Journal of Organometallic Chemistry, 243 (1983) 257–269
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

VERGLEICHENDE ^{29}Si-NMR-UNTERSUCHUNGEN AN VERSCHIEDENEN DISILANDERIVATEN

H. SÖLLRADL und E. HENGGE

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

(Eingegangen den 23. September 1982)

Summary

The ^{29}Si chemical shifts of the series of disilanes $Si_2Ph_{6-x}Cl_x$, $Si_2Ph_{6-x}H_x$ and $Si_2Cl_{6-x}H_x$ (for $x = 0$–6) were measured. The dependence of chemical shifts on change of substituents is discussed. It is not possible to predict ^{29}Si chemical shifts exactly using published models. The influence may be discussed qualitatively, using the sum of electronegativity of substituents. For the series of chlorohydrogen disilanes the coupling constants ^1J(Si–Si), ^1J(Si–H) and ^2J(Si–H) are reported, for the series of phenylhydrogendisilanes most of the ^1J(Si–H) and ^2J(Si–H) are given. For the new compounds prepared physical data, IR and Raman spectra are reported.

Zusammenfassung

Die ^{29}Si-chemischen Verschiebungen für die Disilanreihen $Si_2Ph_{6-x}Cl_x$, $Si_2Ph_{6-x}H_x$ und $Si_2Cl_{6-x}H_x$ ($x = 0$–6) werden vermessen und in ihrer Substituentenabhängigkeit diskutiert. Es zeigt sich, dass keines der bisher veröffentlichten Konzepte zur Abhängigkeit der ^{29}Si-chemischen Verschiebung eine genaue Voraussage der Lage der Resonanz zulässt. Qualitativ kann der Einfluss am ehesten über die Summe der Elektronegativität der Substituenten abgeschätzt werden. Für die Reihe der Chlorwasserstoffdisilane werden auch die Kopplungskonstanten ^1J(Si–Si), ^1J(Si–H) und ^2J(Si–H), für die Reihe der Phenylwasserstoffdisilane ein Grossteil der ^1J(Si–H) und der ^2J(Si–H) bestimmt. Für die erstmals rein dargestellten Substanzen werden die physikalischen Daten sowie IR- und Raman-Spektren angegeben.

Einleitung

Die ^{29}Si-NMR-Spektroskopie hat sich für die Siliciumchemie als eine sehr wichtige Untersuchungsmethode erwiesen [1]. Der Hauptteil der auf diesem Gebiet erschienenen Arbeiten gibt jedoch Daten für Monosilane an, nur eine geringe

0022-328X/83/0000–0000/$03.00 © 1983 Elsevier Sequoia S.A.

Anzahl beschäftigt sich mit der Anwendung dieser wertvollen Methode auf Oligo- und Polysilane. Bisher gibt es bei diesen Verbindungen so gut wie keine systematischen Untersuchungen zur Substituentenabhängigkeit der chemischen Verschiebung (vgl. [1]).

Dieser Mangel, der sich besonders bei der Aufklärung der Zusammensetzung von komplexeren Reaktionsgemischen mittels ^{29}Si-NMR als störend erweist, war Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit. Als erste Substanzreihen wurden die Chlor-Phenyl-, die Phenyl-Wasserstoff- und die Chlor-Wasserstoff-Disilane gewählt. Diese Reihen wurden in allen Isomeren dargestellt und vermessen. Ein Teil dieser Verbindungen wurde erstmals dargestellt, oder auch auf neuen präparativen Wegen synthetisiert.

Darstellung der Verbindungen

Chlor-Phenyldisilane

Die Darstellung eines Grossteils der möglichen Verbindungen geht von Hexaphenyldisilan aus. Durch Spaltung mit Na/K-Legierung und Umsetzung des gebildeten Triphenylsilylkaliums mit den entsprechenden Chlorsilanen erhält man asymmetrische Disilane:

$$SiPh_3K + SiCl_4 \rightarrow Ph_3Si{-}SiCl_3 \qquad [2]$$

$$SiPh_3K + SiPhCl_3 \rightarrow Ph_3Si{-}SiCl_2Ph \qquad [2]$$

$$SiPh_3K + SiPh_2Cl_2 \rightarrow Ph_3Si{-}SiClPh_2 \qquad [2]$$

In einer elektrophilen aromatischen Substitution kann von Arylsilanen durch HCl-Gas mit $AlCl_3$ als Katalysator Benzol unter Ausbildung einer Si–Cl-Bindung abgespalten werden [3]. Bei genauer Kontrolle des Reaktionsverlaufes kann gezeigt werden, dass die Abspaltung schrittweise verläuft [4]. Wird bei dieser Reaktion $SiPh_3{-}SiCl_3$ eingesetzt, kann man ein Gemisch aus $Ph_2ClSi{-}SiCl_3$ und $PhCl_2Si{-}SiCl_3$ durch Unterbrechen der HCl-Einleitung isolieren. Durch Vakuumdestillation können die Produkte getrennt und erstmals rein isoliert werden:

$$Ph_3Si{-}SiCl_3 \xrightarrow[AlCl_3]{HCl} Ph_2ClSi{-}SiCl_3 + PhCl_2Si{-}SiCl_3$$

$Ph_2ClSi{-}SiClPh_2$ kann durch die Kopplung von Ph_2SiHCl mit Magnesium und anschliessender Chlorierung mit PCl_5 dargestellt werden:

$$2\ Ph_2ClHSi \xrightarrow[2.\ PCl_5]{1.\ Mg} Ph_2ClSi{-}SiClPh_2 \qquad [5,6]$$

$PhCl_2Si{-}SiCl_2Ph$ wurde durch Reaktion von Hexaphenyldisilan mit einem Überschuss HCl in einem Einschlussrohr gewonnen:

$$Ph_3Si{-}SiPh_3 \xrightarrow{HCl,\ Druck} PhCl_2Si{-}SiCl_2Ph \qquad [7]$$

$Ph_2ClSi{-}SiCl_2Ph$ konnte in einem Reaktionsgemisch beobachtet werden, wenn man die Abspaltung der Phenylgruppen mit $HCl/AlCl_3$, ausgehend von Hexaphenyldisilan, im ^{29}Si-NMR-Spektrum verfolgt. Die zu dieser Substanz gehörenden Linien konnten zweifelsfrei im Spektrum identifiziert werden, da die Linien aller anderen möglichen Reaktionsprodukte bereits bekannt waren. Auf die Isolierung der

Verbindung aus dem Reaktionsgemisch wurde verzichtet.

Allgemein ist festzustellen, dass die Abspaltung von Phenylgruppen durch HCl unter Aluminiumchloridkatalyse in Benzol oder Toluol durch die Lösungsmittelmenge stark beeinflusst wird.

Wasserstoff-Phenyldisilane

Der allgemein übliche Weg zur Darstellung von wasserstoff-substituierten Silanen geht von den entsprechenden Halogensilanen aus. Durch Umsetzung mit $LiAlH_4$ kann eine Siliciumhalogenbindung zu einer Siliciumwasserstoffbindung reduziert werden [8].

Dazu wurden die beschriebenen Chlorphenyldisilane mit den entsprechenden Mengen $LiAlH_4$ hydriert. $Ph_2HSi–SiHPh_2$ wurde direkt durch Kopplung mit Mg aus $SiPh_2HCl$ dargestellt [5]. Um die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten des $SiHPh_2–SiH_2Ph$ messen zu können wurden Gemische, die durch partielle Chlorierung von Hexaphenyldisilan erhalten wurden, hydriert. Aus diesen Gemischen konnten die Verschiebungen zweifelsfrei bestimmt werden. Auf eine Isolierung dieser Verbindung wurde verzichtet.

Chlor-Wasserstoffdisilane

Die in der Literatur bekannten Synthesen für diese Substanzen gehen von Si_2H_6 aus. An dieser Verbindung werden die Wasserstoffe auf verschiedenen Arten ausgetauscht. Dabei entstehen immer Gemische verschiedener Chlorierungsgrade, die durch fraktioniertes Umkondensieren aufgetrennt werden müssen. Die einzelnen Fraktionen enthalten dann die Chlordisilane gleicher Summenformel.

In dieser Arbeit wurde versucht, die Chlor-Wasserstoffdisilane aus den entsprechenden Wasserstoffphenyldisilanen durch elektrophile Abspaltung mit $HCl/AlCl_3$ zu isolieren. Leider zeigte sich im Verlauf der Arbeit, dass eine saubere Darstellung höher chlorierter Disilane zwar möglich ist, aber das ebenfalls bei der Reaktion gebildete Benzol bildet mit Halogendisilanen Azeotrope und kann daher destillativ nicht abgetrennt werden. Bei niedrig chlorierten Disilanen kommt es ausserdem zu einer Äquilibrierung der Reaktionsprodukte. Bei der Chlorierung an 1,2-Diphenyldisilan erhält man z.B. ein Gemisch aus Si_2H_6, Si_2H_5Cl, $H_3Si–SiHCl_2$, $H_2ClSi–SiClH_2$, $H_2ClSi–SiCl_2H$ und $H_3Si–SiCl_3$. Auf eine nähere Untersuchung dieser Reaktionen wurde aber verzichtet. Die Spektren dieser Substanzgemische lassen sich unter Berücksichtigung der Informationen, die zusätzlich durch die Kopplungskonstanten geliefert werden, einwandfrei zuordnen.

Messergebnisse

Die Spektren wurden auf einem BRUKER-WH 90 NMR-Spektrometer (17.88 MHz für ^{29}Si) bei 30°C aufgezeichnet. Typische Aufnahmeparameter sind 1250 Hz Sweep-Weite bei 8 K Datenpunkten, ein Pulswinkel von 25°, und Breitbandentkopplung im Inversed gated Decoupling Mode bei einem Delay von 5 sec. Teilweise konnte durch Zugabe von $Cr(acacet)_3$ die Relaxationszeit verkürzt und der negative Nuclear Overhauser Effekt (NOE) herabgesetzt werden. Die Kopplungskonstanten wurden soweit als möglich den ^{29}Si-Spektren entnommen. Positive Verschiebungen gehen gegen tieferes Feld, als externer Standard diente TMS. Die Substanzen wurden in C_6D_6 als interner Lock gelöst, die Konzentration betrug ca. 30%. Die chemischen Verschiebungen der Substanzen unterscheiden sich in verschiedenen

Lösungen um weniger als 0.1 ppm. Die Reproduzierbarkeit ist besser als ± 0.05 ppm. Die Standardabweichung der $^{1}H-^{29}Si$-Kopplungskonstanten ist ± 0.3 Hz. Die erhaltenen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten werden in den Tabellen 1–5 wiedergegeben. Zusätzlich sind zum Vergleich auch die chemischen Verschiebungen der Br/Cl-Disilane aufgeführt, die kürzlich gemessen wurden [9].

Diskussion der Ergebnisse

Chemische Verschiebungen

Die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Änderung der Substituenten wird in Fig. 1–4 dargestellt. Teil A der Abbildungen zeigt den Einfluss durch eine Änderung am betrachteten Si-Atom, Teil B zeigt jeweils den Einfluss durch Änderung am α-ständigen Silicium-Atom.

Bei Betrachtung der Abhängigkeit gegenüber Substitution am ipso-Silicium sieht man sehr deutlich einen parabelähnlichen Verlauf der einzelnen Kurven. Eine Zunahme der Zahl der elektronegativen Substituenten bringt für die Chlorwasserstoffdisilane und für die Phenylwasserstoffdisilane eine deutliche Tieffeldverschiebung, in der Reihe der Chlorphenyldisilane ist dieser Effekt ebenfalls, aber bei weitem nicht so stark, zu beobachten.

Die Tieffeldverschiebung ist jeweils für die Einführung des ersten elektronegativen Substituenten am deutlichsten ausgeprägt. Bei weiterem Substituentenaustausch schwächt sich dieser Effekt ab, beziehungsweise bei den Chlorphenyldisilanen kommt es sogar wieder zu einer zunehmenden Abschirmung.

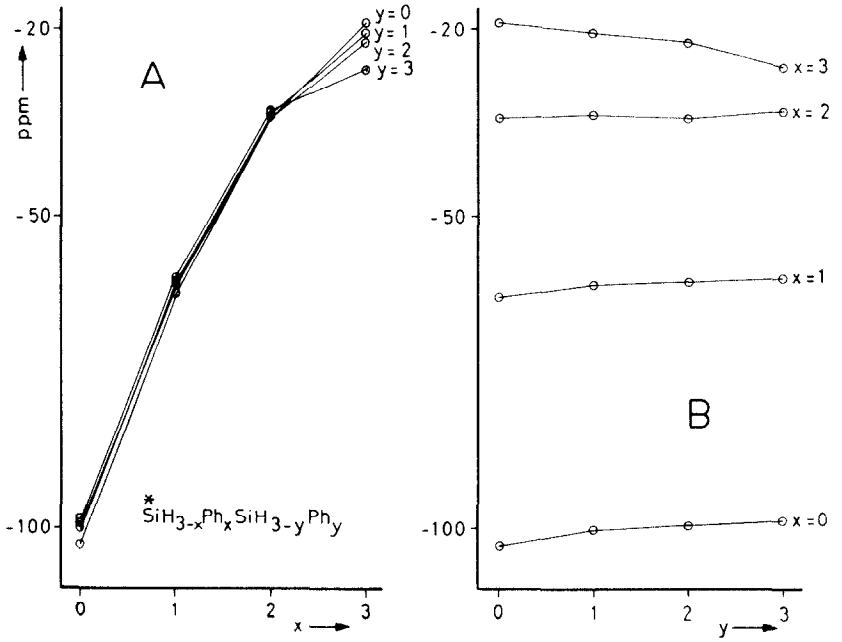

Fig. 1. Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Substitution bei Phenyl-Wasserstoff-Disilanen.

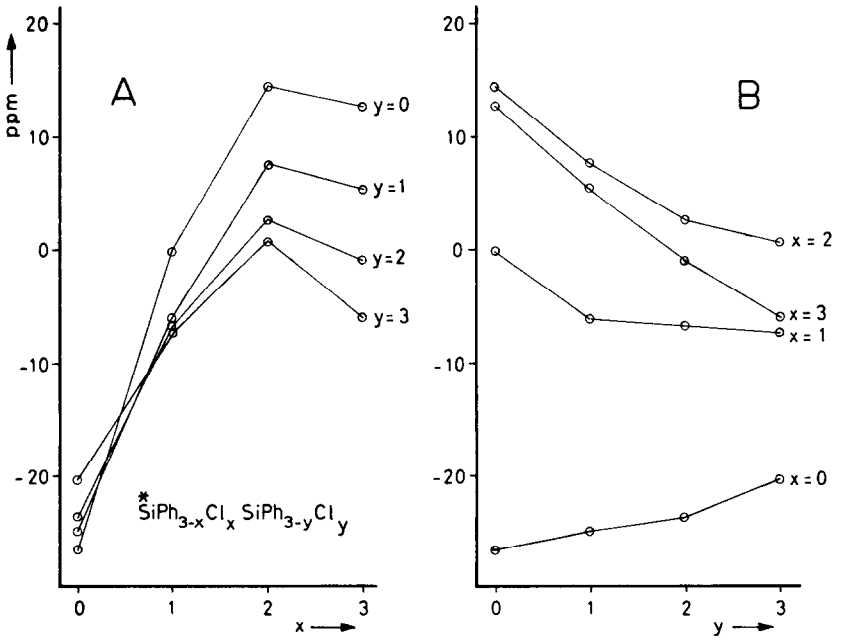

Fig. 2. Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Substitution für Chlor-Phenyl-Disilane.

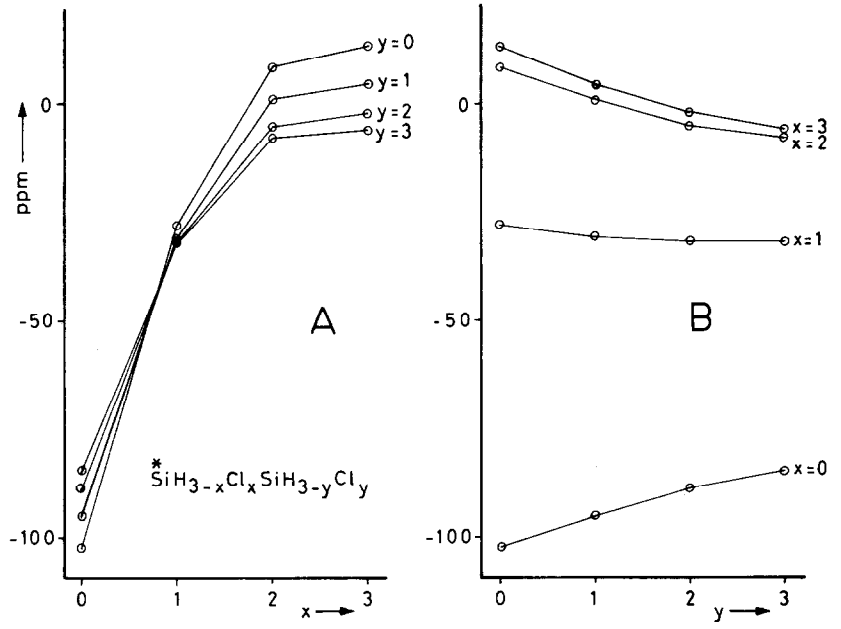

Fig. 3. Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Substitution bei Wasserstoff-Chlor-Disilanen.

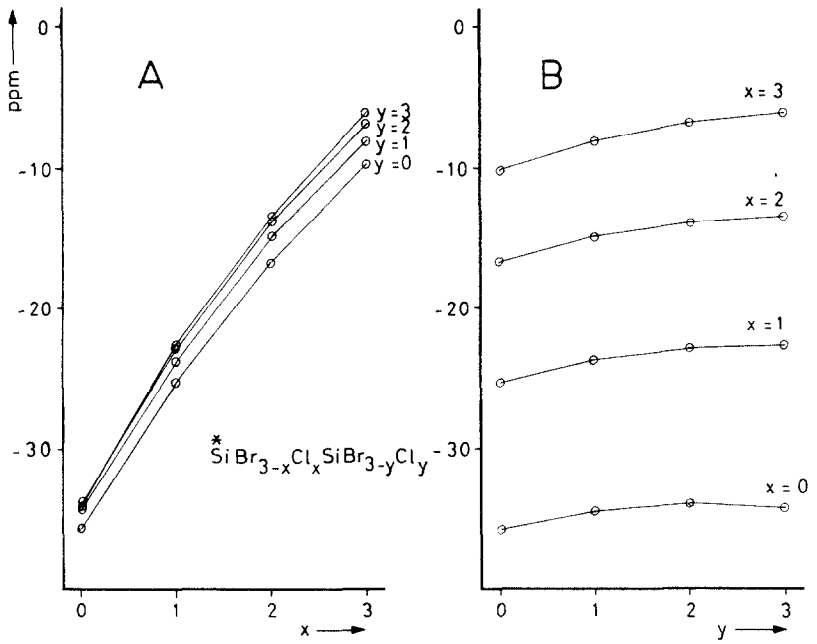

Fig. 4. Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Substitution bei Brom-Chlor-Disilanen.

Für die Substituentenänderung am α-ständigen Silicium zeigt sich kein einheitlicher Trend. Dieser Einfluss hängt weitgehend von der Art der Substituenten am betrachteten Siliciumatom ab. In der Literatur gibt es zur Interpretation der ^{29}Si-NMR-chemischen Verschiebung mehrere Ansätze (vgl. Fig. 1 A). Ernst et al. [10]

TABELLE 1

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER CHLOR-PHENYLDISILANE

	$\delta(^{29}Si)$ (ppm)
$Si^*Cl_3-SiCl_3$	−6.13
$Si^*Cl_3-SiCl_2Ph$	−0.82
$Si^*Cl_3-SiClPh_2$	5.55
$Si^*Cl_3-SiPh_3$	12.91
$Si^*Cl_2Ph-SiCl_3$	−0.74
$Si^*Cl_2Ph-SiCl_2Ph$	2.71
$Si^*Cl_2Ph-SiClPh_2$	7.81
$Si^*Cl_2Ph-SiPh_3$	14.34
$Si^*ClPh_2-SiCl_3$	−7.32
$Si^*ClPh_2-SiCl_2Ph$	−6.70
$Si^*ClPh_2-SiClPh_2$	−6.05
$Si^*ClPh_2-SiPh_3$	0.06
$Si^*Ph_3-SiCl_3$	−20.40
$Si^*Ph_3-SiCl_2Ph$	−23.64
$Si^*Ph_3-SiClPh_2$	−24.74
$Si^*Ph_3-SiPh_3$	−26.61

TABELLE 2

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN ($^{29}Si,^{1}H$) (ppm) UND KOPPLUNGSKONSTANTEN (Hz) DER WASSERSTOFF-PHENYLDISILANE

	$\delta(^{29}Si)$	$\delta(^{1}H)$	$^{1}J(Si-H)$	$^{2}J(Si-H)$	$^{3}J(H-H)$
$Si^{*}H_3-SiH_3$	−102.82	3.17	−197.8	5.2	3.5
$Si^{*}H_3-SiH_2Ph$	−100.34	3.28	−195.3	7.7	3.0
$Si^{*}H_3-SiHPh_2$	−99.53	3.41	−192.6	10.3	2.8
$Si^{*}H_3-SiPh_3$	−98.90	3.65	−190.4	–	–
$Si^{*}H_2Ph-SiH_3$	−62.89	4.33	−195.3	[a]	3.0
$Si^{*}H_2Ph-SiH_2Ph$	−61.20	4.49	−193.2	[a]	2.7
$Si^{*}H_2Ph-SiHPh_2$	−60.74	4.64	−190.4	[a]	2.8
$Si^{*}H_2Ph-SiPh_3$	−60.34	4.82	188.0	–	–
$Si^{*}HPh_2-SiH_3$	−34.38	5.14	−194.1	5.2	2.8
$Si^{*}HPh_2-SiH_2Ph$	−34.01	5.31	[a]	[a]	2.8
$Si^{*}HPh_2-SiHPh_2$	−34.49	5.47	−188.6	8.4	2.3
$Si^{*}HPh_2-SiPh_3$	−33.28	5.61	−186.2	–	–
$Si^{*}Ph_3-SiH_3$	−18.94	–	–	4.9	–
$Si^{*}Ph_3-SiH_2Ph$	−20.77	–	–	6.3	–
$Si^{*}Ph_3-SiHPh_2$	−22.15	–	–	7.6	–
$Si^{*}Ph_3-SiPh_3$	−26.61	–	–	–	

[a] ^{29}Si-Satelliten im ^{1}H-Spektrum nicht einwandfrei zu identifizieren (vgl. Text).

führen die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung auf die Summe der Elektronegativität der Substituenten zurück und erhalten dafür ein Polynom 4. Grades. Unter einer Summe von 10.7 für die Elektronegativität nimmt der numerische Wert für die chemische Verschiebung zu mit steigender Elektronegativität der Substituenten, oberhalb dieses Wertes sollte er abnehmen. Da dieses Polynom eine Parabel darstellt, ergibt sich auch, dass im Bereich kleiner Elektronegativitätssummen durch eine Änderung der Substituenten ein ziemlich grosser Einfluss ausgeübt wird. Dies zeigt sich hier insbesonders bei den wasserstoffsubstituierten Disilanen, wo die Einführung des ersten Chlor- oder Phenylsubstituenten eine drastische Tieffeldverschiebung hervorruft. Der Übergang von einer $SiCl_2Ph-Si$-Einheit zu einer $SiCl_3-Si$-Einheit ist auch mit der Überschreitung des Extremwertes von 10.7 verbunden, wenn man ein Si-Atom mit der EN von 1.8 annimmt und auch die übrigen EN-Werte aus der Arbeit von Ernst einsetzt (Cl = 3.03, H = 2.10, Ph = 2.50, Si = 1.80). Die Folge ist wieder eine zunehmende Abschirmung.

Betrachtet man den Einfluss einer Substituentenänderung am α-Silicium, fällt die Umkehrung des Einflusses auf, sobald eine Summe der Elektronegativität von ~ 7.1 erreicht wird (ohne Berücksichtigung des Siliciums als Substituenten). Wird dieser Wert erreicht, bewirkt eine Zunahme der Summe der Elektronegativität der Substituenten am α-Silicium eine verbesserte Abschirmung. Eine Ausnahme bilden dabei, wie auch Ernst feststellte, die Bromchlordisilane, bei denen sich dieser Effekt nicht bemerkbar macht.

Der Einfluss eines Siliciums als Substituent kann also bei der Betrachtung der chemischen Verschiebung nicht als konstant angesehen werden. Ob dieser Effekt auf sterische Gründe (z.B. Abweichung von der Tetraedergeometrie), oder auf Änderungen der Bindungsverhältnisse (z.B. *d*-Orbitaleinflüsse) zurückgeht, kann zur Zeit noch nicht entschieden werden.

Bei einer Anwendung des semiempirischen Modells der chemischen Verschiebung nach Engelhard et al. [11] ergeben sich prinzipielle Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Polaritätsindices, die über die Elektronegativität der einzelnen Substituenten berechnet werden.

Versuche, die chemische Verschiebung als Funktion der Elektronegativität der Substituenten am ipso- und am α-Siliciumatom darzustellen, analog zu Ernst [10] bringen keinen Erfolg. Die statistische Analyse solcher Modelle zeigt eine vollkommen unbefriedigende Anpassung. Auch Wechselwirkungsparameter in Analogie zu denen, die von Marsmann et al. für Monosilane vorgeschlagen wurden [14], ergeben keine brauchbaren Vorhersagen.

Diese Ergebnisse zeigen, dass es noch weiterer theoretischer Arbeiten bedarf, bis die chemische Verschiebung des Siliciums in allen Feinheiten erklärt werden kann.

Kopplungskonstanten

Chlor-Wasserstoffdisilane

An diesen Verbindungen wurden alle $^{1}H-^{29}Si$-Kopplungen (Tab. 3) und die $^{29}Si-^{29}Si$-Kopplungen (Tab. 4) gemessen. Zum Teil waren diese Werte bereits bekannt [12]. Um die Kopplungskonstanten hier diskutieren zu können, wurden die Werte nochmals vermessen. Den grössten Einfluss auf die $^{1}J(Si-H)$ übt in dieser Reihe die Änderung der Substituenten am ipso-Silicium aus. Die Zunahme der Elektronegativitätssumme bringt die erwartete Zunahme des Absolutwertes der Kopplungskonstante. Dieser Effekt ist aber zum Unterschied des Einflusses einer Änderung am α-Silicium nicht linear (Fig. 5). Hier zeigt sich eine lineare Zunahme, wenn auch die Steigungen für die einzelnen Geraden etwas unterschiedlich sind.

Die $^{29}Si-^{29}Si$-Kopplungskonstanten zeigen entgegen den Erwartungen [13] keine lineare Abhängigkeit von der Summe der Elektronegativität der Substituenten (Fig. 6). Es zeigt sich aber, dass für die gleiche Anzahl Chlorsubstituenten

TABELLE 3

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (^{29}Si, ^{1}H) (ppm) UND KOPPLUNGSKONSTANTEN (Hz) DER CHLOR-WASSERSTOFFDISILANE

	$\delta(^{29}Si)$	$\delta(^{1}H)$	$^{1}J(Si-H)$	$^{2}J(Si-H)$	$^{3}J(H-H)$
$Si^{*}H_3-SiH_3$	−102.82	3.17	−197.8	5.2	3.5
$Si^{*}H_3-SiH_2Cl$	−95.44	3.11	−203.7	12.9	2.8
$Si^{*}H_3-SiHCl_2$	−88.99	3.10	−209.8	23.2	2.1
$Si^{*}H_3-SiCl_3$	−84.48	3.18	−215.8	–	–
$Si^{*}H_2Cl-SiH_3$	−27.89	4.51	−226.5	5.9	2.8
$Si^{*}H_2Cl-SiH_2Cl$	−30.53	4.38	−233.1	15.4	2.6
$Si^{*}H_2Cl-SiHCl_2$	−31.54	4.27	−241.2	28.7	2.4
$Si^{*}H_2Cl-SiCl_3$	−31.63	4.32	−248.0	–	–
$Si^{*}HCl_2-SiH_3$	8.61	5.37	−267.7	8.8	2.1
$Si^{*}HCl_2-SiH_2Cl$	0.43	5.19	−277.2	19.8	2.4
$Si^{*}HCl_2-SiHCl_2$	−5.35	5.06	−285.3	36.0	4.0
$Si^{*}HCl_2-SiCl_3$	−8.22	5.24	−294.0	–	–
$Si^{*}Cl_3-SiH_3$	13.37	–	–	11.2	–
$Si^{*}Cl_3-SiH_2Cl$	4.42	–	–	24.4	–
$Si^{*}Cl_3-SiHCl_2$	−2.16	–	–	45.6	–
$Si^{*}Cl_3-SiCl_3$	−6.13	–	–	–	–

TABELLE 4

^{29}Si–^{29}Si KOPPLUNGSKONSTANTEN

	^1J(Si–Si) (Hz)
$H_3Si–SiH_2Cl$	88.3 ± 0.5 [a]
$H_3Si–SiHCl_2$	105.0 ± 0.5 [a]
$H_3Si–SiCl_3$	131.3 ± 0.6 [a]
$ClH_2Si–SiHCl_2$	128.0 ± 6.0 [a]
$ClH_2Si–SiCl_3$	158.5 ± 0.8 [a]
$Cl_2HSi–SiCl_3$	221.0 ± 0.5

[a] Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. H.C. Marsmann (Gesamthochschule Paderborn) für die Messung der Kopplungskonstanten auf einem Bruker WM 250-Gerät (49.67 MHz).

($H_3Si–SiCl_3$ bzw. $ClH_2Si–SiCl_2H$) ein ähnlicher Wert gefunden wird. Die Kurve weicht von der Linearität mit zunehmender Anzahl der Chloratome stärker ab, ein Einfluss, der möglicherweise auf eine Änderung der Tetraedergeometrie bzw. auf eine Änderung des *s*-Charakters der beteiligten Bindungsorbitale zurückgeführt werden kann. Mit anderen Messwerten, wie ^1J(Si–H) oder ^2J(Si–H) lässt sich kein Zusammenhang finden.

Phenyl-Wasserstoffdisilane

In dieser Reihe konnten nicht alle ^1J(Si–H) und ^2J(Si–H)-Kopplungskonstanten vermessen werden, da die ^{29}Si-Satelliten in ^{1}H-NMR-Spektrum entweder in einem Gemisch ($SiPhH_2–SiPh_2H$) nur zum Teil zweifelsfrei identifiziert werden konnten,

TABELLE 5

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER CHLOR-BROMDISILANE [9]

	$\delta(^{29}Si)$ (ppm)
$Si^*Cl_3–SiCl_3$	−6.13
$Si^*Cl_3–SiCl_2Br$	−6.79
$Si^*Cl_3–SiClBr_2$	−8.14
$Si^*Cl_3–SiBr_3$	−10.20
$Si^*Cl_2Br–SiCl_3$	−13.53
$Si^*Cl_2Br–SiCl_2Br$	−13.86
$Si^*Cl_2Br–SiClBr_2$	−14.93
$Si^*Cl_2Br–SiBr_3$	−16.74
$Si^*ClBr_2–SiCl_3$	−22.65
$Si^*ClBr_2–SiCl_2Br$	−22.91
$Si^*ClBl_2–SiClBr_2$	−23.69
$Si^*ClBr_2–SiBr_3$	−25.21
$Si^*Br_3–SiCl_3$	−34.26
$Si^*Br_3–SiCl_2Br$	−33.93
$Si^*Br_3–SiClBr_2$	−34.34
$Si^*Br_3–SiBr_3$	−35.58

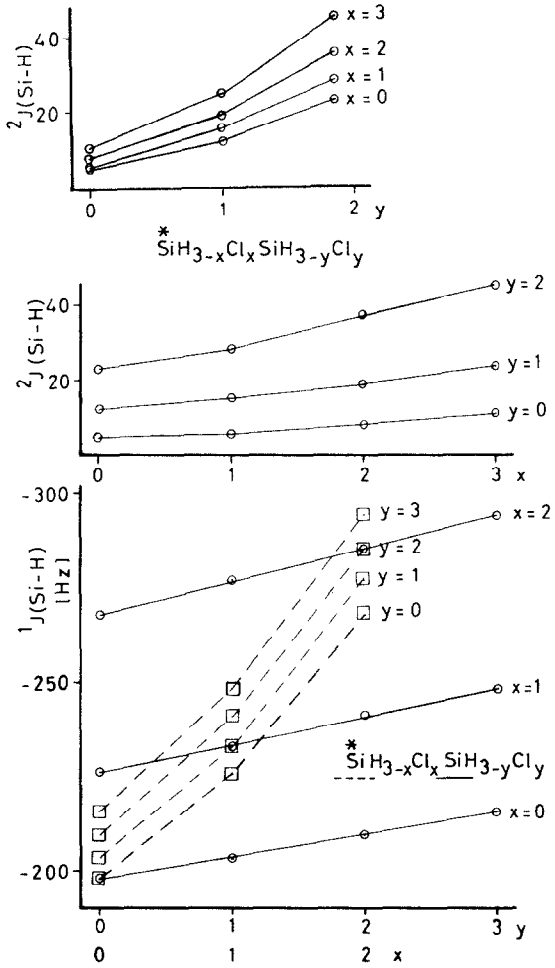

Fig. 5. Abhängigkeit der Kopplungskonstanten Si–H von der Substitution bei Wasserstoff-Chlor-Disilanen.

oder zum Grossteil von den starken Hauptlinien (einige ^2J(Si–H)) verdeckt wurden. Es lassen sich jedoch einige interessante Feststellungen machen. Der Trend verläuft hier für ^1J(Si–H) und ^2J(Si–H) entgegengesetzt (zum Unterschied bei den Chlordisilanen). Eine Zunahme der Anzahl der Phenyl-Reste bringt bei der ^1J(Si–H) eine Abnahme des wertes. Besonders fällt auf, dass der Einfluss der Substitutionsänderung am ipso-Atom kleiner ist als der Einfluss einer Änderung am α-Si-Atom. Die Abhängigkeiten von der Substituentenänderung sind in dieser Reihe linear.

Experimenteller Teil

Abspaltung an Ph_3Si–$SiCl_3$ mit $HCl/AlCl_3$

25.0 g Ph_3Si–$SiCl_3$ (63.5 mmol) werden in 100 ml Benzol gelöst und nach der Zugabe von einer Spatelspitze $AlCl_3$ wird solange trockenes HCl-Gas eingeleitet, bis

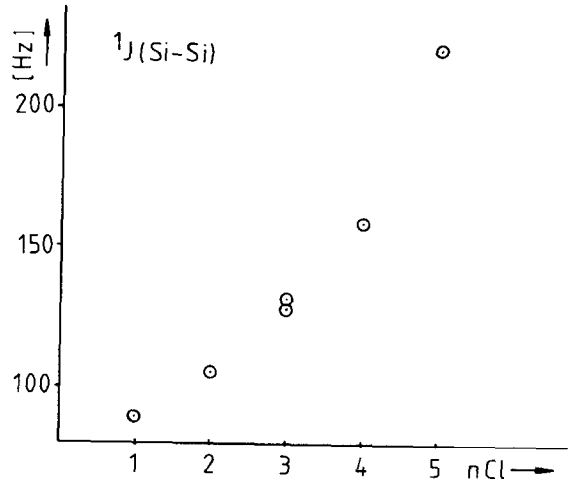

Fig. 6. Abhängigkeit der Kopplungskonstanten Si–Si von der Anzahl der Chloratome.

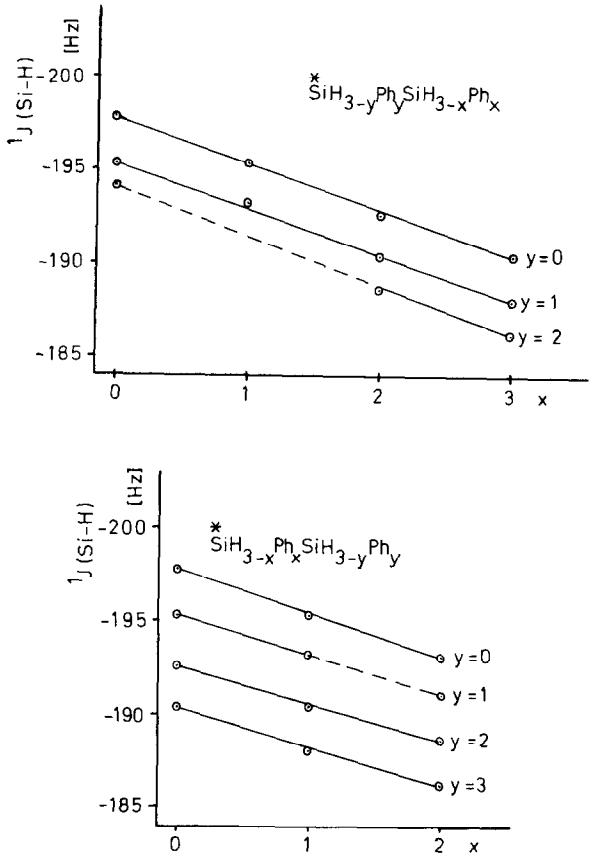

Fig. 7. Abhängigkeit der Kopplungskonstanten Si–H von der Substitution der Phenylwasserstoffdisilane.

im ^{29}Si-NMR-Spektrum keine Signale der Ausgangsverbindung mehr vorliegen. Nach Abfiltrieren des $AlCl_3$ und Abziehen des Benzols bei Raumtemperatur im Vakuum, wird der Rückstand im Hochvakuum fraktioniert. Die Feindestillation der dabei erhaltenen Fraktionen ergibt:
4.6 g $SiPh_2Cl$–$SiCl_3$ (13.1 mmol) und 10.7 g Si_2Cl_5Ph (34.53 mmol). 75% Ausbeute bezogen auf $SiPh_3$–$SiCl_3$.

Physikalische Daten

$SiPh_2Cl$–$SiCl_3$. K.p. 102–104°C, 0.09 mbar. IR (bis 1000 cm^{-1}): 272m, 297m, 400s, 470s, 539s, 570s, 600s, 618m, 670sh, 690s, 710s, 735s, 840w, 910w, 990m. Raman (cm^{-1}): 154m, 170m, 239w, 297m, 398m, 465w, 536vw, 564w, 602w, 619w, 672w, 692m. Analyse: $C_{12}H_{10}Cl_4Si_2$ (352.19), Cl, 40.30% (ber. 40.26); Si, 16.14% (ber. 15.95).

$SiPhCl_2$–$SiCl_3$. K.p. 70–73°C, 0.09 mbar. IR (bis 1000 cm^{-1}): 273m, 317m, 410s, 458s, 510sh, 515s, 580s,br, 610s, 618s, 678w, 690s, 710s, 738s, 800w,br, 982m. Raman (cm^{-1}): 128s, 162w, 193m, 247vw, 272w, 314s, 411m, 460w, 518w, 581m, 613m, 661w, 707w, 997w. Analyse: $C_6H_5Cl_5Si_2$ (310.58), Cl, 56.75% (ber. 57.08); Si, 18.14% (ber. 18.09).

Si_2H_5Ph. Zu 10.0 g Si_2Cl_5Ph (32.2 mmol) in 150 ml Et_2O tropft man unter Eiskühlung 135 ml einer frisch bereiteten 1.2 *M* $LiAlH_4$-Lösung in Et_2O (162 mmol). Nach der Zugabe wird für weitere 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann entfernt man den Ether im Vakuum und nimmt den Rückstand mit 100 ml Benzol auf. Filtration und Auswaschen des Niederschlages mit 2×20 ml C_6H_6 ergeben nach dem Abdestillieren des Benzols bei Feindestillation 3.7 g Si_2H_5Ph (82% Ausbeute).
K.p. 161–162°C/1013 mbar. IR (cm^{-1}): 364m, 435m, 454w, 520m, 576w, 665m, 700s, 730s, 772s, 865s, 918s, 990w, 2130s. Raman (cm^{-1}) 359s, 444s, 616s, 687s, 712w, 778w, 918m, 997s, 2145w. Analyse: $C_6H_{10}Si_2$ (138.31), C, 40.23% (ber. 40.60); H, 6.98% (ber. 7.29); Si, 51.92% (ber. 52.10).

$SiPh_2H$-SiH_3. 4.0 g $SiPh_2Cl$–$SiCl_3$ (11.4 mmol) in 50 ml Et_2O werden mit 50 ml einer frische bereiteten 1.2 *M* $LiAlH_4$-Lösung (60 mmol) unter Eiskühlung umgesetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch für 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird der Ether durch 100 ml Benzol ersetzt, vom Niederschlag abfiltriert und unter vermindertem Druck eingeengt. Fraktionieren des Rückstandes ergibt 1.9 g $SiPh_2H$-SiH_3 (Ausbeute 79%).
K.p. 81–83°C/0.08 mbar. IR (cm^{-1}): 345m, 410m, 440m, 490m, 530m, 670m, 685m, 697s, 722s, 752s, 790s, 871s, 925s, 2130s. Raman (cm^{-1}): 166m, 234m, 340m, 407w, 447m, 489w, 522w, 616m, 682m, 722w, 749w, 788w, 923w, 995s, 2145s. Analyse: $C_{12}H_{14}Si_2$(214.40). C, 66.95% (ber. 67.22); H, 6.82% (ber. 6.58); Si, 26.52% (ber. 26.19).

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 (a) H. Marsmann, ^{29}Si NMR Spectroscopic Results, in P. Diel, E. Fluck und R. Kosfeld (Hrsg.), NMR Basic Principles and Progress, Vol. 17, Springer Verlag, New York 1979, S. 309; (b) R.K. Harris, in R.K. Harris und B.E. Mann (Hrsg.), NMR and the Periodic Table, Academic Press, London 1978, S.310; (c) E.A. Williams und J.D. Cargioli, Silicon-29 NMR-Spectroscopy, in: Annual Reports on NMR-Spectroscopy", Vol. 9, G.A. Webb (Hrsg.), Academic Press, New York 1979, S. 221; (d) J. Schraml, J.M. Bellama, ^{29}Si Nuclear Magnetic Resonance, in F.C. Nachod, J.J. Zuckerman, E.W. Randall (Hrsg.), Determination of Organic Structure by Physical Methods, Vol. 6, Academic Press, New York, 1976, S. 203.

2 H. Gilman und T.C. Wu, J. Amer. Chem. Soc., 75 (1953) 3762.

3 E. Hengge und D. Kovar, J. Organometal. Chem., 125 (1977) C29.

4 Unveröffentlichte Beobachtung der Verfasser.

5 W. Steudel und G. Gilman, J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960) 6129.

6 H.J.S. Steudel und H. Gilman, J. Org. Chem., 26 (1961) 1265.

7 E. Hengge, G. Bauer, E. Brandstätter und G. Kollmann, Monatsh. Chemie, 106 (1975) 887.

8 A.E. Finholt, A.C. Bond, K.E. Wilzbach und H.I. Schlesinger, J. Amer. Chem. Soc., 69 (1947) 2692.

9 H. Schmölzer und E. Hengge, J. Organometal. Chem., 225 (1982) 171.

10 C.R. Ernst, L. Spialter, G.R. Buell und O.L. Wilhite, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 5375.

11 G. Engelhardt, R. Radelgia, H. Jancke, E. Lippmaa und M. Mägi, Org. Magn. Reson., 5 (1973) 561.

12 J.E. Drake und N. Goddard, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 4 (1968) 385.

13 K.G. Sharp, P.A. Sutor, E.A. Williams, J.D. Cargioli, T.C. Farrar und K. Ishibitsu, J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 1977.

14 N. Vongehr und H.C. Marsmann, Z. Naturforsch. B, 31 (1976) 1423.