# Synthese von 2,2-Diphenylethyl-substituierten Silanen – Molekülstruktur von Trichlor-2,2-diphenylethylsilan

Syntheses of 2,2-Diphenylethyl-Substituted Silanes

- Molecular Structure of Trichloro-2,2-diphenylethylsilane

J. Dautel\*, S. Abele, W. Schwarz

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart

Z. Naturforsch. 52 b, 778-784 (1997); eingegangen am 13. März 1997

2,2-Diphenylethyl-Substituted Silanes, Fluorination, X-Ray

Hydrosilylation of 1,1-diphenylethylene with trichlorosilane leads in high yields to trichloro-2,2-diphenylethylsilane (1), which was investigated spectroscopically as well as by X-ray structure determination. The compound crystallizes monoclinically in the acentric space group Cc {a = 1002.4, b = 1573.8, c = 979.7 pm,  $\beta = 106.27^{\circ}$ , Z = 4}; the bonding parameters show no special features. By fluorination with zinc(II) fluoride in diethylether and by reduction with "Red-Al" in toluene, the corresponding SiF<sub>3</sub> (2) and SiH<sub>3</sub> derivatives (3) are received, respectively.

# 1. Einleitung

Zur Herstellung von Strukturkohlenstoffen ist die sogenannte Polyaromaten-Mesophase (PA-MP), ein nematisch-diskotischer, chemotroper Flüssigkristall, aufgrund ihrer hohen Dichte von 1,5  $g \cdot cm^{-1}$ , eines hohen Kohlenstoffgehalts von *ca*. 90 % und der Thermoplastizität einzigartig [1, 2]. Die daraus synthetisierbaren Ultrafeinkorn-Kohlenstoffe besitzen ein beachtliches Anwendungspotential, beispielsweise als Gleitlager, Gleitringe, ölfreie Pumpen und Verdichter, Kolben, Bremsscheiben oder Implantate. Durch Legieren der PA-MP mit Silicium lassen sich Festigkeit, Härte und Oxidationsbeständigkeit der gesinterten Kohlenstoffe noch weiter erhöhen. Bisher waren derartige Kohlenstoffe nur durch teure CVD-Verfahren zugänglich. Durch Flüssigphasenpyrolyse von Gemischen aus geeigneten Silicium-haltigen Precursoren und Aromaten sollen in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis Hüttinger modifizierte PA-MP's hergestellt werden; dies stellt ein neues, wirtschaftliches Verfahren dar und eröffnet somit völlig neue Anwendungsgebiete. Da die reine PA-MP aus Aromaten wie etwa Anthracen gewonnen werden kann, liegt es nahe, Silicium ebenfalls in Form aromatisch substituierter Verbindungen einzuführen. Es ist anschließend zu prüfen, ob derartige Substanzen allein oder im Gemisch mit Aromaten zur Bildung von Silicium-modifizierten PA-MP's befähigt sind. Dabei ist neben dem Silicium-Gehalt des Monomeren auch das Vorhandensein funktioneller Gruppen (z. B. SiH, SiH<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub>, Si-CH=CH<sub>2</sub>, Si-C≡C-) und ihre Anordnung, d. h. die Struktur des Moleküls für den im resultierenden Material erzielbaren Silicium-Gehalt entscheidend.

Um salzfreie Synthesen zu entwickeln, untersuchten wir die Möglichkeiten, Aromaten mit reaktiver Doppelbindung zu hydrosilylieren und die erhaltenen Produkte anschließend zu reduzieren. Als SiH-Komponente setzten wir das technisch in großen Mengen verfügbare und damit relativ billige Trichlorsilan (Silicochloroform) ein und untersuchten damit zunächst die Hydrosilylierung von 1,1-Diphenylethylen zu Trichlor-2,2-diphenylethylsilan (1) und anschließende Folgereaktionen.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

## Synthesen

Trichlor-2,2-diphenylethylsilan (1) wurde erstmals 1958 von Chernyshev *et al.* [3] durch Silicoalkylierung von 2,2-Dichlorethyl-trichlorsilan mit Benzol unter Aluminium(III)chlorid-Katalyse in 15-proz. Ausbeute erhalten (Gl. (1)).

$$Cl_{2}CH-CH_{2}-SiCl_{3} + 2C_{6}H_{6}$$

$$\xrightarrow{\langle AlCl_{3} \rangle}{-2HCl} (C_{6}H_{5})_{2}CH-CH_{2}-SiCl_{3}$$
(1)

Κ

0939–5075/97/0700–0778 \$ 06.00 (c) 1997 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung. All rights reserved.

<sup>\*</sup> Sonderdruckanforderungen an Dr. J. Dautel.

Die Synthese von 1 durch Hydrosilylierung von 1,1-Diphenylethylen mit Trichlorsilan wurde erst 16 Jahre später von Nogaideli *et al.* beschrieben [4] (Gl. (2)). Je nach Reaktionstemperatur konnten sie neben 1 auch 1,1,3,3-Tetraphenyl-*cyclo*butan, das [2+2]-Cycloadditionsprodukt der ungesättigten Komponente, in wechselnden Mengen isolieren.

$$(C_{6}H_{5})_{2}C=CH_{2} + HSiCl_{3}$$
(2)  
$$\xrightarrow{\langle H_{2}PtCl_{6}/Isopropanol \rangle} (C_{6}H_{5})_{2}CH-CH_{2}-SiCl_{3}$$

1984 publizierten Sheludyakov *et al.* [5] die Umsetzung von Trichlor(2-chlorvinyl)silan mit Benzol unter Katalyse mit Aluminium(III)chlorid. Sie erhielten jedoch neben 11 % Trichlor-2-phenylethylsilan in nur 8-proz. Ausbeute ein destillativ nicht trennbares Gemisch aus **1** und Trichlor-1,2-diphenylethylsilan (Gl. (3)).

$$Cl\sim CH=CH_2-SiCl_3 + C_6H_6 \xrightarrow{\langle AlCl_3 \rangle} (3)$$

$$C_6H_5-CH_2-CH_2-SiCl_3 + (C_6H_5)_2CH-CH_2-SiCl_3$$

$$+ C_6H_5-CH_2-CH-SiCl_3$$

$$C_6H_5$$

Analog der Vorschrift von Nogaideli et al. [4] fügten wir zu einem auf 80 °C erwärmten Gemisch aus Trichlorsilan und einigen Tropfen Speier-Katalysator [6] tropfenweise 1,1-Diphenylethylen zu, erhöhten nach beendeter Zugabe die Badtemperatur auf 100 °C und hielten diese Temperatur 21 h. Nach destillativer Aufarbeitung des Ansatzes konnten wir 1 in über 90-proz. Ausbeute isolieren. Die Bildung des Nebenproduktes 1,1,3,3-Tetraphenyl-cyclobutan [4] konnten wir nicht beobachten. Ein großer Vorteil dieser Reaktion ist neben der hohen Ausbeute auch die Tatsache, daß sowohl überschüssiges Trichlorsilan als auch unumgesetztes 1,1-Diphenylethylen destillativ zurückgewonnen und in weiteren Ansätzen wiederverwendet werden können, so daß eine nahezu vollständige Umsetzung der Edukte erzielt werden kann.

Mit Hilfe des billigen Fluoridierungsmittels Zink(II)fluorid konnte 1 analog der Methode von Tamao *et al.* [7, 8] in guten Ausbeuten in 2,2-Diphenylethyl-trifluorsilan (2) überführt werden (Gl. (4)).

$$2 (C_6H_5)_2CH-CH_2-SiCl_3 + 3 ZnF_2$$

$$\xrightarrow{\langle Et_2O \rangle}{-3ZnCl_2} 2 (C_6H_5)_2CH-CH_2-SiF_3$$
(4)

Organofluorsilane sind seit Anfang der 80er Jahre vor allem in der organischen Chemie von großer präparativer Bedeutung. Durch oxidative Spaltung der Si-C-Bindung in Alkyl- oder Alkenyl-trifluorsilanen mit *m*-Chlorperbenzoesäure erhält man in DMF bei tiefen Temperaturen Alkohole [7, 9] bzw. Aldehyde oder Ketone [10], die auf anderem Wege nur schwierig zu synthetisieren sind. In diesen Fällen dient der SiF<sub>3</sub>-Substituent also lediglich als Abgangsgruppe. Da sich fluorierte Silane in der Regel sehr leicht darstellen lassen, stellt diese Methode eine vorteilhafte Alternative zur klassischen organischen Synthese von Alkoholen oder Carbonyl-Verbindungen dar.

Bei der Reduktion von 1 oder 2 zu 2,2-Diphenylethyl-silan (3) können unerwünschte Si-C-Bindungsspaltungen auftreten [11 - 15]. Zur Unterdrückung dieser Nebenreaktion kann man einerseits mit LiAlH<sub>4</sub> unter Phasentransferbedingungen arbeiten (katalytische Mengen Benzyl-triethylammoniumchlorid in Tetrahydronaphthalin [13, 15, 16] oder katalytische Mengen 15-Krone-5 in Toluol [17]), andererseits aber auch das hochreaktive Lithium-aluminiumhydrid durch mildere Reduktionsmittel wie Di*iso*butylalan ersetzen [14, 18].

1980 berichteten Kolb und Hetflejs [19] über die Reduktion von Dichlordiphenylsilan mit Natriumaluminiumbis(2-methoxyethoxo)dihydrid (Red-Al; 83-proz. Ausbeute an Diphenylsilan).

Eine Lösung von 1 in Toluol wurde entsprechend unter Eiskühlung mit einer mit weiterem Toluol verdünnten Red-Al-Lösung umgesetzt. Nach destillativer Reinigung erhielt man 3 in 86-proz. Ausbeute (Gl. (5)). Eine Si-C-Bindungsspaltung konnte nicht beobachtet werden.

$$2 (C_{6}H_{5})_{2}CH-CH_{2}-SiCl_{3} + 3 Na[H_{2}Al(OCH_{2}CH_{2}OCH_{3})_{2}]$$
(5)  
$$\xrightarrow{(Toluol) -3 NaCl}{-3 ClAl(OCH_{2}CH_{2}OCH_{3})_{2}} 2 (C_{6}H_{5})_{2}CH-CH_{2}-SiH_{3}$$

## Charakterisierungen

Die bisherige Charakterisierung von 1 beschränkt sich auf die Ermittlung des Schmelz- [3] und Siedepunktes [3, 4], der Elementaranalyse [3, 4], des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums (allerdings ohne Aussagen über Kopplungskonstanten und der Lage des Phenylbereichs) [4] sowie der Angabe weniger Banden bzw. Bereiche im IR-Spektrum [4].

Auch über die chemischen Eigenschaften von 1 ist nur wenig bekannt. So wurde bisher lediglich die hydrolytische Kondensation von 1 in den Systemen Wasser/Aceton und Wasser/Ether/Natriumhydroxid



untersucht, wobei sich im ersten Fall  $Si_4O_4$ -Achtringe mit jeweils noch terminalen Si-OH-Gruppen, im zweiten Fall dagegen *cyclo*Polysiloxane bildeten [20].

Nach der Regel von Booth und Suttle [21], einer Erweiterung der ursprünglich von Swarts [22] für polyhalogenierte Kohlenstoff-Verbindungen aufgestellten Gesetzmäßigkeit, erniedrigt sich der Siedepunkt pro Ersatz eines an Silicium gebundenen Chloratoms durch ein Fluoratom um 30 bis 35 °C. Die Extrapolation der Siedepunkte von 1 und 2 auf Normaldruck ergibt ungefähre Werte von 460 bzw. 370 °C, die Siedepunktsdifferenz von rund 90 °C stimmt mit der oben genannten Abschätzung gut überein. In Übereinstimmung mit den Angaben von Nogaideli et al. [4] erhält man im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 1 für die CH<sub>2</sub>- und CH-Gruppe ein Dublett bei 1,84 bzw. ein Triplett bei 4,18 ppm; die  ${}^{3}J_{(H,H)}$ -Kopplung beträgt 7,9 Hz. Während bei 2 und 3 für die CH-Gruppe ebenfalls jeweils Tripletts beobachtet werden, tritt die Resonanz des CH2-Substituenten aufgrund zusätzlicher Kopplungen mit der SiF<sub>3</sub>- bzw. SiH<sub>3</sub>-Gruppe beidemale als Dublett von Quartetts auf. Die Multipletts der Phenyl-Substituenten befinden sich in allen drei Verbindungen zwischen 6,94 und 7,11 ppm und sind damit wenig charakteristisch. Die chemische Verschiebung der  $SiH_3$ -Gruppe in Verbindung 3 liegt mit 3,47 ppm in dem für alkyl- und arylsubstituierte Silane charakteristischen Bereich [23].

Während die Signale der  $CH_2$ -Gruppen in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren mit Werten von 31,12 (1), 15,12 (2) und 13,87 ppm (3) eine starke Abhängigkeit von den Substituenten am Silicium zeigen, ist dieser Effekt bei den CH-Substituenten bereits deutlich geringer ausgeprägt und kann bei den Kohlenstoff-Atomen der Phenylringe überhaupt nicht mehr beobachtet werden.

Abb. 1. <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum von 2,2-Diphenylethyl-silan (**3**) in  $C_6D_6$  (Meßfrequenz 49,694 MHz).

Die <sup>29</sup>Si-NMR-Resonanzen der SiF<sub>3</sub>- (2) und SiH<sub>3</sub>-Verbindung (3) liegen mit  $\delta$ -Werten von -59,51 und -60,90 ppm eng beieinander und sind gegenüber dem Chlor-Derivat 1 ( $\delta$  = 11,65 ppm) stark hochfeldverschoben. Dieser Trend konnte bereits bei zahlreichen anderen Beispielen beobachtet werden [23]. Das <sup>1</sup>H-gekoppelt aufgenommene <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum von 3 zeigt ein Quartett von Tripletts von Dubletts, entsprechend Si,H-Kopplungen über eine, zwei und drei Bindungen; aufgrund günstiger Werte für die Kopplungskonstanten treten hier keine Überlagerungen auf, so daß alle 24 erwarteten Linien beobachtet werden können (s. Abb. 1).

Verbindung 2 zeigt im <sup>1</sup>H-gekoppelten <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum ein ähnliches Aufspaltungsmuster wie 1. Die dort auftretende <sup>1</sup> $J_{(Si,F)}$ -Kopplung zeigt sich auch im <sup>29</sup>Si-Satellitenspektrum des <sup>19</sup>F-NMR-Spektrums. Der  $\delta(^{19}F)$ -Wert von –134,62 ppm fügt sich gut in den Bereich an ähnlichen Verbindungen bestimmter Parameter ein [23].

Die IR-Spektren der Verbindungen 1 bis 3 sind aufgrund zahlreicher Schwingungen der Alkyl- und Phenyl-Substituenten sehr bandenreich. Charakteristisch für die SiH<sub>3</sub>-Verbindung (3) ist die breite, unstrukturierte Bande hoher Intensiät bei 2153 cm<sup>-1</sup>, die  $\nu$ (SiH) [24-27] zuzuordnen ist, wobei symmetrische und asymmetrische SiH-Valenzschwingungen nicht separiert werden können.

# 3. Molekülstruktur von Trichlor-2,2-diphenylethylsilan (1)

Tab. I enthält Angaben zur Erstellung des Datensatzes und zur Strukturbestimmung. Die Lagen aller Wasserstoffatome konnten Differenz-Fourieranalysen entnommen und einschließlich der zugehörigen isotropen Auslenkungsparameter sinnvoll verfeinert werden.

7	Q	1
1	0	I.

Verbindung	C14H13Cl3Si
Molmasse $(g \cdot mol^{-1})$	315.68
Kristallgestalt	farblose Quader
Abmessungen (mm)	$0.3 \times 0.3 \times 0.5$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Cc (Nr. 9 [28])
Gitterkonstanten	a = 10,024(1) Å
	b = 15,738(1) Å
	c = 9,797(1) Å
	$\beta = 106,27(1)^{\circ}$
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	1483,7
F(000)	648
Z	4
Röntgenogr. Dichte $(g \cdot cm^{-3})$	1,413
Linearer Absorptions-	6,78
koeffizient $\mu_{\rm ber}$ (cm <sup>-1</sup> )	
Meßbereich	$2,48 \le \Theta \le 29,0^{\circ}$
Meßtemperatur	$-100 \pm 3 \ ^{\circ}C$
(h, k, l)-Bereich	$0 \le h \le 13; 0 \le k \le 21;$
	$-13 \leq l \leq 12$
Symmetrieunabh./beob. Refl.	2074 / 2074
Meßwerte mit $\{F_o > 4\sigma(F_o)\}$	2074
Verfeinerte Parameter	215
Wichtungsschema	$w = \{\sigma^2(F_o^2) + (0.05 \text{ P})^2\}^{-1}$
	mit P = $(F_0^2 + 2F_c^2)/3$
Konv. der Verfeinerung <sup>a</sup>	$R_1 = 0.0408$
e	$wR_2 = 0,100$
	GooF = 1,058
minimale/maximale Rest-	-0,649/0,451
elektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von Trichlor-2,2-diphenylethylsilan (1).

<sup>a</sup> $R_1 = \Sigma   F_0  -  F_c   / \Sigma  F_0 ; wR_2 = {\Sigma w \cdot (F_0^2 - F_c^2)^2 / }$	
$\Sigma w \cdot (F_o^2)^2 $ <sup>1/2</sup> ; GooF = { $\Sigma w \cdot (F_o^2 - F_c^2)^2 / (n-p)$ } <sup>1/2</sup>	



Abb. 2. Molekülstruktur von Trichlor-2,2-diphenylethylsilan (1) (SHELXTL Plus [29]; die Auslenkungsellipsoide umschreiben 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ohne H-Atome).

Abb. 2 zeigt ein Strukturmodell des Trichlor-2,2diphenylethylsilans (1) sowie das zugehörige Numerierungsschema.

Tab. II. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in **1**. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen außer den Koordinatenungenauigkeiten auch den Fehlereinfluß der Gitterkonstanten (Tab. I).

Si-Cl1	202,9(1)	C1-C2	155,0(4)
Si-Cl2	203,8(1)	C2-C21	152,0(4)
Si-Cl3	203,3(1)	C2-C27	152,2(3)
Si-C1	184,8(3)		, , , ,
C1-Si-Cl1	112,4(1)	Cl2-Si-Cl3	107,3(1)
C1-Si-Cl2	109,3(1)	Si-C1-C2	114,0(2)
C1-Si-Cl3	113,8(1)	C1-C2-C21	111,6(2)
Cl1-Si-Cl2	107,3(1)	C1-C2-C27	113,1(2)
Cl1-Si-Cl3	106,5(1)	C21-C2-C27	111,3(2)
C2-C1-Si-Cl1	-165,2	C1-C2-C21-C22	-60,5
C2-C1-Si-Cl2	-46,2	C1-C2-C21-C26	+118,5
C2-C1-Si-Cl3	+73,7	C1-C2-C27-C28	-140,4
Si-C1-C2-C21	-64,1	C1-C2-C27-C212	+42,5
Si-C1-C2-C27	+169,4		

Die Si-Cl-Bindungslängen (Tab. II) variieren nur geringfügig zwischen 202,9 pm und 203,8 pm und liegen bei einem Mittel von 203 pm in dem für Trichlor-2-chlorethyl-silan (Mittelwert 202 pm [30]) und 1,4-(Trichlorsilyl-methyl)-2,5-dimethyl-benzol (Mittelwert 202 pm [31]) ermittelten Bereich.

Der Si-C-Abstand in **1** ist mit 184,8 pm gegenüber der um die Elektronegativitätsdifferenzen korrigierten Summe der Kovalenzradien von 187,7 pm [32] geringfügig verkürzt, fügt sich aber gut in die Reihe der an Trichlor-2-chlorethyl-silan (184,1 pm) [30] und 1,4-(Trichlorsilyl-methyl)-2,5dimethyl-benzol (184,3 pm) [31] ermittelten Parameter ein.

Die C-Si-Cl-Winkel variieren geringfügig zwischen 109,3 und 113,8°, die Cl-Si-Cl-Werte liegen zwischen 106,5 und 107,3°. Die beiden Phenyl-Substituenten sind aus der von den Atomen Si, C1 und C2 gebildeten Ebene um 87 bzw. 143° herausgedreht.

#### 4. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten (mit Ausnahme der wässrigen Aufarbeitung der Reduktion) wurden unter Schutzgas (mit BTS-Katalysator [33] und Phosphor(V)-oxid nachgereinigtes Argon) durchgeführt, die Lösungsmittel und Edukte nach den üblichen Verfahren getrocknet [34] und mit Argon gesättigt. Die NMR-Spektren {+25 °C, Lösungsmittel [d<sub>6</sub>]-Benzol, Singulett (s), Dublett (d), Triplett (t), Quartett (q), Multiplett (m)} wurden an den Spektrometern AM 200 und AC 250 der Firma Bruker aufgenommen. Positive  $\delta$ -Werte [ppm] bedeuten nach der üblichen Konvention Verschiebungen zu tiefem Feld. Die IR-Spektren wurden am FT-IR-Spektrometer Paragon 1000 der Firma Perkin Elmer registriert. Die Massenspektren wurden am Spektrometer Mat 711 der Firma Varian gemessen.

#### Trichlor-2,2-diphenylethylsilan (1) (vgl. auch [4])

Zu einem auf 80 °C erhitzten Gemisch aus 116,8 g (862 mmol; ca. 87 ml; 215 % Überschuß) Trichlorsilan und einigen Tropfen einer Lösung von Hexachloroplatin(IV)säure in Isopropanol (Speier-Katalysator [6]) tropft man 49,4 g (274 mmol; ca. 48,4 ml) 1,1-Diphenylethylen. Nach beendeter Zugabe steigert man die Badtemperatur auf 100 °C, hält noch etwa 21 h und destilliert anschließend überschüssiges Trichlorsilan ab. Der orangebraune Rückstand wird i. Vak. fraktioniert, wobei eine geringe Menge unumgesetztes 1,1-Diphenylethylen als Vorlauf reisoliert wird. Man erhält als Hauptfraktion eine farblose Flüssigkeit, die in der mit Eis gekühlten Vorlage erstarrt. Durch Umkristallisieren aus Diethylether (+20/-20 °C) kann die Substanz einkristallin erhalten werden. Ausbeute: 79,1 g (250 mmol; 91%) 1; farbloser, hydrolyseempfindlicher Feststoff. Schmp. (abgeschmolzenes Röhrchen unter Ar): 71 - 72 °C (Lit. 67 - 68 °C [3]). Sdp.: 116 - 118 °C / 10<sup>-2</sup> Torr (Lit. 168 - 169 °C / 6,5 Torr [3]; 158 - 159 °C / 3 Torr [4]). NMR-Spektren: <sup>1</sup>H (250,133 MHz;  $C_6D_6$ ):  $\delta$  1,84 (d;  ${}^{3}J_{(\text{H},\text{H})} = 7,9 \text{ Hz}$ ; 2 H; C<u>H</u><sub>2</sub>); 4,18 (t;  ${}^{3}J_{(\text{H},\text{H})} =$ 7,9 Hz; 1 H; CH); 6,96 bis 7,04 (m; 10 H; Phenyl-H). -<sup>13</sup>C (62,896 MHz; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  31,12 (<sup>1</sup>J<sub>(C,H)</sub> = 123,7 Hz;  ${}^{2}J_{(C,H)} = 4,3 \text{ Hz}; \underline{CH}_{2}; 45,32 ({}^{1}J_{(C,H)} = 129,8 \text{ Hz}; \underline{CH});$ 126,94 ( ${}^{1}J_{(C,H)} = 160 \text{ Hz}; para-\underline{C}$ ); 127,81 ( ${}^{1}J_{(C,H)} = 157$ Hz; ortho/meta-<u>C</u>); 128,80 ( ${}^{1}J_{(C,H)} = 159$  Hz; ortho/meta-<u>C</u>); 144,13 (*ipso*-<u>C</u>). - <sup>29</sup>Si (39,761 MHz; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  11,65  $({}^{2}J_{(Si,H)} = 9,4 \text{ Hz}; {}^{3}J_{(Si,H)} = 6,7 \text{ Hz}). \text{ MS (EI; 70 eV; Probe}$ 310 K; Quelle 440 K): m/e, Fragment, rel. Intensität; 314,  $M^{\oplus}$ , 6%; 167, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH<sup> $\oplus$ </sup>, 100 %.

Elementaranalyse: C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>3</sub>Si (315,72) Ber. C 53,26 H 4,15 Cl 33,69 %, Gef. C 53,14 H 4,20 Cl 33,02 %.

## 2,2-Diphenylethyl-trifluorsilan (2)

Zu einer Suspension aus 13,34 g (129,0 mmol; 2,7facher Überschuß) Zink(II)fluorid in 20 ml Diethylether tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung von 7,26 g (23,0 mmol) Trichlor-2,2-diphenylethylsilan (1) in 30 ml Diethylether. Zur Vervollständigung der Umsetzung erhitzt man 18 h unter Rückfluß (Badtemperatur *ca*. 70 °C), fügt nach dem Abkühlen 70 ml *n*-Pentan zu und filtriert vom farblosen Feststoff über eine G4-Fritte ab. Das blaßgelbe Filtrat wird i. Vak. von den flüchtigen Verbindungen befreit und die erhaltene gelbbraune Flüssigkeit i. Vak. fraktioniert. Ausbeute: 4,52 g (17,9 mmol; 78 %) **2**; farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit. Sdp.: 70 - 71 °C/10<sup>-2</sup> Torr. NMR-Spektren:<sup>1</sup>H (250,133 MHz; C<sub>6</sub> D<sub>6</sub>): δ 1,29 (dq; <sup>3</sup>J<sub>(H,H)</sub> = 8,4 Hz; <sup>3</sup>J<sub>(H,F)</sub> = 2,8 Hz; 2 H; C<u>H</u><sub>2</sub>); 3,99 (t; <sup>3</sup>J<sub>(H,H)</sub> = 8,4 Hz; 1 H; C<u>H</u>); 6,94 bis 7,08 (m; 10 H; Phenyl-<u>H</u>). - <sup>13</sup>C (62,896 MHz; C<sub>6</sub> D<sub>6</sub>): δ 15,12 (<sup>1</sup>J<sub>(C,H)</sub> = 121,1 Hz; <sup>2</sup>J<sub>(C,F)</sub> = 17,0 Hz; <sup>2</sup>J<sub>(C,H)</sub> = 3,8 Hz; <u>C</u>H<sub>2</sub>); 44,28 (<sup>1</sup>J<sub>(C,H)</sub> = 129,6 Hz; <u>C</u>H); 126,97 (<sup>1</sup>J<sub>(C,H)</sub> = 153 Hz; *para*-<u>C</u>); 127,39 (<sup>1</sup>J<sub>(C,H)</sub> = 156 Hz; *ortho/meta*-<u>C</u>); 128,84 (<sup>1</sup>J<sub>(C,H)</sub> = 159 Hz; *ortho/meta*-<u>C</u>); 144,53 (*ipso*-<u>C</u>). - <sup>19</sup>F (235,36 MHz; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ -134,62 (<sup>3</sup>J<sub>(F,H)</sub> = 2,8 Hz; <sup>1</sup>J<sub>(F,Si)</sub> = 283,1 Hz). - <sup>29</sup>Si (49,694 MHz; C<sub>6</sub> D<sub>6</sub>): δ -59,51 (<sup>1</sup>J<sub>(Si,F)</sub>) = 283,1 Hz; <sup>2</sup>J<sub>(Si,H)</sub> = 11,0 Hz; <sup>3</sup>J<sub>(Si,H)</sub> = 4,2 Hz). MS (EI; 70 eV; Probe 300 K; Quelle 480 K): *m/e*, Fragment, rel. Intensität; 266, M<sup>⊕</sup>, 23%; 189, M<sup>⊕</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 2 %; 167, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH<sup>⊕</sup>, 100%.

Elementaranalyse: C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>F<sub>3</sub>Si (266,36) Ber. C 63,13 H 4,92 %,

Gef. C 62,89 H 4,92 %.

## 2,2-Diphenylethyl-silan (3)

Zu 100 ml (356,6 mmol; 15% Überschuß) einer 70-proz. Lösung von Natriumaluminiumbis(2-methoxyethoxo)dihydrid in Toluol, die mit weiteren 250 ml Toluol verdünnt wird, fügt man unter Eiskühlung tropfenweise eine Lösung von 65,0 g (205,9 mmol) Trichlor-2,2-diphenylethylsilan (1) in 200 ml Toluol. Anschließend erhitzt man 6 h unter Rückfluß (Badtemperatur 145 °C). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur gießt man die erhaltene Suspension auf Eis, gibt rauchende Salzsäure bis etwa pH 4 zu, wäscht nach Abtrennen die (untere) wässrige Phase mehrmals mit Petrolether (tiefsiedend), versetzt die vereinigten organischen Phasen so lange mit wässrigem Natriumhydrogencarbonat, und anschließend mit demineralisiertem Wasser, bis sich ein pH-Wert von 7 eingestellt hat und trocknet die organische Phase über Natriumsulfat. Nach Abdekantieren vom Trockenmittel destilliert man das Lösungsmittelgemisch unter Ar ab und fraktioniert die zurückbleibende gelbe Flüssigkeit i. Vak. Ausbeute: 37.8 g (178.0 mmol; 86 %) 3; farblose, mäßig oxidationsempfindliche Flüssigkeit. Sdp.: 78 - 82 °C/2·10<sup>-3</sup> Torr. NMR-Spektren: <sup>1</sup>H (250,133 MHz;  $C_6D_6$ ):  $\delta$  1,32 (dq;  ${}^{3}J_{(\text{H},\text{H})} = 8,2 \text{ Hz} \text{ [zu CH]}; {}^{3}J_{(\text{H},\text{H})} = 3,7 \text{ Hz} \text{ [zu SiH}_{3}\text{]}; 2$ H; C<u>H</u><sub>2</sub>); 3,92 (t;  ${}^{3}J_{(H,H)} = 8,2$  Hz; 1 H; C<u>H</u>); 3,47 (t;  ${}^{3}J_{(\text{H},\text{H})} = 3,7 \text{ Hz}; {}^{1}J_{(\text{H},\text{Si})} = 195,9 \text{ Hz}; 3 \text{ H}; \text{Si}\underline{\text{H}}_{3}$ ; 6,97 bis 7,11 (m; 10 H; Phenyl-H). -  ${}^{13}C$  (62,896 MHz; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$ 13,87 ( ${}^{1}J_{(C,H)} = 122,1 \text{ Hz}; {}^{2}J_{(C,H)} = 4,3 \text{ Hz}$  [zu CH und zu SiH<sub>3</sub>];  $\underline{C}$ H<sub>2</sub>); 48,92 (<sup>1</sup> $J_{(C,H)} = 128,4$  Hz;  $\underline{C}$ H); 126,51  $({}^{1}J_{(C,H)} = 163 \text{ Hz}; para-\underline{C}); 127,85 ({}^{1}J_{(C,H)} = 157 \text{ Hz};$ ortho/meta- $\underline{C}$ ); 128,67 ( ${}^{1}J_{(C,H)}$  = 159 Hz; ortho/meta- $\underline{C}$ ); 145,91 (*ipso*-<u>C</u>). - <sup>29</sup>Si (49,694 MHz; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) :  $\delta$  -60,90  $({}^{1}J_{(Si,H)} = 195,8 \text{ Hz}; {}^{2}J_{(Si,H)} = 7,5 \text{ Hz}; {}^{3}J_{(Si,H)} = 4,4 \text{ Hz}).$ MS (EI; 70 eV; Probe 295 K; Quelle 440 K): m/e, Fragment, rel. Intensität; 212,  $M^{\oplus}$ , 17 %; 167,  $(C_6H_5)_2CH^{\oplus}$ , 100%.

Elementaranalyse: C<sub>14</sub>H<sub>16</sub> Si (212,40) Ber. C 79,18 H 7,59 %, Gef. C 79,12 H 7,21 %.

*Strukturbestimmung von Trichlor-2,2-diphenylethylsilan* (1)

Beim Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten Diethylether-Lösung auf -20 °C kristallisierte 1 in Form farbloser Quader. Geeignete Einkristalle wurden unter Nujol ausgewählt, in dünnwandige Glaskapillaren eingeschmolzen und auf einem automatisch gesteuerten Vierkreisdiffraktometer Syntex P3 zentriert. MoK<sub> $\alpha$ </sub>-Strahlung mit Graphit-Monochromator; Wyckoff-Scan mit einer Breite von 0,37° und einer variablen Geschwindigkeit von 1 bis 60°/min; Kontrolle von Intensität und Orientierung durch je 3 Messungen in einem Intervall von 97 Reflexen; Registrierung des Untergrundes zu Beginn und am Ende Messung mit einer einem Viertel der Meßzeit entsprechenden Dauer; Aufbereitung der Daten und Ermittlung der Struktur unter Anwendung direkter Methoden mit dem Programmsystem SHELXL93 [35]; Reflexe mit stark negativer Intensität wurden bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt; keine Absorptionskorrektur; Atomformfaktoren der neutralen Atome nach Cromer und Mann [36], für das Wasserstoffatom nach Stewart, Davidson und Simpson [37]; jeweils mehrere Verfeinerungscyclen mit vollständiger Matrix und anschlie-Bender Differenz-Fouriersynthese; Minimalisierung der Funktion  $\sum \{w(F_o-lF_cl)^2\}$ .

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-406674, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Dank

Wir danken Herrn Professor Dr. G. Becker für die Förderung dieser Arbeit sowie dem Keramikverbund Karlsruhe-Stuttgart (KKS) für die finanzielle Unterstützung.

- [1] K. J. Hüttinger, Chem.-Ztg. 112, 355 (1988).
- [2] M. Braun, A. Gschwindt, W. R. Hoffmann, K. J. Hüttinger, "Influence of Powder Properties on the Sintering of Polyaromatic Mesophases to High-Strength Isotropic Graphite", in H. Hausner, G. L. Messing, S.-I. Hirano (ed.): Ceramic Processing Science and Technology, Ceramic Transactions, Vol. 51, p. 627, The American Chemical Society, Westerville, Ohio (1995).
- [3] E. A. Chernyshev, M. E. Dolgaia, I. P. Egorov, L. V. Semenov, A. D. Petrov, Zh. Obshch. Khim. 28, 613 (1958); J. Gen. Chem. USSR 28, 593 (1958).
- [4] A. I. Nogaideli, L. I. Nakaidze, V. S. Tskhovrebashvili, Zh. Obshch. Khim. 44, 1763 (1974); J. Gen. Chem. USSR 44, 1730 (1974).
- [5] V. D. Sheludyakov, V. I. Zhun', V. G. Lakhtin, V. N. Bochkarev, T. F. Slyusarenko, V. N. Nosova, A. V. Kisin, Zh. Obshch. Khim. 54, 640 (1984); J. Gen. Chem. USSR 54, 566 (1984).
- [6] J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, J. Am. Chem. Soc. 79, 974 (1957).
- [7] K. Tamao, T. Kakui, M. Akita, T. Iwahara, R. Kanatani, J. Yoshida, M. Kumada, Tetrahedron **39**, 983 (1983).
- [8] S. E. Johnson, R. O. Day, R. R. Holmes, Inorg. Chem. 28, 3182 (1989).
- [9] M. Kumada, K. Tamao, J. Yoshida, J. Organomet. Chem. 239, 115 (1982).

- [10] K. Tamao, M. Akita, M. Kumada, J. Organomet. Chem. 254, 13 (1983).
- [11] H. Schmidbaur, J. Ebenhöch, Z. Naturforsch. 41b, 1527 (1986).
- [12] R. Hager, O. Steigelmann, G. Müller, H. Schmidbaur, Chem. Ber. **122**, 2115 (1989).
- [13] J. Zech, H. Schmidbaur, Chem. Ber. 123, 2087 (1990).
- [14] G. Fritz, S. Lauble, M. Breining, A. G. Beetz, A. M. Galminas, E. Matern, H. Goesmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 620, 127 (1994).
- [15] C. Rüdinger, H. Beruda, H. Schmidbaur, Z. Naturforsch. 49b, 1348 (1994).
- [16] H. Schmidbaur, J. Zech, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, Chem. Ber. **124**, 1953 (1991).
- [17] V. Gevorgyan, E. Lukevics, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1234 (1985).
- [18] H. Schmidbaur, J. Ebenhöch, G. Müller, Z. Naturforsch. 42b, 142 (1987).
- [19] I. Kolb, J. Hetflejs, Collect. Czech. Chem. Commun. 45, 2224 (1980).
- [20] K. A. Andrianov, A. I. Nogaideli, V. S. Tskhovrebashvili, L. I. Nakaidze, D. Y. Zhinkin, Dokl. Akad. Nauk SSSR 223, (1975) 603; C. A. 84, 31176 a(1976).
- [21] H. S. Booth, J. F. Suttle, J. Am. Chem. Soc. 68, 2658 (1946).
- [22] F. Swarts, Bull. Soc. Chim. Fr. 35, 1557 (1924).

- [23] J. Dautel, W. Schwarz, "Precursors for Siliconalloyed Carbon Fibers", in: N. Auner, J. Weis (ed.), Organosilicon Chemistry III, From Molecules to Materials, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1997), im Druck.
- [24] S. Kaye, S. Tannenbaum, J. Org. Chem. 18, 1750 (1953).
- [25] R. N. Knisele, V. A. Fassel, E. E. Conrad, Spectrochim. Acta 651 (1959).
- [26] H. Q. Liu, J. F. Harrod, Can. J. Chem. 68, 1100 (1990).
- [27] K. Hassler, M. Weidenbruch, J. Organomet. Chem. 465, 127 (1994).
- [28] T. Hahn (Hrsg.), International Tables for Crystallography, Vol. A, Reidel Pub. Comp., Dordrecht (NL) (1983).
- [29] SHELXTL Plus, Siemens Analytical X-Ray-Instruments Inc., Madison, WI (USA) (1989).

- [30] N. A. Avdyukhina, E. B. Chuklanova, I. A. Abronin, A. I. Gusev, V. I. Zhun, V. D. Sheludyakov, Metalloorg. Khim. 1, 878 (1988).
- [31] M. Motevalli, D. L. Ou, A. C. Sullivan, S. G. Carr, J. Organomet. Chem. 445, 35 (1993).
- [32] V. Schomaker, D. P. Stevenson, J. Am. Chem. Soc. 63, 37 (1941).
- [33] A. Schütze, Angew. Chem. 70, 697 (1958).
- [34] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, Purification of Laboratory Chemicals, 2<sup>nd</sup> ed., Pergamon Press Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt (1980).
- [35] G. M. Sheldrick, Programm SHELXL93, Göttingen (1993).
- [36] D. T. Cromer, J. B. Mann, Acta Crystallogr. A 24, 321 (1968).
- [37] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, J. Chem. Phys. 42, 3175 (1965).