

Synthese und Eigenschaften einiger *p*-tolyl-phenylsubstituierter Di- und Trisilane und von 1,1,1,3,3,3-Hexaphenyltrisilan

Karl Hassler

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

(Eingegangen 2. Dezember 1986, Revision 16. Oktober 1987.
Angenommen 22. Oktober 1987)

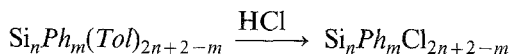
Synthesis and Properties of Some p-Tolyl-phenyl Substituted Di- and Trisilanes and of 1,1,1,3,3,3-Hexaphenyltrisilane

The synthesis and properties of $[Ph_2p-TolSi]_2$, $[Ph_2p-TolSi]_2SiPh_2$, $[Ph_3Si]_2Si(p-Tol)_2$, $[Ph_2p-TolSi]_2Si(p-Tol)_2$ and $(SiPh_3)_2SiH_2$ are described. The silanes are identified using IR, R_a- and ²⁹Si-NMR-spectroscopy.

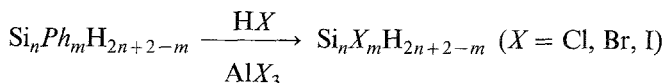
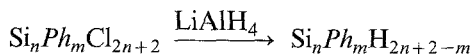
(Keywords: *p*-Tolylphenyltrisilanes; 1,1,1,3,3,3-Hexaphenyltrisilane; ²⁹Si NMR spectra)

Einleitung

Phenyl- und tolylsubstituierte Di- und Oligosilane stellen wegen der unterschiedlichen Reaktivität der Phenyl- und Tolygruppen gegenüber flüssigen Halogenwasserstoffen (z. B. HBr [1]) potentielle Vorstufen zur Synthese halogensubstituierter Phenylsilane dar.

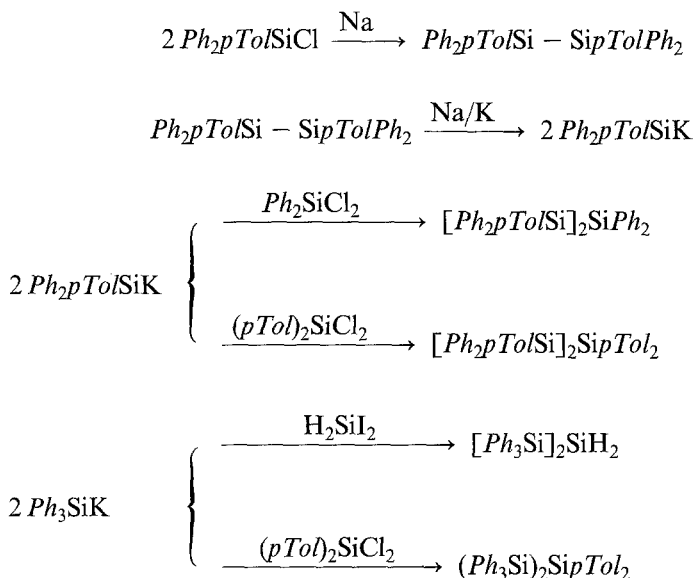


Daraus können in zwei weiteren Schritten halogensubstituierte Silane erhalten werden:



Beispiele für letzteren Reaktionsweg sind etwa die Synthesen von $Si_2Cl_xH_{6-x}$ [2] oder der Brom- und Jodsilane $H_3Si-SiX_3$ und

$HX_2Si - SiX_2H$ [3, 4]. Sofern es gelingt, die phenylhalogensubstituierten Silane $Si_nPh_mCl_{2n+2-m}$ in reiner Form zu erhalten, sind die entsprechenden Halogensilane $Si_nX_mH_{2n+2-m}$ ($X = Cl, Br, I$) in g-Mengen präparativ zugänglich. In dieser Arbeit wird die Synthese einer Reihe von Di- und Trisilanen beschrieben, die in weiterer Folge als Vorstufen zur Synthese von Chlor-, Brom- und Jodsilanen dienen sollen. Den Synthesen liegt folgendes literaturbekanntes Reaktionsschema zugrunde:



Phenyl- und Tolygruppen unterscheiden sich in ihrer Reaktivität gegen HBr tatsächlich soweit, daß etwa mit $(Ph_2pTolSi)_2SiPh_2$ die Synthese von $(BrPh_2Si)_2SiPh_2$ in guten Ausbeuten möglich ist (*K. Hassler*, in Vorbereitung).

Experimenteller Teil

1,2-Bis(p-Tolyl)tetraphenyldisilan

400 g (1.3 mol) Diphenyl-p-Tolylchlorsilan [5] und 29.8 g (1.3 mol) Na werden in 1 500 ml Xylol erhitzt, bis das gesamte Natrium geschmolzen ist. Unter intensivem Rühren wird 12 h am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen der Lösung wird filtriert und der weiß-blaue Rückstand portionsweise in 1 500 ml 96% Ethanol eingetragen. Der so erhaltene weiße Niederschlag wird abgetrennt, nochmals mit etwa 20%igem Ethanol gewaschen und bei etwa 120 °C getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird aus Toluol umkristallisiert. Das so erhaltene Produkt schmilzt bei 252 °C. Die Ausbeute beträgt etwa 300 g (84%). Elementaranalyse $Si_2C_{38}H_{34}$ (ber./gem.): C 83.46/83.21, H 6.27/6.55, Si 10.27/10.10.

p-Tolyldiphenylsilylkalium

Die Darstellung erfolgt nach der von *Gilman* [6] angegebenen Arbeitsvorschrift für Triphenylsilylkalium, wobei aber wesentlich größere Mengen an Diethylether notwendig sind. Andernfalls ist die entstehende Suspension der Kaliumverbindung so dickflüssig, daß eine Dosierung mittels Tropftrichters nahezu unmöglich ist.

Zur Darstellung des *p*-Tolyldiphenylsilylkaliums werden 30 g [*p*-*TolPh*₂Si]₂ in etwa 1 000—1 500 ml Diethylether suspendiert und 10 g einer Na/K-Legierung (bereitet aus 200 g Kalium und 40 g Natrium) zugegeben. Das Einsetzen der Reaktion ist am Auftreten einer bräunlich-grünen Verfärbung zu erkennen, zur Vervollständigung wird noch 36—48 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das überschüssige Alkalimetall durch Amalgamieren mit Quecksilber gebunden und die überstehende Suspension in einen Tropftrichter übergeführt. Während des Zutropfens ist auf eine gute Durchmischung zu achten, um ein einigermaßen gleichmäßiges Dosieren zu gewährleisten.

1,3-Bis-p-Tolyhexaphenyltrisilan

50 g (91 mmol) [*p*-*TolPh*₂Si]₂ werden wie beschrieben mit Na/K-Legierung umgesetzt und die entstehende Suspension von *p*-*TolPh*₂SiK langsam und unter Eiskühlung zu einer Lösung von 23 g (91 mmol) *Ph*₂SiCl₂ in etwa 1 000 ml *Et*₂O zugetropft. Nach Beendigung der Reaktion wird noch einige Zeit am Rückfluß erhitzt und sodann ein Großteil des Diethylethers destillativ entfernt. Man gibt etwa 1 500 ml Toluol zu und destilliert so lange weiter, bis am Kolonnenkopf die Siedetemperatur des Toluols erreicht ist. Zu diesem Zeitpunkt wird heiß über eine Umkehrfritte filtriert, das Toluol im Vak. abgezogen und der Rückstand aus einem Gemisch von Essigester/Toluol umkristallisiert (etwa 150—200 ml Toluol auf 1 l Essigester).

Die Ausbeute beträgt etwa 30 g (45%), Schmelzpunkt: 192—196 °C. Elementaranalyse Si₃C₅₀H₄₄ (ber./gem.): C 82.36/82.14, H 6.08/6.32, Si 11.55/11.44.

2,2-Bis-p-Tolyhexaphenyltrisilan

50 g (96.5 mmol) Hexaphenyldisilan Si₂Ph₆ werden nach *Gilman* [6] mit Na/K-Legierung zu Triphenylsilylkalium *Ph*₃SiK umgesetzt und langsam unter Eiskühlung zu einer Lösung von 27.1 g (96.5 mmol) (*p*-*Tol*)₂SiCl₂ in etwa 1 000 ml Diethylether zugetropft. Der Ether wird wieder durch Toluol ersetzt. Man filtriert heiß, beim Abkühlen scheidet sich (SiPh₃)₂Si(*p*-*Tol*)₂ in Form farbloser Kristalle ab. Nach weiterem Umkristallisieren aus Toluol erhält man etwa 40 g (57%) eines Produktes, das bei 228 °C schmilzt. Elementaranalyse Si₃C₅₀H₄₄ (ber./gem.): C 82.36/82.66, H 6.08/6.28, Si 11.55/11.30.

1,2,2,3-Tetrakis-p-Tolytetraphenyltrisilan

Eine aus 50 g (91.6 mmol) [*p*-*TolPh*₂Si]₂ bereitete Suspension von *p*-*TolPh*₂SiK wird langsam und unter Eiskühlung zu einer Lösung 25.7 g (91.6 mmol) (*p*-*Tol*)₂SiCl₂ in etwa 1 000 ml *Et*₂O zugetropft. Man ersetzt wieder den Ether durch Toluol und filtriert heiß von den gebildeten Salzen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man etwa 40 g (*p*-*TolPh*₂Si)₂Si(*p*-*Tol*)₂ (~ 58%) als gelbliches Öl, das keinerlei Neigung zur Kristallisation zeigt. Versuche mit etwa fünfzehn verschiedenen Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen erbrachten nie Kristalle, so daß keine befriedigende Reinigung möglich war. Das ²⁹Si-NMR-

Spektrum zeigt neben den beiden Linien des Trisilans (s. Tabelle 2) noch ein weiteres schwaches Signal bei + 2.76 ppm und verstärktes Rauschen der Grundlinie, und die Elementaranalyse erreicht nicht die sonst übliche Genauigkeit. Die Reinheit der Substanz dürfte grob geschätzt bei etwa 90% liegen. (Die Elementaranalysen aller bisher beschriebenen Silane wird noch dadurch erschwert, daß die Substanzen oft nicht vollständig verbrennen und die Analysen mehrmals wiederholt werden müssen.) Elementaranalyse: $\text{Si}_3\text{C}_{52}\text{H}_{48}$ (ber./gem.): C 82.48/80.74, H 6.39/7.03.

1,1,1,3,3,3-Hexaphenyltrisilan

37.4 g (131.7 mmol) Dijodsilan I_2SiH_2 werden in etwa 300 ml Diethylether vorgelegt und bei -70°C langsam mit einer Suspension von KSiPh_3 in Diethylether [bereitet aus 68.2 g (131.7 mmol) Si_2Ph_6] versetzt. Man rührt noch einige Stunden bei Zimmertemperatur, versetzt mit etwa 800 ml Toluol und destilliert den Diethylether vollständig ab. Von den gebildeten Salzen wird heiß filtriert, beim Abkühlen scheidet sich $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{SiH}_2$ in Form farbloser Kristalle ab. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Toluol ergibt 30 g (41%) eines Produktes, das bei 210°C schmilzt. Elementaranalyse: $\text{Si}_3\text{C}_{36}\text{H}_{32}$ (ber./gem.): C 78.77/78.80, H 5.87/5.78, Si 15.35/15.55.

Spektren

Für die Infrarot- und *Ramanspektren* ist das Gebiet der SiSi- und SiC-Valenzschwingungen ($600\text{—}300\text{ cm}^{-1}$) von besonderem Interesse, da hier die größten Unterschiede für die einzelnen Verbindungen zu erwarten sind. Oberhalb dieses Bereiches liegen fast ausschließlich lagekonstante Phenylschwingungen, so daß in Tabelle 1 nur die Spektren unterhalb 900 cm^{-1} [ausgenommen $(\text{SiPh}_3)_2\text{SiH}_2$] angegeben sind.

In perphenylierten Di-Oligo- und Cyclosilanen wie etwa Si_2Ph_6 [7], Si_3Ph_8 [8] oder $\text{Si}_4\text{Ph}_{10}$ [9] und $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ [10] sind die SiSi-Valenzschwingungen kopplungsbedingt in den Frequenzbereich zwischen 500 und 600 cm^{-1} verschoben. Bei Ersatz einer Phenyl- durch eine Tolygruppe sollten sie kaum beeinflußt werden.

Tatsächlich weisen alle in dieser Arbeit dargestellten Trisilane SiSi-Schwingungsfrequenzen auf, die jenen des Oktaphenyltrisilans ($\nu_s\text{SiSi}_2$: 541 cm^{-1} , $\nu_{as}\text{SiSi}_2$: 557 cm^{-1} [8]) sehr nahe kommen. In 1,1,1,3,3,3-Hexaphenyltrisilan fallen ν_s und $\nu_{as}\text{SiSi}_2$ zusammen.

1,2-Bis(p-tolyl)tetraphenyldisilan zeigt im IR-Spektrum keine SiSi-Valenzschwingung, im *Ra*-Spektrum tritt sie bei 559 cm^{-1} auf (Si_2Ph_6 : 566 cm^{-1} [7]).

An den Bereich der SiSi-Valenzschwingungen schließt langwellig das Gebiet der γ -Schwingungen ($450\text{—}500\text{ cm}^{-1}$) und der SiC-Valenzschwingungen ($300\text{—}450\text{ cm}^{-1}$) an, das für diagnostische Zwecke besonders gut geeignet ist. Zwischen den einzelnen Verbindungen gibt es hier deutliche Unterschiede, eine nähere Zuordnung der Banden ist aber ohne detaillierte Normalkoordinatenanalysen nicht möglich.

Tabelle 1. Infrarot- und Raman-Spektren ($< 900\text{ cm}^{-1}$) der *p*-Tolylphenylsilane und von Hexaphenyltrisilan

$[p\text{ToI}Ph_2Si]_2$		$[Ph_3Si]_2Si p\text{ToI}_2$		$[p\text{ToI}Ph_2Si]SiPh_2$		$[p\text{ToI}Ph_2Si]_2Si p\text{ToI}_2$		$[Ph_3Si]_2SiH_2$	
IR (s)	Ra (s)	IR (s)	Ra (s)	IR (s)	Ra (s)	IR (s)	Ra (s)	IR (s)	Ra (s)
850 w		855 mw		850 w		850 w		2075 s	2079 m
800 vs	796 m	808 vs	794 ms	800 s	804 ms	800 s		895 s	894 m, b
735 vs		735 vs	743 m	735 vs	739 w	740 s		670 m	675 mw
710 w								855 w	
695 vs	691 mw	695 vs, b	687 ms	695 vs	689 ms	700 s		800 w	
682 sh	679 mw	678 m		685 sh		676 vs		735 vs	
620 m	620 m, b	625 m	631 m	622 s	629 m	624 ms		695 vs	
610 m		610 w	615 m	613 s	617 m	615 m		630 m	
	559 m							615 m	608 w
		550 s	555 m	548 s	557 m	540 sh			
495 vs		528 s	539 m	532 s	537 m	520 s		515 vs, b	520 ms
480 vs		495 vs, b	491 vw	495 s	496 vvw	498 s		490 vs	487 vw
470 sh	475 w	475 sh	475 vvw	478 s				475 vs	
462 m	457 w	465 w							
435 s	439 w	458 w	455 m	460 m	455 m	460 m			
		442 w	443 m		443 m			445 mw	428 mw
		430 w		430 mw		430 w		428 m	
410 s		405 s		415 m		400 m			
390 w	394 vw	383 s	387 w, b	380 s	387 m	384 m		390 vw	359 w
370 s		360 s				360 m		360 m	350 w
345 m	355 mw	350 mw			350 w	354 m		350 mw	335 w
320 vw	316 w	338 s	339 vw	332 vs				318 w	318 vw
				328 sh	294 m			290 s	
		277 mw							

Tabelle 2. ^{29}Si -Verschiebungen (ppm gegen TMS) der Di- und Trisilane

	$\delta(\text{Si})$	$\delta(*\text{Si})$
$(\text{Ph}_2p\text{-Tol})\text{Si}_2$	– 23.7	
$[(\text{Ph}_2p\text{-Tol})\text{Si}]_2*\text{SiPh}_2$	– 18.8	– 42.2
$[\text{Ph}_3\text{Si}]_2*\text{SiPh}_2$	– 18.5	– 41.4
$[\text{Ph}_3\text{Si}]_2*\text{SiH}_2$	– 15.3	– 105.2
$[\text{Ph}_3\text{Si}]_2*\text{Si}(p\text{-Tol})_2$	– 19.0	– 42.7
$[(\text{Ph}_2p\text{-Tol})\text{Si}]_2*\text{Si}(p\text{-Tol})_2$	– 19.2	– 42.9

Tabelle 2 gibt die ^{29}Si -Verschiebungen der Silane wieder. Die Verschiebungen der Tolyphenyltrisilane sind weitgehend identisch mit jenen von Si_3Ph_8 , die Tolygruppen bewirken lediglich eine Verschiebung zu höherem Feld um einige Zehntel ppm. Überraschenderweise ist der Trend bei $(\text{Ph}_2p\text{-TolSi})_2$ gerade entgegengesetzt (Si_2Ph_6 : – 26.6 ppm [2]). Die Verschiebung des zentralen Si-Atoms von $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{SiH}_2$ ist mit – 105.2 ppm praktisch identisch jener von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiH}_2$ (– 104.58 ppm).

Literatur

- [1] Hengge E, Eberhardt H (1979) Monatsh Chem 110: 39
- [2] Söllradl H, Hengge E (1983) J Organomet Chem 243: 257
- [3] Thomassen H, Hagen K, Stolevik R, Hassler K (1986) J Mol Struct 147: 331
- [4] Hassler K, Pöschl M, in Vorbereitung
- [5] Breed LW, Wiley JC (1976) J Polymer Sci 14: 83
- [6] Gilman H, Wu TC (1953) J Org Chem 18: 753
- [7] Höfler F (1976) Monatsh Chem 107: 893
- [8] Höfler F (1973) Monatsh Chem 104: 694
- [9] Höfler F (1976) Monatsh Chem 107: 411
- [10] Hengge, E, Lunzer F (1976) Monatsh Chem 107: 371