

Kinetische Untersuchungen über die Silicium—Aryl-Spaltung mit Bromwasserstoff

Edwin Hengge* und Hugo Eberhardt

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Graz,
A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 1. September 1977. Angenommen 15. September 1977)

Kinetic Investigations on the Silicon—Aryl Cleavage With HBr

Rate constants of the cleavage reaction of silicon aryl linkages with HBr were estimated for various aryl derivatives by means of NMR. A row of substituents was obtained, dependent on the cleavage rates. Correlation with the *Hammett* function shows the electrophilic character of the reaction. The different cleavage rates give the possibility for specific cleavages of aryl groups from silanes.

(Keywords: Disilane derivatives; Kinetics; Silicon-phenyl cleavage)

Einleitung

Die Spaltung der Silicium—Arylbindung mit Halogenwasserstoffen wurde in jüngerer Zeit öfters als praktikabler Weg zur Synthese neuer Siliciumverbindungen herangezogen. Systematische Untersuchungen über die Reaktionsweise und die Grenzen dieser Reaktion existieren jedoch nur wenig. Im wäßrigen System liegen eine Reihe von Untersuchungen vor¹, die zeigten, daß die Spaltung elektrophil abläuft. In nichtwäßrigen Systemen existiert bisher lediglich die Aussage², daß die Elektronegativitätssumme der übrigen Substituenten am Silicium wesentlich für den Erfolg der Spaltung ist. Alle erwähnten Untersuchungen wurden an Monosilanderivaten durchgeführt.

In einer Reihe von Arbeiten präparativen Inhaltes konnten wir zeigen³, daß diese Spaltungsreaktion auch an Disilanderivaten und Cyclosilanen möglich ist, ohne dabei die Si—Si-Bindung zu spalten. Somit eröffnet die Methode die Möglichkeit, neue, auf anderen Wegen nicht zugängliche Derivate herzustellen, wie z. B. $\text{Si}_5\text{Br}_{10}$ aus $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$, eine Reaktion, die schließlich zum ersten cyclischen Siliciumwasserstoff führte⁴. Dabei zeigten sich jedoch auch Grenzen der Methode. So

reagiert HI im Gegensatz zu HBr mit dem perphenylierten Cyclosilan $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ lediglich zu teiljodierten Produkten, vorzugsweise zu $\text{Si}_5\text{Ph}_5\text{I}_5$ und in Si_2Ph_6 sind nur 4 Phenylgruppen mit HBr bzw. HCl zu $\text{Si}_2\text{Ph}_2\text{X}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) austauschbar. Neben der bereits von *G. Fritz* festgestellten Abhängigkeit der Reaktion von der Art des Halogenwasserstoffes ($\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$) scheint noch ein sterischer Faktor bei komplizierteren Silanderivaten die Reaktionsbereitschaft zu beeinflussen.

Abgesehen von der Variationsmöglichkeit des Halogenwasserstoffes besteht noch die Möglichkeit, durch Substitution am Phenylring die Spaltungsreaktion zu beeinflussen.

Mit dieser Fragestellung und mit dem Reaktionsmechanismus beschäftigt sich die vorliegende Arbeit. Es soll die Reaktionsgeschwindigkeit verschiedener Diaryldimethylsilane mit Bromwasserstoff gemessen werden. HBr wurde gewählt, da dieser nach den bisherigen Ergebnissen günstiger reagiert als HI, andererseits im wasserfreien Zustand im Bombenrohr, bzw. im NMR-Röhrchen leichter handhabbar ist als HCl, das bei Zimmertemperatur einen sehr hohen Dampfdruck hat.

Ergebnisse und Diskussion

Die Verfolgung der Reaktion erfolgte zunächst durch quantitative Bestimmung des gebildeten Kohlenwasserstoffes oder durch Auswiegen des durch Abkondensierens isolierten, nicht umgesetzten HBr. Beide Methoden erwiesen sich als zu langsam und damit zu ungenau, um den Reaktionszustand in einem bestimmten Zeitpunkt zu zeigen. Wesentlich besser und einfacher erfolgt die Bestimmung des Reaktionsablaufes im Kernresonanzspektrum. Dabei erwies sich der Einsatz von Dimethyldiarylsilanen besonders vorteilhaft. Die Methylgruppen reagieren nicht mit Halogenwasserstoffen und bieten die Möglichkeit, die unterschiedlichen Verschiebungen der Methylsignale von mono- und dihalogenierten Silanen im NMR zu analytischen Aussagen, ihr Flächenintegral zur quantitativen Bestimmung zu benutzen. Darüber hinaus liegt die Elektronegativität der Methylgruppe mit etwa 1,65 sehr ähnlich der der Phenylgruppe und somit so tief, daß ein wesentlicher Einfluß auf die Reaktion nicht anzunehmen ist.

Die Auswahl der verwendeten Arylderivate erfolgte nach dem Gesichtspunkt, daß ein möglichst breiter Bereich von induktiven und mesomeren Einflüssen ersichtlich wird. Die eingesetzten Diaryldimethylsilane sind in Tab. 1 zusammengestellt. Zum Teil handelte es sich um bekannte Substanzen, einige Derivate, und zwar Dimethyldianisylsilan, Dimethyl-bis(*o*-fluorphenyl)silan, Dimethyl-bis(*m*-fluorphenyl)silan, Dimethyl(*p*-fluorphenyl)bromsilan und Dimethyl(*p*-tolyl)bromsilan mußten erstmalig dargestellt und charakterisiert werden. Dazu

wurden neben Analysen auch die IR-, Raman und ^1H -NMR-Spektren aufgenommen, die Ergebnisse sind im experimentellen Teil wiedergegeben. Die chemische Verschiebung der Methylsignale, die zur kinetischen Messung benutzt wurden, sind ebenfalls in Tab. 1 angegeben.

Tabelle 1. *Eingesetzte Verbindung zur Aryl—Si-Spaltung mit HBr; ihr Gesamtumsatz und die chem. Verschiebung ihrer Methylsignale*

Eingesetzte Verbindung	% an umgesetzter Verbindung nach 15 h	Chem. Verschiebung des CH_3 -Signals τ (ppm)
$(p\text{-CH}_3\text{O—C}_6\text{H}_4)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	100	9,54
$(p\text{-CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	94	9,48
$(p\text{-C}_3\text{H}_7\text{—C}_6\text{H}_4)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	91	9,69
$(m\text{-CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	85	9,49
$(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	84	9,42
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	70	9,45
$(p\text{-F—C}_6\text{H}_4)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	65	9,23
$(o\text{-F—C}_6\text{H}_4)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	58	9,58
$(m\text{-F—C}_6\text{H}_4)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	55	9,46
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	0	9,22
$(p\text{-CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4)\text{BrSi}(\text{CH}_3)_2$	65	9,23
$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{BrSi}(\text{CH}_3)_2$	22	9,19
$(p\text{-F—C}_6\text{H}_4)\text{BrSi}(\text{CH}_3)_2$	18	9,23
$(\text{C}_6\text{H}_4\text{—O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	16	9,64

Zur Feststellung des Reaktionsverlaufes wurde das jeweilige Diaryldimethylsilan in einem Bombenrohr mit der äquimolaren Menge an wasserfreiem HBr unter Druck bei 20° zur Reaktion gebracht. Zur Bestimmung des Umsatzes wurde sowohl die nicht verbrauchte HBr als auch die gebildete aromatische Verbindung abkondensiert und ausgewogen. Vom zurückbleibenden Silangemisch wurde sodann mittels NMR-Spektrum das Verhältnis von Ausgangssubstanz und gebildeter Substanz bestimmt (aus den Methylsignalen). Die Ergebnisse aller drei Methoden korrespondierten gut miteinander, der nach 15 h erzielte Umsatz ist in Tab. 1 wiedergegeben. Nach dieser Zeit war die Reaktion weitgehend zum Stillstand gekommen, es hatte sich offensichtlich ein Gleichgewicht gebildet. Allerdings scheint es sich dabei nicht um ein echtes Reaktionsgleichgewicht zu handeln, da eine Mischung aus Bromsilanen und Aromaten nicht zu diesem Gleichgewichtszustand reagiert, sondern praktisch überhaupt nicht. Andererseits kann die Reaktion fast quantitativ gestaltet werden, wenn der aromatische Kohlenwasserstoff abgezogen und neues HBr aufkondensiert wird und diese Operation mehrfach wiederholt wird. Möglicherweise liegt eine Reaktionshemmung durch den entstandenen Kohlenwasserstoff vor.

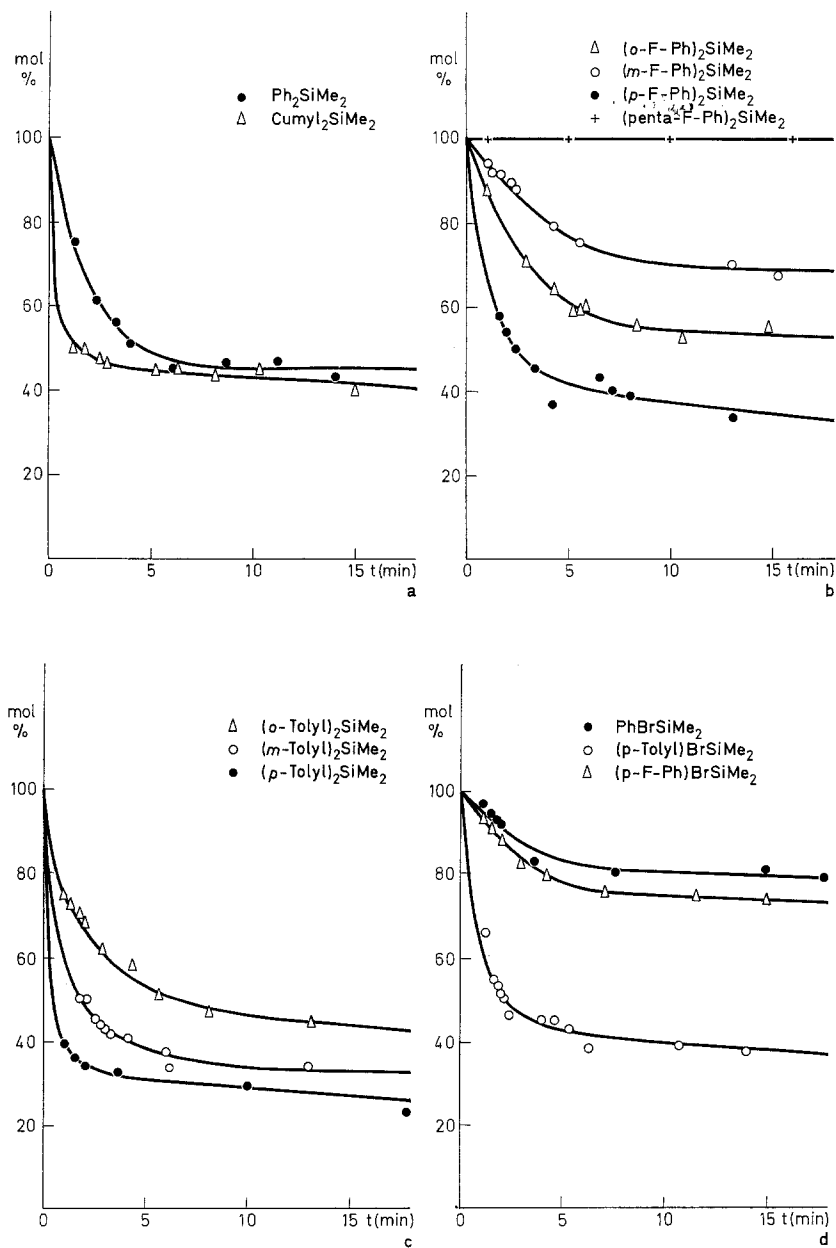


Abb. 1. Reaktionsverlauf der Si—Aryl-Spaltungen (Abnahme der Ausgangs-
verbindung)

Die zeitliche Verfolgung der Reaktion erfolgte mit Hilfe der Kernresonanz, die übrigen Bestimmungsmethoden z. B. durch Abkondensieren erwiesen sich als zu langsam. Dazu wurden die jeweiligen Substanzen in dickwandige Kernresonanzröhrchen eingewogen und die äquivalente Menge HBr aufkondensiert. Die Bemessung von HBr erfolgt volumetrisch, wobei eine Kontrolle der zugegebenen Menge HBr durch Abwiegen nach Zuschmelzen vorgenommen werden kann. Die Röhrchen müssen bei Zimmertemperatur etwa 23 atm standhalten.

Die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgte durch Integrieren der jeweiligen Peakfläche des betrachteten Methylsignals. Es kann sowohl das Methylsignal der Ausgangsverbindung wie auch das der entstehenden Verbindung vermessen werden. Da im geschlossenen System gearbeitet wird, ist die Konzentrationsänderung der Änderung der Gesamtmenge proportional und damit ein Maß für den Fortschritt der Reaktion. Die Abnahme der Ausgangsverbindungen mit der Zeit ist in der Abb. 1a—d wiedergegeben. Man erkennt nach einem schnellen Start eine Verlangsamung der Reaktion und ein Einbiegen auf die in den Vorversuchen gefundenen Endwerte.

Versuche, aus den Zeitkurven (Abb. 1) die Reaktionsordnung zu schließen, zeigten, daß am Beginn die Reaktion etwa nach der 2. Ordnung abläuft, aber bald davon abweicht. Eine sinnvolle vergleichbare Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, die natürlich nur relative Gültigkeit hat, läßt sich somit nur aus der Tangente am Kurvenbeginn ableiten (im Punkt Umsatz = 0). Diese unter diesen Voraussetzungen erhaltenen k -Werte und k_{rel} -Werte, die auf Dimethyl-

Tabelle 2. *Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, berechnet aus der Neigung der Zeit-Umsatzkurve beim Umsatz = 0*

Verbindung	k	k_{rel}	$\log k_{\text{rel}}$	σ -Wert
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(o\text{-CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4)_2$	26	1,04	—0,017	$\sigma_0 = -0,17$
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(m\text{-CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4)_2$	40	1,6	+ 0,204	$\sigma^+ = -0,069$
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2$	62,5	2,5	+ 0,3989	$\sigma^+ = -0,311$
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(o\text{-F—C}_6\text{H}_4)_2$	12,3	0,49	—0,308	$\sigma_0 = + 0,24$
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(m\text{-F—C}_6\text{H}_4)_2$	5,9	0,24	—0,627	$\sigma^+ = + 0,352$
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(p\text{-F—C}_6\text{H}_4)_2$	33	1,32	+ 0,1205	$\sigma^+ = -0,073$
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	25	1	0	$\sigma^+ = 0$
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(p\text{-C}_3\text{H}_7\text{—C}_6\text{H}_4)_2$	50	2	+ 0,3010	$\sigma^+ = -0,26$
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(p\text{-CH}_3\text{—O—C}_6\text{H}_4)_2$	—	—	—	$\sigma^+ = -0,778$

diphenylsilan bezogen sind, sind in Tab. 2 wiedergegeben. Abgesehen von der, im beobachteten Zeitraum überhaupt nicht reagierenden Pentafluorphenylverbindung zeigen sich auch bei den anderen Derivaten deutliche Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten. Das Anisylderivat reagiert so schnell, daß bereits nach einer Minute kein

Ausgangsmaterial mehr nachweisbar ist. Es kann daher für diese Substanz keine Zeitkurve angegeben werden. Das nur beschränkt mit den anderen Substanzen vergleichbare Diphenoxydimethylsilan wurde trotzdem in die Serie mit aufgenommen, um auch andere Bindungen wie z. B. die SiOC-Bindung auf ihre Spaltbarkeit mit HBr zu untersuchen.

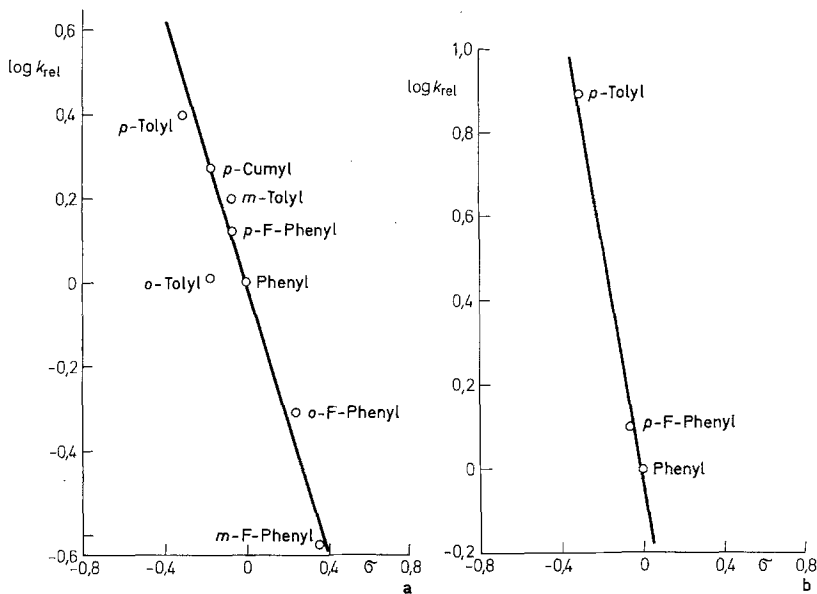


Abb. 2. Hammett-Korrelation für die Si—Aryl-Spaltung der untersuchten substituierten Arylsilane

Die bekannte Hammett-Gleichung bietet nun die Möglichkeit, Beziehungen zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und elektronischen Effekten herzustellen. Unter der, wie sich später herausstellte, richtigen Annahme, daß es sich bei der betrachteten Reaktion um eine elektrophile aromatische Substitution handelt, wurden für *m*- und *p*-Substituenten σ -Werte von Okamoto und Brown⁵ verwendet. Bei *o*-substituierten Aromaten wurden Werte von Taft⁶ benutzt. Die benutzten Werte sind in Tab. 2 zusammengestellt. Wie aus den graphischen Auswertungen ersichtlich ist, ergeben sich Gerade, die definitionsgemäß durch den Ursprung gehen (Abb. 2a und b).

Nur der Wert für das *o*-Tolylderivat fällt heraus. Dieser Effekt ist möglicherweise auf eine sterische Hinderung zurückzuführen. Die von Taft für diesen Fall eingeführten korrigierten Werte sind hier nicht

anwendbar, da sie nicht, wie die übrigen Konstanten, auf das Wasserstoffatom bezogen sind, sondern auf die Methylgruppe. Ebenso sind diese Werte nicht auf eine elektrophile Substitution abgestimmt.

An Hand dieser Kurve läßt sich auch das Reaktionsverhalten von Bis(pentafluorphenyl)dimethylsilan und Bis(anisyl)-dimethylsilan verstehen. Im ersteren Fall ergibt die Summation der σ -Werte von je zwei F-Atomen in *m*- und *o*-Position und einem Fluoratom in *p*-Position einen Gesamtwert von $\sigma = +1,038$. Dieser Wert liegt weit außerhalb des Diagramms und es ist verständlich, daß keine Reaktion mehr beobachtbar ist.

Im zweiten Fall ist der Wert für die Methoxygruppe im Anisylderivat mit $-0,778$ mehr als doppelt so groß als der σ -Wert für das reaktivste Derivat mit einer Methylgruppe in *p*-Stellen ($-0,311$). Eine Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Extrapolation ergibt für das Anisylderivat $k_{\text{rel}} = 17,78$ und $k = 444,6$, das heißt, daß die Reaktion gegenüber dem Bis(*p*-tolyl)dimethyldisilan mit mehr als der zehnfachen Geschwindigkeit abläuft.

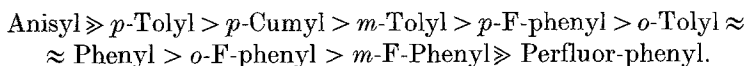
Tabelle 3. *Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, berechnet aus der Neigung der Zeit-Umsatzkurve beim Umsatz = 0*

Verbindung	k	k_{rel}	$\log k_{\text{rel}}$	σ -Wert
$(\text{CH}_3)_2\text{SiBr}(\text{C}_6\text{H}_5)$	4,51	1	0,0	$\sigma^+ = 0$
$(\text{CH}_3)_2\text{SiBr}(p\text{-CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4)$	35,70	7,86	0,895	$\sigma^+ = -0,073$
$(\text{CH}_3)_2\text{SiBr}(p\text{-F—C}_6\text{H}_4)$	5,71	1,26	0,100	$\sigma^+ = -0,073$

Auch die in Tab. 3 und in Abb. 1d wiedergegebenen Ergebnisse an monobromierten Derivaten zeigen bei der Abspaltung der noch vorhandenen aromatischen Gruppe vergleichbare Ergebnisse. Bei diesen monobromierten Substanzen ist das Verhältnis der Spaltungsgeschwindigkeit zwischen der *p*-Tolyl und der Phenyl-substituierten Verbindung wesentlich größer als im Falle der Dimethyldiarylsilane. Dies wird aus den Werten für die Reaktionskonstante ρ , also dem Anstieg der Geraden erklärlich. Im Falle der Reaktion mit Diaryldimethylsilanen ergibt sich eine Reaktionskonstante von $\rho = -1,61$, dagegen im Falle der Monobromderivate eine Reaktionskonstante von $\rho = -2,66$. Die Abspaltung von Aromaten, die an das Silicium gebunden sind, ist also in der zweiten Reaktionsstufe viel stärker vom Substituenten am Silicium abhängig als in der ersten Stufe, wie dies auch aus einem Vergleich der jeweiligen k_{rel} -Werte ersichtlich ist. Die Ursache dafür ist einfach zu erkennen:

Das in der ersten Reaktionsstufe gebundene Brom erhöht die Elektronegativitätssumme, es werden also aus dem aromatischen System Elektronen über Si an Br abgegeben. Bei der Phenylgruppe macht sich dieser Effekt stark bemerkbar, das aromatische System hat eine geringere Elektronendichte und der elektrophile Angriff ist erschwert. Beim *p*-Tolylderivat kann der entstehende Elektronenmangel durch den starken positiven induktiven Effekt der Methylgruppe leichter ausgeglichen werden, es tritt eine geringere Abschwächung der elektrophilen Reaktionsbereitschaft ein.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Siliciumarylsplattung mit HBr im wasserfreien HBr elektrophil abläuft und daß, für die Leichtigkeit der Abspaltung folgende Reihenfolge der Arylderivate gefunden wurde:



Dieses Ergebnis kann bei verschiedenen Silanderivaten zu differenzierten, gezielten Substituentenabspaltungen benutzt werden, wodurch Synthesemöglichkeiten für neue Silanderivate gegeben sind.

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Diaryldimethylsilane

In einem 2-Liter-Dreihalskolben mit Tropftrichter, KPG-Rührer und Rückflußkühler mit Stickstoffüberleitung werden 24,3 g (1 mol) Magnesiumspäne in 200 ml absolutem Ether vorgelegt. 1 mol des substituierten oder unsubstituierten Brombenzols werden in 100 ml absolutem Ether gelöst, und davon 5 bis 10 ml zum Magnesium zugetropft. Durch leichtes Erwärmen führt man das Anspringen der Reaktion herbei. Sobald sich die Lösung zu verfärben beginnt, wird die Heizung entfernt und bei Bedarf mit Eiswasser gekühlt. Im Laufe von 30 min tropft man das restliche Brombenzol zu und kocht noch 2 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen werden 51,6 g (0,4 mol) Dimethyldichlorsilan, gelöst in 100 ml absolutem Ether, während 1 h unter heftigem Rühren zugetropft. Danach läßt man 24 h am Rückfluß kochen. Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches gibt es zwei Möglichkeiten:

Variante A: Zur Reaktionsmischung werden unter heftigem Rühren und bei guter Kühlung zuerst 100 ml wäßrige Salzsäure zugesetzt. Danach wird Wasser noch solange zugetropft, bis keine Wärmeentwicklung mehr zu bemerken ist und alle Salze gelöst sind. In einem Scheidetrichter trennt man von der wäßrigen Phase und wäscht diese mehrmals mit Ether aus. Die etherischen Phasen werden vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abtrennen des Trocknungsmittels wird der Ether am Rotationsverdampfer abgezogen und der verbleibende Rückstand im Vakuum rektifiziert.

Variante B: Die entstandenen Salze werden in einer Umkehrfritte von der etherischen Phase abfiltriert und mit absolutem Ether mehrmals gewaschen. Danach wird der Ether am Rotationsverdampfer abgezogen und der verbliebene Rückstand im Vakuum rektifiziert.

Die Variante A ist die günstigere. Variante B wurde nur gewählt, wenn die bei der Hydrolyse entstehenden Siloxane gleichen oder ähnlichen Siedepunkt mit dem gewünschten Produkt haben. Nachteilig ist dabei die Anwesenheit der Salze bei der Destillation.

Dimethyldiphenylsilan

Die Darstellung erfolgt nach der Variante B. Bei der Rektifikation im Vakuum muß der Kühler mit einem Heizband solange auf 75 °C vorgewärmt werden, bis die Kopftemperatur der Kolonne den Siedepunkt des gewünschten Produktes erreicht ($K_{p0,2} = 89^\circ\text{C}$). Nach zweimaliger Destillation erhält man das gewünschte Produkt, eine farblose Flüssigkeit, in 76%iger Ausbeute.

Dimethylbis(pentafluorphenyl)silan

Die Darstellung erfolgte nach Variante A, wobei 27,7 g (0,1 mol) Pentafluor-brombenzol, 2,4 g (0,1 mol) Magnesiumspäne und 5,2 g (0,04 mol) Dimethyldichlorsilan eingesetzt werden. Die Rektifikation des gelbbraunen Öles bei 80 °C und 0,5 Torr ergibt in 79%iger Ausbeute eine farblose Flüssigkeit als gewünschtes Produkt.

Dimethylbis(p-cumyl)silan

Die Darstellung erfolgte nach Variante B, wobei jedoch bis zum Anspringen und auch während der Grignardreaktion am Rückfluß gekocht wird. Als aromatische Komponente werden 199 g (1 mol) 4-Bromcumol eingesetzt. Die graktionierte Destillation im Vakuum (121 °C/0,7 Torr) ergibt 84,5 g einer farblosen Flüssigkeit. Das sind 67% Ausbeute bezogen auf Si.

Dimethylbis(p-tolyl)silan

Die Darstellung erfolgte nach Variante A, wobei 171,04 g (1 mol) 4-Bromtoluol eingesetzt werden. Bei der Rektifikation werden 96 g Dimethylbis(p-tolyl)silan (Ausb. 80%) eine farblose Flüssigkeit ($K_{p0,7} = 121^\circ\text{C}$) erhalten.

Dimethylbis(m-tolyl)silan

Die Darstellung der Verbindung erfolgte nach Variante A, wobei 171,04 g (1 mol) 3-Bromtoluol eingesetzt werden. Das gewünschte Produkt, eine farblose Flüssigkeit, geht bei 100 °C und 0,6 Torr über. Die Ausbeute beträgt 87 g, das sind 73,5% bezogen auf Si.

Dimethylbis(o-tolyl)silan

Die Darstellung erfolgte nach Variante A, wobei 171,04 g (1 mol) 2-Bromtoluol eingesetzt werden. Dimethylbis(o-tolyl)silan, eine farblose Flüssigkeit, geht bei 100 °C und 0,8 Torr über. Es werden 82 g erhalten, das sind 68,3% Ausbeute bezogen auf Si.

Dimethylbis(p-fluorphenyl)silan

Die Darstellung erfolgte nach Variante A, wobei 175,01 g (1 mol) 4-Bromfluorbenzol eingesetzt werden. Bei der Rektifikation werden 72 g (58% Ausb.) Dimethylbis(p-fluorphenyl)silan, eine farblose Flüssigkeit ($K_{p0,2} = 95^\circ\text{C}$), erhalten.

Dimethylbis(m-fluorphenyl)silan

Die Darstellung erfolgt nach Variante A, wobei 175,01 g (1 mol) 3-Bromfluorbenzol eingesetzt werden. Bei der Rektifikation werden 77 g (62 % Ausb.) Dimethylbis(m-fluorphenyl)silan, eine farblose Flüssigkeit ($K_{p0,8} = 73^\circ\text{C}$), erhalten.

$\text{Si}_1\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{F}_2$. Ber. Si 11,31, C 67,71, H 5,68.

Gef. Si 11,40, C 67,65, H 5,79.

MG (osmom.): 251,5 (ber. 248,35); n_D^{20} : 1,5351; d_4^{20} : 1,1101.

IR-Spektrum [cm^{-1}]: 280 m, 333 m, 345 sh, 395 s, 428 s, 438 s, 512 vs, 553 w, 638 s, 670 s, 682 vs, sh, 688 vs, 765 vs, 777 vs, sh, 800 vs, 822 vs, 867 vs, b, 890 sh, 965 w, 995 m, 1058 m, 1096 vs, 1125 w, 1155 s, 1205 vs, 1250 vs, 1295 m, 1395 vs, 1405 vs, sh, 1470 vs, 1515 w, 1567 vs, 1595 s.

$^1\text{H-NMR}$: Si—CN₃ bei 9,46, Phenylmultiplett bei 2,6—3,2 ppm.

Dimethylbis(o-fluorphenyl)silan

Die Darstellung erfolgte nach Variante B, wobei 175,01 g (1 mol) 2-Bromfluorbenzol eingesetzt werden. Bei der Rektifikation werden 68 g (54,8 % Ausb.) Dimethylbis(o-fluorphenyl)silan, eine farblose Flüssigkeit ($K_{p0,2} = 94^\circ\text{C}$), erhalten.

$\text{Si}_1\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{F}_2$. Ber. Si 11,31, C 67,71, H 5,68.

Gef. Si 11,40, C 67,68, H 5,70.

MG (osmom.): 250,45 (ber. 248,35).

IR-Spektrum [cm^{-1}]: 270 vs, 295 w, 333 vw, 375 vs, 403 vs, 406 vs, sh, 445 w, 460 w, 485 s, 549 w, 618 vs, 643 vs, 658 m, 684 m, 706 vs, 718 m, 740 vs, b, 780 vs, 798 vs, b, 838 vs, b, 865 vs, sh, 940 w, 998 m, 1024 s, 1055 vs, 1070 m, sh, 1122 vs, 1153 m, 1200 m, 1245 vs, 1395 sh, 1421 vs, 1453 vs, 1558 m, 1585 vs.

$^1\text{H-NMR}$: Si—CH₃ bei 9,58, Phenylmultiplett bei 2,2—2,9 ppm.

Dimethylbis(p-anisyl)silan

Die Darstellung erfolgt nach Variante B, wobei 187,04 g (1 mol) 4-Bromanisol eingesetzt werden. Bei der Destillation geht das Produkt bei 130°C und einem Druck von 0,9 Torr über. Um ein Auskristallisieren im Kühler zu vermeiden, wird dieser mit einem Heizband auf 50°C erwärmt. Das Produkt wird anschließend aus einem Gemisch von 20 % Benzol und 80 % Petrolether umkristallisiert. Man erhält weiße, nadelförmige Kristalle, die bei $43\text{—}45^\circ\text{C}$ schmelzen.

$\text{Si}_1\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Ber. Si 10,31, C 70,54, H 7,40.

Gef. Si 10,29, C 69,71, H 7,43.

MG (osmom.): 272,90 (ber. 272,42).

IR-Spektrum [cm^{-1}]: 355 m, 373 s, 382 vs, 488 m, 519 s, 590 w, 618 w, 637 w, 665 sh, 670 m, 708 w, 715 w, 767 vs, 805 vs, 814 vs, 828 vs, sh, 885 vw, 935 vw, 1025 vs, 1173 vs, 1238 vs, 1269 vs, 1304 w, 1335 vw, 1370 m, 1388 w, 1400 vw, sh, 1440 sh, 1451 vs, 1493 vs, 1558 m, 1585 vs.

$^1\text{H-NMR}$: OCH₃ bei 6,27 ppm, Si—CH₃ bei 9,54 ppm, Phenylmultiplett bei 2,8—3,3 ppm.

Dimethyldiphenoxysilan

In einem 2 Liter Dreihalskolben mit Gaseinleitung, KPG-Rührer und Rückflußkühler mit Stickstoffüberleitung werden 24,3 g (1 mol) Magnesiumspäne in 200 ml absolutem Ether vorgelegt und Methylchlorid solange eingeleitet, bis das gesamte Magnesium umgesetzt ist. Anschließend wird die Gaseinleitung gegen einen Tropftrichter ausgetauscht und 94 g (1 mol) Phenol, gelöst in 200 ml absolutem *THF* während 0,5 h zugetropft. Nach halbstündigem Kochen am Rückfluß werden 51,6 g (0,4 mol) Dimethyldichlorosilan, gelöst in 100 ml absolutem Ether, zugetropft. Es wird noch 5 h am Rückfluß gekocht. Nach Filtration der Salze und Abdampfen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer wird im Vakuum destilliert. Dabei werden 92 g (75 % Ausb.) Dimethyldiphenoxysilan, eine farblose Flüssigkeit ($K_{p,4} = 98^\circ\text{C}$), erhalten.

Dimethylphenylbromsilan

53 g (0,25 mol) Dimethyldiphenylsilan werden im Bombenrohr mit 20,3 g (0,25 mol) absolutem Bromwasserstoff bei Zimmertemperatur umgesetzt. Nach 2stündiger Reaktionsdauer erhält man 31 g Dimethylphenylbromsilan (70 % Ausb.), eine farblose hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, die unter Atmosphärendruck bei 215°C siedet.

Dimethyl(p-tolyl)bromsilan

36 g (0,15 mol) Dimethylbis(p-tolyl)silan werden im Bombenrohr mit 12,1 g (0,15 mol) absolutem Bromwasserstoff bei Zimmertemperatur umgesetzt. Nach einer Stunde Reaktionsdauer erhält man 30 g Dimethyl(p-tolyl)bromsilan (89 % Ausb.), eine farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit ($K_{p,8} = 60^\circ\text{C}$).

$\text{Si}_4\text{C}_9\text{H}_{13}\text{Br}_1$ Ber. Si 12,25, C 47,16, H 5,71, Br 34,86.

Gef. Si 12,32, C 46,66, H 5,73, Br 34,65.

MG (osmom.): 233,88 (ber. 229,18).

IR-Spektrum [cm^{-1}]: 338 s, 362 w, 405 vs, 420 sh, 485 vs, 599 vs, 632 w, 655 w, 675 vs, 690 sh, 705 w, sh, 777 vs, 787 vs, sh, 810 vs, 835 vs, 862 m, sh, 935 vw, 977 vw, 1033 w, 1103 vs, 1185 m, 1245 vs, 1305 m, 1333 vw, 1385 m, 1395 sh, 1495 m, 1595 s.

$^1\text{H-NMR}$: Si— CH_3 bei 9,23 ppm, CH_3 —Ph bei 7,72 und Phenylmultipllett bei 2,5—3,05 ppm.

Dimethyl(p-fluorphenyl)bromsilan

24,8 g (0,1 mol) Dimethylbis(p-fluorphenyl)silan werden im Bombenrohr mit 8,1 g (0,1 mol) absolutem Bromwasserstoff bei Zimmertemperatur umgesetzt. Nach 1 h Reaktionsdauer erhält man 14 g Dimethyl(p-fluorphenyl)bromsilan (60 % Ausb.), eine farblose hydrolyseempfindliche Flüssigkeit ($K_{p,3} = 67^\circ\text{C}$).

$\text{Si}_4\text{C}_9\text{H}_{12}\text{Br}_1\text{F}_2$. Ber. Si 12,05, C 41,21, H 4,32, Br 34,27.

Gef. Si 11,87, C 40,92, H 4,40, Br 33,87.

MG (osmom.): 235,4 (ber. 233,14).

IR-Spektrum [cm^{-1}]: 345 s, 400 vs, 415 vs, 507 vs, 598 s, 625 w, 675 vs,

700 w, sh, 755 sh, 782 vs, 798 vs, 818 vs, 838 vs, 938 m, 1008 m, 1100 vs, 1155 vs, 1228 vs, 1248 vs, 1298 m, 1303 w, 1382 m, 1395 m, 1435 w, 1445 w, 1493 vs, 1580 vs.

$^1\text{H-NMR}$: Si-CH_3 bei 9,23, Phenylmultiplett bei 2,3—3,1 ppm.

Dank

Die Autoren danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für apparative Unterstützung und der Fa. Wacker-Chemie, Burghausen, für Überlassung von Silan-Derivaten.

Literatur

- ¹ C. Eaborn, J. Organomet. Chem. **100**, 73 (1975); siehe auch dort zitierte Literatur.
- ² G. Fritz und D. Kummer, Z. anorg. allg. Chem. **308**, 105 (1961).
- ³ E. Hengge, G. Bauer und H. Marketz, Z. anorg. allg. Chem. **394**, 93 (1972); E. Hengge, G. Bauer, E. Brandstätter und G. Kollmann, Mh. Chem. **106**, 887 (1975); E. Hengge und H. Marketz, Mh. Chem. **101**, 290 (1969).
- ⁴ E. Hengge und G. Bauer, Angew. Chem. **85**, 304 (1973).
- ⁵ Y. Okamoto und H. C. Brown, J. Org. Chem. **22**, 485 (1957).
- ⁶ R. W. Ir. Taft, J. Phys. Chem. **64**, 1805 (1960).