

Synthese von Phenylbrom-, Phenyliod- und Phenylwasserstoff-trisilanen

K. Hassler * und U. Katzenbeisser

Institut für Anorganische Chemie der T.U., Stremayrgasse 16, A-8010 Graz (Österreich)

(Eingegangen den 8. Juli 1991)

Abstract

The syntheses of phenylbromo- and phenyliodotrisilanes $X_nSi_3Ph_{8-n}$ ($X = Br, I$) are described, starting from 1,1,1,3,3,3-hexaphenyltrisilane, octaphenyltrisilane, 1-(*p*-Tolyl)heptaphenyltrisilane or 1,1,1-Tris(*p*-tolyl)pentaphenyltrisilane. A subsequent reduction with $LiAlH_4$ gives the corresponding phenyltrisilanes $H_nSi_3Ph_{8-n}$. All compounds were characterized with spectroscopic methods (^{29}Si -NMR, IR) and elemental analyses.

Zusammenfassung

Ausgehend von 1,1,1,3,3,3-Hexaphenyltrisilan, Oktaphenyltrisilan, 1-(*p*-Tolyl)heptaphenyltrisilan und 1,1,1-Tris(*p*-tolyl)pentaphenyltrisilan wird die Synthese einer Reihe von Trisilanen der Zusammensetzung $X_nSi_3Ph_{8-n}$ ($X = Br, I$) beschrieben. Durch nachfolgende Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid sind daraus die Phenyltrisilane $H_nSi_3Ph_{8-n}$ zugänglich. Alle Verbindungen wurden mit spektroskopischen Verfahren (^{29}Si -NMR, IR) und Elementaranalysen charakterisiert.

Einleitung

Kürzlich haben wir über die Synthese und Spektroskopie von Bromdisilanen und Ioddisilanen nach dem folgenden allgemeinen Reaktionsschema berichtet [1,2]:



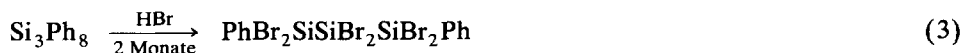
(Ar = Phenyl, Mesityl, 1-Naphtyl)

Eine Übertragung auf Trisilane ist naheliegend und auch möglich [3], es existieren z.Z. aber kaum ausgereifte Syntheseverfahren für die Phenyltrisilane $H_nSi_3Ph_{8-n}$ und deren Vorstufen, die entsprechenden Halogentrisilane:



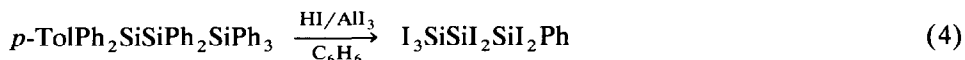
(X = Cl, Br, I)

Setzt man Oktaphenyltrisilan im Bombenrohr mit flüssigem Bromwasserstoff um, so kann nach etwa 6 Tagen fast quantitativ $(\text{Br}_2\text{PhSi})_2\text{SiPh}_2$ isoliert werden [4], während nach etwa zwei Monaten nur mehr 1,3-Diphenylhexabromtrisilan vorliegt:



(mit HI ist auch die Synthese von $(\text{I}_2\text{PhSi})_2\text{SiPhI}$ möglich [4])

Die erhöhte Reaktivität von *p*-Tolylgruppen (verglichen mit $-\text{C}_6\text{H}_5$) kann ebenfalls für synthetische Zwecke herangezogen werden. So reagiert 1-*p*-Tolylheptaphenyltrisilan mit gasförmigem Iodwasserstoff nach



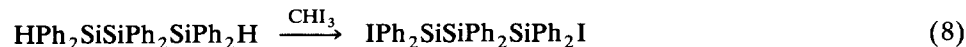
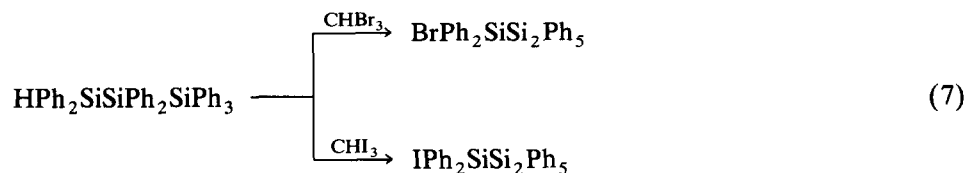
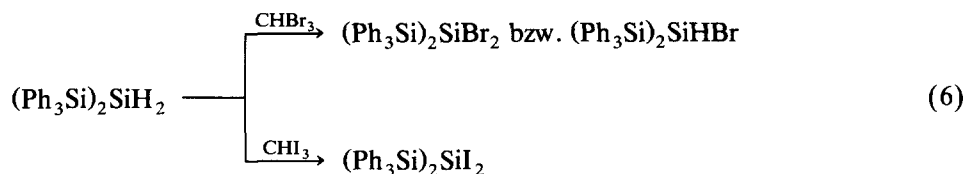
zu 1-Phenylheptaiodtrisilan. In flüssigen Halogenwasserstoffen scheinen die Reaktivitäten aber annähernd gleich.

p-Tol₃SiSiPh₂SiPh₃ reagiert mit HBr im Bombenrohr hauptsächlich zu *p*-TolBr₂SiSiPhBrSiBr₂Ph und nicht, wie erwartet, zu Br₃SiSiPhBrSiBr₂Ph:



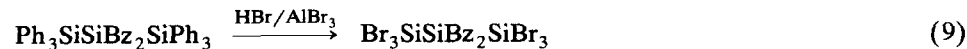
Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen an Si₂-*p*-Tol₆ [5] konnten wir keine schnelle und vollständige Reaktion der *p*-Tol₃Si-Gruppierung feststellen.

Einen weiteren Syntheseweg zu Phenylhalogentrisilanen stellt die Bromierung und Iodierung von SiH-Funktionen mit CBr₄ bzw. HCl₃ dar, die für 1,1,1,3,3,3-Hexaphenyltrisilan, Heptaphenyltrisilan und 1,1,2,2,3,3-Hexaphenyltrisilan folgendermaßen abläuft:



Mit CHBr₃ ist ein stufenweiser Ersatz der H-Atome bei $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{SiH}_2$ möglich.

Im Gegensatz zur *p*-Tolylgruppe ist der Benzylsubstituent gegenüber HX/AlX₃ inert. 2,2-Dibenzylhexaphenyltrisilan reagiert mit HBr/AlBr₃ nach



zum Hexabromderivat, mit Pt/H₂ tritt keine Reaktion ein. Das Si-Benzyl-Strukturelement läßt sich nach unseren Erfahrungen nicht in einfacher Weise zu SiH und Toluol umsetzen.

Über die Synthese der Bromtrisilane $\text{Br}_n\text{Si}_3\text{H}_{8-n}$ und Iodtrisilane $\text{I}_n\text{Si}_3\text{H}_{8-n}$ wird in Kürze berichtet werden [3].

Experimenteller Teil

1-(p-Tolyl)heptaphenyltrisilan und 1,1,1-Tris(p-tolyl)pentaphenyltrisilan

40 g (56 mmol) 1,2-Bis(*p*-tolyl)tetraphenyldisilan bzw. 42 g (69.7 mmol) Hexa(*p*-tolyl)disilan werden in etwa 300 ml Diethylether mit der äquivalenten Menge Na/K-Legierung zu *p*-TolPh₂SiK bzw. *p*-Tol₃SiK gespalten [6]. Nach vier (*p*-Tol₆Si₂) bzw. sieben Tagen (*p*-Tol₂Si₂Ph₄) ist die Reaktion beendet. Die gebildete Suspension der Silylalkaliverbindung wird in einen Tropftrichter übergeführt und unter kräftigem Rühren zur äquivalenten Menge Penta-phenylchlordisilan zugetropft (−50 °C). Man rührt noch einige Zeit bei Raumtemperatur, ersetzt den Ether durch *n*-Heptan und filtriert heiß. Beim Abkühlen kristallisieren die Trisilane in Form farbloser Nadeln.

Elementaranalysen: *p*-TolPh₂SiSiPh₂SiPh₃, Si₃C₄₉H₄₂ (gef./ber.): C, 82.17/82.3%; H, 6.12/5.92%. *p*-Tol₃SiSiPh₂SiPh₃, Si₃C₅₁H₄₆ (gef./ber.): C, 82.14/82.42%; H, 6.36/6.24%. Die Ausbeuten betrugen 68 g (66%) *p*-TolSi₃Ph₇ bzw. 57 g (55%) *p*-Tol₃Si₃Ph₅.

2,2-Dibenzylhexaphenyltrisilan

Die vorstehende Synthesevorschrift kann weitgehend unverändert für Bz₂Si(SiPh₃)₂ übernommen werden. 18.4 g (35.5 mmol) Si₂Ph₆ in 500 ml Et₂O werden mit Na/K-Legierung gespalten [6] und die gebildete Suspension von Ph₃SiK zu 10 g (35.5 mmol) Bz₂SiCl₂, gelöst in 100 ml Et₂O, langsam zugetropft (0 °C). Man ersetzt den Ether durch Toluol und filtriert heiß. Beim Abkühlen fällt (PhCH₂)₂Si(SiPh₃)₂ in Form farbloser Kristalle aus.

Ausbeute: 19 g = 73%. Elementaranalyse (C₆H₅CH₂)₂Si(SiPh₃)₂, Si₃C₅₀H₄₄ (gef./ber.): C, 82.09/82.36%; H, 6.08/5.92%.

1-p-Tolyl-2,3-Diphenylpentabromtrisilan

Auf 20 g (26.9 mmol) *p*-Tol₃SiSiPh₂SiPh₃ werden 54 g (~670 mmol) HBr aufkondensiert (Bombenrohr). Nach 4-tägiger Reaktionszeit (Raumtemperatur), wird überschüssiger Bromwasserstoff und gebildetes C₆H₆ und C₇H₇ entfernt. Das zurückbleibende hellorange Öl löst man in *n*-Heptan. *p*-TolSi₃Br₅Ph₂ fällt bei −30 °C in Form farbloser Kristalle aus. Geringe Mengen durch SiSi-Bindungs-spaltung entstandenes (PhBr₂Si)₂ können durch Sublimation entfernt werden.

Elementaranalyse: *p*-TolBr₂SiSiBrPhSiBr₂Ph, Si₃C₁₉H₁₇Br₅ (gef./ber.): C, 31.30/30.13%; H, 2.35/2.34%.

1,3-Diphenylhexabromtrisilan

Auf 22 g Si₃Ph₈ werden im Bombenrohr 80 g HBr aufkondensiert. Nach zweimonatiger Reaktionszeit bei Raumtemperatur wird überschüssiger Bromwasserstoff sowie das gebildete Benzol abkondensiert und der Rückstand aus *n*-Heptan umkristallisiert. Man erhält 12 g (54%) (PhBr₂Si)₂SiBr₂ in Form farb- loser Kristalle.

Elementaranalyse: Si₃C₁₂H₁₀Br₆ (gef./ber.): C, 19.91/20.08%; H, 1.53/1.40%; Br, 66.74/66.78%.

Tabelle 1

Elementaranalysen (Gef. (ber.) (%)) der Trisilane $H_nSi_3Ph_{8-n}$

Verbindung	C	H	Reinigung	Ausbeute (%)
$HPh_2SiSiPh_2SiPh_2H$, $Si_3C_{36}H_{32}$	78.50(78.77)	5.79(5.88)	Umkrist. aus Toluol	65
$H_2PhSiSiH_2SiH_2Ph$, $Si_3C_{12}H_{16}$	58.70(58.95)	6.57(6.60)	Kp. 80–81° C/0.03 mmHg	60
$H_2PhSiSiPhHSiH_2Ph$, $Si_3C_{18}H_{20}$	66.97(67.43)	6.09(6.29)	Kp. 148° C/0.01 mmHg	64
$H_2PhSiSiPh_2SiH_2Ph$, $Si_3C_{24}H_{24}$	72.34(72.66)	5.98(6.10)	zähfl. Öl, keine weitere Reinigung erforderlich	65

Phenylwasserstofftrisilane

Nach Standardmethoden (Hydrierung mit $LiAlH_4$) können aus den Phenylhalogen-trisilanen die Wasserstoffderivate erhalten werden. Sie können entweder durch Destillation oder Umkristallisieren gereinigt werden (Tabelle 1). Die Ausgangsverbindungen wurden teilweise nach Literaturangaben synthetisiert [4,7].

Die Umsetzung der Trisilane $(Ph_3Si)_2SiH_2$, $HPh_2SiSiPh_2SiPh_3$ und $(HPh_2Si)_2SiPh_2$ mit Bromoform bzw. Iodoform erfolgt am besten in siedendem n-Heptan mit einem überschuß $HCBBr_3$ bzw. HCI_3 . Die Reaktionszeiten betragen 3–7 Tage (Tabelle 2). Nach dem Abziehen der flüchtigen Bestandteile wird aus Toluol umkristallisiert.

Spektren

Die gemessenen ^{29}Si -Verschiebungen und SiH-Kopplungskonstanten sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Für diagnostische Zwecke wichtig ist die Tatsache, daß zwar $Ph_nX_{3-n}Si$ -Endgruppen in einem sehr engen Verschiebungsbereich liegen,

Tabelle 2

Elementaranalysen (Gef. (ber.) (%)) der mit $HCBBr_3$ und HCI_3 synthetisierten Phenylbrom- und Phenyliodtrisilane

Verbindung	C	H	Reaktionsdauer	Ausbeute (%)
$(IPh_2Si)_2SiPh_2$, $Si_3C_{36}H_{30}I_2$	54.21(54.0)	4.94(3.78)	60 h	90
$BrPh_2SiSiPh_2SiPh_3$, $Si_3C_{42}H_{35}Br$	71.22(71.67)	5.01(5.01)	10 Tage	85
$IPh_2SiPh_2SiPh_3$, $Si_3C_{42}H_{35}I$	67.06(67.18)	4.49(4.70)	3 Tage	90
$(Ph_3Si)_2SiPhI$, $Si_3C_{46}H_{35}I$	66.92(67.18)	4.68(4.70)	2 Tage	90
$(Ph_3Si)_2SiI_2$, $Si_3C_{36}H_{30}I_2$	53.54(54.0)	3.78(3.78)	4 Tage	80
$(Ph_3Si)_2SiHBr$, $Si_3C_{36}H_{31}Br$	68.45(68.87)	5.24(4.98)	2 Tage	95
$(Ph_3Si)_2SiBr_2$, $Si_3C_{36}H_{30}Br_2$	61.44(61.19)	4.36(4.28)	7 Tage	75

Tabelle 3

²⁹Si-Parameter der dargestellten Trisilane ($\delta(\text{Si})$ gegen TMS, Kopplungskonstanten in Hz)

Verbindung	$\delta(^1\text{Si})$	$\delta(^2\text{Si})$	$\delta(^3\text{Si})$	$^1J(^1\text{SiH})^1$	$J(^2\text{SiH})$	$^2J(^1\text{SiH})^2$	$J(^2\text{SiH})$
<i>p</i> -TolPh ₂ ¹ Si- ² SiPh ₂ - ³ SiPh ₃	-19.0	-42.2	-18.7				
<i>p</i> -Tol ₃ ¹ Si- ² SiPh ₂ - ³ SiPh ₃	-19.3	-42.2	-18.5				
Ph ₃ ¹ Si- ² SiBz ₂ - ³ SiPh ₃	-16.8	-34.6					
<i>p</i> -TolBr ₂ ¹ Si- ² SiBrPh- ³ SiBr ₂ Ph	-4.9	-25.8	-4.8				
PhBr ₂ ¹ Si- ² SiBr ₂ - ³ SiBr ₂ Ph	-10.2	-18.0					
I ₃ ¹ Si- ² SiI ₂ - ³ SiI ₂ Ph	-154.4	-132.4	-63.4				
IPh ₂ ¹ Si- ² SiPh ₂ - ³ SiPh ₂ I	-16.6	-44.2					
BrPh ₂ ¹ Si- ² SiPh ₂ - ³ SiPh ₃	+1.2	-42.2	-19.1				
IPh ₂ ¹ Si- ² SiPh ₂ - ³ SiPh ₃	-12.1	-42.3	-19.2				
Ph ₃ ¹ Si- ² SiPhI- ³ SiPh ₃	-21.8	-36.4					
Ph ₃ ¹ Si- ² SiI ₂ - ³ SiPh ₃	-23.8	-46.9					
Ph ₃ ¹ Si- ² SiHBr- ³ SiPh ₃	-19.8	-36.9			185.8	^a	
Ph ₃ ¹ Si- ² SiBr ₂ - ³ SiPh ₃	-20.6	+8.3					
HPh ₂ ¹ Si- ² SiPh ₂ - ³ SiPh ₂ H	-31.9	-42.4		188.9		^a	
H ₂ Ph ¹ Si- ² SiH ₂ - ³ SiPhH ₂	-60.1	-110.6		196.9	188.0	^a	7.3
H ₂ Ph ¹ Si- ² SiPhH- ³ SiPhH ₂	-58.7	-68.1		193.3	185.5	^a	^a
H ₂ Ph ¹ Si- ² SiPh ₂ - ³ SiPhH ₂	-58.2	-41.7		191.0		^a	^a

^a Konnte wegen der Verbreiterung der Si-Signale durch die Phenylprotonen nicht aufgelöst werden.

Tabelle 4

Infrarotspekten ($< 1000\text{ cm}^{-1}$) der synthetisierten Phenyltrisilane

$p\text{-TolPh}_2\text{SiSiPh}_2\text{SiPh}_3$	850w, 800s, 735vs, 690vs, 680sh, 620m, 610m, 545s, 530s, 495s, 470s, 450m, 425s, 380s, 355m, 330s.
$(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{SiBz}_2$	920w, 905mw, 850mw, 820m, 803m, 775s, 765s, 752s, 742s, 738s, 734s, 700vs, 674m, 667w, 620mw, 570m, 550m, 525s, 520s, 490s, 485sh, 472s, 468sh, 450mw, 440m, 348mw, 320s.
$p\text{-Tol}_3\text{SiSiPh}_2\text{SiPh}_3$	850w, 800s, 735vs, 695vs, 685sh, 625s, 600s, 540s, 525s, 490vs, 470vs, 450m, 425mw, 417m, 380s, 350w, 325s.
$p\text{-TolBr}_2\text{SiSiBrPhSiBr}_2\text{Ph}$	845w, 801s, 775w, 735vs, 701s, 690vs, 685s, 634m, 617w, 552m, 535sh, 476vs, 455s, 447s, 424m, 360m, 325m, 307m.
$(\text{PhBr}_2\text{Si})_2\text{SiBr}_2$	738vs, 703vs, 690vs, 555s, 530s, 485vs,b, 450vs,b, 358s, 285s.
$\text{I}_3\text{SiSiI}_2\text{SiI}_2\text{Ph}$	840w, 730ms, 685ms, 485w, 445s, 430m,b, 415m, 395vs, 385vs, 370sh, 350sh, 330m, 315ms, 290m, 250s,b.
$(\text{IPh}_2\text{Si})_2\text{SiPh}_2$	910w, 845w, 775w, 730vs, 683vs, 612w, 545m, 528w, 475vs, 460s, 447m, 435s, 428m, 417s, 362s, 315vs.
$\text{BrPh}_2\text{SiSiPh}_2\text{SiPh}_3$	856w, 734vs, 698vs, 680sh, 619w, 555s, 536s, 476vs,b, 423s, 374s, 323s.
$\text{IPh}_2\text{SiSiPh}_2\text{SiPh}_3$	855w, 732s, 695vs, 615w, 545m, 528mw, 490m, 475s,b, 452m, 423m, 402mw, 370mw, 315s.
$(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{SiPhI}$	833mw, 805w, 732s, 695s,b, 675m, 615w, 540vs, 523vs, 490vs, 487vs, 466vs, 450m, 430w, 420w, 400s, 388w, 350vs, 315vw.
$(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{SiI}_2$	850vw, 738s, 705sh, 695vs, 676m, 618w, 536s, 520s, 491s, 455mw, 434w, 362s, 327m, 304ms.
$(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{SiHBr}$	2078s, 900m, 856w, 741vs, 697vs, 675s, 619mw, 549m, 528s, 520sh, 490vs, 480sh, 456m, 436ms, 419m, 382mw, 359m, 305m.
$(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{SiBr}_2$	850w, 735vs, 700vs, 670m, 615w, 543vs, 525s, 485vs, 475s, 450m, 440m, 435m, 415vs, 390w, 375vw, 355vs, 308s.
$(\text{HPh}_2\text{Si})_2\text{SiPh}_2$	2075w,b, 910w, 850w, 790vs,b, 720vs,b, 690s, 615w, 532m, 500mw, 470vs,b, 440s, 430m, 412s, 390m, 382m, 375ms, 320m, 290s.
$(\text{H}_2\text{PhSi})_2\text{SiH}_2$	2140sh, 2120vs, 910vs,b, 863m, 800s,b, 760m, 700vs,b, 645s, 633s, 518w, 525w, 464m.

Tabelle 4 (Fortsetzung)

$(\text{H}_2\text{PhSi})_2\text{SiPhH}$	2135vs, 2100vs, 910s,b, 860w, 840w, 800s, 695s, 635s, 610m, 495m,b, 442m, 435m, 380m, 372m, 330w, 322w.
$(\text{H}_2\text{PhSi})_2\text{SiPh}_2$	2130s, 2100s, 910s,b, 860w, 850w, 800s, 700vs,b, 630s, 605m, 490m,b, 430m,b, 380m,b, 330w.

-SiX₂- und -SiPhX-Gruppierungen dagegen sehr unterschiedliche chemische Verschiebungen aufweisen können. So liegt die Resonanz der -SiBr₂-Gruppe für Br₈Si₃ bei -26 ppm [8], für (Ph₃Si)₂SiBr₂ dagegen bei +8.3 ppm. Beim Übergang zu den Iodderivaten wird der Bereich noch größer:

$$\delta(\text{SiI}_2) = -46.9 (\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{SiI}_2 \text{ bzw. } -165.7 (\text{I}_3\text{Si})_2\text{SiI}_2.$$

Es läßt sich kein klarer und eindeutiger Zusammenhang mit den Elektronegativitäten der Substituenten an den benachbarten Si-Atomen finden, so daß wohl Änderungen der Bindungswinkel sowie Anisotropieeffekte anliegender Bindungen dafür verantwortlich sind.

Die Infrarotspektren sind (bis auf die SiH-Valenzschwingungen) oberhalb von 1000 cm⁻¹ praktisch identisch. Eine Zuordnung einzelner Linien ist wegen vielfältiger Kopplungseffekte [9] kaum möglich. Erwähnt sei lediglich die für phenylierte Silane typische Lage der SiSi-Valenzschwingungen zwischen 500 und 600 cm⁻¹, die durch Kopplung mit den Phenylschwingungen q und r (Bezeichnung nach Whiffen [10]) zustande kommt.

Die IR-Spektren (Bereich < 1000 cm⁻¹) sind in Tabelle 4 in kurzer Form ohne Zuordnung angegeben.

Dank

Die Autoren danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für Personal- und Sachmittel im Rahmen des Projektes P 6991-CHE.

Literatur

- 1 K. Hassler und M. Pöschl, J. Organomet. Chem., 398 (1990) 225.
- 2 K. Hassler und M. Pöschl, Spectrochim. Acta, 47A (1991) 439.
- 3 K. Hassler und U. Katzenbeisser, in Vorbereitung.
- 4 K. Hassler und M. Pöschl, J. Organomet. Chem., 385 (1990) 201.
- 5 E. Hengge und H. Eberhardt, Monatsh. Chem., 110 (1979) 39.
- 6 H. Gilman und T.C. Wu, J. Org. Chem., 18 (1953) 753.
- 7 K. Hassler, Monatsh. Chem., 119 (1988) 1051.
- 8 H. Söllradl, Dissertation, T.U. Graz, 1982.
- 9 vgl. z.B. F. Höfler, Monatsh. Chem., 104 (1973) 694.
- 10 D.H. Whiffen, J. Chem. Soc., (1956) 1350.