

# Synthese und Eigenschaften funktioneller Polysilane: Die Tetrasilane $\text{MeSi}(\text{SiMe}_2\text{X})_3$ und Hexasilane $(\text{Me}_2\text{XSi})_2\text{MeSiSiMe}(\text{SiMe}_2\text{X})_2$ , $\text{X} = \text{Me, H, F, Cl, Br, I}$

G. Kollegger, K. Hassler \*

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

Eingegangen den 9. Mai 1994

## Abstract

Besides  $\text{MeSi}(\text{SiMe}_3)_3$ , the hexasilane  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{MeSi}]_2$  is formed in astonishingly high yields in the reaction of a mixture of  $\text{MeSiCl}_3$  and  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  with lithium. The permethylated silanes are easily functionalised with  $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{AlCl}_3$ , chlorinating all  $\text{Me}_3\text{Si}$ -groups to form  $\text{Me}_2\text{ClSi}$ . The reduction with  $\text{LiAlH}_4$  yields the  $\text{Me}_2\text{HSi}$ -compounds, which are easily brominated and iodinated with  $\text{CBr}_4$  and  $\text{HCl}_3$ . A subsequent reaction with  $\text{ZnF}_2$  gives the fluorocompounds. The  $^{29}\text{Si}$ -spectra, including  $^{29}\text{Si}^{29}\text{Si}$  coupling constants, are reported and substituent effects are discussed.

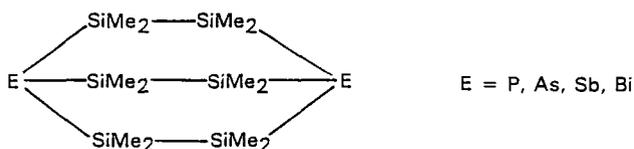
## Zusammenfassung

Bei der Reaktion eines Gemisches von  $\text{MeSiCl}_3$  und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  mit Lithium bildet sich neben  $\text{MeSi}(\text{SiMe}_3)_3$  in erstaunlich hohen Ausbeuten auch das Hexasilan  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{MeSi}]_2$ . Die permethylierten Silane lassen sich mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{AlCl}_3$  in einfacher Weise funktionalisieren, wobei alle  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen in das  $\text{Me}_2\text{ClSi}$ -Strukturelement überführt werden. Die nachfolgende Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  führt zu den  $\text{Me}_2\text{HSi}$ -Derivaten, die wiederum mit  $\text{CBr}_4$  bzw.  $\text{HCl}_3$  problemlos bromiert und iodiert werden können. Die anschließende Reaktion mit  $\text{ZnF}_2$  macht in einfacher Weise die Fluoroderivate zugänglich. Die  $^{29}\text{Si}$ -Spektren, eingeschlossen  $^{29}\text{Si}^{29}\text{Si}$ -Kopplungskonstanten werden mitgeteilt und Substituenteneffekte diskutiert.

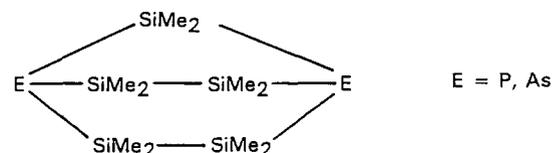
**Keywords:** Functionalised polysilanes; Synthesis; Properties

## 1. Einleitung

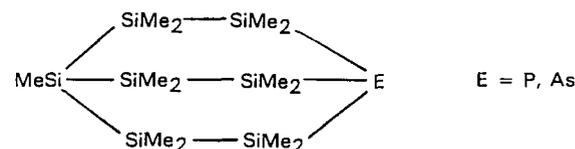
Mehrfach funktionelle Polysilane stellen wertvolle Synthesebausteine für den Aufbau polycyclischer und käfigförmiger Verbindungen dar. Unsere Arbeitsgruppe beschäftigt sich mit SiP, SiAs, SiSb und SiBi Strukturen. So führt die Umsetzung von  $\text{ClMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{Cl}$  mit den Phosphiden, Arseniden, Antimoniden und Bismuthiden  $\text{ENa}_3/\text{EK}_3$  zu den Oktaheterobicyclo[2.2.2]oktanen [1,2]



Setzt man  $\text{Na}_3\text{P}/\text{K}_3\text{P}$  bzw.  $\text{Na}_3\text{As}/\text{K}_3\text{As}$  mit  $\text{MeSi}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$  um, so bilden sich die Heptaheterobicyclo[2.2.1]heptane [3].



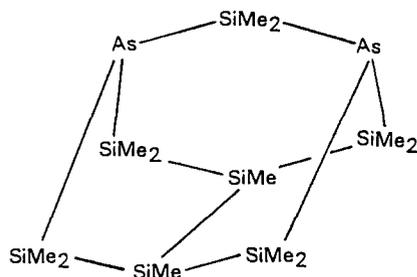
Ausgehend vom Heptasilan  $\text{MeSi}(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$  sind die Heptasilabicyclo[2.2.2]oktane [4]



zugänglich, und das Hexasilan  $(\text{Me}_2\text{ClSi})_2\text{MeSiSiMe}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$  reagiert mit  $\text{Na}_3\text{As}/\text{K}_3\text{As}$  zum Do-

\* Corresponding author.

dekamethyl-1,3-diarsa-2,4,5,6,7,8,9-heptasilatricyclo[3.2.1.1<sup>3,6</sup>]nonan [5]



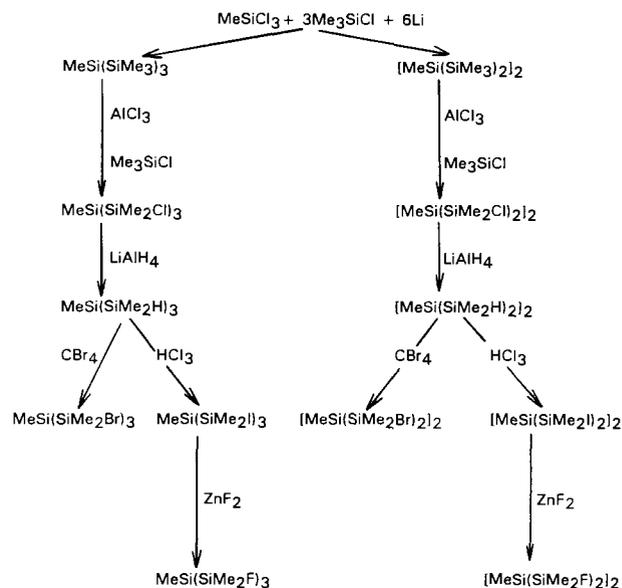
Erwähnt seien auch die von West untersuchten Reaktionen von  $\alpha,\omega$ -Dichlorpermethylpolysilanen  $\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_n\text{Cl}$  mit  $\text{LiPPh}_2$  bzw.  $(\text{LiPPh})_2$ , die zu cyclischen Produkten führen [6,7].

Die beschriebenen Reaktionen sind in empfindlicher Weise von der Art des verwendeten Lösungsmittels abhängig, wobei manchmal die Struktur des verwendeten Silans erhalten bleibt, in anderen Fällen aber Si-Si-Bindungen aufgebrochen und (möglicherweise) neu geknüpft werden. Auch die Art der funktionellen Gruppe (d.h. des verwendeten Halogenids) kann die Verteilung der Endprodukte entscheidend verändern. Wir haben aus diesem Grund eine Reihe von Derivaten der im Titel genannten Silane synthetisiert und beschreiben in dieser Arbeit die erforderlichen Reaktionsschritte und die Eigenschaften der Verbindungen.

## 2. Synthesen

Setzt man ein Gemisch von  $\text{MeSiCl}_3$  und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (Molverhältnis 1:3) in Tetrahydrofuran mit Lithium um, so erhält man nicht nur  $\text{MeSi}(\text{SiMe}_3)_3$  [8] in etwa 50%iger Ausbeute, sondern auch erhebliche Mengen des Hexasilans  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{MeSiSiMe}(\text{SiMe}_3)_2$ . Beide Silane können durch Vakuumdestillation problemlos gereinigt werden. Durch Variation des Molverhältnisses von  $\text{Me}_3\text{SiCl}:\text{MeSiCl}_3$  lassen sich die Ausbeuten an Hexasilan noch weiter verbessern.

Nach einer von Kumada [9] eingeführten Methode können  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{AlCl}_3$  unter Bildung von  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  in nahezu quantitativen Ausbeuten zu  $\text{SiMe}_2\text{Cl}$ -Gruppen chloriert werden. Für  $\text{MeSi}(\text{SiMe}_3)_3$  haben wir die Reaktion bereits beschrieben [10], sie wird in analoger Weise bei  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{MeSi}]_2$  durchgeführt. Die erhaltenen dreifach bzw. vierfach chlorierten Derivate lassen sich nach Standardverfahren mit  $\text{LiAlH}_4$  reduzieren und in nachfolgenden Schritten mit  $\text{CBr}_4$  bzw.  $\text{HCl}_3$  bromieren und iodieren. Schließlich können die Brom- und auch die Iodderivate mit  $\text{ZnF}_2$  in Hexachlorbutadien oder Diethylether zu den Fluorderivaten umgesetzt werden.



Schema 1. In dieser Arbeit beschriebene Verbindungen und ihre Synthese.

Das nachfolgende Reaktionsschema faßt die einzelnen Schritte nochmals zusammen.

## 3. Experimenteller Teil

### 3.1. Methyltris(trimethylsilyl)silan und 1,2-Dimethyltetraakis(trimethylsilyl)disilan

In einem 4 l Dreihalskolben werden 100 g Li-Pulver (14,5 mol) in ca. 1 l Tetrahydrofuran suspendiert. Anschließend wird ein Gemisch aus 783 g (7,2 mol)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  und 259 g (2,4 mol)  $\text{MeSiCl}_3$  so schnell zutropft, daß das Reaktionsgemisch ständig siedet. Man rührt noch über Nacht, filtriert vom gebildeten  $\text{LiCl}$  in der Kälte und fraktioniert i.V. Man erhält etwa 300 g  $\text{MeSi}(\text{SiMe}_3)_3$  [ $K_{P1} = 65^\circ\text{C}$ ], sowie 170 g  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{MeSiSiMe}(\text{SiMe}_3)_2$  [ $K_{P0,1} = 120^\circ\text{C}$ ]. Beide Silane erstarren in der Vorlage.

Die Synthese von  $\text{MeSi}(\text{SiMe}_3)_3$  ist in dieser Form in der Literatur bereits beschrieben [8], und auch  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{MeSi}]_2$  ist kurz erwähnt [11]. Es wurde aus  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiMeH}$  und  $(\text{tert-BuO})_2$  erhalten.

Elementaranalyse  $\text{C}_{14}\text{H}_{42}\text{Si}_6$  (379,00); ber.: C, 44,37; H, 11,17. gem.: C, 44,43; H, 11,27%.

IR(Nujolverreibung,  $< 1000\text{ cm}^{-1}$ ): 840 vs,b, 775 s,b, 737 ms, 688 ms, 663 w, 650 w, 623 s, 386 vw, 325 w.

### 3.2. Methyltri(chlordimethylsilyl)silan [10] und 1,2-Dimethyltetra(chlordimethylsilyl)disilan

Nach der in [10] angegebenen Arbeitsvorschrift werden 185 g (704,25 mmol)  $\text{MeSi}(\text{SiMe}_3)_3$  oder alternativ 200 g (527,7 mmol)  $[(\text{SiMe}_3)_2\text{MeSi}]_2$  in etwa 2,5 l

Me<sub>3</sub>SiCl gelöst, mit 2–3 g AlCl<sub>3</sub> versetzt und während 48 h auf etwa 55°C erhitzt, wobei gleichzeitig das entstehende SiMe<sub>4</sub> über eine längere Kolonne abdestilliert wird. Die Reaktion kann gaschromatographisch gut verfolgt werden. Läßt sich kein vollständiger Umsatz erreichen, wird nochmals frisches AlCl<sub>3</sub> zugegeben.

Anschließend wird der Katalysator mit etwa 20 ml sorgfältig getrocknetem Aceton zerstört. Man dekantiert vom unlöslichen AlCl<sub>3</sub>-Aceton-Komplex und fraktioniert i.V. (MeSi(SiMe<sub>2</sub>Cl)<sub>3</sub>) bzw. sublimiert ((Me<sub>2</sub>ClSi)<sub>2</sub>MeSi(SiMe<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>).

MeSi(SiMe<sub>2</sub>Cl)<sub>3</sub>: K<sub>p0,4</sub> = 105°C, erstarrt in der Vorlage. Ausbeute = 154,8 g (= 68% d.Th.).

[SiMe(SiMe<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>: Sublimation bei 0,1 mbar, 100°C. Ausbeute 130 g (= 67% d.Th.)

Elementaranalyse C<sub>10</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>4</sub>Si<sub>6</sub> (460,67), ber.: C, 26,07; H, 6,56. gem.: C, 25,90; H, 6,49%.

IR(CCl<sub>4</sub>, < 1000 cm<sup>-1</sup>): 841 vs, 800 vs, 780 vs, 695 m, 672 s, 623 mw, 586 vw, 497 vs, 461 s, 432 s, 387 m, 328 mw.

### 3.3. Methyltris(dimethylsilyl)silan und 1,2-Dimethyltetraakis(dimethylsilyl)disilan

20 g (61,7 mmol) MeSi(SiMe<sub>2</sub>Cl)<sub>3</sub> bzw. 25 g (54,3 mmol) [(Me<sub>2</sub>ClSi)<sub>2</sub>MeSi]<sub>2</sub> werden in etwa 100 ml getrocknetem Diethylether gelöst und unter Eiskühlung mit der doppelten äquivalenten Menge (92,5 bzw. 108,6 mmol) in Et<sub>2</sub>O gelöstem LiAlH<sub>4</sub> versetzt. Man erhitzt anschließend noch mehrere Stunden zum Rückfluß, um das Reaktionsgemisch anschließend vorsichtig in eisgekühlte 2*n*-Schwefelsäure einzutropfen. Die etherische Phase wird abgetrennt, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und der Ether am Rotavapor entfernt. Das zurückbleibende gelbliche Öl wird durch Vakuumdestillation gereinigt. Die Ausbeuten liegen bei 80–90%.

MeSi(SiMe<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>: K<sub>p10</sub> = 63–65°C

Elementaranalyse C<sub>7</sub>H<sub>24</sub>Si<sub>4</sub> (220,61), ber.: C, 38,11; H, 10,96. gem.: C, 38,29; H, 11,02%.

IR(l, bis auf νSiH < 1000 cm<sup>-1</sup>): 2092 vs, 885 vs, 862 vs, 837 vs, 784 s, 770 sh, 749 m, 699 m, 664 s, 650 sh, 622 w, 450 w,b, 350 w,b.

[(Me<sub>2</sub>HSi)<sub>2</sub>MeSi]<sub>2</sub>: K<sub>p0,05</sub> = 89°C

Elementaranalyse C<sub>10</sub>H<sub>34</sub>Si<sub>6</sub> (322,898), ber.: C, 37,20; H, 10,61. gem.: C, 37,47; H, 10,60%.

IR(l, bis auf νSiH < 1000 cm<sup>-1</sup>): 2095 vs, 885 vs, 859 vs, 835 s, 784 s, 746 m, 699 m, 665 s, 650 m, 622 m, 600 w,sh, 470 w,b.

### 3.4. Methyltri(bromdimethylsilyl)silan und 1,2-Dimethyltetra(bromdimethylsilyl)disilan

8,0 g (36,26 mmol) MeSi(SiMe<sub>2</sub>H)<sub>3</sub> bzw. 15 g (46,45 mmol) [(SiMe<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>MeSi]<sub>2</sub> werden in 100 ml Heptan gelöst, mit 9,5 ml Bromoform versetzt und 8 Tage zum

Rückfluß erhitzt. Die Reaktion läßt sich gaschromatographisch gut verfolgen, aber auch das Fehlen der SiH-Valenzschwingung im IR kann als Kriterium für den vollständigen Umsatz herangezogen werden. Man entfernt anschließend das Lösungsmittel i.V. und fraktioniert den Rückstand. Beide Substanzen erstarren in der Vorlage. Zur weiteren Reinigung kann bei Bedarf sublimiert werden.

Ausbeute: MeSi(SiMe<sub>2</sub>Br)<sub>3</sub>: 11,52 g = 70% d.Th., K<sub>p0,1</sub> = 110°C

Ausbeute [Me(SiMe<sub>2</sub>Br)<sub>2</sub>Si]<sub>2</sub>: 19,3 g = 65% d.Th., K<sub>p0,1</sub> = 170°C

Elementaranalyse; C<sub>7</sub>H<sub>21</sub>Br<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>(457,32), ber.: C, 18,39; H, 4,63. gem.: C, 18,06; H, 4,56%.

IR(CCl<sub>4</sub>, < 1000 cm<sup>-1</sup>): 840 vvs,b, 805 vs, 780 vvs,b, 695 ms, 665 vs, 620 mw, 470 vs, 425 mw, 410 m, 362 vs.

Elementaranalyse C<sub>10</sub>H<sub>30</sub>Br<sub>4</sub>Si<sub>6</sub> (638,5) ber.: C, 18,81; H, 4,74. gem.: C, 19,21; H, 5,09%.

IR(CCl<sub>4</sub>, < 1000 cm<sup>-1</sup>): 845 sh, 839 vs, 785 vvs,b, 695 ms, 668 vs, 623 w, 466 s, 421 s, 362 vs.

### 3.5. Methyltri(ioddimethylsilyl)silan und 1,2-Dimethyltetra(ioddimethylsilyl)disilan

8,0 g (36,26 mmol) MeSi(SiMe<sub>2</sub>H)<sub>3</sub> bzw. 8,0 g (24,77 mmol) [(SiMe<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>MeSi]<sub>2</sub> werden in 100 ml Heptan gelöst, mit 25 g HCl<sub>3</sub> versetzt und 8 Tage unter Rückfluß gekocht. Ist IR-spektroskopisch keine SiH-Valenzschwingung mehr nachweisbar, wird das Lösungsmittel destillativ entfernt und der Rückstand i.V. fraktioniert (MeSi(SiMe<sub>2</sub>I)<sub>3</sub>) bzw. aus *n*-Heptan bei –70°C umkristallisiert. Anschließend wird sublimiert (140°C/0,05 für Si<sub>4</sub>I<sub>3</sub>Me<sub>7</sub>, 180°C/0,05 für Si<sub>6</sub>I<sub>4</sub>Me<sub>10</sub>).

Ausbeute MeSi(SiMe<sub>2</sub>I)<sub>3</sub>: etwa 15,2 g (75%)

Ausbeute [MeSi(SiMe<sub>2</sub>I)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>: etwa 12,3 g (60%)

Elementaranalyse C<sub>7</sub>H<sub>21</sub>I<sub>3</sub>Si<sub>4</sub> (598,29), ber.: C, 14,05; H, 3,54. gem.: C, 14,00; H, 3,46%.

IR(CCl<sub>4</sub>, < 1000 cm<sup>-1</sup>): 843 vs, 806 vs, 781 vs,b, 697 ms, 663 s, 623 w, 459 s, 370 sh, 368 m, 321 vs.

Elementaranalyse C<sub>10</sub>H<sub>30</sub>I<sub>4</sub>Si<sub>6</sub> (826,47), ber.: C, 14,53; H, 3,66. gem.: C, 15,20; H, 3,90%.

IR(CCl<sub>4</sub>, < 1000 cm<sup>-1</sup>): 870 sh, 841 vs, 781 vvs,b, 695 ms, 663 vs, 624 w, 455 ms, 404 ms, 357 mw, 322 vs.

### 3.6. Methyltri(fluordimethylsilyl)silan und 1,2-Dimethyltetra(fluordimethylsilyl)disilan

9,0 g (19,7 mmol) MeSi(SiMe<sub>2</sub>Br)<sub>3</sub> bzw. 9,0 g (14,1 mmol) [Me(SiMe<sub>2</sub>Br)<sub>2</sub>Si]<sub>2</sub> werden in 50 ml Diethylether gelöst und mit etwa 11 g (106,4 mmol) ZnF<sub>2</sub> versetzt. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich dabei zum Rückfluß. Nach dem Abklingen der Wärmetönung wird noch mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt, vom festem Rückstand dekantiert und i.V. fraktioniert. Man erhält 4 g (74%) MeSi(SiMe<sub>2</sub>F)<sub>3</sub>

Tabelle 1

<sup>29</sup>Si-Verschiebungen (ppm gegen TMS) und SiSi-Kopplungskonstanten (Hz) der Tetra- und Hexasilane

Molekül	$\delta(\text{SiMe}_2\text{X})$	$\delta(\text{MeSi})$	$^1J(\text{SiSi})$	$^2J(\text{SiSi})$	$^1J(\text{SiX})$	$^2J(\text{SiX})$	$^3J(\text{SiX})$	
MeSi(SiMe <sub>2</sub> X) <sub>3</sub> X = Me[12]	– 12,5	– 87,9	62,0					
	H	– 34,8	– 88,5	61,8		180,8		
	F	+ 39,2	– 94,0	73,6		309,6	28,3	
	Cl[10]	+ 26,8	– 76,3	70,1 <sup>a</sup>				3,5
	Br	+ 20,6	– 73,6	67,6				
[(Me <sub>2</sub> XSi) <sub>2</sub> MeSi] <sub>2</sub> X = Me	– 2,8	– 72,7	63,8					
	– 11,8	– 81,9	61,9	3,3				
	H	– 33,3	– 83,2	61,6	3,0	181,0		
	F	+ 40,3	– 88,8	73,4	3,8	310,6	24,1	5,2 <sup>b</sup>
	Cl	+ 28,2	– 73,6	69,0	4,0			
Br	+ 22,5	– 71,2	66,2	4,1				
I	+ 0,6	– 69,6	62,1	4,4				

<sup>a</sup> Die in [10] angegebene SiSi-Kopplungskonstante (54,9 Hz) ist nicht richtig.<sup>b</sup>  $\text{F}-\text{Si}^1-\text{Si}^2-\text{Si}^3-\text{Si}^4$   $^3J(\text{FSi}(3))$ : 5,2 Hz;  $^3J(\text{FSi}(4))$ :  $\leq 1,5$  Hz, nicht aufgelöst.

( $K_{p_{12}} = 78^\circ\text{C}$ ) bzw. 3,8 g (68%)  $[\text{Me}(\text{SiMe}_2\text{F})_2\text{Si}]_2$   
 ( $K_{p_{0,02}} = 67^\circ\text{C}$ ) als farblose, ölige Flüssigkeiten.

Elementaranalyse  $\text{C}_7\text{H}_{21}\text{F}_3\text{Si}_4$  (274,58), ber.: C, 30,62;  
 H, 7,71. gem.: C, 30,59; H, 7,81%.

IR(l,  $< 1000\text{ cm}^{-1}$ ): 935 sh, 855 vvs, 825 vs, 780 vs, 760  
 sh, 700 w, 690 m, 654 s, 620 w, 465 ms, 377 m, 320 w,  
 270 s.

Elementaranalyse  $\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{F}_4\text{Si}_6$  (394,86), ber.: C, 30,42;  
 H, 7,66. gem.: C, 30,58; H, 7,79%.

IR(l,  $< 1000\text{ cm}^{-1}$ ): 968 m, 854 vvs, 825 vs, 688 m, 653  
 vs, 623 w, 588 w, 497 w, 450 m,b, 447 m, 404 m, 356 m.

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

Tabelle 1 faßt die  $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werte (ppm gegen TMS) und SiSi-Kopplungskonstanten (Hz, gemessen mit INEPT-INADEQUATE Pulsfolgen) aller synthetisierten Derivate zusammen.  $^1J(\text{SiSi})$  folgt dem an einer großen Zahl von Di- und Oligosilanen beobachteten Trend, daß eine Erhöhung der Substituentenelektronegativität zu einer Vergrößerung der Kopplungskonstante führt.  $^2J(\text{SiSi})$  zeigt gerade das entgegengesetzte Verhalten. Die Registrierung der INADEQUATE-Spektren erlaubt es daher, nicht nur auf Si-Konnektivitäten, sondern auch auf die Elektronegativität der Substituenten an den Si-Atomen rückzuschließen.

Von beträchtlichem diagnostischen Wert ist auch die Beobachtung, daß die Verschiebung des "tertiären" Si-Atoms  $\text{SiSi}_3$  in systematischer Weise von der Natur der Substituenten X abhängt. Innerhalb der Halogenverbindungen wird das Signal dieses Si-Kernes mit zunehmender Elektronegativität zu höherem Feld verschoben. Me- und H-Substitution führt zu nahezu identischen Verschiebungen, die Resonanzen liegen

etwa auf halbem Weg zwischen den Fluor- und Chlorverbindungen. Bei der Halogenierung der Hydride  $\text{MeSi}(\text{SiMe}_2\text{H})_3$  und  $[(\text{SiMe}_2\text{H})_2\text{MeSi}]_2$  mit  $\text{CBr}_4$  oder  $\text{HCl}_3$  ist es z.B. leicht möglich, Verbindungen wie  $\text{MeSi}(\text{SiMe}_2\text{H})(\text{SiMe}_2\text{Br})_2$  oder  $(\text{Me}_2\text{HSi})(\text{SiMe}_2\text{Br})\text{MeSiSiMe}(\text{SiMe}_2\text{Br})_2$  an der Verschiebung des tertiären Si-Atoms zu erkennen. Über deren Synthese und Reinigung wird an anderer Stelle noch berichtet werden.

#### Dank

Die Autoren danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für die Unterstützung mit Personal- und Sachmittel im Rahmen des Projektes P8204-CHE.

#### Literatur

- [1] K. Hassler, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) C31.
- [2] K. Hassler und S. Seidl, *J. Organomet. Chem.*, 347 (1988) 27.
- [3] K. Hassler und G. Kollegger, in Vorbereitung.
- [4] G. Kollegger, K. Hassler, K. Gruber und H. Siegl, in Vorbereitung.
- [5] G. Kollegger, *Dissertation*, T.U., Graz, 1993.
- [6] T.H. Newman, J.C. Calabrese, R.T. Oakley, D.A. Stanislowski und R. West, *J. Organomet. Chem.*, 225 (1982) 211.
- [7] R.T. Oakley, D.A. Stanislowski und R. West, *J. Organomet. Chem.*, 157 (1978) 389.
- [8] H. Gilman und R.L. Harrell, *J. Organomet. Chem.*, 5 (1966) 199.
- [9] M. Ishikawa, M. Kumada und H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.*, 23 (1970) 63.
- [10] K. Hassler, *Monatsh. Chem.*, 117 (1986) 613.
- [11] M. Ishikawa, A. Nakamura und M. Kumada, *J. Organomet. Chem.*, 59 (1973) C11.
- [12] H. Marsmann, <sup>29</sup>Si-Spectroscopic Results, in *NMR-Basic Principles and Progress*, Springer, Berlin, 1981.