

## Aryltrisilane $\text{Si}_3\text{Ar}_n\text{H}_{8-n}$ (Ar = Ph, p-Tol; $n = 2-7$ )

Karl Hassler<sup>\*</sup>, Wolfgang Köll

Institut für Anorganische Chemie der T.U., Stremayrgasse 16, A-8010 Graz, Austria

Eingegangen 2 Oktober 1996

### Abstract

Aryltrisilanes with the general formula  $\text{Ar}_n\text{Si}_3\text{H}_{8-n}$  (Ar = phenyl and/or p-tolyl,  $n = 2,3,4,5,6,7$ ) have been prepared from corresponding arylfluoro-, arylchloro- or arylbromotrisilanes and  $\text{LiAlH}_4$ . The infrared spectra as well as  $^{29}\text{Si}$  NMR spectra are reported and the properties of the aryltrisilanes are described. © 1997 Elsevier Science S.A.

**Keywords:** Silicon; Silanes; Aryltrisilanes;  $^{29}\text{Si}$  NMR

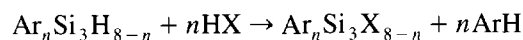
### 1. Einleitung

Die Synthese halogenierter Trisilane  $\text{X}_n\text{Si}_3\text{H}_{8-n}$  stellt aus mehreren Gründen ein schwieriges präparatives Problem dar. Im Gegensatz zu den analogen Alkanen  $\text{X}_n\text{C}_3\text{H}_{8-n}$  sind Halogensilane schwierig zu handhaben, da sie sich teilweise spontan an der Luft entzünden, zu inter- und intramolekularem H/X-Austausch sowie zu Äquilibrierungs- und Disproportionsreaktionen neigen und mit zunehmender Si-Kettenlänge sowie schwerer werdendem Halogenatom X thermisch immer instabiler werden. Die Summe dieser Eigenschaften bedingt, daß klassische Trenn- und Reinigungsverfahren wie die Destillation, so sie überhaupt mit Erfolg anwendbar sind, immer mit großen Substanzverlusten verbunden sind. Unter den chromatographischen Trennverfahren ist bisher wegen der außerordentlichen Empfindlichkeit der Silane lediglich die Gaschromatographie in einigen Fällen mit Erfolg angewandt worden, allerdings nur in analytischem Maßstab. Die Synthese im g-Maßstab ist damit nur schwer möglich.

Frühere Arbeiten zielten meist auf die direkte Halogenierung von Trisilan  $\text{Si}_3\text{H}_8$  ab, das durch saure Hydrolyse von Calciumsilicid in größeren Mengen zugänglich ist. Stock und Stiebeler [1] setzten Trisilan mit Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff um und erhielten Gemische von Chlortrisilanen, die sich nicht auffrennen ließen. Reaktionsprodukte von Umsetzungen

mit  $\text{SnCl}_4$  waren 1-Chlor-, 2-Chlor- und 1,3-Dichlortrisilan [2] sowie geringe Mengen an 1,2-Dichlortrisilan [3]. Halogenierungen mit  $\text{BX}_3$  (X = Cl, Br) wurden von Drake et al. [4] beschrieben, und Fehér et al. [5,6] und Geisler et al. [7] untersuchten die Halogenierung mit  $\text{X}_2$  (X = Cl, Br und I). Allen diesen Reaktionen ist ihre Gefährlichkeit gemeinsam, zudem führen sie fast immer zu Substanzgemischen die nur unter großem Aufwand (wenn überhaupt) aufgetrennt werden können.

Neben einigen wenigen in speziellen Fällen anwendbaren Synthesestrategien wie der Umsetzung von Methoxyverbindungen mit  $\text{BX}_3$  oder dem aminkatalysierten Abbau von  $(\text{Cl}_3\text{Si})_3\text{SiCl}$ , die zu  $\text{Cl}_3\text{SiSiH}_2\text{SiCl}_3$  [8] und  $\text{Cl}_3\text{SiSiClHSiCl}_3$  [9] führen, ist die elektrophile Spaltung von Si-Arylbindingen (Aryl = Phenyl, p-Tolyl, Mesityl oder  $\alpha$ -Naphthyl) die z.Z. vorteilhafteste Methode zur Synthese dieser Verbindungsklasse. Wenn es gelingt, ein Aryltrisilan  $\text{Ar}_n\text{Si}_3\text{H}_{8-n}$  vorgegebener Struktur darzustellen, dann kann dieses nach



auch in das entsprechende Halogentrisilan mit X = Cl, Br oder I umgewandelt werden. Es treten dabei kaum Nebenprodukte auf, und bei geeigneter Reaktionsführung kann auf weitere Reinigungsschritte verzichtet werden. Wir haben in jüngster Zeit eine Reihe von halogenierten Disilanen und auch Trisilanen auf diesem Wege dargestellt und auch eindeutig charakterisiert [10–12] und die universelle Anwendbarkeit dieser Methode demonstriert.

<sup>\*</sup> Corresponding author.

Tabelle 1

Derzeit bekannte Aryltrisilane  $Ar_nSi_3H_{8-n}$ <sup>a</sup> ( $n = 1$  bis  $7$ ,  $Ar = Ph, p-Tol$ ) und ihre Vorstufen

$Ar_nSi_3H_{8-n}, n$	Struktur	Formel	Lit. <sup>a</sup>	Edukt	Lit.
1		$ArH_2SiSiH_2SiH_3$	unbek.		
1		$SiH_3SiHArSiH_3$	unbek.		
2		$Ar_2HSiSiH_2SiH_3$	unbek.		
2		$PhH_2SiSiHPhSiH_3$		FHPhSiSiHPhSiH <sub>3</sub>	[16]
2		$PhH_2SiSiH_2SiH_2Ph$	[18]	$PhCl_2SiSiCl_2SiCl_2Ph$	[18]
2		$H_3SiSiPh_2SiH_3$		$H_3SiSiPh_2SiFH_2$	[16]
3		$Ph_3SiSiH_3SiH_2$		$Ph_3SiSiCl_2SiCl_3$	[17]
3		$Ph_2HSiSiHPhSiH_3$	[16]	$Ph_2FSiSiFPhSiH_3$	[16]
3		$Ph_2HSiSiH_2SiH_2Ph$	[18]	$Ph_2ClSiSiCl_2SiCl_2Ph$	[18]
3		$p-TolH_2SiSiPh_2SiH_3$		$p-TolH_2SiSiPh_2SiH_2F$	[16]
3		$PhH_2SiSiHPhSiH_2Ph$	[18]	$PhCl_2SiSiClPhSiCl_2Ph$	[18]
4		$Ar_3SiSiArHSiH_3$	unbek.		
4		$Ar_3SiSiH_2SiH_2Ar$	unbek.		
4		$Ph_2HSiSiPh_2SiH_3$	[16]	$Ph_2FSiSiPh_2SiH_2F$	[16]
4		$Ph_2HSiSiHPhSiPhH_2$		$Ph_2ClSiSiClPhSiCl_2Ph$	[17]
4		$Ph_2HSiSiH_2SiHPh_2$	[18]	$Ph_2TfSiSiH_2SiTfPh_2$	[18]
4		$PhH_2SiSiPh_2SiH_2Ph$	[15]	$PhBr_2SiSiPh_2SiBr_2Ph$	[15]
		$p-TolH_2SiSiPh_2SiH_2p-Tol$	[16]	$p-TolF_2SiSiPh_2SiF_2p-Tol$	[16]
5		$Ph_3SiSiPh_2SiH_3$	[16]	$Ph_3SiSiPh_2SiH_2F$	[16]
5		$Ph_3SiSiPhHSiH_2Ph$		$Ph_3SiSiClPhSiCl_2Ph$	[17]
5		$Ph_3SiSiH_2SiHPh_2$		$Ph_2FSiSiClHSiPh_3$	[16]
5		$Ph_2HSiSiPh_2SiH_2Ph$		$Ph_2FSiSiPh_2SiF_2PH$	[16]

Tabelle 1 (Fortsetzung)

$Ar_nSi_3H_{8-n}$ , $n$	Struktur	Formel	Lit. <sup>a</sup>	Edukt	Lit.
5		$Ph_2HSiSiHp-TolSiHPh_2$		$Ph_2FSiSiFp-TolSiFPh_2$	[16]
6		$Ph_3SiSiPh_2SiH_2p-Tol$	[16]	$Ph_3SiSiPh_2SiF_2p-Tol$	[16]
6		$Ph_3SiSiPh_2SiH_2Ph$		$Ph_3SiSiPh_2SiCl_2Ph$	[17]
6		$Ph_3SiSiHPhSiHPh_2$		$Ph_3SiSiClPhSiFPh_2$	[16]
6		$Ph_3SiSiH_2SiPh_3$	[18]	$Ph_3SiSiClPhSiFPh_2$	[18]
6		$Ph_2HSiSiPh_2SiHPh_2$	[18]	$Ph_2ClSiSiPh_2SiClPh_2$	[18]
6		$p-Tol_2HSiSiPh_2SiHp-Tol_2$	[16]	$p-Tol_2FSiSiPh_2SiFp-Tol_2$	[16]
7		$Ph_3SiSiPh_2SiHPh_2$	[19]	$Ph_3SiSiPh_2SiClPh_2$	[19]
7		$Ph_3SiSiPh_2SiHp-Tol_2$	[16]	$Ph_3SiSiPh_2SiFp-Tol_2$	[16]
20		$Ph_3SiSiHPhSiPh_3$	[20]	$Ph_3SiK + Cl_2SiHPh$	[20]

<sup>a</sup> Nicht mit Literaturangaben versehene Trisilane sind in dieser Arbeit beschrieben.

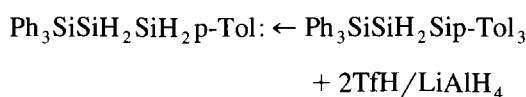
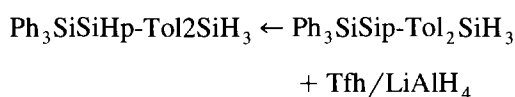
Zur Darstellung von Aryltrisilanen  $Ar_nSi_3H_{8-n}$  mit vorgegebenem Substitutionsmuster (wir haben bereits in mehreren Arbeiten darüber berichtet [13–15]) läßt sich mit großem Erfolg die 'Triflatmethode' einsetzen, die den selektiven Ersatz einer oder mehrerer Arylgruppen durch den  $CF_3SO_3$ -Rest (= Tf) erlaubt. Dieser kann in einem weiteren Schritt entweder durch Halogen- oder durch Wasserstoffatome ersetzt werden. Die so erhaltenen Arylhalogensilane lassen sich nach Standardmethoden zu den gewünschten Aryltrisilanen reduzieren.

## 2. Synthesen

In Tabelle 1 sind die Strukturen und Substitutionsmuster sämtlicher von uns bisher dargestellter Aryltrisilane  $Ar_nSi_3H_{8-n}$  mit  $n = 1$  bis 7 zusammengefaßt, die dafür verwendeten Vorstufen (Phenyltrisilane, p-Tolyltrisilane oder Phenylp-tolyltrisilane) sind in vorausgegangenen Arbeiten bereits beschrieben worden [16,17]. Die p-Tolylgruppe wurde von uns deshalb eingeführt, weil sie mit Trifluormethansulfonsäure wesentlich schneller reagiert als die Phenylgruppe. Es ist deshalb möglich, einzelne Si-Atome mittels des p-Tolylsubstituenten zu aktivieren. Bei der Synthese der Halogentrisilane stört die p-Tolylgruppe nicht, da sie ähnlich schnell und glatt mit Halogenwasserstoffen reagiert.

Insgesamt sind 28 strukturell unterschiedliche Verbindungen mit  $n = 1$  bis 7 möglich, von denen wir 23 auch hergestellt haben. Für die restlichen fünf Strukturen sind folgende Synthesewege denkbar und nach

unseren Erfahrungen mit hoher Wahrscheinlichkeit erfolgreich



Bei der Hydrierung von Arylhalogentrisilanen ist es oft günstig, in einem Gemisch aus Diethylether/Toluol zu arbeiten. Es lassen sich dadurch höhere Reaktions Temperaturen erreichen und die zur vollständigen Reduktion erforderlichen Zeiten deutlich vermindern. Eine allgemeine Arbeitsvorschrift ist im experimentellen Teil angegeben.

## 3. <sup>29</sup>Si-Kernresonanzspektren

In Tabelle 2 sind die <sup>29</sup>Si-Verschiebungen und SiH-Kopplungskonstanten aller derzeit bekannten Aryltrisilane (Aryl = Phenyl, p-Tolyl) angegeben. Wegen der Wechselwirkung des Si-Kerns mit den Phenylprotonen in  $\beta$  Stellung ( $^3J(SiCCH) \approx 3-5$  Hz) war es nicht immer möglich, SiSiH Kopplungen über zwei Bindungen zweifelsfrei zuzuordnen. Die NMR Parameter weisen die für die Substanzklasse üblichen Abhängigkeiten vom

Tabelle 2

<sup>29</sup>Si-NMR Daten aller bekannten Aryltrisilane Si<sub>3</sub>H<sub>n</sub>Ar<sub>8-n</sub> (n = 0–8; Ar = Ph, p-Tol; δ in ppm, J in Hz)

Si <sub>3</sub> H <sub>n</sub> Ar <sub>8-n</sub>	Struktur	Lit.	δ(Si)	δ(Si <sup>*</sup> )	δ(Si <sup>**</sup> )	<sup>1</sup> J <sub>SiH</sub>	<sup>1</sup> J <sub>Si<sup>*</sup>H</sub>	<sup>1</sup> J <sub>Si<sup>**</sup>H</sub>	<sup>2</sup> J <sub>SiSiH</sub>
Si <sub>3</sub> Ar <sub>8</sub>	Ph <sub>3</sub> Si-Si <sup>*</sup> Ph <sub>2</sub> -SiPh <sub>3</sub>	eigene Messung	-18,5	-41,4					
	Ph <sub>3</sub> Si-Si <sup>*</sup> Tol <sub>2</sub> -SiPh <sub>3</sub>	[13]	-19,0	-42,7					
	Tol <sub>3</sub> Si-Si <sup>*</sup> Ph <sub>2</sub> -Si <sup>*</sup> Ph <sub>3</sub>	[15]	-19,3	-42,2	-18,5				
	Tol <sub>3</sub> Si-Si <sup>*</sup> Ph <sub>2</sub> -SiTol <sub>3</sub>	[16]	-19,1	-42,5					
Si <sub>3</sub> HAr <sub>7</sub>	TolPh <sub>2</sub> Si-Si <sup>*</sup> Ph <sub>2</sub> -Si <sup>*</sup> Ph <sub>3</sub>	[15]	-19,0	-42,2	-18,7				
	Ph <sub>2</sub> HSi-Si <sup>*</sup> Ph <sub>2</sub> -Si <sup>*</sup> Ph <sub>3</sub>		-30,2	-42,2	-19,2	192,7			
	Tol <sub>2</sub> HSi-Si <sup>*</sup> Ph <sub>2</sub> -Si <sup>*</sup> Ph <sub>3</sub>		-30,2	-41,4	-18,4	188,0			
	Ph <sub>3</sub> Si-Si <sup>*</sup> HPh-SiPh <sub>3</sub>	[13]	-17,2	-64,2			170,6		
Si <sub>3</sub> H <sub>2</sub> Ar <sub>6</sub>	PhH <sub>2</sub> Si-Si <sup>*</sup> Ph <sub>2</sub> -Si <sup>*</sup> Ph <sub>3</sub>		-56,5	-42,3	-19,7	190,4			
	TolH <sub>2</sub> Si-Si <sup>*</sup> Ph <sub>2</sub> -Si <sup>*</sup> Ph <sub>3</sub>		-57,0	-42,3	-19,6	186,3			
	Ph <sub>3</sub> Si-Si <sup>*</sup> H <sub>2</sub> -SiPh <sub>3</sub>	[13]	-15,3	-105,3			173,7		
	Ph <sub>2</sub> HSi-Si <sup>*</sup> Ph <sub>2</sub> -SiHPh <sub>2</sub>	[15]	-31,9	-42,4		188,9			
	Tol <sub>2</sub> HSi-Si <sup>*</sup> Ph <sub>2</sub> -SiHTol <sub>2</sub>		-32,5	-42,6		193,9			
	Ph <sub>2</sub> HSi-Si <sup>*</sup> HPh-Si <sup>*</sup> Ph <sub>3</sub>		-30,5	-65,1	-17,9	190,4	174,1		<sup>2</sup> J <sub>Si<sup>*</sup>H</sub> = 9,1
Si <sub>3</sub> H <sub>3</sub> Ar <sub>5</sub>	H <sub>3</sub> Si-Si <sup>*</sup> Ph <sub>2</sub> -Si <sup>*</sup> Ph <sub>3</sub>		-94,0	-41,4	-19,2	191,7			
	PhH <sub>2</sub> Si-Si <sup>*</sup> HPh-Si <sup>*</sup> Ph <sub>3</sub>		-57,6	-66,4	-18,2	193,8	178,6		
	PhH <sub>2</sub> Si-Si <sup>*</sup> Ph <sub>2</sub> -Si <sup>*</sup> HPh <sub>2</sub>		-58,1	-42,3	-32,3	190,7		189,2	
	Ph <sub>2</sub> HSi-Si <sup>*</sup> H <sub>2</sub> -Si <sup>*</sup> Ph <sub>3</sub>		-30,8	-106,7	-16,0	193,7	177,6		<sup>2</sup> J <sub>Si<sup>*</sup>H</sub> = 10,7
	Ph <sub>2</sub> HSi-Si <sup>*</sup> HTol-SiHPh <sub>2</sub>		-31,1	-67,5		191,9	177,4		
	PhH <sub>2</sub> Si-Si <sup>*</sup> Ph <sub>2</sub> -SiH <sub>2</sub> Ph	[15]	-58,2	-41,7		191,0			
Si <sub>3</sub> H <sub>4</sub> Ar <sub>4</sub>	TolH <sub>2</sub> Si-Si <sup>*</sup> Ph <sub>2</sub> -SiH <sub>2</sub> Tol		-58,6	-41,9		190,0			<sup>2</sup> J <sub>Si<sup>*</sup>H</sub> = 6,0
	Ph <sub>2</sub> HSi-Si <sup>*</sup> H <sub>2</sub> -SiHPh <sub>2</sub>		-31,3	-108,3		194,4	181,3		<sup>2</sup> J <sub>SiH</sub> = 9,8
	H <sub>3</sub> Si-Si <sup>*</sup> Ph <sub>2</sub> -Si <sup>*</sup> HPh <sub>2</sub>		-96,4	-42,0	-32,1	192,7		190,1	
	PhH <sub>2</sub> Si-Si <sup>*</sup> HPh-Si <sup>*</sup> HPh <sub>2</sub>		-58,7	-67,7	-31,5	193,2	182,3		190,7
	PhH <sub>2</sub> Si-Si <sup>*</sup> HPh-SiH <sub>2</sub> Ph	[15]	-58,7	-68,1		193,3	185,5		
	PhH <sub>2</sub> Si-Si <sup>*</sup> H <sub>2</sub> -Si <sup>*</sup> HPh <sub>2</sub>		-60,2	-109,3	-31,3	195,1	184,4		195,8
	H <sub>3</sub> Si-Si <sup>*</sup> HPh-Si <sup>*</sup> HPh <sub>2</sub>		-97,8	-69,4	-31,1	195,2	185,0		190,9
	H <sub>3</sub> Si-Si <sup>*</sup> Ph <sub>2</sub> -Si <sup>*</sup> H <sub>2</sub> Tol		-95,6	-41,0	-56,9	192,9		191,0	
Si <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Ar <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> Si-Si <sup>*</sup> H <sub>2</sub> -Si <sup>*</sup> Ph <sub>3</sub>		-100,2	-111,2	-16,3	197,4	184,6		<sup>2</sup> J <sub>Si<sup>*</sup>H</sub> = 4,4
	H <sub>3</sub> Si-Si <sup>*</sup> Ph <sub>2</sub> -SiH <sub>3</sub>		-95,5	-42,1		194,1			
	H <sub>3</sub> Si-Si <sup>*</sup> HPh-Si <sup>*</sup> H <sub>2</sub> Ph		-98,3	-70,1	-57,8	195,2	188,5		195,5
	PhH <sub>2</sub> Si-Si <sup>*</sup> H <sub>2</sub> -SiH <sub>2</sub> Ph	[15]	-60,1	-110,6		196,9	188,0		<sup>2</sup> J <sub>Si<sup>*</sup>H</sub> = 7,3
Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	H <sub>3</sub> Si-Si <sup>*</sup> H <sub>2</sub> -SiH <sub>3</sub>	[21]	-98,0	-115,7		198,6	193,0		<sup>2</sup> J <sub>SiH</sub> = 2,8
									<sup>2</sup> J <sub>Si<sup>*</sup>H</sub> = 5,2

Substitutionsmuster auf wie zunehmende Hochfeldverschiebung und gleichzeitige geringfügige Verkleinerung der SiH Kopplungskonstante bei Ersatz einer Phenylgruppe durch ein Wasserstoffatom. Die Verschiebungsbereiche für Ph<sub>3</sub>Si-, Ph<sub>2</sub>HSi-, PhH<sub>2</sub>Si- und SiH<sub>3</sub>-Gruppen und auch für das zentrale Si-Atom (-SiPh<sub>2</sub>-, -SiHPh- sowie -SiH<sub>2</sub>-) sind wegen der Größe des Substituenteneinflusses deutlich getrennt. Ihre Kenntnis ist für die Strukturaufklärung längerer Si-Ketten oder cyclischer Verbindungen von beträchtlichem diagnostischen Wert.

#### 4. Experimenteller Teil

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Elementaranalysen, die erzielten Ausbeuten sowie die verwendeten Reinigungsmethoden für die dieser Arbeit dargestellten Aryltrisilane zusammengefaßt. Fast alle Trisilane fallen nach der Aufarbeitung (siehe weiter unten) als hochviskose Öle an, die keinerlei Neigung zur Kristallisation zeigen. Bei sorgfältiger Durchführung der Hydrierungen sind die erhaltenen Trisilane aber analysenrein, sodaß auf weitere Reinigungsschritte verzichtet

werden kann. Eine Fraktionierung im Hochvakuum ist immer mit beträchtlichen Substanzverlusten verbunden, selbst dann, wenn nur mäßige Temperaturen dafür erforderlich sind. Bereits PhH<sub>2</sub>SiSiH<sub>2</sub>Ph kann nicht unter vollständiger Vermeidung von Zersetzung i.V. destilliert werden.

Alle Trisilane wurden auch IR-spektroskopisch charakterisiert, ihre Spektren sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Während die SiH-Valenzschwingungen im Allgemeinen keine sichere Identifizierung der Trisilane ermöglichen, ist dies für den Bereich der SiSi-Valenzschwingungen (300–550 cm<sup>-1</sup>) durchaus der Fall. In diesen Bereich fallen auch die γ-Schwingungen der Phenylgruppen (450–520 cm<sup>-1</sup>), deren Lage ebenfalls vom Substitutionsmuster des betreffenden Trisilans abhängt. Es ist deshalb möglich, bei gegebenem Vergleichsspektrum die Verbindungen über ihre IR Spektren zweifelsfrei zu identifizieren. Auf eine detaillierte Zuordnung wird im Rahmen dieser Arbeit jedoch verzichtet. Im Folgenden sei eine allgemeine Arbeitsvorschrift für die Hydrierung halogener Aryltrisilane mit LiAlH<sub>4</sub> angegeben.

Tabelle 3  
Elementaranalysen und Eigenschaften der in dieser Arbeit erstmals beschriebenen Aryltrisilane

Verbindung	C	H	Reinigung	Ausb. (%)
H <sub>3</sub> Si–SiHPh–SiH <sub>2</sub> Ph Si <sub>3</sub> C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	58,91(58,94)	6,48(6,59)	klares Öl	74
H <sub>3</sub> Si–SiPh <sub>2</sub> –SiH <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	58,79(58,94)	6,53(6,59)	klares Öl	80
H <sub>3</sub> Si–SiH <sub>2</sub> –SiPh <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> C <sub>18</sub> H <sub>20</sub>	67,34(67,43)	6,38(6,29)	Umkrist. aus Petrolether mp. 49–50°C	66
H <sub>3</sub> Si–SiPh <sub>2</sub> –SiH <sub>2</sub> p-Tol Si <sub>3</sub> C <sub>19</sub> H <sub>22</sub>	68,10(68,19)	6,60(6,63)	klares Öl	97
PhH <sub>2</sub> Si–SiHPh–SiHPh <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> C <sub>24</sub> H <sub>24</sub>	72,72(72,66)	5,93(6,10)	klares Öl	97
Ph <sub>2</sub> HSi–SiHPh–SiPh <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> C <sub>36</sub> H <sub>32</sub>	78,72(78,77)	5,86(5,88)	zähfl. Öl	86
Ph <sub>2</sub> HSi–SiH <sub>2</sub> –SiPh <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> C <sub>30</sub> H <sub>28</sub>	76,12(76,21)	5,90(5,97)	klares Öl	90
PhH <sub>2</sub> Si–SiPh <sub>2</sub> –SiHPh <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> C <sub>30</sub> H <sub>28</sub>	75,97(76,21)	6,12(5,97)	farbl. Öl	85
Ph <sub>2</sub> HSi–SiHp-Tol–SiHPh <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> C <sub>31</sub> H <sub>30</sub>	76,62(76,48)	6,36(6,21)	klares Öl	90
PhH <sub>2</sub> Si–SiPh <sub>2</sub> –SiPh <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> C <sub>36</sub> H <sub>32</sub>	78,58(78,77)	5,86(5,88)	Umkrist. aus Toluol mp. 112°C	83
PhH <sub>2</sub> Si–SiHPh–SiPh <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> C <sub>30</sub> H <sub>28</sub>	76,18(76,21)	5,86(5,97)	klares Öl	95

#### 4.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrierung der trisilane

Das betreffende halogenierte Aryltrisilan wird in Diethylether oder (bei mehrfach arylierten Verbindungen) in einem Gemisch aus Diethylether/Toluol (etwa 2:1)

gelöst und langsam unter Eiskühlung mit der erforderlichen Menge an LiAlH<sub>4</sub>, gelöst in Diethylether, versetzt. Typische Lösungsmittelmengen waren 100 mL Ether für 5–10 g Substanz. Für zwei zu reduzierende Si-Halogenbindungen wurde ein Molekül LiAlH<sub>4</sub> eingesetzt. Nach beendetem Zutropfen wird noch

Tabelle 4  
Infrarotspektren (< 1000 cm<sup>-1</sup>) der in dieser Arbeit synthetisierten Aryltdsilane

H <sub>3</sub> Si–SiHPh–SiH <sub>2</sub> Ph	2136vs, 997vw, 923s(b), 869vs, 848sh, 805mw, 784m, 767s, 752mw, 723s, 711m, 696vs, 664mw, 615vw, 589vw, 525w, 490mw, 447w, 380w
H <sub>3</sub> Si–SiH <sub>2</sub> –SiPh <sub>3</sub>	2147vs(b), 2122vs, 2114vs, 997m, 983vw, 971vw, 950sh, 928s, 909s, 868vs, 855s, 808vw, 802w, 739vs, 710vs, 697vs, 676s, 619w, 527vs(b), 515sh, 482s, 475s, 453w, 535mw, 429m, 415sh, 390vw, 355sh, 348m, 270mw, 265w
H <sub>3</sub> Si–SiPh <sub>2</sub> –SiH <sub>3</sub>	2145sh, 2138vs, 997w, 923s(b), 876vs, 855sh, 865vs, 789w, 752w, 735m, 723mw, 695s, 687sh, 619vw, 590vw, 546m, 485m, 445mw, 403m, 340vw, 325vw, 280w
H <sub>3</sub> Si–SiPh <sub>2</sub> –SiH <sub>2</sub> p-Tol	2133vs(b), 997w, 918s(b), 875sh, 866vs, 849m, 809m, 785sh, 774vs, 735s, 723m, 696s, 680sh, 618w, 590vw, 548mw, 527w, 503sh, 485m, 443vw, 403mw, 364w, 300vw
PhH <sub>2</sub> Si–SiHPh–SiHPh <sub>2</sub>	2119vs(b), 997w, 968vw, 918s(b), 868vw, 841m, 800sh, 790vs(b), 763s, 749s, 725vs, 710vs, 696vs, 663vw, 649m, 634m, 614w, 591w, 530w, 510mw, 490m, 473m, 460sh, 446w, 420w, 386mw, 370w
Ph <sub>2</sub> HSi–SiHPh–SiPh <sub>3</sub>	2110vs, 997m, 970vw, 917m(b), 869m, 850mw, 842mw, 795sh, 788vs, 750vs, 725vs(b), 696vs, 672s, 642s, 619vw, 591vw, 533s, 500sh, 490s(b), 469s, 445m, 427mw, 387m, 315sh, 308w
Ph <sub>2</sub> HSi–SiH <sub>2</sub> –SiPh <sub>3</sub>	2120sh, 2109vs, 997m, 975vw, 938w, 915sh, 905s, 868w, 841m, 815w, 791s, 775sh, 753w, 736vs(b), 696vs, 671s, 634m, 619vw, 591vw, 522vs, 496vs, 422w, 387w, 342m, 288m
PhH <sub>2</sub> Si–SiPh <sub>2</sub> –SiHPh <sub>2</sub>	2118vs(b), 997m, 985vw, 969w(b), 916vs(b), 865w, 850w, 792vs(b), 760vs, 755s, 733vs, 721vs, 696vs, 685sh, 635w(b), 619w, 529w(b), 505m, 489m, 474s, 458m, 453m, 445mw, 423w, 417w, 386m(b), 357vw, 321mw(b), 300vw, 287vw
Ph <sub>2</sub> HSi–SiHp-Tol–SiHPh <sub>2</sub>	2106vs(b), 997mw, 983vw, 969vw, 915m(b), 870vw, 850sh, 842w; 800vs, 790vs, 750sh, 735vs, 721vs(b), 698vs, 675sh, 669w, 660vw, 640s, 634s, 616m, 508mw, 530sh, 486vs, 468w, 458w, 450sh, 427m, 420sh, 385w, 375mw, 370m, 355w, 310w, 304w, 279w
PhH <sub>2</sub> Si–SiPh <sub>2</sub> –SiPh <sub>3</sub>	2122s(b), 997m, 971vw, 918s(b), 865vw, 853w(b), 791vs, 734vs, 697vs, 677vw, 642w(b), 619w, 556w, 533w, 512sh, 505sh, 490sh, 482s, 473m, 455sh, 425w(b), 386mw, 353m
PhH <sub>2</sub> Si–SiHPh–SiPh <sub>3</sub>	2122vs(b), 2090sh, 997w, 968vw, 917s(b), 841w, 805s, 788s, 765s, 735vs, 697vs, 677w, 655m, 619w, 536s, 493s(b), 440w, 386m, 357w

mehrere Stunden zum Rückfluß erhitzt und die Lösung anschließend unter Eiskühlung in 2 N Schwefelsäure vorsichtig eingetropfelt. Als günstig erwies es sich, vorher die Vollständigkeit der Reduktion mittels Gaschromatographie zu überprüfen. Bei mehrfach arylierten Trisilanen waren die erforderlichen Reaktionszeiten bis zum quantitativen Umsatz teilweise überraschend lang. Man trennt sodann die organische Phase im Scheidetrichter, wäscht mehrmals mit Diethylether und trocknet die vereinigten etherischen Phasen über Natriumsulfat. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel und eventuell noch vorhandene Spuren von Feuchtigkeit i. V. Die auf diese Weise erhaltenen Trisilane sind i. a. frei von Verunreinigungen und können direkt für weitere Umsetzungen, z. B. Halogenierungen, verwendet werden.

### Dank

Die Autoren danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für die Unterstützung dieser Arbeit mit Personal- und Sachmittel im Rahmen des Projektes P 9378-CHE.

### Literaturverzeichnis

- [1] A. Stock und P. Stiebeler, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 56 (1923) 1087.
- [2] J.E. Bentham, S. Craddock und E.A.V. Ebsworth, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 7 (1971) 1077.
- [3] F. Fehér und F. Ocklenburg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 515 (1984) 36.
- [4] J.E. Drake, N. Goddard und N.P.C. Westwood, *J. Chem. Soc.*, (1971) 3305.
- [5] F. Fehér, P. Plichta und R. Guillery, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 606.
- [6] F. Fehér, B. Mostert, A.G. Wronka und G. Betzen, *Monatsh. Chem.*, 103 (1972) 959.
- [7] T.C. Geisler, Ch.C. Cooper und A.D. Norman, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1710.
- [8] F. Höfler, R. Jannach und W. Raml, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 428 (1977) 75.
- [9] E. Hengge und W. Raml, *Monatsh. Chem.*, 111 (1980) 29.
- [10] K. Hassler und G. Bauer, *J. Organomet. Chem.*, 460 (1993) 149.
- [11] K. Hassler und M. Pöschl, *J. Organomet. Chem.*, 389 (1990) 225.
- [12] K. Hassler und U. Katzenbeisser, *J. Organomet. Chem.*, 480 (1994) 173.
- [13] K. Hassler, *Monatsh. Chem.*, 119 (1988) 1051.
- [14] K. Hassler und M. Pöschl, *J. Organomet. Chem.*, 385 (1990) 201.
- [15] K. Hassler und U. Katzenbeisser, *J. Organomet. Chem.*, 421 (1991) 151.
- [16] K. Hassler und W. Köll, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [17] K. Hassler und W. Köll, *J. Organomet. Chem.*, vorstehend.
- [18] K. Hassler, U. Katzenbeisser und B. Reiter, *J. Organomet. Chem.*, 479 (1994) 193.
- [19] H. Gilman und H.J. Winkler, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 254.
- [20] E. Hengge und F. Mitter, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 529 (1985) 22.
- [21] J. Hahn, *Z. Naturforsch.*, 35b (1980) 282.