

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

101. Jahrg. Nr. 6

S. 1897—2288

Martin Schmeißer, Nezam Wessal und Manfred Weidenbruch

Darstellung von Pentafluorphenyl-silanen¹⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 13. Dezember 1967)

Die chemisch und thermisch stabilen Verbindungen Dimethyl-bis-pentafluorphenyl-silan und Methyl-tris-pentafluorphenyl-silan werden durch Umsetzung von Dimethyldichlorsilan und Methyltrichlorsilan mit Pentafluorphenylmagnesiumbromid oder vorteilhafter mit Pentafluorphenyllithium dargestellt. Die analogen Umsetzungen von Phenylchlorsilanen mit Pentafluorphenyllithium in Äther liefern die entsprechenden Phenyl-pentafluorphenyl-silane in guten Ausbeuten. Ergebnislos blieben dagegen Versuche zur direkten Synthese einheitlicher Pentafluorphenyl-halogensilane.

Eine kürzlich erschienene Veröffentlichung von *Fearon* und *Gilman*²⁾ über die Darstellung von pentafluorphenylsubstituierten Organosiliciumverbindungen veranlaßt uns, ebenfalls unsere Arbeiten auf diesem Gebiet mitzuteilen.

Pentafluorphenylverbindungen von Elementen der 4. Hauptgruppe sind in den letzten Jahren in großer Zahl dargestellt und eingehend charakterisiert worden^{3,4)}. Die Mehrzahl der durchgeführten Arbeiten beschäftigte sich allerdings mit der Darstellung von Pentafluorphenyl-zinnverbindungen, während über die entsprechenden Pentafluorphenyl-silane bisher nur wenige Angaben vorliegen.

¹⁾ 2. Mitteil. über Pentafluorphenylverbindungen. 1. Mitteil.: *M. Schmeißer* und *M. Weidenbruch*, Chem. Ber. **100**, 2306 (1967).

²⁾ *F. W. G. Fearon* und *H. Gilman*, J. organometal. Chem. **10**, 409 (1967).

³⁾ *R. D. Chambers* und *T. Chivers*, Organometal. Chem. Rev. **1**, 279 (1966).

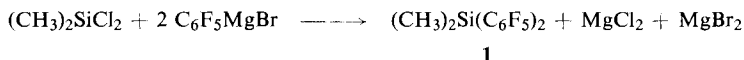
⁴⁾ *C. Tamborski*, Trans. New York Acad. Sci. **28** (5), 601 (1966).

I. Methyl-pentafluorphenyl-silane

Zur Darstellung von Trimethyl-pentafluorphenyl-silan sind inzwischen mehrere Synthesewege bekannt geworden. Es entsteht bei der Umsetzung von Trimethyl-chlorsilan mit Pentafluorphenylmagnesiumbromid⁵⁾, bei der Reaktion von Pentafluorbrombenzol mit Bis-trimethylsilyl-quecksilber⁶⁾ und bei der Einwirkung von Hexafluorbenzol auf Trimethylsilan unter gleichzeitiger UV-Bestrahlung⁷⁾.

Dagegen gelang es bisher nicht, die weiteren Glieder dieser Reihe Dimethyl-bis-pentafluorphenyl-silan (**1**) und Methyl-tris-pentafluorphenyl-silan (**2**) zu isolieren. Bei den Versuchen zur Darstellung von **1** und **2** durch Umsetzung der entsprechenden Methylchlorsilane mit Pentafluorphenylmagnesiumbromid resultierten lediglich nicht näher zu charakterisierende Polymere⁵⁾.

Wir fanden nun, daß beide Verbindungen unter verschärften Reaktionsbedingungen sowohl bei den Umsetzungen der Methylchlorsilane mit Pentafluorphenylmagnesiumbromid als auch mit Pentafluorphenyllithium in befriedigenden Ausbeuten zugänglich sind. Durch 24stdg. Reaktion von Dimethyldichlorsilan mit Pentafluorphenylmagnesiumbromid in siedendem Äther konnte **1** in einer Ausbeute von 80% isoliert werden.



Trotz der Wahl dieser Bedingungen wurden Zersetzungsprodukte des Pentafluorphenylmagnesiumbromids⁸⁾ nur in untergeordnetem Maße beobachtet. Bei der analogen Umsetzung mit Pentafluorphenyllithium im Temperaturbereich von -78° bis 20° betrug die Ausbeute an **1** sogar 85%.

Bei der Reaktion von Methyltrichlorsilan mit Pentafluorphenylmagnesiumbromid resultierte dagegen ein Produkt, das zwar alle Eigenschaften von **2** aufwies, jedoch weder durch fraktionierende Hochvakuumdestillation noch durch Kristallisationsversuche in reiner Form zu isolieren war. Reines **2** entstand bei der Umsetzung von Methyltrichlorsilan mit Pentafluorphenyllithium in Äther.



Die IR-Spektren von **1** und **2** weisen alle für die Pentafluorphenylgruppe charakteristischen Absorptionen auf⁹⁾. In den ¹H-NMR-Spektren erscheinen die Methylprotonen durch Wechselwirkung mit den *ortho*-ständigen Fluoratomen der C₆F₅-Gruppen als komplizierte Multipletts, deren chemische Verschiebungen im gleichen Bereich wie die der entsprechenden Methylchlorsilane liegen.

⁵⁾ M. Fild, O. Glemser und G. Christoph, *Angew. Chem.* **76**, 953 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 801 (1964).

⁶⁾ A. F. Janzen, P. F. Rodesiler und C. J. Willis, *Chem. Commun.* **19**, 672 (1966).

⁷⁾ J. M. Birchall, W. M. Daniewoki, R. N. Haszeldine und L. S. Holden, *J. chem. Soc. [London]* **1965**, 6702.

⁸⁾ J. Thrower und M. A. White, *Royal Aircraft Estab., Techn. Note CPM 74* (1963); C. Tamborski, E. J. Soloski und J. P. Ward, *J. org. Chemistry* **31**, 4230 (1966).

⁹⁾ R. D. Chambers und T. Chivers, *J. chem. Soc. [London]* **1964**, 4782.

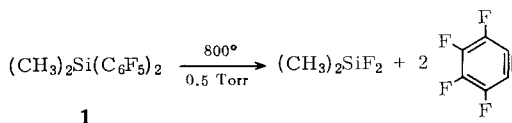
Tab. 1. ¹H-NMR-Spektren von Methyl-chlor- und Methyl-pentafluorphenyl-silanen in CCl₄ mit TMS als innerem Standard

Verbindung	δ (ppm)	Verbindung	δ (ppm)
(CH ₃) ₂ Si(C ₆ F ₅) ₂	0.82	CH ₃ Si(C ₆ F ₅) ₃	1.15
(CH ₃) ₂ SiCl ₂	0.78	CH ₃ SiCl ₃	1.08

Die Pentafluorphenylgruppe zeigt damit in diesen Verbindungen eine der Elektro-negativität des Chlors entsprechende Wirkung; ein Befund, der in recht guter Übereinstimmung mit den aus Mössbauer-¹⁰⁾ und UV-Spektren¹¹⁾ abgeschätzten Zahlenwerten steht.

Die Massenspektren von **1** und **2** zeigen neben den Molekül-Ionen die durch Abspaltung einer Methylgruppe resultierenden Fragmente. Daneben tritt jeweils ein Bruchstück der Zusammensetzung C₁₂F₇⁹⁾ auf, dessen relative Häufigkeit bei **1** noch über der des Molekül-Ions liegt. Seine Formierung kann über die Dimerisierung von C₆F₄-Gruppen unter gleichzeitiger Eliminierung eines Fluoratoms gedeutet werden. Eine Abspaltung von C₆F₅-Gruppen, wie sie im Massenspektrum des Bis-pentafluorphenyl-cadmiums beobachtet wurde¹⁾, tritt dagegen nicht auf.

Damit im Einklang steht die Thermolyse von **1**, die vermutlich über die Stufe des Tetrafluorbenz-ins abläuft; rein isolieren ließ sich nur Dimethyldifluorsilan.



Obleich die Zersetzungspunkte von **1** und **2** bei 370° liegen, müssen in der Gasphase Temperaturen bis 800° angewandt werden, um einen vollständigen Zerfall des Moleküls zu erzwingen.

Die große Stabilität der Si–C₆F₅-Bindung äußerte sich auch in den untersuchten chemischen Reaktionen. So konnte weder durch 24stdg. Erhitzen einer Lösung von **1** in Trifluoressigsäure noch bei der Einwirkung von Brom auf **1** unter gleichzeitiger UV-Belichtung eine Abspaltung von Pentafluorphenylgruppen erzielt werden.

II. Phenyl-pentafluorphenyl-silane

Alle Verbindungen der Reihe (C₆H₅)_nSi(C₆F₅)_{4-n} (n = 1, 2, 3) wurden durch Umsetzung der entsprechenden Phenylchlorsilane mit Pentafluorphenyllithium in äther. Lösung gebildet und durch fraktionierende Hochvakuumdestillation in reiner Form isoliert. Bei der Durchführung dieser Reaktionen war es außerordentlich wichtig, in großer Verdünnung zu arbeiten, da bei höheren Konzentrationen der Reaktionspartner durch Nebenreaktionen eine Fülle von Folgeprodukten auftrat. So konnte beim Einsatz von Triphenylchlorsilan die Bildung erheblicher Mengen an Triphenylfluorsilan beobachtet werden²⁾.

¹⁰⁾ J. M. Holmes, R. D. Peacock und J. C. Tatlow, Proc. chem. Soc. [London] **1963**, 108.

¹¹⁾ A. G. Massey, E. W. Randall und D. Shaw, Chem. and Ind. **1963**, 1244.

Die gemischten Phenyl-pentafluorphenyl-silane unterscheiden sich in ihren Schmelzpunkten und in ihrem Lösungsverhalten ganz erheblich von den symmetrischen Gliedern dieser Reihe Tetraphenylsilan und Tetrakis-pentafluorphenyl-silan. Während die letztgenannten Verbindungen Schmelzpunkte zwischen 240° und 250° besitzen und nur in aromatischen Kohlenwasserstoffen eine begrenzte Löslichkeit aufweisen, werden bei den gemischt substituierten Verbindungen wegen der geringeren Gitterenergie Schmelzpunkte um 150° und gute Löslichkeiten in Benzol, Aceton, Äther und anderen Lösungsmitteln beobachtet.

III. Versuche zur Darstellung von Pentafluorphenyl-halogensilanen

Obleich inzwischen einige pentafluorphenyl-substituierte Halogensilane bekannt geworden sind^{2,7)}, scheiterten Versuche zur direkten Synthese dieser Verbindungen durch Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit einem Unterschub an Pentafluorphenylmagnesiumbromid. Nach Wall und Mitarbb.¹²⁾ bedingt die Einführung einer Pentafluorphenylgruppe eine so starke Aktivierung der übrigen Chloratome, daß lediglich Tetrakis-pentafluorphenyl-silan als definierte Verbindung isolierbar ist.

Da die Titelverbindungen als Ausgangsstoffe für die Darstellung pentafluorphenyl-substituierter Polysiloxane von Interesse sind, haben wir diese Versuche fortgeführt, wobei wir anstelle von SiCl_4 jeweils SiBr_4 einsetzten. Bei allen Umsetzungen resultierten farblose, i. Vak. destillierbare Flüssigkeiten, die analytisch und spektroskopisch als Gemische verschiedener Pentafluorphenyl-bromsilane ausgewiesen wurden. Zusätzlich traten in diesen Gemischen Alkylsilane auf, die vermutlich durch eine eingetretene Ätherspaltung gebildet worden waren. Trotz vielfältiger Trennoperationen konnten bisher keine einheitlichen Verbindungen isoliert werden. Die Bildung von $\text{Si}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ wurde dagegen gar nicht oder nur in ganz untergeordnetem Maße beobachtet.

Für die Aufnahme der Massenspektren danken wir Herrn Dr. W. Meise von den Farnefabriken Bayer, Leverkusen.

Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden unter Feuchtigkeits- und zum Teil unter Sauerstoffausschluß durchgeführt, ausgenommen war lediglich die Handhabung der Methyl- und Phenyl-pentafluorphenyl-silane.

Die IR-Spektren in Nujol oder KBr wurden im Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 521, die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in CCl_4 mit TMS als innerem Standard im Varian A 60 und die Massenspektren im Atlas-Gerät CH 4 vermessen. Die Zersetzungspunkte wurden mit dem Netzsch-DTA-Gerät 404 und die Schmelzpunkte mit dem Reichert-Schmelzpunktmikroskop ermittelt.

1. *Umsetzungen mit Pentafluorphenyllithium*: 24.7 g Pentafluorbrombenzol (0.1 Mol) in 200 ccm Äther wurden im Verlauf 1 Stde. unter ständigem Überleiten von Argon in eine auf -78° gekühlte Lösung von 6.4 g *n-Butyllithium* (0.1 Mol) in 300 ccm Äther und 75 ccm *n*-Hexan getropft. In die gerührte Lösung wurde langsam die stöchiometrisch notwendige

¹²⁾ L. A. Wall, R. E. Donadio und W. J. Pummer, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4846 (1960).

Menge *Methyl-* bzw. *Phenylchlorsilan*, gelöst in Äther, getropft und die Reaktionsmischung über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut. Anschließend wurde mit etwa 200 ccm Wasser versetzt, die ätherische Phase abgetrennt, getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand der fraktionierenden Hochvakuumdestillation unterworfen. Die jeweiligen Umsetzungsbedingungen und die analytischen Daten sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tab. 2. Darstellungsmethoden und analytische Daten von Methyl- und Phenyl-pentafluorphenyl-silanen

Verbindung	Sdp./Torr (Schmp.)	Ausgangskomponenten	% Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H Si
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (1)	94°/0.6	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ u. $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$ $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ u. $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$	80	$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{F}_{10}\text{Si}$ (390.1)*	Ber. 42.85 1.53 7.14
	250°/750 (31.5–32°)		85		Gef. 43.01 1.66 7.40
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (2)	126°/0.4	CH_3SiCl_3 u. $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$	39	$\text{C}_{19}\text{H}_3\text{F}_{15}\text{Si}$ (544.1)**	Ber. 41.91 0.55 5.14
	305°/750 (88.5–89°)				Gef. 42.31 0.82 5.54
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiC}_6\text{F}_5$	180°/0.4 (156°)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ u. $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$	58	$\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{F}_5\text{Si}$ (426.5)	Ber. 67.60 3.52 6.57 Gef. 67.60 3.51 6.50
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	175°/0.2 (152°)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ u. $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$	70	$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{F}_{10}\text{Si}$ (516.4)	Ber. 55.81 1.94 5.43 Gef. 56.18 2.19 5.61
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	180°/0.6 (149°)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ u. $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$	80	$\text{C}_{24}\text{H}_5\text{F}_{15}\text{Si}$ (606.4)	Ber. 47.54 0.83 4.63 Gef. 47.68 1.07 4.62

*) Gef. 388 (osmometr. in Benzol).

***) Gef. 544 (osmometr. in Benzol).

2. *Umsetzungen mit Pentafluorphenylmagnesiumbromid*: Die Grignard-Verbindung wurde bei Raumtemperatur aus 24.7 g *Pentafluorbrombenzol* (0.1 Mol) und 2.4 g *Magnesiumspänen* in 200 ccm Äther gebildet und mit der stöchiometrischen Menge an *Methylchlorsilan*, gelöst in Äther, versetzt. Nach 24stdg. Erhitzen wurden 200 ccm Wasser hinzugegeben und die Ätherphase, wie unter 1. angegeben, aufgearbeitet (vgl. Tab. 2).

Bei den Versuchen zur Darstellung von *Pentafluorphenyl-bromsilanen* wurde das aus 24.7 g *Pentafluorbrombenzol* und 2.4 g *Magnesium* in 200 ccm Äther gebildete *Pentafluorphenylmagnesiumbromid* bei Raumtemperatur langsam in eine Lösung von 34.8 g *Siliciumtetrabromid* (0.1 Mol) in 200 ccm Äther getropft und das Reaktionsgemisch anschließend 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand durch fraktionierende Hochvakuumdestillation aufgetrennt. Bei 100–104°/0.3 Torr destillierten 10 g einer farblosen Flüssigkeit, die nach IR-Spektrum und Analyse als Gemisch von *Alkyl-* und *Pentafluorphenyl-bromsilanen* anzusprechen waren.

Gef. C 29.50 H 1.32 Br 15.55 Si 5.72

3. *Pyrolyse von 1*: 12 g **1** wurden im Verlauf von 24 Stdn. bei 0.5 Torr durch ein mit Quarzstücken gefülltes und von außen auf 800° geheiztes Quarzrohr von 30 cm Länge destilliert und die Zersetzungsprodukte in zwei mit flüssiger Luft gekühlten Fallen aufgefangen. Erhalten wurden 6 g schwarz-brauner Festkörper, der bis 300° im Vakuum nicht flüchtig war, 2 g Flüssigkeit mit dem Siedebereich 40–160°/0.5 Torr, und 2.5 g farbloses Gas, Sdp. 0°, die durch IR-Spektrum und Analyse als *Dimethyldifluorsilan* identifiziert wurden.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{F}_2\text{Si}$ (96.0) Ber. F 39.58 Gef. F 39.1 Mol.-Gew. 96.0