Zur gezielten Synthese funktionell substituierter Oligosilane aus Silyltriflaten und Aminosilyllithiumverbindungen

Tailor-Made Synthesis of Functional Substituted Oligosilanes from Silyl Triflates and (Aminosilyl)lithium Compounds

Wolfram Uhlig

Laboratorium für Anorganische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, ETH-Hönggerberg, CH-8093 Zürich

Sonderdruckanforderungen an Dr. W. Uhlig. Fax: +41 (0)1-632-1149; E-mail: uhlig@inorg.chem.ethz.ch

Z. Naturforsch. **58b,** 183 – 190 (2003); eingegangen am 25. Oktober 2002

Diethylamino substituted silyllithium compounds have been prepared *in situ* from the corresponding phenylchlorosilanes and lithium. These reagents undergo coupling reactions with triflate derivatives of silanes and oligosilanes. Exchange processes analogous to metal halogen exchange and Si-Si bond cleavage, which are side reactions with chlorosilanes, were not observed. Based on the coupling reaction and the amino-to-triflate transformation, functionalized tri-, tetra-, penta- und hexasilanes have been synthesized. α,ω-Triflate substituted oligosilanes containing π-systems have also been obtained. These compounds are useful building blocks for new organosilicon polymers. The formation of the silicon polymers at low temperatures, in short reaction times, and with high yields is reported. The ^{29}Si NMR spectra indicate a regular, alternating arrangement of the building blocks in the polymer backbone.

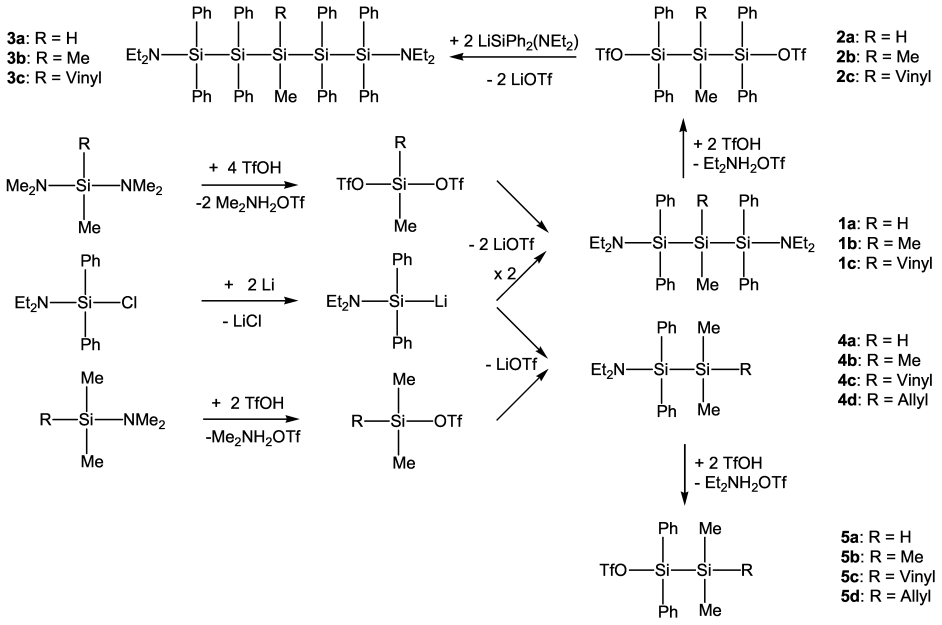
Key words: Aminosilanes, Oligosilanes, Silyl Triflates

Einleitung

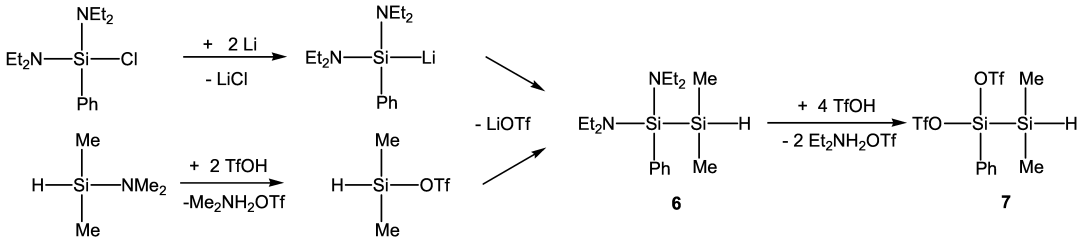
Polysilane finden auf Grund interessanter chemischer und physikalischer Eigenschaften vielseitiges Interesse [1, 2]. Zur Untersuchung dieser Eigenschaften ist es notwendig, Synthesewege zu strukturell wohldefinierten Oligo- und Polysilanen zu entwickeln. Die Standardmethode für die Si-Si-Kettenverlängerung basiert auf der Kombination zweier Schritte. Es sind dies (a) die Kopplung von Organosilyllithium-Verbindungen mit Silanen, die eine geeignete Abgangsgruppe (Halogen, Triflat) enthalten, und (b) die Umwandlung von organischen Gruppen (Phenyl-, *para*-Tolyl-, *para*-Anisyl- oder Allylgruppen) am Siliciumatom in gute Abgangsgruppen [3 – 5]. Auf dieser Methodologie basiert der Aufbau von Polysilan-Dendrimeren mit regulärer dreidimensionaler Struktur [6 – 10].

Synthetisch nützliche, lithiierte Silyl-Anionen waren lange Zeit auf eine Reihe einfacher Triorganosilylanionen wie Ph_3Si^-, Ph_2MeSi^-, $PhMe_2Si^-$ [11], Me_3Si^- [12 – 14] und $(Me_3Si)_3Si^-$ [15] beschränkt. Daneben wurden die funktionellen Vertreter Cl_3Si^- [16] und $(RO)_nMe_{3-n}Si^-$ [17] *in situ* hergestellt und durch Abfangreaktionen nachgewiesen. Stabile, funktionell substituierte Silyl-Anionen sind jedoch erst seit den Arbeiten von Tamao [18,19] und Roewer [20] über lithiierte Aminosilane bekannt. Da $Si(NR_2)$-Gruppen mittels Acetylchlorid [18,21] oder trockenem Chlorwasserstoff [22 – 23] leicht in Si-Cl-Gruppen umgewandelt werden können, bot sich eine neue Methode zur stufenweisen Si-Si-Kettenverlängerung. Leider treten bei der Umsetzung von Aminosilyl-Anionen mit Chlorsilanen Nebenreaktionen auf. Es sind dies Si-Si-Bindungsspaltungen sowie Metall-Halogen-Austauschreaktionen. Dadurch sinkt die Ausbeute, und mit zunehmender Kettenlänge werden destillative Reinigungsoperationen erschwert. Tamao hat deshalb die Verwendung des gemischten Reagenzes $(R_2N)R_2SiLi$/*i*-PrMgBr vorgeschlagen [24]. Intermediär bildet sich dabei eine (Aminosilyl)(*iso*-propyl)magnesium-Verbindung, deren Umsetzung mit Chlorsilanen durch eine hohe Chemoselektivität gekennzeichnet ist. Diese Methode eignet sich sehr gut, wenn das chlorierte Oligosilan keine weiteren funktionellen Gruppen enthält. Das während der Umsetzung regenerierte *iso*- Propylmagnesiumbromid greift aber andere im Molekül vorhandene funktionelle Gruppen, z. B. Si-H-Bindungen, an. Unsere Arbeiten

0932–0776 / 03 / 0200–0183 $ 06.00 © 2003 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com



Schema 1.

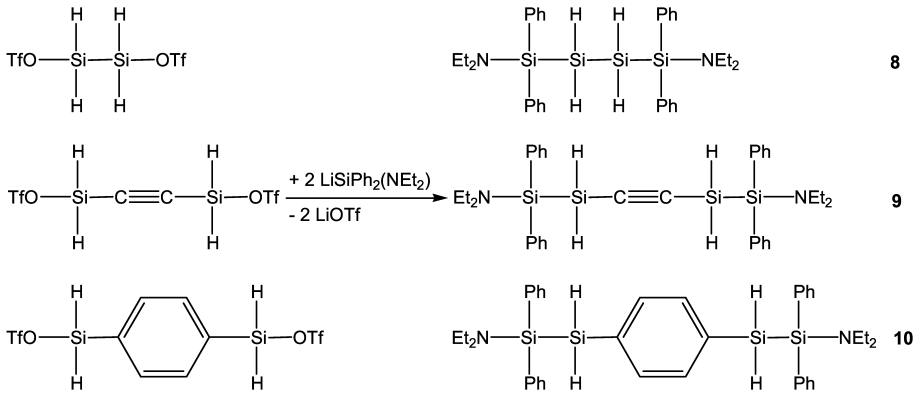


Schema 2.

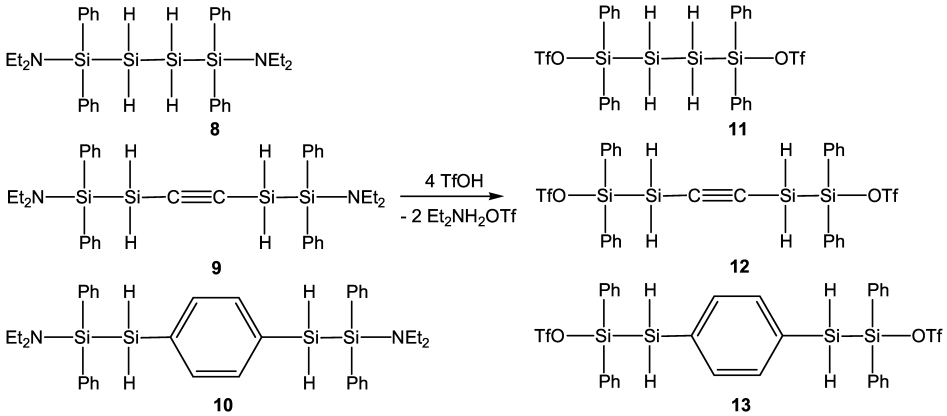
zur Reaktivität von Silyltriflaten mit Organometall-Verbindungen haben gezeigt, dass Nebenreaktionen, die bei der Verwendung von Chlorsilanen auftreten, häufig unterdrückt werden können [25–27]. Wir haben daher den systematischen Aufbau funktioneller Oligosilane aus Silyltriflaten und Aminosilyllithium-Verbindungen untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

Die hochreaktiven Silyltriflate und -bis(triflate) werden intermediär bei der Umsetzung entsprechender Aminosilane mit Trifluormethansulfonsäure in Diethylether gemäß Schema 1 erhalten [28]. Das Substitutionsmuster am Silicium ist dabei sehr variabel. Somit können auch funktionell substituierte Silane wie Vinyl- oder Si-H-Derivate umgesetzt werden. (Diethylamino)diphenylsilyllithium entsteht bei der Umsetzung von (Diethylamino)diphenylchlorsilan mit Lithium in THF [19]. Die Reaktionen liefern nahezu quantitative Ausbeuten. Daher werden beide Komponenten ohne weitere Aufarbeitung umgesetzt. Es entstehen die aminosubstituierten Trisilane **1a–1c** sowie die Disilane **4a–4d** in Ausbeuten über 90 %. Dabei ist zu berücksichtigen, dass Silyltriflate als Katalysatoren der Ringöffnungspolymerisation (ROP) von THF wirken können [29]. Deshalb wird das lithiierte Silan in THF vorgelegt und das Silyltriflat in Diethylether zugetropft. Das Silyltriflat liegt unter diesen Bedingungen gegenüber der Lithiumverbindung immer im Unterschuss vor und reagiert sehr schnell ab. Nur bei dieser Reaktionsführung wird keine ROP von THF beobachtet. Die erhaltenen aminosubstituierten Trisilane **1a–1c** und Disilane **4a–4d** können mittels Trifluormethansulfonsäure wiederum in die Silyltriflate **2a–2c** bzw. **5a–5d** überführt werden. Die erneute Umsetzung mit (Diethylamino)diphenylsilyllithium führt zur weiteren Kettenverlängerung, wie am Beispiel der Synthese der Pentasilane **3a–3c** in Schema 1 gezeigt wird.



Schema 3.

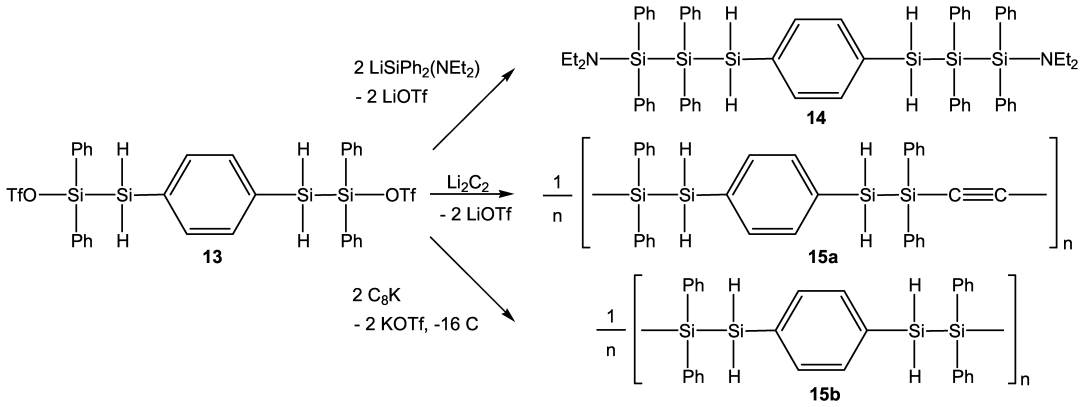


Schema 4.

In analoger Weise kann auch Bis(diethylamino)-phenylsilyllithium [20] mit Silyltriflaten umgesetzt werden. Wie Schema 2 zeigt, entsteht dabei ein Disilan **6**, das an einem Siliciumatom zwei Aminogruppen trägt. **6** kann mittels Trifluormethansulfonsäure in das bis(triflat)substituierte Disilan **7** überführt werden und gestattet Folgereaktionen, die zu verzweigten Oligosilanen führen können.

Das Syntheseprinzip eignet sich besonders zum Aufbau von Bausteinen für neue definiert strukturierte Organosiliciumpolymere. Kürzlich berichteten wir über den Aufbau von wasserstoffreichen Organosiliciumpolymeren aus α,ω-triflatsubstituierten Siliciumbausteinen und organometallischen Dinucleophilen [30, 31]. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht in der hohen Ausbeute sowie vor allem in der hohen Regioselektivität der Synthese. Da keine dem Metall-Halogen-Austausch analogen Prozesse beobachtet werden, findet man eine streng alternierende Anordnung der Synthesebausteine in der Polymerkette. Die dabei verwendeten, terminal triflatsubstituierten Disilane, Disilylalkine und 1,4-Disilylbenzole können durch Umsetzung mit (Diethylamino)diphenylsilyllithium modifiziert werden. Gemäß Schema 3 entstehen dabei das Tetrasilan **8**, das Bis(disilanyl)ethin **9** und das 1,4-Bis(disilanyl)benzol **10**. Diese Verbindungen enthalten terminale Aminogruppen, die mittels Trifluormethansulfonsäure wiederum gegen Triflatsubstituenten ausgetauscht werden können. Dabei kommt der Vorteil der Aminogruppen als Abgangsgruppen besonders zum Tragen. Die Verbindungen **8 – 10** enthalten mehrere unterschiedliche Bindungen, die von Trifluormethansulfonsäure leicht gespalten werden (Si-H, Si-Ph). Aminogruppen sind aber in diesem Fall die weitaus besten Abgangsgruppen [25] und so resultieren gemäß Schema 4 die Verbindungen **11 – 13**, welche als neue Synthesebausteine für Polymere dienen können.

In Schema 5 werden einige weitere Möglichkeiten der Modifizierung am Beispiel von **13** zusammengefasst. Durch Umsetzung mit (Diethylamino)diphenylsilyllithium ist eine weitere Verlän-



Schema 5.

gerung der Oligosilan-Seitenketten zum 1,4-Bis(trisilanyl)benzol **14** möglich. Die Reaktion mit Dilithiumacetylid LiC≡CLi führt zu einem Polymer **15a**, in dem Disilaneinheiten mit zwei verschiedenen π-Elektronensystemen alternieren. Zur Vermeidung der Bildung von Siloxanstrukturen bei der Hydrolyse des Reaktionsgemisches wird die lithiumorganische Verbindung in geringem Überschuss eingesetzt. Das Polymer besitzt dann terminale Ethingruppen. Die schmalen Signale im ^{29}Si-NMR-Spektrum von **15a** demonstrieren die hohe Regularität der Struktur des Polymers (Abb. 1). Die Umsetzung von **13** mit dem hochreaktiven Reduktionsmittel Kaliumgraphit C_8K führt zu einem Polymer **15b**, in dem Tetrasilaneinheiten mit Phenylengruppen alternieren. Diese Reduktion muss nach der „inversen Reduktionsmethode“ durchgeführt werden, d.h. das Reduktionsmittel wird zum Silyltriflat gegeben und nicht umgekehrt. Kaliumgraphit liegt dann immer im Unterschuss vor. Auf diese Weise wird verhindert, dass das extrem starke Reduktionsmittel C_8K die Triflatgruppe reduziert.

Die linearen Polymere **15a** und **15b** sind in Aromaten und Chloroform gut löslich. Die Molmassen wurden mittels GPC bestimmt. Sie betragen M_w = 7500; M_w:M_n = 1.9 (**15a**) bzw. M_w = 8900; M_w:M_n = 2.1 (**15b**). Die gefundenen Molmassen sind stark von der exakten Einhaltung der stöchiometrischen Verhältnisse abhängig.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass der synthetische Aufbau wohldefinierter Oligosilane durch Si-Si-Kettenverlängerung über lithiierte Aminosilane und Triflatzwischenstufen besonders bei funktionell substituierten Silanen eine effektive Methode darstellt. Die hohe Chemoselektivität und die hohen Ausbeuten der Umsetzung bei kurzen Reaktionszeiten und bei Raumtemperatur führen zu sehr reinen Produkten.

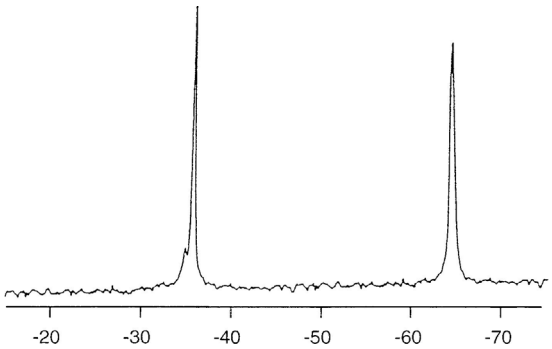


Abb. 1. ^{29}Si-NMR-Spektrum des Polymers **15a** in C_6D_6.

Dadurch kann in vielen Fällen auf aufwendige Reinigungsoperationen verzichtet werden. Die triflatsubstituierten Oligosilane können als Bausteine für neue Organosiliciumpolymere genutzt werden. Das Syntheseprinzip wird in der vorliegenden Arbeit nur an ausgewählten Beispielen vorgestellt. Das Potenzial der Methode ist jedoch weitaus größer, da die Anzahl der als Edukte verfügbaren Silyltriflat-Bausteine viel umfangreicher ist [32]. Anderseits können auch die von Tamao beschriebenen (Amino)phenyldisilane [19] aus Aminosilyllithium-Verbindungen und Aminosilyltriflaten erhalten werden. Gegenüber dem Einsatz analoger Chlorsilane ergibt sich eine Ausbeutesteigerung von 40 – 45 % auf 90 – 95 % bei kürzeren Reaktionszeiten.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter Schutzgas ausgeführt. Die Trifluormethansulfonsäure sollte vor der Verwendung unter Argon destilliert werden. Einzelheiten zur Reinigung sind in [33] (Kapitel 7) dargelegt. CF_3SO_3H ist stark hygroskopisch. Spuren von Wasser

Tab. 1. Physikalische Daten der Oligosilane **1a – 1c**, **2a – 2c**, **3a – 3c**, **4a – 4d**, **5a – 5d**, **6 – 8** und **11**.

Nr.	Formel Summenformel (Molmasse)	Sdp. (°C/mbar) Schmp.(°C)*	^{29}Si-NMR δ/ppm (C_6D_6)	^{13}C-NMR δ/ppm (C_6D_6)	^{1}H-NMR δ/ppm (C_6D_6)	C gef. (ber.)	H gef. (ber.)	N gef. (ber.)
1a	$(Et_2N)Ph_2Si$-Si^*HMe-$SiPh_2(NEt_2)$ $C_{33}H_{44}N_2Si_3$ (553.0)	143-146*	−14.7; −63.0*	−3.7 (MeSi), 14.4 (CH_3), 40.6 (CH_2N), 126.8, 128.3, 134.7, 140.6 (Ph)	0.21 (d, MeSi), 0.96 (t, CH_3), 2.97 (q, NCH_2), 3.77 (q, SiH), 7.22-7.53 (Ph)	71.44 (71.68)	7.77 (8.02)	4.80 (5.07)
1b	$(Et_2N)Ph_2Si$-Si^*Me_2-$SiPh_2(NEt_2)$ $C_{34}H_{46}N_2Si_3$ (567.0)	157-161*	−15.7; −37.4*	−3.1 (MeSi), 15.1 (CH_3), 39.8 (CH_2N), 126.5, 127.9, 135.2, 141.3 (Ph)	0.53 (s, Me_2Si), 0.92 (t, CH_3), 2.94 (q, NCH_2), 7.19-7.56 (Ph)	71.56 (72.02)	8.11 (8.18)	5.13 (4.94)
1c	$(Et_2N)Ph_2Si$-Si^*ViMe-$SiPh_2(NEt_2)$ $C_{35}H_{46}N_2Si_3$ (579.0)	149-153*	−15.0; −39.6*	−3.9 (MeSi), 15.7(CH_3), 40.9 (CH_2N), 126.5, 127.9, 135.2, 141.3 (Ph), 133.6, 136.1 (Vi)	0.64 (s, MeSi), 0.95 (t, CH_3), 3.00 (q, NCH_2), 5.67-6.43 (m, Vi), 7.15-7.61 (Ph)	72.27 (72.60)	7.68 (8.01)	5.11 (4.84)
2a	$(TfO)Ph_2Si$-Si^*HMe-$SiPh_2(OTf)$ $C_{27}H_{24}F_6O_6S_2Si_3$ (706.8)	–	+16.5; −61.3*	−1.5 (MeSi), 118.4 (CF_3), 125.5, 126.3, 132.0, 138.3 (Ph)	0.37 (d, MeSi), 3.88 (q, SiH), 7.09-7.86 (Ph)	46.17 (45.88)	3.67 (3.42)	–
2b	$(TfO)Ph_2Si$-Si^*Me_2-$SiPh_2(OTf)$ $C_{28}H_{26}F_6O_6S_2Si_3$ (720.9)	–	+17.8; −38.3*	−0.9 (MeSi), 117.8(CF_3), 125.0, 125.9, 132.4, 138.3 (Ph)	0.67 (s, Me_2Si), 7.04-7.79 (Ph)	46.25 (46.65)	3.55 (3.64)	–
2c	$(TfO)Ph_2Si$-Si^*ViMe-$SiPh_2(OTf)$ $C_{29}H_{24}F_6O_6S_2Si_3$ (732.9)	–	+16.0; −42.1	−1.7 (MeSi), 118.2(CF_3), 125.3, 127.0, 133.1, 140.2 (Ph), 132.0, 136.1 (Vi)	0.73 (s, MeSi), 5.59-6.38 (m, Vi), 7.04-7.77 (Ph)	47.16 (47.53)	3.34 (3.58)	–
3a	$[(Et_2N)Ph_2Si$-$Si^*Ph_2]_2Si^\circ$ HMe $C_{57}H_{64}N_2Si_5$ (917.6)	> 200 (Zers.)*	−15.9; −36.8*; −62.5°	−3.3 (MeSi), 14.6 (CH_3), 39.5 (CH_2N), 127.0-141.5 (Ph)	0.23 (d, MeSi), 0.99 (t, CH_3), 3.04 (q, NCH_2), 3.67 (q, SiH), 7.16-7.66 (Ph)	75.02 (74.61)	6.86 (7.03)	2.80 (3.05)
3b	$[(Et_2N)Ph_2Si$-$Si^*Ph_2]_2Si^\circ Me_2$ $C_{58}H_{66}N_2Si_5$ (931.6)	> 200 (Zers.)*	−14.0; −37.6*; −34.3°	−2.9 (MeSi), 14.7 (CH_3), 40,4 (CH_2N), 126.0-141.5 (Ph)	0.57 (s, Me_2Si), 0.98 (t, CH_3), 3.00 (q, NCH_2), 7.13-7.72 (Ph)	75.19 (74.78)	7.30 (7.14)	2.85 (3.01)
3c	$[(Et_2N)Ph_2Si$-$Si^*Ph_2]_2Si^\circ ViMe$ $C_{59}H_{66}N_2Si_5$ (943.6)	> 200 (Zers.)*	−14.8; −37.1*; −40.0°	−4.1 (MeSi), 16.0 (CH_3), 41.4 (CH_2N), 126.5-140.5 (Ph), 132.9, 137.0 (Vi)	0.68 (s, MeSi), 0.99 (t, CH_3), 2.89 (q, NCH_2), 5.71-6.54 (m, Vi), 7.02-7.80 (Ph)	74.66 (75.10)	6.77 (7.05)	3.09 (2.97)
4a	$(Et_2N)Ph_2Si$-Si^*Me_2H $C_{18}H_{27}NSi_2$ (313.6)	115-118 / 0.5	−16.0; −39.5*	−3.0 (MeSi), 14.8 (CH_3), 40.9 (CH_2N), 127.0, 128.9, 135.0, 140.4 (Ph)	0.27 (d, MeSi), 0.94 (t, CH_3), 2.93 (q, NCH_2), 3.81 (sept, SiH), 7.21-7.57 (Ph)	69.25 (68.94)	8.35 (8.68)	4.42 (4.47)
4b	$(Et_2N)Ph_2Si$-Si^*Me_3 $C_{19}H_{29}NSi_2$ (327.6)	125-127 / 0.4	−15.3; −19.3*	−2.5 (MeSi), 15.2 (CH_3), 41.6 (CH_2N), 126.7, 128.1, 136.3, 139.0 (Ph)	0.48 (s, Me_2Si), 0.96 (t, CH_3), 2.97 (q, NCH_2), 7.17-7.54 (Ph)	69.17 (69.66)	8.65 (8.92)	3.99 (4.28)
4c	$(Et_2N)Ph_2Si$-Si^*Me_2Vi $C_{20}H_{29}NSi_2$ (339.6)	128-132 / 0.8	−17.0; −21.7*	−4.1 (MeSi), 14.0(CH_3), 39.5 (CH_2N), 126.8, 128.2, 134.2, 140.1 (Ph), 132.6, 135.1 (Vi)	0.61 (s, MeSi), 0.99 (t, CH_3), 2.89 (q, NCH_2), 5.72-6.51 (m, Vi), 7.12-7.66 (Ph)	71.14 (70.73)	8.30 (8.61)	3.87 (4.12)
4d	$(Et_2N)Ph_2Si$-Si^*Me_2All $C_{21}H_{31}NSi_2$ (353.7)	130-134 / 0.5	−16.5; −18.1*	−3.0 (MeSi), 15.2 (CH_3), 40.0 (CH_2N), 126.5, 127.9, 141.0 (Ph), 12.4, 115.7, 134.8, 136.7 (Allyl)	0.38 (s, MeSi), 0.91 (t, CH_3), 2.96 (q, NCH_2), 1.54 (d, $SiCH_2$), 4.92 (m, CH_2), 5.98 (m, CH), 7.12-7.66 (Ph)	70.95 (71.32)	8.56 (8.84)	4.13 (3.96)
5a	$(TfO)Ph_2Si$-Si^*Me_2H $C_{15}H_{17}F_3O_3SSi_2$ (390.5)	–	+17.5; −36.8*	−1.0 (MeSi), 117.6 (CF_3), 124.8, 127.3, 135.1, 139.7 (Ph)	0.55 (d, MeSi), 3.73 (sept, SiH), 7.03-7.81 (Ph)	45.75 (46.13)	4.20 (4.39)	–
5b	$(TfO)Ph_2Si$-Si^*Me_3 $C_{16}H_{19}F_3O_3SSi_2$ (404.6)	145-148 / 0.1	+18.1; −17.4*	−1.4 (MeSi), 118.3(CF_3), 125.1, 127.9, 135.5, 140.2 (Ph)	0.51 (s, MeSi), 6.98-7.61 (Ph)	47.07 (47.50)	4.66 (4.73)	–
5c	$(TfO)Ph_2Si$-Si^*Me_2Vi $C_{17}H_{19}F_3O_3SSi_2$ (416.6)	–	+16.9; −20.0*	−1.3 (MeSi), 119.5 (CF_3), 125.0, 127.4, 135.4, 140.6 (Ph), 132.8, 134.6 (Vi)	0.68 (s, MeSi), 5.70-6.55 (m, Vi), 6.99-7.62 (Ph)	48.71 (49.02)	4.40 (4.60)	–
5d	$(TfO)Ph_2Si$-Si^*Me_2All $C_{18}H_{21}F_3O_3SSi_2$ (430.6)	–	+17.7; −16.9*	−2.6 (MeSi), 118.0 (CF_3), 126.0, 127.5, 135.6, 139.7 (Ph), 14.1, 116.9, 137.0 (Allyl)	0.49 (s, MeSi), 1.62 (d, $SiCH_2$), 4.97 (m, CH_2), 5.88 (m, CH), 7.05-7.61 (Ph)	49.83 (50.21)	5.20 (4.92)	–
6	$(Et_2N)_2PhSi$-Si^*Me_2H $C_{16}H_{32}N_2Si_2$ (308.6)	111-114 / 0.3	−11.8; −39.1*	−2.4 (MeSi), 15.1 (CH_3), 40.9 (CH_2N), 126.3, 128.0, 135.6, 139.9 (Ph) 7.22-7.53 (Ph)	0.28 (d, MeSi), 1.02 (t, CH_3), 2.87 (q, NCH_2), 3.76 (sept, SiH),	61.98 (62.27)	10.37 (10.45)	8.88 (9.08)
7	$(TfO)_2PhSi$-Si^*Me_2H $C_{10}H_{12}F_6O_6S_2Si_2$ (462.5)	–	+1.8; −35.7*	1.4 (MeSi), 119.5 (CF_3), 127.0, 127.9, 136.2, 141.3 (Ph)	0.65 (d, MeSi), 3.87 (sept, SiH), 7.08-7.89 (Ph)	26.44 (25.97)	2.44 (2.62)	–
8	$[(Et_2N)Ph_2Si$-$Si^*H_2]_2$ $C_{32}H_{44}N_2Si_4$ (569.1)	> 200 (Zers.)*	−17.8; −81.5*	16.0 (CH_3), 42.3 (CH_2N), 127.2, 128.4, 135.8, 140.4 (Ph)	0.98 (t, CH_3), 2.97 (q, NCH_2), 3.91 (s, SiH), 7.22-7.56 (Ph)	67.13 (67.54)	7.48 (7.79)	5.19 (4.92)
11	$[(TfO)_2PhSi$-$Si^*H_2]_2$ $C_{26}H_{24}F_6O_6S_2Si_4$ (722.9)	–	+15.3; −77.0*	117.6 (CF_3), 126.6, 128.1, 136.0, 140.8 (Ph)	4.16 (s, SiH), 7.0.9-7.73 (Ph)	42.98 (43.20)	3.45 (3.35)	–

in der Säure haben immer unerwünschte Siloxanbildung zur Folge. Die Säure ist mit den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht mischbar oder zersetzt diese. Sie mischt sich jedoch mit Diethylether. Diese Mischung ist im Rah-

men der angegebenen Reaktionszeiten hinreichend stabil. Durch Verwendung dieser Mischung wird die Säurekonzentration am Reaktionsort gegenüber dem Zusatz reiner Säure stark vermindert. Nebenreaktionen können dadurch vermieden werden.

Die NMR-Spektren wurden mit einem Gerät AC-250 der Firma Bruker gemessen. Mit Ausnahme der triflatsubstituierten Verbindungen wurden die ^{29}Si-NMR-Spektren unter Zusatz des Relaxationsreagenzes $Cr(acac)_3$ aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen triflatsubstituierter Siliciumatome schwanken in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösungen bis zu 3 ppm. Die Molmassen der Polymere wurden mittels GPC bestimmt (bezogen auf Polystyrolstandard).

Silyltriflate sollten nicht längere Zeit in THF gehandhabt werden, da sie in diesem Lösungsmittel als Polymerisationsinitiatoren wirken [29]. Umsetzungen mit Lösungen metallierter Silane in THF sind jedoch durchführbar, da die Silyltriflate sehr schnell mit der Organometallverbindung abreagieren.

Die Ausgangsverbindungen $(TfO)H_2Si\text{-}X\text{-}SiH_2(OTf)$ [30], Li_2C_2 [34], C_8K [35], $(Et_2N)Ph_2SiCl$ [19], $(Et_2N)_2PhSiCl$ [20] sowie $MeRSi(OTf)_2$ [25,28] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

Synthese von (Diethylamino)diphenylsilyllithium [18]

Zu einer Suspension von 0.7 g (0.1 mol) Lithium in 50 ml THF tropft man bei 0 °C eine Lösung von 2.9 g (0.01 mol) $(Et_2N)Ph_2SiCl$ in 50 ml THF. Nach wenigen Minuten färbt sich die Lösung grün. Die Lösung wird 4 h gerührt. Das unumgesetzte Lithium wird abgetrennt und die Lösung direkt für Folgereaktionen verwendet. Aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen kann auf eine quantitative Umsetzung geschlossen werden.

Synthese von Bis(diethylamino)phenylsilyllithium [20]

Zu einer Suspension von 0.7 g (0.1 mol) Lithium in 50 ml THF tropft man bei 0 °C eine Lösung von 2.85 g (0.01 mol) $(Et_2N)_2PhSiCl$ in 50 ml THF. Nach wenigen Minuten färbt sich die Lösung grün und wird 4 h gerührt. Danach erhält man eine tiefrote Lösung, deren ^{29}Si-NMR-Spektrum nur noch ein Signal (δ = +27.5 ppm) zeigt. Das unumgesetzte Lithium wird abgetrennt und die Lösung direkt für Folgereaktionen verwendet.

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Silyltriflaten mit Aminosilyllithiumverbindungen (Knüpfung von Si-Si-Bindungen)

Die Lösung der entsprechenden Aminosilyllithiumverbindung (0.01 mol in 100 ml THF) wird auf −10 °C gekühlt. Unter Rühren tropft man innerhalb von 10 min eine Lösung des triflatsubstituierten Silans (0.005 mol des Silylbis(triflats) bzw. 0.01 mol des Silyltriflats in 20 ml Diethylether) zu. Man rührt noch 20 min bei R.T. Danach hat sich die Lösung fast entfärbt. Man entfernt das THF/Ether-Gemisch im Vakuum und fügt 100 ml Toluol zu. Dabei fällt Lithiumtriflat aus und wird abgetrennt. Die resultierende Lösung wird im Vakuum (bis 100 °C / 1 mbar) eingeengt. Die Oligosilane resultieren als hellgelbe, hochviskose Öle in 90 – 95 % Ausbeute. Die Disilane **4a – 4d** können durch Destillation gereinigt werden. Höhere Oligomere zersetzen sich hingegen beim Versuch der Destillation. Aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Rohprodukte kann jedoch auf eine Reinheit von über 90 % geschlossen werden. Die Trisilane **1a – 1c**, die Pentasilane **3a – 3c**, das Tetrasilan **8** und das 1,4- Bis(trisilanyl)benzol **14** können aus Methylenchlorid in Form weißer Kristalle erhalten werden (Ausbeute 25 – 30 %). Die Verluste bei Destillation oder Kristallisation sind gegenüber den Ausbeuten der Rohprodukte jedoch so groß, dass die Rohprodukte für Folgereaktionen ohne weitere Reinigungsoperationen eingesetzt werden sollten. Die Einzeldaten der Verbindungen **1a – 1c**, **3a – 3c**, **4a – 4d**, **6** und **8** sind in Tab. 1 zusammengefasst.

9: ^{1}H-NMR (C_6D_6): δ = 0.93 (t, 12H, CH_3), 2.87 (q, 8H, NCH_2), 3.98 (s, 4H, SiH), 7.21 – 7.58 (m, 20H, Ph). – ^{13}C{^{1}H}-NMR (C_6D_6): δ = 15.5 (CH_3), 39.8 (NCH_2), 111.2 (C≡C), 126.5 – 140.5 (Ph). – ^{29}Si{^{1}H}-NMR (C_6D_6): δ = −16.2 (SiN), −74.9 (SiC≡C). – IR (film): ν = 2144 (SiH), 2034 (C≡C) cm^{-1}. – $C_{34}H_{44}N_2Si_4$ (593.1): ber. C 68.86, H 7.48, N 4.72; gef. C 68.56, H 7.36, N 4.55.

10: ^{1}H-NMR (C_6D_6): δ = 0.97 (t, 12H, CH_3), 2.95 (q, 8H, NCH_2), 4.17 (s, 4H, SiH), 7.04 – 7.67 (m, 24H, Ph). – ^{13}C{^{1}H}-NMR (C_6D_6): δ = 14.6 (CH_3), 40.3 (NCH_2), 127.0 – 142.5 (Ph). – ^{29}Si{^{1}H}-NMR (C_6D_6): δ = −18.8 (SiN), −60.9 (SiH_2). – IR (film): ν = 2152 (SiH) cm^{-1}. – $C_{38}H_{48}N_2Si_4$ (645.1): ber. C 70.75, H 7.50, N 4.34; gef. C 71.02, H 7.28, N 4.29.

14: Schmp. > 200 °C (Zers.). – ^{1}H-NMR (C_6D_6): δ = 0.89 (t, 12H, CH_3), 2.98 (q, 8H, NCH_2), 3.88 (s, 4H, SiH), 6.92 – 7.81 (m, 44H, Ph). – ^{13}C{^{1}H}-NMR (C_6D_6): δ = 16.0 (CH_3), 39.5 (NCH_2), 125.5 – 141.0 (Ph). – ^{29}Si{^{1}H}-NMR (C_6D_6): δ = −16.4 (SiN), −36.6 ($SiPh_2$), −61.8 (SiH_2). – IR (film): ν = 2148 (SiH) cm^{-1}. – $C_{62}H_{68}N_2Si_6$ (1009.7): ber. C 73.75, H 6.79, N 2.77; gef. C 74.04, H 6.55, N 3.01.

Allgemeine Vorschrift zur Spaltung von Aminosilanen mit Trifluormethansulfonsäure (Umwandlung einer Silylamino- in eine Silyltriflat-Funktion)

0.01 mol des Aminosilans werden in 100 ml Diethylether vorgelegt. Bei 0 °C wird unter Rühren eine etherische Lösung von Trifluormethansulfonsäure (pro abzuspaltender Aminogruppe 0.02 mol CF_3SO_3H in 25 ml Diethylether) innerhalb von 15 min zugetropft. Das Ammoniumsalz der Trifluor-

methansulfonsäure fällt quantitativ als weißer Feststoff aus und wird abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum (bis 50 °C/1 mbar) resultieren die Silyltriflate als hellgelbe Öle, die für Folgereaktionen ohne weitere Reinigungsoperationen eingesetzt werden.

Achtung! Destillationsversuche von Silyltriflaten, die Si-H-Bindungen enthalten, führen zur Zersetzung und häufig zur Explosion.

Die Einzeldaten der Verbindungen **2a – 2c**, **5a – 5d**, **7** und **11** sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

12: ^{1}H-NMR (C_6D_6): δ = 4.13 (s, 4H, SiH), 7.11 – 7.64 (m, 20H, Ph). – ^{13}C{^{1}H}-NMR (C_6D_6): δ = 111.2 (C≡C, 117.3 (CF_3), 126.5 – 140.5 (Ph). – ^{29}Si{^{1}H}- NMR (C_6D_6): δ = +18.6 (SiOTf), −72.9 (SiC≡C). – IR (film): ν = 2153 (SiH), 2031 (C≡C) cm^{-1}. – $C_{28}H_{24}F_6O_6S_2Si_4$ (746.9): ber. C 45.02, H 3.24; gef. C 45.46, H 3.01.

13: ^{1}H-NMR (C_6D_6): δ = 4.28 (s, 4H, SiH), 6.97 – 7.71 (m, 24H, Ph). – ^{13}C{^{1}H}-NMR (C_6D_6): δ = 127.0 – 142.5 (Ph). – ^{29}Si{^{1}H}-NMR (C_6D_6): δ = +17.3 (SiOTf), −61.6 (SiH_2). – IR (film): ν = 2156 (SiH) cm^{-1}. – $C_{32}H_{28}F_6O_6S_2Si_4$ (799.0): ber. C 48.10, H 3.53; gef. C 47.77, H 3.39.

Synthese des Polymers **15a**

0.032 mol *n*-Butyllithium (1.6 molar in Hexan) werden in 200 ml eines Ether/THF-Gemisches (1:1) vorgelegt. Bei −78 °C werden 1.31 g (0.01 mol) Trichlorethylen in 40 ml Ether innerhalb von 10 min zugetropft. Man erwärmt auf R.T. und lässt 2 h nachrühren (intermediäre Bildung von Li_2C_2). Während dieser Zeit fällt LiCl als weißer Niederschlag aus. Die Mischung wird auf −20 °C gekühlt und tropfenweise mit 0.01 mol **13** in 100 ml Diethylether versetzt. Danach wird auf R.T. erwärmt und noch 2 h gerührt. Eine hydrolysierte Probe der Reaktionslösung sollte danach neutral oder schwach basisch reagieren. (Eine saure Reaktion weist auf überschüssige, unumgesetzte Silyltriflatgruppen hin. In diesem Fall muss nochmals Li_2C_2 zugesetzt werden). Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum (bis 50 °C/1 mbar). Der Rückstand wird in 200 ml Toluol aufgenommen. Man tropft 2 ml Isopropanol zu, um verbliebene Reste metallorganischer Spezies zu zerstören und trennt die ausgefallenen Lithiumsalze ab. Nach Einengen des Filtrats resultiert **15a** als hochviskoses, gelbes Öl in 90 % Ausbeute.

15a: ^{1}H-NMR (C_6D_6): δ = 4.33 (4H, SiH), 7.06 – 7.68 (m, 28H, Ph). – ^{13}C{^{1}H}-NMR (C_6D_6): δ = 110.1 (C≡C), 125.5 - 142.0 (Ph). – ^{29}Si{^{1}H}-NMR (C_6D_6): δ = −35.9 ($SiPh_2$), −64.3 (SiH_2). – IR (film): ν = 2155 (SiH), 2039 (C≡C) cm^{-1}. – M_w = 7500; M_w:M_n = 1.9. – $C_{32}H_{28}Si_4$ (524.9): ber. C 73.22, H 5.38; gef. C 73.45, H 5.66.

Synthese des Polymers **15b**

0.01 mol **13** werden in 100 ml Dimethoxyethan vorgelegt. Innerhalb von 1 h werden bei R.T. 2.72 g (0.021 mol) C_8K portionsweise zugesetzt. Die Reaktion verläuft exotherm. Das Reduktionsmittel verfärbt sich von goldbronze nach schwarz. Man lässt solange nachrühren, bis eine hydrolysierte Probe der Lösung nicht mehr sauer reagiert. Damit ist nachgewiesen, dass keine unumgesetzten Silyltriflatgruppen mehr vorhanden sind. Man engt die Lösung auf 20 ml ein und versetzt mit 100 ml Toluol. Graphit und Kaliumsalz werden abfiltriert. Nach Einengen der Lösung im Vakuum (bis 50 °C/1 mbar) resultiert **15b** als hochviskoses, gelbes Öl in 85 % Ausbeute.

15b: ^{1}H-NMR (C_6D_6): δ = 4.13 (4H, SiH), 6.95 – 7.55 (m, 28H, Ph). – ^{13}C{^{1}H}-NMR (C_6D_6): δ = 125.5 – 142.0 (Ph). – ^{29}Si{^{1}H}-NMR (C_6D_6): δ = −37.0 ($SiPh_2$), −67.1 (SiH_2). – IR (film): ν = 2149 (SiH) cm^{-1}. – M_w = 8900; M_w:M_n = 2.1. – $C_{30}H_{28}Si_4$ (500.9): ber. C 71.94, H 5.63; gef. C 72.31, H 5.89.

Dank

Der Autor dankt der Wacker-Chemie GmbH, Burghausen, und der Siemens (Schweiz) AG für Chemikalienspenden. Herrn Prof. R. Nesper (ETH Zürich) sei für fördernde Unterstützung der Arbeiten gedankt.

[1] R. West, in: S. Patai, Z. Rappoport (eds): The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Chapter 19, Wiley, New York (1989).
[2] R. West, in: A. G. Davies (ed.): Comprehensive Organometallic Chemistry II, Chapter 3, Elsevier Science, Oxford (1995).
[3] K. Tamao, A. Kawachi, Ad. Organomet. Chem. **38**, 1 (1995).
[4] P. D. Lickiss, C. M. Smith, Coord. Chem. Rev. **145**, 75 (1995).
[5] J Belzner, U Dehnert, in: Z. Rappoport, Y. Apeloig (eds): The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2, Chapter 14, Wiley, Chichester (1998).
[6] L. B. Lambert, J. L. Pflug, C. L. Stern, Angew. Chem. **107**, 106 (1995); Angew. Chem. Int. Ed. **34**, 98 (1995).
[7] H. Suzuki, Y. Kimata, S. Satoh, A. Kuriyama, Chem. Lett. 293 (1995).
[8] A. Sekiguchi, M. Nanjo, C. Kabuto, H. Sakurai, J. Am. Chem. Soc. **117**, 4195 (1995).
[9] J. Lambert, J. L. Pflug, J. M. Denari, Organometallics **15**, 615 (1996).
[10] M. Nanjo, A. Sekiguchi, Organometallics **17**, 492 (1998).
[11] H. Gilman, G. D. Lichtenwalter, J. Am. Chem. Soc. **80**, 608 (1958).

[12] H. Sakurai, A. Okada, M. Kira, K. Yonezawa, Tetrahedron Lett. 1511 (1971).
[13] W. C. Still, J. Org. Chem. **41**, 3063 (1976).
[14] R. Corriu, C. Guerin, B. Kolani, Bull. Soc. Chim. Fr. 974 (1985).
[15] J. Dickhaut, B. Giese, Org. Synth. **70**, 164 (1991).
[16] R. A. Benkeser, Acc. Chem. Res. **4**, 94 (1971).
[17] H. Watanabe, K. Higuchi, T. Goto, T. Muraoka, J. Inose, M. Kagejama, Y. Iizuka, M. Nozaki, Y. Nagai, J. Organomet. Chem. **218**, 27 (1981).
[18] K. Tamao, A. Kawachi, Y. Ito, J. Am. Chem. Soc. **114**, 3989 (1992).
[19] K. Tamao, A. Kawachi, Y. Nakagawa, Y. Ito, J. Organomet. Chem. **473**, 29 (1994).
[20] K. Trommer, U. Herzog, U. Georgi, G. Roewer, J. Prakt. Chem. **340**, 557 (1998).
[21] A. Kawachi, K. Tamao, Bull. Chem. Soc. Jpn. **70**. 945 (1997).
[22] K. Tamao, G.-R. Sun, A. Kawachi, S. Yamaguchi, Organometallics **16**, 780 (1997).
[23] K. Trommer, U. Herzog, G. Roewer, J. Organomet. Chem. **540**, 119 (1997).
[24] A. Kawachi, K. Tamao, J. Organomet. Chem. **601**, 259 (2000).
[25] W. Uhlig, Chem. Ber. **129**, 733 (1996).
[26] W. Uhlig, in M. Gielen, R. Willem, B. Wrackmeier (eds): Solid State Organometallic Chemistry, p. 397, Wiley, Chichester (1999).
[27] W. Uhlig, J. Prakt. Chem. **342**, 132 (2000).
[28] W. Uhlig, C. Tretner, J. Organomet. Chem. **467**, 31 (1994).
[29] J. S. Hrkach, K. Matyjaszewski, J. Polym. Sci., Part A. Polym. Chem. **33**, 285 (1995).
[30] W. Uhlig, Silicon Chemistry **1**, 129 (2002).
[31] W. Uhlig, in N. Auner, J. Weis (eds): Organosilicon Chemistry V, Wiley-VCH, Weinheim, 2002 (im Druck).
[32] W. Uhlig, Prog. Polym. Sci. **27**, 255 (2002).
[33] H. Emde, D. Domsch, H. Feger, U. Frick, A. Götz, H. H. Hergott, K. Hofmann, W. Kober, K. Krägeloh, T. Oesterle, W. Steppan, W. West, G. Simchen, Synthesis 1 (1982).
[34] S. Ijadi-Magshoody, Y. Pang, T. J. Barton, J. Polym. Sci., Part A. Polym. Chem. **28**, 955 (1990).
[35] W. Uhlig, Z. Naturforsch. **51b**, 703 (1995).