^[1] F. Fehér, M. Krancher, M. Fehér, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 606, 7–16.

- ^[2] T. Lobreyer, J. Oeler, W. Sundermeyer, H. Oberhammer, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 665–668.
- ^[3] H. Pritzkow, T. Lobreyer, W. Sundermeyer, N. J. R. van Eikema Hommes, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 221–222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 216–217.
- ^[4] T. Lobreyer, W. Sundermeyer, H. Oberhammer, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 587–588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 586–587; T. Lobreyer, W. Sundermeyer, H. Oberhammer, *Abstract of Lectures and Oral & Poster Contributions, Xth International Symposium on Organosilicon Chemistry, Poznan, Polen, 1993*, Abstract O-56.
- ^[5] T. Lobreyer, W. Sundermeyer, DOS P 4306106.0, **1993**.
- ^[6] T. Lobreyer, J. Oeler, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2405–2410.
- ^[7] T. Lobreyer, J. Oeler, W. Sundermeyer, DOS 4139113.6, **1991**.
- ^[8] J. Haase, *Z. Naturforsch., Teil A*, **1970**, 25, 936–945.
- ^[9] P. v. R. Schleyer, M. Kaupp, F. Hampel, M. Bremer, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6791–6797.
- ^[10] B. Beagly, A. R. Conrad, J. M. Freeman, J. J. Monaghan, B. G. Norton, G. C. Holywell, *J. Mol. Struct.* **1970**, 11, 371–380.
- ^[11] K. Kuchitsu, M. Nakata, S. Yamamoto, *Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction*, Part A (Eds.: I. Hargittai, M. Hargittai), VCH, Weinheim, **1988**, S. 227–263.
- ^[12] Z. Smith, H. M. Seip, E. Hengge, G. Bauer, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **1976**, 30, 697–702.
- ^[13] Z. Smith, A. Almennigen, E. Hengge, D. Kovar, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4362–4366.
- ^[14] N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon, K. Peters, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 100–101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 79–80.
- ^[15] A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 311–312; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 302–303.
- ^[16] R. Hager, O. Steigelmann, G. Müller, H. Schmidbaur, H. E. Robertson, D. W. H. Rankin, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 204–206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 201.
- ^[17] G. Fritz, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 80; G. Fritz, *Comm. Inorg. Chem.* **1982**, 1, 329.
- ^[18] S. P. Foster, K. F. Leung, K. M. Mackay, R. A. Thomson, *Aust. J. Chem.* **1986**, 39, 1089–1099.
- ^[19] E. Amberger, E. Mühlhofer, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, 55.
- ^[20] J. Zech, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 2087–2091.
- ^[21] H. Oberhammer, *Molecular Structures by Diffraction Methods*, The Chemical Society, London, **1976**, Bd. 4, S. 24–44.
- ^[22] H. Oberhammer, W. Gombler, H. Willner, *J. Mol. Struct.* **1981**, 70, 273–286.

[185/94]