

BETRÄGE ZUR CHEMIE DES SILICIUMS UND GERMANIUMS XIII¹⁾

ÜBER DIE DARSTELLUNG NEUER PHENYLSILANE

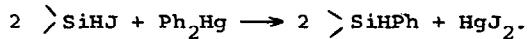
F. Fehér, P. Plichta, R. Guillory

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln

(Received in Germany 13 May 1970; received in UK for publication 10 June 1970)

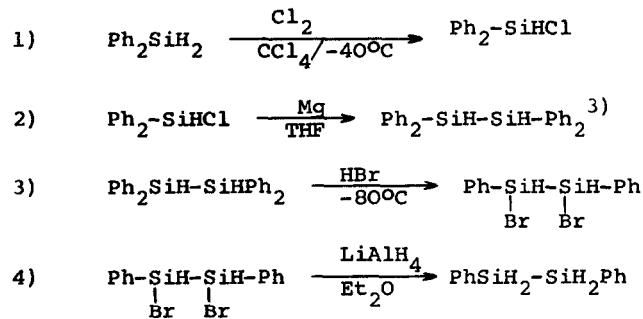
Phenylsilane des Typs $\text{Ph}_3\text{Si}-$ und Ph_2SiH sind in der Literatur häufig beschrieben. Einfach phenylsubstituierte Silane wie Phenyldisilan ($\text{Si}_2\text{H}_5\text{-Ph}$), 2-Phenyltrisilan ($[\text{SiH}_3]_2\text{SiHPh}$), 1-Phenyltrisilan ($\text{SiH}_3\text{-SiH}_2\text{-SiH}_2\text{-Ph}$) und 1,2-Diphenyl-disilan ($\text{PhSiH}_2\text{-SiH}_2\text{Ph}$) konnten wir jetzt darstellen.

Bei unseren präparativen Arbeiten mit Silanen^{1,2)} standen uns präparativ brauchbare Mengen an Disilanyljodid, der beiden Trisilanylmonojodide und an 1,2-Dijoddisilan zur Verfügung. Die einfach jodierten Silylverbindungen ließen sich mit überschüssigem Diphenylquecksilber zu den entsprechenden Phenylsilanen umsetzen nach



$\text{Ph-Si}_2\text{H}_5$, 1-Ph-Si₃H₇ und 2-Ph-Si₃H₇ wurden gaschromatographisch isoliert und ¹H-NMR-spektroskopisch und massenspektroskopisch identifiziert. Diese Verbindungen sind an Luft nicht selbstentzündlich, sondern im Gegenteil recht stabil, ihr Geruch ist intensiv süß. Das PhSiH₂-SiH₂Ph konnte nicht aus dem SiH₂J-SiH₂J dargestellt werden, da das PhSiH₂-SiH₂Ph einen zu hohen Siedepunkt hat.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt in vier Stufen



Das Ph-SiHBr-SiHBr-Ph fällt in 100 %iger Ausbeute an. Das Produkt liegt ca. zu gleichen Anteilen in der DL- und in der meso-Form vor. Diese Verbindung ist ebenso wie das PhGeHBr-GeHBrPh, das von uns kürzlich isoliert wurde⁴⁾, recht stabil.

Das PhSiH₂-SiH₂Ph, das wir in einer Menge von über 100 g darstellen konnten, ist eine luftbeständige Verbindung, die mit kondensierter HBr reagiert nach



Das 1,2-Dibromdisilan, das wir so herstellten, war identisch mit der Verbindung, die durch direkte Bromierung von Disilan in Frigen²⁾ anfiel. Aus PhSiH₂-SiH₂Ph konnten wir ferner die neue Verbindung Ph-SiH₂K isolieren. Hierüber wird an anderer Stelle berichtet.

Spektroskopische Untersuchungen:

Ph-SiHBr-SiHBr-Ph NMR-Spektrum (C_6D_6 , TMS)

Wegen der asymmetrischen Siliciumatome gibt es eine d-, l- und meso-Form, deren NMR-Spektren sich geringfügig unterscheiden.

Singulett $\tau = 4,820$ ppm für die -SiHBrPh Gruppe
 Singulett $\tau = 4,856$ ppm

Das $\text{Ph}_2\text{SiH-SiHPh}_2$ besitzt dagegen ein Singulett bei $\tau = 4,69$ ppm.

Ph-SiHBr-SiHBr-Ph Massenspektrum

Das bei 70eV aufgenommene Spektrum zeigt den Molekülpeak bei der Massenzahl 373. Die Intensitätsverteilung weist zudem auf das Vorhandensein von zwei Bromatomen hin. Bei der Massenzahl 262 tritt das durch Abspaltung eines SiHBr-Fragments entstandene $\text{Ion}(\text{Ph}_2\text{SiBr})^+$ auf. Bei der Massenzahl 183 tritt das $(\text{Ph}_2\text{SiH})^+$ auf.

PhSiH₂-SiH₂Ph NMR-Spektrum (C_6D_6 , TMS)

Singulett bei $\tau = 5,61$ ppm

^{29}SiH -Satelliten als Triplet

$J_{^{29}\text{SiH}} = 191$ Hz

PhSiH₂-SiH₂Ph Massenspektrum

Das bei 70 eV aufgenommene Spektrum zeigt bei der Massenzahl 214 den Molekülpeak. Bei 183 ME befindet sich das $(\text{Ph}_2\text{SiH})^+$ -Ion, das durch Umlagerung und Abspaltung einer SiH_3 -Gruppe entstanden ist. Der Massenzahl 136 ist das $(\text{Ph}-\text{Si}_2\text{H}_3)^+$ -Ion zuzuordnen.

Ph-Si₂H₅ NMR-Spektrum (C_6D_6 , TMS)

Quartett bei $\tau = 5,71$ ppm (SiH_2 -Gruppe)

Triplet bei $\tau = 6,72$ ppm (SiH_3 -Gruppe)

$J = 3,0$ Hz

Ph-Si₂H₅ Massenspektrum

Das bei 20 eV aufgenommene Spektrum zeigt den Molekülpeak bei der Massenzahl 138.

Das $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{SiH}_2)^+$ -Ion mit der Massenzahl 107 hat möglicherweise eine dem Tropyliumion analoge Struktur.

Ph-SiH₂-SiH₂-SiH₃ NMR-Spektrum (C_6D_6 , TMS)

Triplet bei $\tau = 5,56$ ppm (SiH_2 -Ph-Gruppe) $J = 3,1$ Hz

Multiplett bei $\tau = 6,70$ ppm (Si_2H_5 -Gruppe)

Ph-SiH(SiH₃)₂ NMR-Spektrum (C₆D₆, TMS)

Dublett bei τ = 6,54 ppm (SiH₃-Gruppe)

Septett bei τ = 5,64 ppm (SiHPh-Gruppe)

J = 3,2 Hz

Durchführung:

Darstellung von Phenyldisilan, 1-Phenyltrisilan und 2-Phenyltrisilan:

Diese drei Verbindungen wurden durch Umsetzung von 3 g Jodsilan mit einem 10 bis 15-fachen Überschuß von Diphenylquecksilber in sauerstofffreiem, absolutem Benzol dargestellt. Nach Abziehen der leichtflüchtigen Bestandteile wurden die Substanzen gaschromatographisch getrennt.

Säulenmaterial: Kieselgur mit 20 % Siliconöl

Säulentemperatur: 100° ... 220°C; aufheizen mit 5°/min

Gasstrom: 0,5 l/min.

Darstellung von Diphenylmonochlorsilan:

In einer Lösung von 674,5 g (3,66 Mol) Diphenylsilan in 2,5 l Tetrachlor-kohlenstoff wurden unter Kühlung auf -30°C und Rühren innerhalb von 3 Stunden 256 g (3,62 Mol) Chlor eingeleitet. Das Chlor war vorher bei -80°C kondensiert und gewogen worden. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Rotationsverdampfer abgezogen und der flüssige Rückstand im Hochvakuum fraktioniert. Nach einem geringen Vorlauf (Siedeintervall 85-100°C) destillierte die Hauptfraktion bei 105-120°C (im Hochvakuum) über. Zur Erhöhung der Reinheit wurde das Produkt noch über eine heizbare Füllkörperkolonne im Hochvakuum fraktioniert, wobei sich nach einem weiteren Vorlauf (nicht umgesetztes Diphenylsilan) eine nahezu konstant bei 105°C (im Hochvakuum) siedende Hauptfraktion von Diphenylchlorsilan ergab.

Ausbeute: 706 g, das entspricht 88,2 % der Theorie

Darstellung von 1,2-Diphenyl-1,2-Dibromsilan:

Zu 100 g Tetraphenyldisilan wurde aus einer Transportfalle ein großer Überschuss (1/21) HBr (Sdp.: -69°C) kondensiert. Es soll möglichst nicht tiefer als -85°C gekühlt werden. Die nicht kondensierte HBr wurde gesammelt und wieder der Transportfalle zugeführt. Es wurde stark gerührt und über Nacht stehen gelassen. Dann wurde die überschüssige HBr abgezogen und das entstandene Benzol im Rotationsverdampfer abgezogen (alle Vorgänge unter Reinstickstoff-Atmosphäre). Anschließend wurde erneut ein Überschuss an HBr aufkondensiert und nach einem Tag aufgearbeitet. Falls das Spektrum (NMR) Verunreinigungen zeigt, muß aus Toluol umkristallisiert werden. Schmp.: 69-71°C. Ausbeute 100 %.

Darstellung von 1,2-Diphenyldisilan:

50 g $\text{Ph}_2\text{Si}_2\text{H}_2\text{Br}_2$ wurden in 200 ml absolutem Äther (destilliert über LiAlH_4) gelöst und vorsichtig zu einer Lösung von 3 g LiAlH_4 in 100 ml Äther getropft. Es wurde eine Stunde unter Rückfluß nachgekocht und dann von den Salzen und dem Äther abgetrennt. Dies geschah durch fünfmalige Zugabe von je 100 ml absolutem Petroläther und Einengen im Rotationsverdampfer. Anschließend wurde über ein G4-Fritte in Reinstickstoffatmosphäre filtriert und die Lösungsmittel entfernt. Dieses umständliche Verfahren ist notwendig, um die in Äther löslichen Lithium- und Aluminiumsalze auszufällen.

L I T E R A T U R

- 1) XII. Mitt.: F. Fehér, P. Plichta, R. Guillory, Inorg. Chem., in Vorbereitung
- 2) F. Fehér, P. Plichta, R. Guillory, Chem. Ber., in Vorbereitung
- 3) H. J. Winkler, H. Gilman, J. org. Chem. 26, 1265 (1961)
- 4) F. Fehér, P. Plichta, Tetrahedron Letters, in Vorbereitung