

0054383

Organosilicon Chemistry III

From Molecules to Materials

Edited by Norbert Auner and
Johann Weis

 **WILEY-VCH**

Weinheim · Berlin · New York · Chichester · Brisbane · Singapore · Toronto

Prof. Dr. N. Auner
Institut für Chemie
Fachinstitut für Anorganische
und Allgemeine Chemie
Humboldt-Universität zu Berlin
Hessische Straße 1-2
D-10115 Berlin
Germany

Dr. J. Weis
Wacker-Chemie GmbH
Geschäftsbereich S
Werk Burghausen
Johannes-Heß-Straße 24
D-84489 Burghausen
Germany

This book was carefully produced. Nevertheless, authors, editors and publisher do not warrant the information contained therein to be free of errors. Readers are advised to keep in mind that statements, data, illustrations, procedural details or other items may inadvertently be inaccurate.

Editorial Director: Dr. Anette Eckerle
Production Manager: Hans-Jochen Schmitt

Library of Congress Card No. applied for.

A catalogue record for this book is available from the British Library.

Deutsche Bibliothek Cataloguing-in-Publication Data:

Organosilicon chemistry : from molecules to materials / ed. by
Norbert Auner und Johann Weis. - Weinheim ; New York ; Basel :
Cambridge ; Tokyo : VCH
3 (1997)
ISBN 3-527-29450-3

© WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim (Federal Republic of Germany), 1998

Printed on acid-free and chlorine-free paper.

All rights reserved (including those of translation in other languages). No part of this book may be reproduced in any form – by photoprinting, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into machine language without written permission from the publishers. Registered names, trademarks, etc. used in this book, even when not specifically marked as such, are not to be considered unprotected by law.

Printing: betz-druck, D-64291 Darmstadt
Bookbinding: Wilh. Osswald, D-67433 Neustadt
Printed in the Federal Republic of Germany

Organosilicon Chemistry III

Edited by N. Auner and J. Weis

 **WILEY-VCH**

Preface

This volume summarizes the lectures and poster contributions of the *III. Münchner Silicontage* that were held in April 1996. This symposium as well as the two predecessors (in 1992 and 1994) were again jointly organized by the *Gesellschaft Deutscher Chemiker* and *Wacker-Chemie GmbH*. The number of participants from industry and university, especially of students and young scientists, was again pleasing and is convincing evidence for the great interest in this meeting; in addition it was appreciation for the effort of the organizers. Moreover the book reviews of *Organosilicon Chemistry II - From Molecules to Materials* from all over the world have encouraged us to continue the series with the current issue.

The volumes of *Organosilicon Chemistry* are not considered to be textbooks in a common sense which should help students to pass basic examinations. These contributions from internationally renowned experts and researchers in a fascinating part of the rapidly growing field of main group chemistry describes current trends in organosilicon chemistry and provides summaries of the latest knowledge in this area.

However, in order to facilitate students and "non-silicon" scientists an easier access to the ongoing research on the basis of the relevant historical background, we decided to split this volume in two parts, each with a comprehensive introduction, one on molecular and one on polymer and solid state (organo)silicon chemistry.

During the *I. Münchner Silicontage* the *Wacker Silicon-Preis* was awarded to the two pioneers of silicone chemistry - Prof. Dr. Richard Müller and Prof. Dr. Eugene Rochow on the occasion of the 50th anniversary of the "Direct Process". In the course of the *II. Münchner Silicontage* this award was conferred on Prof. Dr. Edwin Hengge, Technische Universität Graz, for his fundamental work in polysilane chemistry. At the *III. Münchner Silicontage* Prof. Dr. Hubert Schmidbaur was honoured by presenting the *Wacker Silicon-Preis* for his outstanding contributions in the field of the synthesis and characterization of organosilicon "molecules and materials".

Right in the middle of the editorial phase of this volume, we were sad to hear of the unexpected decease of our friend Prof. Dr. Edwin Hengge. With him the organosilicon community has lost a passionate lecturer and researcher, unforgettable for his integrity and charming personality. Therefore it is the editors special wish that this volume shall keep alive the memory of an excellent organosilicon chemist!

Collecting and publishing these papers it is our main intention to encourage students and young scientists to focus on organosilicon chemistry and to continue the work in the future! We want to light a beacon - outstanding success in the last few years should not deceive us, that there are still a lot of challenging problems to be solved in the future: this includes basic research as well as the development of new materials.

In August 1997

Prof. Dr. Norbert Auner

Dr. Johann Weis

Acknowledgment

First of all we would like to thank the numerous authors for their intense cooperation, which made this overview of current organosilicon chemistry possible. The tremendous work load to achieve the attractive layout of this volume was mainly performed by Dr. Claus-Rüdiger Heikenwälder and Dr. Mathias Kersten. We thank both for their admirable engagement!

Prof. Dr. Norbert Auner
Humboldt-Universität
zu Berlin

Dr. Johann Weis
Wacker-Chemie GmbH
München

List of Contributors

Prof. Dr. Yitzhak Apeloig

Department of Chemistry
Technion – Israel Institute of Technology
Technion City
32000 Haifa
Israel

Prof. Dr. Guy Bertrand

Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS
205 route de Narbonne
F-31077 Toulouse Cedex
France

Prof. Dr. T. Barton

Department of Chemistry
Ames Laboratory (U.S. Department of Energy)
Iowa State University
Ames, Iowa 50011
USA

Dr. Uwe Böhme

Institut für Anorganische Chemie
Technische Universität Bergakademie Freiberg
Leipziger Straße 29
D-09596 Freiberg
Germany

Prof. Dr. Gerd Becker

Institut für Anorganische Chemie
Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55
D-70550 Stuttgart
Germany

Dr. Joachim Dautel

Institut für Anorganische Chemie
Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55
D-70569 Stuttgart
Germany

Prof. Dr. Peter Behrens

Institut für Anorganische Chemie
Ludwigs-Maximilians-Universität München
Meiserstraße 1
D-80333 München
Germany

Matthias Driess

Lehrstuhl für Anorganische Chemie I
Fakultät für Chemie
Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstraße 150
D-44801 Bochum
Germany

Dr. Johannes Belzner

Institut für Organische Chemie
Georg-August-Universität Göttingen
Tammannstraße 2
D-37077 Göttingen
Germany

Prof. Dr. W.-W. du Mont

Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Technische Universität Braunschweig
Hagenring 30
D-38106 Braunschweig
Germany

Dr. Gordon Fearon

Central Research and Development
Dow Corning Corporation
Midland, MI, 48686-09994
USA

Dr. Christa Grogger

Institut für Anorganische Chemie
Technische Universität Graz
Stremayrgasse 16
A-8010 Graz
Austria

Dr. Lutz H. Gade

Institut für Anorganische Chemie
Universität Würzburg
Am Hubland
D-97074 Würzburg
Germany

Dr. B. R. Harkness

Dow Corning Asia Ltd.
Research Center
603 Kishi, Yamakita
Kanagawa 258-01
Japan

Dr. Barbara Gehrhus

School of Chemistry and Molecular Sciences
University of Sussex
Brighton BN1 9QJ
United Kingdom

Priv. Doz. Dr. Karl Hassler

Institut für Anorganische Chemie
Technische Universität
Stremayrgasse 16
A-8010 Graz
Austria

Dr. Jürgen Graßhoff

Hüls Silicone GmbH
Analytical Department
D-01612 Nünchritz
Germany

Prof. Dr. Joachim Heinicke

Institut für Anorganische Chemie
Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald
Soldtmannstraße 16
D-17487 Greifswald
Germany

Prof. Dr. Joseph Grobe

Anorganisch-Chemisches-Institut
Westfälische Wilhelms-Universität
Wilhelm-Klemm-Straße 8
D-48149 Münster
Germany

Prof. Dr. Klaus Jurkschat

Fachbereich Chemie der Universität Dortmund
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II
D-44221 Dortmund
Germany

Prof. Dr. Peter Jutzi

Fakultät für Chemie
Universität Bielefeld
Universitätsstraße 25
D-33615 Bielefeld
Germany

Dipl.-Ing. Alois Kleewein

Institut für Anorganische Chemie
Technische Universität Graz
Stremayrgasse 16 / IV
A-8010 Graz
Austria

Prof. Dr. Wolfgang Kaim

Institut für Anorganische Chemie
Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55
D-70550 Stuttgart
Germany

Prof. Dr. Uwe Klingebiel

Institut für Anorganische Chemie
Georg-August-Universität Göttingen
Tammannstraße 4
D-37077 Göttingen
Germany

Prof. Dr. Hans Heinz Karsch

Anorganisch-Chemisches Institut
Technische Universität München
Lichtenbergstraße 4
D-85747 Garching
Germany

Dr. Karl Wilhelm Klinkhammer

Institut für Anorganische Chemie
Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55
D-70550 Stuttgart
Germany

Dr. Hans Katzer

Wacker-Chemie GmbH
Geschäftsbereich S-Werk Kempten
Max-Schaidhauf-Straße 25
D-87437 Kempten
Germany

Dr. Michael Knorr

Institut für Anorganische Chemie
Universität des Saarlandes
Postfach 1150
D-66041 Saarbrücken
Germany

Prof. Dr. Hans Kelling

Fachbereich Chemie
Universität Rostock
Buchbinderstraße 9
D-18051 Rostock
Germany

Prof. Dr. Daniel Kost

Department of Chemistry
Ben Gurion University of the Negev
Beer-Sheva 84105
Israel

Dr. F.-H. Kreuzer

Consortium für elektrochemische Industrie GmbH
Corporate Research Company of
Wacker-Chemie GmbH
Zielstatterstraße 20
D-81379 München
Germany

Prof. Dr. Adalbert Maercker

Institut für Organische Chemie
Universität Siegen
D-57068 Siegen
Germany

Prof. Dr. Heinrich Lang

Institut für Chemie
Lehrstuhl für Anorganische Chemie
Technische Universität Chemnitz
Straße der Nationen 62
D-09107 Chemnitz
Germany

Prof. Dr. Günther Maier

Institut für Organische Chemie
Justus-Liebig-Universität Gießen
Heinrich-Buff-Ring 58
D-35392 Gießen
Germany

Dr. Paul D. Lickiss

Department of Chemistry
Imperial College of Science
Technology and Medicine
London SW7 2AY
United Kingdom

Prof. Dr. Wolfgang Malisch

Institut für Anorganische Chemie
Universität Würzburg
Am Hubland
D-97074 Würzburg
Germany

Prof. Dr. Heiner Lieske

Institut für Angewandte Chemie Berlin-
Adlershof e. V.
Abteilung Katalyse
Rudower Chaussee 5
D-12484 Berlin
Germany

Dr. Christoph Marschner

Institut für Anorganische Chemie
Technische Universität Graz
Stremayrgasse 16
A-8010 Graz
Austria

Dr. Gerald Linti

Institut für Anorganische Chemie
der Universität (TH) Karlsruhe
Engesserstraße Geb. 30.45
D-76128 Karlsruhe
Germany

Prof. Dr. Heinrich Christian Marsmann

Fachbereich Chemie und Chemietechnik
Universität-GH Paderborn
Warburger Straße 100
D-33095 Paderborn
Germany

Prof. Dr. Gerhard Müller

Fakultät für Chemie der Universität Konstanz
Universitätsstraße 10
D-78464 Konstanz
Germany

Dr. B. Pachaly

Wacker-Chemie GmbH
Geschäftsbereich S-Werk Burghausen
Johannes-Heß-Straße 24
D-84489 Burghausen
Germany

Dr. Thomas Müller

Fachinstitut für Anorganische und Allgemeine
Chemie
Humboldt-Universität zu Berlin
Hessische Straße 1-2
D-10115 Berlin
Germany

Prof. Dr. Eckhard Popowski

Fachbereich Chemie
Universität Rostock
Buchbinderstraße 9
D-18051 Rostock
Germany

Dr. U. Müller

Institut für Organische Chemie
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Geusaer Straße
D-06217 Merseburg
Germany

Dr. C. Priou

Rhone-Poulenc Chimie
Silicone Division
1 rue des frères Perret, B.P. 22
F-69191 Saint Fons cedex
France

Christina Notheis

Institut für Analytische Chemie
Technische Universität Bergakademie Freiberg
Leipziger Straße 29
D-09599 Freiberg
Germany

Dr. Ralf Riedel

Fachbereich Materialwissenschaft
Fachgebiet Disperse Feststoffe
Technische Hochschule Darmstadt
Petersenstraße 23
D-64287 Darmstadt
Germany

Prof. Dr. Hartmut Oehme

Fachbereich Chemie
Abteilung Anorganische Chemie
Universität Rostock
Buchbinderstraße 9
D-18051 Rostock
Germany

Prof. Dr. Herbert W. Roesky

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Göttingen
Tammannstraße 4
D-37077 Göttingen
Germany

Prof. Dr. Gerhard Roewer

Institut für Anorganische Chemie
Technische Universität Bergakademie Freiberg
Leipziger Straße 29
D-09596 Freiberg
Germany

Prof. Dr. Wolfgang Schnick

Laboratorium für Anorganische Chemie
Universität Bayreuth
Universitätsstraße 30
D-95440 Bayreuth
Germany

Dr. Klaus Rose

Fraunhofer-Institut für Silicatforschung
Neunerplatz 2
D-97082 Würzburg
Germany

Prof. Dr. Hans-Ullrich Siehl

Abteilung für Organische Chemie der
Universität Ulm
D-89069 Ulm
Germany

Prof. Dr. Wolfram Sander

Lehrstuhl für Organische Chemie II
Ruhr-Universität Bochum
D-44780 Bochum
Germany

Prof. Dr. U. Schubert

Institut für Anorganische Chemie
Technische Universität Wien
Getreidemarkt 9
A-1060 Wien
Austria

Prof. Dr. Peter Sartori

Anorganische Chemie
Gerhard Mercator Universität-Gesamthochschule-
Duisburg
Lotharstraße 1
D-47048 Duisburg
Germany

Dr. Stefan Stadtmüller

Th. Goldschmidt AG
Goldschmidtstraße 100
D-45127 Essen
Germany

Prof. Dr. Wolfram Schnabel

Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH
Bereich Physikalische Chemie
Glienicker Straße 100
D-14109 Berlin
Germany

Prof. Dr. Dietmar Stalke

Institut für Anorganische Chemie
Universität Würzburg
Am Hubland
D-97074 Würzburg
Germany

Dr. Karl Stoppek-Langner

Anorganisch-Chemisches-Institut
Westfälische Wilhelms-Universität
Wilhelm-Klemm-Straße 8
D-48149 Münster
Germany

Prof. Dr. Reinhold Tacke

Institut für Anorganische Chemie
Bayerische Julius-Maximilians-Universität zu
Würzburg
Am Hubland
D-97074 Würzburg
Germany

Dr. B. Strehmel

Fachinstitut für Physikalische und Theoretische
Chemie
Humboldt Universität zu Berlin
Bunsenstraße 1
D-10117 Berlin
Germany

Dr. Masaharu Takahashi

Silicone-Electronics Materials Research Center
Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.
1-10, Hitomi, Matsuida
Gunma 379-02
Japan

Priv.-Doz. Dr. Carsten Strohmann

Institut für Anorganische Chemie
Universität des Saarlandes
Postfach 1150
D-66041 Saarbrücken
Germany

Prof. Dr. Valentin Tertykh

Department of Chemisorption
Institute of Surface Chemistry
National Academy of Sciences
Prospekt Nauki 31
252022 Kiev
Ukraine

Dr. Harald Stüger

Institut für Anorganische Chemie
Technische Universität Graz
Stremayrgasse 16
A-8010 Graz
Austria

Dr. Frank Uhlig

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II
Universität Dortmund
Otto-Hahn-Straße 6
D-44227 Dortmund
Germany

Dr. Matthias Tacke

University College Dublin
Department of Chemistry
Belfield
Dublin 4
Ireland

Dr. Wolfram Uhlig

Laboratorium für Anorganische Chemie
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
ETH-Zentrum
CH-8092 Zürich
Switzerland

Prof. Dr. Stan Veprek

Institut für Chemie Anorganischer Materialien
Technische Universität München
Lichtenbergstraße 4
D-85747 Garching
Germany

Dr. R. Wagner

Max-Planck-Institut für Kolloid-und
Grenzflächenforschung
Rudower Chaussee 5
D-12489 Berlin
Germany

Prof. Dr. Manfred Weidenbruch

Fachbereich Chemie
Universität Oldenburg
Carl-von-Ossietzky-Straße 9
D-26111 Oldenburg
Germany

Prof. Dr. Matthias Westerhausen

Institut für Anorganische Chemie
Ludwig-Maximilians-Universität München
Meisterstraße 1
D-80333 München
Germany

Prof. Dr. Nils Wiberg

Institut für Anorganische Chemie
Ludwig-Maximilians-Universität München
Meisterstraße 1
D-80333 München
Germany

Editors:

Prof. Dr. Norbert Auner

Fachinstitut für Anorganische und Allgemeine
Chemie

Humboldt-Universität zu Berlin

Hessische Straße 1-2

D-10115 Berlin

Germany

Dr. Johann Weis

Wacker-Chemie GmbH

Geschäftsbereich S

Werk Burghausen

Johannes-Heß-Straße 24

D-84489 Burghausen

Germany

Contents

I Fascinating Organosilicon Compounds

Introduction	1
<i>N. Auner, G. Fearon, J. Weis</i>	
More Compelling Evidence that Silicon is Better Than Carbon: The Thermal Isomerization of Olefins to Carbenes	17
<i>T. J. Barton, J. Lin, S. Ijadi-Maghsoodi, M. D. Power, X. Zhang, Z. Ma, H. Shimizu, M. S. Gordon</i>	
NMR and Quantum Chemical Characterization of Silicon-Substituted Carbocations	25
<i>H.-U. Siehl, B. Müller, O. Malkina</i>	
Matrix Isolation Studies of the Reactions of Silicon Atoms	31
<i>G. Maier, H. P. Reisenauer, H. Egenolf</i>	
Cycloaddition Reactions of Dimethylaminomethylsilylene with Dienes and Heterodienes	36
<i>S. Meinel, J. Heinicke</i>	
Do Unsubstituted Silacyclobutadienes Exist?	39
<i>G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Jung, A. Meudt, H. Pacl</i>	
A Thermally Stable Silylene: Reactivity of the Bis(amino)silylene $\overline{\text{Si}}[\{\text{N}(\text{CH}_2\text{tBu})\}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2}]$	44
<i>B. Gerhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert</i>	
Pyrido[<i>b</i>]-1,3,2λ ² -diazasilole: The First Stable Unsymmetrical Silylene	50
<i>A. Oprea, J. Heinicke</i>	
A New Route to Silaheterocycles: Heterobutadiene Cycloaddition	53
<i>H. H. Karsch, P. Schlüter</i>	
Base Coordination: A Way to Nucleophilic Silylenes?	58
<i>J. Belzner</i>	
Isoelectronic Replacement of Si by P ⁺ : A Comparative Study of the Structures of the Spirocyclic E ^{II} Compounds E[C(PMe ₂) ₂ (X)] ₂ (E = Si, Ge, Sn; X = PMe ₂ , SiMe ₃) and a Novel Spirocyclic 10 e-Phosphorus Cation(P ^{III}) P[C(PPh ₂) ₂ (SiMe ₃)] ₂ ⁺	65
<i>H. H. Karsch, E. Witt</i>	
The Main Group Carbonyls RLi-CO and R ₂ Si-CO: An Ab Initio Study	70
<i>M. Tacke</i>	

Unprecedented Multistep Reactions of Decamethylsilococene, $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Si}$, with CO_2 , CS_2 , COS , RNCS ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$), with CF_3CCCF_3 , and with $\text{HMn}(\text{CO})_5$ <i>P. Jutzi, D. Eikenberg</i>	76
Rearrangement of Bis(hypersilyl)silylene and Related Compounds – An Unusual Way to Three-Membered Rings <i>K. W. Klinkhammer</i>	82
Oxidation of Silenes and Silylenes: Matrix Isolation of Unusual Silicon Species <i>W. Sander, M. Trommer, A. Patyk</i>	86
New Silaheterocycles: Formation and Properties <i>E. Kroke, M. Weidenbruch</i>	95
Cycloaddition Reactions of 1,1-Dichloro-2-neopentyl-1-silen with Monoterpenes <i>C.-R. Heikenwälder, N. Auner</i>	101
Silaspirocycles as Precursors for a 2-Silaallene <i>B. Goetze, B. Herrschaft, N. Auner</i>	106
Catalytic Carbon-Carbon Hydrogenation of Silicon-Functionalized Olefins <i>H.-U. Steinberger, N. Auner</i>	113
Dieno- and Enophilicity of Sila-, Germa-, and Stannaethenes <i>N. Wiberg, S. Wagner</i>	117
Iminosilanes and Silaamidides: Synthesis and Reactions <i>J. Niesmann, A. Frenzel, U. Klingebiel</i>	120
Metastable Compounds Containing Silicon-Phosphorus and Silicon-Arsenic Multiple Bonds: Syntheses, Structures and Reactivity <i>M. Driess, S. Rell, U. Winkler, H. Pritzkow</i>	126
Silole and Germole Dianions and their Dilithium Derivatives – Are they Aromatic? <i>T. Müller, Y. Apeloig, H. Sohn, R. West</i>	144
Supersilylmetal Compounds <i>N. Wiberg, K. Amelunxen, H. Nöth, A. Appel, M. Schmidt, K. Polborn</i>	152
Trialkylsilyl Substituted Homobimetallic Phosphanides of the Alkaline Earth Metals as well as Zinc <i>M. Westerhausen, B. Rademacher, M. Hartmann, M. Wieneke, M. Digeser</i>	157
The Tris(trimethylsilyl)silyl Substituent: An Old Hat With A New Feather <i>A. Heine, L. Lameyer, D. Stalke</i>	162