

Manfred Weidenbruch, Gerhard Abrotat und Klaus John

Reaktionen von Methylchlordisilanen mit Pentafluorphenyllithium¹⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 19. März 1971)

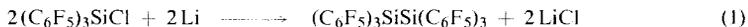
Während die Disilane $(\text{CH}_3)_3\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ und $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ mit Pentafluorphenyllithium (**1**) zu den entsprechenden Methyl-pentafluorphenyl-disilanen reagieren, tritt beim Einsatz chlorreicherer Disilane Si–Si-Bindungsspaltung ein unter Bildung der Methyl-pentafluorphenyl-silane $(\text{CH}_3)_n\text{Si}(\text{C}_6\text{F}_5)_{4-n}$. Mit den Di- und Polysilanen Si_2X_6 und $(\text{SiX}_2)_n$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, reagiert **1** einheitlich zu Tetrakis(pentafluorphenyl)-silan (**2**). In Gegenwart von Hexaorganodisilanen resultieren dagegen ausschließlich die Zersetzungsprodukte von **1**. Der Ablauf der Si–Si-Bindungsspaltung und die **1**-Thermolyse werden diskutiert.

Reactions of Methylchlorodisilanes with Pentafluorophenyllithium¹⁾

The disilanes $(\text{CH}_3)_3\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ and $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ react with pentafluorophenyllithium (**1**) to give the corresponding methyl(pentafluorophenyl)disilanes. With disilanes containing more than one chlorine atom per silicon atom Si–Si bond cleavage occurs with formation of methyl(pentafluorophenyl)silanes, $(\text{CH}_3)_n\text{Si}(\text{C}_6\text{F}_5)_{4-n}$. The di- and polysilanes Si_2X_6 and $(\text{SiX}_2)_n$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, react with **1** uniformly to tetrakis(pentafluorophenyl)silane (**2**). In the presence of hexaorganodisilanes only decomposition products of **1** are obtained. The Si–Si bond splitting and the decomposition of **1** are discussed.

I. Methyl-pentafluorphenyl-disilane

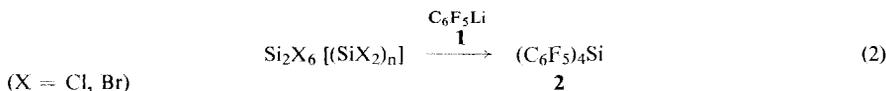
Zur Darstellung pentafluorphenyl-substituierter Di- und Polysiloxane wurden in der letzten Zeit eine Reihe von Verfahren entwickelt^{1–6)}, die vornehmlich auf der Hydrolyse von Pentafluorphenylsiliciumhalogeniden und -alkanolaten basieren. Aus dem Bereich der entsprechend substituierten Di- und Polysilane sind dagegen bisher erst zwei Verbindungen bekannt geworden. Hengge und Mitarbb.⁷⁾ gelang die Synthese von Hexakis(pentafluorphenyl)-disilan durch Umsetzung von Tris(pentafluorphenyl)-chloresilan mit überschüssigem Lithium in Diglyme:



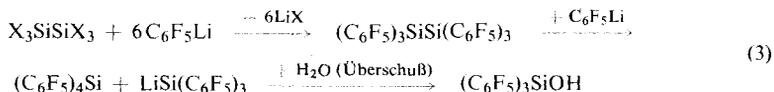
- ¹⁾ 4. Mitteil. über Pentafluorphenylverbindungen; 3. Mitteil.: M. Weidenbruch und N. Wessal, *Angew. Chem.* **82**, 483 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 467 (1970).
- ²⁾ A. L. Klebanskii, Ju. A. Juzelevskii, E. G. Kagan und V. A. Kharlamova, *J. allg. Chem. (russ.)* **36**, 2222 (1966), *C. A.* **66**, 95125n (1967).
- ³⁾ A. L. Klebanskii, Ju. A. Juzelevskii, E. G. Kagan, G. A. Nikolaev und A. V. Kharlamova, *J. allg. Chem. (russ.)* **38**, 914 (1968), *C. A.* **69**, 43960e (1968).
- ⁴⁾ Ju. A. Juzelevskii, E. G. Kagan, A. L. Klebanskii, J. A. Zevakin und A. V. Kharlamova, *Vysokomol. Soedin., Ser. B.* **11**, 854 (1969), *C. A.* **72**, 56448f (1970).
- ⁵⁾ Ju. A. Juzelevskii, A. L. Klebanskii, E. G. Kagan, N. B. Zaitsev, Ju. J. Tsereteli, A. V. Kharlamova und O. N. Larionova, *J. allg. Chem. (russ.)* **39**, 2303 (1969), *C. A.* **72**, 55567g (1970).
- ⁶⁾ A. L. Klebanskii, Ju. A. Juzelevskii, E. G. Kagan und O. N. Larionova, *J. allg. Chem. (russ.)* **39**, 2309 (1969), *C. A.* **72**, 55569j (1970).
- ⁷⁾ E. Hengge, E. Starz und W. Strubert, *Mh. Chem.* **99**, 1787 (1968).

Morris und Gilman⁸⁾ berichteten über die Darstellung von 1.1.2.2.3.3-Hexamethyl-1.3-bis(pentafluorphenyl)-trisilan, das sie in guter Ausbeute aus der Reaktion von 1.3-Dichlor-1.1.2.2.3.3-hexamethyl-trisilan mit Pentafluorphenyllithium isolierten.

Bei unseren Untersuchungen zur Darstellung pentafluorphenyl-substituierter Di- und Polysilane hofften wir zunächst, durch die Reaktionen von Hexahalogendisilanen oder polymeren Siliciumdihalogeniden $(\text{SiX}_2)_n$ mit Pentafluorphenyllithium (**1**) bzw. Pentafluorphenylmagnesiumbromid einen Zugang zu dieser Verbindungsklasse zu finden⁹⁾. Als definiertes Reaktionsprodukt resultierte jedoch in allen Fällen ausschließlich Tetrakis(pentafluorphenyl)-silan (**2**):

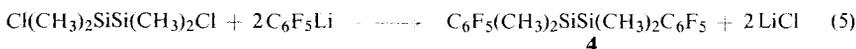
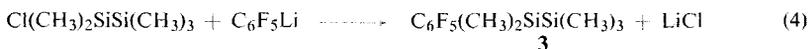


Überraschend ist hier weniger die Tatsache der Si—Si-Bindungsspaltung, sondern vielmehr die besonders beim Einsatz der Hexahalogendisilane erzielbare hohe Ausbeute an **2**. Da offensichtlich beide Siliciumatome dieser Disilane in **2** übergeführt werden, scheint die naheliegende Formulierung (3) des Spaltungsablaufs zunächst fragwürdig, da hierbei die Hälfte der Siliciumatome nach der Hydrolyse in Form des Tris(pentafluorphenyl)-silanols bzw. seines Kondensationsproduktes, des Hexakis(pentafluorphenyl)-disiloxans, nachgewiesen werden sollte.



Zur Interpretation dieser ungewöhnlichen Si—Si-Bindungsspaltung suchten wir nach Systemen, die aufgrund der eventuell isolierbaren Umsetzungsprodukte Rückschlüsse auf den Mechanismus des Spaltungsablaufes gestatteten. Hierzu bot sich die Reihe der Methylchlordisilane an, zu deren Darstellung in den letzten Jahren erstmals praktikable Methoden aufgefunden worden waren¹⁰⁻¹²⁾, und die zudem, bedingt durch die in Abhängigkeit von den Substitutionsverhältnissen unterschiedliche elektronische Belastung der Si—Si-Bindung, bei der Umsetzung mit **1** Hinweise auf die Konkurrenz von Substitution und Bindungsspaltung versprachen.

Während bei den Umsetzungen von Hexaorganodisilanen mit **1** nur die später diskutierten 1-Thermolyseprodukte erhalten werden, reagieren 1-Chlor-pentamethyl- und 1.2-Dichlor-tetramethylidisilan ohne nachweisbare Si—Si-Bindungsspaltung zu 1-Pentafluorphenyl-pentamethylidisilan (**3**) und 1.2-Bis(pentafluorphenyl)-tetramethylidisilan (**4**).



⁸⁾ P. J. Morris und H. Gilman, J. organomet. Chem. **6**, 102 (1966); **11**, 463 (1968).

⁹⁾ M. Weidenbruch, 2. Europ. Symp. Fluor-Chem., Göttingen, August 1968.

¹⁰⁾ M. Kumada, M. Yamaguchi, M. Yamamoto, N. Nakajima und K. Shiina, J. org. Chemistry **21**, 1264 (1956).

¹¹⁾ M. Kumada, T. Watanabe und A. Sakurai, J. organomet. Chem. **7**, P 15 (1967).

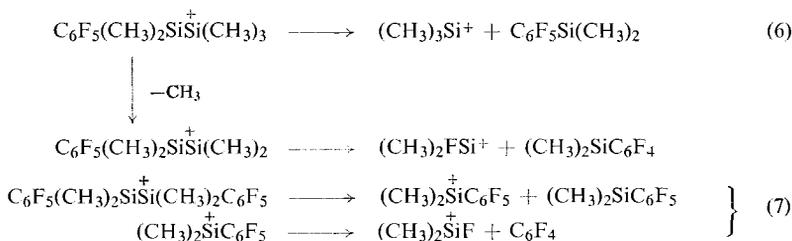
¹²⁾ C. R. Bettler, J. C. Sendra und G. Urry, Inorg. Chem. **9**, 1060 (1970).

Tab. I. Umsetzungen von Methylchlordisilanen mit Pentafluorphenyllithium

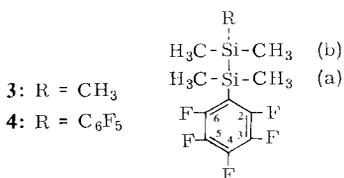
Methylchlordisilan	Reaktionsprodukte
$(\text{CH}_3)_3\text{SiSi}(\text{CH}_3)_3$	Zers.-Produkte von $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$
$(\text{CH}_3)_3\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{F}_5$ (3)
$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	$\text{C}_6\text{F}_5(\text{CH}_3)_2\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{F}_5$ (4)
$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiSi}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$
$\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{SiSi}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$
$(\text{CH}_3)_3\text{SiSiCl}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_5$, $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Si}$ (2)
$\text{Cl}_3\text{SiSiCl}_3$	$(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Si}$

Die Stabilität von **3** und **4** gegenüber Bindungsspaltungen läßt sich durch erneute Umsetzung mit **1** sicherstellen, da hierbei **3** und **4** nahezu quantitativ zurückgewonnen werden.

Die massenspektrometrische Fragmentierung von **3** und **4** verläuft dagegen über die Spaltung der Si—Si-Bindung. Entsprechend stellen die Bruchstücke $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ (Gleichung 6) und $(\text{CH}_3)_2\text{FSi}^+$ (**7**) den größten Anteil am gesamten Ionenstrom.



Wegen der Weitbereichskopplung der *ortho*-ständigen Fluoratome (2-F, 6-F) in **3** und **4** mit den Protonen aller Methylgruppen über 5 bzw. 6 Bindungen hinweg resultieren außerordentlich linienreiche ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren (vgl. Tab. 2 u. 3).

Tab. 2. ^1H - und ^{19}F -NMR-Daten (δ in ppm gegen TMS bzw. CFCl_3)

Verbindung	$\delta_{2-, 6-\text{F}}$	$\delta_{3-, 5-\text{F}}$	$\delta_{4-\text{F}}$	δ_{Ha}	δ_{Hb}
3	127.1	162.8	153.9	0.55	0.22
4	127.3	162.4	152.7	0.64	0.64
$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{SiCH}_3$	128.3	161.0	148.7	1.15	—
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	128.9	162.1	151.4	0.82	—
$\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ¹³⁾	126.5	162.1	152.9	0.41	—

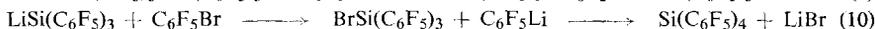
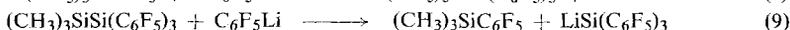
¹³⁾ A. J. Oliver und W. A. G. Graham, J. organomet. Chem. **19**, 17 (1969).

Tab. 3. Kopplungskonstanten [Hz]

Verbindung	$\mp J_{2,3}$	$\pm J_{2,4}$	$\pm J_{2,5}$	$\mp J_{2,6}$	$\mp J_{3,4}$	$\mp J_{3,5}$	${}^5J_{\text{H-F}}$	${}^6J_{\text{H-F}}$
3	24.58	2.94	10.67	4.29	19.50	1.40	1.68	0.65
4	24.11	3.30	10.53	4.64	19.23	0.97	ca. 1	ca. 1

Nach diesen Werten ist die (p-d) π -Wechselwirkung zwischen der Pentafluorphenylgruppe und dem Siliciumatom, wie sie etwa bei den Pentafluorphenyl-halogensilanen nachweisbar ist¹⁴), in **3** und **4** und entsprechend bei den Methyl-pentafluorphenylsilanen vernachlässigbar klein und vermag keine zusätzliche Stabilisierung der Si—Si-Bindung¹⁵) durch (d-d) π -Überlappung zu bewirken.

Im Gegenteil scheinen Disilane mit einer größeren Zahl an elektronegativen Substituenten bevorzugt der Si—Si-Bindungsspaltung zu unterliegen. So werden bei den Reaktionen von **1** mit chlorreicheren Methylchlordisilanen ausschließlich die Produkte der eingetretenen Bindungsspaltung isoliert. Die hierbei resultierenden Verbindungen machen folgenden Spaltungsablauf wahrscheinlich, der exemplarisch für die Reaktion von $(\text{CH}_3)_3\text{SiSiCl}_3$ mit **1** angeführt ist.



Die Berechtigung zur Formulierung des Brom-Lithium-Austausches (10) ergibt sich aus analogen Reaktionen, wie sie zum Beispiel bei der **1**-Thermolyse beobachtet werden. Unsicher bleibt wegen des Fehlens geeigneter Modellsubstanzen vorerst, ob zuerst Substitution (8) und dann Bindungsspaltung (9) eintritt, oder ob schon das Methylchlordisilan im einleitenden Reaktionsschritt der Spaltung unterliegt. Versuche, das 1.1.1-Trimethyl-2.2.2-tris(pentafluorphenyl)-disilan durch Umsetzung von Tris(pentafluorphenyl)-chlorsilan mit Lithium und nachfolgende Reaktion mit Trimethylchlor-silan darzustellen, lieferten bisher wegen der in Vergleich zum Triphenylsilyllithium¹⁶) deutlich geringeren Stabilität des Tris(pentafluorphenyl)-silyllithiums nur unbefriedigende Ergebnisse.

II. Thermolyse von Pentafluorphenyllithium in Gegenwart von Siliciumverbindungen

Die schon 1962 geäußerte Vermutung¹⁷), daß sich **1** in Äthern unter LiF-Eliminierung zu Tetrafluorbenz-in zersetzt, hat in der Folgezeit zur Durchführung zahlreicher Diels-Alder-Additionen an die Dreifachbindung dieses Arins Anlaß gegeben¹⁸). Untersucht wurden weiterhin die Umsetzungen dieser reaktiven Zwischenstufe mit einer Reihe von Fluorbrombenzolen, bei denen jeweils Fluorbrombiphenyle resultierten^{19–22}).

¹⁴) M. Weidenbruch, unveröffentlicht.

¹⁵) F. Höfler, W. Sawodny und E. Hengge, Spectrochim. Acta **26A**, 819 (1970).

¹⁶) M. V. George, D. J. Peterson und H. Gilman, J. Amer. chem. Soc. **82**, 403 (1960).

¹⁷) P. L. Coe, R. Stevens und J. C. Tatlow, J. chem. Soc. [London] **1962**, 3227.

¹⁸) S. C. Cohen und A. G. Massey in Advances in Fluorine Chemistry **6**, 92 (1970) (Übersicht).

¹⁹) D. E. Fenton und A. G. Massey, Tetrahedron [London] **21**, 3009 (1965).

²⁰) D. D. Callander, P. L. Coe und J. C. Tatlow, Tetrahedron [London] **22**, 419 (1966).

²¹) S. C. Cohen, D. E. Fenton, D. Shaw und A. G. Massey, J. organomet. Chem. **8**, 1 (1967).

²²) S. C. Cohen, A. J. Tomlinson, M. R. Wiles und A. G. Massey, Chem. and Ind. **1967**, 877.

In der umfangreichsten Studie dieser Art beobachteten *Tatlow* und Mitarbb.²⁰⁾, daß die Zersetzung von **1** in Gegenwart von überschüssigem Pentafluorbrombenzol bei -40° zu einem Polymerengemisch und zu den niedermolekularen Reaktionsprodukten 1,2-Dibrom-tetrafluorbenzol, 2-Brom-nonafluorbiphenyl und 4-Brom-nonafluorbiphenyl im Verhältnis von 1 : 1 : 8 führt. Bei $+15^\circ$ bilden sich die gleichen Produkte im Verhältnis 40 : 10 : 1. Zur Zersetzung von reinem **1** findet sich lediglich die Anmerkung¹⁹⁾, daß bei kurzen Reaktionszeiten 2-Lithio-nonafluorbiphenyl entsteht, das nach der Hydrolyse als 2*H*-Nonafluorbiphenyl nachgewiesen wird, während bei Verlängerung des Reaktionsablaufes keine definierten Produkte zu gewinnen sind.

Nach unseren Beobachtungen vermögen Hexaorganosilane, aber auch andere Silane und Siloxane, mit denen **1** keine oder nur erschwerte Umsetzung eingeht, die **1**-Thermolyse zu beschleunigen und in charakteristischer Weise zu beeinflussen. Hieraus resultieren mit die Schwierigkeiten, die generell bei der Synthese von Pentafluorphenylsilicium-Verbindungen auftreten²³⁾.

Zur Untersuchung des Zersetzungsablaufes wurde **1** aus stöchiometrischen Mengen an frisch hergestelltem *n*-Butyllithium und Pentafluorbrombenzol bei -79° in Äther gebildet und nach einer Stde. das Disilan bei der gleichen Temp. zugefügt. Zur Vermeidung von Zufälligkeiten wurden diese Reaktionen unter genau gleichen Bedingungen jeweils wiederholt. Die benzollöslichen Reaktionsprodukte wurden durch eine Kombination von Säulen- und Gaschromatographie, der benzolonlösliche Anteil durch fraktionierende Vakuumsublimation aufgetrennt.

Tab. 4. Thermolyseprodukte von **1** in Gegenwart von Siliciumverbindungen

Summenformel	Verbindung	Schmp.
$C_6Br_3F_3$	1.2.3-Trifluor-4.5.6-tribrom-benzol	72°
C_6Br_5F	Fluorpentabrombenzol	198°
$C_{12}BrF_9$	3.4.5.6.2'.3'.4'.5'.6'-Nonafluor-2-brom-biphenyl	$69-71^\circ$
$C_{12}Br_2F_8$	isomere Octafluordibrombiphenyle	88°
$C_{30}BrF_{21}$	<i>p</i> - C_6F_5 -[C_6F_4] ₃ - C_6F_4Br	$248-256^\circ$
$C_{30}Br_2F_{20}$	<i>p</i> - C_6F_5 -[C_6F_4] ₃ - $C_6F_3Br_2$	$248-256^\circ$
$C_{36}BrF_{25}$	<i>p</i> - C_6F_5 -[C_6F_4] ₄ - C_6F_4Br	$274-286^\circ$

Als weitere Produkte wurden jeweils die folgenden perhalogenierten Polyphenyle gebildet, die wegen ihrer Schwerlöslichkeit und ihrer nahezu gleichen Flüchtigkeit nur massenspektrometrisch aus dem Gemisch zu identifizieren waren.

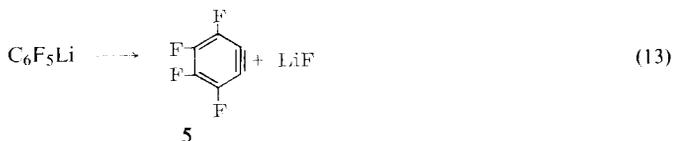
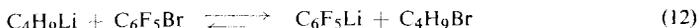
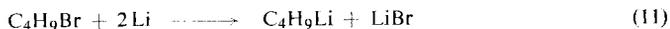
$C_{12}Br_3F_7$, $C_{18}BrF_{13}$, $C_{18}Br_2F_{12}$, $C_{18}Br_3F_{11}$, $C_{24}BrF_{17}$, $C_{24}Br_2F_{16}$, $C_{24}Br_3F_{15}$, $C_{30}Br_3F_{19}$

Wasserstoffhaltige Substanzen konnten in keinem Falle nachgewiesen werden. Bei Durchführung der Pyrolyse in Abwesenheit von Siliciumverbindungen resultierte zwar das gleiche Produktspektrum, dessen präparative Aufarbeitung wegen der geringen Mengen und des Fehlens charakteristischer Hauptkomponenten jedoch wesentlich erschwert war.

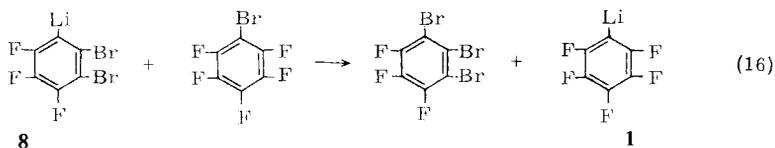
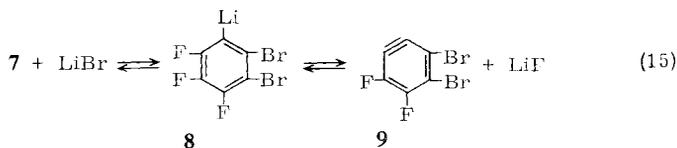
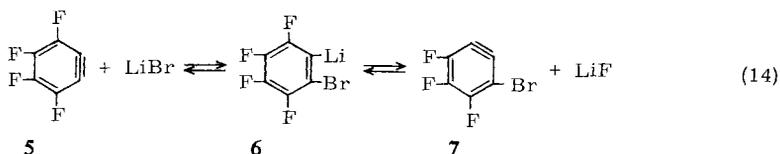
Die Bildung der niedermolekularen Zerfallsprodukte, deren Konstitution durch Massen- und ^{19}F -NMR-Spektren gesichert werden konnte, muß über die Zwischen-

²³⁾ *M. Schmeißer, N. Wessal und M. Weidenbruch, Chem. Ber. 101, 1897 (1968).*

stufe des Tetrafluorbenz-ins (**5**) formuliert werden, das durch Addition des bei der **1**-Darstellung (11, 12) gebildeten Lithiumbromids einen schrittweisen Fluor-Brom-Austausch eingehen kann.



Durch Addition von LiBr entsteht das 3,4,5,6-Tetrafluor-2-brom-phenyllithium (**6**), das seinerseits wieder unter Abspaltung von LiF oder LiBr zerfallen kann (14). Diese Reversibilität der Eliminierung und Addition von Metallhalogeniden bei Arinen ist schon früher²⁴⁾ beobachtet und nachgewiesen worden. Durch erneute Addition von LiBr an das 3,4,5-Trifluor-2-brom-benz-in (**7**) und nachfolgende LiF-Abspaltung kann ein schrittweiser Fluor-Brom-Austausch erfolgen (15). Durch einen Lithium-Brom-Austausch kommt es zum Abbruch der Reaktionsfolge (16).



Die Bildung der zweiten niedermolekularen Hauptkomponente, 2-Brom-nonafluor-biphenyl, kann ebenfalls über die Zwischenstufe des Tetrafluorbenz-ins interpretiert werden, wobei diese Verbindung entweder unmittelbar durch Addition von Pentafluorbrombenzol oder durch Anlagerung von **1** und nachfolgenden Lithium-Brom-Austausch entstehen kann¹⁸⁾.

²⁴⁾ G. Wittig, *Angew. Chem.* **77**, 752 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 731 (1965).

Die Konstitution und damit auch die Bildungsweise der höhermolekularen Zerfallsprodukte ist dagegen nicht vollständig zu sichern, da sowohl *ortho*- als auch *para*-verknüpfte Polyphenyle diskutierbar sind. Für den ersteren Fall spricht die Stöchiometrie der Verbindungen, die auf das Vorliegen von brom-, fluor- und pentafluorphenyl-substituierten Benzolderivaten der allgemeinen Formel $C_6Br_xF_y(C_6F_5)_z$, $x + y + z = 6$, hindeutet, deren Entstehen ebenfalls über einen Arin-Mechanismus zu postulieren ist.

Wahrscheinlicher ist der nucleophile Angriff des Pentafluorphenyl-Anions auf Pentafluorbrombenzol unter Bildung von 4-Brom-nonafluorbiphenyl, das mit weiterem $C_6F_5^-$ zu *p*-gebundenen Polyphenylen reagiert.



Entsprechend ist die Bildung der bromreicheren Biphenyle über die Ausgangsstufen des 3.4.5.6-Tetrafluor-1.2-dibrom- und 4.5.6-Trifluor-1.2.3-tribrom-benzols zu deuten. Eine Stützung erfährt dieser Konstitutionsvorschlag durch die Infrarotspektren der Verbindungen, die mit denen der durch Ullman-Synthese gewonnenen Perfluor-*p*-polyphenyle²⁵⁾ übereinstimmen. Zusätzlich wird lediglich eine Bande bei 845/cm beobachtet, die der C—Br-Valenzschwingung zuzuordnen ist.

Unklar bleibt dagegen wegen des Fehlens siliciumhaltiger Reaktionsprodukte, wie die Siliciumverbindungen in diesen katalysierten Zersetzungsablauf eingreifen.

Wir danken Herrn Dr. G. Hägele für die Aufnahme und Rechnung der NMR-Spektren von 3 und 4 sowie den Herren Dr. W. Hess und Dr. W. Meise von den Farbenfabriken Bayer für die Aufnahme der Massenspektren.

Beschreibung der Versuche

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff oder Argon durchgeführt.

1. Meß- und Trennmethoden: Die IR-Spektren wurden im Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 521, die Massenspektren im Atlas-Gerät CH4 oder mit dem MS 9 der AEI vermessen. Die NMR-Spektren in CCl_4 wurden mit dem Varian HA 100 oder dem Bruker HFX 90 mit TMS und 1.1.2.2-Tetrafluor-3.3.4.4-tetrachlor-cyclobutan als inneren Standard aufgenommen und im letzteren Falle nach $\delta_{CFCl_3} = \delta_{C_4Cl_4F_4} + 114.7$ auf $CFCl_3$ als Referenz umgerechnet. Die präparativen gaschromatographischen Trennungen erfolgten mit dem Hupe-Gerät ATG 402 an einer 2-m-Siliconfettsäule bei einer Säulentemperatur von 250°. Als Trägergas diente Stickstoff bei einem Druck von 1.8 at.

2. Ausgangsverbindungen

a) Nach Literaturangaben wurden dargestellt: $Hg[Si(CH_3)_3]_2$ ²⁶⁾, $(SiBr_2)_n$ ²⁷⁾, $Si_2(CH_3)_6$ ²⁸⁾, $Si_2(CH_3)_5Cl$ ¹⁰⁾, $Cl(CH_3)_2SiSi(CH_3)_2Cl$ ¹⁰⁾, $Cl(CH_3)_2SiSi(CH_3)Cl_2$ ¹¹⁾, $Cl_2(CH_3)SiSi(CH_3)Cl_2$ ¹¹⁾.

²⁵⁾ J. Thrower und M. A. White, Royal Aircraft Establishment, Techn. Note CPM 74 (1964).

²⁶⁾ E. Wiberg, O. Stecher, H.-J. Andrascheck, L. Kreuzbichler und E. Staude, Angew. Chem. **75**, 516 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 507 (1963).

²⁷⁾ M. Schmeißer und M. Schwarzmann, Z. Naturforsch. **11b**, 278 (1956).

²⁸⁾ U. G. Stolberg, Chem. Ber. **96**, 2798 (1963).

b) *1.1.1-Trichlor-2.2.2-trimethyl-disilan*¹²⁾: Auf 21.8 g *Bis(trimethylsilyl)-quecksilber* (63 mMol) wurde ein großer Überschuß an *Trichlorsilan* kondensiert und die nach dem Auftauen resultierende Lösung 24 Stdn. bei 20° gerührt. Danach war die anfangs gelbe Lösung farblos geworden und Quecksilber hatte sich in feinverteilter Form abgeschieden. Vom Quecksilber wurde dekantiert, überschüssiges Trichlorsilan abdestilliert und das $Cl_3SiSi(CH_3)_3$, Schmp. 19.5°, bei 30°/0.2 Torr isoliert. Ausb. 12.3 g (95%). Beim Versuch, das Disilan, Sdp. 149 bis 150°²⁹⁾, bei Normaldruck zu destillieren, trat bei 80° spontane Zersetzung ein.

Umsetzungen von Di- und Polysilanen mit 1: Die Umsetzungen wurden im wesentlichen alle nach dem gleichen Schema vorgenommen. Zusammen mit den angegebenen Details gilt folgende Arbeitsweise: *n-Butyllithium* wurde bei -5° aus *n-Butylbromid* und *Lithium* in Äther gebildet, die resultierende Lösung auf -79° abgekühlt und im Laufe 1 Stde. die stöchiometrisch notwendige Menge *Pentafluorbrombenzol* in Äther zugetropft. Nach 1stdg. Rühren wurde das *Di-* oder *Polysilan*, ebenfalls gelöst in Äther, langsam zu der **1**-Lösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Stde. bei -79° belassen, innerhalb von 8 Stdn. auf Raumtemp. gebracht, bei positivem Ausfall des Gilman-Farbtestes³⁰⁾ noch 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und zur Abtrennung der Lithiumsalze mit Wasser versetzt. Die Reaktionsprodukte wurden durch fraktionierende Destillation der getrockneten Ätherlösung bzw. durch Sublimation des festen Rückstandes isoliert. Die Ausb. sind jeweils auf **1** bezogen.

1. *Umsetzung mit (SiBr₂)_n*: Aus 18.8 g $(SiBr_2)_n$ (0.1 Mol Formeleinheit) und 34.8 g **1** (0.2 Mol) entstanden 20.0 g *Tetrakis(pentafluorphenyl)-silan (2)* (58%), Schmp. 248–250° (Lit.³¹⁾: 248–250°).

$C_{24}F_{20}Si$ (696.3) Ber. C 41.40 Si 4.03 Gef. C 41.87 Si 4.11

2. *Umsetzung mit Si₂Cl₆*: Aus 8.8 g Si_2Cl_6 (0.033 Mol) und 34.8 g **1** (0.2 Mol) bildeten sich 24 g **2** (69%), Schmp. 248–250°.

3. *Umsetzung mit Si₂(CH₃)₅Cl*: 10.0 g $Si_2(CH_3)_5Cl$ (0.06 Mol) und 10.4 g **1** (0.06 Mol) ergaben 14.5 g *1.1.1.2.2-Pentamethyl-2-pentafluorphenyl-disilan (3)* (81%), Sdp.₁₀ 95–97°, n_D^{20} 1.4610.

$C_{11}H_{15}F_5Si_2$ (298.4) Ber. C 44.28 H 5.07 Si 18.82
Gef. C 43.87 H 5.22 Si 19.23
Mol.-Gew. 302 (osmometrisch in Benzol)

IR (Film): 2955, 2900, 1640, 1515, 1465, 1455, 1405, 1370, 1280, 1248, 1077, 965, 870, 832, 817, 790, 730, 690, 660, 615 und 495/cm.

4. *Umsetzung mit [Cl(CH₃)₂Si]₂*: 18.7 g des *Disilans* (0.1 Mol) lieferten mit 34.8 g **1** (0.2 Mol) durch Destillation bei 86–87°/0.05 Torr 24.5 g *1.1.2.2-Tetramethyl-1.2-bis(pentafluorphenyl)-disilan (4)* (55%), Schmp. 32.5–33°.

$C_{16}H_{12}F_{10}Si_2$ (450.4) Ber. C 42.67 H 2.68 Si 12.47
Gef. C 43.20 H 3.10 Si 12.29
Mol.-Gew. 451 (osmometrisch in Benzol)

IR (KBr): 2960, 2900, 1635, 1510, 1465, 1450, 1403, 1365, 1280, 1250, 1075, 963, 845, 815, 790, 735, 670, 650, 610 und 490/cm.

5. *Umsetzung mit Cl(CH₃)₂SiSiCH₃Cl₂*: Aus 3.5 g des *Disilans* (0.017 Mol) und 8.7 g **1** (0.05 Mol) entstanden 4.2 g $CH_3Si(C_6F_5)_3$, Schmp. 88–89° (Lit.²³⁾: 88.5–89°) und 2.7 g $(CH_3)_2Si(C_6F_5)_2$, Schmp. 30° (Lit.²³⁾: 31.5–32°).

²⁹⁾ M. Kumada und K. Tamao, *Advances organometallic Chemistry* **6**, 19 (1968).

³⁰⁾ H. Gilman und F. Schulze, *J. Amer. chem. Soc.* **47**, 2002 (1925).

³¹⁾ L. A. Wall, R. E. Donadio und W. J. Pummer, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 4846 (1960).

6. *Umsetzung mit $(Cl_2CH_3Si)_2$* : Aus 11.4 g (0.05 Mol) des *Disilans* und 34.8 g **1** (0.2 Mol) bildeten sich 21.2 g $CH_3Si(C_6F_5)_3$, Schmp. 88–89°.

7. *Umsetzung mit $Cl_3SiSi(CH_3)_3$* : Aus 8.2 g (0.04 Mol) des *Disilans* und 20.7 g **1** (0.12 Mol) entstanden 2.8 g $(CH_3)_3SiC_6F_5$, Sdp. 165°, n_D^{20} 1.4322 (Lit.³²): Sdp. 165°, n_D^{20} 1.4331) und 12.5 g $(C_6F_5)_4Si$ (**2**), Schmp. 248–250°.

8. *Umsetzung von 3 und 4 mit 1*: Bei der Reaktion von 6 g **3** (0.02 Mol) mit 7 g **1** (0.04 Mol) wurden 5.7 g **3** neben den Zersetzungsprodukten von **1** zurückerhalten. Analog konnten aus der Umsetzung von 4.5 g **4** (0.01 Mol) mit 3.5 g **1** (0.02 Mol) 4.2 g unumgesetztes **4** isoliert werden.

Thermolyse von Pentafluorphenyllithium (1) in Gegenwart von Siliciumverbindungen: Zu 34.8 g **1** (0.2 Mol) in 200 ccm Äther wurden bei –79° innerhalb von 2 Stdn. 14.6 g $Si_2(CH_3)_6$ (0.1 Mol) in 50 ccm Äther getropft und das Reaktionsgemisch über Nacht aufgetaut. Die gebildeten Lithiumsalze wurden mit Wasser extrahiert (Aufarbeitung unter wasserfreien Bedingungen ergab das gleiche Produktspektrum), Äther, n-Butylbromid und unumgesetztes $Si_2(CH_3)_6$ abdestilliert und das verbleibende Feststoffgemisch mit Benzol im Soxhlet extrahiert. Das Gaschromatogramm der hierbei resultierenden 5.2 g farblosen Kristalle zeigte das Vorliegen von 2 Hauptkomponenten und 8 Nebenbestandteilen an, von denen 3 so hohe Retentionszeiten aufwiesen, daß sie vor der präparativen Auftrennung durch Chromatographie einer benzolischen Lösung an einer Al_2O_3 -Säule abgetrennt werden mußten. Durch gaschromatographische Trennung in der verbleibenden Benzollösung wurden erhalten (vgl. Tab. 4):

3.4.5.6.2'.3'.4'.5'.6'-Nonafluor-2-brom-biphenyl („2-Brom-nonafluorbiphenyl“) (1.5 g), Schmp. 69–71° (Lit.¹⁹): 69–71°.

$C_{12}BrF_9$ (395.0) Ber. C 36.49 Br 20.33
Gef. C 36.31 Br 20.11 Mol.-Gew. 393.905 (Massenspektrum)

1.2.3-Trifluor-4.5.6-tribrom-benzol (2.0 g), Schmp. 72°.

$C_6Br_3F_3$ (368.8) Ber. C 19.52 Br 65.00
Gef. C 19.71 Br 64.81 Mol.-Gew. 365.750 (Massenspektrum)

IR (KBr): 1590, 1480, 1408, 1070, 800, 732 und 650/cm.

^{19}F -NMR: $\delta_{1-,3-F} = 118.7$, $\delta_{2-F} = 154.4$ ppm, $J_{1,2} = 21.7$ Hz.

Octafluordibrombiphenyl (0.2 g), Schmp. 88°, Isomerengemisch, das nach dem ^{19}F -NMR-Spektrum aus drei verschiedenen substituierten *Octafluor-x.x'-dibrom-biphenylen* besteht.

$C_{12}Br_2F_8$ (455.9) Ber. C 31.61 Br 35.05
Gef. C 31.10 Br 34.72 Mol.-Gew. 453.818 (Massenspektrum)

Fluorpentabrombenzol (0.5 g), Schmp. 198° (Lit.³³): 197°.

C_6Br_5F (490.6) Ber. C 14.69 Br 81.43
Gef. C 14.33 Br 80.71 Mol.-Gew. 485.588 (Massenspektrum)

Bei der fraktionierenden Sublimation des Extraktionsrückstandes wurden bis 180°/0.01 Torr 8.8 g eines Substanzgemisches isoliert, aus dem weder durch Umkristallisieren noch durch weitere Sublimationsversuche einheitliche Verbindungen zu isolieren waren. Elementaranalyse und IR-Spektren zeigten das Vorliegen von perhalogenierten Fluorbromaromaten an, die massenspektrometrisch als $C_{12}Br_3F_7$, $C_{18}BrF_{13}$, $C_{18}Br_2F_{12}$, $C_{18}Br_3F_{11}$, $C_{24}BrF_{17}$, $C_{24}Br_2F_{16}$,

³² C. Tamborski, E. J. Soloski und S. M. Dec, J. organomet. Chem. **4**, 446 (1965).

³³ N. N. Vorozhtsov jr., G. G. Jakobson und N. I. Krihtsovskaya, J. allg. Chem. (russ.) **31**, 1674 (1961), C. A. **55**, 24606h (1961).

$C_{24}Br_3F_{15}$ und $C_{30}Br_3F_{19}$ identifiziert wurden. Nach den Signalintensitäten der einfach und doppeltonisierten Molekül-Ionen stellten (nach Isotopenkorrektur) die Verbindungen $C_{18}BrF_{13}$ und $C_{24}BrF_{17}$ den mengenmäßig größten Anteil.

Durch Sublimation bis $240^\circ/0.01$ Torr wurden weitere 7.0 g farblose Kristalle isoliert, aus denen durch mehrfache fraktionierende Sublimation drei weitgehend einheitliche Verbindungen angereichert werden konnten.

Heneicosanfluor-monobrom-quinquephenyl (4.0 g), Schmp. $248-256^\circ$.

$C_{30}BrF_{21}$ (839.2) Ber. C 43.06 Br 9.52

Gef. C 42.35 Br 10.71 Mol.-Gew. 838 (Massenspektrum)

IR (KBr): 1655, 1605, 1525, 1500, 1470, 1235, 1125, 1065, 980, 965, 845 und $703/\text{cm}$. Hiermit fast übereinstimmende IR-Spektren lieferten auch die übrigen Polyphenyle.

Eicosanfluor-dibrom-quinquephenyl (0.6 g), Schmp. $248-256^\circ$.

$C_{30}Br_2F_{20}$ (900.1) Ber. C 40.03 Br 17.75

Gef. C 41.08 Br 15.93 Mol.-Gew. 898 (Massenspektrum)

Pentacosanfluor-monobrom-sexiphenyl (1.0 g), Schmp. $274-286^\circ$.

$C_{36}BrF_{25}$ (987.2) Ber. C 43.80 Br 8.09

Gef. C 42.50 Br 9.23 Mol.-Gew. 986 (Massenspektrum)

Durch mehrtägige Sublimation bis $300^\circ/0.01$ Torr konnten zusätzlich 2.1 g eines weißen Festkörpers gewonnen werden, der aufgrund der Elementaranalyse und des IR-Spektrums ebenfalls als ein Gemisch perhalogenerter Polyphenyle anzusprechen war, dessen Flüchtigkeit jedoch nicht mehr zur massenspektrometrischen Charakterisierung ausreichte.

Nach Art und Mengen der isolierten Reaktionsprodukte gleichartig verlief die 1-Thermolyse in Gegenwart von *Hexamethyldisiloxan* und *Hexaphenyldisilan*.

Bei der Pyrolyse von **1** in Abwesenheit von Siliciumverbindungen unter sonst jedoch gleichen Reaktionsbedingungen waren keine flüchtigen Umsetzungsprodukte zu isolieren. Wurde dagegen das Reaktionsgemisch innerhalb 1 Stde. von -79° auf Raumtemp. gebracht, so wurden 2 g farblose Kristalle gewonnen, die nach dem Gaschromatogramm und dem Massenspektrum ein analoges Substanzgemisch wie bei der beschriebenen Pyrolyse enthielten. In reiner Form isoliert wurden 0.2 g *3.4.5.6.2'.3'.4'.5'.6'-Nonafluor-2-brom-biphenyl*, Schmp. $69-71^\circ$, und 0.3 g *1.2.3-Trifluor-4.5.6-tribrom-benzol*, Schmp. 72° .

[108/71]