

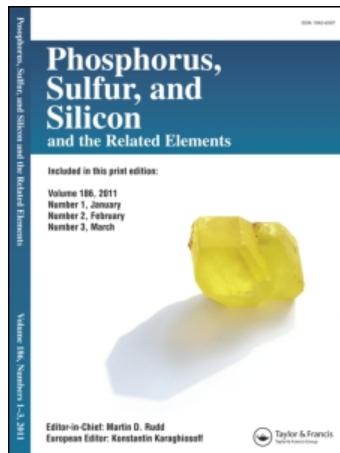
This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### Darstellung und Reaktivität von Phenylthiosubstituierten Oligosilanen

F. Uhlig<sup>a</sup>, B. Stadelmann<sup>a</sup>, A. Zechmann<sup>a</sup>, P. Lassacher<sup>a</sup>, H. Stüger<sup>a</sup>, E. Hengge<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Graz (Österreich), Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, Graz, Austria

**To cite this Article** Uhlig, F. , Stadelmann, B. , Zechmann, A. , Lassacher, P. , Stüger, H. and Hengge, E.(1994) 'Darstellung und Reaktivität von Phenylthiosubstituierten Oligosilanen', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 90: 1, 29 – 39

**To link to this Article: DOI:** 10.1080/10426509408016383

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408016383>

## PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT VON PHENYLTHIOSUBSTITUIERTEN OLIGOSILANEN

F. UHLIG, B. STADELmann, A. ZECHMANN, P. LASSACHER,  
H. STÜGER and E. HENGGE\*

Graz (Österreich), Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität,  
A-8010 Graz, Austria

(Received April 22, 1994; in final form June 2, 1994)

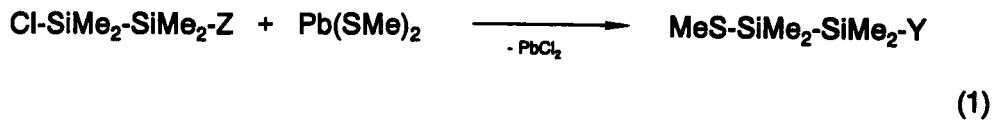
Phenylthio substituted oligosilanes are obtained from the reaction of oligomeric silicon halides with alkali metal thiophenolates  $M^!SPh$  ( $M^! = Li, Na, K$ ). Si—Si bonds are formed when phenylthiooligosilanes are reacted with alkali metal silicon compounds. Alkali metal thiophenolates, the second reaction products can be separated easily. Quite similarly, Fe—Si-bonds are obtained from phenylthiosilanes and  $Na[Fe(CO)_2Cp]$ . In contrast to the related alkali metal halide elimination reactions of organohalooligosilanes, transmetallations are never observed in the thiophenolate reactions.

**Key words:** Monomeric and oligomeric silylthiophenolates, oligomeric silanes with hydrogen, methyl and phenyl substituents;  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{29}Si$  NMR, mass spectroscopy.

### 1. EINLEITUNG

Monomere Silylthiole und alkyl- oder arylthiosubstituierte Silane<sup>1-3</sup> wurden schon seit einer Reihe von Jahren ausführlich beschrieben. Dagegen ist über entsprechende oligomere Silane bislang nur wenig bekannt.<sup>4-10</sup>

Die einzigen bisher beschriebenen Vertreter dieser Verbindungsklasse mit einem Si—S—C-Bindungsgerüst stellen mono- und dithiosubstituierte Disilane dar. So berichtete BECKER<sup>11</sup> 1984 über das Entstehen entsprechender Phenylthiopentaorganodisilane aus  $R_5SiH$  und Diphenyldisulfiden bei Temperaturen von etwa 190°C in Bombenrohren. Diese Bedingungen sollten für höhere Silane nicht in jedem Falle geeignet sein. SAKURAI *et al.*<sup>12</sup> sowie HENGGE und WALDHÖR<sup>13</sup> erhielten die Methylthiodisilane dagegen unter relativ milden Bedingungen durch Salzeliminierungen (Gleichung (1)).



$Z = Cl, Me; \quad Y = Me, SMe$

Über das chemische Verhalten dieser Verbindungen wurde bisher nicht berichtet.

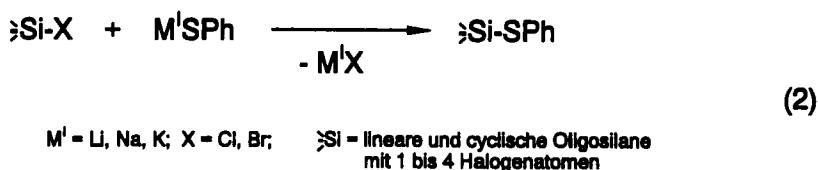
Anliegen dieser Arbeit war es daher, die Darstellung verschiedener phenylthiosubstituierter Silane zu beschreiben und ihre Reaktivität zu untersuchen.

\*Herrn Prof. Dr. Rühlmann zum 65. Geburtstag gewidmet.

## 2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

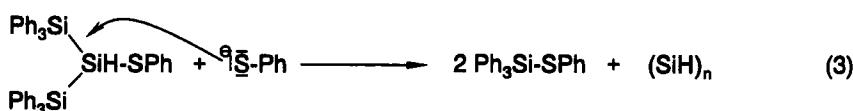
## 2.1. Darstellung Oligomerer Phenylthiosilane

Als erfolgversprechender Weg zur Darstellung der phenylthiosubstituierten Oligosilane erwies sich, wie auch schon bei den monomeren Silanen,<sup>1-3</sup> die Umsetzung entsprechender Silylhalogenide mit Thiophenolaten der Alkalimetalle Lithium, Natrium und Kalium (Gleichung (2)). Die dabei erhaltenen Phenylthiosilane lassen sich, sofern die Si-Atome Methyl- oder Phenylsubstituenten tragen, als farblose, kristalline Verbindungen isolieren. Die nur wasserstoffsubstituierten Derivate **11** und **12** (s. Tabelle) fallen dagegen als farblose, hochviskose Öle an.



Eine Übersicht über die erhaltenen Produkte und ihre  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten wird in Tabelle I gegeben. Zum Vergleich wurden eine Reihe Phenylthiomonosilane dargestellt. Ihre NMR-Verschiebungen sind ebenfalls in Tabelle I angeführt.

Während eine Umsetzung gemäß Gleichung (2) im Falle der alkyl- und phenylsubstituierten Silylhalogenide auch in Anwesenheit eines Überschusses an Thiophenolat glatt und ohne Nebenreaktionen verläuft, ist dieser bei Verwendung von Wasserstoff-haltigen Siliciumkomponenten unbedingt zu vermeiden. Als Nebenreaktion tritt hierbei eine Zersetzung des Siliciumgerüstes durch einen nucleophilen Angriff des überschüssigen Thiophenolates an einer Si—Si-Bindung ein. Im Falle reiner Si—H-Halogenide entstehen so nicht eindeutig identifizierbare Si-haltige Polymere und bei Verwendung des 2-Chlor-1,1,1,3,3,3-hexaphenyltrisilans zusätzlich, nahezu quantitativ, das Phenylthiotriphenylsilan (Gleichung (3)).



Wird ein Silan mit mehreren Halogenfunktionen mit einem Unterschub an Alkali-metallthiophenolat (bezogen auf die Anzahl der Halogenatome im Molekül) umgesetzt so erhält man erwartungsgemäß thiophenolsubstituierte Silane die noch Halogen im Molekül erhalten. Die Reaktion bleibt allerdings bei Monosilylhalogeniden nicht auf der Stufe der Mono- bzw. Disubstitution stehen, sondern es entstehen bevorzugt die Produkte, bei denen alle Halogenatome durch einen Thiophenolrest ausgetauscht wurden.

Die Umsetzung von Dimethyldichlorsilan mit einem Äquivalent Natriumthiophenolat ergibt so eine Produktverteilung von:



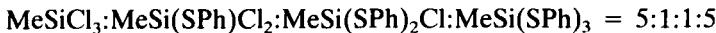
TABELLE I  
 $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten der thiophenylsubstituierten Silane 1-18 (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

Nr.	Verbindung	$\delta$ [ppm] / Kopplungskonstanten [Hz]
1	$\text{Me}_3\text{Si}-\text{SPh}^a$	17,0
2	$\text{Ph}_3\text{Si}-\text{SPh}^a$	- 2,8
3		$\text{Si}_{\text{SPh}}: -14,2$ (1 Si); $\text{Si}_{\text{b}}: -39,9$ (2 Si); $\text{Si}_{\text{c}}: -41,5$ (2 Si); $\text{Si}_{\text{d}}: -41,9$ (1 Si); $^1\text{J}_{\text{SiSPh}-\text{Si}_{\text{b}}} = 58,6$ ; $^1\text{J}_{\text{Si}_{\text{b}}-\text{Si}_{\text{c}}} = 57,9$ ; $^1\text{J}_{\text{Si}_{\text{c}}-\text{Si}_{\text{d}}} = -$ <sup>b</sup> $^2\text{J}_{\text{SiSPh}-\text{Si}_{\text{c}}} = 12,2$ ; $^2\text{J}_{\text{Si}_{\text{b}}-\text{Si}_{\text{d}}} = 9,3$
4	$\text{Ph}_3\text{Si}_{\text{a}}-\text{Si}_{\text{b}}(\text{H})\text{SPh}-\text{Si}_{\text{a}}\text{Ph}_3$	$\text{Si}_{\text{a}}: -18,6$ ; $\text{Si}_{\text{b}}: -44,9$ ; $^1\text{J}_{\text{Si}_{\text{b}}-\text{H}} = 180$
5	$\text{PhS-Si}(\text{Me})\text{Ph}-\text{SPh}^a$	12,9
6	$\text{PhS-SiMe}_2-\text{SPh}^a$	25,2
7	$\text{PhS-SiMe}_2-\text{SiMe}_2-\text{SPh}$	0,95
8	$\text{PhS-Si}_{\text{a}}\text{Me}_2-\text{Si}_{\text{b}}\text{Me}_2-\text{Si}_{\text{a}}\text{Me}_2-\text{SPh}$	$\text{Si}_{\text{a}}: 3,8$ ; $\text{Si}_{\text{b}}: -43,3$ ; $^1\text{J}_{\text{Si}_{\text{a}}-\text{Si}_{\text{b}}} = 74,1$
9	$(\text{PhS-Si}_{\text{a}}\text{Me}_2-\text{Si}_{\text{b}}\text{Me}_2-\text{Si}_{\text{c}}\text{Me}_2)_2$	$\text{Si}_{\text{a}}: 5,0$ ; $\text{Si}_{\text{b}}: 40,7$ ; $\text{Si}_{\text{c}}: 39,2$ ; $^1\text{J}_{\text{Si}_{\text{a}}-\text{Si}_{\text{b}}} = 71,0$ ; $^2\text{J}_{\text{Si}_{\text{a}}-\text{Si}_{\text{c}}} = 5,8$ ; $^1\text{J}_{\text{Si}_{\text{c}}-\text{Si}_{\text{b}}} = 60,0$ $^2\text{J}_{\text{Si}_{\text{a}}-\text{Si}_{\text{b}}} = 6,0$

TABELLE I (Continued)

Nr.	Verbindung	$\delta$ [ppm] / Kopplungskonstanten [Hz]
10		$\text{Si}_a: -14,7$ ; $\text{Si}_b: -39,0$ ; $^1\text{J}_{a,b} = 58,7$ ; $^2\text{J}_{a,b} = 12,2$ ;
11	$\text{PhS-SiH}_2\text{-SiH}_2\text{-SPh}$	$\text{Si}: -45,7$ ; $^1\text{J}_{\text{Si:H}} = 216,5$ ; $^2\text{J}_{\text{Si:H}} = 11,3$
12	$\text{PhS-Si}_a\text{H}_2\text{-Si}_b\text{H}_2\text{-Si}_a\text{H}_2\text{-SPh}$	$\text{Si}_a: -43,5$ (t) ; $^1\text{J}_{\text{Si}_a\text{-H}_a} = 203,3$ ; $^2\text{J}_{\text{Si}_a\text{-H}_a} = \text{n.gef.}$ ; $^1\text{J}_{\text{Si}_b\text{-H}_b} = 63,5$ ; $\text{Si}_b: -107,1$ (tq) ; $^1\text{J}_{\text{Si}_b\text{-H}_b} = 197,6$ ; $^2\text{J}_{\text{Si}_b\text{-H}_b} = 10,9$
13	$\text{MeSi}(\text{SPh})_3$	25,7
14	$\text{PhS-SiMe}_2\text{-Cl}^b$	31,2
15	$\text{MeS-Si}(\text{SPh})\text{Cl}_2^a$	25,5
16	$\text{MeSi}(\text{SPh})_2\text{Cl}^b$	25,8
17	$\text{PhS-Si}_a\text{Me}_2\text{-Si}_b\text{Me}_2\text{Cl}^b$	$\text{Si}_a: -3,4$ ; $\text{Si}_b: 4,8$ ;
18	$(\text{PhS})_2\text{SiMe-SiMe}(\text{SPh})_2$	9,7
n.gef. = nicht gefunden; <sup>a</sup> in $\text{CDCl}_3$ ; <sup>b</sup> nicht exakt bestimmbar		
<sup>c</sup> - $^{13}\text{C-NMR}$ : 1,2 ppm (s) 1x $\text{SiMe}_2$ ; 2,2 ppm (s) 1x $\text{SiMe}_2$ ; Phenylteil 133,4/130,9/129; 2/125,7 ppm ; <sup>1\text{H-NMR}</sup> : 0,06/0,07 (6H/ $\text{SiMe}_2$ ); 0,175/0,195 (6H/ $\text{SiMe}_2$ ); 7,2 (m) 5H/Ph		

Für die Reaktion von Methyltrichlorsilan mit Natriumthiophenolat im Molverhältnis 1:1,5 erhält man ein Verhältnis von:



Im Gegensatz dazu wird im Falle der  $\alpha,\omega$ -Halogensilane eine etwa statistische Verteilung der Reaktionsprodukte erhalten. Ein steuernder Einfluß einer Phenylthiogruppe auf die Zweitsubstitution über eine Si—Si-Bindung kann also weitestgehend ausgeschlossen werden. Überraschenderweise gilt dies nicht nur für relativ langkettige Silane (ab —Si<sub>3</sub>—), sondern auch schon für 1,2-Dihalogendisilane. So ergibt die Umsetzung von 1,2-Dichlortetramethyldisilan mit Natriumthiophenolat (1:1) ein Gemisch der Zusammensetzung



## 2.2. Charakterisierung der Phenylthiosilane

Die <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren der oligomeren R<sub>2</sub>Si- und SiH<sub>2</sub>-Verbindungen zeigen aufgrund der chemischen Verschiebungen, der Kopplungskonstanten und der Aufspaltungsbilder (<sup>29</sup>SI-INEPT-INADEQUATE-NMR<sup>15</sup>) eindeutig das Vorhandensein der erwarteten Strukturen an.

Die  $\delta$ -Werte der  $\alpha$ -ständigen Si-Atome sind gegenüber denen der chlorierten Derivate um etwa 15 bis 20 ppm hochfeldverschoben. Auf die übrigen Siliciumatome wird dagegen erwartungsgemäß kein größerer Effekt ausgeübt. In der folgenden Abbildung ist als Beispiel das Silicium <sup>29</sup>INEPT-INADEQUATE-Spektrum des 1,6-Bis(phenylthio)dodecamethylhexasilans dargestellt.

Die Si<sub>a</sub>-Si<sub>b</sub>-Kopplung ist hier mit 71,0 Hz wesentlich größer als in den cyclischen phenylthiosubstituierten Systeme (**3** 58,6 Hz; **10** 58,7 Hz). Die <sup>2</sup>J<sub>Si-Si</sub>-Kopplungen zwischen Si<sub>a</sub> und Si<sub>c</sub> sowie zwischen Si<sub>b</sub> und Si<sub>c</sub> sind überlagert und mit 5,7 bzw. 6,0 Hz nur etwa halb so groß wie die vergleichbarer Methylcyclohexasilan-Derivate (**3** 12,2 Hz; **10** 12,2 Hz).

Dies steht in guter Übereinstimmung mit den für das 1,6-Dibromdodecamethylhexasilan erhaltenen Daten, für welches im Vergleich mit den entsprechenden bromierten cyclischen Verbindungen<sup>16</sup> ein analoger Effekt beobachtet wird.

Die Größe der <sup>1</sup>J-Kopplungskonstanten ist stark vom Fermi-Kontakt-Term abhängig. Dieser wiederum wird von der Elektronendichte am Kern bestimmt, so daß für eine Kopplung über eine Bindung mit großem s-Charakter ein höherer Wert zu erwarten ist als für eine Bindung mit stärkerem p-Teil.<sup>17</sup>

Dies ist beim oben genannten Übergang offenbar der Fall und sollte auf eine Zunahme des s-Anteiles in den an der Bindung beteiligten Si<sub>a</sub>-Si<sub>b</sub>-Molekülorbitalen der Si-Ketten gegenüber denen der cyclischen Silane zurückzuführen sein. Für die weiteren <sup>1</sup>J-Kopplungen wird dieser Effekt nicht beobachtet. Ursache ist die Veränderung der Summe der Elektronegativitäten am jeweiligen thiophenolsubstituierten Si-Atom, da beim Übergang vom cyclischen zum offenkettigen Silan eine SiMe<sub>2</sub> gegen eine Methylgruppe ausgetauscht wird und letztere eine höhere Grupenelektronegativität besitzt als SiMe<sub>2</sub>.

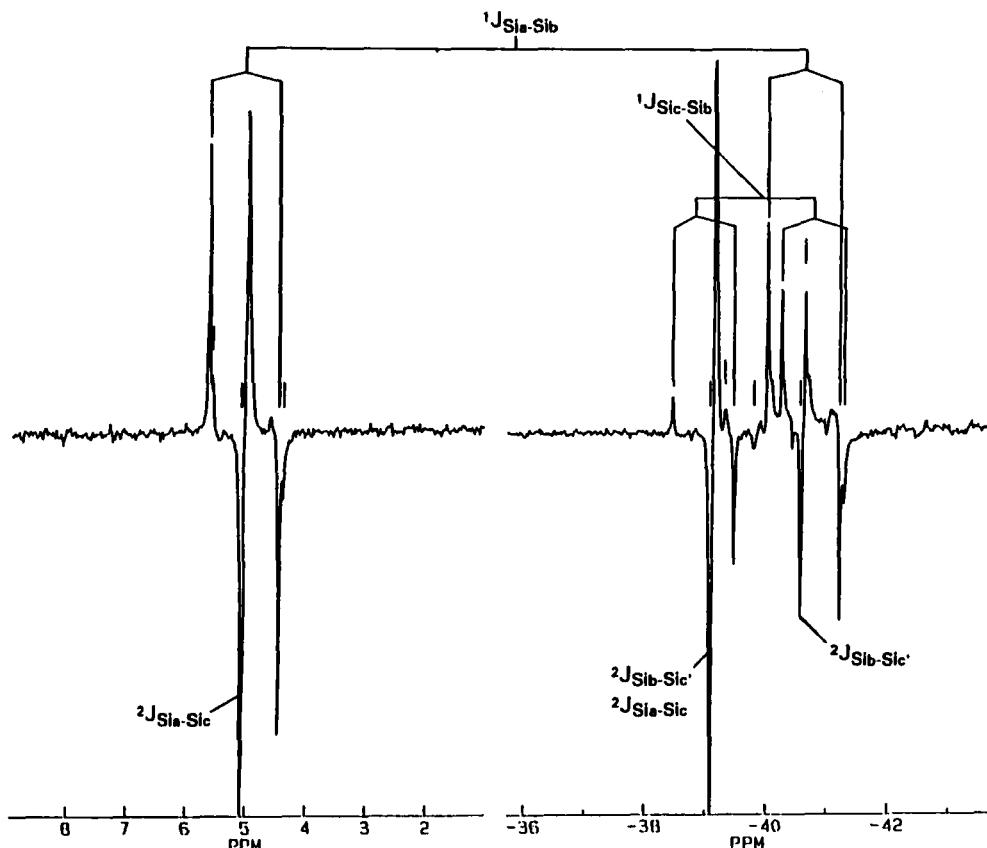


ABBILDUNG 1  $^{29}\text{Si}$ -INEPT-INADEQUATE-NMR-Spektrum des 1,6-Bis(phenylthio)dodecamethylhexasilans **9**.

Das Auftreten bzw. Nichtauftreten von Signalverdopplungen für *cis/trans*-Isomere in  $^{29}\text{Si}$ - oder  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Decamethylcyclohexasilanderivaten ist bislang nicht eindeutig erklärbar. So wird beispielsweise im 1,4-Dibrom-[16] und dem 1,4-Bis(triphenylsilyl)-derivat (s. Abschnitt 3.2.1.) eine Signalverdopplung beobachtet. 1,4-Bis(thiophenyl)- **10** und 1,4- $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ [16]-Derivate zeigen eine solche Aufspaltung jedoch nicht.

### 2.3. Reaktionen von Phenylthiosilanen mit verschiedenen Alkalimetall-Element-Verbindungen

Versuche die erhaltenen Phenylthiosilane mit Stannylsilanen oder Silylphosphanen gemäß Gleichung (4) zur Reaktion zu bringen führten lediglich wieder zu den unveränderten Ausgangstoffen.<sup>14</sup>

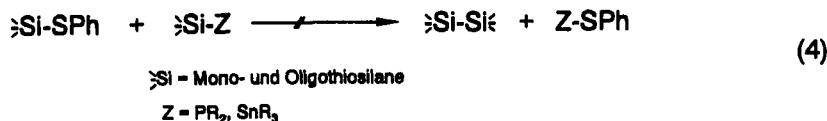
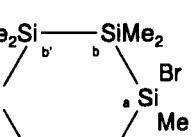
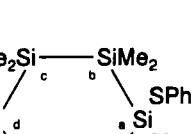
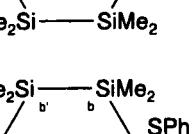
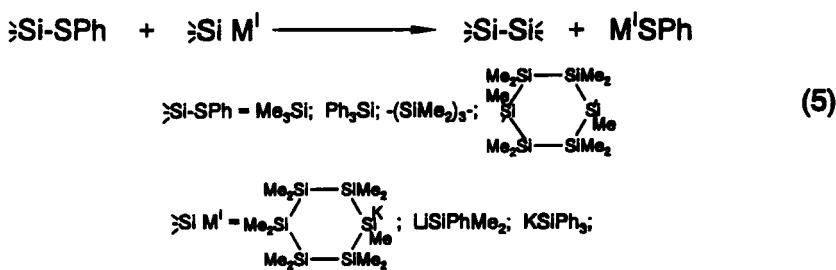


TABELLE II

Verbindung	Kopplungskonstanten [Hz]		
	$^1J_{\text{Si}-\text{Si}}$	$^2J_{\text{Si}-\text{Si}}$	$^1J_{\text{Si}-\text{SiC}} \circ ^1J_{\text{SiC}-\text{Si}}$
$(\text{Br}-\text{Si}_a\text{Me}_2-\text{Si}_b\text{Me}_2-\text{Si}_c\text{Me}_2-)_2$	72,4	6,8	59,8
	58,1/58,6	13,8/13,1	
$(\text{PhS}-\text{Si}_a\text{Me}_2-\text{Si}_b\text{Me}_2-\text{Si}_c\text{Me}_2-)_2$	71,0	5,8	60,0
	58,6	12,2	57,9
	58,7	12,2	

### 2.3.1. Reaktionen mit Silylalkalimetall-Derivaten

Als erfolgversprechend, im Sinne einer Si—Si-Bindungsknüpfung, erwies sich im Gegensatz zum bisher gezeigten die Reaktion der Phenylthiosilane mit Silylalkalimetall-Derivaten.



Während bei thiophenylsubstituierten Monosilanen die Reihenfolge des Zusammengenbens der Reaktanten keine Rolle spielt, muß bei Verwendung oligomerer Thiosilane ein Überschuß der Alkalimetallkomponente vermieden werden, also die Alkalimetallkomponente langsam zum Thiosilan gegeben werden, da sonst eine Zersetzung des Si-Gerütes eintritt.

Im Unterschied zu den bisher bekannten Reaktionen unter Alkalimetallhalogenidabspaltung unterbleiben bei Umsetzungen gemäß Gleichung (5). Ummetallierungsreaktionen vollständig.

Eine Abtrennung des entstehenden Thiophenolats ist in geeigneten Lösungsmitteln wie Kohlenwasserstoffen oder Diethylether ohne Probleme möglich. Insbesondere mehrfachthiolierte Mono- oder Oligosilane sollten so einen Zugang zu Verbindungen mit Si—Si-Bundungen ergeben, die bisher nicht oder nur in begrenztem Maße darstellbar sind.<sup>14</sup>

### 2.3.2. Reaktionen mit Alkalimetall-Eisenverbindungen

Versuche mit Alkali-Eisenverbindungen zeigen, daß eine Umsetzung unter Verwendung von Thiophenolaten in begrenztem Umfang auch für die Knüpfung von Übergangsmetall-Silicium-Bindungen möglich ist.



Bei Reaktionen von Alkali-Eisen-Verbindungen des in Gleichung (6) gezeigten Typs mit Silylhalogeniden kann es relativ leicht zu einem Alkali-Halogen-Austausch kommen. Als Folge davon entstehen Si-Polymere und die entsprechenden Dieisenkomplexe  $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$ . Dies lässt sich bei Verwendung der Phenylthiosilane vollständig unterdrücken. Nachteil dieser Umsetzung ist allerdings die im Vergleich zur Alkalimetall-Salz-Eliminierung deutlich längere Reaktionszeit.

Die Frage, inwieweit sich die Darstellung von Si-Übergangsmetall-Verbindungen gemäß Gleichung (6) auf andere Komplexe als die des Eisens ausdehnen lässt, bedarf noch der weiteren Betrachtung.

## 3. EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeiten werden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel werden nach Standardmethoden getrocknet. Als Aufnahmegerät für die NMR-Spektren diente ein Bruker-Kernresonanzspektrometer des Typs MSL 300. Die Massenspektren wurden mit einem Finigan-MAT-212 bzw. einem HP 5971/5890-II aufgenommen. Die GC-MS-Untersuchungen mit einem Gaschromatographen vom Typ HP 5870-II (Detektion MS) durchgeführt.

Die Umsetzung der Halogenmonosilane mit Alkalimetallthiophenolaten erfolgte in Analogie zu den in der Literatur angegebenen Vorschriften.<sup>1-3</sup> Die physikalischen Daten der erhaltenen Verbindungen entsprechen den dort angegebenen.

### 3.1. Darstellung Thiophenylierter Oligosilane-Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 10 mmol des jeweiligen Halogensilans in 50 ml Toluol, THF oder Ethylenglycoldimethylether(DME) wird langsam die entsprechende Menge des Alkalithiophenolats in 100 ml des Lösungsmittels unter Rühren bei Raumtemperatur (Ausnahmen Verb. 11 und 12) zugegeben.

Es wird 4–6 nachgerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 50–100 ml *n*-Pantan oder Diethylether versetzt und filtriert (G3).

### Phenylthioundecamethylcyclohexasilan 3

Ansatz: 2,5 g (6,8 mmol) Chlorundecamethylcyclohexasilan; LM: THF; Umkristallisation aus Ethanol (Fp = 50–52°C).

Ausbeute: 2,7 g (90% d. Th.) <sup>1</sup>H-NMR (ppm/TMS): 0,44(s) SiMe/3H; 0,09(m) SiMe<sub>2</sub>/24H; -0,04(s) SiMe<sub>3</sub>/6H; 7,3 (m) Ph/5H; - <sup>13</sup>C-NMR (ppm/TMS): -1,2 (SiMe); -4,5; -4,9; -5,5; -5,7 (SiMe<sub>2</sub>); 134,2 (C<sub>i</sub>); 135,6 (c<sub>o</sub>); 129,3 (c<sub>m</sub>); 127,3 (c<sub>p</sub>); - MS (m/e): 442 (10%/M<sup>+</sup>); 365 (20%/M-Ph); 307 (100%); Molmasse (ber.): 443,07 g/mol; C<sub>17</sub>H<sub>38</sub>SSi<sub>6</sub>; Elementaranalyse [gef.(ber.)]: C 45,9 (46,2); H 8,7 (8,6); Si 37,2(38,0)

### 1,2-Bis(phenylthio)tetramethyldisilan 7

Ansatz: 4,44 g (23,7 mmol) 1,2-Dichlortetramethyldisilan; LM: THF; Umkristallisation aus Diethylether/Pantan (Fp = 55–56°C).

Ausbeute: 6,7 g (85% d. Th.); - <sup>1</sup>H-NMR (ppm/TMS): 0,33 (s) SiMe<sub>2</sub>/3H; 7,38 (m) Ph/5H; - <sup>13</sup>C-NMR (ppm/TMS): 0,47 (SiMe<sub>2</sub>); 131,2 (C<sub>i</sub>); 135,3 (c<sub>o</sub>); 129,2 (c<sub>m</sub>); 127,2 (c<sub>p</sub>); - MS (m/e): 334 (2%/M<sup>+</sup>); 257 (100%/M-Ph); 225 (40%/M-SPh); - Molmasse (ber.): 334,31 g/mol; - C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>S<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>; Elementaranalyse [gef.(ber.)]: C 56,0(57,4); H 6,9(6,6)

### 1,3-Bis(phenylthio)hexamethyltrisilan 8

Ansatz: 4,90 g (12,5 mmol) 1,3-Dichlorhexamethyltrisilan<sup>18</sup>; LM: THF; Umkristallisation aus *n*-Pantan (Fp = 28–31°C).

Ausbeute: 4,2 g (85% d. Th.) - <sup>1</sup>H-NMR (ppm/TMS): 0,39 (s) Si<sub>6</sub>CH/6H; 0,17 (s) Si<sub>6</sub>CH/3H; 7,3 (m) Ph/5H; - <sup>13</sup>C-NMR (ppm/TMS): 0,45 (SiC<sub>a</sub>); -6,3 (SiC<sub>b</sub>); 131,7 (C<sub>i</sub>); 135,2 (c<sub>o</sub>); 129,2 (c<sub>m</sub>); 126,8 (c<sub>p</sub>); - MS (m/e): 392 (5%/M<sup>+</sup>); 315 (100%/M-Ph); 283 (60%/M-SPh) - Molmasse (ber.): 392,81 g/mol; C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>S<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>; Elementaranalyse [gef.(ber.)]: C 54,8(55,1); H 7,31(7,1); Si 22,0(21,4)

### 1,6-Bis(phenylthio)dodecamethylhexasilan 9

Ansatz: 6,0 g (14,4 mmol) 1,6-Dichlordodecamethylhexasilan<sup>18</sup>; LM: THF; Umkristallisation aus *n*-Pantan (Fp = 64°C).

Ausbeute: 7,7 g (95% d. Th.) - <sup>1</sup>H-NMR (ppm/TMS): 0,344 (s) Si<sub>6</sub>CH/3H; 0,22 (s) Si<sub>6</sub>CH/3H; 7,25 (m) Ph/5H; - <sup>13</sup>C-NMR (ppm/TMS): 0,58 (SiC<sub>a</sub>); -5,2 (SiC<sub>b</sub>); -4,15 (Si<sub>6</sub>C); 131,8 (C<sub>i</sub>); 135,4 (c<sub>o</sub>); 128,8 (c<sub>m</sub>); 126,8 (c<sub>p</sub>); - MS (m/e): 566 (5%/M<sup>+</sup>); 489 (30%/M-Ph); 457 (80%/M-SPh); 348 (100%/Si<sub>6</sub>Me<sub>10</sub>); - Molmasse (ber.): 567,27 g/mol; C<sub>24</sub>H<sub>46</sub>S<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>; Elementaranalyse [gef.(ber.)]: C 50, 62(50,8); H 8,12(8,1); Si 30,2(29,7).

### 1,4-Bis(phenylthio)decamethylcyclohexasilan 10

Ansatz: 1,5 g (3,1 mmol) 1,4-Dibromdecamethylcyclohexasilan<sup>19</sup>; LM: DME; Umkristallisation aus *n*-Pantan (Fp = 92–95°C).

Ausbeute: 1,15 g (70% d. Th.) - <sup>1</sup>H-NMR (ppm/TMS): 0,54 (s) SiMe/3H; 0,21 (s) SiMe<sub>2</sub>/6H; 0,04 (s) SiMe<sub>3</sub>/6H; 7,3 (m) Ph/5H; - <sup>13</sup>C-NMR (ppm/TMS): -1,5 (SiMe); -4,9 u. -6,7 (SiMe<sub>2</sub>); 133,3 (C<sub>i</sub>); 135,2 (c<sub>o</sub>); 128,9 (c<sub>m</sub>); 126,9 (c<sub>p</sub>); - MS (m/e): 459 (100%/M-Ph); 427 (50%/M-PhS); Molmasse(ber.): 537,20 g/mol; C<sub>22</sub>H<sub>40</sub>S<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>; Elementaranalyse [gef.(ber.)]: C 48,1(49,2); H 7,1(7,5)

### 1,1,2,2-Tetrakis(phenylthio)dimethylidisilan 18

Ansatz: 2,4 g (10,5 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlordimethylidisilan; LM: DME; Umkristallisation aus *n*-Pantan (Fp = 62–66°C).

Ausbeute: 2,5 g (45% d.Th.) - <sup>1</sup>H-NMR (ppm/TMS): 0,14 (s) SiMe/3H; 7,4 (m) Ph/10H; - <sup>13</sup>C-NMR (ppm/TMS): -0,05 (SiMe); 131,3 (C<sub>i</sub>); 135,6 (c<sub>o</sub>); 129,6 (c<sub>m</sub>); 126,4 (c<sub>p</sub>)

### 1,2-Bis(phenylthio)disilan 11

Ansatz: 2,8 g (12,7 mmol) 1,2-Dibromdisilan<sup>20</sup>; LM: Toluol; Reaktionstemperatur: -40°C; (Kp = Zers.) farbloses, hochviskoses Oel.

Ausbeute: 3,4 g (97% d.Th.) <sup>1</sup>H-NMR (ppm/TMS): 4,46 (s) SiH<sub>2</sub>/4H; 7,18 (m) Ph/5H

**1,3-Bis(phenylthio)trisilan 12**

Ansatz: 3,3 g (13,0 mmol) 1,3-Dibromtrisilan<sup>20</sup>; LM: Toluol; Reaktionstemperatur:  $-40^{\circ}\text{C}$ ; ( $K_p = \text{Zers.}$ ) farbloses, hochviskoses Öl.

Ausbeute: 4,0 g (98% d.Th.);  $^1\text{H-NMR}$  (ppm/TMS):  $\text{H}_a = 3,1$  (2H/quintett);  $\text{H}_b = 4,58$  (4H/t);  $^1\text{J}_{\text{H}-\text{H}} = 3,0$  Hz; 7,2 (m) Ph/10H

**1,1,1,2,2,2-Hexaphenyl-2-phenylthiotrisilan 4**

Ansatz: 1,65 g (2,8 mmol) 1,1,1,2,2,2-Hexaphenyl-2-chlortrisilan<sup>21</sup>; LM: THF; ( $F_p = 102-104^{\circ}\text{C}$ ).

Ausbeute: 1,1 g (60% d.Th.)  $^1\text{H-NMR}$  (ppm/TMS): 5,61 (s) SiH/1H; 7,1 – 7,9 (m) 6  $\times$  PhSi und 1  $\times$  PhS/35H

**3.2. Reaktivität Thiophenylierter Silane und Olgosilane****3.2.1. Reaktionen mit Alkalimetallsilanen-Allgemeine Arbeitsvorschrift**

Zu einer Lösung von 10 mmol des thiophenylierten Silanes in 50 ml THF wird bei Raumtemperatur langsam die entsprechende Menge eines frisch hergestellten Alkalimetallsilanes zugegeben. Es wird anschließend 3–4 h nachgerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Der Rückstand wird mit 50–100 ml *n*-Pantan oder Diethylether versetzt und filtriert (G3). Der nach Entfernen des Lösungsmittels anfallende Rückstand wird anschließend entweder aus Diethylether umkristallisiert oder destillativ aufgearbeitet.

**Ausgewählte Beispiele:****Pentamethylphenyldisilan**

Ansatz: 2,4 g (13,3 mmol) PhSSiMe<sub>3</sub>; 13,3 mmol LiSiPhMe<sub>2</sub>; LM: THF Ausbeute: 2,2 g (80% d.Th. nach Dest.); physikalische Daten: s.Lit.<sup>2</sup>

**Trimethylksilylundecamethylcyclohexasilan**

Ansatz: 0,6 g (3,3 mmol) PhSSiMe<sub>3</sub>; 3,2 mmol Kalium-undecamethylcyclohexasilan; LM: THF; Umkristallisation aus Essigsäureethylester/EtOH.

Ausbeute: 1,15 g (80% d.Th.); physikalische Daten: s.Lit.<sup>22</sup>

**Triphenylsilylundecamethylcyclohexasilan**

Ansatz: 1,8 g (5,4 mmol) PhSSiPh<sub>3</sub>; 5,3 mmol Kalium-undecamethylcyclohexasilan; LM: DME; Umkristallisation aus Essigsäureethylester ( $F_p = 106-108^{\circ}\text{C}$ ).

Ausbeute: 2,25 g (70% d.Th.)  $^{29}\text{Si-NMR}$  (ppm):  $-13,8$  (SiPh<sub>3</sub>);  $-81,7$  (SiMe);  $-38,3$  (2  $\times$  SiMe<sub>2</sub>);  $-40,8$  (2  $\times$  SiMe<sub>3</sub>);  $-43,2$  (1  $\times$  SiMe<sub>2</sub>) – Ms (m/e): 592 (5%/M<sup>+</sup>); 318 (20/Si<sub>6</sub>Me<sub>10</sub>); 259 (100/Ph<sub>3</sub>Si) Molmasse(ber.): 593,29 g/mol; C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>Si<sub>7</sub>; Elementaranalyse [gef.(ber.): C 59,6(58,7); H 8,3(8,02);

**1,3-Bis(undecamethylcyclohexasilanyl)hexamethyltrisilan**

Ansatz: 1,1 g (2,8 mmol) 1,3-Di(phenylthio)hexamethyltrisilan; LM: DME; 5,6 mmol Kalium-undecamethylcyclohexasilan; Umkristallisation aus Essigsäureethylester/EtOH ( $F_p = 159-162^{\circ}\text{C}$ ).

Ausbeute: 1,75 g (75% d.Th.) –  $^1\text{H-NMR}$  (ppm/TMS): 0,16 (m) –  $^{13}\text{C-NMR}$  (ppm):  $-1,1$ ;  $-2,9$ ;  $-3,5$ ;  $-4,1$ ;  $-4,8$ ;  $-6,6$ ;  $-9,1$ ; –  $^{29}\text{Si-NMR}$  (ppm):  $-73,3$  (2  $\times$  SiMe);  $-40,8$  (4  $\times$  SiMe<sub>2</sub>);  $-42,7$  (2  $\times$  SiMe<sub>3</sub>-Ring);  $-37,33$  (4  $\times$  SiMe<sub>2</sub>);  $-37,35$  (2  $\times$  SiMe<sub>2</sub>);  $-30,5$  (2  $\times$  SiMe<sub>2</sub>); – MS (m/e): 840 (5%/M); 508 (3/M-Si<sub>6</sub>Me<sub>11</sub>); 376 (10/Si<sub>6</sub>M<sub>11</sub>SiMe<sub>2</sub>); 333 (12%/Si<sub>6</sub>Me<sub>11</sub>); 318 (20%/Si<sub>6</sub>Me<sub>10</sub>); 73 (100/SiMe<sub>3</sub>).

**1,4-Bis(triphenylsilyl)decamethylcyclohexasilan†**

Ansatz: 0,4 g (0,75 mmol) 1,4-Bis(phenylthio)decamethylcyclohexasilan; 1,5 mmol KSiPh<sub>3</sub>; LM: DME; Umkristallisation aus Diethylether ( $F_p = 134-6^{\circ}\text{C}$ ).

Ausbeute: 0,48 g (75% d.Th.) –  $^1\text{H-NMR}$  (ppm/TMS): 0,26 (m) SiMe<sub>3</sub>/24H;  $-0,06/-0,03$  (m) SiMe/6H; 7,3 (m) Ph/10H; –  $^{29}\text{Si-NMR}$  (ppm):  $-10,85/-13,58$  (2  $\times$  Ph<sub>3</sub>Si);  $-36,7/-39,4$  (4  $\times$  SiMe<sub>2</sub>);  $-81,3/-83,3$  (2  $\times$  SiMe); Molmasse(ber.): 837,66 g/mol; C<sub>46</sub>H<sub>60</sub>Si<sub>8</sub>; Elementaranalyse: C 67,0 (65,9); H 7,4 (7,1)

†cis/trans-Isomere; s.Abschnitt 2.2.

### 3.2.2. Reaktionen von Thiosilanen mit Alkali-Eisenverbindungen

Zu 5,5 mmol eines Phenylthiosilanen in 20 ml THF werden bei  $-20^{\circ}\text{C}$  langsam 5,5 mmol Na[Fe(CO)<sub>2</sub>Cp] gelöst in Tetrahydrofuran zugegeben. Es wird über 12 h nachgerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird wie in 23 beschrieben weiter verfahren.

*Me<sub>3</sub>Si-Fe(CO)<sub>2</sub>Cp*: Ansatz: 1,0 g (5,5 mmol) PhSSiMe<sub>3</sub>; 5,5 mmol Na[Fe(CO)<sub>2</sub>Cp];  $^{29}\text{Si-NMR}$  (ppm): 41,4 ppm; IR (cm<sup>-1</sup>): 2013, 1951

### Cp(CO)<sub>2</sub>Fe-(SiMe<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-Fe(CO)<sub>2</sub>Cp

Ansatz: 1,4 g (2,5 mmol) PhS-(SiMe<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-SPh; 5 mmol Na[Fe(CO)<sub>2</sub>Cp];  $^{29}\text{Si-NMR}$  (ppm): 23,8 (2 Fe-Si); -30,9 (2 FeSi-Si); -36,7 (2Si) Weitere physikalische Daten s. [23]

## DANK

Die Autoren danken dem Fond zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung, der Fa. Wacker-Chemie GmbH, Burghausen, für die Überlassung von Silanderivaten.

## LITERATUR

1. D. Brandes in "Organometallic Chemistry Reviews," Bd. 7 Elsevier Scientific Publishing Comp., Amsterdam 1979, S. 257ff.
2. "Organometallic Compounds of Silicon," Ed. D. R. M. Walton, Chapman and Hall Ltd., London 1985.
3. D. A. Armitage in "The Chemistry of Organic Silicon Compounds," Part 2, John Wiley & Sons, Chichester 1989, S.1395ff.
4. C. G. Pitt and M. S. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1928 (1968).
5. C. G. Pitt, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6613 (1969).
6. J. Luggauer, Dissertation, TH Aachen 1960.
7. E. Hengge and M. Eibl, *J. Organomet. Chem.*, **371**, 137 (1989).
8. M. Ballestri, C. Chatigialoglu and G. Secani, *J. Organomet. Chem.*, **408**, Cl (1991).
9. I. Daroszewski, J. Lusztyk, M. Degueil, C. Navarro and B. Maillard, *J. C. S., Chem. Comm.*, 586 (1991).
10. J. C. Thompson and A. P. G. Wright, *Can. J. Chem.*, **57**, 994 (1979).
11. B. Becker, *Main Group Met. Chem.*, **11**, 67 (1988).
12. H. Sakurai, M. Kira and M. Kumada, *J. C. S., Chem. Comm.*, 889 (1967).
13. E. Hengge and S. Waldhör, *Monatsh. Chem.*, **105**, 671 (1974).
14. F. Uhlig and E. Hengge, Publikationen in Vorbereitung.
15. O. W. Sørensen, R. Freeman, T. Frenkiel and R. Schuck, *J. Magn. Res.*, **46**, 1795 (1982).
16. E. Hengge and M. Eibl, *Organometallics*, **10**, 3185 (1991).
17. H. A. Bent, *Chem. Rev.*, **125**, 275 (1961).
18. H. Gilman and S. Inoue, *J. Org. Chem.*, **29**, 3418 (1969).
19. E. Hengge and F. K. Mitter, *J. Organomet. Chem.*, **332**, 47 (1987).
20. K. Hessler and U. Katzenbeisser, in "Organosilicon Compounds—From Molecules to Materials," Ed. N. Auner, J. Weis, VCH Weinheim 1994, S.37.
21. H. Stüger and P. Lassacher, *J. Organomet. Chem.*, **450**, 79 (1993).
22. A. L. Allred, R. T. Schmart and D. A. VanBeek Jr., *Organometallics*, **11**, 4225 (1992).
23. E. Hengge, M. Eibl and B. Stadelmann, *Monatsh. Chem.*, **124**, 523 (1993).