

ÄQUILIBRIERUNGSREAKTIONEN AN DISILANEN

H. SCHMÖLZER und E. HENGGE*

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Graz, Österreich, Stremayrgasse 16, A-8010 Graz (Österreich)

(Eingegangen den 11. August 1983)

Summary

Redistribution reactions of Si_2Me_6 and Si_2Cl_6 and of $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4$ and $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{H}_4$ are discussed. While the high temperature necessary for the exchange between methyl and chlorine leads to rupture of the silicon-silicon bond in the case of the $\text{Si}_2\text{Me}_6/\text{Si}_2\text{Cl}_6$ system, redistribution of chlorine and hydrogen proceeds at room temperature with AlCl_3 as catalyst. The reaction between $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4$ and $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{H}_4$ at 90°C is examined in detail by ^1H NMR spectroscopy. This reaction is a useful route for preparation of the new compounds $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{Cl}_x\text{H}_{4-x}$ ($x = 1-3$). ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{29}Si NMR, IR and Raman spectroscopic data of the partly unknown 1,2-dimethylchlorosilanes are reported.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Äquilibrierungsreaktionen zwischen Si_2Me_6 und Si_2Cl_6 und zwischen $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4$ und $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{H}_4$ untersucht. Während im Falle von $\text{Si}_2\text{Me}_6/\text{Si}_2\text{Cl}_6$ die für einen Austausch von Chlor gegen Methyl erforderliche Temperatur zur Spaltung der Si-Si-Bindung führt, erfolgt der gegenseitige Austausch von Chlor gegen Wasserstoff im System $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4/\text{Si}_2\text{Me}_2\text{H}_4$ unter AlCl_3 -Katalyse schon bei Raumtemperatur. Die Einstellung des Reaktionsgleichgewichtes bei 90°C wird ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Die untersuchte Reaktion ist auch zur präparativen Darstellung der neuen Verbindungen $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{Cl}_x\text{H}_{4-x}$ ($x = 1-3$) geeignet. Die bisher teilweise unbekannten 1,2-Dimethyl-chlor-disilane werden ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopisch sowie IR- und Ramanspektroskopisch charakterisiert.

Einleitung

Äquilibrierungsreaktionen an Disilanderivaten wurden bisher noch wenig untersucht, sind jedoch an Monosilanderivaten gut bekannt und werden dort für die Darstellung neuer Derivate in mannigfaltiger Hinsicht benutzt. Es war die Frage, ob

bei Disilanderivaten mit ihrer empfindlichen SiSi-Bindung derartige Austauschreaktionen durchführbar sind, ohne dabei die SiSi-Bindung zu zerstören, da andererseits Disproportionierungsreaktionen, in denen ein Disilanderivat unter Bildung eines Monosilans und eines Polymeren reagiert, häufig auftreten.

Äquilibrierungsreaktionen an Disilanderivaten wurden u.a. von Brinkman und Coyle [1] durchgeführt. Sie erzeugten die Disilanderivate $\text{Si}_2\text{F}_x\text{Cl}_{6-x}$ und $\text{Si}_2\text{F}_x\text{Br}_{6-x}$ ($x = 1-5$), indem sie SiF_4 mit Si_2Cl_6 bzw. Si_2Br_6 mit AlCl_3 bzw. AlBr_3 als Katalysator erhitzen. Einen ähnlichen Halogenaustausch am Disilangerüst beobachteten Sharp et al. [2] bei der thermischen Zersetzung von $\text{F}_2\text{BrSi-SiF}_2\text{H}$. Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren konnte gezeigt werden, dass stufenweise Fluor gegen Brom ausgetauscht wurde, die SiH-Bindung aber unbeeinflusst blieb.

Kürzlich untersuchten wir die Äquilibrierungsreaktion zwischen Si_2Cl_6 und Si_2Br_6 [3], wobei ein annähernd statistisches Verhalten für die Produktverteilung gefunden wurde. Es bilden sich bei 100°C alle Produkte $\text{Si}_2\text{Cl}_x\text{Br}_{6-x}$, die einzelnen Verbindungen sind aufgrund ihrer thermischen Labilität jedoch durch Destillation nicht zu trennen.

Bei den Äquilibrierungsreaktionen mit Monosilanen wird als Reaktionsmechanismus meist ein Vierzentrenprozess angenommen. Ob dabei ein Substituent X leicht oder schwer austauschbar ist, liegt nicht nur an der Bindungsstärke der Si-X Bindung, sondern auch an der Fähigkeit von X, sich in einer nucleophilen Reaktion an das benachbarte Si anzulagern und an der dabei resultierenden Bindungsstärke. Es ist daher verständlich, dass Halogene und OR-Gruppen leicht austauschen, Wasserstoff schon schwerer und die stark gebundenen Alkylgruppen, mit sehr geringen Lewisbaseneigenschaften, nur sehr schwer austauschen.

In der vorliegenden Untersuchung sollte geprüft werden, ob an Disilanderivaten Austauschreaktionen mit relativ reaktiven Liganden wie Cl und H in Gegenwart von wenig reaktiven Gruppen wie Methyl ausgetauscht werden können, ohne dass dabei die SiSi-Bindung wesentlich angegriffen wird. Derartige Untersuchungen sind auch für die chemische Technik von Interesse.

Äquilibrierungsversuche von Si_2Me_6 und Si_2Cl_6

Erste Versuche zur Äquilibrierung von Si-CH₃ mit Si-Cl-Bindungen wurden im System $\text{Si}_2\text{Me}_6/\text{Si}_2\text{Cl}_6$ vorgenommen. Bekannte Ergebnisse an Monosilanen zeigen, dass ein derartiger Substituentenaustausch nur in Gegenwart von Katalysatoren erfolgen kann und eine relativ hohe Reaktionstemperatur erfordert [4-6]. Als Katalysator dient üblicherweise Aluminiumchlorid. Der bei 350°C stattfindende Austausch von Methyl gegen Chlor zwischen SiMe_4 und SiCl_4 erreicht nach ca. 15-20 Stunden ein Gleichgewicht, wobei die Produktverteilung stark von der statistischen Verteilung abweicht [4]. Eine analoge Reaktion zwischen Si_2Me_6 und Si_2Cl_6 bei Temperaturen um 300°C , lässt einen hohen Grad der Zersetzung durch eine Spaltung der SiSi-Bindung erwarten.

Frühere Versuche ergaben, dass ein Gemisch aus Si_2Me_6 und Si_6Cl_6 bei 300°C im Bombenrohr innerhalb weniger Stunden zu gasförmigen, flüssigen und festen, braunschwarzen Produkten zerlegt wurde. Das Hexachlordisilan wird dabei vollständig zersetzt, ohne dass es dabei zur Bildung von Methylchlordisilanen kommt. Die weiteren Versuche wurden mit einem äquimolaren Gemisch aus Si_2Me_6 und Si_2Cl_6 mit Deuterobenzol (30Vol%) in verschlossenen NMR-Röhrchen

durchgeführt. Bei einer Reaktionstemperatur von 100°C bleibt das Ausgangsgemisch, auch mit AlCl_3 als Katalysator, unverändert. Bei 200°C tritt langsame Reaktion unter AlCl_3 -Katalyse ein. Es entsteht eine grünlichgelbe Lösung mit schwarzem Bodenkörper, einem unlöslichen Polymeren. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt die Bildung von Methylchlormono- und disilanen. Nach 120 Stunden hat alles Si_2Me_6 und Si_2Cl_6 reagiert. In der Lösung liegen $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ (60%), $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (15%), $(\text{CH}_3)_2\text{ClSiSiCl}_2(\text{CH}_3)$ (15%), $(\text{CH}_3)_2\text{ClSiSiCl}(\text{CH}_3)_2$ (6%) und $(\text{CH}_3)\text{Cl}_2\text{SiSiCl}_2(\text{CH}_3)$ (3%) vor. Die angegebenen %-Werte beziehen sich auf halbquantitative Schätzungen der molaren Konzentration aus den Intensitäten der ^{29}Si -NMR-Linien. Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches, die sich bei längerem Erhitzen bei 200°C nicht mehr wesentlich ändert, zeigt, dass in erster Linie eine Zersetzung der Disilane unter gleichzeitigem Austausch von Methyl und Chlor auftritt, wobei bevorzugt $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ gebildet wird. Durch das Fehlen von SiCl_4 bzw. $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ist eine Zersetzung der Ausgangsverbindungen nach dem Silylenmechanismus $\text{Si}_2\text{X}_6 \rightarrow \text{SiX}_4 + :\text{SiX}_2$ auszuschliessen. Das Auftreten von Methylchlordisilanen beweist, dass im geringen Ausmass auch ein Cl/CH_3 -Austausch am intakten Disilangerüst möglich ist. Die erforderliche Reaktionstemperatur von 200°C für einen Platzwechsel der Methylgruppen ist offensichtlich zu hoch, die SiSi -Bindung wird bereits gespalten.

Äquilibrierungsversuche von 1,2-Dimethyldisilan und 1,2-Dimethyltetrachlordisilan

Eine Absenkung der Reaktionstemperatur für Äquilibrierungsreaktionen an Disilanderivaten wäre denkbar, wenn man leichter austauschbare Substituenten nimmt. Neben Halogenen bietet sich hier Wasserstoff an. Disilanderivate mit CH_3 , Chlor und Wasserstoff als Substituenten treten auch als Nebenprodukte bei der Herstellung der Silicone auf. Ihre Reaktivität ist daher auch von dieser Seite von Interesse, wurde jedoch noch kaum untersucht. Die zu erwartenden Produkte $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{H}_{4-n}\text{Cl}_n$ sind teilweise noch unbekannt.

Die Ausgangsverbindung $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{Cl}_4$ wurde nach einer bekannten Vorschrift dargestellt [7]. $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{H}_4$ war aus $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{Cl}_4$ durch Reaktion mit LiAlH_4 in Di-n-butylether zugänglich.

Erste Vorversuche zeigten, dass ein äquimolares Gemisch aus $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{H}_4$ und $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{Cl}_4$ ohne Katalysator bei Rückflusstemperatur (ca. 90°C) nicht reagiert, hingegen nach Zusatz einer geringen Menge an AlCl_3 innerhalb einer Stunde äquilibriert und teilweise hydrierte 1,2-Dimethylchlordisilane liefert. Zur genauen Untersuchung wurde ein äquimolares Gemisch mit 10Vol% C_6D_6 als NMR-Locksubstanz, 20Mol% C_6H_6 als innerer Standard, und ein Körnchen AlCl_3 in NMR-Röhrchen eingeschmolzen.

Eine Probe bei Raumtemperatur wurde nach 20 und 120 Stunden vermessen. Die ^1H -NMR-Spektren zeigen eine langsame Äquilibrierung zu $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{H}_x\text{Cl}_{4-x}$ an, wobei $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{H}_4$ verschwindet und $\text{MeCl}_2\text{SiSiH}_2\text{Me}$ bzw. $\text{MeCl}_2\text{SiSiClHMe}$ bevorzugt gebildet werden. Eine weitere Probe wurde auf 90°C erhitzt und in Abständen von 5 Minuten, werden nach Abkühlen in Eiswasser, hochaufgelöste ^1H -NMR-Spektren aufgenommen. Durch die nahezu linearen Trends der Signale im Methylbereich war eine Zuordnung einfach.

Die Integration der im Basisbereich überlagerten Signale erfolgte graphisch durch Auszählen kleiner Flächenelemente. Die Integrale der aufgelösten Signale konnten direkt aus der automatischen Integration entnommen, und auf das Integral des

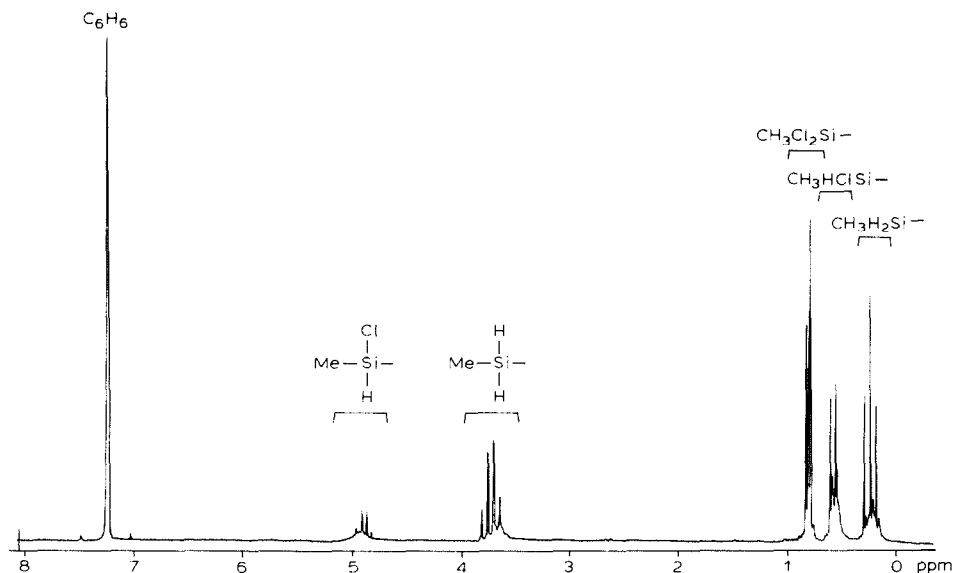


Fig. 1. ^1H -NMR-Spektrum der Äquilibration von $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{H}_4$ und $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{Cl}_4$ nach 50 min bei 90°C .

inneren Standards bezogen mit den graphisch ermittelten Daten verglichen werden. Figur 1 zeigt ein typisches ^1H -Spektrum nach einer Reaktionszeit von 50 Minuten, und Figur 2 den gespreizten Bereich der Methylprotonen, wie er für die Integration und quantitative Auswertung herangezogen wurde. Figur 3 zeigt das Ergebnis in graphischer Darstellung. Auf der Abszisse ist die Reaktionszeit in Minuten, auf der Ordinate sind die relativen molaren Konzentrationen der 1,2-Dimethylchlordisilane, bezogen auf Benzol (molare Konzentration = 1) eingetragen.

Als Resultat ergibt sich, dass bei der Äquilibration von $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{Cl}_4$ und $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{H}_4$ in Gegenwart von AlCl_3 bei 90°C alle 1,2-dimethylsubstituierten Produkte der Form $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{Cl}_x\text{H}_{4-x}$ gebildet werden. SiSi-Bindungen werden während der Beob-

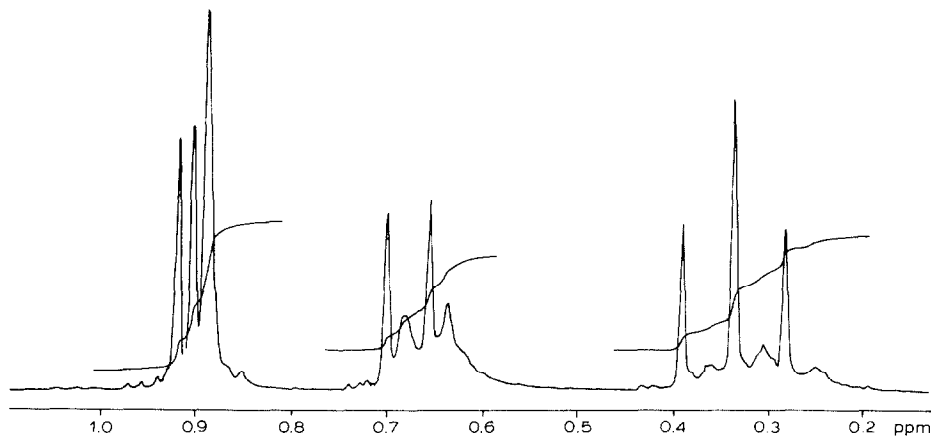


Fig. 2. Gespreizter Bereich der Methylprotonen.

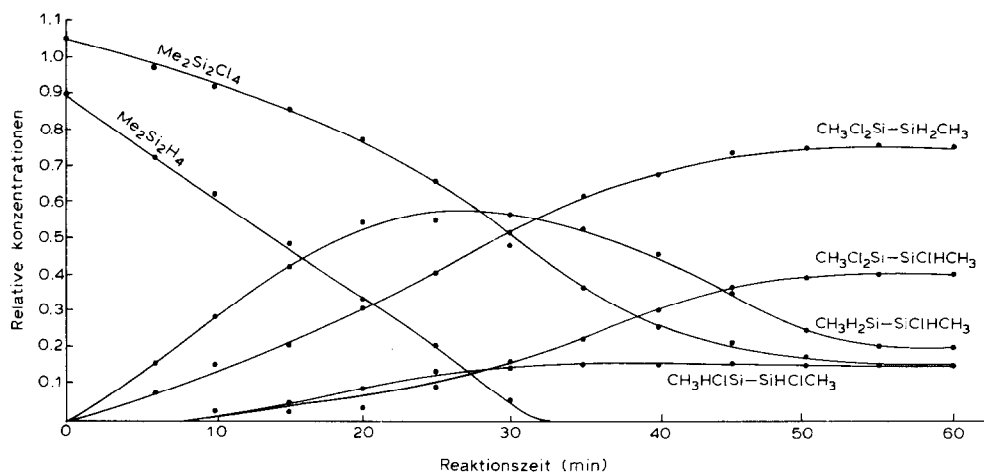


Fig. 3. Äquilibrierung $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{H}_4/\text{Me}_2\text{Si}_2\text{Cl}_4$ bei 90°C und AlCl_3 als Katalysator.

achtungszeit von 150 Minuten nicht gespalten, ebenfalls bleiben die Methylgruppen unbeeinflusst. Das Reaktionsgleichgewicht stellt sich nach ca. 60 Minuten ein, wobei die Produktverteilung, verglichen mit einem idealen System QT_4/QZ_4 [6], von der idealen statistischen Verteilung abweicht, was für einen H/Cl-Austausch am Silicium durchaus zu erwarten ist [4]. Die Verbindungen 1,2-Dimethyl-1,1-dichlordisilan und 1,2-Dimethyl-1,1,2-trichlordisilan werden bevorzugt gebildet. Dies könnte damit erklärt werden, dass im Falle der Bildung einer MeCl_2Si -Gruppierung aus synergetischen Gründen eine maximale Bindung des Chlors mit Silicium erreicht wird.

Es sollte nicht unerwähnt bleiben, dass bei längerem Erhitzen eines gleichen Ausgangsgemisches auf 105°C nach etwa 60 Stunden ein zitronengelbes, unlösliches Polymeres entsteht. Laut ^{29}Si -NMR-Messungen treten zwischendurch 1,2-Dimethylchlordisilane und Methylchlormonosilane auf. Schliesslich bildet sich ein Festkörper. Die überstehende Lösung enthält hauptsächlich $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, $(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2\text{H}$ und $(\text{CH}_3)\text{SiClH}_2$ (etwa 1/1/1). Bei längerem Erhitzen wird also die SiSi-Bindung des Disilans unter Bildung von monomeren und polymeren Verbindungen gespalten.

Die Ergebnisse über die Äquilibrierung von $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{Cl}_4$ und $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{H}_4$ ermutigten uns, eine präparative Darstellung von $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{Cl}_x\text{H}_{4-x}$ zu versuchen. In einem grossen Ansatz wurden 40 ml $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{Cl}_4$ und 40 ml $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{H}_4$ mit einer Spatelspitze AlCl_3 versetzt und 90 Minuten am Rückfluss erhitzt. Nach vorsichtigem Umkondensieren im Vakuum, wurde das vom AlCl_3 abgetrennte Reaktionsgemisch in einer Drehbandkolonne unter Normaldruck destilliert. Neben einem Vorlauf von Monosilanen (ca. 5 ml) liessen sich reine Fraktionen aller Disilane des Typs $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{Cl}_x\text{H}_{4-x}$, sie sind teilweise unbekannt, abtrennen:

7 ml	$\text{MeH}_2\text{SiSiH}_2\text{Me}$	Kp. 48°C
2.5 ml	$\text{MeClHSiSiH}_2\text{Me}$	Kp. 88.5°C
20 ml	$\text{MeH}_2\text{SiSiCl}_2\text{Me}$	Kp. 110°C
2 ml	MeHClSiSiClHMe	Kp. 116°C
8 ml	$\text{MeHClSiSiCl}_2\text{Me}$	Kp. 125°C
9.5 ml	$\text{MeCl}_2\text{SiSiCl}_2\text{Me}$	Kp. 154°C

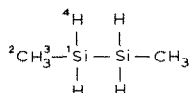
Der Rest teilt sich unter Zwischenfraktionen und Destillationsrückstand auf.

Charakterisierung der neuen Disilanderivate

Im Folgenden werden die neuen Verbindungen des Typs $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{H}_x\text{Cl}_{4-x}$ ($x = 1-3$) beschrieben. Der Vollständigkeit halber sollen auch die bereits bekannten Disilane $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{Cl}_4$, $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{H}_4$ und *sym*- $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{Cl}_2\text{H}_2$ [8], deren Kernresonanzdaten teilweise noch nicht veröffentlicht sind, mit in die Zusammenstellung aufgenommen werden.

Die Verbindungen sind bei Destillationsbedingungen unter Normaldruck stabil, bei Raumtemperatur flüssig und stark hydrolyse- und sauerstoffempfindlich, unter Stickstoff jedoch längere Zeit beständig. Sie besitzen scharfe Siedepunkte.

1,2-Dimethyldisilan



NMR-Spektren: ^1H -NMR: $\delta(3)$ 0.17 ppm Triplet, $\delta(4)$ 3.60 ppm Quartett, $J_{3,4}$ 5.2 Hz.

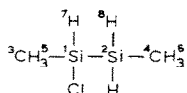
^{29}Si -NMR: $\delta(1)$ -67.74 ppm, $J_{1,4}$ -187.5 Hz.

^{13}C -NMR: $\delta(2)$ -11.63 ppm, $J_{2,3}$ 123.2 Hz, $J_{2,4}$ 2.8 Hz.

Schwingungsspektren: IR (cm^{-1}): 385m, 450m, 715m, 640m, 690m, 1255s, 1410m, 2120vs, 2910w, 2960m.

Raman (cm^{-1}): 200m, 410vs, pol, 620vw, 685s, pol, 1285w, 2132s, 2910w, 2975vw.

1,2-Dimethylchloridisilan



Kp. 88°C (Normaldruck). Analyse: Gef.: C, 19.5; H, 7.1; Si, 44.9. $\text{C}_2\text{H}_9\text{ClSi}_2$ ber.: C, 19.26; H, 7.27; Si, 45.04%.

NMR-Spektren: ^1H -NMR: $\delta(5)$ 0.37 ppm Dublett, $J_{5,7}$ 4.2 Hz. $\delta(6)$ 0.07 ppm Triplet, $J_{6,8}$ 4.9 Hz. $\delta(7)$ 4.92 ppm Multiplett, $\delta(8)$ 3.67 ppm dublett. Quartett, $J_{7,8}$ 2.1 Hz.

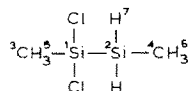
^{29}Si -NMR: $\delta(1)$ 0.74 ppm, $J_{1,2}$ 90.1 Hz $J_{5,1}$ 1.9 Hz. $\delta(2)$ -64.37 ppm, $J_{1,7}$ -208.8 Hz, $J_{2,8}$ -193.0 Hz.

^{13}C -NMR: $\delta(3)$ -0.27 ppm, $J_{3,5}$ 125.7 Hz, $J_{3,7}$ = 7.2 Hz. $\delta(4)$ -12.66 ppm, $J_{4,6}$ 123.9 Hz, $J_{4,8}$ 3.11 Hz.

Schwingungsspektren: IR (cm^{-1}): 400m, 450m, 498s, 603m, 655sh, 700m, 732m, 1243s, 1405m, 2120vs, 2900w, 2960m.

Raman (cm^{-1}): 180w,pol, 220vw, 395vs, pol, 440vw, 505w, 600vw, 685s, pol, 728w,pol, 1255vw, 2140s, 2917w.

1,2-Dimethyl-1,1-dichloridisilan



Kp.: 110.5°C (Normaldruck). Analyse: Gef.: C, 15.3; H, 4.9; Si, 35.3. $\text{C}_2\text{H}_8\text{Cl}_2\text{Si}_2$ ber.: C, 15.09; H, 5.07; Si, 35.29%.

NMR-Spektren: ^1H -NMR: $\delta(5)$ 0.80 ppm Singulett, $\delta(6)$ 0.24 ppm Triplett, $J_{6,7}$ 4.9 Hz. $\delta(7)$ 3.66 ppm Quartett.

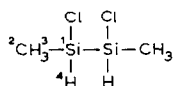
^{29}Si -NMR: $\delta(1)$ 32.78 ppm, $J_{1,2}$ 106.8 Hz, $J_{1,7}$ 4.8 Hz. $\delta(2)$ -60.83 ppm, $J_{2,7}$ -197.1 Hz, $J_{2,6}$ 7.7 Hz.

^{13}C -NMR: $\delta(3)$ 8.24 ppm, $J_{3,5}$ 124.3 Hz, $\delta(4)$ -12.48 ppm, $J_{4,6}$ 124.3 Hz, $J_{4,7}$ 4.4 Hz.

Schwingungsspektren: IR (cm^{-1}): 395m, 450m, 540vs, 720m, 625w, 688m, 745m, 940m, 1248s, 1395s, 2140vs, 2920w, 2965m.

Raman (cm^{-1}): 166m, pol, 298s, 448vw, 515m, 705m, pol, 622w, 675m, 730m, pol, 925w, b, 1255vw, 2145s, 2910w, 2980vw.

1,2-Dimethyl-1,2-dichlordisilan



Kp.: 116°C (Normaldruck). Analyse: Gef.: C, 15.1; H, 5.1; Si, 35.4. $\text{C}_2\text{H}_8\text{Cl}_2\text{Si}_2$ ber.: C, 15.09; H, 5.07; Si, 35.29%. NMR Spektren: ^1H -NMR: $\delta(3)$ 0.37 ppm Dublett, $\delta(4)$ 4.85 ppm Quartett, $J_{3,4}$ 4.0 Hz.

^{29}Si -NMR: $\delta(1)$ 2 Signale: -3.83ppm. -4.36ppm $J_{1,4}$ -225.7 Hz

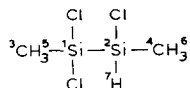
^{13}C -NMR: $\delta(3)$ 2 Signale: -1.96ppm, -2.30ppm, $J_{3,5}$ 124.3 Hz, $J_{3,6}$ 6.7 Hz.

1,2-Dimethyl-1,2-dichlordisilan besitzt zwei asymmetrische Siliciumatome, die identisch substituiert sind. So tritt diese Verbindung in drei stereoisomeren Formen auf, von denen sich zwei zueinander enantiomer (D- bzw. L-Form) und zu einer dritten (*meso*-Form) diastereomer verhalten. Die Diastereomerie führt zu einer Verdoppelung aller NMR-Linien und der Raman-Linie bei 400 cm^{-1} im Intensitätsverhältnis 1/1, woraus ersichtlich ist, dass die Verbindung als racemisches Gemisch aller möglichen Stereoisomeren vorliegt.

Schwingungsspektren: IR (cm^{-1}): 275vw, 395w, 490vw, 530m, 625m, 700sh, 730m, 1250s, 1400m, 2140vs, 2890w, 2960m.

Raman (cm^{-1}): 160vw, 200w, 250vw, 400s, pol, 415s, pol, 490vw, 520s, 625vw, 675w, pol, 705vw, 735s, 1250vw, 2165s, 2910w, 2975vw.

1,2-Dimethyltrichloridisilan



Kp. 125°C (Normaldruck). Analyse: Gef.: C, 13.08; H, 3.38; Si, 30.1. $\text{C}_2\text{H}_7\text{Cl}_3\text{Si}_2$ ber.: C, 12.41; H, 3.64; Si, 29.01%.

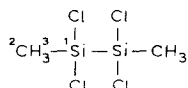
NMR Spektren: ^1H -NMR: $\delta(5)$ 0.53 ppm Singulett, $\delta(6)$ 0.29 ppm Dublett, $\delta(7)$ 4.72 ppm Quartett, $J_{6,7}$ 4.3 Hz.

^{29}Si -NMR: $\delta(1)$ 23.93 ppm, $\delta(2)$ -6.42 ppm, $J_{1,2}$ 126.8 Hz, $J_{1,7}$ 21.3 Hz, $J_{2,7}$ -227.2 Hz, $J_{2,6}$ 6.6 Hz.

^{13}C -NMR: $\delta(3)$ 5.66 ppm, $\delta(4)$ -2.67 ppm, $J_{3,5}$ 125.2 Hz, $J_{4,6}$ 125.0 Hz, $J_{4,7}$ 7.4 Hz.

Schwingungsspektren: IR (cm^{-1}): 275vw, 380m, 485vs, 530sh, 540s, 710w, 650m, 735s, 1255s, 1395m, 2150s, 2920vw, 2960w.

Raman (cm^{-1}): 390vs, pol, 535m, pol, 707vw, 655w, 740m, pol, 2170m.

1,2-Dimethyltetrachlordisilan

NMR-Spektren: ^1H -NMR: $\delta(3)$ 0.93 ppm Singulett.

^{29}Si -NMR: $\delta(1)$ 17.65 ppm, $J_{1,3}$ 5.9 Hz.

^{13}C -NMR: $\delta(2)$ 4.95 ppm, $J_{2,3}$ 125.3 Hz.

Schwingungsspektren: bereits veröffentlicht [9].

Experimentelles

Sämtliche Spektren wurden auf einem BRUKER WH 90-NMR-Spektrometer bei 30°C aufgezeichnet. Die Messfrequenzen betragen 17.88 MHz für ^{29}Si , 22.63 MHz für ^{13}C und 90.0 MHz für ^1H . Typische Aufnahmeparameter für ^{29}Si - und ^{13}C -Spektren sind 3000 Hz Sweep-Weite bei 8 bzw. 16 K Datenpunkten, ein Pluswinkel von 25° und Protonen-Breitbandentkopplung im Inverse Gated Decoupling Mode bei einem Delay von 3 sec.

Für die Messung der $J(\text{SiSi})$ -Kopplungskonstanten, konnte durch Zugabe von $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{acacet})_3$ die Relaxationszeit verkürzt werden. Verschiebungen gegen tieferes Feld sind positiv, als externer Standard diente TMS. Die Substanzen wurden in 30 Vol% C_6D_6 als interner Lock gelöst.

Die Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer 325 Spektrometer ($3000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$) in Substanz aufgezeichnet (Ausnahme: $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{H}_4$, das wegen seiner hohen Flüchtigkeit nur in der Gasphase gemessen werden konnte). Die Aufnahme der Ramanspektren erfolgte mit einem Spex-Ramalog (25 mW Helium/Neon-Laseranregung).

Schluss

Es konnte gezeigt werden, dass eine Äquilibration von Disilanderivaten bei mässig hohen Temperaturen möglich ist, sofern Substituenten benutzt werden, die relativ leicht zu einem Platzwechsel zu veranlassen sind. Dies kann durch geringe Bindungsstärke aber auch durch starke Donoreigenschaften des Substituenten begründet sein. Bei höheren Temperaturen tritt leicht eine Disproportionierung in Monosilane und Polysilane auf, das heisst, die Si-Si-Bindung ist bei diesen Reaktionen nur beschränkt beständig. Die gefundenen Äquilibrierungsreaktionen können zur Darstellung neuer gemischt-substituierter Verbindungen benutzt werden.

Dank

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien sei für die Bereitstellung von Geräten im Rahmen eines Forschungsprogrammes gedankt, ebenso der Fa. Wacker-Chemie, Burghausen, BRD, für die Überlassung von Silan-Derivaten.

Literatur

- 1 R.B. Johannesen, F.E. Brinckman und T.D. Coyle, Abstract 153rd Meeting of Am. Chem. Soc., Miami Beach, Florida, April 1967, No. L-113.
- 2 K.G. Sharp und J.F. Bald, Inorg. Chem., 14(1975) 2553.
- 3 H. Schmölzer und E. Hengge, J. Organomet. Chem., 225(1982) 171.
- 4 P.D. Zemaný und F.P. Price, J. Am. Chem. Soc., 70(1948) 4222.
- 5 R.O. Sauer und E.M. Hadsell, J. Am. Chem. Soc., 70(1948) 3590.
- 6 B.A. Bluestein und W.R. McEntee: Advan. Chem. Ser., 23(1961) 233.
- 7 W. Watanabe, M. Kobayashi, Y. Koike, G. Nagashima, W. Matsumoto und Y. Nagay, J. Organomet. Chem., 128(1977) 173.
- 8 R.L. Jenkins, A.J. Vanderwielen, S.P. Ruis, S.R. Gird und M.A. Ring, Inorg. Chem., 12(1973) 2968.
- 9 F. Höfler und E. Hengge, M. Chem., 103(1972) 1506.