

Neue Wege zu Polysilanen

Edwin Hengge* und Wilfried Kalchauer

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

New Synthetic Pathways Towards Polysilanes

Summary. Disilane derivatives undergo disproportionation reactions to polysilanes. Investigated were 1,2-dimethyldisilane and 1,2-dimethyltetrachlorodisilane with catalysts like NH_4Cl , AgCN , and Na -cyanamide. In case of 1,2-dimethyldisilane, with more than catalytic amounts of NH_4Cl , a nitrogen containing polysilane is formed. Two new compounds $\text{MeSiH}(\text{NCO})_2$ and $\text{Me}_2\text{Si}_2(\text{NCO})_4$ were synthesized and characterized. The last one leads to a polymer at heating. Additionally an electrochemical formation of polydimethylsilane is described.

Keywords. Disilanes; Disproportionation; Polysilanes; Electrochemical formation of polysilanes.

Einleitung

SiC-Phasen, eventuell auch mit Stickstoff oder Sauerstoff im Gerüst, sind als hochtemperaturfeste und chemisch resistente Werkstoffe zunehmend von Interesse. Neben den heute bereits im Handel befindlichen SiC-Fasern, vorzugsweise für Metallverstärkungen und Verbundwerkstoffe, wären vor allem keramische Formstücke aus SiC wegen der oben genannten hervorragenden Eigenschaften von Interesse, wobei die technischen Einsatzmöglichkeiten sowohl nach Art als auch nach Menge z. Z. unabsehbar sind.

Üblicherweise geht man zur Synthese von Siliciumcarbid-Fasern und Matrices von SiC-Verbundwerkstoffen von Polysilanen aus, die sich beim Erhitzen erst in Polycarbosilane umwandeln, beim weiteren Erhitzen vorwiegend Wasserstoff und Methan abspalten und in Siliciumcarbidphasen übergehen.

Die erforderlichen Polysilane können nach dem Verfahren von Yajima [1] hergestellt werden, wonach Polydimethylsilan aus Dimethyldichlorsilan mit Natrium durch reduktive Dechlorierung entsteht.

Neben dieser Synthese sind Disproportionierungsreaktion von partiell methylierten Disilanen für die Herstellung von Polysilanen geeignet. Partiiell chlorierte Chlormethyldisilane wie Tri- und Tetrachlormethyldisilan fallen bekanntlich als Nebenprodukt der Direktsynthese von Silanen an. Mit Hilfe verschiedener Katalysatoren können daraus Polysilane neben Monosilanen hergestellt werden [2]:



Allerdings gelingt es dabei nicht, die Polysilane chlorfrei zu erhalten. Dies stört bei der anschließenden Pyrolyse und gibt keine brauchbaren SiC-Phasen.

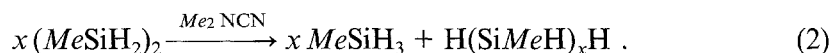
Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, Chlor vor der Disproportionierung gegen andere Gruppen auszutauschen. Ein erfolgreiches Verfahren benutzt die Alkoholyse, um die entsprechenden Alkoxyderivate zu erhalten, die in einer anschließenden Disproportionierung zu verspinnbaren Polysilanen umgesetzt werden können [3].

Andere Verfahren benutzen die Umsetzung der Chlorsilane mit organischen Aminen oder NH_3 mit anschließender Polykondensation zur Herstellung von Polyorganosilazanen [4].

Ergebnisse und Diskussion

Disproportionierung von 1,2-Dimethyldisilan

Geeignet für eine Disproportionierungsreaktion könnten auch die entsprechenden H-Silane, also z. B. 1,2-Dimethyldisilan oder 1,1,2-Trimethyldisilan, sein, wobei bei der Pyrolyse der daraus erhaltenen Polymere außer Wasserstoff keine weiteren störenden Spaltprodukte in größeren Mengen auftreten dürften. Die Disproportionierungsfähigkeit solcher H-Silane sollte nach unseren Untersuchungen über die Äquilibrierungsfähigkeit von Mono- und Disilanen zwischen denen der leicht platzwechselnden Halogene und denen der fast nicht wechselnden Alkylgruppen liegen [5]. Erhältlich sind die H-Silane leicht durch Hydrierung der Cl-Silane mit LiAlH_4 oder anderen Hydriden, z. B. MgH_2 . Eine entscheidende Bedeutung für die Effizienz der Disproportionierungsreaktion hat der Katalysator. In einer Reihe von Vorversuchen stellten wir fest, daß Hydride (LiH , NaH , CaH_2), AlCl_3 oder Bu_4NCl bei 200–220 °C keine oder nur sehr schwache Wirkung zeigen. Auch bei Chlorsilanen gut wirkende basische Katalysatoren wie Et_3N u. a. zeigen keine katalytische Wirkung. Dagegen tritt mit Dimethylcyanamid eine Disproportionierungsreaktion bei 220 °C im Autoklaven ein:

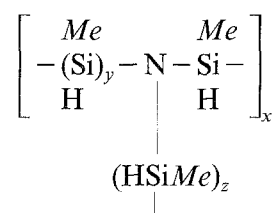


Man ersieht aus dem NMR-Spektrum ein Gemisch sehr unterschiedlicher Kettenlängen, wobei die mittlere Kettenlänge x stark von der Reaktionszeit abhängt. Bei 42 Stunden ist x im Mittel 3.5, bei 125 Stunden $x \approx 5$ (die Werte x enthalten auch den Anteil an nicht umgesetztem Ausgangsmaterial).

Ein interessantes Verhalten zeigt NH_4Cl . Bei Einsatz in katalytischen Mengen zeigt sich auch bei langer Reaktionsdauer (7 Tage, 220°) nur eine geringe Disproportionierung im Sinne obiger Gleichung. Setzt man dagegen größere Mengen von NH_4Cl ein, läuft die Reaktion schneller ab, und neben etwas Ausgangsmaterial findet man bei Zimmertemperatur gasförmige Produkte (Wasserstoff, MeSiH_3 und MeSiH_2Cl), flüssige Oligomere $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{MeSiH})_y\text{SiMeH}_2$ mit $y \approx 6$, etwas MeSiHCl_2 und ein kautschukartiges zitronengelbes, unlösliches Polymer. Wegen der Unlöslichkeit konnten keine NMR-Spektren aufgenommen werden. Aus den Elementarzusammensetzungen, dem IR-Spektrum (SiH, SiN, SiSi, SiC, CH) des Polymers und aus den übrigen Reaktionsprodukten kann man folgenden Reaktionsweg annehmen:

Neben der normalen Disproportionierung nach Gl. (2) (katalysiert durch NH_4Cl und verschiedene aminhaltige Reaktionsprodukte) tritt eine teilweise Chlorierung

der Si – Si- und Si – H-Bindung ein (verursacht durch HCl aus dissoziiertem NH_4Cl). Die Si – Cl-Bindungen reagieren mit NH_3 zu Silylaminen, die bekanntlich leicht unter NH_3 -Austritt zu Silazanen kondensieren. Dabei muß es zur Bildung von verzweigten Ketten kommen, da keine N – H-Gruppierung im IR-Spektrum gefunden wurde. Die Reaktionen zur Bildung des Polymers sind sicherlich sehr vielseitig und unübersichtlich, und die Struktur wird uneinheitlich sein, jedoch dürfte das Strukturprinzip durch die folgende Atomgruppierung beschreibbar sein:

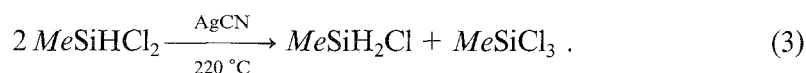


Disproportionierungsreaktionen mit Cyaniden und Cyanaten

Besonderes Interesse bei der Herstellung von Polysilanen gilt natürlich solchen Gruppen, die bei der Pyrolyse nicht gasförmig abgespalten werden. Hierzu zählen vor allem die Cyanid- und Cyanatgruppen.

Cyanide von Monosilanen sind verhältnismäßig gut untersucht. Versuche zur Darstellung von $\text{Si}(\text{CN})_4$ waren nicht erfolgreich, die möglicherweise entstandene Verbindung polymerisiert sofort zu einem braungelben unlöslichen Pulver [6]. Dagegen sind Silylmonocyanide (R_3SiCN mit $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}, \text{H}$), aber auch $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CN})_2$ problemlos destillierbar [7]. Sie werden meist aus den entsprechenden Chloriden mit Schwermetallcyaniden hergestellt. Ob in diesen Verbindungen eine *n*-Cyanid- oder *i*-Cyanid-Struktur vorliegt, wurde eingehend untersucht, es scheint ein Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren vorzuliegen [8]. Silylcyanide, die neben organischen Resten noch Wasserstoff enthalten, wie z. B. $\text{MeH}_2\text{Si}(\text{CN})$ und $\text{Me}_2\text{HSi}(\text{CN})$, zersetzen sich dagegen schon bei Raumtemperatur. Allgemein gilt, daß Cyanide des Siliciums umso instabiler werden, je mehr Cyangruppen am Si gebunden sind.

Wir versuchten in diesem Zusammenhang eine Umsetzung von Methyl-dichlorsilan mit Silbercyanid ohne Gegenwart eines Lösungsmittels. Weder bei 35° noch bei 60 °C konnte eine Umsetzung festgestellt werden. Da andererseits Nitrile als Katalysatoren für Cl/H-Austausch an Silanderivaten bereits erfolgreich eingesetzt wurden, versuchten wir bei höherer Temperatur im Autoklaven einen katalytischen Umsatz, wobei in fünf Tagen eine geringe Äquilibrierung (Umsatz etwa 10%) eintrat:

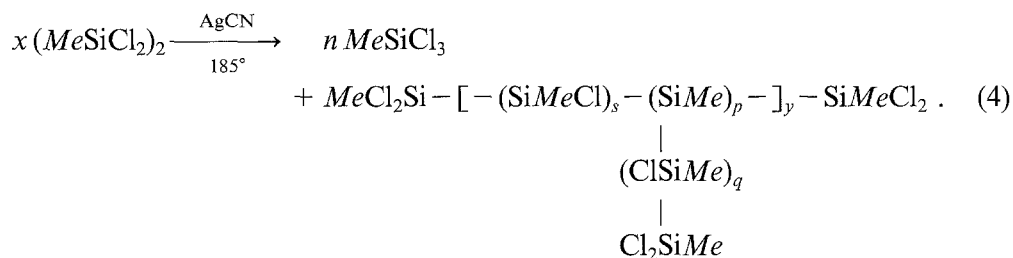


Cyanide von Disilanen sind im Gegensatz zu den Monosilanderivaten wesentlich weniger gut untersucht. Aus der Literatur bekannt sind lediglich Pentamethylcyanodisilan [9], 1,2-Dicyanotetramethylidisilan [9] und Cyanodisilan $\text{H}_3\text{Si} - \text{SiH}_2\text{CN}$ [10]. Ihre Stabilität ist im Vergleich zu den Monosilanderivaten wesentlich geringer, Disproportionierungsreaktionen treten sehr leicht ein. Wie wir in früheren Arbeiten zeigen konnten, ist dies eine allgemeine Eigenschaft von Disilanderivaten. Offensichtlich reagiert ein Substituent mit einem freien Elektronenpaar, wie hier die CN-Gruppe, vermutlich über einen 4-Zentren-Prozeß, mit einem Si-Atom eines Nach-

barmoleküls, wodurch Disproportionierungsreaktionen wesentlich erleichtert werden.

Da bereits, wie im oben geschilderten Versuch, Methylchlorosilan mit Silbercyanid bevorzugt eine Äquilibrierungsreaktion zeigt und die Cyanierungsreaktion nur in sehr untergeordnetem Maß eintritt, ist bei den entsprechenden Disilanderivaten eine Disproportionierungsreaktion verstärkt zu erwarten. Tatsächlich reagiert 1,2-Dimethyltetrachlordisilan mit AgCN unter Bildung eines chlorhaltigen Polymers neben Methyltrichlorosilan. Die Reaktion wurde in einem Soxhletextraktor durchgeführt und Dimethyltetrachlordisilan so lange aufdestilliert, bis das Ausgangsmaterial nahezu vollständig abreagiert hat. Aus dem Kolbeninhalt konnte neben etwas unumgesetztem Dimethyltetrachlordisilan $MeSiCl_3$ abdestilliert werden. Der verbleibende Rückstand ist dunkelbraun, fest und spröde (Fp.: 50–60 °C, in Benzol gut löslich).

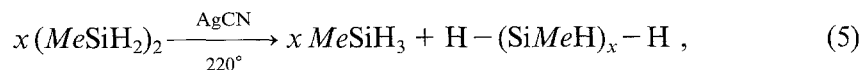
Aus den im experimentellen Teil angegebenen spektroskopischen Daten (1H -, ^{29}Si -NMR und IR) und der Elementaranalyse ergibt sich der folgende, sehr wahrscheinliche Reaktionsverlauf:



Das Molekulargewicht des entstandenen Polymers liegt sicher über 2800 g/mol (Meßgrenze des vorhandenen Ebulliometers), die angegebene Formel des Oligomeren soll lediglich das Strukturprinzip wiedergeben. Im Polymer ist keine CN-Schwingung im IR feststellbar. Es erscheint daher wahrscheinlich, daß das Ausgangsmaterial Dimethyltetrachlordisilan direkt unter dem katalytischen Einfluß von AgCN disproportioniert und sich nicht primär Dimethyltetracyanodisilan bildet.

Ähnliche Disproportionierungsreaktionen wurden bereits von Urenovitch und MacDiarmid [9] vorgenommen, wobei jedoch keine verzweigten Ketten gefunden wurden. Die Existenz verzweigter Methylchlorosilan-Ketten konnten jetzt aus den vorliegenden ^{29}Si -NMR-Daten durch das Auftreten eines Peaks bei –63 ppm nachgewiesen werden.

Da das entstandene Polymer Chlor enthielt und aus dem ersten Versuch mit $MeSiHCl$ bekannt war, daß AgCN auch Si–H-Bindungen zu spalten vermag, wurde 1,2-Dimethyldisilan mit katalytischen Mengen AgCN umgesetzt. Es ergab sich eine Disproportionierung in Methylsilan und Oligomere,



mit $x \approx 5$ im statistischen Mittel. Eine destillative Trennung des entstandenen Oligosilangemisches war nicht möglich.

Aus dem ^{29}Si -NMR-Spektrum konnte das Signal bei $\delta = -64.7$ ppm mit Hilfe des gekoppelten ^{29}Si -Spektrums eindeutig einer MeH_2Si -Endgruppe zugeordnet werden. Im Bereich von $\delta = -69.3$ bis -72.9 ppm treten neun kleine Signale auf,

die verschiedenen mittelständigen SiHMe -Gruppen zugeordnet wurden. Signale für sterisch gehinderte Si-Atome mit benachbarten Wasserstoffatomen wurden nicht festgestellt, so daß verzweigte Ketten nicht vorhanden sein dürften.

Im Gegensatz zu den Cyaniden sind Cyanate des Siliciums stabiler. $\text{Si}(\text{CNO})_4$ ist destillierbar und in Form farbloser, hydrolysenempfindlicher Kristalle gut stabil. Auch verschiedene organische Derivate $R_{4-x}\text{Si}(\text{CNO})_x$ ebenso wie chlorhaltige Derivate wurden als stabile Verbindungen beschrieben. Im Gegensatz zu den Bindungsverhältnissen bei den Cyansilanen sind bis heute nur Verbindungen in der *i*-Form bekannt [11].

Disilanderivate mit Cyanato-Gruppen sind nur in geringer Anzahl bekannt. Beschrieben wurden: $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2(\text{NCO})$ [12], $(\text{OCN})_2\text{SiSiR}_2(\text{NCO})$ mit $R = \text{Me}$, Ph [13] und $\text{Si}_2(\text{NCO})_6$ [14]. Über Disproportionierungsreaktion solcher Derivate wurden bei Literaturrecherchen keine Hinweise gefunden.

Cyanatosilane entstehen, ähnlich wie Cyanderivate, u. a. aus den Halogeniden mit Schwermetallcyanaten wie AgNCO oder $\text{Pb}(\text{NCO})_2$. Für den Erfolg der Synthese ist die Wahl der Reaktionspartner und der Reaktionsbedingungen entscheidend, da leicht SiSi-Spaltungsreaktionen unter Reduktion zum Metall oder Äquilibrierungsreaktionen eintreten. So gelang Höfler [14] die Synthese von Hexacyanatodisilan unter Verwendung von Si_2Br_6 , während mit Si_2Cl_6 eine SiSi-Spaltung eintritt [15] und Tetracyanatodisilan neben AgCl und elementarem Silber entsteht.

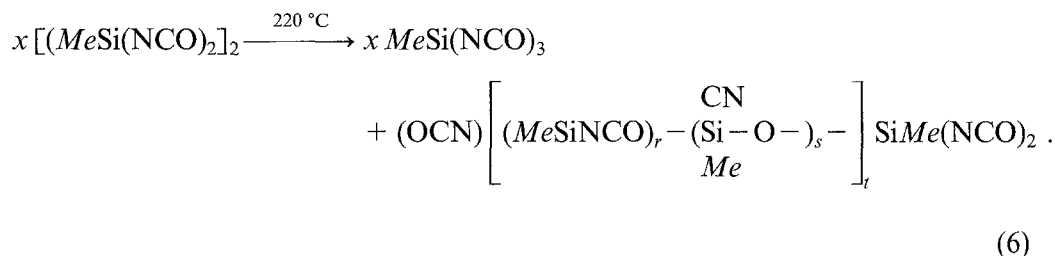
Um das Reaktionsverhalten von Chlorsilanen mit AgNCO zu ermitteln und die optimalen Reaktionsbedingungen zu finden, wurde zuerst MeSiHCl_2 eingesetzt. Einerseits besitzt dieses Monosilan eine reaktive Si-H-Bindung, andererseits können keine Nebenreaktionen durch die Spaltung der Si-Si-Bindung eintreten. Die wichtigsten Reaktionsprodukte waren $\text{MeSi}(\text{NCO})_3$ und $\text{MeSiH}(\text{NCO})_2$. Nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum tritt auch $\text{MeSiHCl}(\text{NCO})$ in sehr geringen Mengen auf, jedoch konnte die Substanz rein nicht isoliert werden.

Somit zeigt es sich, daß die Si-H- und die Si-Cl-Bindung mit AgNCO reagieren, während die Si-Me-Gruppierung stabil bleibt.

Für die hier interessierenden Disproportionierungsreaktionen müßten Disilanderivate sehr gut geeignet sein. Besonders das bisher noch nicht beschriebene 1,2-Dimethyltetracyanatodisilan ist wegen seiner zu erwartenden Reaktivität interessant. Es sollte daher zuerst synthetisiert und charakterisiert werden. Dazu wurde 1,2-Dimethyltetrachlordisilan mit AgNCO in Ether umgesetzt und das entstandene 1,2-Dimethyltetracyanatodisilan aus Toluol umkristallisiert. Die sehr sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche Substanz schmilzt bei 52°C und zersetzt sich bei etwa 80°C spontan.

Die beim Erhitzen eintretende Disproportionierungsreaktion wurde bei 220° im Autoklaven durchgeführt. Es entstand abdestillierbares $\text{MeSi}(\text{NCO})_3$ und ein dunkelbrauner fester Rückstand, der in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich ist und sich an der Luft langsam zersetzt. Aus dem IR-Spektrum kann man neben den Gruppierungen Si- CH_3 , Si-NCO und C-H auch Si-CN und Si-O-Banden erkennen. Durch die Unlöslichkeit konnten keine NMR-Spektren aufgenommen werden, die vorliegenden Ergebnisse machen es wahrscheinlich, daß neben der üblichen Bildung von Polysilan, hier Polymethyl-*i*-cyanato-silan ein Teil der NCO-Gruppen gespalten, der Sauerstoff in die Polysilankette eingebaut wird und die CN-Gruppen am Si verbleiben. Der Reaktionsablauf kann daher wie folgt be-

schrieben werden, wobei die Formel des Polysilans nur als Strukturprinzip aufzufassen ist:



Elektrochemische Bildung von Polydimethyldisilan

Neben den Disproportionierungsmethoden zur Herstellung von Polysilanen soll noch eine elektrochemische Methode erwähnt werden, mit der Polydimethyldisilan erzeugt werden kann. Die Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit [16] auf Grundlage früherer Arbeiten [17] in unserem Arbeitskreis entwickelt, ähnliche Ergebnisse wurden kürzlich auch von einer französischen Gruppe publiziert [18].

Elektrolysiert man in einer geteilten Zelle Dimethyldichlorsilan in Dimethoxyethan mit Platin als Kathode und Quecksilber als Anode, so färbt sich der Kathodenraum gelb, und es scheidet sich am Platin Polydimethyldisilan in weißen Schuppen ab. Das Kathodenmaterial kann auch aus anderen inerten Metallen bestehen; als geeignetes Anodenmaterial wurden bis jetzt nur Materialien gefunden, die mit dem entstehenden Chlor reagieren, wie das verwendete Quecksilber, oder andere Opferanoden, wie Aluminium, Zink, etc.

Experimenteller Teil

Umsetzung von 1,2-Dimethyldisilan mit Me_2NCN

9.8 g (0.1 mol) $(MeSiH_2)_2$ und 0.1 g Me_2NCN wurden unter Schutzgas in einen Laborautoklaven gefüllt und fünf Tage (42 h) lang auf $220^\circ C$ erwärmt. Anschließend wurden die bei Zimmertemperatur gasförmigen Reaktionsprodukte in eine mittels fl. Stickstoff gekühlte Vorlage kondensiert (ca. 2 g). Aus dem Gas-IR-Spektrum konnte $MeSiH_3$ neben Spuren von $(MeSiH_2)_2$ identifiziert werden [19]. Der flüssige Rückstand (ca. 8 g) zeigte folgende NMR-Signale:

1H -NMR [ppm]: $\delta = 3.6$ und 0.2 (Multipletts für $SiMeH$ -Gruppen), Verhältnis $SiH : SiMe$ nach 120 h Reaktionszeit 1 : 1.14; nach 42 h 1 : 1.57.

^{29}Si -NMR [ppm]: $\delta = -67.7$ (Ausgangsmaterial); -64.7 ($SiMeH_2$ -Endgruppen, bestimmt aus gekoppelten Spektren); im Bereich -69.3 bis -72.9 neun Signale für mittelständige $SiMeH$ -Gruppen. Signale für sterisch gehinderte Si-Atome mit benachbarten Wasserstoffatomen – wie sie an Verzweigungsstellen auftreten – konnten nicht gefunden werden.

Umsetzung von 1,2-Dimethyldisilan mit NH_4Cl

In einem Laborautoklaven werden 20 ml (0.22 mol) $(MeSiH_2)_2$ und 6 g (0.11 mol) NH_4Cl unter Schutzgas eingefüllt und 55 h auf $220^\circ C$ erwärmt. Nach dem Abkühlen werden die gasförmigen Produkte außer Wasserstoff in einer Kühlfalle kondensiert (≈ 3 g) und fraktioniert umkondensiert. Aus den IR-Spektren der zwei Fraktionen ergaben sich: $MeSiH_3$ (Kp.: $-120^\circ/13$ mbar) und $MeSiH_2Cl$ (Kp.: $-46^\circ/13$ mbar) etwa im Verhältnis 4 : 1.

Der Autoklaveninhalt wird anschließend mit Benzol aufgenommen und filtriert. Das vorhandene gelbe Polymer emulgiert sich in Benzol und kann durch Filtration leicht vom festen NH_4Cl abgetrennt

werden. Destillation des Filtrates ergibt zwischen 20 und 85 °C Benzol, unumgesetztes ($MeSiH_2$)₂ und $MeSiHCl_2$. Es verbleibt ein gelber Festkörper und eine farblose Flüssigkeit (ca. 5–7 ml). Das ¹H-NMR-Spektrum der abgetrennten Flüssigkeit zeigt mit zwei Multipletts bei $\delta = 3.7$ ppm und 0.2 ppm $SiMeH$ -Gruppen an. Verhältnis $SiH : SiMe = 2 : 1.6$.

²⁹Si-NMR [ppm] δ : -91.6 [$MeSi(SiMeH)_3$]; -64.7 und -62.2 ($SiMeH_2$ -Endgruppen); -72.5; -72.9 und -75.8 ($SiMeH$).

Der gelbe Festkörper ist in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich, in Benzol emulgierbar, luft- und feuchtigkeitsempfindlich und neigt in Verbindung mit Zellstoff zur Selbstentzündung. Trotz gleicher Reaktionsbedingungen unterschieden sich die einzelnen Polymerchargen immer etwas in Farbe, Viskosität und Analyse: Si 51.4–61.5%, Cl 2.1–2.9%, C 14.6–19.1%, H 7.3–7.7%, N 7.5% (nur eine Bestimmung).

IR [cm^{-1}]: 2940 s, b (CH); 2890 m (CH); 2780 m (CH₃N); 2090–2140 s, vb (SiH); 1430 m (CH); 1240 m (CH); 1000–850 vs, vvb (SiH, SiN, CH); 780 m, b (CH, SiC); 580 m, b (SiN); 680 m, b (SiN); 400 m, vb (SiSi).

Unter Lichteinwirkung zersetzt sich das gelbe Polymer langsam unter Abspaltung von $MeSiH_3$ und $MeSiClH_2$, wird intensiv gelb und hart. Beim Erhitzen auf 960 °C in Ar entstehen neben $MeSiH_3$ und $MeSiH_2Cl$ große Mengen H_2 (Gewichtsverlust $\approx 50\%$), es verbleibt ein braunes, unlösliches und unschmelzbares Pulver mit 58.5% Si und 19.9% C. Cl (1.1%) und H (0.8%) treten nur als Verunreinigungen auf; N konnte nicht bestimmt werden.

Umsetzung von $MeHSiCl_2$ mit katalytischen Mengen AgCN

9.8 g (0.08 mol) $MeHSiCl_2$ und 0.1 g AgCN wurden unter Schutzgas (Ar) in einen Laborautoklaven gefüllt und fünf Tage auf 220 °C erwärmt. Anschließend wurden die bei Zimmertemperatur flüchtigen Reaktionsprodukte in eine mit fl. Stickstoff gekühlte Vorlage kondensiert (ca. 0.5 g). Aus dem Gas-IR-Spektrum konnten $MeHSiCl_2$ und $MeSiH_2Cl$ identifiziert werden [10]. Als Rückstand verbleiben ca. 9 g einer farblosen Flüssigkeit. ¹H- und ²⁹Si-NMR-Spektren zeigen die bekannten Signale für MeH_2SiCl und $MeSiCl_3$ neben denen des Ausgangsmaterials $MeHSiCl_2$.

Umsetzung von 1,2-Dimethyldisilan mit katalytischen Mengen AgCN

Unter den oben beschriebenen Bedingungen wurden 9.8 g (0.1 mol) ($MeSiH_2$)₂ mit 0.1 g AgCN zur Reaktion gebracht. Die flüchtigen Reaktionsprodukte (ca. 1.5 g) bestehen nur aus $MeSiH_3$ und aus Spuren von ($MeSiH_2$)₂, wie aus dem Vergleich der IR-Spektren mit Literaturdaten hervorgeht [19]. Der flüssige Rückstand (ca. 7.5 g) zeigt die folgenden NMR-Daten:

¹H-NMR [ppm]: $\delta = 3.6$ (Multiplett); $\delta = 0.2$ (Multiplett); Verhältnis $Me : SiH = 1 : 1.4$.

²⁹Si-NMR [ppm]: $\delta = -67.7$ (Ausgangsmaterial); $\delta = -64.7$ (MeH_2Si -, bestimmt aus gekoppeltem Spektrum); im Bereich $\delta = -69.3$ bis -72.9 treten neun kleine Signale auf, die verschiedenen mittelständigen $-MeSiH$ -Gruppen zugeordnet wurden [20]. Signale für sterisch gehinderte Si-Atome, wie sie an Verzweigungsstellen auftreten, konnten nicht gefunden werden.

Umsetzung von 1,2-Dimethyltetrachlordisilan mit AgCN

In die Extraktorhülse einer Soxhlet-Apparatur mit 250 ml Zweihalskolben werden 22 g (0.16 mol) AgCN und in den Kolben 90 g (0.39 mol) ($MeSiHCl_2$)₂ gegeben. Die Apparatur wird mit N₂ gespült und der Kolben anschließend im Ölbad auf 185 °C erhitzt. ($MeSiHCl_2$)₂ destilliert in den Extraktor, kann mit dem AgCN reagieren und wird wieder in den Kolben zurückgeführt. Nach ca. 2 h destilliert kein ($MeSiHCl_2$)₂ mehr in die Hülse, im Soxhlet befindet sich eine niedrigsiedende Flüssigkeit und im Kolben eine dunkelbraune, zähflüssige Substanz. Die flüssigen Reaktionsprodukte werden in den Kolben zurückgeführt, in der Hülse verbleibt lediglich AgCN und etwas metallisches Silber. Der Reaktionsrückstand im Kolben wird destillativ aufgearbeitet, wobei neben ca. 5 ml ($MeSiHCl_2$)₂ noch ca. 20 ml $MeSiCl_3$ gesammelt werden können. Der verbleibende Rückstand ist dunkelbraun, fest und spröde (Fp. 50–60 °C) und ist in Benzol gut löslich (Ausbeute ca. 60 g).

Elementaranalyse: Si 32.10%, C 15.76%, Cl 40.25%, H 3.44%.

$^1\text{H-NMR}$: viele neue Signale im Bereich $\delta = 0.5 - 0.9$ ppm (Multipllett) für MeSiCl -Gruppen.

$^{29}\text{Si-NMR}$: Multipllett bei $\delta = 36 - 31$ ppm für MeSiCl -Gruppen; $\delta = -63.2$ und -63.3 ppm für die $(\text{SiMeCl})_3 - \text{SiMe}$ -Gruppierung.

IR [cm^{-1}]: die erwarteten Signale für SiCl (530, 450), SiSi (350), SiC (770) und CH (720, 1250) treten sehr breit auf. Nicht gefunden wurde die Bande für CN.

Methyldicyanatosilan und Methyltricyanatosilan

In einem gegen Licht geschützten 1000 ml-Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler, KPG-Rührer und Tropftrichter werden 52.2 g (0.35 mol) AgNCO und 300 ml Diethylether vorgelegt. Zu dieser Lösung tropft man langsam unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 20 g (0.17 mol) MeSiHCl_2 in 60 ml Ether, wobei sich das Reaktionsgemisch rötlich färbt. Man läßt anschließend auf Zimmertemperatur auftauen und rührt weitere 20 h, wobei sich die Lösung violett färbt, vermutlich durch ausgeschiedenes kolloidales Silber, das sich durch Reduktion durch die Si-H-Gruppe bildete. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, mit Ether ausgewaschen und die Lösung fraktioniert destilliert. Die erste Fraktion (30–50 °C) enthält nur Ether und unumgesetztes Methyldichlorsilan, die zweite (70–150 °C) ein Gemisch verschiedener Reaktionsprodukte (10 ml) und die dritte Fraktion (170 °C) reines MeSi(NCO)_3 (10 ml). Aus der zweiten Fraktion läßt sich im Bereich von 113–115 °C MeHSi(NCO)_2 herausfraktionieren (3 ml).

MeSi(NCO)_3 : Ausbeute: 55%, Kp.: 170 °C, Mp.: 3 °C.

$^1\text{H-NMR}$ [ppm]: $\delta = 0.15$ (Singulett).

$^{29}\text{Si-NMR}$ [ppm]: $\delta = -58.8$.

MS [m/e]: 169 (25) MeSi(NCO)_3 , Molekülpeak; 154 (100) Si(NCO)_3 ; 127 (51) MeSi(NCO)_2 ; 112 (41) Si(NCO)_2 ; 70 (53) Si(NCO) ; 43 (66) MeSi . Die Isotopenverteilungen für die Molekülmassen wurden mittels Computer berechnet und stimmen mit dem aufgenommenen Isotopenmuster überein.

IR [cm^{-1}]: 2980 m (CH); 2890 m (CH); 2340–2220 vvs, vb (NCO, SiH); 1440 vs, b (CH, NCO); 1255 s (CH); 1080 w (CO); 840 vs (SiH, CH); 700 m (SiN, SiC); 670 m (SiN, SiC); 610 m (SiC); 580 m (SiN, SiC).

MeHSi(NCO)_2 : Ausbeute: 15%, Kp.: 113–115 °C.

$^1\text{H-NMR}$ [ppm]: $\delta = 0.05$ Dublett; $\delta = 4.5$ nicht aufgelöstes Signal.

$^{29}\text{Si-NMR}$ [ppm]: $\delta = -37.9$.

IR [cm^{-1}]: 2980 m (CH), 2890 m (CH), 2340–2220 vvs, vb (NCO, SiH), 1440 vs, b (NCO, CH), 1255 s (CH), 1080 w (CO), 840 vs (CH, SiH), 700 m (SiC, SiN), 670 m (SiN, SiC), 610 m (SiC), 580 m (SiC, SiN).

1,2-Dimethyltetracyanatosilasilan

In einer Apparatur mit Dreihalskolben (wie oben beschrieben) werden 52.6 g (0.35 mol) AgNCO in 200 ml Ether vorgelegt, man kühlt auf -25 °C und tropft langsam unter Rühren eine Lösung von 20 g (0.088 mol) Dimethyltetrachlordisilan in 50 ml Ether ein. Anschließend läßt man das rotbraune Reaktionsgemisch auf Zimmertemperatur auftauen und rührt über Nacht weiter. Nach dem Filtrieren und Auswaschen mit Ether wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Bei $5 - 10$ °C kristallisiert 1,2-Dimethyltetracyanatosilasilan aus und wird aus Toluol umkristallisiert. Die flüssige Phase besteht weitgehend aus MeSi(NCO)_3 .

Ausbeute: 60%, Fp.: 52 °C (im geschlossenen Rohr). Korrekte Elementaranalyse.

$^1\text{H-NMR}$ [ppm]: $\delta = 0.05$ Singulett. $^{29}\text{Si-NMR}$ [ppm]: $\delta = -33.03$.

IR [cm^{-1}]: 2910 m, b (CH), 2880 m, b (CH), 2260 vs, b (NCO), 1440 s (CH, NCO), 1250 m (CH), 1060 w (CO), 790 s, b (CH), 770 s (CH), 750 s, b (SiN), 600 s, b (SiN), 530 m (SiN), 410 m (SiSi?), 305 m (SiSi?), 295 m (SiN), 206?

MS [m/e]: 254 (72) $\text{Me}_2\text{Si}_2(\text{NCO})_4$, (Molekülpeak); 212 (20) $\text{Me}_2\text{Si}_2(\text{NCO})_3$; 154 (23) Si(NCO)_3 ?; 127 (100) MeSi(NCO)_2 ; 85 (56) MeSi(NCO) ; 70 (53) Si(NCO) ; 43 (17) MeSi .

Die Isotopenverteilungen für die Molekülmasse wurden mittels Computer berechnet und stimmen mit dem aufgenommenen Spektrum überein.

Elektrochemische Bildung von Poly(dimethylsilan)

In einem typischen Versuch wurden in 200 ml *DME* 20 g Dimethyldichlorsilan und 12 g Tetrabutylammoniumperchlorat als Leitsalz gelöst und in einer mit einer Glasfritte geteilten Zelle 24 h bei einer Spannung von 60–70 V elektrolysiert. Der Stromfluß war zwischen 24 und 38 mA, die Stromdichte an der Pt-Kathode zwischen 1 und 1.5 mA/cm². Als Anode diente ein Hg-See, auf dem sich HgCl₂ bildete. Die Stromausbeute war in Abhängigkeit von der Stromdichte zwischen 60 und 98%. Der Anodenraum färbt sich dunkel, der Kathodenraum gelb. An der Kathode scheidet sich langsam ein gelber Niederschlag ab, der meist in Platten abfällt. Nach Beendigung der Elektrolyse wird das kathodenseitige Reaktionsgemisch durch eine Fritte gesaugt, der Niederschlag mehrmals mit *DME* und Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es verbleibt ein weißes, in allen gängigen Lösungsmitteln unlösliches Pulver.

Analyse: 43.49% Si (ber. für SiMe₂: 48.29%), C 42.00% (41.31), H 10.66% (10.40). Der Differenzbetrag auf 100% dürfte auf eine geringe Verunreinigung durch das Leitsalz zurückzuführen sein.

IR: neben den normalen C–H- und Si–C-Schwingungen sieht man eine Absorption bei 350 cm⁻¹, die vermutlich der Si–Si-Schwingung zuzuordnen ist.

Im Filtrat lassen sich neben dem Leitsalz noch Me₂ClSi–OCH₂CH₂OCH₃ (δ = 14.3 ppm [21]) und MeSi(Si)₃-Gruppierungen (δ = –80.8 ppm im ²⁹Si-NMR) nachweisen.

Alle Operationen erfolgten unter Schutzgas (Stickstoff bzw. Argon). Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker WH 90, die IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 325 und die Massenspektren mit einem Finnigan MAT 212 aufgenommen.

Dank

Der Firma Wacker-Chemie GmbH sei für die Überlassung von Silanderivaten gedankt. Das verwendete NMR-Gerät wurde dankenswerterweise vom Fonds der wissenschaftlichen Forschung, Wien, zur Verfügung gestellt.

Literatur

- [1] Yajima S., Hayashi J., Omori M. (1975) Chem. Lett.: 9319; Yajima S. (1988) Silicon Carbide Fibers. In: Watt W., Perov B. V. (eds.) Handbook of Composites, Vol. 1. Elsevier, New York, chapt. VI, p. 201
- [2] Calas R., Dunogues J., Deleris G., Duffaut N. (1971) J. Organomet. Chem. **225**: 117
- [3] Atwell W. H., Weyenberg D. R. (1968) J. Am. Chem. Soc. **90**: 3438; Pachaly B., Frey V., Zeller N. (1987) Ger. Offen. DE 3,532.1284
- [4] Rabe J., Bujalski D. R., Lavedo J. J. (1986) EP Appl. 0200326
- [5] Schmölzer H., Hengge E. (1984) J. Organomet. Chem. **260**: 31
- [6] Hengge E. (1967) In: Gutmann V. (ed.) Halogen Chemistry, Vol. 2. Academic Press, London, p. 169
- [7] Ryu J., Murai S., Horiika T., Shinonaga A., Sonada N. (1978) Synthesis **2**: 154
- [8] Beck W., Schuirer E. (1964) Chem. Ber. **97**: 3517
- [9] Urenovitch J. V., MacDiarmid A. G. (1963) J. Am. Chem. Soc. **85**: 3372; Urenovitch J. V., MacDiarmid A. G. (1965) Appl. Spec. **19**: 80
- [10] During J. R., Hawley C. W. (1973) J. Chem. Phys. **59**: 1
- [11] Höfler F., Jägerhuber E., Veigl W. (1974) Monatsh. Chem. **105**: 539
- [12] Urenovitch J. V., MacDiarmid A. G. (1963) J. Chem. Soc.: 1091
- [13] Pike R. M., Moynahan E. B. (1967) Inorg. Chem. **6**: 168
- [14] Höfler F., Peter W. (1975) Z. Naturf. **30b**: 282
- [15] Anderson H. H. (1944) J. Am. Chem. Soc. **66**: 934
- [16] Kalchauer W. (1986) Dissertation. Techn. Univ., Graz

- [17] Hengge E., Litscher G. (1976) *Angew. Chem.* **88**: 414; Hengge E., Litscher G. (1978) *Monatsh. Chem.* **109**: 1217; Hengge E., Firgo H. (1981) *J. Organomet. Chem.* **212**: 155
- [18] Biran C., Bordeau M., Pons P., Léger M.-P., Dunogues J. (1990) *J. Organomet. Chem.* **382**: C 17
- [19] Kayte S., Tannenbaum S. (1953) *J. Org. Chem.* **18**: 1750
- [20] Kalchauer W. (1983) Diplomarbeit. Techn. Univ., Graz
- [21] Kintzinger J. P., Marsmann H. (1981) *NMR Oxygen-17 and Silicon-29*. Springer, Berlin Heidelberg New York, pp. 165, 194

Eingegangen 31. Mai 1990. Angenommen 6. Juni 1990