

Zur elektrochemischen Bildung von Di-, Oligo- und Polysilanen

Edwin Hengge* und Georg Litscher

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Graz,
A-8010 Graz, Austria

(Eingegangen 28. März 1978. Angenommen 12. April 1978)

Electrochemical Formation of Di-, Oligo- and Polysilanes

The electrochemical reduction of halosilanes is presented as a new method for formation of SiSi-bonds. Cathodic reduction of triorganosilanes, using DME as solvent and tetrabutylammoniumperchlorate as supporting electrolyte, yields the corresponding disilanes in nearly quantitative current efficiency. In contrast, monochloropermethyldisilane and 1,2-dichlorpermethylidisilane do not react to tetrasilanes. Diphenyldichlorosilane gives the cyclic compound $(SiPh_2)_4$ besides polymeric products. Trichloromethylsilane and siliconetetrachloride react to yellow polymers. The possible reaction mechanisms is discussed.

Einleitung

Die Siliciumchemie ist relativ arm an Methoden zur Bildung von SiSi-Bindungen¹. Die Wichtigste ist eine *Wurtz*-analoge Reaktion von Halogensilanen mit Alkali- bzw. Erdalkalielelementen. Daneben existiert eine Abwandlung des Verfahrens, bei der man direkt Alkalimetallverbindungen der entsprechenden Silane mit Halogensiliciumverbindungen umsetzt. Diese sehr gezielte Methode kann natürlich nur dann benutzt werden, wenn die entsprechende Alkalimetall-Siliciumverbindung bekannt ist, außerdem ist sie meist durch vielfältige Ummetallierungen weiter beschränkt.

Neben diesen meist verwendeten Methoden kennt man noch einige wenige, die nur in speziellen Fällen anwendbar sind, wie die photochemische oder thermische Zersetzung von Quecksilberverbindungen oder die Umsetzung von SiH-Bindungen mit Dibutylperoxid. Außerdem existieren eine Reihe von mehr unspezifischen Methoden wie die Pyrolyse einfacher Silane oder Abbaureaktionen von Siliciden etc.

Neue Methoden zur gezielten Knüpfung von SiSi-Bindungen wären daher für die Siliciumchemie sehr wichtig.

Ergebnisse und Diskussion

Disilane

Aus der Tatsache, daß die meisten der Bildungsreaktionen über radikalische oder anionische Zustände laufen, ergab sich die Vermutung, daß eine solche Knüpfungsreaktion auch elektrochemisch verifizierbar sein könnte, da bekannt war, daß sich bei verschiedenen elektrochemischen Umsetzungen in der Siliciumchemie radikalische oder anionische Zustände als Zwischenzustände bilden. Dies war der Ausgangspunkt dieser Arbeit². Vor Beginn unserer Untersuchung lagen unseres Wissens keine Ergebnisse vor, in denen elektrochemisch Si-Si-Bindungen gebildet wurden, lediglich bei Ge und Sn lagen einige wenige Arbeiten vor.

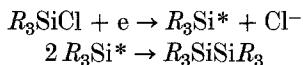
Dessy und Mitarbeiter³ fanden bei der elektrochemischen Reduktion von Ph_3SiCl in 1,2-Dimethoxymethan die Bildung von Ph_3SiH und vermuteten den Angriff eines Triphenylsilylradikals auf das Lösungsmittel. Analog reagierte Triphenylchlorgerman, während mit der entsprechenden Sn-Verbindung Hexaphenyldistannan gebildet wurde. Die Elektrochemie der Triphenylgermaniumhalogenide wurde von *Boczkowski* und *Bottei*⁴ neuerlich untersucht. Sie stellten fest, daß die Reduktionspotentiale der beobachteten Einelektronenprozesse entsprechend der Stabilität der Germanium-Halogenbindung vom Iodid zum Fluorid negativer werden. Von entscheidendem Einfluß auf die Reduktionsprodukte ist die Konzentration der Organogermaniumhalogenide. In verdünnten Lösungen wird Ph_3GeH gebildet, in konzentrierten Lösungen und damit auch bei höheren Stromdichten entsteht als Hauptprodukt Hexaphenyl-digerman.

Eine neuere Untersuchung von *Mazzochin*⁵ über die Reduktion von Ph_3SnCl in Acetonitril bestätigt im wesentlichen die Ergebnisse von *Dessy*⁶, beide Autoren finden aber neben dem intermediären Auftreten von Radikalzuständen auch anionische Zwischenzustände.

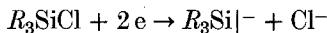
Auf Grund dieser Ergebnisse versuchten wir zunächst Triphenyl-chlorsilan in 1,2-Dimethoxyethan in Gegenwart von Tetrabutylammoniumperchlorat als Leitsalz bei möglichst hoher Stromdichte und hoher Konzentration umzusetzen.

Als Elektrodenmaterial wurden die verschiedensten Metalle versucht, wobei sich an der Anode lediglich Quecksilber als geeignet erwies, das zu Hg_2Cl_2 abreagiert. Als Anodenmaterial wurde auch Pt herangezogen, wobei es zur Auflösung von Pt kam, während Pb, Zn und Al in kurzer Zeit mit einer entsprechenden kompakten Chloridschicht überzogen waren. Graphitanoden wurden passiviert, an aktivierten Titan-Elektroden wurde Titanchlorid gebildet. Als Kathodenmaterial konnten die verschiedensten Metalle wie Hg, Pt, Ti, Zn usw. verwendet werden. Um eventuelle unübersichtliche Nebenreaktion zu verhindern, wurde eine geteilte Zelle benutzt, als Diaphragma eine Glasfritte. Bei einer Stromdichte von 1,5 mA/cm² ergab die Elektrolyse in fast 100 %iger Stromausbeute Hexaphenyldisilan, das isoliert und spektroskopisch (Raman, IR) nachgewiesen wurde.

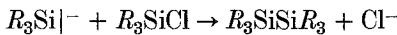
Als Reaktionsmechanismus für diese Bildung eines Disilans kommen zwei Möglichkeiten in Betracht. Entweder es bildet sich das Radikal, das durch Dimerisierung abreagiert:



oder es tritt Reduktion zum Silylanion ein:



Dieses setzt sich in einem nucleophilen Angriff mit einem weiteren Halogensilanmolekül unter Ausbildung einer SiSi-Bindung um:



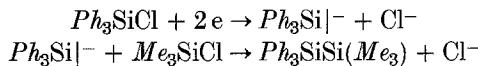
Um über den tatsächlichen Reaktionsmechanismus nähere Angaben machen zu können, wurden einfache polarographische Messungen am vorliegenden System durchgeführt. Die Messungen erfolgten in einer Dreielektrodenanordnung mit einer $AgClO_4/Ag$ -Bezugselektrode. Es zeigten sich vor dem Endanstieg (Zersetzung des Grundelektrolyten) zwei Reduktionsstufen bei $E_{1/2} = -1,2\text{ V}$ und $-3,1\text{ V}$. Die erste spricht offensichtlich dem Einelektronenübergang zum Radikal, die zweite kann einem Zweielektronenübergang zugeordnet werden und führt damit zur Bildung eines Triphenylsilylans.

Etwas anders verlaufen die Vorgänge bei Trimethylchlorsilan. In einer analogen Anordnung wie beim Triphenylchlorsilan ergab die Elektrolyse, in ebenfalls fast 100proz. Stromausbeute, Hexamethyldisilan. Die Stromdichte betrug $1,5\text{ mA/cm}^2$.

Im Polarogramm konnte dagegen nur eine Stufe bei $-2,2\text{ V}$ beobachtet werden. Unter Beachtung der chemischen Eigenschaften, daß Triphenylsilylreste wesentlich leichter Elektronen aufnehmen als Trimethylsilylreste (siehe die einfache Bildung von Ph_3SiK im Gegensatz zu Me_3SiK) wird verständlich, daß die Bildung des Triphenylsilylans sehr erschwert ist und die Reduktion hier eher zum Radikal, also zum Einelektronenübergang führt. Daß auch hier das Potential negativer ist als bei der Bildung des Triphenylsilylradi-
kals zeigt, daß Triphenylradikale leichter gebildet werden als Trimethylsilylradikale, was durchaus im Einklang mit chemischen Befunden steht.

Beide, äußerlich gleichartig verlaufenden Elektrolysen laufen daher nach verschiedenen Mechanismen ab. Es war daher von besonderem Interesse, ein Gemisch von Trimethylchlorsilan und Triphenylchlorsilan zu untersuchen. Es ergab sich unter sonst gleichartigen Bedingungen wie bei den ersten Elektrolysen, daß ausschließlich das unsymmetrische Trimethyl-triphenyldisilan gebildet wird. Dies läßt

sich nur so erklären, daß erst das Triphenylsilylanion gebildet wird, das nucleophil mit Trimethylchlorsilan weiterreagiert:



Hexaphenyl- bzw. Hexamethyldisilan wurde nicht gefunden, die Stromausbeute war auch in diesem Fall nahe 100 %. Diese selektive Bildung des asymmetrischen Produktes und der sich daraus ergebende Reaktionsmechanismus ist überraschend, wenn man die Reduktionspotentiale von Triphenyl- und Trimethylchlorsilan vergleicht. Die Bildung der Triphenylsilylanionen erfolgt demnach anscheinend, unter den gegebenen Bedingungen, bei weniger negativem Potential als die Bildung der Trimethylsilylradike. Da kein Hexamethyldisilan gefunden wurde, muß die Bildung von Trimethylsilylradikalen ausgeschlossen werden. Eine mögliche Erklärung ist die stärkere Adsorption des Triphenylchlorsilans an der Elektrodenoberfläche. An einer mit Triphenylchlorsilan bedeckten Elektrode ist die Adsorption von Trimethylchlorsilan und damit auch die elektrochemische Reduktion dieses Substrates nicht möglich. Das so bevorzugt gebildete Triphenylsilylanion reagiert dann aber mit dem leichter nucleophil angreifbaren Trimethylchlorsilan.

Die Verwendung der entsprechenden Brom- bzw. Iod-Derivate an Stelle der Chloride bringt keinen Vorteil. Im Falle der Brom-Derivate sinkt die Stromausbeute erheblich ab (unter 20 %), im Falle der Iod-Derivate wird überhaupt kein Disilan gefunden. In beiden Fällen tritt metallisches Hg an der Kathode auf, wird also offensichtlich als Quecksilberhalogenid durch die Lösung transportiert, was die stark sinkende Stromausbeute erklärt. Verständlich erscheint dieser Vorgang durch die zunehmende Löslichkeit der schwereren Halogenide im verwendeten System.

Untersuchungen an Oligosilanen

Nach der leichten und fast quantitativ verlaufenden elektrochemischen Bildung von Disilanen wurde versucht, Di- und Oligochlorsilane einzusetzen, um auf diese Weise auch kompliziertere Silane mit Si—Si-Bindungen herzustellen.

Über das elektrochemische Verhalten von Oligosilanen liegt lediglich eine Arbeit von *Boberski* und *Allred*⁷ vor. Sie fanden, daß die Reduktionspotentiale mit abnehmender Kettenlänge negativer werden, zeigten weiter, daß α,ω -Dichlorpermethylpolysilane bei negativerem Potential reduziert werden als die entsprechenden Monochlorsilane, wobei angenommen wurde, daß sich primär radikalische Zustände bilden.

Überraschenderweise zeigten weder Monochlorpentamethyldisilan noch 1,2-Dichlortetramethyldisilan elektrochemische Kopplungsreaktionen zu den erwarteten Tetrasilanen. Änderungen der Konzentrationen und der Stromdichte brachten kein anderes Ergebnis. Neben unverändertem Ausgangsmaterial konnten nur in geringer Ausbeute Verbindungen mit Si—O—C- und Si—O—Si-Bindungen spektroskopisch nachgewiesen werden, die offensichtlich durch Reaktion der gebildeten Radikale mit dem Lösungsmittel entstanden waren. Dies läßt vermuten, daß entweder eine direkte Dimerisierung der Radikale sterisch erschwert ist, oder die Lebensdauer der gebildeten Radikale so groß ist, daß sie aus der elektrochemischen Doppelschicht abdiffundieren und mit dem Lösungsmittel abreagieren. Darüber sind jedoch noch weitere Untersuchungen notwendig.

Bei drei- und mehrfunktionellen Substraten wäre die Bildung von Polymeren zu erwarten. Überraschenderweise reagiert $PhSiCl_3$ an der Kathode mit dem Lösungsmittel, es bildet sich in fast quantitativer Stromausbeute $Cl_2PhSiOCH_2CH_2OCH_3$. Anscheinend ist die Lebensdauer des primär gebildeten Radikals Ph_2ClSi so groß, daß es aus der elektrischen Doppelschicht in das Lösungsmittel diffundieren kann und dort damit reagiert.

Dagegen erwies es sich als leicht möglich, aus 1,4-Dichloroktaphenyltetrasilan durch elektrochemische Reaktion Oktaphenylcyclotetrasilan herzustellen. Das Ausgangsmaterial ist aus Oktaphenyltetrasilan durch Spaltung mit Tetrachlorethan zugänglich⁸. Die elektrochemische Rückverwandlung gelingt möglicherweise deswegen leicht und mit quantitativer Ausbeute, da die beiden Chloratome im Tetrasilanderivat bereits in einer für den neuerlichen Ringschluß günstigen Position stehen. Die günstigen Bildungsbedingungen des entstandenen Vierringes zeigen sich auch aus der fast 100proz. Stromausbeute bei dieser Reaktion. Während der Elektrolyse färbt sich der Katholyt blutrot, die Farbe verschwindet jedoch bei Beendigung der Elektrolyse oder bei Lufteinbruch sofort. Da diese Farbe den Farben des 1,4-Dilithiumoktagenyltetrasilans, das bei der Ringspaltung von Oktaphenylcyclotetrasilan mit Li entsteht, ähnlich ist, könnte daraus geschlossen werden, daß es sich bei diesem Zwischenprodukt um das entsprechende Anion handelt. Es kann aber andererseits nicht ausgeschlossen werden, daß zwischenzeitlich ein ebenso gefärbtes Biradikal auftritt. Klärende ESR-Messungen konnten bisher noch nicht vorgenommen werden.

Mehrach funktionelle Monosilane

Von besonderem Interesse war es natürlich auch, di- und trifunktionelle Silane zu untersuchen, da bei diesen ebenfalls die Möglichkeit des Aufbaues größerer Silangerüste gegeben ist.

Erste Untersuchungen wurden mit Dichlordiphenylsilan vorgenommen. Die Elektrolyse ergab unter den bereits beschriebenen Bedingungen bei einer Stromdichte von 6 mA/cm^2 zuerst eine Rotfärbung des Katholyten, analog wie bei der Elektrolyse von 1,4-Dichloroktaphenyltetrasilan und anschließend die Bildung des Vierringes Oktaphenylcyclotetrasilan. Es ist bemerkenswert, daß auch bei verringelter Stromdichte nur diese Ringgröße gebildet wurde, während bei den bisher bekannten rein chemischen Synthesen dieses Ringes immer gleichzeitig Vier-, Fünf- und Sechsringe gebildet werden und die Abtrennung der einzelnen Ringe außerordentlich mühsam ist.

Dagegen reagieren Trichlormethylsilan und Tetrachlorsilan erwartungsgemäß zu polymeren Verbindungen. Wir fanden im ersten Fall eine zitronengelbe, feste Verbindung der Zusammensetzung $\text{MeSiCl}_0,22$, im zweiten Fall ein goldgelbes, polymeres Chlorid $\text{SiCl}_0,77$. Die Farben und die chemischen Eigenschaften entsprechen den früher auf anderen Wegen gefundenen polymeren Siliciumverbindungen⁹. Eine Reduktion bis zum metallischen Silicium konnte bisher nicht beobachtet werden, erscheint aber unter geeigneten Bedingungen denkbar.

Experimenteller Teil

Für die Elektrolysen wurde hauptsächlich eine geteilte H-förmige Zelle benutzt. Kathoden- und Anodenraum (Gesamtvolumen etwa 170 ml) wurden durch ein Glasdiaphragma getrennt, als Kathode wurde ein Platinblech, als Anode ein Quecksilbersee verwendet. An der Oberfläche des Quecksilbers wurde mit einem Magnetzischchen gerührt. Die Stromzuleitung erfolgte durch eingeschmolzene Platindrähte. Der Vorteil dieser Anordnung liegt in der automatischen Abtrennung des anodisch gebildeten Hg_2Cl_2 , wodurch die Aufarbeitung der Elektrolyseprodukte wesentlich erleichtert wird. Nachteilig ist der durch das Diaphragma erhöhte Zellwiderstand, da größere Klemmspannungen nötig sind.

Wegen der Sauerstoff- und Hydroyseempfindlichkeit der meisten Substanzen wurde generell als Schutzgas Stickstoff verwendet, der mit BTS-Katalysator (BASF) bei 130°C von Rest-Sauerstoff befreit und anschließend mit P_4O_{10} getrocknet wurde.

Die sorgfältige Reinigung und Absolutierung der verwendeten Lösungsmittel erfolgte durch Vortrocknung mit Natriumdraht und anschließendes Kochen unter Rückfluß über Na, K, Na/K-Legierung, Lithiumaluminiumhydrid, Na/Benzophenon oder Phosphorpentoxid unter Inertgas, die benötigten Mengen wurden nach Möglichkeit direkt in die jeweiligen Reaktionsgefäß abdestilliert. Die verwendeten Apparaturen wurden nach dem Zusammenbau durch Abfächeln mit einer Brennerflamme erwärmt, evakuiert und mit Stickstoff belüftet.

Die Charakterisierung der Elektrolyseprodukte erfolgte vorwiegend durch spektroskopische Messungen. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit einem JEOL C 60H-Spektrometer, die Infrarot-Spektren mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer 325 und die Raman-Spektren mit einem SPEX-Ramalog mit He/Ne-Laseranregung (632,8 nm, 50 mW) aufgenommen.

Zur Charakterisierung polymerer Siliciumchloride wurden Silicium und Chlor quantitativ bestimmt. Zur Siliciumbestimmung wurde die jeweilige Substanz (200 bis 300 mg) mit Äthylenglykol und Natriumperoxid in einer Parr-Bombe aufgeschlossen, das Silicium als K_2SiF_6 gefällt und dieses nach Lösen mit heißem Wasser mit NaOH gegen Phenolphthalein titriert. Die Bestimmung der Halogengehalte erfolgte potentiometrisch mit $AgNO_3$. Dazu wurden 200 bis 300 mg der Substanz mit methanolischer KOH in einem verschlossenen Kolben hydrolysiert und anschließend titriert.

Als Grundelektrolyt wurden 0,1—0,2 molare Lösungen von *TBAP* in *DME* verwendet und damit Lösungen der jeweiligen Substrate (10—20 %) hergestellt. In manchen Fällen, vor allem bei den Methylchlorsilanen und bei Tetrachlorsilan, wurde die Löslichkeit des *TBAP* stark vermindert. In diesen Fällen wurden Elektrolytlösungen geringerer Zusatzelektrolyt- und Substratkonzentrationen verwendet.

Die Ausgangsmaterialien Trimethylchlorsilan, Chlortrimethylsilan, Diphenyldichlorsilan, Trichlorphenylsilan und $SiCl_4$ standen zur Verfügung. Trimethylbromsilan, Trimethyliodsilan¹⁰ sowie die Disilane 1,2-Dichlortetramethyl-disilan¹¹ und Monochlorpentamethylsilan¹² und Oktaphenylcyclotetrasilan und sein Spaltprodukt Dichloroktaphenyltetrasilan⁸ wurden nach publizierten Vorschriften hergestellt.

Für die polarographischen Messungen wurden jeweils besonders gereinigte Produkte benutzt. Die Polarogramme wurden mit einem Princeton Applied Research Model 170 Electrochemistry System in einer Dreielektrodenanordnung aufgenommen. Als Arbeitselektrode diente eine Hg-Tropfelektrode, als Bezugselektrode eine 0,001 *M*- $AgClO_4$ (0,1 *M*-*TBAP*)/Ag-Elektrode, die möglichst nahe an die Arbeitselektrode gebracht wurde. Als Gegenelektrode diente der Hg-See am Boden der Zelle. Bei der Messung des Potentials wurde generell so vorgegangen, daß zuerst der Grundelektrolyt, 0,1 *M*-*TBAP* in *DME* auf polarographische Reinheit untersucht wurde. Zeigte sich im Bereich von —0,5 V bis zum Endanstieg von —3,5 V keine Stufe, so wurden darin die zu untersuchenden Halogensilane bis zu einer Konzentration von 10^{—3} mol/l gelöst und polarographiert.

Elektrolyse von

Triphenylchlorsilan

159 g *DME*, 33 g Ph_3SiCl , 19 g (0,06 mol) *TBAP*, Klemmspannung 50 V, Stromdichte 1,5 mA/cm². Das Produkt Ph_6Si_2 entstand in fast 100proz. Stromausbeute und wurde IR- und ramanspektroskopisch identifiziert.

Trimethylchlorsilan

Diese Elektrolyse wurde auch in einer ungeteilten Zelle durchgeführt (waagrechte Anordnung, Elektrodenquerschnitt 40 cm², Abstand 1,5 cm).

60 g *DME*, 40 g Me_3SiCl , 1 g (0,003 mol) *TBAP*, Klemmspannung 75 V, Stromdichte 1 mA/cm². Das Produkt Me_6Si wurde durch fraktionelle Destillation isoliert und an Hand von Siedepunkt, ¹H-NMR- und Ramanspektrum identifiziert. Die Mengenausbeute hängt natürlich von der Elektrolysendauer ab, nach 4 Tagen wurden 10,5 g Me_6Si isoliert.

Koelektrolyse von Trimethyl- und Triphenylchlorsilan

190 g *DME*, 10,9 g (0,1 mol) Me_3SiCl , 29,5 g (0,1 mol) Ph_3SiCl , 13 g (0,04 mol) *TBAP*; Klemmspannung 65 V, Stromdichte 4 mA/cm². An Hand der ¹H-

NMR-Spektren ließ sich die Elektrolyse gut verfolgen, es bildete sich nur 1,1,1-Trimethyl-2,2,2-Triphenyldisilan, das aus dem eingedampften Rückstand mit Cyclohexan extrahiert und aus 96% Ethanol umkristallisiert wurde. Die Identifizierung erfolgte durch Fp., $^1\text{H-NMR}$ -, Raman- und IR-Spektrum.

Trimethylbromsilan

84 g DME, 65 g Me_3SiCl , 8,2 g (0,024 mol) TBAP; Klemmenspannung 90 V, Stromdichte 2 mA/cm². Quecksilberausscheidung an der Kathode, Stromausbeute etwa 20%, Reduktionsprodukt Me_6Si_2 .

Trimethyliodsilan

100 g DME, 32,5 g Me_3SiI , 18,4 g (0,054 mol) TBAP; Klemmenspannung 30 V, Stromdichte 1 mA/cm². Keine Disilanbildung, starke Hg-Abscheidung an der Kathode.

Diphenyldichlorsilan

158 g DME, 82 g Ph_2SiCl_2 , 20 g (0,06 mol) TBAP; Klemmenspannung 60 V, Stromdichte 6,5 mA/cm². Der Katholyt färbte sich während der Elektrolyse blutrot, an der Kathode entstanden farblose, glänzende Kristalle, die eindeutig durch IR- und Ramanspektrum als $(\text{SiPh}_2)_4$ identifiziert wurden.

Methyltrichlorsilan

165 g DME, 35 g MeSiCl_3 , 15 g (0,044 mol) TBAP; Klemmenspannung 50 V, Stromdichte 1,5 mA/cm². Es entstand ein zitronengelber Niederschlag, unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln und an der Luft selbstentzündlich. Die offensichtlich polymer gebaute Verbindung hat nach der Elementaranalyse die Zusammensetzung $(\text{MeSiCl}_{0,22})_n$.

Phenyltrichlorsilan

150 g DME, 33 g PhSiCl_3 , 10 g (0,03 mol) TBAP; Klemmenspannung 80 V, Stromdichte 1,7 mA/cm². Nach Abfiltrieren von Hg_2Cl_2 und Abdestillieren von DME verbleibt ein ölicher Rückstand, der der fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Als einziges Reaktionsprodukt wurde $\text{Cl}_2\text{PhSiOCH}_2\text{OCH}_3$ (K_p : 85—88 °C) in einer Stromausbeute von 90—100% gefunden (Identifizierung durch $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektrum).

Tetrachlorsilan

160 g DME, 36 g SiCl_4 , 6 g (0,018 mol) TBAP; Klemmenspannung 90 V, Stromdichte 1 mA/cm². An der Kathode entstanden goldgelbe Blättchen, die, filtriert, gewaschen und getrocknet, eine Zusammensetzung $(\text{SiCl}_{0,7})_n$ zeigen. Das polymere Produkt war in allen Lösungsmitteln unlöslich, wurde an der Luft entfärbt und zersetzte sich explosionsartig mit HNO_3 conc.

Petamethylchlordisilan

120 g DME, 26 g $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2\text{Cl}$, 12 g (0,035 mol) TBAP; Klemmspannung 50 V, Stromdichte 2 mA/cm². Es konnte keine Bildung eines Tetrasilans beobachtet werden. An Hand der IR-Spektren des bei kontinuierlich steigender Temperatur destillierenden Produktes kann ausgesagt werden, daß sich Si—O—Si- und Si—O—C-Bindungssysteme, offensichtlich durch Reaktion mit dem Lösungsmittel, gebildet hatten.

1,2-Dichlortetramethyldisilan

173 g *DME*, 56 g $\text{ClMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{Cl}$, 11 g (0,03 mol) *TBAP*; Klemmenspannung 60 V, Stromdichte 4 mA/cm². Das Ergebnis entspricht dem bei Monochlorpentamethyldisilan erhaltenen, viele Reaktionsprodukte mit dem Lösungsmittel, keine Oligosilanbildung.

1,4-Dichloroktaphenyltetrasilan

160 g *DME*, 7,1 g Substrat, 12 g (0,035 mol) *TBAP*; Klemmenspannung 40 V, Stromdichte 1,5 mA/cm². Die Kathodengegend färbte sich blutrot, es entstehen farblose Kristalle, die gewaschen und getrocknet, durch IR- und ramanspektroskopische Messungen als $(\text{SiPh}_2)_4$ identifiziert wurden. Stromausbeute nahe 100 %.

Dank

Für die Aufnahme der Polarogramme sei Herrn Doz. Dr. *F. Hilbert* und Herrn Dipl.-Ing. *J. Klimbacher*, Graz, gedankt. Silanderivate wurden dankenswerterweise von der Fa. Wacker Chemie, Burghausen (BRD) zur Verfügung gestellt, dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, danken wir für apparative und personelle Unterstützung.

Literatur

- ¹ *E. Hengge*, Fortschr. chem. Forschung **51**, 1 ff. (1974).
- ² *E. Hengge* und *G. Litscher*, Angew. Chem. **88**, 414 (1976).
- ³ *R. E. Dessy*, *W. Kitching* und *T. Chivers*, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 453 (1966).
- ⁴ *R. J. Boczkowski* und *R. S. Bottei*, J. Organometal. Chem. **49**, 389 (1973).
- ⁵ *G. A. Mazzocchin*, *R. Seeber* und *G. Bontempelli*, J. Organometal. Chem. **121**, 55 (1976).
- ⁶ *R. E. Dessy* und *L. A. Bares*, Acc. Chem. Res. **5**, 415 (1972).
- ⁷ *W. G. Boberski* und *A. L. Allred*, J. Organometal. Chem. **88**, 73 (1975).
- ⁸ *A. W. P. Jarvie*, *H. J. S. Winkler*, *D. J. Peterson* und *H. Gilman*, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1921 (1961).
- ⁹ *E. Hengge* und *G. Olbrich*, Mh. Chem. **101**, 1074 (1970).
- ¹⁰ *C. Eaborn*, J. Chem. Soc. **1950**, 3077.
- ¹¹ *M. Ishikawa*, *M. Kumada* und *H. Sakurai*, J. Organometal. Chem. **23**, 63 (1970).
- ¹² *E. Carberry*, *T. Keene* und *J. Johnson*, J. Inorg. Nucl. Chem. **37**, 839 (1975).