

Franz Fehér, Peter Plichta und Rolf Guillery

Beiträge zur Chemie des Siliciums und Germaniums, XI¹⁾

Darstellung und Untersuchung neuer Jodderivate des Disilans, Trisilans und n-Tetrasilans

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln

(Eingegangen am 28. April 1970)



Bei der Umsetzung von Disilan (Si_2H_6), Trisilan (Si_3H_8) und n-Tetrasilan ($n\text{-Si}_4\text{H}_{10}$) mit elementarem Jod in einem Lösungsmittel wurden teiljodierte Silane gewonnen. Isomerenreine Produkte wurden gaschromatographisch in präparativen Mengen isoliert und NMR-spektroskopisch untersucht.

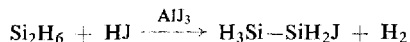
Studies on the Chemistry of Silicon and Germanium, XI¹⁾

Preparation and Investigation of New Iodine Derivatives of Disilane, Trisilane, and n-Tetrasilane

Disilane (Si_2H_6), trisilane (Si_3H_8), and n-tetrasilane ($n\text{-Si}_4\text{H}_{10}$) react with elementary iodine in solution to give partially iodated silanes. The isomer-free compounds have been isolated by gaschromatography in preparative amounts and have been examined by n.m.r. spectroscopy.



Von den Jodsilanen sind bisher nur die Derivate des Monosilans und das Disilanyljodid, $\text{Si}_2\text{H}_5\text{J}$, bekannt. Das Disilanyljodid wurde erstmalig von *Ward* und *MacDiarmid*²⁾ durch Reaktion von Disilan mit Jodwasserstoff in der Gasphase mit Aluminiumjodid als Katalysator nach



dargestellt. Diese Methode ist wenig geeignet zur Darstellung von Jodsilanen, da die Reaktion in der Gasphase nur mit niedrig siedenden Silanen durchgeführt werden kann. Außerdem ist die Entfernung des Aluminiumjodids recht schwierig. — *Mostert*³⁾ und *Wronka*⁴⁾ ließen deshalb auf Disilan, Trisilan und n-Tetrasilan elementares Jod einwirken gemäß



Dabei wurde das Silan bei -196° auf vorgelegtes Jod aufkondensiert und dann vorsichtig aufgetaut. Zwischen -40 und -5° lief die Reaktion ruhig ab. Es wurde nicht gerührt. Aus

¹⁾ X. Mitteil.: F. Fehér und H. Fischer, *Naturwissenschaften* **19**, 461 (1964).

²⁾ L. G. L. Ward und A. G. MacDiarmid, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 2151 (1960).

³⁾ B. Mostert, Dissertation, Univ. Köln 1961.

⁴⁾ G. Wronka, Dissertation, Univ. Köln 1961.

Disilan ließen sich größere Mengen Disilanyljodid darstellen, das im Vakuum rein destilliert wurde. Weitere Jodide des Disilans und die Jodide des Trisilans und des n-Tetrasilans konnten nicht in reiner Form isoliert werden.

Die Jodierung von Silanen ist exotherm, aber die Reaktionswärme läßt sich jederzeit abführen. Bei dem ebengenannten Verfahren ist jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit schwer zu regulieren. Wir ließen deshalb eine Lösung von Jod in Methyljodid unter Rühren zu dem in n-Pentan gelösten Silan tropfen.

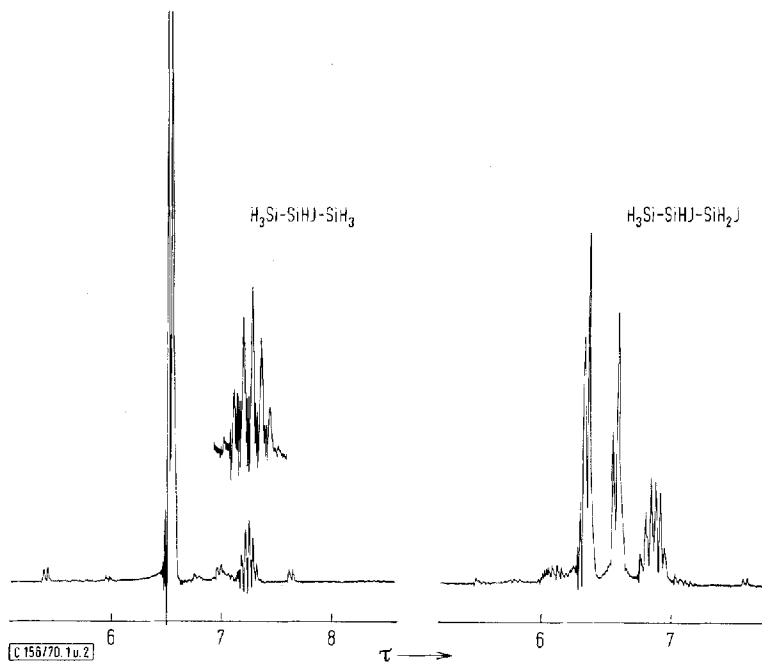
Elementares Jod spaltet einen Teil der Silicium-Silicium-Bindungen. Diese Tatsache fiel besonders beim Disilan auf. Das von *Mostert*³⁾ erwähnte Disilanyldijodid, $\text{Si}_2\text{H}_4\text{J}_2$, erwies sich bei unserer Nacharbeitung aufgrund von gaschromatographischen und NMR-spektroskopischen Untersuchungen als ein Gemisch von SiH_2J_2 und SiHJ_3 mit nur geringen Mengen von 1.2-Dijod-disilan. Beim Trisilan und n-Tetrasilan ist die spaltende Wirkung des Jods geringer. — Die Dosierung der zutropfenden Jodlösung zu vorgelegtem verdünntem Silan ist eine schonendere Methode und läßt die Spaltung der Silicium-Silicium-Bindung weniger stark auftreten als das Verfahren nach *Mostert*³⁾ und *Wronka*⁴⁾.

Die von uns dargestellten Verbindungen waren außer Disilanyljodid alle bisher unbekannt:

Aus Disilan: $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_2\text{J}$, $\text{H}_2\text{SiJ}-\text{SiH}_2\text{J}$

Aus Trisilan: $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_2-\text{SiH}_2\text{J}$, $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiHJ}-\text{SiH}_3$, $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiHJ}-\text{SiH}_2\text{J}$

Aus n-Tetrasilan: $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_2-\text{SiH}_2-\text{SiH}_2\text{J}$, $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_2-\text{SiHJ}-\text{SiH}_3$



Abbild. 1 und 2. NMR-Spektren von 2-Jod-trisilan und 1.2-Dijod-trisilan

Diese Verbindungen wurden gaschromatographisch untersucht und präparativ-gaschromatographisch getrennt. Ihre $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sollen an anderer Stelle ausführlich diskutiert werden. Hier werden nur die Spektren von $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiHJ}-\text{SiH}_3$ und $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiHJ}-\text{SiH}_2\text{J}$ in den Abbildungen 1 und 2 wiedergegeben.

Die Jodsilane sind stark luftempfindlich, teilweise selbstzündlich, aber nicht so sehr wie die Siliciumwasserstoffe, und reagieren mit Wasser, Alkoholen und Äthern. Sie lagern sich selbst bei -80° langsam um.

Beschreibung der Versuche

Allgemeines: Die verwendeten Silane wurden durch Zersetzung größerer Mengen Magnesiumsilicid, Mg_2Si , mit wäßriger Schwefelsäure dargestellt. Aus dem zunächst anfallenden Rohgemisch wurden die reinen Silane durch fraktionierte Destillation abgetrennt^{1,4,5}). Das Disilan wurde bei Raumtemperatur in einer Stahlflasche mit Druckminderventil, das Trisilan und n-Tetrasilan bei -80° in Glaskolben aufbewahrt.

Alle Versuche wurden unter völligem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von trockenem Reinstickstoff durchgeführt. Es wurde nach der Technik von Fehér et al.⁶) gearbeitet, deren wesentliche Hilfsmittel Gummi-Durchstichkappen⁷), Schutzröhrchen und Injektionsspritzen mit dicht sitzendem Kolbenring aus Gummi (sog. „Einmalspritzen“) sind.

Benutzt wurde eine Hochvakuum-Schliffapparatur mit Dreiweghähnen, Schliffanschlüssen für Reaktionskolben, einem Quecksilbermanometer, das gleichzeitig Überdruckventil war, und einem Stickstoffanschluß. Von dem Reaktionskolben aus wurde durch einen Schlauch mit Rückschlagventil mit einem Stickstoffstrom der entstehende Jodwasserstoff in ein Gefäß mit Wasser getrieben. Der KPG-Rührer besaß am oberen Rand eine mit Siliconöl gefüllte PVC-Manschette und war bei schneller Umdrehung hochvakuumdicht. Wichtig ist, daß beim schnellen Rühren kein Siliconöl in den Reaktionskolben gezogen wird. Der Sauerstoff wurde aus der Apparatur und aus sämtlichen Bohrungen der Hahnküken (!) entfernt, indem die Anlage fünfmal mit einer Quecksilber-Diffusionspumpe evakuiert und jeweils anschließend mit Reinstickstoff aufgefüllt wurde. Der in das Wasser tauchende Schlauch wurde mit strömendem Stickstoff einige Minuten gespült.

Das benutzte Jod war chemisch reinst und wurde nicht weiter gereinigt. Alle Lösungsmittel wurden absolutiert und vom gelösten Sauerstoff befreit, indem man das bei -196° eingefrorene Lösungsmittel i. Hochvak. schmelzen ließ; dabei entwichen die gelösten Gase.

Die NMR-Spektren wurden mit einem KIS 2-Gerät der Firma Spektrospin AG aufgenommen. Die NMR-Röhrchen waren mit einer passenden Gummikappe verschlossen, durch die mit einer Injektionsspritze die Substanz, das Lösungsmittel (C_6D_6) und der Standard (TMS) eingefüllt wurden. Wegen der hohen Siedepunkte der Jodsilane konnten diese nicht in die NMR-Röhrchen einkondensiert werden.

Jodierung von Disilan: Die eigentliche Reaktionsapparatur bestand aus einem Rundkolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter, Trockeneis-Rückflußkühler und einem mit einer Insulinkappe verschlossenen Ansatz. Der Tropftrichter gestattete ein Arbeiten unter Luftabschluß, hatte neben einem üblichen Schliffstopfenverschluß einen mit Gummikappe verschließbaren Ansatz und besaß einen Anschluß, mit dem er mit der Hochvakuumapparatur

⁵) F. Fehér, G. Kuhlbörsch und H. Lulleich, Z. anorg. allg. Chem. **303**, 283 (1960).

⁶) F. Fehér, G. Kuhlbörsch und H. Lulleich, Z. anorg. allg. Chem. **303**, 294 (1960).

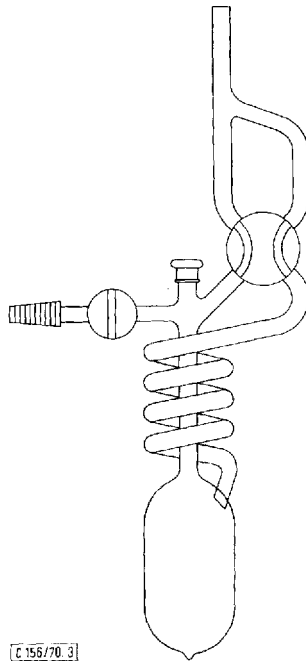
⁷) „Insulinkappen“ oder „Penicillinkappen“ der Firma Biotest, Frankfurt/Main.

verbunden war. Der Trockeneis-Rückflußkühler war über eine kalibrierte Falle und über einen Dreiweghahn mit der Hochvakuumanlage verbunden. Das dritte Ende dieses Dreiweghahnes war an die Disilan-Bombe angeschlossen.

115.0 g (0.45 Mol) *Jod* in 140 ccm Methyljodid wurden aus einem Kolben unter Stickstoff durch eine Kanülenbrücke, deren beide Enden mit einem Schutzröhrchen⁶⁾ versehen waren, in den Tropftrichter übergedrückt. Dann wurden 20 ccm = 14 g (0.23 Mol)⁸⁾ *Disilan* aus der Stahl-Vorratsflasche zuerst in die auf -198° gekühlte graduierte Falle und von dort aus in den Reaktionskolben, in dem 100 ccm n-Pentan vorgelegt waren, einkondensiert. Dann wurde auf -30° erwärmt. Die Jodlösung wurde bei schwach strömendem Stickstoff eingetropft. Die Jodfarbe verschwand an der Eintropfstelle sehr schnell. Nach Beendigung der Reaktion wurden die Lösungsmittel, der Jodwasserstoff und Reste von Disilan i. Wasserstrahlvak. abgezogen. Die *Jodsilane* wurden i. Hochvak. destilliert. Die Destillation verläuft trotz der hohen Badtemp. von max. 160° ohne Zersetzung. Der Destillationsrückstand (höher jodierte Produkte) stört die anschließende gaschromatographische Trennung nicht mehr.

Jodierung von Trisilan: Es wurde die vorstehend beschriebene Apparatur verwendet; lediglich der Trockeneis-Rückflußkühler und die graduierte Falle fehlten, und der Reaktionskolben war direkt mit der Hochvakuumanlage verbunden. In 100 ccm vorgelegtes n-Pentan wurden 14.0 g (0.16 Mol) *Trisilan* mit der Injektionsspritze gegeben. Bei -20° wurde mit 112.0 g (0.44 Mol) *Jod* in 140 ccm Methyljodid jodiert. Die Aufarbeitung erfolgte wie beim Disilan.

Jodierung von n-Tetrasilan: 3.20 g (0.026 Mol) *n-Tetrasilan* in 20 ccm n-Pentan wurden mit 18.50 g (0.073 Mol) *Jod* in 40 ccm Methyljodid wie vorstehend jodiert.



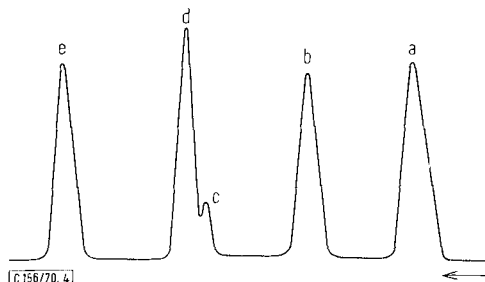
Abbild. 3. Auffangfalle für den präparativen Gaschromatographen

⁸⁾ Flüssiges Disilan hat eine Dichte von etwa 0.7 g/cm^3 .

Präparativ-gaschromatographische Trennungen: Die präparative Säule des „775-Prep-master“-Gerätes der Firma Hewlett-Packard hatte eine Länge von 2 m und einen Durchmesser von 1 Zoll, Säulenfüllmaterial war Chromosorb GAW 60–80 mesh mit 20% Siliconöl. Anstelle der fabrikmäßig gelieferten Auffangfallen wurden solche nach Abbild. 3 benutzt.

Die Proben wurden mit argongespülten, mit Schutzröhrchen⁶⁾ versehenen Injektionspritzen in den Gaschromatographen eingespritzt. Der Einlaß war so flach, daß sich eine Gummikappe des Schutzröhrchens lückenlos anpaßte.

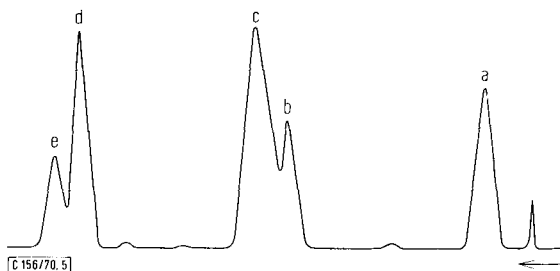
Trennung der Jodide aus Disilan (Abbild. 4)



Abbild. 4. Jodide aus Disilan, Gaschromatogramm (Säulentemp. 80–220°, 7.5°/Min., 0.6 l He/Min.)

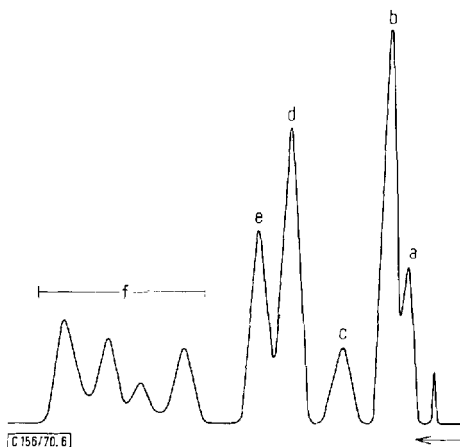
- a) 11.8 g (23.8%) 1-Jod-disilan, $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_2\text{J}$.
 - b) 10.4 g (21.1%) Dijoddisilan, SiH_2J_2 .
 - c) 0.9 g (1.8%) 1.1-Dijod-disilan, $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiHJ}_2$. — NMR: d τ 6.23, Quartett τ 6.95 ($J = 3.1$ Hz).
 - d) 14.2 g (28.5%) 1.2-Dijod-disilan, $\text{H}_2\text{SiJ}-\text{SiH}_2\text{J}$. — NMR: s τ 6.61 ($J_{29\text{SiH}} = 235$ Hz). Die ^{29}SiH -Satelliten erscheinen als Triplett.
 - e) 12.3 g (24.8%) Trijoddisilan, SiHJ_3 .
- Summe der aufgefangenen Jodide 49.6 g (100.0%).

Trennung der Jodide aus Trisilan (Abbild. 5)



Abbild. 5. Jodide aus Trisilan, Gaschromatogramm (Säulentemp. 100–230°, 5°/Min., 0.6 l He/Min.)

- a) Trisilan.
 - b) 2.1 g (14.9%) 2-Jod-trisilan, $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiHJ}-\text{SiH}_3$. — NMR: d τ 6.57, Septett τ 7.26 ($J_{\text{HHvic}} = 3.1$, $J_{29\text{SiH}_3} = 201$ Hz). Entgegen der Erwartung liegt das Septett von $-\text{SiHJ}-$ bei höherer Feldstärke als das Dublett von SiH_3 .
 - c) 8.1 g (57.1%) 1-Jod-trisilan, $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_2-\text{SiH}_2\text{J}$. — NMR: t τ 6.48, t τ 6.74.
 - d) 4.0 g (28.1%) 1.2-Dijod-trisilan, $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiHJ}-\text{SiH}_2\text{J}$. — NMR: d τ 6.36, d τ 6.57, Sextett τ 6.81
 - e) Unbekannte Substanz.
- Summe der aufgefangenen Jodide 14.2 g (100.1%).

Trennung der Jodide aus *n*-Tetrasilan (Abbild. 6)

Abbild. 6. Jodide aus *n*-Tetrasilan, Gaschromatogramm (Säulentemp. 100–230°, 5°/Min., 0.5 l He/Min.)

a) *Trisilan*.

b) *n*-Tetrasilan.

c) und f) Unbekannte Jodide.

d) 1.6 g (61.4%) *2-Jod-tetrasilan*, $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_2-\text{SiHJ}-\text{SiH}_3$. — NMR: d τ 5.95, d τ 6.19, Quartett τ 6.31, t τ 6.64. Das Dublett bei τ 5.95 hat deutlich erkennbare ^{29}SiH Satelliten, $J_{^{29}\text{SiH}} = 204$ Hz.

e) 1.0 g (38.6%) *1-Jod-tetrasilan*, $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_2-\text{SiH}_2-\text{SiH}_2\text{J}$. — NMR: Scharfes Signal τ 6.57, schwächeres τ 6.65.

Summe der aufgefängenen Jodide 2.6 g (100.0%).

Massenspektren und Analysen: Von den gaschromatographisch reinen Substanzen wurden Massenspektren aufgenommen. Elementaranalysen wurden nur bei Disilanyljodid und bei dem Isomerengemisch der Trisilanylmonoiodide vorgenommen. Nach Zersetzung mit verd. Natronlauge wurde der Wasserstoff gasvolumetrisch, das Silicium gravimetrisch und das Jod jodometrisch nach *Kainrath* bestimmt.

$\text{Si}_2\text{H}_5\text{J}^{3)}$ (188.1) Ber. H 2.80 Si 29.80 J 67.40 Gef. H 2.7 Si 29.1 J 67.4

$\text{Si}_3\text{H}_7\text{J}^{4)}$ (218.2) Ber. H 3.2 Si 38.61 J 58.15 Gef. H 3.2 Si 38.4 J 58.1

[156/70]