

HUBERT SCHMIDBAUR

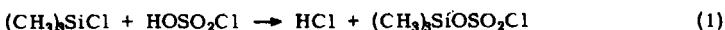
## Zur relativen Stabilität der Silicium-Halogen-Bindungen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/L.

(Eingegangen am 4. Juli 1964)

Durch Einwirkung von Schwefeltrioxid auf Trimethylfluorsilan entsteht die Verbindung  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{F}$  (I), die nach dem NMR-Spektrum ein echtes Trimethylsilyl-fluorosulfat und nicht ein Addukt  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}\cdot\text{SO}_3$  ist. I reagiert mit Trimethylchlorsilan quantitativ zu Trimethylsilyl-chlorosulfat unter Rückbildung von Trimethylfluorsilan. Die Sulfurierung von Dimethyldifluorsilan mit  $\text{SO}_3$  liefert stufenweise Dimethylfluorsilyl-fluorosulfat  $(\text{CH}_3)_2\text{FSiOSO}_2\text{F}$  und Dimethylsilyl-bis-fluorosulfat  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OSO}_2\text{F})_2$ . Beide Stoffe wirken ebenfalls auf Methylchlorsilane sulfurierend ein unter Rückbildung von  $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$ . — Dimethylfluorchlorsilan ( $(\text{CH}_3)_2\text{SiFCl}$ ) addiert ein Mol.  $\text{SO}_3$  ausschließlich zu Dimethylfluorsilyl-chlorosulfat, nicht aber zu Dimethylchlorsilyl-fluorosulfat. Die Identität ist wieder NMR-spektroskopisch eindeutig nachweisbar. — Die physikalischen und NMR-spektroskopischen Daten der neuen Verbindungen werden beschrieben und zusammen mit den beobachteten Reaktionsabläufen hinsichtlich der relativen Stabilität der Silicium-Halogen-Bindungen diskutiert.

Während Methylchlorsilane mit *Chlorsulfinsäure* leicht in die zugehörigen Methylsilyl-chlorosulfate übergeführt werden können<sup>1,2)</sup> (vgl. z. B. Gl. (1)), entstehen bei einer analogen Umsetzung der Methylchlorsilane mit *Fluorsulfinsäure* keine entsprechenden Methylsilyl-fluorosulfate<sup>1)</sup>. Die Reaktionen weichen vielmehr unter Abspaltung von Methylfluorsilanen und Chlorwasserstoff sowie unter Bildung von Methylsilyl-chlorosulfaten der gewünschten Produktbildung aus, z. B. nach (2).



Zur Interpretation dieses unerwarteten Reaktionsablaufs<sup>1)</sup> konnten zwei Möglichkeiten diskutiert werden: Die gewünschte Gruppierung  $\text{Si}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{O}}}-\text{S}-\text{F}$  konnte entweder prinzipiell instabil sein in bezug auf ihre Bausteine  $\text{Si}-\text{F} + \text{SO}_3$ , oder ihre Stabilität konnte hinsichtlich der analogen Struktureinheit  $\text{Si}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{Q}}{\text{O}}}-\text{S}-\text{Cl}$  nur graduell vermindert sein. Im letzteren Falle mußten die bisher unbekannten Silyl-fluorosulfate auf anderen Wegen darstellbar sein. Aus ihrer Beständigkeit sollten

<sup>1)</sup> M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, Chem. Ber. 95, 47 [1962]; Angew. Chem. 70, 657 [1958].

<sup>2)</sup> Vgl. neuerdings auch N. DUFFAUT, R. CALAS und J. DUMOGUES, Bull. Soc. chim. France 1963, 512, C. A. 59, 5190 [1963].

sich aber dann auch Aussagen über die relative Stabilität der zugrunde liegenden Silicium-Halogen-Bindungen in Bezug auf ihre heterolytische Spaltbarkeit erarbeiten lassen. Die vorliegende Arbeit behandelt dieses Problem.

### REAKTIONEN

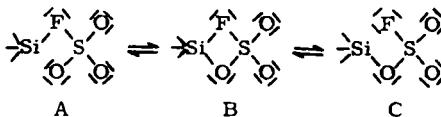
#### 1. Trimethylfluorsilan und Schwefeltrioxid

Reines Trimethylfluorsilan reagiert bei Raumtemperatur in schwach exothermer Reaktion mit der äquimolaren Menge Schwefeltrioxid zu farblosem, destillier- und kristallisierbarem  $(\text{CH}_3)_3\text{SiFSO}_3$ :



Die Ausbeuten sind praktisch quantitativ und Nebenprodukte werden nicht beobachtet, so daß die Reindarstellung des Produkts keine Schwierigkeiten bereitet.

Zur Ermittlung der Konstitution der neuen Verbindung, die sowohl als 1 : 1-Addukt von  $\text{SO}_3$  an  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$  (A) als auch als ein echtes Trimethylsilyl-fluorosulfat (C) vorliegen könnte, haben wir die Reaktion (3) NMR-spektroskopisch verfolgt. Danach trifft nur die Formulierung C zu, so daß demnach eine Umlagerung des Adduktes A eingetreten ist:



Das NMR-Spektrum des Trimethylfluorsilans weist auf Grund der  $^1\text{H-C-Si-}^{19}\text{F}$ -Wechselwirkung erwartungsgemäß ein scharfes Dublettsignal auf, das in gewohnter Weise von schwachen Satellitensignalen begleitet ist<sup>3)</sup>. In den Reaktionsmischungen von  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$  und  $\text{SO}_3$  verschwindet im Zuge der Reaktion dieses Dublettsignal allmählich und an seine Stelle tritt ein neues Singulettssignal. Das destillierte Material (I) weist schließlich nur noch dieses scharfe Singulettssignal auf, das von den zugehörigen Intensitätsschwachen Satelliten aus  $^1\text{H-C-}^{13}\text{C}$  und  $^1\text{H-C-}^{29}\text{Si}$  begleitet wird. Das völlige Verschwinden der  $^1\text{H-C-Si-}^{19}\text{F}$ -Kopplung beweist aber, daß die ursprünglich vorhandene Si—F-Bindung gelöst und im Produkt nicht mehr enthalten ist<sup>4)</sup>.

Die unerwartet milden Reaktionsbedingungen, bei denen diese Umlagerung stattfindet, lassen eine relativ niedrige Aktivierungsenergie und damit einen besonders günstigen Übergangszustand vermuten. In Anbetracht der ungewöhnlich hohen Bindungsenergien der Si—F-Bindung<sup>5)</sup> können diesem aber keine ionischen Formen des  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ , etwa im Sinne von  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{Si}^+ + \text{F}^-$ , zugrunde liegen. Es ist vielmehr anzunehmen, daß einem Vierzentren-Prozeß, wie er durch Formel B symbolisiert wurde, hier die entscheidende Rolle zukommt. Die vergleichbaren Elektronegativitäten von Fluor und Sauerstoff wie auch die vergleichbaren Bindungs-

<sup>3)</sup> H. SCHMIDBAUR, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2336 [1963]; Z. anorg. allg. Chem. **326**, 272 [1964]; Chem. Ber. **97**, 1639 [1964] und die dort jeweils aufgeführten Literaturstellen.

<sup>4)</sup> Eine Spin-Spin-Kopplung  $^1\text{H-C-Si-O-S-}^{19}\text{F}$  über 5 Bindungen hinweg ist nicht mehr zu erwarten.

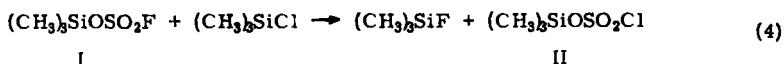
<sup>5)</sup> E. A. V. EBSWORTH, „Volatile Silicon Compounds“, Pergamon, Oxford 1963.

energien von Si—F, Si—O, S—F und S=O begünstigen die Mobilität der Gleichgewichte  $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$ . Die noch zu beschreibende leichte Reversibilität der Reaktion (3) bei Gegenwart geeigneter  $\text{SO}_3$ -Acceptoren ist eine Bestätigung dieser Annahme (s. u.).

## 2. Trimethylsilyl-fluorosulfat und Trimethylchlorsilan

Die erfolgreiche Darstellung von I nach Gl. (3) beweist, daß die gewünschte Gruppierung  $\text{>Si}-\text{OSO}_2-\text{F}$  durchaus existenzfähig ist, und es verbleibt nur noch die Frage nach der relativen Stabilität dieser Struktureinheit in bezug auf die  $\text{>Si}-\text{OSO}_2-\text{Cl}$ -Gruppierung, um den Reaktionsablauf nach Gl. (2) stichhaltig zu interpretieren.

Zu diesem Zweck haben wir I mit äquimolaren Mengen Trimethylchlorsilan umgesetzt. Schon bei Raumtemperatur war nach kurzer Zeit vollständig eine schwach exotherme Reaktion nach Gl. (4) abgelaufen.



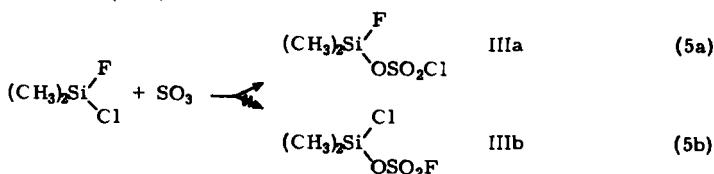
Alleinige Reaktionsprodukte waren Trimethylfluorsilan und Trimethylsilyl-*chloro*-sulfat (II). Dieses Ergebnis ist bemerkenswert, da es einfach, aber überzeugend die Sonderstellung der Si—F-Bindung nachweist. Obwohl bekanntlich auch einer S—F-Bindung gegenüber einer S—Cl-Bindung höhere Stabilität zukommt (Fluorsulfonsäure, Schwefelfluoride und -oxidfluoride sind durchweg stabiler als Chlorsulfonsäure, Schwefelchloride bzw. -oxidchloride!), wird die S—F- zugunsten der Si—F-Bindung aufgegeben und in eine S—Cl-Gruppierung umgewandelt. Die energetisch weniger bevorzugte Si—Cl-Bindung wird gleichzeitig durch eine Si—OSO<sub>2</sub>Cl-Gruppierung ersetzt. Vermutlich wird der darin enthaltenen Si—O-Bindung gegenüber der in der ursprünglichen Si—OSO<sub>2</sub>F-Gruppe vorhandenen erhöhte Stabilität zukommen, da der verminderte induktive Effekt des Halogenatoms am Schwefel (Cl < F) eine Verstärkung der Si—O—S-Brücke zuläßt<sup>6</sup>. (Eine vergleichende Auswertung der NMR-Spektren bestätigt diese Annahme.) Triebkräfte der Reaktion (4) sind demnach die Begünstigung sowohl der Si—F- wie auch der Si—O(SO<sub>2</sub>Cl)-Bindungen gegenüber Si—Cl und Si—O(SO<sub>2</sub>F), die den Widerstand gegen eine energetisch ungünstige Umwandlung der S—F- in die S—Cl-Bindung leicht überwinden. (Die Rückreaktion der Gl. (4) ist so wegen der völligen Verschiebung des Gleichgewichts nach der rechten Seite experimentell nicht verifizierbar.) Der Reaktionsmechanismus profitiert vermutlich von dem relativ günstigen Übergangszustand der Abspaltung von SO<sub>3</sub>, der jetzt beim umgekehrten Durchlaufen des Schemas C ⇌ B ⇌ A erreicht wird.

### **3. Dimethylfluorchlorsilan und Schwefeltrioxid**

Die bisher beschriebenen Untersuchungen bedienten sich intermolekularer Beziehungen und Vergleiche an Molekülen, die abwechselnd Si—F- und Si—Cl-Bindungen enthielten. Die so erhaltenen Ergebnisse sollten sich aber auch durch einen intramolekularen Vergleich der Stabilität von Si—F und Si—Cl nachweisen lassen. Eine ideale Modellsubstanz dafür ist offenbar Dimethylfluorchlorsilan ( $\text{CH}_3)_2\text{SiFCl}$ , dessen Umsetzung mit  $\text{SO}_3$  in äquimolaren Mengen formal zu zwei verschiedenen

<sup>6)</sup> Vgl. z. B. H. SCHMIDBAUR, Z. anorg. allg. Chem. 326, 272 [1964].

Produkten führen konnte, nämlich Dimethylfluorsilyl-chlorosulfat (IIIa) oder Dimethylchlorosilyl-fluorosulfat (IIIb):



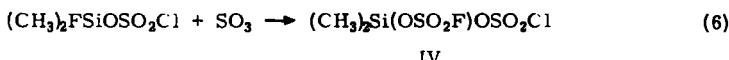
Das Experiment lieferte quantitativ eine einheitliche, farblose, destillier- und kristallisierbare Flüssigkeit der Zusammensetzung  $(\text{CH}_3)_2\text{SiFCISO}_3$ . Eine Entscheidung zugunsten eines Ablaufs nach (5a) oder (5b) war mit Hilfe der NMR-Spektroskopie leicht möglich.

Dimethylfluorchlorsilan zeigt im NMR-Spektrum ein 1 : 1-Dublett der  $^1\text{H-C-Si-}^{19}\text{F}$ -Kopplung, das von schwachen  $^1\text{H-C-}^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H-C-}^{29}\text{Si}$ -Satelliten begleitet wird. Diese Dublettstruktur bleibt hier aber, wie das Experiment zeigte, auch *nach* der Sulfurierung mit  $\text{SO}_3$  erhalten.

Die erhaltene Verbindung  $(\text{CH}_3)_2\text{SiFCISO}_3$  zeigt im Spektrum *zwei* scharfe Linien (deren Kopplungskonstante aber erwartungsgemäß jetzt charakteristisch verändert ist). Ein Reaktionsablauf nach Gl. (5b) hätte dagegen zu einer Aufhebung der  $^1\text{H-C-Si-}^{19}\text{F}$ -Wechselwirkung und damit zu einem Spektrum mit Singulettignal führen müssen. Der Verlauf nach (5a) ist damit sichergestellt.

Dieses Ergebnis bestätigt die aus den vorhergehenden Untersuchungen hergeleiteten Resultate über die relative Stabilität der Si—F- und Si—Cl-Bindung.

Vorversuche zeigten, daß IIIa noch mit weiterem  $\text{SO}_3$  zu reagieren vermag, wobei ein Produkt mit nur noch einem Singulettignal entsteht. Die hier offenbar entstandene Verbindung IV, in der jetzt auch die Si—F-Bindung gelöst wurde, war im Rahmen dieser Arbeit nicht von näherem Interesse. Von der Isolierung wurde deshalb vorerst abgesehen, da sich überdies bei der destillativen Reinigung wegen einiger Komproportionierungsreaktionen Schwierigkeiten ergeben.



IIIa wurde von uns schon früher erhalten<sup>1)</sup>, jedoch nur unzureichend charakterisiert. Es entsteht in unübersichtlicher Reaktion aus Dimethyldichlorsilan und Fluorsulfinsäure als eines der vielen dabei erhältlichen Produkte. Eine Abtrennung und Reindarstellung gestaltete sich als äußerst schwierig und eine überzeugende Entscheidung zwischen den möglichen Formeln IIIa und IIIb mußte offen bleiben. Trotzdem wurde schon damals die Struktur IIIa postuliert<sup>1)</sup>. Der früher beschriebene Gesamtverlauf der Reaktion von  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  mit  $\text{HOSO}_2\text{F}$  entspricht, ebenso wie jener der Gl. (2), nach den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen den Erwartungen.

#### 4. Dimethyldifluorsilan und Schwefeltrioxid

Die Einlagerung von Schwefeltrioxid in eine Silicium-Halogen-Bindung sollte eine deutliche Abhängigkeit von den übrigen am Siliciumatom gebundenen Substituenten zeigen, wenn die oben genannten mechanistischen Vorstellungen zutreffen. Wir haben

deshalb auch die Reaktion von Dimethyldifluorsilan mit  $\text{SO}_3$  untersucht, bei der sich der Einfluß eines weiteren Fluoratoms bemerkbar machen sollte.  $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$  reagiert auch mit überschüssigem Schwefeltrioxid bei vergleichbaren Bedingungen nur sehr langsam und ohne nennenswerte Wärmetönung. Der Reihe nach sind beide Si—F-Bindungen zu Si— $\text{OSO}_2\text{F}$ -Gruppen umwandelbar:

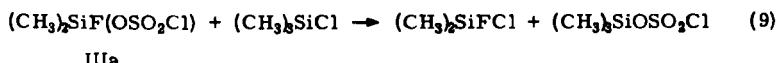


Nur V ist relativ stabil und destillierbar, während VI schon kurz oberhalb von Raumtemperatur im Vakuum in Umkehrung der Bildungsgleichung wieder in die Komponenten zerfällt.

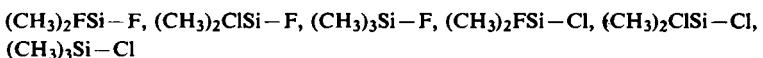
Dimethyldifluorsilan, V und VI sind im NMR-Spektrum leicht zu erkennen durch die charakteristischen Tripletts-, Dubletts- bzw. Singulettsignale, von denen die ersten aus der Wechselwirkung der Protonen mit zwei bzw. einem benachbarten Fluoratom(en) resultieren ( $^1\text{H-C-Si-}^{19}\text{F}$ ). Das 1 : 2 : 1-Triplett von  $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$  wird durch Einlagerung eines Mol.  $\text{SO}_3$  auf ein 1 : 1-Dublett reduziert, und dieses geht bei weiterer Einwirkung von  $\text{SO}_3$  schließlich in ein Singulett über. Das Vakuumdestillat dieses Endproduktes VI zeigt jedoch wieder die Dublettstruktur von V, was als sicherer Beweis für den Zerfall in Umkehrung der Bildungsgleichung (8) gelten kann. Die Analysenwerte und physikalischen Daten bestätigen diesen spektroskopischen Befund. — Damit ist gezeigt, daß eine Si— $\text{OSO}_2\text{F}$ -Gruppierung mit zunehmender elektronegativer Halogensubstitution am Silicium labilisiert wird und sich bei ihrem Zerfall zu Si—F und  $\text{SO}_3$  als zunehmend instabiler erweist. Dieses Ergebnis macht eine weitere Senkung der Energie des Übergangszustandes B wahrscheinlich, woraus sich eine noch weitere Steigerung der Mobilität des Gleichgewichts A  $\rightleftharpoons$  C ergibt. Die bekannte Tatsache, daß Siliciumhalogenide mit zunehmender Zahl und Elektronegativität der Halogenatome eine größere Neigung zur Erweiterung der Koordinationszahl des Siliciums entwickeln, stützt diese Annahme. Dazu kommt noch eine zunehmende Stabilität der Si—F-Bindungen mit steigender Zahl der Fluoratome, die einer heterolytischen Spaltung durch  $\text{SO}_3$  entgegenwirkt und damit das Endprodukt C gegenüber A benachteiligt.

##### 5. Umsulfurierungsreaktionen bei Methylhalogensilyl-halogenosulfaten

Die aus den bisherigen Ergebnissen gezogenen Schlüsse lassen sich durch einige typische „Umsulfurierungsreaktionen“ überzeugend illustrieren. Die durch Halogen-substitution labilierten Halogenosulfatgruppen in IIIa und V erweisen sich nämlich gegenüber den Halogensilanen  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$  als gute Sulfurierungs-mittel und vermögen diese Stoffe unter Freisetzung der ihnen zugrunde liegenden Dihalogensilane in die entsprechenden Halogenosulfate überzuführen:



Diese Reaktionen können wie die oben genannten Beziehungen als Grundlage dienen für die Aufstellung einer *Stabilitätsreihe der Silicium-Halogen-Bindungen*, bei der sich die bisher betrachteten Gruppierungen wie folgt einordnen lassen:



Innerhalb dieser Reihe nimmt die Stabilität der jeweils gesondert bezeichneten Silicium-Halogen-Bindung von links nach rechts systematisch ab. Die Beziehung zwischen den letzten beiden (fluorfreien) Chlorsilanen konnte aus früheren Untersuchungen abgeleitet werden<sup>1)</sup>. Lediglich die Stellung des  $(\text{CH}_3)_2\text{ClSi}-\text{F}$  kann wegen der Nichtexistenz von III b nicht direkt abgeleitet werden. Sie ergibt sich jedoch zwangslässig aus den obigen theoretischen Überlegungen (s. o.).

Ein entsprechender Vergleich der Stabilität der Si—Br- und Si—J-Bindungen mit derjenigen der Si—F- und Si—Cl-Bindungen verbietet sich leider wegen der Oxydationsempfindlichkeit dieser schweren Halogenide gegenüber sechswertigem Schwefel. Eine Reihe von Versuchen hat nämlich gezeigt, daß die Umsetzungen von  $\text{SO}_3$  mit Trimethylbrom- bzw. -jodsilan unter Freisetzung von elementarem Brom bzw. Jod und Schwefeldioxid verlaufen. Es sind bisher auch keine anderen Derivate der Brom- und Jodsulfinsäure bekannt, und die Existenz der freien Säure selbst ist noch umstritten<sup>7)</sup>.

#### *Physikalische und chemische Eigenschaften der Produkte*

Die bisher nicht beschriebenen Verbindungen I, III a, IV, V und VI sind ausnahmslos farblose, an feuchter Luft stark rauchende Flüssigkeiten von erstickendem Geruch und ungewöhnlich großer Hydrolysenempfindlichkeit. I, III a und V sind im Vakuum noch ohne Zersetzung destillierbar, IV und VI zerfallen dagegen bereits kurz oberhalb von Raumtemperatur in Umkehrung der Bildungsgleichungen (6) und (8) bzw. gehen Komproportionierungsreaktionen ein. I—VI sind wie die von uns schon früher dargestellten Methylsilyl-chlorosulfate<sup>1,8)</sup> ausgeprägte Sulfurierungsmittel. Die stark sulfurierende Wirkung dieser Substanzen führt mit den meisten organischen Lösungsmitteln sofort zu chemischen Reaktionen. Bei den Umsetzungen und den NMR-spektroskopischen Messungen wurde deshalb ohne ein solches Lösungsmittel gearbeitet. Eine typische Sulfurierungsreaktion aus dem Bereich der siliciumorganischen Chemie ist die Überführung von Hexamethyldisiloxan in Bis-trimethylsilyl-sulfat<sup>9)</sup>



nach (11), die unter Freisetzung von Trimethylfluorsilan verläuft<sup>8)</sup>. Über die Einwirkung der neuen sulfurierenden Agentien auf germaniumorganische Verbindungen, durch die u. a. jetzt auch analoge Methylgermanyl-halogenosulfate darstellbar sind, wird in einer folgenden Arbeit berichtet<sup>10)</sup>.

<sup>7)</sup> M. SCHMIDT und G. TALSKY, Z. anorg. allg. Chem. 303, 210 [1960]; Diplomarb. A. ENGL, Univ. Marburg 1963.

<sup>8)</sup> M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, Chem. Ber. 94, 2446 [1961].

<sup>9)</sup> W. J. PATNODE und D. F. WILCOCK, J. Amer. chem. Soc. 67, 2272 [1945]; L. H. SOMMER, E. W. PIETRUSZA, G. T. KERR und F. C. WHITMORE, ebenda 68, 156 [1946].

<sup>10)</sup> H. SCHMIDBAUR und I. RUIDISCH, in Vorbereitung.

## NMR-SPEKTREN

1. *Methylhalogensilane*: Die NMR-Daten der Trimethylhalogensilane haben wir bereits früher kurz beschrieben<sup>11)</sup> und nur zu Vergleichszwecken in Tab. 1 mit aufgeführt. Die Parameter von  $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{SiFCl}$  dagegen wurden bisher nicht bzw. nur unvollständig angegeben<sup>12)</sup>. Die jetzt bestimmten Werte des Dimethylfluorochlorsilans sind insofern bemerkenswert, als sowohl die chemische Verschiebung  $\delta$  wie auch die Kopplungskonstanten beim Vergleich mit den Daten des Difluor- bzw. Dichlorsilans recht genau die zu erwartende Mittelstellung einnehmen. Damit ist eine Additivität der Substituenteneffekte der Halogenliganden am Silicium nachgewiesen, wie sie am Kohlenstoff schon länger bekannt ist<sup>13)</sup> und wie sie kürzlich auch für die Hydridverbindungen des Siliciums und Germaniums aufgefunden wurde<sup>14)</sup>. Über die Zusammenhänge zwischen  $J(^1\text{H}-\text{C}-^{19}\text{F})$  und der Art der restlichen Substituenten am Silicium wird an Hand einer größeren Zahl von Verbindungen an anderer Stelle berichtet<sup>14, 15)</sup>.

Tab. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der verwendeten Methylhalogensilane und der neuen Methyl(halogen)silyl-halogenosulfate \*)

	$\delta(^1\text{H})$	$J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$	$J(^1\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si})$	$J(^1\text{H}-\text{C}-\text{Si}-^{19}\text{F})$
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	= 0.0 <sup>a)</sup>	118.5	6.78	—
$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$	-12.2 <sup>a)</sup>	118.8	7.00	7.48
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	-25.4 <sup>a)</sup>	120.5	7.10	—
$(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$	-19.5 <sup>a)</sup>	—	8.00	6.50
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	-47.0 <sup>a)</sup>	—	(7.50)	—
$(\text{CH}_3)_2\text{SiClF}$	-34.3 <sup>a)</sup>	120.5	7.73	6.63
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OSO}_2\text{F})$	-15.0 <sup>b)</sup>	121.0	7.40	—
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OSO}_2\text{Cl})$	-20.5 <sup>b)</sup>	121.5	7.30	—
$(\text{CH}_3)_2\text{FSi}(\text{OSO}_2\text{Cl})$	-29.5 <sup>b)</sup>	123.5	7.85	6.6
$(\text{CH}_3)_2\text{FSi}(\text{OSO}_2\text{F})$	-21.5 <sup>b)</sup>	123.0	8.00	6.76
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OSO}_2\text{F})_2$	-37.0 <sup>b)</sup>	122.5	7.80	—

\*) Varian A 60 (60 MHz). Alle Messungen bei  $33 \pm 2^\circ$ . Fehlergrenzen für  $\delta$  und  $J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$  jeweils etwa  $\pm 1.5$  Hz, für  $J(^1\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si})$  und  $J(^1\text{H}-\text{C}-\text{Si}-^{19}\text{F})$  jeweils  $\pm 0.15$  Hz. Negative  $\delta$ -Werte geben die Lage des Signals bei niedrigeren Feldstärken, bez. auf den Standard (s. besondere Angaben a, b) an.

a) Gegen TMS als inneren Standard; Lösungsmittel  $\text{CCl}_4$ , Konzentration  $10 \pm 5\% [\text{v/v}]$ .

b) Gegen TMS als äußeren Standard; gemessen an der Reinsubstanz ohne Lösungsmittel.

2. *Methylsilyl-halogenosulfate*: Während einer qualitativen Auswertung der NMR-Spektren der Silyl-halogenosulfate keine Schwierigkeiten entgegenstehen (so daß die Methode zur Strukturaufklärung benutzt werden kann), werden quantitative Aussagen über die relativen chemischen Verschiebungen der Protonensignale durch die Aggressivität der Verbindungen gegenüber den üblichen Lösungsmitteln und Standardsubstanzen sehr erschwert. Wir haben uns deshalb hier auf eine Registrierung der Spektren in bezug auf eine 5-proz. Lösung von Tetramethylsilan in  $\text{CCl}_4$  als äußeren

11) H. SCHMIDBAUR, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2336 [1963]; H. SCHMIDBAUR und I. RUIDISCH, Inorganic Chemistry **3**, 599 [1964].

12) E. SCHNELL und E. G. ROCHOW, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4178 [1956]; M. P. BROWN und D. E. WEBSTER, J. physic. Chem. **64**, 698 [1960].

13) A. BOTHNER-BY und C. NAAR-COLIN, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1728 [1958].

14) H. SCHMIDBAUR, Chem. Ber. **97**, 1639 [1964].

15) H. SCHMIDBAUR, unveröffentlicht.

Standard beschränkt. Die erhaltenen Werte lassen dementsprechend auch keine sichere Interpretation der Größe  $\delta$  in bezug auf die Bindungsverhältnisse zu.

Die Kopplungskonstanten dagegen werden vom verwendeten Medium weit weniger beeinflußt und sind demzufolge verlässlicher interpretierbar. Die Konstanten  $J(^1\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si})$  für die Verbindungspaare  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{F}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{Cl}$  sowie  $(\text{CH}_3)_2\text{FSiOSO}_2\text{F}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{FSiOSO}_2\text{Cl}$  unterscheiden sich jeweils nicht sehr stark. Der Anstieg dieser Konstante bei Einführung eines Fluoratoms am Silicium entspricht den Beobachtungen bei den einfachen Halogensilanen (s. o.). Die in beiden Fällen auftretende Vergrößerung von  $J(^1\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si})$  bei der Umwandlung der Chlorosulfat- in eine Fluorosulfat-Gruppe kennzeichnet die Steigerung der Polarität der Si—O-Bindung, die als rein induktiver Effekt oder als Schwächung der  $\pi$ -Bindungsanteile aufgefaßt werden kann<sup>16)</sup>. Die übereinstimmende Veränderung der Kopplungskonstante  $J(^1\text{H}-\text{C}-\text{Si}-^{19}\text{F})$  bestätigt diesen Befund.

Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. M. SCHMIDT, bin ich für die Förderung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danke ich für das dem Institut zur Verfügung gestellte NMR-Spektrometer und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die gewährte materielle Unterstützung.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Ausgangsmaterialien:* Trimethylchlor- und Dimethyldichlorsilan standen als Rohprodukte zur Verfügung, wurden destilliert und NMR-spektroskopisch auf Reinheit geprüft. Dimethylfluorchlorsilan wurde nach einem bekannten Verfahren<sup>17)</sup> aus Dimethyldichlorsilan gewonnen und ebenfalls NMR-spektroskopisch kontrolliert. Dimethylfluorsilan entsteht dabei als leicht isolierbares Nebenprodukt. Trimethylfluorsilan erhält man durch Fluorieren von Hexamethydisiloxan<sup>9)</sup>. Schwefeltrioxid wurde einem „SO<sub>3</sub>-Generator“, bestehend aus einem Destillationskolben (beschickt mit Oleum) und einer kurzen Kolonne, auf deren Raschig-Ringen Phosphorpentoxid verteilt war, entnommen. Das daraus erhaltene SO<sub>3</sub> war völlig H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-frei. Alle Geräte waren sorgfältig vorgetrocknet und mit P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>-Trockenrohren verschlossen.

Tab. 2. Ansätze der Umsetzungen nach Gl. (3), (5), (6), (7) und (8)

Gl.	Halogen silan [g]	Halogen silan [mMol]	Schwefeltrioxid [g]	Schwefeltrioxid [mMol]	Ausb. an Reaktionsprodukt [g]	Ausb. an Reaktionsprodukt [%]
(3)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ 5.0	54.2	4.0	50.0	I 7.4 <sup>a)</sup>	89
(5)	$(\text{CH}_3)_2\text{SiFCI}$ 8.0	71.0	5.6	70.0	III a 12.2 <sup>a)</sup>	90.5
(6)	$(\text{CH}_3)_2\text{SiFCI}$ 1.0	8.9	1.4	17.5	IV 2.4 <sup>b)</sup>	(100)
(7)	$(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$ 10.5	10.9	8.1	10.1	V 14.8 <sup>a)</sup>	83
(8)	$(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$ 5.0	4.8	8.0	10.0	VI 13.0 <sup>b)</sup>	(100)

<sup>a)</sup> Destillierte Reinsubstanz. <sup>b)</sup> Rohprodukt.

<sup>16)</sup> Vgl. die Diskussionen bei H. SCHMIDBAUR und H. HUSSEK, J. organometal. Chemistry 1, 235, 244, 257 [1964] und in I. c. 6, 10, 13].

<sup>17)</sup> H. S. BOOTH und J. F. SUTTLE, J. Amer. chem. Soc. 68, 2658 [1946].

**2. Reaktionen:** Die *Sulfurierungsreaktionen* nach den Gl. (3), (5), (6), (7) und (8) wurden alle in gleicher Weise, nur mit verschiedenen Ausgangsmaterialien und Mengenverhältnissen ausgeführt. Die folgende allgemeine Vorschrift beschreibt zusammen mit den Zahlenangaben in Tab. 2 die ausgeführten Versuche (physikalische Daten und Analysen s. Tab. 3).

Tab. 3. Physikalische Daten und Analysenwerte der Methylsilyl-halogenosulfate.  
(Die Konstanten einer Reihe von Methylsilyl-chlorosulfaten wurden schon früher angegeben<sup>1)</sup>)

	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiOSO <sub>2</sub> F I	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> FSi(OSO <sub>2</sub> Cl) IIIa	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> FSi(OSO <sub>2</sub> F) V	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(OSO <sub>2</sub> F) <sub>2</sub> VI
Sdp./Torr	36.5°/12	52–54°/13	33–36°/14	(Zers.)
Schmp.	–45°	–50°	—	—
Summenformel	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> FO <sub>3</sub> SSi	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ClFO <sub>3</sub> SSi	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> F <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SSi	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> F <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Si
Mol.-Gew.	172.2	192.7	176.2	256.3
S Ber.	18.61	16.63	18.18	24.95
S Gef.	18.45	16.56	18.71/18.25 <sup>a)</sup>	26.12
Cl Ber.	—	18.40	—	—
Cl Gef.	—	18.60	—	—

<sup>a)</sup> Destillat von „VI“, das sich demnach als V erweist. Sdp. 25–33° (Zers.).

Die Hälse eines Zweihalskolbens werden mit dem Vorstoß des SO<sub>3</sub>-Generators und einem Rückflußkühler verbunden, der mit Kühlflüssigkeit von –30° gespeist wird und mit einem Trockenrohr versehen ist. In diesem Kolben wird eine gewogene Menge des *Methylhalogen-silans* magnetisch gut gerührt und mit einer Kühlflüssigkung auf –30° gekühlt. Nun wird aus dem Generator langsam die ber. Menge *Schwefeltrioxid* eindestilliert. Die Dosierung kann entweder durch Differenzwägung des Oleumkolbens oder besser durch Tropfenzählen (nach vorheriger Eichung) vorgenommen werden. Es ist vorteilhaft, einen geringen Überschuß an Halogensilan zu verwenden, da dieses destillativ leichter abzutrennen ist als überschüss. SO<sub>3</sub>. Die homogene farblose Flüssigkeit wird anschließend nach Entfernung des SO<sub>3</sub>-Generators noch 3 Std. bei Raumtemperatur unter Rückfluß gekocht (Kühlflüssigkeit –30°!). Die Produkte werden schließlich durch sorgfältige Vakuumdestillation gereinigt bzw. isoliert. Bei Umfülloperationen bzw. Gerätewechsel ist peinlicher Ausschluß von Feuchtigkeit unerlässlich (Stickstoffkasten oder „Inertgastechnik“). Bei Umsetzung mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiFCl kann der Kühler mit Leitungswasser gespeist werden. Hier wird zur Vervollständigung der Reaktion im Wasserbad auf 50° erwärmt.

Die *Umsulfurierungsreaktionen* nach den Gleichungen (4), (9), (10) und (11) wurden durch langsames Vereinigen der jeweiligen Komponenten unter Röhren und Kühlen mit Eiswasser durchgeführt. Nach Beendigung der meist schwach exothermen Reaktionen wurde noch kurz auf 50° erwärmt. Die leichtflüchtigen Halogensilane müssen durch einen Rückflußkühler von –30° zurückgehalten werden. Bei der vorsichtigen destillativen Aufarbeitung werden sie in Kühlfallen ausgefroren, gewogen und NMR-spektroskopisch identifiziert. Die schwer flüchtigen Halogenosulfate werden ebenfalls durch Destillation gereinigt. — So entstehen im einzelnen aus 5.3 g (31.8 mMol) I und 3.5 g (32.2 mMol) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl nebeneinander 2.7 g (92%) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiF und 4.8 g (80%) II. 3.6 g (18.7 mMol) IIIa und 2.1 g (19.3 mMol) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl liefern 1.5 g (71.5%) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiFCl und 2.7 g (77%) II. 6.4 g (36.3 mMol) V und 3.4 g (37 mMol) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiF ergeben 2.5 g (61.3%) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>2</sub> und 4.2 g (69.5%) I. 4.7 g

(28.3 mMol) I und 4.9 g (30 mMol)  $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$  führen zu 2.4 g (92%)  $(CH_3)_3SiF$  und 5.9 g (86%) an Bis-trimethylsilyl-sulfat vom Schmp. 55–56° (Lit.<sup>18)</sup>: 56–57°.

Die sulfurierende Wirkung von VI gegen Trimethylchlorsilan wurde nur qualitativ an Hand der NMR-Spektren verfolgt. Bei Einwirkung von  $(CH_3)_3SiCl$  auf VI verschwindet nämlich in exothermer Reaktion das Singulett von VI und geht nacheinander in das Dublett von V und das Triplet von  $(CH_3)_2SiF_2$  über.

3. *<sup>1</sup>H-NMR-Spektren:* Die Aufnahmeverbedingungen für die NMR-Spektren der Reinsubstanzen sind in der Legende der Tab. I angegeben. Für die Aufklärung der Zusammensetzung von Gemischen wurden deren Spektren unter den gleichen Bedingungen aufgenommen. Zur Bestimmung des relativen Mengenverhältnisses wurde der automatische Integrator des Geräts verwendet.

4. *Analysen:* Zur analytischen Bestimmung der Methylsilyl-halogenosulfate wurden genau gewogene Mengen in viel kaltem Wasser vorsichtig hydrolysiert. Schwefelsäure wurde gravimetrisch als Bariumsulfat und Chlorid argentometrisch nach VOLHARD bestimmt. Zur vollständigen Hydrolyse der gebildeten Fluorsulfonsäure wurde vor den Bestimmungen einige Std. zum Sieden erhitzt, wobei gleichzeitig auch die noch vorhandenen Methylsiloxane verdampften. Verbrennungsanalysen konnten wegen der ungewöhnlichen Aggressivität der Verbindungen nicht ausgeführt werden. Die jeweils enthaltenen Trimethylsilyl- bzw. Dimethylsilylgruppen sind jedoch NMR-spektroskopisch und durch die Umsulfurierungsreaktionen ausreichend nachgewiesen.

<sup>18)</sup> E. M. SOSHESTVENSKAYA, J. allg. Chem. (russ.) 8, 294 [1938], C. A. 32, 5392 [1938].