Darstellung und Charakterisierung einfacher α -Sila- und α,ω -Disilaalkane als Vorstufen für die CVD-Erzeugung von amorphem Silicium a-SiC:H

Synthesis and Characterization of Simple α -Sila- and α,ω -Disilaalkanes:
Precursors for the CVD Production of Amorphous Silicon a-SiC:H

Hubert Schmidbaur* und Cornelia Dörzbach

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4,
D-8046 Garching

Z. Naturforsch. **42b**, 1088–1096 (1987); eingegangen am 10. September 1986

Disilaalkanes, Silanes, Amorphous Silicon, Hydrosilylation

Preparative methods have been explored for the synthesis of small, volatile polysilaalkanes, which could serve as starting materials for the production of amorphous silicon a-SiC:H. High yield pathways have been developed for $\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_3$ and $\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_3$. These compounds can be converted into symmetrically halogen-functional derivatives through the reactions with SnCl_4 or Br_2 . The homologous $\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_2\text{CH}_3$ has also been prepared and halogenated, starting from the corresponding vinylsilane *via* the hydrosilylation route. Allylsilanes were the source of the synthesis of $\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{SiH}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$, $\text{SiH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_3)_2$, or $\text{HSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_3)_3$. Methylated derivatives are also available. — Some physical and spectroscopic properties of the new compounds have been investigated. In particular, NMR data were collected and used for an assessment of structure and isomerism.

Amorphes Silicium (a-Si) ist ein vielversprechendes Material für Solarzellen zur Umwandlung von Licht in elektrische Energie [1]. Sollte es gelingen, den Wirkungsgrad solcher photovoltaischer Elemente zu erhöhen, so könnten diese Zellen nicht zuletzt aus Gründen der Wirtschaftlichkeit den Bauelementen aus ein- oder polykristallinem Silicium überlegen sein. a-Si wird derzeit in der Regel aus Gemischen von Silanen und Alkanen (z.B. SiH_4/CH_4) erzeugt und enthält erhebliche Anteile (bis zu 1%) von Kohlenstoff und Wasserstoff (a-Si:C, a-Si:H). In neueren Varianten ist auch Fluor zugegen (a-Si:F) [2, 3]. Zur Steuerung des Gehalts an Fremdelementen muß die relative Konzentration der Gase genau kontrolliert werden [3, 4]. Es wurde und wird deshalb auch versucht, einfache Alkylsilane als Substrate für die thermische oder Plasmaabscheidung einzusetzen. Die Palette der hierfür verfügbaren Substanzen ist jedoch noch gering, und häufig fehlen günstige Darstellungsverfahren für die in Frage kommenden Verbindungen, die neben Silicium nur noch aus Kohlenstoff, Wasserstoff sowie Fluor bestehen sollten. Hohe Flüchtigkeit, Lagerfähigkeit und wirtschaft-

liche Reinigungsverfahren sind weitere wichtige Kriterien, die bei der Beurteilung der Einsatzfähigkeit von Bedeutung sind.

Wir berichten hier über neue oder verbesserte Darstellungsmethoden für einige einfache Alkylsilane sowie über deren analytische und spektroskopische Charakterisierung.

1,4-Disilabutan und 1,4- und 1,5-Disilapentan

Nach eingehenden Untersuchungen über Disilyl-methan [5–8] wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit die beiden folgenden noch leicht flüchtigen Homologen intensiver studiert. Die beiden Substanzen sind zwar vorbeschrieben [9–13], aber über ihre Eigenschaften ist wenig bekannt. Insbesondere interessiert eine gezielte Funktionalisierung, die weitere Umwandlungen möglich macht.

1,4-Disilabutan ist ausgehend von technischem Vinyltrichlorsilan in zwei Stufen zugänglich [14–18]. Es gelang, die Ausbeute der Hydrosilylierung mit HSiCl_3 durch Ausführung der Umsetzung bei höherer Temperatur und im Autoklaven auf nahezu 100% zu steigern. Ähnlich kann die Überführung der Hexachlorverbindung in das Hydrid durch Umsetzung mit LiAlH_4 in $n\text{-Bu}_2\text{O}$ bei 80–100 °C auf 98% optimiert werden:

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Schmidbaur.

1 ist eine leicht flüchtige (Kp. = 44–46 °C), an der Luft nicht selbstentzündliche Flüssigkeit, die unbegrenzt lagerfähig ist. Neben den IR- und Raman-Spektren [13] dienen die NMR-Daten zur Identifizierung: $\delta\text{C} = 2,08$ ppm; $J(\text{CH}) = 125$ Hz; $J(\text{SiC}) = 53,7$ Hz.

Die Verbindung ist mit 1–1,5 Äquivalenten SnCl_4 einheitlich zum 1,4-Dichlor-1,4-disilabutan (**2**) chlorierbar. Mit elementarem Brom entsteht analog die entsprechende Dibromverbindung **3**:

Bei geeigneter Reaktionsführung werden Ausbeuten von 70–80% erzielt. Die Substanzen stellen farblose, destillierbare Flüssigkeiten dar, die an feuchter Luft infolge Hydrolyse stark rauchen. Die spektroskopischen Daten sind im Experimententeil zusammengestellt. Während **2** gut lagerfähig ist, beobachtet man bei **3** eine langsame Umlagerung in das Isomere $\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiHBr}_2$ (**3a**) (Abb. 1).

Abb. 1. ^{29}Si -NMR-Spektrum der Verbindung **3**.

2 wird von überschüssigem SnCl_4 in das Tetrachlorid **2a** übergeführt, das aber nicht isoliert wurde. Es

ist im Reaktionsgemisch NMR-spektroskopisch erkennbar.

1,5-Disilapentan (**4**) entsteht aus Allyltrichlorsilan durch Hydrosilylierung mit HSiCl_3 [9, 18–20], gefolgt von der Hydrierung mit LiAlH_4 in 80 bzw. 90% Ausbeute:

4 stellt wie **1** eine farblose, destillierbare Flüssigkeit dar, die nicht selbstentzündlich und gut lagerfähig ist. Die Substanz ist wieder mit SnCl_4 oder Br_2 in guten Ausbeuten zu **5** und **6** funktionalisierbar (Abb. 2):

Abb. 2. ^{29}Si -NMR-Spektrum der Verbindung **6**.

Bei Bromüberschuß entsteht leicht das Tetrabromid (**6a**).

Das 1,4-Isomere von **4** ist aus Dichlormethylvinylsilan mit HSiCl_3 [21] und nachfolgender Hydrierung zugänglich (**7**). Nach den schon oben angegebenen Methoden werden daraus die Dihalogenide **8** und **9** erhalten (Abb. 3).

Abb. 3. ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **7**.

4 und **7** besitzen praktisch gleiche Siedepunkte (77°C). Ihre spektroskopischen Daten erlauben aber eine direkte und zweifelsfreie Identifizierung (Exp. Teil).

Allylsilan und Allyl(methyl)silan

Neben Vinylsilan $\text{H}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ [22–31] ist Allylsilan **10** eines der einfachsten ungesättigten Organosilane. Die Synthese aus der Trichlorsilyl-Vorstufe

[32] gelingt mit wesentlich verbesserten Ausbeuten, wenn die nach der Reduktion mit LiAlH_4 erhaltene Reaktionsmischung pyrolytisch aufgearbeitet wird. Die homologe Methylverbindung ist auf dem gleichen Wege zugänglich (**11**):

10 ist bei Raumtemperatur gasförmig ($\text{Kp.} = 17^\circ\text{C}$), **11** siedet bei 47°C [32, 33].

Allyldichlorsilan **12** entsteht bei einer *in situ* Grignard-Reaktion von Cl_3SiH , Allylbromid und Magnesium [34].

Das wesentlich höher als **10** siedende Diallylsilan **13** kann durch Verbesserung der LiAlH_4 -Reduktion der Dichlor-Vorstufe in 80% Ausbeute erhalten werden [35]:

13 ($\text{Kp.} = 104^\circ\text{C}$) ist luftstabil und lagerfähig. Aus Diallyldichlorsilan ist durch doppelte terminale Hydrosilylierung mit HSiCl_3 eine Oktachlor-Vorstufe **14** für das 1,5,9-Trisilanon **15** erhältlich [36, 37].

15 entsteht in fast 60% Ausbeute als farblose destillierbare Flüssigkeit ($\text{Kp.} = 99\text{--}101^\circ\text{C}$ bei 50 Torr):

Schließlich kann aus Triallylchlorsilan auf analogem Wege das verzweigte Tetrasila-alkan **17** erhalten werden:

Die Umsetzung von Diallyldimethylsilan mit Dimethylchlorsilan im Molverhältnis 1:1 führt erwartungsgemäß ausschließlich zur Bildung des Produkts der einfachen Addition (**18**). Nach der Reduktion mit LiAlH_4 erhält man das Disilaalkan **19** mit guter Ausbeute als farblose, destillierbare Flüssigkeit:

Die Reaktion von Diallyldimethylsilan mit HSiCl_3 im Molverhältnis 1:1,8 dagegen liefert die Produkte der einfachen und der doppelten Addition mit 18% (**20**) bzw. 31% (**21**) Ausbeute [36, 37]. **21** läßt sich durch LiAlH_4 leicht zum entsprechenden 5,5-Dimethyl-1,5,9-trisilanonan (**22**) reduzieren:

Die hier vorgestellten oder überprüften Verbindungen sind bei niedrigen Molmassen noch ausreichend flüchtig, um für eine Vakuumpyrolyse oder CVD-Abscheidung von α -SiC:H in Frage zu kom-

men. Ihre SiC-Gerüste sind mannigfaltig variiert, so daß die Fragmentierung unter den Zersetzungsbedingungen in ganz unterschiedlicher Weise verlaufen kann. Insbesondere kann es primär zur Eliminierung von Ethylen, Acetylen oder anderen Kohlenwasserstoffen kommen, was zur Freigabe der gewünschten siliciumreichen Gerüstanteile führen sollte. Keine der Substanzen ist an der Luft selbstentzündlich. Mit üblichem Gefäßmaterial wurden keine ungewöhnlichen Korrosionsanzeichen festgestellt. In bereits eingeleiteten Untersuchungen sollen evtl. Vorteile gegenüber derzeit gängigen Vorstufen aufgezeigt werden.

Experimentalteil

1. Allgemeine Arbeitstechnik

Obwohl die meisten der erhaltenen Produkte luftstabil sind, wurden sämtliche Arbeiten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in gereinigter (BTS-Katalysator der Fa. BASF, Molekularsieb) Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Alle Glasapparaturen, ebenso der Stahlautoklav, wurden evakuiert und mit gereinigtem Stickstoff gefüllt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet (Na , P_4O_{10} , LiAlH_4 , Molekularsieb), destilliert und unter N_2 -Atmosphäre gelagert.

2. Durchführung der Umsetzungen

2.1. 1,4-Disilabutan (**1**)

109,19 g (367,7 mmol) 1,2-Bis(trichlorsilyl)ethan, gelöst in 150 ml n -Bu₂O, werden bei 0 °C innerhalb von 3½ h zu einer Suspension von 25,0 g (658,8 mmol) LiAlH_4 in 200 ml n -Bu₂O zugetropft. Nach 4 h Erhitzen auf 80–100 °C wird das Produkt direkt aus der Reaktionsmischung herausdestilliert.

Farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 32,43 g (98%) (Lit. [9]: 60–70%), Kp.: 44–46 °C (Lit. [9]: 46 °C/746,6 Torr).

$\text{C}_2\text{H}_{10}\text{Si}_2$ (90,27)

$^1\text{H-NMR}$ (pur): $\delta(\text{CH}_2) = 0,45$, m, 4H N = 2,0; $\delta(\text{SiH}_3) = 3,23$, m, 6H N = 2,0.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_2) = 2,08$, s, 95%; 2,08, d, 5% $^1\text{J}(\text{CSi}) = 53,7$.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6) (^1H -gekoppelt): $\delta(\text{CH}_2) = 2,15$, t $^1\text{J}(\text{CH}) = 125,0$.

2.2. 1,4-Dichlor-1,4-disilabutan (**2**)

Eine Lösung von 12,48 g (138,3 mmol) **1** in 150 ml n -Hexan wird bei 0 °C innerhalb von 100 min mit 53,04 g (203,6 mmol; 24 ml) SnCl_4 versetzt. Die Ap-

paratur ist geschlossen und steht unter einem Druck von etwa 400 Torr. Das entstehende HCl-Gas wird in eine auf -196°C gekühlten Falle einkondensiert. Nach beendeter Zugabe läßt man 2 h bei 0°C , 1 h bei 10°C und 8 h bei 25°C rühren. Das Reaktionsgemisch wird durch Tieftemperaturdestillation getrennt. Dazu wird der Druck im Destillationskolben bei Raumtemperatur nach und nach verringert, bis eine Komponente zu sieden beginnt. Die Destillationsbrücke wird auf -30°C gekühlt, die Destillate werden in einer auf -196°C gekühlten Falle aufgefangen. Man erhält zwei Fraktionen.

Fraktion 1: *n*-Hexan; Kp. $25^\circ\text{C}/200\text{--}50$ Torr.

Fraktion 2: **2**; Kp. $25^\circ\text{C}/15\text{--}0,8$ Torr.

Zur vollständigen Reinigung von **2** wird Fraktion 2 bei Normaldruck nachdestilliert.

Farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 13,13 g (81% bzgl. SnCl_4 , 60% bzgl. **1**), Kp.: 94°C .

$\text{C}_2\text{H}_8\text{Cl}_2\text{Si}_2$ (159,18)

Ber. C 15,09 H 5,07,

Gef. C 16,47 H 5,23.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_2) = 0,87$, m, 4H N = 1,4; $\delta(\text{SiH}_2) = 4,64$, m, 4H N = 1,4.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_2) = 6,31$, s.

IR (CsI) (cm^{-1}): 2950, 2920, 2890, 2180, 1400, 1145, 1070, 940, 890, 850, 515.

2.3. 1,4-Dibrom-1,4-disilabutan (**3**)

3,12 g (34,6 mmol) **1** werden bei -60°C innerhalb von $2\frac{1}{2}$ h so langsam mit 10,99 g (68,8 mmol; 3,5 ml) Brom versetzt, daß sich die Reaktionsmischung immer wieder entfärbt. Anschließend wird 8 h bei 25°C gerührt und destilliert.

Farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 6,04 g (70%), Kp.: $62\text{--}63^\circ\text{C}/10$ Torr.

$\text{C}_2\text{H}_8\text{Br}_2\text{Si}_2$ (248,08)

Ber. C 9,68 H 3,25,

Gef. C 10,13 H 3,30.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) (270 MHz): $\delta(\text{CH}_2) = 0,65$, m, 4H N = 1,47; $\delta(\text{SiH}_2) = 4,21$, m, 4H N = 1,47.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_2) = 6,38$, s, 95%; 6,38, d, 5% $^1\text{J}(\text{CSi}) = 56,6$.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6) (^1H -gekoppelt): $\delta(\text{SiH}_2) = -16,16$, t $^1\text{J}(\text{SiH}) = 232,3$.

IR (CsI) (cm^{-1}): 2920, 2880, 2170, 1400, 1145, 1070, 935, 880, 830, 430, 405.

2.4. 1,5-Disilapentan (**4**)

75,26 g (242,0 mmol) 1,3-Bis(trichlorsilyl)propan, gelöst in 50 ml *n*-Bu₂O, werden bei 0°C innerhalb von 2 h zu einer Suspension von 16,00 g (421,6 mmol) LiAlH₄ in 100 ml *n*-Bu₂O zugetropft.

Daraufhin wird 3 h bei 25°C gerührt und $1\frac{1}{2}$ h auf $80\text{--}100^\circ\text{C}$ erhitzt. Das Produkt wird direkt aus der Reaktionsmischung herausdestilliert.

Farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 22,01 g (87%), Kp.: $76\text{--}77^\circ\text{C}$ (Lit. [9]: $77,9^\circ\text{C}/757$ Torr).

$\text{C}_3\text{H}_{12}\text{Si}_2$ (104,32)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_2\text{--Si}) = 0,79$, m, 4H $^3\text{J}(\text{HH}) = 4,0$; $\delta(\text{CH}_2) = 1,55$, m, 2H; $\delta(\text{SiH}_3) = 3,67$, t, 6H $^3\text{J}(\text{HH}) = 4,0$.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_2\text{--Si}) = 9,18$, s, 95%; 9,18, d, 5% $^1\text{J}(\text{CSi}) = 52,7$; $\delta(\text{CH}_2) = 23,50$, s.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6) (^1H -gekoppelt): $\delta(\text{SiH}_3) = -60,72$, q $^1\text{J}(\text{SiH}) = 193,18$.

2.5. 1,5-Dichlor-1,5-disilapentan (**5**)

Eine Lösung von 11,00 g (105,5 mmol) **4** in 100 ml *n*-Pentan wird bei 0°C analog 2.2. innerhalb von 1 h mit 41,11 g (157,8 mmol; 18,6 ml) SnCl_4 versetzt. Danach wird 2 h bei 0°C , 2 h bei 10°C und 8 h bei R.T. gerührt. Die Reaktionsmischung wird durch Tieftemperaturdestillation getrennt (siehe 2.2.). *n*-Pentan wird bei $150\text{--}45$ Torr abdestilliert, das Produkt bei $6\text{--}0,8$ Torr.

Farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 10,17 g (74% bzgl. SnCl_4 , 56% bzgl. **4**), Kp.: $25^\circ\text{C}/6\text{--}0,8$ Torr.

$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{Si}_2$ (173,20)

Ber. C 20,80 H 5,82,

Gef. C 22,64 H 5,97.

$^1\text{H-NMR}$ (pur): $\delta(\text{CH}_2\text{--Si}) = 1,03$, m, 4H $^3\text{J}(\text{HH}) = 2,4$; $\delta(\text{CH}_2) = 1,60$, m, 2H; $\delta(\text{SiH}_2) = 4,60$, t, 4H $^3\text{J}(\text{HH}) = 2,4$.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_2\text{--Si}) = 16,80$, s, 95%; 16,80, d, 5% $^1\text{J}(\text{CSi}) = 58,6$; $\delta(\text{CH}_2) = 17,25$, s.

IR (CsI) (cm^{-1}): 2920, 2870, 2170, 1400, 1150, 1080, 945, 930, 870, 845, 545, 515.

2.6. 1,5-Dibrom-1,5-disilapentan (**6**) und 1,1,5,5-Tetrabrom-1,5-disilapentan (**6a**)

Die Darstellung erfolgt analog 2.3. bei -60°C aus 4,65 g (44,6 mmol) **4** und 14,44 g (90,4 mmol; 4,6 ml) Brom. Nach Erwärmen und 2 h Rühren bei 25°C wird fraktioniert destilliert.

Farblose Flüssigkeiten.

Fraktion I: **6**: Ausbeute: 5,15 g (44%), Kp.: $74^\circ\text{C}/5$ Torr.

$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{Si}_2$ (262,10)

Ber. C 13,75 H 3,85 Br 60,98,

Gef. C 13,38 H 3,59 Br 61,90.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_2\text{--Si}) = 0,99$, m, 4H $^3\text{J}(\text{HH}) = 2,5$; $\delta(\text{CH}_2) = 1,54$, m, 2H; $\delta(\text{SiH}_2) = 4,40$, t, 4H $^3\text{J}(\text{HH}) = 2,5$.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_2\text{-Si}) = 16,15$, s, 95%; 16,15, d, 5% $^1\text{J}(\text{CSi}) = 50,8$; $\delta(\text{CH}_2) = 18,49$, s.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6) (^1H -gekoppelt): $\delta(\text{SiH}_2) = -18,68$, t $^1\text{J}(\text{SiH}) = 229,9$.

IR (CsI) (cm^{-1}): 2950, 2920, 2860, 2170, 940, 925, 860, 830, 430, 405.

Fraktion 2: **6** und **6a**: Ausbeute: 1,48 g; 33% **6** (4%); 67% **6a** (5%); Kp.: 74 °C/0,8 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_2) = 0,74$ –1,74, m; $\delta(\text{SiH}_2) = 4,60$, t $^3\text{J}(\text{HH}) = 2,5$; $\delta(\text{SiH}) = 5,70$, t $^3\text{J}(\text{HH}) = 1,5$.

2.7. 1,4-Disilapentan (7)

99,64 g (360,3 mmol) 1,1,1,4,4-Pentachlor-1,4-disilapentan werden in 200 ml $n\text{-Bu}_2\text{O}$ gelöst und bei 0 °C innerhalb von 3½ h zu einer Suspension von 21,00 g (553,4 mmol) LiAlH_4 in 100 ml $n\text{-Bu}_2\text{O}$ zugetropft. Nach 8 h Erhitzen am Rückfluß wird **7** direkt aus der Reaktionsmischung herausdestilliert.

Farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 25,72 g (68%), Kp.: 77 °C.

$\text{C}_3\text{H}_{12}\text{Si}_2$ (104,32)

Ber. C 34,54 H 11,60,

Gef. C 36,68 H 11,53.

$^1\text{H-NMR}$ (pur): $\delta(\text{CH}_3) = -0,22$, t, 3H $^3\text{J}(\text{HH}) = 4,0$; $\delta(\text{CH}_2) = 0,47$, m, 4H $\text{N} = 1,8$; $\delta(\text{SiH}_3) = 3,23$, m, 5H $\text{N} = 1,8$; $\delta(\text{SiH}_2) = 3,45$, m, 5H.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_3) = -8,98$, s; $\delta(\text{CH}_2) = 0,65$, 6,58, s.

2.8. 1,4-Dichlor-1,4-disilapentan (8)

Eine Lösung von 9,42 g (90,3 mmol) **7** in 100 ml $n\text{-Pentan}$ wird bei 0 °C analog 2.2. innerhalb von 2 h mit 35,36 g (135,7 mmol; 16 ml) SnCl_4 versetzt. Man läßt die Reaktionsmischung bei 25 °C 8 h rühren und trennt die Komponenten durch Tieftemperaturdestillation. $n\text{-Pentan}$ wird bei 300–120 Torr abgetrennt, das Produkt bei 0,8 Torr. Zur vollständigen Reinigung wird **8** bei 45 Torr nachdestilliert.

Farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 8,32 g (71% bzgl. SnCl_4 , 53% bzgl. **7**), Kp.: 73 °C/45 Torr.

$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{Si}_2$ (173,20)

Ber. C 20,80 H 5,82,

Gef. C 22,24 H 5,87.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_3) = 0,09$, d, 3H $^3\text{J}(\text{HH}) = 3,3$; $\delta(\text{CH}_2) = 0,54$, m, 4H; $\delta(\text{SiH}_2) = 4,48$, t, 2H $^3\text{J}(\text{HH}) = 2,4$; $\delta(\text{SiH}) = 4,64$, m, 1H.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_3) = -1,43$, s; $\delta(\text{CH}_2) = 5,99$, 8,85, s.

2.9. 1,4-Dibrom-1,4-disilapentan (9)

Die Darstellung erfolgt analog 2.3. aus 6,30 g (60,4 mmol) **7**, gelöst in 60 ml $n\text{-Pentan}$, und 19,15 g

(119,8 mmol; 6,1 ml) Brom, gelöst in 20 ml $n\text{-Pentan}$. Nach Erwärmen und 8 h Rühren bei 25 °C wird das Produkt destillativ gereinigt.

Farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 12,21 g (77%), Kp.: 65 °C/4 Torr.

$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{Si}_2$ (262,10)

Ber. C 13,75 H 3,85,

Gef. C 13,30 H 3,60.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_3) = 0,47$, d, 3H $^3\text{J}(\text{HH}) = 3,6$; $\delta(\text{CH}_2) = 0,94$, m, 4H; $\delta(\text{SiH}_2) = 4,44$, t, 2H $^3\text{J}(\text{HH}) = 2,0$; $\delta(\text{SiH}) = 4,72$, m, 1H.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_3) = -1,04$, s, 95%; $-1,04$, d, 5% $^1\text{J}(\text{CSi}) = 55,7$; $\delta(\text{CH}_2) = 6,12$, s, 95%; 6,12, d, 5% $^1\text{J}(\text{CSi}) = 56,6$; $\delta(\text{CH}_2) = 9,64$, s, 95%; 9,64, d, 5% $^1\text{J}(\text{CSi}) = 54,7$.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{SiH}_2) = -15,79$, s; $\delta(\text{SiH}) = 8,98$, s.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6) (^1H -gekoppelt): $\delta(\text{SiH}_2) = -15,74$, t $^1\text{J}(\text{SiH}) = 231,3$; $\delta(\text{SiH}) = 9,04$, d $^1\text{J}(\text{SiH}) = 225,9$.

IR (CsI) (cm^{-1}): 2960, 2920, 2880, 2170, 1400, 1255, 1140, 1060, 935, 885, 865, 825, 405.

2.10. Allylsilan (10)

Zu einer Suspension von 2,14 g (56,4 mmol) LiAlH_4 in 35 ml $n\text{-Bu}_2\text{O}$ werden bei –30 °C 5,86 g (33,4 mmol) Allyltrichlorsilan langsam zugetropft. Nach jeweils 30-min. Rühren bei –30 °C und R.T. wird 1½ h auf 100 °C erhitzt. Dabei kondensiert das Allylsilan über den Rückflußkühler in ein auf –45 °C gekühltes Schlenkrohr ein. Das Produkt wird bei –20 °C aufbewahrt.

Farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 1,97 g (82%) (Lit. [32]: 37%), Kp.: 17 °C.

$\text{C}_3\text{H}_8\text{Si}$ (72,18)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_2) = 13,25$, s; $\delta(=\text{CH}_2) = 114,48$, s; $\delta(=\text{CH}) = 134,76$, s.

2.11. Allylmethylsilan (11)

Eine Suspension von 1,06 g (27,9 mmol) LiAlH_4 in 20 ml $n\text{-Bu}_2\text{O}$ wird auf 65–70 °C erwärmt und langsam mit einer Lösung von 7,60 g (49,0 mmol) Allyldichlormethylsilan, gelöst in 20 ml $n\text{-Bu}_2\text{O}$, versetzt. Nach beendeter Zugabe wird auf 100–120 °C erwärmt, wobei das Produkt über eine Destillationsbrücke abdestilliert und in einer mit flüssigem N_2 gekühlten Vorlage aufgefangen wird.

Farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 2,91 g (69%) (Lit. [33]: 30%), Kp.: 44–46 °C (Lit. [33]: 47,6–47,8 °C).

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Si}$ (86,21)

$^1\text{H-NMR}$ (pur): $\delta(\text{CH}_3) = -0,28$, t, 3H $^3\text{J}(\text{HH}) = 4,0$; $\delta(\text{CH}_2) = 1,20$, dt, 2H $^3\text{J}(\text{HH}) = 4,0$ und 7,8;

$\delta(\text{SiH}_2) = 2,33$, sex, $2\text{H } ^3J(\text{HH}) = 4,0$; $\delta(=\text{CH}_2) = 4,43$, m, 2H ; $\delta(=\text{CH}) = 4,97\text{--}5,63$, m, 1H $^3J(\text{HH}) = 7,8$.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_3) = -9,29$, s; $\delta(\text{CH}_2) = 18,06$, s; $\delta(=\text{CH}_2) = 114,03$, s; $\delta(=\text{CH}) = 134,56$, s.

^{13}C -NMR (C_6D_6) (^1H -gekoppelt): $\delta(\text{CH}_3) = -9,20$, q $^1J(\text{CH}) = 119,8$; $\delta(\text{CH}_2) = 18,58$, t $^1J(\text{CH}) = 119,2$; $\delta(=\text{CH}_2) = 113,83$, t $^1J(\text{CH}) = 156,7$; $\delta(=\text{CH}) = 134,66$, d $^1J(\text{CH}) = 151,4$.

2.12. Allyldichlorsilan (**12**)

4,78 g (196,5 mmol) Magnesiumspäne werden in 50 ml Et_2O suspendiert und unter Eiskühlung innerhalb von 1 h mit einer Mischung aus 12,20 g (100,8 mmol) Allylbromid und 20,70 g (152,8 mmol) Trichlorsilan in 40 ml Et_2O versetzt. Nach 2 h Erhitzen am Rückfluß läßt man abkühlen und filtriert von den unlöslichen Salzen ab. Der Rückstand wird zweimal mit je 50 ml Et_2O ausgewaschen. Anschließend wird das gesamte Filtrat fraktioniert destilliert.

Farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 5,57 g (39%), Kp.: 98–99 °C (Lit. [34]: 97 °C).

$\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2\text{Si}$ (141,07)

^1H -NMR (pur): $\delta(\text{CH}_2) = 2,13$, dd, $2\text{H } ^3J(\text{HH}) = 7,8$ und $1,8$; $\delta(\text{SiH}) = 4,91\text{--}6,10$, m, 1H ; $\delta(\text{CH}=\text{CH}_2) = 4,91\text{--}6,10$, m, 3H .

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_2) = 26,77$, s; $\delta(=\text{CH}_2) = 118,51$, s; $\delta(=\text{CH}) = 128,12$, s.

^{13}C -NMR (C_6D_6) (^1H -gekoppelt): $\delta(\text{CH}_2) = 26,77$, t $^1J(\text{CH}) = 124,5$; $\delta(=\text{CH}_2) = 118,51$, t $^1J(\text{CH}) = 158,2$; $\delta(=\text{CH}) = 128,12$, d $^1J(\text{CH}) = 160,2$.

2.13. Diallylsilan (**13**)

10,05 g (55,5 mmol) Diallyldichlorsilan in 30 ml Et_2O werden, wie in [35] beschrieben, mit 1,19 g (31,4 mmol) LiAlH_4 in 30 ml Et_2O umgesetzt. Danach wird 18 h am Rückfluß erhitzt, von den anorganischen Salzen abfiltriert, und das Filtrat fraktioniert destilliert.

Farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 5,0 g (80%) (Lit. [35]: 24%), Kp.: 103–104 °C (Lit. [35]: 104 °C).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Si}$ (112,25)

^1H -NMR (pur): $\delta(\text{CH}_2) = 1,31$, dt, $4\text{H } ^3J(\text{HH}) = 8,0$ und $3,6$; $\delta(\text{SiH}_2) = 3,40$, qui, 2H , $^3J(\text{HH}) = 3,6$; $\delta(=\text{CH}_2) = 4,37\text{--}4,77$, m, 4H ; $\delta(=\text{CH}) = 5,09\text{--}5,85$, m, $2\text{H } ^3J(\text{HH}) = 8,0$.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_2) = 16,02$, s; $\delta(=\text{CH}_2) = 114,39$, s; $\delta(=\text{CH}) = 134,37$, s.

^{13}C -NMR (C_6D_6) (^1H -gekoppelt): $\delta(\text{CH}_2) = 16,24$, t $^1J(\text{CH}) = 122,6$; $\delta(=\text{CH}_2) = 114,35$, t $^1J(\text{CH}) = 156,2$; $\delta(=\text{CH}) = 134,37$, d $^1J(\text{CH}) = 154,3$.

2.14. 1,1,1,5,5,9,9,9-Octachlor-1,5,9-trisilanon (**14**)

Die Darstellung erfolgt analog [36, 37] aus 7,73 g (42,7 mmol) Diallyldichlorsilan und 20,1 g (148,4 mmol; 15 ml) HSiCl_3 .

Farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 14,10 g (73%), Kp.: 122–124 °C/0,8 Torr (Lit. [36]: 210–212 °C/2 Torr).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_8\text{Si}_3$ (452,04)

^1H -NMR (pur): $\delta(\text{CH}_2) = 1,70$, m, 12H .

^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta(\text{C}_3, \text{C}_7) = 15,75$, s; $\delta(\text{C}_4, \text{C}_6) = 22,07$, s; $\delta(\text{C}_2, \text{C}_8) = 26,50$, s.

2.15. 1,5,9-Trisilanon (**15**)

8,62 g (19,1 mmol) **14** werden in 15 ml Et_2O gelöst und bei 0 °C innerhalb von 1 h zu einer Suspension von 2,75 g (72,5 mmol) LiAlH_4 in 30 ml Et_2O zuge tropft. Nach 2-stdg. Erhitzen am Rückfluß hydrolysiert man die Reaktionsmischung mit 50 g eiskalter 2 N H_2SO_4 . Die Phasen werden getrennt, die wäßrige Phase zweimal mit Ether extrahiert und die gesamte organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Anschließend wird fraktioniert destilliert.

Farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 1,96 g (58%), Kp.: 99–101 °C/50 Torr.

$\text{C}_6\text{H}_{20}\text{Si}_3$ (176,48)

Ber. C 40,84 H 11,42,

Gef. C 42,05 H 11,40.

^1H -NMR (pur): $\delta(\text{CH}_2\text{--Si}) = 0,60$, m, 8H ; $\delta(\text{CH}_2) = 1,30$, m, 4H ; $\delta(\text{SiH}_3) = 3,27$, t, 6H $^3J(\text{HH}) = 3,8$; $\delta(\text{SiH}_2) = 3,47$, q, $2\text{H } ^3J(\text{HH}) = 3,5$.

^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta(\text{C}_2, \text{C}_8) = 9,57$, s; $\delta(\text{C}_4, \text{C}_6) = 12,43$, s; $\delta(\text{C}_3, \text{C}_7) = 22,66$, s.

IR (CsI) (cm^{-1}): 2920, 2880, 2850, 2150, 940, 920, 850.

2.16. Tris(3-trichlorsilylpropyl)chlorsilan (**16**)

1 ml einer Mischung aus 15,60 g (83,5 mmol) Triallylchlorsilan und 40,20 g (296,8 mmol; 30 ml) Trichlorsilan wird vorgelegt und mit 0,1 ml Speier-Katalysator (0,1 M Lösung von $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Isopropanol) versetzt. Der Rest der Mischung wird dann in der Siedehitze des Trichlorsilans innerhalb von 30 min zugetropft. Nach 5 h Erhitzen am Rückfluß wird bei 0,8 Torr im Luftbad umkondensiert.

Farbloser Feststoff. Ausbeute: 23,92 g (48%), Kp.: ~235 °C/0,8 Torr, Fp.: ~25 °C.

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{Cl}_{10}\text{Si}_4$ (593,09)

Ber. C 18,23 H 3,06,

Gef. C 17,61 H 3,13.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_2) = 0,24\text{--}2,17$, m, 18H.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_2) = 16,28$, s;
 $\delta(\text{CH}_2\text{--}\dot{\text{S}}\text{i--Cl}) = 18,29$, s; $\delta(\text{CH}_2\text{--SiCl}_3) = 27,21$, s.

2.17. Tris(3-silylpropyl)silan (**17**)

Die Darstellung erfolgt bei 25 °C analog 2.15. aus 17,29 g (29,2 mmol) **16** in 60 ml Et_2O und 4,22 g (111,2 mmol) LiAlH_4 in 80 ml Et_2O . Nach 8 h Erhitzen am Rückfluß wird mit 50 g eiskalter 2 N H_2SO_4 hydrolytisch aufgearbeitet (siehe 2.15.). Anschließend wird destilliert.

Farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 5,05 g (70%), Kp.: 74–75 °C/0,8 Torr.

$\text{C}_9\text{H}_{28}\text{Si}_4$ (248,67)

Ber. C 43,47 H 11,35,

Gef. C 43,64 H 11,34.

$^1\text{H-NMR}$ (pur): $\delta(\text{CH}_2\text{--Si}) = 0,61$, m, 12H;
 $\delta(\text{CH}_2) = 1,37$, m, 6H; $\delta(\text{SiH}_3) = 3,42$, t, 9H
 $^3\text{J}(\text{HH}) = 3,8$; $\delta(\text{SiH}) = 3,65$, sept, 1H $^3\text{J}(\text{HH}) = 3,2$.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_2\text{--SiH}_3) = 9,96$, s;
 $\delta(\text{CH}_2\text{--}\dot{\text{S}}\text{i--H}) = 14,65$, s; $\delta(\text{CH}_2) = 21,94$, s.

IR (CsI) (cm^{-1}): 2910, 2880, 2850, 2150, 930, 820.

2.18. 2-Chlor-2,6,6-trimethyl-2,6-disilanon-8-en (**18**)

Die Umsetzung erfolgt bei R.T. analog 2.16. aus 4,30 g (45,4 mmol) Dimethylchlorsilan, 6,71 g (47,8 mmol) Diallyldimethylsilan und 0,1 ml Speier-Katalysator. Nach einstündigem Erhitzen auf 140 °C wird im Vakuum destilliert.

Farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 5,40 g (51%), Kp.: 84 °C/0,8 Torr.

$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{ClSi}_2$ (234,92)

Ber. C 51,13 H 9,87 Cl 15,09 Si 23,91,

Gef. C 51,37 H 9,74 Cl 15,22 Si 23,20.

$^1\text{H-NMR}$ (pur): $\delta(\text{CH}_3)\text{--}\dot{\text{S}}\text{i--CH}_2 = -0,07$, s, 6H;
 $\delta(\text{CH}_3)\text{--}\dot{\text{S}}\text{i--Cl} = 0,31$, s, 6H; $\delta(\text{--CH}_2\text{--}) = 0,42\text{--}1,75$, m, 6H; $\delta(\text{CH}_2)_{\text{allyl}} = 1,43$, d, 2H $^3\text{J}(\text{HH}) = 8,0$;
 $\delta(\text{=CH}_2) = 4,50\text{--}4,93$, m, 2H; $\delta(\text{=CH}) = 5,30\text{--}6,04$, m, 1H $^3\text{J}(\text{HH}) = 8,0$.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_3)\text{--}\dot{\text{S}}\text{i--CH}_2 = -3,57$, s;
 $\delta(\text{CH}_3)\text{--}\dot{\text{S}}\text{i--Cl} = 1,82$, s; $\delta(\text{CH}_2) = 17,87$, 19,10, 23,52, s;
 $\delta(\text{=CH}_2) = 113,12$, s; $\delta(\text{=CH}) = 135,08$, s.

IR (CsI) (cm^{-1}): 3080, 2960, 2920, 1630, 1410, 1260, 1150, 910, 840, 820, 560, 480.

2.19. 2,6,6-Trimethyl-2,6-disilanon-8-en (**19**)

0,20 g (5,3 mmol) LiAlH_4 werden in 25 ml Et_2O suspendiert und bei R.T. innerhalb von 30 min mit

einer Lösung von 3,82 g (16,3 mmol) **18** in 25 ml Et_2O versetzt. Danach wird 2 h am Rückfluß erhitzt, von den anorganischen Salzen abfiltriert und fraktioniert destilliert.

Farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 2,64 g (81%), Kp.: 62 °C/0,8 Torr.

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{Si}_2$ (200,47)

Ber. C 59,91 H 12,07 Si 28,02,

Gef. C 59,06 H 11,78 Si 26,90.

$^1\text{H-NMR}$ (pur): $\delta(\text{CH}_3)\text{--}\dot{\text{S}}\text{i--CH}_2 = -0,15$, s, 6H;
 $\delta(\text{CH}_3)\text{--}\dot{\text{S}}\text{i--H} = -0,10$, d, 6H $^3\text{J}(\text{HH}) = 3,6$;
 $\delta(\text{CH}_2\text{--Si}) = 0,27\text{--}0,72$, m, 4H; $\delta(\text{--CH}_2\text{--}) = 1,03\text{--}1,72$, m, 2H; $\delta(\text{CH}_2)_{\text{allyl}} = 1,35$, d, 2H
 $^3\text{J}(\text{HH}) = 8,0$; $\delta(\text{SiH}) = 3,80$, non, 1H $^3\text{J}(\text{HH}) = 3,6$;
 $\delta(\text{=CH}_2) = 4,43\text{--}4,85$, m, 2H; $\delta(\text{=CH}) = 5,22\text{--}6,00$, m, 1H $^3\text{J}(\text{HH}) = 8,0$.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_3) = -3,64$, $-4,35$, s;
 $\delta(\text{CH}_2) = 18,91$, 19,24, 23,52, s; $\delta(\text{=CH}_2) = 112,99$, s;
 $\delta(\text{=CH}) = 135,21$, s.

IR (CsI) (cm^{-1}): 3080, 2960, 2920, 2115, 1630, 1420, 1255, 1160, 1145, 920, 890, 840.

2.20. 1,1,1-Trichlor-5,5-dimethyl-1,5-disilaon-7-en (**20**) und 1,1,1,9,9,9-Hexachlor-5,5-dimethyl-1,5,9-trisilanon (**21**)

Die Darstellung erfolgt analog 2.16. bei 25 °C aus 10,0 g (71,3 mmol) Diallyldimethylsilan, 15,41 g (113,8 mmol; 11,5 ml) HSiCl_3 und 0,1 ml Speier-Katalysator. Es wird 10 h auf 50 °C und 2 h auf 80 °C erwärmt, anschließend wird fraktioniert destilliert.

Farblose Flüssigkeiten. **20**: Ausbeute: 3,44 g (18%), Kp. 110 °C/5 Torr (Lit. [36]: 115–118 °C/7 Torr).

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Cl}_3\text{Si}_2$ (275,75)

21: Ausbeute: 9,04 g (31%), Kp. 160–165 °C/5 Torr (Lit. [36]: 163–165 °C/5 Torr).

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Cl}_6\text{Si}_3$ (411,21)

$^1\text{H-NMR}$ (pur): $\delta(\text{CH}_3) = 0,13$, s, 6H; $\delta(\text{CH}_2)_{\text{C}_4, \text{C}_6} = 0,50\text{--}1,11$, m, 4H; $\delta(\text{CH}_2) = 1,58$, m, 8H.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_3) = -3,51$, s; $\delta(\text{C}_4, \text{C}_6) = 17,41$, s; $\delta(\text{C}_3, \text{C}_7) = 18,19$, s; $\delta(\text{C}_2, \text{C}_8) = 18,33$, s.

2.21. 5,5-Dimethyl-1,5,9-trisilanon (**22**)

7,35 g (17,9 mmol) **21**, gelöst in 30 ml Et_2O , werden bei 25 °C innerhalb von 1 h zu einer Suspension von 1,27 g (33,5 mmol) LiAlH_4 in 50 ml Et_2O zuge tropft. Nach 9-stdg. Erhitzen am Rückfluß wird von den anorganischen Salzen abfiltriert und das Filtrat destilliert.

Farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 3,09 g (85%), Kp. 74 °C/5 Torr.

$C_8H_{24}Si_3$ (204,54)

Ber. C 46,98 H 11,83 Si 41,19,

Gef. C 47,28 H 11,55 Si 41,00.

1H -NMR (pur): $\delta(CH_3) = -0,17$, s, 6H; $\delta(CH_2-Si) = 0,57$, m, 8H $^3J(HH) = 3,8$; $\delta(CH_2) = 1,30$, m, 4H; $\delta(SiH_3) = 3,37$, t, 6H $^3J(HH) = 3,8$.

^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta(CH_3) = -3,25$, s; $\delta(CH_2-Si) = 10,59$, 18,97, s; $\delta(CH_2) = 21,38$, s.

IR (CsI) (cm^{-1}): 2950, 2910, 2140, 1410, 1340, 1250, 1140, 950, 840, 810.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom Verband der Chemischen Industrie, Frankfurt, sowie – durch Chemikalienspenden – von der Fa. Wacker-Chemie, Burghausen. Herrn Professor Dr. G. Winterling von der Fa. MBB, Putzbrunn, sind wir für viele hilfreiche Diskussionen zu besonderem Dank verpflichtet.

- [1] G. Winterling, *Phys. unserer Zeit* **16**, 50 (1985).
- [2] S. Oda, S. Ishihara, N. Shibata, S. Takagi, H. Shirai, A. Miyauchi und I. Shimizu, Abstract 11th ICALS.
- [3] S. Oda, Y. Yamaguchi, J. Hanna, S. Ishihara, R. Fujiwara, S. Kawate und I. Shimizu, Int'l PVSEC-1, 429.
- [4] K. Nozawa, Y. Yamaguchi, J. Hanna und I. Shimizu, *J. Non-Cryst. Solids* **59/60**, 533 (1983).
- [5] a) R. J. H. Voorhoeve, *Organohalosilanes – Precursors to Silicones*, 207–211, Elsevier, Amsterdam, New York, London (1967);
b) G. Fritz und H. Thielking, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **306**, 39 (1960);
c) R. Müller und G. Seitz, *Chem. Ber.* **91**, 22 (1958);
d) R. Müller und H. Beyer, *Chem. Ber.* **92**, 1018 (1959).
- [6] R. A. Benkeser, J. M. Gaul und W. E. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3666 (1969).
- [7] J. A. Morrison und J. M. Bellama, *J. Organomet. Chem.* **92**, 163 (1975).
- [8] H. Schmidbaur und J. Ebenhöch, *Z. Naturforsch.* **41b**, 1527 (1986).
- [9] A. D. Petrov und V. A. Ponomarenko, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **90**, 387 (1953) (Russ.); *C. A.* **48**, 5080b, c (1954).
- [10] D. L. Bailey, *US. P.* 2,745,860, 15. 05. 1956; *C. A.* **51**, P 2021d (1957).
- [11] W. D. English, *Can. J. Chem.* **30**, 646 (1952).
- [12] M. J. Batuev, V. A. Ponomarenko, A. D. Matveyeva und A. D. Petrov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **95**, 805 (1954) (Russ.); *C. A.* **49**, 6089d (1955).
- [13] B. U. Petelenz, H. F. Shurvell und M. K. Phibbs, *J. Mol. Struct.* **64**, 183 (1980).
- [14] D. Seyferth, S. Castellano und J. S. Waugh, *Gazz. Chim. Ital.* **88**, 1267 (1958); *C. A.* **53**, 21623f (1959).
- [15] V. M. Vdovin und A. D. Petrov, *Zhur. Obshch. Khim.* **30**, 838 (1960) (Russ.); *C. A.* **55**, 356h (1961).
- [16] V. D. Sheludyakov, V. I. Zhun', S. D. Vlasenko, V. N. Bochkarev, T. F. Slyusarenko, V. A. Kisin, V. M. Nosova, G. N. Turkel'taub und E. A. Chernyshev, *Zhur. Obshch. Khim.* **51(9)**, 2022 (1981) (Russ.); *C. A.* **96**, 6782k (1982).
- [17] B. Marciniec, J. Guliński und W. Urbaniak, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **12**, 139 (1982).
- [18] British Thomson-Houston Co., Ltd., *Brit. P.* 661,094, 14. 11. 1951; *C. A.* **46**, P 5366a (1952).
- [19] A. V. Topchiev, N. S. Nametkin und S. G. Durgar'yan, *Zhur. Obshch. Khim.* **30**, 927 (1960) (Russ.); *C. A.* **55**, 430d (1961).
- [20] A. D. Petrov, V. A. Ponomarenko, B. A. Sokolov und G. V. Odabashyan, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk SSSR* **1957**, 1206 (Russ.); *C. A.* **52**, 6160c (1958).
- [21] B. Marciniec, E. Maćkowska, J. Guliński und W. Urbaniak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **529**, 222 (1985).
- [22] J. W. Curry, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 1686 (1956).
- [23] S. D. Rosenberg, J. J. Walburn, T. D. Stankovich, A. E. Balint und H. E. Ramsden, *J. Org. Chem.* **22**, 1200 (1957).
- [24] R. A. Benkeser und R. A. Hickner, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5298 (1958).
- [25] R. A. Benkeser, M. L. Burrows, L. E. Nelson und J. V. Swisher, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4385 (1961).
- [26] M. Kanazachi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **26**, 493 (1953).
- [27] V. A. Ponomarenko, V. G. Cherkaev, A. D. Petrov und N. A. Zadorozhnyi, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk SSSR* **1957**, 1206; *ibid.* **1958**, 247 (Russ.); *C. A.* **52**, 12751g (1958).
- [28] A. D. Petrov und V. F. Mironov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk SSSR* **1957**, 1491 (Russ.); *C. A.* **52**, 7136e (1958).
- [29] V. A. Ponomarenko und V. F. Mironov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk SSSR* **1954**, 497 (Russ.); *C. A.* **49**, 9495e (1955).
- [30] E. A. Chernyshev, V. F. Mironov und A. D. Petrov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk SSSR* **1960**, 2147 (Russ.); *C. A.* **55**, 14345d (1961).
- [31] L. Birkofer und T. Kühn, *Chem. Ber.* **111**, 3119 (1978).
- [32] V. A. Ponomarenko und V. F. Mironov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk SSSR* **1954**, 497 (Russ.); *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1954**, 423 (Russ.); *C. A.* **49**, 9495g (1955).
- [33] J. Iwakura, F. Toda und K. Hattori, *J. Polym. Sci. Part A-1* **6(6)**, 1633 (1968).
- [34] E. A. Williams, *Ann. Rep. NMR Spectr.* **15**, 235 (1983).
- [35] N. C. Billingham, A. D. Jenkins, E. B. Kronfli und D. R. M. Walton, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **15(3)**, 675 (1977).
- [36] A. V. Topchiev, N. S. Nametkin und S. G. Durgar'yan, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **130**, 105 (1960) (Russ.).
- [37] N. S. Nametkin, A. V. Topchiev, S. G. Durgar'yan und N. A. Kuz'mina, *Zhur. Obshch. Khim.* **30**, 2594 (1960) (Russ.); *C. A.* **55**, 14345i (1961).