

sich eine verzerrt oktaedrische Koordination. Interessanterweise ist auch das verwandte  $d^9$ -Komplex-Kation  $[\text{Cu}(\text{9}]\text{anS}_3)_2]^{2+}$  oktaedrisch koordiniert, obwohl die tetragonale Verlängerung in diesem Fall weniger stark ausgeprägt ist als bei der  $\text{Au}^{II}$ -Verbindung ( $\text{Cu-S1}$  2.419(3),  $\text{Cu-S4}$  2.426(3),  $\text{Cu-S7}$  2.459(3) Å<sup>[11]</sup>).

$[\text{Au}(\text{9}]\text{anS}_3)_2]^{2+}$  ist im festen Zustand luftstabil. In Methanol kann es zu der farblosen  $d^{10}$ - $\text{Au}^I$ -Spezies  $[\text{Au}(\text{9}]\text{anS}_3)_2]^+$  reduziert ( $E_{pc} = +0.10$  V vs.  $\text{Fc}^+/Fc$ ) sowie zum  $d^8$ - $\text{Au}^{III}$ -Komplex  $[\text{Au}(\text{9}]\text{anS}_3)_2]^{3+}$  oxidiert werden ( $E_{1/2} = +0.46$  V vs.  $\text{Fc}^+/Fc$ )<sup>[13b]</sup>. Bei der Oxidation von  $\text{Au}^I$  zu  $\text{Au}^{III}$  ( $\lambda_{max} = 334$  (ε = 19 765), 246 nm (20 265  $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )) registriert man im UV/VIS-Spektrum zwei isosbestische Punkte ( $\lambda_{iso} = 372$ , 208 nm). Die Herstellung von  $[\text{Au}(\text{9}]\text{anS}_3)_2]^{2+}$  hängt von der Kontrolle der Redoxreaktionen ab. Die Isolierung der elektrochemisch erzeugten  $\text{Au}^{II}$ -Spezies wird durch Probleme bei der Entfernung des basischen Elektrolyts und bei der Reinigung des Komplexes erschwert.

Bisher sind nur sehr wenige einkernige  $\text{Au}^{II}$ -Spezies beschrieben worden. Bei den meisten handelt es sich um Intermediate oder um Verbindungen mit ausgeprägter Ladungsdelokalisierung über die Liganden, z. B. in  $[\text{Au}(\text{mnt})_2]^{2+}$  ( $\text{mnt} = 2,3\text{-Dimercapto-2-butendinitril}$ )<sup>[15]</sup>.  $[\text{9}]\text{anS}_3$  ist bis +0.99 V (vs.  $\text{Fc}^+/Fc$ ) redox-inaktiv<sup>[21]</sup>, was die Vermutung nahelegt, daß eine Delokalisierung der positiven Ladung in  $[\text{Au}(\text{9}]\text{anS}_3)_2]^{2+}$  über die Thioetherinheiten nur eine untergeordnete Rolle spielt. Die Koordinationsphäre des Au-Zentrums in  $[\text{Au}(\text{9}]\text{anS}_3)_2]^{2+}$  entspricht völlig der eines  $d^9$ -Übergangsmetallzentrums und spiegelt die Fähigkeit von  $[\text{9}]\text{anS}_3$ , wider, ansonsten hochreaktive radikalische Metallzentren einzukapseln und dadurch zu stabilisieren. Interessanterweise ist auch der Hexathialigand  $[\text{18}]\text{anS}_6$  in der Lage,  $\text{Au}^I$ -,  $\text{Au}^{II}$ - und  $\text{Au}^{III}$ -Zentren durch Komplexierung zu stabilisieren.

Eingegangen am 4. September 1989 [Z 3536]

- [1] R. S. Glass, W. N. Setzer, C. A. Ogle, G. S. Wilson, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 266.
- [2] K. Wieghardt, H.-J. Küppers, J. Weiss, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3067; H.-J. Küppers, A. Neves, C. Pomp, D. Ventur, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *ibid.* 25 (1986) 2400.
- [3] a) M. Schröder, *Pure Appl. Chem.* 60 (1988) 517, zit. Lit.; M. N. Bell, A. J. Blake, R. O. Gould, A. J. Holder, T. I. Hyde, A. J. Lavery, G. Reid, M. Schröder, *J. Inclusion Phenom.* 5 (1987) 169; b) A. J. Blake, R. O. Gould, J. A. Greig, A. J. Holder, T. I. Hyde, M. Schröder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 876.
- [4] Strukturbestimmung von  $[\text{Au}(\text{9}]\text{anS}_3)_2]^{2+} \cdot 2 \text{BF}_4^- \cdot 2 \text{CN}_3\text{CN}$ : Ein orangefarbener, säulenförmiger Kristall ( $0.55 \times 0.3 \times 0.2$  mm) wurde aus der Mutterlauge in eine Lindemann-Kapillare transferiert und eingeschmolzen und in einem Stoë-STADI-4-Vierkreisdiffraktometer mit Oxford-Cryosystems-Tieftemperaturvorrichtung vermessen [6].  $M_r = 813.28$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $Pcab$ ,  $a = 8.6921(13)$ ,  $b = 14.823(3)$ ,  $c = 21.5687(23)$  Å,  $V = 2779.0$  Å<sup>3</sup> [aus 2θ-Werten von 42 Reflexen, gemessen bei  $\pm \omega$  ( $2\theta = 24^\circ \rightarrow 26^\circ$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å)],  $T = 173$  K,  $\rho_{bar} = 1.944 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{Mo}_K) = 5.781 \text{ mm}^{-1}$ .  $\text{Mo}_K$ -Strahlung,  $T = 173$  K,  $\omega$ -2θ-Scans, 2715 gemessene Reflexe ( $2\theta_{max} = 45^\circ$ ), 1586 unabhängige Reflexe ( $R_{int} = 0.022$ ), 1146 Daten mit  $F \geq 4\sigma(F)$  durch vorläufige Absorptionskorrektur mit  $\psi$ -Scans erhalten. Die Au-Atome wurden auf einem Inversionszentrum lokalisiert, darauf basierend wurde die Lage der S-Atome durch DIRIDIF [7] ermittelt. Kleinst-Quadrat-Verfeinerung und Differenz-Fourier-Synthese [8] lieferten die Lagen aller anderen Nicht-Wasserstoffatome. Endgültige Absorptionskorrekturen durch DIFABS [9]. Das  $\text{BF}_4^-$ -Anion ist leicht fehlgeordnet. Die H-Atome wurden in festen, berechneten Positionen gehalten [8].  $R, R_w = 0.0663$  bzw. 0.0859 für 123 Parameter,  $S = 1.209$ . Maximale und minimale Restelektronendichte +1.50 bzw. -1.21 eÅ<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (UK), unter Angabe des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] R. J. Puddephat in G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Hrsg.): *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 5, Pergamon Press, Oxford 1987, Kap. 54, S. 861; A. MacCraugh, W. S. Koski, *J. Am. Chem. Soc.* 87

(1965) 2496; J. H. Waters, H. B. Gray, *ibid.* 87 (1965) 3534; I. F. Warren, M. F. Hawthorne, *ibid.* 90 (1968) 4823; J. H. Waters, I. J. Bergendahl, S. R. Lewis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971, 834; R. Kirmse, B. Lorenz, W. Windsch, E. Hoyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 384 (1971) 160; T. J. Bergendahl, E. M. Bergendahl, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 638; R. L. Schlupp, A. H. Maki, *ibid.* 13 (1974) 44; J. G. M. Rens, M. P. A. Viegas, E. de Boer, *Chem. Phys. Lett.* 28 (1974) 104; T. J. Bergendahl, J. H. Waters, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 2556; W. S. Crane, H. Beall, *Inorg. Chim. Acta* 31 (1978) L469, zit. Lit.

- [6] J. Cosier, A. M. Glazer, *J. Appl. Crystallogr.* 19 (1986) 105.
- [7] DIRIDIF: P. T. Beurskens, W. P. Bosman, H. M. Doesbury, T. E. M. van den Hark, P. A. J. Prick, J. H. Noordik, G. Beurskens, R. O. Gould, V. Parthasarathy, *Applications of Direct Methods to Difference Structure Factors*, University of Nijmegen, Netherlands, 1983.
- [8] SHELX 76: G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge 1976.
- [9] DIFABS: N. Walker, D. Stuart, *Program for Empirical Absorption Corrections*, *Acta Crystallogr. Sect. A* 39 (1983) 158.

## Tetrasilylmethan, $\text{C}(\text{SiH}_3)_4$ , das Si/C-Inverse des Tetramethylsilans, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ \*\*

Von Rudolf Hager, Oliver Steigelmann, Gerhard Müller, Hubert Schmidbaur\*, Heather E. Robertson und David W. H. Rankin

Wasserstoffhaltiges amorphes Silicium (a-Si:H) findet als Halbleitermaterial nicht zuletzt deshalb großes Interesse, weil sich seine optoelektrischen Eigenschaften durch den Einbau anderer Elemente auf einfache Weise gezielt variieren lassen. Neben der Dotierung mit Elementen aus der III. oder V. Hauptgruppe bieten sich dazu vor allem Kohlenstoff und Germanium an, wobei durch Kohlenstoff (a-SiC:H) die Beweglichkeitslücke des amorphen Halbleiters erweitert, durch Germanium (a-SiGe:H) aber verkleinert wird. Diese Schichten werden üblicherweise durch Plasma-Dampfphasenzersetzung (PE-CVD) von Gemischen aus  $\text{SiH}_4$  und  $\text{CH}_4$  bzw.  $\text{GeH}_4$  hergestellt. So gewonnene a-SiC:H-Filme weisen aber – insbesondere bei hohem Kohlenstoffgehalt – im Gegensatz zu den a-SiGe:H- und zu reinen a-Si:H-Schichten erheblich schlechtere optoelektrische Eigenschaften auf<sup>[11]</sup>.

Vielfältige Untersuchungen in jüngster Zeit haben gezeigt, daß der Kohlenstoff bei Verwendung von Methan wegen der relativ hohen Stabilität der CH-Bindungen vorwiegend in Form von  $\text{CH}_3$ -Gruppen in die Schichten eingebaut wird und somit zum Aufbau des amorphen Netzwerks kaum einen Beitrag leistet, vielmehr sogar das Netzwerk lockert<sup>[12]</sup>. Um nun a-SiC:H-Schichten mit großer Beweglichkeitslücke – ein „optisches gap“ von mindestens 2 eV ist vor allem für eine Anwendung im Solarzellenbereich interessant<sup>[13]</sup> – und dennoch zufriedenstellenden elektronischen Eigenschaften herzustellen, müssen die Kohlenstoffatome in effizienter Weise, am besten substituentenfrei, in das Si-Netzwerk eingebaut werden. Eine Möglichkeit dazu besteht in der Verwendung von solchen Organosilanen als Kohlenstoffquelle („feedstock“), die wenige oder keine CH-Funktionen mehr aufweisen, wie dies bei den Endgliedern der Reihe der Silylmethane  $(\text{H}_3\text{Si})_x\text{CH}_{4-x}$  ( $x = 1, 2, 3$  oder 4) der Fall ist. Zwar

[\*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. R. Hager, Dipl.-Chem. O. Steigelmann [\*], Priv.-Doz. Dr. G. Müller [\*] Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Dr. H. E. Robertson [\*], Dr. D. W. H. Rankin [\*\*] Department of Chemistry, University of Edinburgh West Mains Road, UK-Edinburgh EH9 3JJ (Schottland)

[+] Röntgenstrukturanalyse

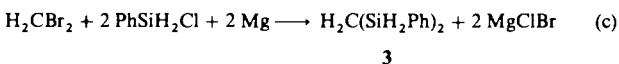
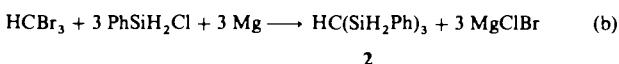
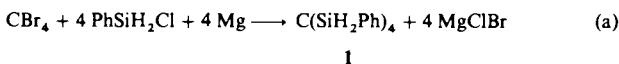
[\*\*] Elektronenbeugungsanalyse

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Organisation der Europäischen Gemeinschaft [EN3 S-0059-D(B)], von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), vom Fonds der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden von der Fa. Wacker-Chemie, Burghausen, gefördert.

konnten mit Methylsilan,  $\text{H}_3\text{SiCH}_3$ , zunächst nur bescheidene Erfolge erzielt werden<sup>[4]</sup>, mit Disilylmethan,  $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$  hingegen gelang bald darauf in mehreren Laboratorien die Abscheidung von  $\alpha\text{-SiC:H}$ -Filmen mit der erwünschten hohen Photoleitfähigkeit bei großem „optischem gap“<sup>[5]</sup>. Die Eigenschaften werden dabei offenbar auch von der Häufigkeit quasi-kristalliner Domänen bestimmt<sup>[6]</sup>. Untersuchungen mit Trisilylmethan,  $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{CH}$ , sind im Gange<sup>[7]</sup>. Tetrasilylmethan,  $(\text{H}_3\text{Si})_4\text{C}$ , war bisher unbekannt, wengleich seine Anwendung bereits zum Patent angemeldet worden ist<sup>[5b]</sup>. Wir berichten nun über die erste Synthese von Tetrasilylmethan.

Für Disilylmethan<sup>[8]</sup> existieren neuerdings mehrere brauchbare Synthesewege<sup>[9]</sup>. Aber schon bei Trisilylmethan<sup>[9a, 10]</sup> treten erhebliche präparative Schwierigkeiten auf, und es ist erst vor kurzem gelungen, für diese Verbindung ein wirklich effizientes Verfahren zu entwickeln<sup>[11]</sup>. Wie dort schon angedeutet, eignet sich eine ähnliche Route auch für die Gewinnung von Tetrasilylmethan.

Chlorphenylsilan, eine leicht erhältliche, stabile Verbindung<sup>[11, 12]</sup>, lässt sich mit Magnesiumspänen und Tetrahalogenmethanen unter Bedingungen, wie sie *Merker* und *Scott* schon früher für ähnliche Systeme beschrieben haben<sup>[13]</sup>, mit ca. 50 % Ausbeute zu Tetrakis(phenylsilyl)methan **1** umsetzen [Gl. (a)].



Neben der angestrebten Vorstufe **1** entstehen auch die silyärmeren Homologen, Tris(phenylsilyl)methan **2** und Bis(phenylsilyl)methan **3**, in nicht unerheblichen Ausbeuten (20% bzw. 10%) [Gl. (b), (c)]; vermutlich laufen Transmetallierungsreaktionen ab. **2** und **3** lassen sich aus dem Reaktionsgemisch destillativ abtrennen und in willkommener Weise zu Tri- bzw. Disilylmethan verarbeiten<sup>[11]</sup>. Aus Hexanlösungen des Destillationsrückstands, dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum fast ausschließlich die für **1** erwarteten Signale zeigt, scheiden sich bei  $-78^\circ\text{C}$  farblose Kristalle ab ( $\text{Fp} = 46^\circ\text{C}$ ), deren Struktur unter anderem durch eine Ein-

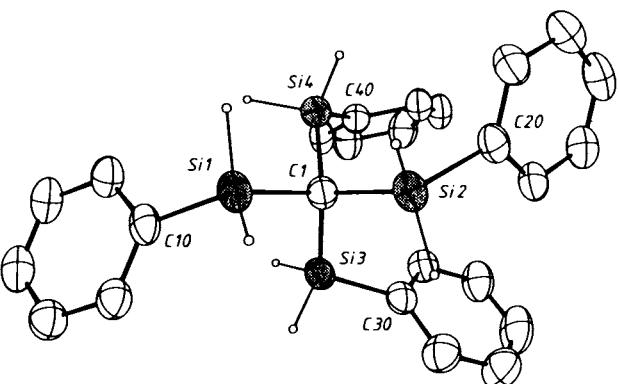
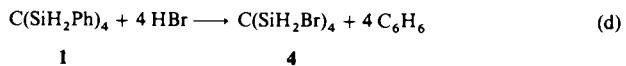


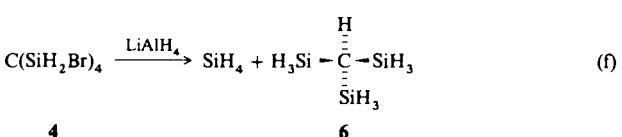
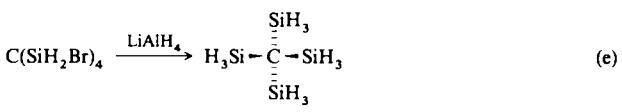
Abb. 1. Molekülstruktur von Verbindung **1** im Kristall (ORTEP 50%). Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: C1-Si1 1.889(2), C1-Si2 1.892(2), C1-Si3 1.876(2), C1-Si4 1.884(2); Si1-C10 107.1(1), Si2-C20 107.3(1), Si3-C30 107.2(1), Si4-C40 106.9(1); Si1-C1-Si2 103.1(1), Si1-C1-Si3 109.3(1), Si1-C1-Si4 105.9(1); Si2-C1-Si3 111.5(1), Si2-C1-Si4 105.9(1), Si3-C1-Si4 113.5(1); C1-Si1-C10 117.6(1), C1-Si2-C20 115.0(1), C1-Si3-C30 115.5(1), C1-Si4-C40 117.2(1).

kristall-Röntgenbeugungsanalyse gesichert wurde<sup>[14]</sup>. Abbildung 1 zeigt die tetraedrische Umgebung des zentralen C-Atoms durch vier Si-Atome.

Die Phenylgruppen in **1** können mit flüssigem Bromwasserstoff bei  $-78^\circ\text{C}$  als Benzol abgespalten werden<sup>[15]</sup> [Gl. (d)].



Anders als bei den Phenylsilylmethanen **2** und **3**, bei denen die Reaktion zu den entsprechenden Bromsilylmethanen bereits in relativ kurzer Zeit (3 h bzw. 10 h) nahezu quantitativ abläuft, sind die Phenylreste in **1** selbst nach mehreren Tagen noch nicht vollständig abgespalten. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Produktgemisches zeigt zwar im HSi-Bereich deutlich das für Tetrakis(bromsilyl)methan **4** erwartete Singulett ( $\sigma = 4.52$ ) mit <sup>29</sup>Si-Satelliten ( $^1J(\text{H}, \text{Si}) = 253.6$  Hz), daneben aber noch andere Signalgruppen. Vermutlich führen die langen Reaktionszeiten zu Isomerisierungen und zur Bromierung von SiH-Funktionen. Das gesamte Gemisch kann aber mit  $\text{LiAlH}_4$  auch ohne Vorreinigung erfolgreich zur Titelverbindung **5** umgesetzt werden [Gl. (e)].



Um die unerwünschte Spaltung von SiC-Bindungen durch nucleophilen Angriff von Hydrid-Ionen<sup>[16]</sup> [Gl. (f)] möglichst zurückzudrängen (Silyl-Carbonionen wie  $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{C}^\ominus$  sind vorzügliche Abgangsgruppen!), wird die Reaktion nicht in polaren Lösungsmitteln wie Ethern durchgeführt, sondern in einem Zweiphasensystem mit Phasentransfer-Katalysator<sup>[17]</sup>. Selbst dann entsteht nach Gleichung (f) eine beträchtliche Menge Trisilylmethan **6**, aber das Hauptprodukt ist Tetrasilylmethan **5**. Durch fraktionierende Destillation wird **5**, eine farblose Flüssigkeit, die bei  $86.5^\circ\text{C}$  siedet und bei  $5^\circ\text{C}$  erstarrt, mit immerhin 15 % Ausbeute (bezogen auf eingesetztes **1**) isoliert. Die spektroskopischen Daten von **5** entsprechen den Erwartungen. So zeigt beispielsweise das hochaufgelöste <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein Singulett bei  $\delta = 3.84$ , das aufgrund der magnetischen Nichtäquivalenz der Protonen an <sup>29</sup>Si- und <sup>28</sup>Si-Kernen in größerem Abstand Satelliten mit Dezett-Feinaufspaltung ( $^1J(\text{H}, \text{Si}) = 205.7$  Hz,  $^4J(\text{H}, \text{H}) = 0.6$  Hz; 5% Intensität bezüglich des zentralen Singulets) und in kleinerer Entfernung solche mit Quartett-Struktur ( $^3J(\text{H}, \text{Si}) = 4.6$  Hz; 15%) aufweist.

Die Struktur von **5** im Gaszustand wurde durch Elektronenbeugung bestimmt<sup>[18]</sup>. Das Molekül hat im Prinzip die erwartete tetraedrische Struktur, jedoch ist die ideale  $T_d$ -Symmetrie durch den „Silyl-twist“ (Diederwinkel Si-C-Si-H =  $20.04^\circ$ ) auf die Punktgruppe  $T$  erniedrigt<sup>[19, 20]</sup>. Im übrigen sind die Abmessungen im üblichen Rahmen (Abb. 2). Die Struktur des Tetramethylsilans im Gaszustand ist schon früher bestimmt worden<sup>[21]</sup>.

Über photoelektronenspektroskopische Studien<sup>[22]</sup> und CVD-Experimente wird später berichtet werden.

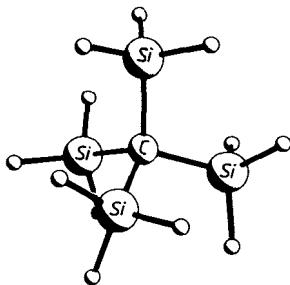


Abb. 2. Molekülstruktur von 5 im Gaszustand. Wichtige Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: Si-C 1.875(7), Si-H 1.486(4); Si-C-Si 109.47(fix.), C-Si-H 108.5(6), Si-C-Si-H 20.0(10), SiH<sub>3</sub>(tilt) 0.00 (fix.).

## Experimentelles

**1:** Eine Mischung von 56.7 g (0.40 mol) PhSiH<sub>2</sub>Cl und 10.6 g (0.44 mol) Mg-Spänen in 200 mL THF wird bei 60 °C innerhalb von 6 h mit einer Lösung von 33.2 g (0.10 mol) CBr<sub>4</sub> in 200 mL THF versetzt und anschließend noch 4 h zum Sieden erhitzt. Das gesamte Reaktionsgemisch wird dann auf Eis gegossen und mit NaHCO<sub>3</sub> neutralisiert. Die organische Phase wird abgetrennt und nach Zugabe von 100 mL *n*-Hexan noch dreimal mit jeweils 100 mL Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abziehen des Hexans wird das hellgelbe Rohöl zur Abtrennung und Isolierung von 2 ( $K_p = 96^\circ\text{C}/0.2$  Torr) und 3 ( $K_p = 190^\circ\text{C}/0.2$  Torr) bei 0.1 Torr über eine kurze Vigreux-Kolonne bis zu einer Blasentemperatur von 220 °C fraktionierend destilliert. Der Destillationsrückstand (21.7 g, davon mindestens 20 g 1, was einer Rohausbeute von 45% entspricht) wird in 75 mL *n*-Hexan gelöst und vier Wochen auf Trockeneis gelagert. Dabei scheidet sich der größte Teil wieder als Öl ab, daneben werden aber 0.6 g 1 als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten ( $F_p = 46^\circ\text{C}$ ). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, TMS int.):  $\delta = 4.90$  (s, 8H; SiH<sub>2</sub>), 7.19 (m, 20H; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS):  $\delta = -19.78$  (non, <sup>2</sup>J(C, H) = 6.7 Hz, <sup>1</sup>J(C, Si) = 30.5 Hz; CSi<sub>4</sub>), 128.07 (dd; C2/6), 130.29 (dt; C4), 131.13 (m; Cl), 136.91 (dm; C3/5), <sup>1</sup>J(C<sub>4</sub>, H) ca. 159 Hz, <sup>2</sup>J(C<sub>4</sub>, H) ca. 7 Hz; <sup>29</sup>Si-NMR (79.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS):  $\delta = -29.84$  (tm, <sup>1</sup>J(Si, H) = 202.6 Hz); IR (Nujol [cm<sup>-1</sup>]): 2132 (vSiH); MS (70 eV):  $m/z$  440 (M<sup>+</sup>, 3%), 282 (Ph<sub>2</sub>CSi<sub>4</sub>H<sub>4</sub>, 100).

**4:** In einem Schlenkrohr werden 19.0 g (0.043 mol) 1 (ölige Fraktion) mit wasserfreiem HBr im Überschuss (31.0 g, 0.383 mol) durch Einkondensieren bei -196 °C überschichtet. Man läßt dann auf -78 °C auftauen und röhrt das nach einigen Stunden weitgehend homogene Gemisch 3d bei dieser Temperatur. Das überschüssige HBr wird durch Erwärmen auf Raumtemperatur verdampft und das entstandene Benzol (9.5 g, 71%) bei 1 Torr abgezogen. <sup>1</sup>H-NMR:  $\sigma = 4.52$  (s, <sup>1</sup>J(Si, H) = 253.6 Hz; SiH<sub>2</sub>), daneben noch weitere Signale.

**5:** Eine Lösung von 18.3 g des 4 enthaltenden ölichen Produktgemisches (aus der Umsetzung mit HBr) in 50 mL Tetrahydronaphthalin (THN) wird bei Raumtemperatur zu einer Suspension von 9.2 g (0.24 mol) LiAlH<sub>4</sub> und 1.9 g (8.3 mmol) Benzyltriethylammoniumchlorid in 200 mL THN getropft. Das Reaktionsgemisch wird zunächst 3 d bei Raumtemperatur und anschließend noch 5 h bei 60 °C gerührt. Die flüchtigen Produkte werden dann bei dieser Temperatur und 0.1 Torr über einen auf den Reaktionskolben gesetzten, auf 10 °C gekühlten Gaskühler (Wendellänge ca. 2.5 m) in eine N<sub>2</sub>-Kühlfalle kondensiert. Vorsicht: Beim Auftauen der Kühlfalle brennen über ein angeschlossenes Hg-Ventil nicht unbeträchtliche Mengen an SiH<sub>4</sub> ab! Die zurückbleibende farblose Flüssigkeit (1.9 g) enthält als Hauptbestandteile 5, 6, THN und PhSiH<sub>3</sub>. Durch nochmalige Umsetzung des Reaktionsrückstandes (nach Filtration und Abdestillation des Lösungsmittels) mit HBr und anschließender Hydrierung analog zu oben lassen sich weitere 2 g Rohprodukt gewinnen. Aus den vereinigten Produktgemischen können durch mehrfache Umkondensation und fraktionierende Destillation 0.85 g 5 (14.5% bezogen auf 1) als farblose Flüssigkeit isoliert werden ( $K_p = 86.5^\circ\text{C}$ ,  $F_p$  ca. 5 °C). <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 3.84$  (s, <sup>1</sup>J(H, Si) = 205.7 Hz, <sup>2</sup>J(H, Si) = 4.6 Hz, <sup>4</sup>J(H, H) = 0.6 Hz; SiH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (pur. C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ext.):  $\delta = -38.99$  (tredezett, <sup>1</sup>J(C, Si) = 31.3 Hz, <sup>2</sup>J(C, H) = 5.5 Hz); <sup>29</sup>Si-NMR (pur. TMS ext.):  $\delta = -47.78$  (qdez); IR (Film [cm<sup>-1</sup>]): 2155 s (v SiH), 916 s, 883 m (8SiH<sub>3</sub>), 798 vw (vSiC); MS (70 eV):  $m/z$  136-124 [CSi<sub>4</sub>H<sub>4</sub>], 106-96 [CSi<sub>3</sub>H<sub>4</sub>], 74-69 [CSi<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 32-28 [SiH<sub>4</sub>].

Eingegangen am 1. September,  
ergänzte Fassung am 15. Dezember 1989 [Z 3534]

### CAS-Registry-Nummern:

1, 124462-66-4; 2, 121232-83-5; 3, 26799-07-5; 4, 124462-67-5; 5, 5675-86-5; 6, 4335-85-7; PhSiH<sub>2</sub>Cl, 4206-75-1; CBr<sub>4</sub>, 558-13-4.

[1] W. Paul, D. K. Paul, B. von Roedern, J. Blake, S. Oguz, *Phys. Rev. Lett.* **46** (1981) 1016; A. Morimoto, T. Miura, M. Kumeda, T. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20** (1981) L833.

[2] W. Beyer, *J. Non-Cryst. Solids* **97-98** (1987) 1027; J. Sotropoulos, G. Weiser, *ibid.* **92** (1987) 95.

[3] Y. Tawada, K. Tsuge, M. Kondo, H. Okamoto, Y. Hamakawa, *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 5273.

[4] D. P. Tanner, G. R. Johnson, M. D. Sefcik, *Solar Energy Mater.* **3** (1980) 533; A. Matsuda, T. Yamaoka, S. Wolff, M. Koyama, Y. Imanishi, H. Kataoka, H. Matsuura, K. Tanaka, *J. Appl. Phys.* **60** (1986) 4025; A. Bubenzier, M. Gorn, N. Kniffler, K. Thalheimer, G. Winterling in R. Urban (Hrsg.): *Status Report 1987 - Photovoltaic, PBE-Kernforschungsanlage Jülich 1988*, S. 349.

[5] a) W. Beyer, R. Hager, H. Schmidbaur, G. Winterling, *Appl. Phys. Lett.* **54** (1989) 1666; b) C. R. Dickson, Eur. Pat.-Anm. 0.233.613 (1987), Solarex Corporation.

[6] B. Goldstein, C. R. Dickson, I. H. Campbell, P. M. Fauchet: *Photovoltaic Solar Energy Conference, Proceedings of the International Conference, held at Florence 1988*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1988. S. 969.

[7] W. Beyer, R. Hager, H. Schmidbaur, G. Winterling, unveröffentlicht.

[8] A. D. Petrov, V. A. Ponomarenko, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **90** (1953) 387; G. Fritz, *Angew. Chem.* **79** (1967) 657; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 677; J. A. Morrison, J. M. Bellama, *J. Organomet. Chem.* **92** (1975) 163.

[9] a) H. Schmidbaur, J. Ebenhöch, *Z. Naturforsch. B* **41** (1986) 1527; b) B. F. Fieselmann, C. R. Dickson, *J. Organomet. Chem.* **363** (1989) 1.

[10] E. Amberger, H. D. Boeters, *Chem. Ber.* **97** (1964) 1999.

[11] R. Hager, O. Steigelmann, G. Müller, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **122** (1989) 2115.

[12] N. S. Hosmane, S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, *Inorg. Chim. Acta* **72** (1983) 181.

[13] R. L. Merker, M. J. Scott, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 953.

[14] **1:**  $C_{24}H_{28}Si_4$ ,  $M_r = 440.82$ , tetragonal, Raumgruppe  $P4_1$ ,  $a = b = 13.176(1)$ ,  $c = 14.619(2)$  Å,  $V = 2537.96$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.154$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo}_K) = 2.4$  cm<sup>-1</sup>, Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer, Mo<sub>K</sub>-Strahlung,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $T = -60^\circ\text{C}$ , 4444 unabhängige Reflexe, davon 4133 „beobachtet“ mit  $F_o > 4.0 \sigma(F_o)$ . Lösung durch direkte Methoden (SHELX-86),  $R(R_w) = 0.028(0.027)$ ,  $w = 1/\sigma^2(F_o)$  für 293 verfeinerte Parameter (C, Si anisotrop, Si-H isotrop, restliche H konstant, SHELX-76).  $\Delta\varphi_{\text{fin.}}$  (max/min) = +0.33/-0.29 e/Å<sup>3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54289, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[15] G. Fritz, D. Kummer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **308** (1961) 105.

[16] H. Schmidbaur, C. Dörzbach, J. Ebenhöch, R. Hager, J. Rott, unveröffentlichte Ergebnisse 1985-89.

[17] V. N. Georgyan, L. M. Ignatovich, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.* **284** (1985) C31.

[18] Bezuglich der experimentellen Bedingungen siehe [19];  $R_d = 0.087$ ,  $R_w = 0.069$ ,  $R_{\text{w}}/C = 0.083$  für Messungen bei zwei verschiedenen Plattenabständen: 285.9/128.2 mm;  $\Delta s = 0.2/0.4$  nm<sup>-1</sup> ( $s_{\text{min}} = 2/4$ ,  $s_{\text{w1}} = 4/8$ ,  $s_{\text{w2}} = 12.2/29.6$ ,  $s_{\text{max}} = 14.4/34.8$ ), Korrelationsparameter 0.4839/0.4468; Sc.-Faktor 0.727(8)/0.715(16), Elektronenwellenlänge  $\lambda = 0.05661/0.05663$  Å.

[19] D. G. Anderson, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, C. M. F. Frazão, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **122** (1989) 2213.

[20] H. Schmidbaur, G. Blaschke, B. Zimmer-Gasser, U. Schubert, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1612.

[21] B. Beagley, J. J. Monaghan, T. G. Hewitt, *J. Mol. Struct.* **8** (1971) 401.

[22] H. Schmidbaur, R. Hager, H. Bock, unveröffentlicht.

## Optisch aktive Bipyridine in der asymmetrischen Katalyse \*\*

Von Carsten Bolm\*, Margareta Zehnder und Daniel Bur

Optisch aktive Phosphane sind wegen ihrer guten chiraliitätsübertragenden Eigenschaften von großer Bedeutung in

[\*] Dr. C. Bolm

Institut für Organische Chemie der Universität  
St.-Johanns-Ring 19, CH-4056 Basel (Schweiz)

Priv.-Doz. Dr. M. Zehnder [\*], Dr. D. Bur [\*]  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Spitalstrasse 51, CH-4056 Basel (Schweiz)

[+] Röntgenstrukturanalyse

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung gefördert. C. B. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium sowie Herrn Prof. Dr. B. Giese für seine Unterstützung.