

Manfred Weidenbruch und Nezam Wessal

Pentafluorphenylverbindungen des Siliciums und Germaniums¹⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 20. September 1971)

Direkte Umsetzung von Pentafluorbrombenzol mit einem Silicium-Kupfer-Kontakt führt zur Bildung von $(C_6F_5)_2SiBr_2$ (**1**) und $C_6F_5SiBr_3$ (**2**) neben $(C_6F_5)_3SiBr$ und Decafluorbiphenyl. Analog reagiert C_6F_5Br mit einer Ge/Cu-Mischung zu $(C_6F_5)_2GeBr_2$ (**3**) und $C_6F_5GeBr_3$ (**4**). Eine Übertragung dieser Direktsynthese auf die Darstellung von Pentafluorphenyl-bromstannanen und -bromplumbanen und die Gewinnung anderer Pentafluorphenyl-halogen-silane ist mit dieser Methode nicht oder nur begrenzt möglich. Hydrolyse von **1–4** führt zu $(C_6F_5)_2Si(OH)_2$ (**5**), $[(C_6F_5)_2SiO]_n$, $(C_6F_5SiO_{1.5})_n$, $[(C_6F_5)_2GeO]_3$ und $(C_6F_5GeO_{1.5})_n$. Bei Umsetzungen mit Fluorierungsmitteln resultieren $(C_6F_5)_2SiF_2$, $C_6F_5SiF_3$, $(C_6F_5)_2GeF_2$ und $C_6F_5GeF_3$. Mit Alkyl-Grignard-Reagentien bilden sich die entsprechenden Pentafluorphenyl-alkylsilane und -alkylgermane, z. B. $(C_6F_5)_2Si(C_2H_5)_2$, $C_6F_5Si(C_2H_5)_3$, $(C_6F_5)_2Ge(CH_3)_2$ und $C_6F_5Ge(CH_3)_3$.

Pentafluorophenyl Compounds of Silicon and Germanium¹⁾

Bromo(pentafluoro)benzene reacts with a silicon-copper catalyst to give $(C_6F_5)_2SiBr_2$ (**1**) and $C_6F_5SiBr_3$ (**2**) together with $(C_6F_5)_3SiBr$ and Decafluorobiphenyle. With a Ge/Cu-mixture $(C_6F_5)_2GeBr_2$ (**3**) and $C_6F_5GeBr_3$ (**4**) are formed analogously. The preparation of (pentafluorophenyl)bromostannanes and -bromoplumbanes and of other (pentafluorophenyl)-halosilanes by this method is not possible or only to a limited extent. Reactions of **1–4** with water leads to $(C_6F_5)_2Si(OH)_2$ (**5**), $[(C_6F_5)_2SiO]_n$, $(C_6F_5SiO_{1.5})_n$, $[(C_6F_5)_2GeO]_3$ and $(C_6F_5GeO_{1.5})_n$. With fluorination agents $(C_6F_5)_2SiF_2$, $C_6F_5SiF_3$, $(C_6F_5)_2GeF_2$ and $C_6F_5GeF_3$ are formed. With alkyl Grignard reagents the corresponding (pentafluorophenyl)alkylsilanes and -germanes, for example $(C_6F_5)_2Si(C_2H_5)_2$, $C_6F_5Si(C_2H_5)_3$, $(C_6F_5)_2Ge(CH_3)_2$ and $C_6F_5Ge(CH_3)_3$, are obtained.

Im Gegensatz zu der meist einfachen Darstellbarkeit anderer Organosiliciumverbindungen bereitet die gezielte Synthese von Pentafluorphenylsilanen teilweise erhebliche Schwierigkeiten. So lassen sich die Pentafluorphenyl-halogen-silane, die ihrerseits zur Gewinnung weiterer pentafluorphenylsubstituierter Siliciumverbindungen benötigt werden, nur in Einzelfällen durch spezielle und teilweise aufwendige Verfahren gewinnen. Basierend auf der zuerst von Gilman und Mitarbb.^{2,3)} gemachten Beobachtung, daß die Si—H-Bindung in Pentafluorphenylsilanen leicht in eine Si—Cl-Bindung übergeführt werden kann, gelang den Arbeitskreisen von Hengge⁴⁾,

¹⁾ 5. Mitteil. über Pentafluorphenylverbindungen. — 4. Mitteil.: M. Weidenbruch, G. Abrotat und K. John, Chem. Ber. 104, 2124 (1971).

²⁾ F. W. G. Fearon und H. Gilman, J. organomet. Chem. 6, 577 (1966); 10, 409 (1967).

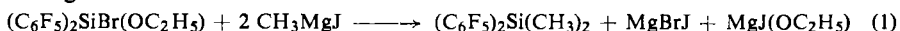
³⁾ I. Haiduc und H. Gilman, J. organomet. Chem. 13, 257 (1968).

⁴⁾ E. Hengge, E. Starz und W. Strubert, Mh. Chem. 99, 1787 (1968).

Lappert⁵⁾ und West⁶⁾ die Darstellung der Tris(pentafluorphenyl)-halogensilane $(C_6F_5)_3SiCl$ und $(C_6F_5)_3SiBr$. Durch photo- oder radiochemische Synthesen wurden die Verbindungen $C_6F_5SiFCl_2$ ⁷⁾, $C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$ und $C_6F_5SiCl_3$ ^{8,9)} meist neben Di- und Polysilylierungsprodukten des ursprünglichen C_6F_5 -Ringes gewonnen.

Erfolglos blieben alle Versuche, durch Ummetallierungsreaktionen einen allgemeineren Zugang zu den Pentafluorphenyl-halogensilanen zu eröffnen. Bei den Umsetzungen von Pentafluorphenylmagnesiumbromid¹⁰⁾ oder Pentafluorphenyllithium¹¹⁾ mit Siliciumtetrachlorid wurde selbst bei großen Überschüssen an dieser Komponente nur Tetrakis(pentafluorphenyl)-silan isoliert. Nach Tamborski und Mitarbb.¹¹⁾ bedingt der Austausch eines an Silicium gebundenen Chlors gegen die Pentafluorphenylgruppe eine derartige Aktivierung der verbleibenden Chloratome, daß ausschließlich die vollständig substituierte Verbindung resultiert.

Beim Ersatz von $SiCl_4$ durch $SiBr_4$ wird bei der Umsetzung mit Pentafluorphenyllithium in Äther unabhängig vom $SiBr_4$ -Überschuß in Ausbeuten bis 80% wiederum nur Tetrakis(pentafluorphenyl)-silan gebildet. Mit Pentafluorphenylmagnesiumbromid entstehen zwar brom- und pentafluorphenylsubstituierte Silane, die wegen der eingetretenen Ätherspaltung jedoch gleichzeitig wechselnde Mengen an Äthyl- und Äthoxygruppen enthalten¹²⁾. Als ein Hauptprodukt dieser Reaktion konnten wir das Bis(pentafluorphenyl)-brom-äthoxysilan isolieren, dessen Konstitution unter anderem durch die Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid zu Dimethyl-bis(pentafluorphenyl)-silan gesichert wurde:



Weniger problematisch ist dagegen die Darstellung von Pentafluorphenyl-halogen-germanen, von denen bisher die Verbindungen $(C_6F_5)_3GeX$ mit $X = Cl, Br$ ¹³⁾, $(C_6F_5)_2GeBr_2$ ¹³⁾ und $C_6F_5GeBr_3$ ¹⁴⁾ nach verschiedenen Verfahren und in wechselnden Ausbeuten hergestellt wurden.

I. Direktsynthesen

Wir fanden nun, daß sich die technisch genutzte Alternative zur Gewinnung von Organosiliciumhalogeniden, die Direktsynthese¹⁵⁾ nach dem Verfahren von Müller¹⁶⁾ und Rochow^{17,18)} entgegen Literaturhinweisen¹⁹⁾ durchaus auf die Darstellung von

⁵⁾ M. F. Lappert und J. Lynch, Chem. Commun. **1968**, 750.

⁶⁾ R. R. Schrieke und B. O. West, Austral. J. Chem. **22**, 49 (1969).

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

⁸⁾ A. V. Zimin, B. I. Vainshtein und Yu. J. Sil'chenko, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **184**, 1139 (1969), C. A. **70**, 115 220j (1969).

⁹⁾ A. V. Zimin, B. I. Vainshtein und Yu. J. Sil'chenko, Khim. Vys. Energ. **4**, 419 (1970).

¹⁰⁾ L. A. Wall, R. E. Donadio und W. J. Pummer, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4846 (1960).

¹¹⁾ C. Tamborski, E. J. Soloski und J. P. Ward, J. org. Chemistry **31**, 4230 (1966).

¹²⁾ M. Schmeißer, N. Wessal und M. Weidenbruch, Chem. Ber. **101**, 1897 (1968).

¹³⁾ D. E. Fenton, A. G. Massey und D. S. Urch, J. organomet. Chem. **6**, 352 (1966).

¹⁴⁾ R. D. Chambers und J. Cunningham, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 2389.

¹⁵⁾ Übersicht: V. Bažant, J. Joklik und J. Rathouský, Angew. Chem. **80**, 133 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 112 (1968).

¹⁶⁾ R. Müller, Dtsch. Pat. Anm. C 57411 (1942).

¹⁷⁾ E. G. Rochow, J. Amer. chem. Soc. **67**, 963 (1945).

¹⁸⁾ E. G. Rochow, Amer. Pat. 2380995 (7. 8. 1945), C. A. **39**, 4889 (1945).

¹⁹⁾ W. Noll, Chemie und Technologie der Silicone, S. 123, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1968.

Pentafluorphenyl-bromsilanen und -bromgermanen übertragen läßt. Allerdings waren zur Realisierung dieses Syntheseweges erhebliche Modifizierungen der bisher angewandten Methode erforderlich. Zur Festlegung optimaler Reaktionsbedingungen mußten folgende Umsetzungsvariablen berücksichtigt werden:

Temperaturführung der Reaktion,

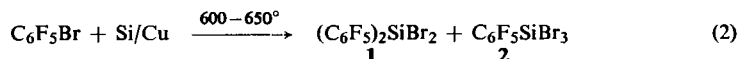
Prozentuale Zusammensetzung der Metall/Kupfer-Kontaktmasse,

Vorbereitung der Kontaktmasse,

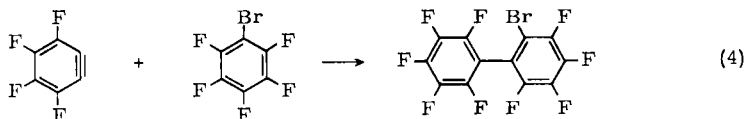
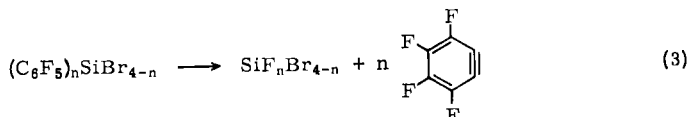
Zusatz von Fremdmetallen zum Metall/Kupfer-Gemisch.

Im Falle der heterogenen Umsetzung von Pentafluorbrombenzol mit dem Silicium/Kupfer-Kontakt wurden folgende Beobachtungen gemacht:

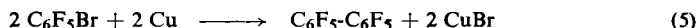
Der günstigste Temperaturbereich für diese Reaktion liegt zwischen 600 und 650°. Hierbei resultiert ein Gemisch aus Bis(pentafluorphenyl)-dibromsilan (1) und Pentafluorphenyl-tribromsilan (2) neben wenig Tris(pentafluorphenyl)-bromsilan und wechselnden Mengen an Decafluorbiphenyl.



Bei niedrigeren Temperaturen ist der Umsatz wesentlich geringer. Oberhalb von 650° kommt es in erheblichem Umfang zur Zersetzung der primär gebildeten Pentafluorphenyl-bromsilane, die offensichtlich über die Zwischenstufe des Tetrafluorbenzins verläuft, da als Reaktionsprodukte dann Fluorbromsilane neben 2-Bromnaftafluorbiphenyl isoliert werden.



Ebenso wichtig wie die genaue Temperaturführung ist die Zusammensetzung des Silicium/Kupfer-Kontaktes. Während reines Silicium mit Pentafluorbrombenzol im angegebenen Temperaturbereich kaum reagiert, tritt bei Kupfergehalten oberhalb von 20 Gewichts-% immer mehr die unerwünschte Bildung von Decafluorbiphenyl in den Vordergrund. Reines Kupfer reagiert bei 600° quantitativ zu dieser Verbindung:



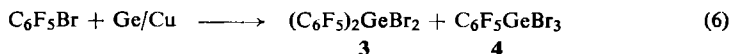
Einen günstigen Kompromiß zwischen Umsatzhöhe und Decafluorbiphenyl-Bildung liefert eine Kontaktmasse aus 85% Silicium und 15% Kupfer.

Die weiteren Reaktionsvariablen erweisen sich zwar als weniger relevant für die Art der Umsetzungsprodukte, können jedoch den Umsatz entscheidend beeinflussen. So ist eine mechanische Mischung von Silicium- und Kupferpulver den gepreßten

und in einer Wasserstoffatmosphäre bei 1000° gesinterten Kontaktmassen²⁰⁾ deutlich überlegen. Der beim Einsatz von Arylhalogeniden in die Direktsynthese empfohlene Zusatz von Fremdmetallen, z. B. Aluminium²¹⁾, Zink und Zinn¹⁵⁾ oder der Ersatz des Kupfers gegen Silber²²⁾ bewirkt weder eine Umsatzsteigerung noch eine Erhöhung der Selektivität. Im Gegenteil äußert sich beispielsweise ein Zinkzusatz in einer verstärkten Zersetzung der Reaktionsprodukte unter Bildung von Tetrafluorsilan und von Fluorbromsilanen. Versuche, das Siliciumpulver anstelle von Kupfer durch Spuren Antimon²³⁾ zu aktivieren, blieben ebenfalls ergebnislos, da das Antimon unter Bildung von Sb(C₆F₅)₃ und weiteren Pentafluorphenylantimon-Verbindungen aus der Reaktionszone transportiert wird.

Selbst bei Einhaltung der ermittelten Reaktionsparameter variiert der Umsatz des Pentafluorbrombenzols zwischen 10% und optimal 30%, was eine cyclische Reaktionsführung nahelegt, bei der das unverbrauchte C₆F₅Br jeweils fraktionierend von den weniger flüchtigen Produkten abdestilliert und erneut über die erhitzte Kontaktmasse geleitet wird.

Unter sonst gleichen Bedingungen reagiert Pentafluorbrombenzol mit einem Gemisch aus 60% Germanium und 40% Kupfer zu Bis(pentafluorphenyl)-dibromgerman (**3**) und Pentafluorphenyl-tribromgerman (**4**) neben Tris(pentafluorphenyl)-bromgerman und Decafluorbiphenyl:



Der Umsatz an Pentafluorbrombenzol beträgt bei einmaligem Überleiten über den erhitzten Germanium/Kupfer-Kontakt etwa 25%. Im Gegensatz zur Direktsynthese der Pentafluorphenyl-bromsilane ist zur Aktivierung des metallischen Germaniums ein erheblich höherer Prozentsatz an Kupfer erforderlich. Trotz dieses Kupfergehaltes tritt jedoch die zu erwartende verstärkte Bildung von Decafluorbiphenyl nur in untergeordnetem Maße auf, vermutlich bedingt durch eine im Vergleich zum Silicium bessere Legierbarkeit des Germaniums.

Nicht geeignet ist das Verfahren der Direktsynthese zur Darstellung von Pentafluorphenyl-bromstannanen und -bromplumbanen. Zur Erzielung von Kontaktmassen, die unter den Bedingungen dieser Synthese sich nicht verflüssigen, müssen Zinn bzw. Blei wegen ihrer niedrigen Schmelzpunkte so hoch mit Kupfer legiert werden, daß bei den Umsetzungen mit Pentafluorbrombenzol fast ausschließlich Decafluorbiphenyl gebildet wird.

In den meisten Fällen ergebnislos bleibt auch der Einsatz anderer Pentafluorhalogenbenzole in die Direktsynthese. So reagiert beispielsweise Hexafluorbenzol bis 700° nicht mit Silicium/Kupfer-Gemischen. Bei Temp. oberhalb von 700° wird dagegen als flüchtiges Reaktionsprodukt ausschließlich Tetrafluorsilan isoliert.

²⁰⁾ E. G. Rochow und W. J. Patnode, Amer. Pat. 2380996 (7. 8. 1945), C. A. **39**, 4889 (1945).

²¹⁾ J. Rathouský, O. Kruchna und V. Bažant, Collect. czechoslov. chem. Commun. **30**, 862 (1965).

²²⁾ E. G. Rochow und W. F. Gilliam, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1772 (1945).

²³⁾ G. Rossmly, International Symp. on Organosilicon Chemistry, Prag 1965.

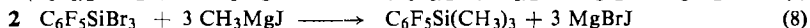
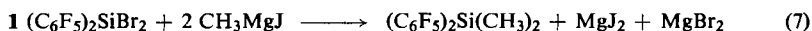
Die Umsetzung von Pentafluorchlorbenzol mit dem Silicium/Kupfer-Kontakt zu Pentafluorphenyl-chlorsilanen ist prinzipiell möglich, wobei wegen der höheren Bindungsenergie der C—Cl-Bindung in C_6F_5Cl gegenüber der C—Br-Bindung in C_6F_5Br der Umsatz erwartungsgemäß niedriger ist²⁴⁾. Gleichzeitig erschwert die Mitbildung siliciumfreier Reaktionsprodukte die Reinsolierung der gesuchten Pentafluorphenyl-chlorsilane.

Pentafluorjodbenzol schließlich reagiert zwar ungleich leichter als die übrigen Pentafluorhalogensilane mit den Silicium/Kupfer-Gemischen, aber selbst bei Senkung der Reaktionstemp. auf 600° und Erniedrigung des Kupfergehaltes auf 5% bildet sich nahezu quantitativ nur Decafluorbiphenyl als flüchtiges Umsetzungsprodukt.

II. Reaktionen der Pentafluorphenyl-bromsilane und -bromgermane

1. Umsetzungen mit Alkyl-Grignard-Reagentien

Die zunächst als Konstitutionsbeweis für **1** und **2** durchgeführten Umsetzungen dieser Verbindungen mit Methylmagnesiumjodid zu den entsprechenden, schon länger bekannten Methyl-pentafluorphenyl-silanen^{12, 25)} demonstrierten die hohe Reaktivität dieser Komponenten bei Ummetallierungsreaktionen:



Auf analoge Weise gelang die Darstellung der neuen, in Tab. 1 zusammengestellten Silane und Germane.

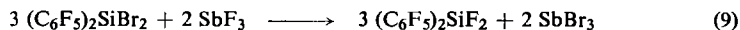
Tab. 1. Alkyl-pentafluorphenyl-silane und -germane

Verbindung	Sdp./Torr	Schmp.
$(CH_3)_2Si(C_6F_5)_2$	84°/0.4	31—32°
$(CH_3)_3SiC_6F_5$	80°/15	—
$(C_2H_5)_2Si(C_6F_5)_2$	90°/0.4	—
$(C_2H_5)_3SiC_6F_5$	225°/760	—
$(CH_3)_2Ge(C_6F_5)_2$	82°/0.4	38—40°
$(CH_3)_3GeC_6F_5$	85°/15	—
$(C_2H_5)_2Ge(C_6F_5)_2$	86°/0.2	—

Unerwartet verlief die Umsetzung von Tris(pentafluorphenyl)-bromsilan mit Äthylmagnesiumbromid, da aus dem komplexen Reaktionsgemisch nicht das erwartete Äthyl-tris(pentafluorphenyl)-silan, sondern das durch Austausch einer C_6F_5 -Gruppe resultierende Diäthyl-bis(pentafluorphenyl)-silan isoliert wurde²⁶⁾.

2. Umsetzungen mit Fluorierungsmitteln

Erhitzen von **1**, **2** und **4** mit überschüssigem Antimontrifluorid führte unter Fluor-Brom-Austausch zu den entsprechenden Pentafluorphenyl-fluorsilanen und -fluorgermanen, so zum Beispiel:

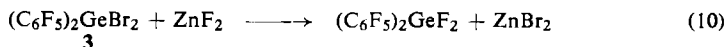


²⁴⁾ M. Weidenbruch und N. Wessal, Angew. Chem. **82**, 483 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 467 (1970).

²⁵⁾ M. Fild, O. Glemser und G. Christoph, Angew. Chem. **76**, 953 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 801 (1964).

²⁶⁾ P. Seiwerath, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Aachen 1971.

Auf diesem Wege nicht darstellbar erwies sich das Bis(pentafluorphenyl)-difluorgerman, da die Umsetzung von **3** mit SbF_3 hier nur zu einem Gleichgewichtszustand führte. Die Synthese dieser Verbindung gelang dagegen einfach durch Erhitzen von **3** mit aktiviertem Zinkfluorid:



Tris(pentafluorphenyl)-fluorsilan wurde durch Umsetzung des entsprechenden Bromsilans mit Natriumhexafluorosilicat bei 200° im Einschlußrohr erhalten²⁶⁾.

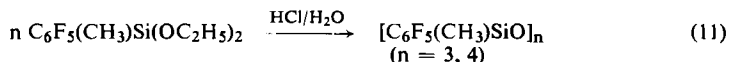
Tab. 2. Dargestellte Pentafluorphenyl-fluorsilane und -fluorgermane

Verbindung	Sdp./Torr	Schmp.
$\text{C}_6\text{F}_5\text{SiF}_3$	$102^\circ/760$	—
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{SiF}_2$	$207^\circ/760$	—
$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{SiF}$	$118-120^\circ/0.1$	$96-98^\circ$
$\text{C}_6\text{F}_5\text{GeF}_3$	$110^\circ/760$	—
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{GeF}_2$	$85^\circ/0.4$	—

Das durch den Brom-Fluor-Austausch erhaltene Pentafluorphenyl-trifluorsilan erwies sich in allen Daten mit dem bereits früher²⁷⁾ durch Aufkondensieren von monomerem Difluorsilylen auf Hexafluorbenzol dargestellten Produkt als identisch.

3. Hydrolysereaktionen

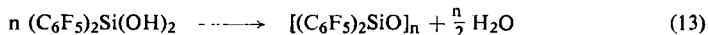
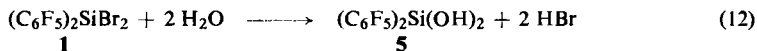
Alle Pentafluorphenyl-halogensilane und -halogengermane unterliegen der Hydrolyse, wobei die Tendenz zur Umsetzung mit Wasser von den Fluor- zu den Bromderivaten hin zunimmt und erwartungsgemäß mit sinkendem Halogengehalt abnimmt. Von den durchgeführten Umsetzungen waren im Hinblick auf die Herstellung neuartiger Polysiloxane besonders die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen von **1** und **2** von Interesse. Da einheitliche Pentafluorphenyl-halogensilane als Ausgangsstoffe für Siloxansynthesen bisher nicht zur Verfügung standen, wurden vornehmlich von *Klebanskii* und Mitarbb.²⁸⁻³²⁾ eine Reihe anderer Synthesewege für pentafluorphenyl-substituierte Polysiloxane erarbeitet, so zum Beispiel²⁹⁾:



Ein einfacherer Zugang zu den pentafluorphenyl-substituierten Polysiloxanen ergab sich durch Hydrolyse der Pentafluorphenyl-bromsilane.

- 27) P. L. Timins, D. D. Stump, A. R. Kent und J. L. Margrave, J. Amer. chem. Soc. **88**, 940 (1966).
- 28) A. L. Klebanskii, Ju. A. Juzelevskii, E. G. Kagan und V. A. Kharlamova, J. allg. Chem. (russ.) **36**, 2222 (1966), C. A. **66**, 95 125n (1967).
- 29) A. L. Klebanskii, Ju. A. Juzelevskii, E. G. Kagan, G. A. Nikolaev und V. A. Kharlamova, J. allg. Chem. (russ.) **38**, 914 (1968), C. A. **69**, 43 960e (1968).
- 30) 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**, 56 448f (1970).
- 31) 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**, 55 567g (1970).
- 32) A. L. Klebanskii, Ju. A. Juzelevskii, E. G. Kagan und O. N. Larionova, J. allg. Chem. (russ.) **39**, 2309 (1969), C. A. **72**, 55 569j (1970).

Mit reinem Wasser bildet **1** in heterogener Reaktion zunächst das Bis(pentafluorphenyl)-silandiol (**5**), das beim Erhitzen über den Schmelzpunkt hinaus zu einem harzartigen Polysiloxan kondensiert.

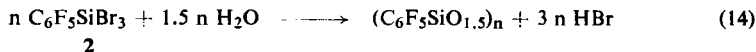


Offensichtlich kann **5** in verschiedenen Formen auftreten, da bei nur geringfügiger Änderung der Reaktionsbedingungen Produkte mit Schmelzpunkten von 120–122° oder von 170° erhalten werden, die nach den Analysendaten, den Infrarot- und Massenspektren identisch sind. Die größere Stabilität scheint hierbei die höher-schmelzende Form aufzuweisen.

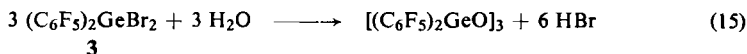
Das nach (13) resultierende Polysiloxan geht bei fortgesetztem Erhitzen auf über 170° ohne Änderung der formelmäßigen Zusammensetzung exotherm in ein celluloidartiges, chemisch und thermisch resistentes Silikon, Zers.-P. >350°, über.

Wird die Hydrolyse von **1** in homogener Phase, wie z. B. in wasserhaltigem Äther durchgeführt, so bildet sich unmittelbar das vermutlich cyclische Poly-[bis(pentafluorphenyl)-siloxan], das durch Erhitzen wiederum in das Silikon übergeführt werden kann.

Die Hydrolyse von **2** verläuft spontan zu einem hochvernetzten, röntgenamorphen Polysiloxan von kautschukartiger Konsistenz, Zers.-P. 355°.



Abweichend vom Hydrolyseverhalten des entsprechenden Silans reagiert **3** mit Wasser direkt zu einem flüchtigen Germoxan, Schmp. 255°, das aufgrund des Massenspektrums³³⁾ die Konstitution eines cyclischen Trigerloxans besitzt.



Massey und Mitarbb.¹³⁾, die erstmals diese Verbindung, Schmp. 238–248°, in offensichtlich unreiner Form isolierten, gaben, gestützt auf die Molmassenbestimmung, die tetramere Formeleinheit an, eine Fehlinterpretation, die auf die sehr geringe Löslichkeit dieser Verbindung zurückzuführen ist.

Hydrolyse von **4** schließlich liefert ein nichtflüchtiges Germoxan der formelmäßigen Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{F}_5\text{GeO}_{1.5})_n$.

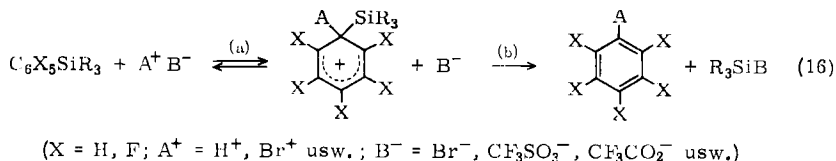
III. Eigenschaften der Pentafluorphenyl-Metallbindung

1. Chemische Reaktivität

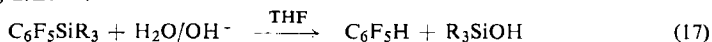
Im Gegensatz zum Reaktionsverhalten der Metall-Halogen-Bindungen in den Pentafluorphenyl-halogen-silanen und -halogengermanen erweisen sich die Metall-Kohlenstoff-Bindungen innerhalb dieser Substanzen als weitgehend inert. So reagieren das als Modellverbindung gewählte Tetrakis(pentafluorphenyl)-silan, aber auch andere Pentafluorphenylsilane und -germane, mit starken Säuren, freien Halogenen

³³⁾ Für die Aufnahme des Massenspektrums (MS9 der AEI) danken wir Herrn Dr. W. Hess von den Farbenfabriken Bayer.

und Schwefeloxiden nicht oder nur in geringem Ausmaß, während beispielsweise Phenylsilane mit den gleichen Reaktionspartnern der Si—C-Bindungsspaltung unterliegen³⁴⁻³⁷). Die Pentafluorphenylsilane und -germane entsprechen damit in ihrer Reaktivität dem Hexafluorbenzol, das ebenfalls, abweichend vom Verhalten des unsubstituierten Benzols, leichter nucleophile als elektrophile Substitutionsreaktionen eingeht³⁸). Es ist zu erwarten, daß die Bildung des als Zwischenstufe bei der elektrophilen Substitution zu formulierenden σ -Komplexes und die nachfolgende aromatisierende Desilylierung (16) leichter bei den Phenylsilanen (X = H) als bei den Pentafluorphenylsilanen (X = F) abläuft.



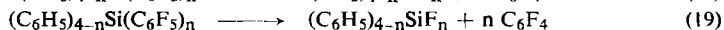
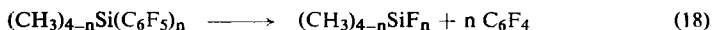
Dagegen sollten Spaltungen der Si—C-Bindung mit nucleophilen Teilchen leichter bei Pentafluorphenyl- als bei Phenylsilanen ablaufen. Tatsächlich reagieren alle Pentafluorphenylsilane mit Alkalien in homogener Lösung unter Abspaltung von Pentafluorbenzol, z. B.³⁹):



2. Thermisches Verhalten

In Abhängigkeit von der Art der übrigen Substituenten am Zentralelement variieren die Zersetzungstemperaturen der Pentafluorphenylsilane und -germane zwischen 350 und 500°. Als besonders stabil erwiesen sich die Phenyl-pentafluorphenyl-silane, die erst im Bereich zwischen 470 und 500° der Pyrolyse unterliegen.

Die als Gasphasenreaktionen durchgeführten Zersetzungen selbst verlaufen einheitlich unter Spaltung der Silicium-Pentafluorphenyl-Bindung und Bildung der entsprechenden Fluorsilane, beispielsweise:



Der einleitende Schritt zur Spaltung dürfte in Übereinstimmung mit dem chemischen Reaktionsverhalten im nucleophilen Angriff eines *ortho*-ständigen Fluoratoms der C₆F₅-Gruppe auf das Siliciumatom zu sehen sein, der zur nachfolgenden Spaltung und der Ausbildung des Fluorsilans und des Tetrafluorbenzols Anlaß gibt. In Substanz isolieren ließen sich allerdings nur die Fluorsilane.

Analogien zur Thermolyse der Pentafluorphenylsilane und -germane finden sich in der massenspektroskopischen Fragmentierung dieser Verbindungen. Der Zerfall

34) G. Fritz und D. Kummer, Z. anorg. allg. Chem. **308**, 105 (1961).

35) M. Schmeißer, P. Sartori und B. Lippmeier, Chem. Ber. **103**, 868 (1970).

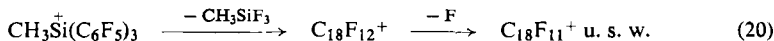
36) C. Eaborn und R. W. Bott in The Bond to Carbon, Teil I, S. 409, Marcel Decker Verlag, New York 1968.

37) A. Ladenburg, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 2274 (1907).

38) Übersicht: A. K. Barbour und P. Thomas, Ind. Engng. Chem. **58**, 48 (1966).

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

von $\text{Si}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^{40)}$ und der hier dargestellten Substanzen wird offensichtlich ausgelöst durch die Abspaltung von C_6F_4 -Einheiten, die, abhängig vom Substitutionsgrad, zu den Perfluorpolyphenylidenen C_{12}F_8 , $\text{C}_{18}\text{F}_{12}$ und $\text{C}_{24}\text{F}_{16}$ kondensieren können und ihrerseits einer weiteren Fragmentierung unterliegen, z. B.:



Die Abspaltung von C_6F_5 -Gruppen unter Bildung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_x\text{Si}^+$ -Ionen liefert bei diesen Verbindungen dagegen nur einen geringen Beitrag zum gesamten Zerfallschema.

Bessere Aufschlüsse über die Bindungsverhältnisse in den Pentafluorphenylsilanen und -germanen liefern die ^{19}F -NMR-Spektren, über die an anderer Stelle berichtet werden wird.

Beschreibung der Versuche

Mit Ausnahme der Hydrolysereaktionen und der Handhabung der Alkyl-pentafluorphenylsilane und -germane wurden alle Umsetzungen unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff oder Argon durchgeführt.

Meßmethoden

Die C,H-Verbrennungen der Germane und der bei Raumtemp. flüssigen Silane wurden von Dornis und Kolbe, Mikroanalytisches Laboratorium, Mühlheim/Ruhr, durchgeführt. Die IR-Spektren wurden im Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 521, die Massenspektren im Atlas-Gerät CH5 vermessen. Die Zersetzungspunkte wurden mit dem Netzsch DTA-Gerät 404, die Molekulargewichte in benzolischer Lösung mit dem Dampfdruckosmometer der Firma Knauer bei 37° bestimmt. Die gaschromatographischen Reinheitsprüfungen erfolgten mit dem Perkin-Elmer-Gerät F6-2TF.

Ausgangsverbindungen: Nach teilweise modifizierten Literaturangaben wurden dargestellt: $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}^{41)}$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}^{42)}$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{J}^{43)}$, $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{SiH}^{4)}$ und $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{SiBr}^{6)}$. C_6F_6 und $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ wurden von der Imperial Smelting Corp. bezogen und ohne weitere Reinigung in die Versuche eingesetzt.

Direktsynthesen: Das für die Herstellung der Kontaktmassen benötigte *Siliciumpulver* wurde durch mehrfaches Erhitzen mit Salzsäure, Salpetersäure, Flußsäure und Schwefelsäure gereinigt; dagegen konnte das *Germaniumpulver* ohne weitere Reinigung eingesetzt werden. Zum Aktivieren wurde feinteiliges, hochreines *Kupferpulver* verwendet. Bessere Ergebnisse lieferte ein speziell für die Müller-Rochow-Synthese hergestellter Kupfer-Katalysator der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen.

Die *Vorbereitung der Kontaktmassen* selbst erfolgte nach zwei Methoden: Im ersten Falle wurden aus den gereinigten Metallen und Kupferpulver Mischungen mit Kupfergehalten zwischen 5 und 40 Gew.-% hergestellt, die gepreßt und anschließend in einer Wasserstoffatmosphäre bei 1000 – 1200° gesintert wurden. Als vorteilhafter erwiesen sich mechanische Mischungen des Metallpulvers und des Aktivators, die ohne weitere Vorbehandlung, gegebenenfalls unter Zusatz von Fremdmetallpulvern, in das Reaktionsrohr eingebracht wurden. Die nachstehend beschriebenen Versuche beziehen sich ausschließlich auf diesen Typ von Kontaktmassen.

⁴⁰⁾ J. M. Miller, Canad. J. Chem. **47**, 1613 (1969).

⁴¹⁾ G. Fuller, J. chem. Soc. [London] **1965**, 6264.

⁴²⁾ L. J. Belf, M. W. Buxton und G. Fuller, J. chem. Soc. [London] **1965**, 3372.

⁴³⁾ M. Hellmann, A. J. Bilbo und W. J. Pummer, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3650 (1955).

Die verschiedenen Direktsynthesen wurden im wesentlichen alle nach dem gleichen Schema vorgenommen. Zusammen mit den angegebenen Details gilt folgende Arbeitsweise: Die Mischung aus *Metallpulver* und *Aktivator* wurde, aufgelockert durch Quarzwolle, in ein 400 mm langes Quarzrohr mit einer lichten Weite von 20 mm eingefüllt und durch äußere Ofenheizung bei 600° im Argonstrom von Luft- und Feuchtigkeitsresten befreit. Das jeweilige *Pentafluorhalogenbenzol* wurde langsam in das heiße Reaktionsrohr eingetropft und der nicht umgesetzte Anteil zusammen mit den Reaktions- bzw. Pyrolyseprodukten hinter der Ofenzone in drei Auffanggefäßen bei 20°, -79° und -190° kondensiert. Das unumgesetzte Pentafluorhalogenbenzol wurde fraktionierend von den weniger flüchtigen Reaktionsprodukten abdestilliert, mit zusätzlichem C_6F_5X wieder auf die Ausgangsmenge gebracht und erneut über die erhitzte Kontaktmasse geleitet. Gelegentlich war nach mehreren Durchsätzen die Kontaktmasse durch abgeschiedenen Kohlenstoff so inaktiv geworden, daß sie ausgewechselt werden mußte. Das nach 10 bis 15 maligem Überleiten resultierende Produktgemisch wurde durch mehrmalige fraktionierende Destillation bei Normaldruck und i. Vak. aufgetrennt.

1. *Umsetzung von Si/Cu mit C_6F_5Br* : Aus insgesamt 250 g C_6F_5Br , 100 g *Si* und 17 g *Cu* wurden nach 10 maligem Durchsatz bei Temp. zwischen 600 und 650° 100 g unumgesetztes C_6F_5Br und 100 g Rohprodukt erhalten, die zunächst bei 20 Torr und anschließend bei 0.6 Torr fraktionierend destilliert wurden. Es resultierten:

Decafluorbiphenyl, 20 g, Sdp.₂₀ 110°, Schmp. 68°.

$C_{12}F_{10}$ (334.1) Ber. C 43.14 Gef. C 42.99

Mol.-Gew. 333 (osmometr. in Benzol)

Pentafluorphenyl-tribromsilan (2), 20 g, Sdp._{0.6} 70°.

$C_6Br_3F_5Si$ (434.9) Ber. C 16.57 Br 55.13 Si 6.46

Gef. C 18.83 Br 50.61 Si 5.91 Mol.-Gew. 425 (osmometr. in Benzol)

IR (Film): 1635, 1515, 1495, 1475, 1460, 1380, 1290, 1250, 1120, 1088, 1062, 985, 960, 935, 840, 712, 660, 618, 575, 505, 480 und 415/cm.

Die Differenz zwischen berechneten und gefundenen Analysendaten ergibt sich aus der Schwierigkeit, die noch in **2** erhaltenen ca. 10% Decafluorbiphenyl abzutrennen, da beide Komponenten nahezu gleiche Dampfdruckkurven besitzen. Es gelingt zwar durch mehrfache Normaldruckdestillation Decafluorbiphenyl, Sdp. 195°, von **2**, Sdp. 210°, abzutrennen, wegen der Destillationsverluste und des inerten Verhaltens von $C_{12}F_{10}$ bei den Folgereaktionen von **2** wurde hierauf jedoch verzichtet.

Bis(pentafluorphenyl)-dibromsilan (1), 30 g, Sdp._{0.6} 110°.

$C_{12}Br_2F_{10}Si$ (522.0) Ber. C 27.61 Br 30.61 Si 5.38

Gef. C 27.62 Br 30.51 Si 5.35

Mol.-Gew. 516 (osmometr. in Benzol)

IR (Film): 1640, 1520, 1475, 1463, 1380, 1295, 1255, 1140, 1090, 1018, 970, 910, 750, 722, 623, 585, 515, 492, 450, 438 und 410/cm.

Tris(pentafluorphenyl)-bromsilan, 5 g, Sdp._{0.6} 150–155°, Schmp. 80–83°.

$C_{18}BrF_{15}Si$ (609.2) Ber. C 35.49 Br 13.11 Si 4.59

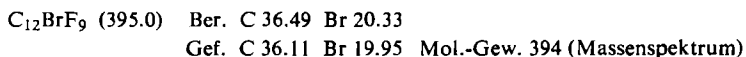
Gef. C 33.93 Br 12.65 Si 4.82

Mol.-Gew. 585 (osmometr. in Benzol)

Als Destillationsrückstand verblieben 5 g eines teerigen schwarzen Rückstandes, der beim Abkühlen glasig erstarrte.

Bei mehrfacher Wiederholung dieser Umsetzung blieben Art und Anteil der Reaktionsprodukte fast gleich, der Umsatz variierte jedoch in weitem Rahmen. Optimal wurde unter den angeführten Reaktionsbedingungen ein Produktgemisch folgender Zusammensetzung erhalten: 20 g Decafluorbiphenyl, 30 g **2**, 60 g **1** und 10 g Tris(pentafluorphenyl)-bromsilan.

Steigerung der Temperatur über 650° hinaus führte zu einer zunehmenden Zersetzung der Reaktionsprodukte unter Bildung eines komplexen Gemisches siliciumfreier Verbindungen. In reiner Form konnte neben *Decafluorbiphenyl* nur das 3.4.5.6.2'.3'.4'.5'.6'-Nonafluor-2-brombiphenyl, Schmp. 68–70°, isoliert werden.



Daneben kondensierte in dem auf –79° gekühlten Auffanggefäß ein Gemisch flüchtiger Verbindungen, das aufgrund der Analysenergebnisse (Br 70%, F 17%) verschieden substituierte *Fluorbromsilane* enthält. Erhöhung des Kupferanteils in der Kontaktmasse ergab zwar einen höheren Umsatz an Pentafluorbrombenzol, der jedoch lediglich auf einer verstärkten Bildung von Decafluorbiphenyl beruhte.

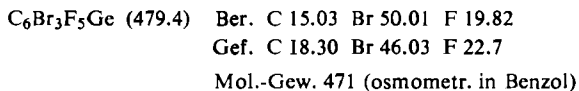
2. *Umsetzung von Cu mit C₆F₅Br*: Beim Überleiten von C₆F₅Br über auf 600° erhitztes feinteiliges *Kupferpulver* resultierte neben unumgesetztem C₆F₅Br reines *Decafluorbiphenyl*, Schmp. 68°, in Ausbeuten zwischen 30 und 50%.

3. *Umsetzung von Si/Cu mit C₆F₆*: *Hexafluorbenzol* reagierte bis 700° nicht mit *Silicium-Kupfer-Gemischen* unterschiedlicher Zusammensetzung. Oberhalb 700° resultierten nichtflüchtige teerige Produkte und *Tetrafluorsilan*, das durch die Molekulargewichtsbestimmung (SiF₄, ber. 104.1, gef. 103.6) und das Infrarotspektrum nachgewiesen wurde.

4. *Umsetzung von Si/Cu mit C₆F₅J*: Da bei Kupfergehalten von mehr als 10% ausschließlich Decafluorbiphenyl resultierte, wurde der Kupferanteil auf 5% reduziert und über diese Kontaktmasse bei 600° das C₆F₅J geleitet. Auch unter diesen Bedingungen wurden bei der Umsetzung von insgesamt 200 g C₆F₅J mit 100 g *Silicium* und 5 g *Kupfer* nach der Abtrennung des unumgesetzten C₆F₅J neben 100 g *Decafluorbiphenyl* lediglich 10 g einer höher-siedenden Flüssigkeit, Sdp._{0.1} 80–130°, isoliert. Der Gehalt an hydrolysierbarem Jod von 26% und das IR-Spektrum lieferten Hinweise darauf, daß diese Fraktion *Pentafluorphenyljodsilane* neben weiteren, nicht näher zu charakterisierenden Verbindungen enthält.

5. *Umsetzung von Ge/Cu mit C₆F₅Br*: Sechsmaliges Überleiten von insgesamt 200 g C₆F₅Br über eine auf 650° erhitzte Kontaktmasse aus 30 g *Germanium* und 20 g *Kupfer* lieferte nach der Abtrennung von 80 g unumgesetztem C₆F₅Br 90 g eines Substanzgemisches, aus dem durch fraktionierende Destillationen folgende Verbindungen isoliert wurden: *Decafluorbiphenyl*, 20 g, Sdp.₁₀ 92°, Schmp. 68°.

Pentafluorphenyl-tribromgerman (4), 15 g, Sdp._{0.6} 85°.



IR (Film): 1632, 1505, 1472, 1380, 1285, 1250, 1138, 1118, 1090, 1062, 985, 970, 950, 845, 810, 715, 660, 610, 575 und 485/cm.

Analog zur Reinisolierung von **2** war auch hier die Differenz zwischen berechneten und gefundenen Analysendaten auf die Schwierigkeit der quantitativen Abtrennung von Decafluorbiphenyl zurückzuführen.

Bis(pentafluorphenyl)-dibromgerman (3), 25 g, Sdp._{0,6} 120°.

$C_{12}Br_2F_{10}Ge$ (566.5) Ber. C 25.44 Br 28.21

Gef. C 25.31 Br 28.26 Mol.-Gew. 563 (osmometr. in Benzol)

IR (Film): 1638, 1510, 1475, 1382, 1288, 1140, 1096, 1082, 1005, 990, 970, 815, 715, 610 und 485/cm.

Tris(pentafluorphenyl)-bromgerman, 5 g, Sdp._{0,4} 150–160°, Schmp. 80–83°, identisch nach Analysendaten und IR-Spektrum mit dem in der Literatur¹³⁾ beschriebenen Produkt.

6. *Umsetzung von Sn/Cu mit C_6F_5Br* : Zwanzigmale Umsetzung von insgesamt 200 g *Pentafluorbrombenzol* mit einer auf 600° erhitzten Kontaktmasse aus gleichen Gewichtsanteilen *Zinn* und *Kupfer* lieferte nach Abtrennung von 90 g unumgesetztem C_6F_5Br 90 g Rohprodukt, aus dem durch fraktionierende Destillation lediglich 50 g *Decafluorbiphenyl*, Schmp. 68°, in reiner Form isoliert werden konnten. Es verblieb ein komplexes, nicht näher zu charakterisierendes Gemisch, dessen einzelne Fraktionen maximal 5% hydrolysierbares Brom enthielten.

Analoge Ergebnisse wurden bei der Reaktion von C_6F_5Br mit einem Kontakt aus 50% *Blei* und 50% *Kupfer* erzielt.

Ummetallierungsreaktionen

1. *Umsetzung von $SiBr_4$ mit C_6F_5Li* : Zu 0.2 Mol *n-Butyllithium* (aus 27.4 g *n-C₄H₉Br* und 2.8 g *Li* bei –5°) in 300 ccm Äther wurden bei –79° langsam 50 g C_6F_5Br (0.2 Mol) in 100 ccm Äther getropft und nach der Bildung des *Pentafluorphenyllithiums* bei der gleichen Temp. 100 g $SiBr_4$ (0.28 Mol) zugefügt. Nach dem Auftauen wurden Äther und überschüssiges $SiBr_4$ abdestilliert und aus dem verbleibenden Rückstand durch Sublimation bei 230°/0.3 Torr 30 g $Si(C_6F_5)_4$ (85%), Schmp. 248–250° (Lit.¹⁰⁾: 248–250°) isoliert.

2. *Umsetzung von $SiBr_4$ mit C_6F_5MgBr* : Zu 0.2 Mol *Pentafluorphenylmagnesiumbromid* (aus 4.86 g *Mg* und 50 g C_6F_5Br) in 300 ccm Äther wurde eine Lösung von 100 g $SiBr_4$ (0.28 Mol) in 200 ccm Äther getropft. Dann wurde 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und anschließend Äther und unumgesetztes $SiBr_4$ abdestilliert. Fraktionierende Destillation des Rückstandes lieferte 12 g *Bis(pentafluorphenyl)-brom-äthoxysilan* (24%), Sdp._{0,4} 110°.

$C_{14}H_3BrF_{10}OSi$ (487.2) Ber. C 34.51 H 1.02 Br 16.40 Si 5.76

Gef. C 34.20 H 1.27 Br 15.65 Si 5.70

Mol.-Gew. 471 (osmometr. in Benzol)

3. *Umsetzung von $(C_6F_5)_2SiBr(OC_2H_5)$ mit CH_3MgJ* : 16.6 g CH_3MgJ (0.1 Mol) und 10.0 g des *Silans* (0.02 Mol) wurden in 250 ccm Äther 48 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach der Hydrolyse wurden bei 85°/0.4 Torr 4 g *Dimethyl-bis(pentafluorphenyl)-silan* (50%), Schmp. 28–30° (Lit.²⁴⁾: 31.5–32°) erhalten.

4. *Umsetzung von 1 mit CH_3MgJ* : Aus 16.6 g CH_3MgJ (0.1 Mol) und 26.1 g **1** (0.05 Mol) in 250 ccm Äther entstanden nach 48stdg. Erhitzen 16 g $(CH_3)_2Si(C_6F_5)_2$ (80%), Sdp._{0,4} 84°, Schmp. 31–32°, identisch mit dem vorstehend erhaltenen Produkt.

5. *Umsetzung von 2 mit CH_3MgJ* : 16.6 g CH_3MgJ (0.1 Mol) ergaben mit 14.5 g **2** (0.033 Mol) in 250 ccm Äther 6 g (70%) *Trimethyl-pentafluorphenyl-silan*, Sdp.₁₅ 80° (Lit.²⁵⁾: Sdp.₁₄ 60°).

6. *Umsetzung von 1 mit C_2H_5MgBr* : 48stdg. Erhitzen von 13.4 g C_2H_5MgBr (0.1 Mol) mit 26.1 g **1** (0.05 Mol) in 250 ccm Äther ergab 16.8 g *Diäthyl-bis(pentafluorphenyl)-silan* (80%), Sdp._{0,4} 90°, Schmp. ca. –10°.

$C_{16}H_{10}F_{10}Si$ (420.3) Ber. C 45.72 H 2.40 Si 6.68

Gef. C 44.28 H 2.26 Si 6.62 Mol.-Gew. 420 (Massenspektrum)

IR (Film): 2968, 2945, 2920, 2885, 1640, 1540, 1475, 1460, 1450, 1412, 1375, 1285, 1235, 1132, 1080, 1000, 960, 760, 720, 710, 670, 635, 582, 510, 450 und 430/cm.

7. *Umsetzung von 2 mit C_2H_5MgBr* : 13.4 g C_2H_5MgBr (0.1 Mol) lieferten mit 15 g **2** nach 48stdg. Erhitzen in 250 ccm Äther 8 g *Triäthyl-pentafluorphenyl-silan* (85%), Sdp. 225°.

$C_{12}H_{15}F_5Si$ (282.3) Ber. C 51.06 H 5.36 Si 9.95

Gef. C 50.81 H 4.72 Si 9.90 Mol.-Gew. 281 (osmometr. in Benzol)

IR (Film): 2952, 2935, 2905, 2873, 1632, 1508, 1475, 1460, 1445, 1410, 1372, 1362, 1275, 1230, 1075, 995, 960, 752, 720, 710 und 690/cm.

8. *Umsetzung von $(C_6F_5)_3SiBr$ mit C_2H_5MgBr* : 6.6 g C_2H_5MgBr (0.05 Mol) wurden mit 10 g $(C_6F_5)_3SiBr$ (0.16 Mol) in 350 ccm Äther zunächst 24 Std. unter Rückfluß erhitzt und nach Abdestillieren von 250 ccm Äther weitere 24 Std. zum Sieden gebracht. Aus dem komplexen Reaktionsgemisch wurden 4.2 g *Diäthyl-bis(pentafluorphenyl)-silan* isoliert, die nach den Analysendaten und den IR-, NMR- und Massenspektren mit der aus **1** erhaltenen Verbindung identisch waren.

9. *Umsetzung von 3 mit CH_3MgJ* : 48stdg. Erhitzen von 16.6 g CH_3MgJ (0.1 Mol) mit 28.3 g **3** (0.05 Mol) in 250 ccm Äther ergab 20 g *Dimethyl-bis(pentafluorphenyl)-german* (90%), Sdp._{0.4} 82°, Schmp. 38–40°.

$C_{14}H_6F_{10}Ge$ (437.0) Ber. C 38.48 H 1.38

Gef. C 38.41 H 1.41 Mol.-Gew. 435 (osmometr. in Benzol)

IR (KBr): 2985, 2920, 1631, 1502, 1460, 1445, 1407, 1370, 1363, 1270, 1252, 1243, 1125, 1080, 1070, 1010, 958, 850, 818, 797, 772, 710, 620, 592 und 487/cm.

10. *Umsetzung von 4 mit CH_3MgJ* : 16.6 g CH_3MgJ (0.1 Mol) reagierten bei 24stdg. Erhitzen mit 16.0 g **4** (0.033 Mol) in 250 ccm Äther zu 8 g *Trimethyl-pentafluorphenyl-german* (84%), Sdp.₁₅ 85°.

$C_9H_9F_5Ge$ (284.8) Ber. C 37.96 H 3.19

Gef. C 38.09 H 3.06 Mol.-Gew. 285 (osmometr. in Benzol)

IR (Film): 2970, 2905, 1631, 1502, 1458, 1442, 1405, 1368, 1362, 1268, 1235, 1080, 1065, 955, 825, 792, 770, 760, 610 und 572/cm.

11. *Umsetzung von 3 mit C_2H_5MgBr* : 13.4 g C_2H_5MgBr (0.1 Mol) und 28.3 g **3** (0.05 Mol) in 250 ccm Äther ergaben nach 48stdg. Erhitzen 20 g *Diäthyl-bis(pentafluorphenyl)-german* (86%), Sdp._{0.2} 86°.

$C_{16}H_{10}F_{10}Ge$ (464.8) Ber. C 41.34 H 2.17

Gef. C 41.21 H 2.08 Mol.-Gew. 466 (osmometr. in Benzol)

IR (Film): 2955, 2930, 2905, 2870, 1632, 1505, 1462, 1455, 1370, 1365, 1271, 1222, 1125, 1070, 1005, 957, 800, 740, 710, 680, 608, 580, 550 und 480/cm.

Fluorierungsreaktionen

Bei diesen Umsetzungen wurde jeweils das heterogene Gemisch aus dem Bromsilan bzw. Bromgerman und einem Überschuß des Fluorierungsmittels unter Rühren auf Temp. zwischen 100 und 200° erhitzt und anschließend durch fraktionierende Destillation aufgetrennt.

1. *Bis(pentafluorphenyl)-difluorsilan*: 48stdg. Erhitzen von 10.5 g **1** (0.02 Mol) mit 10 g SbF_3 auf 130–160° lieferte 8 g $(C_6F_5)_2SiF_2$ (87%), Sdp.₁₀ 90°, Sdp.₇₆₀ 207°, neben $SbBr_3$, Schmp. 96°, und unumgesetztem SbF_3 , Subl.-P. 250°/0.4 Torr.

$C_{12}F_{12}Si$ (400.2) Ber. C 36.02 F⁴⁴ 9.50 Si 7.02 Gef. C 35.90 F 9.50 Si 7.00

IR (Film): 1643, 1515, 1487, 1470, 1460, 1385, 1298, 1140, 1100, 1020, 970, 905, 870, 814, 750, 725, 627, 585, 530, 448 und 402/cm.

⁴⁴) Gehalt an hydrolysierbarem Fluor.

2. *Pentafluorphenyl-trifluorsilan*: 48stdg. Erhitzen von 21.8 g **2** (0.05 Mol) mit 18.0 g SbF_3 (0.1 Mol) auf 140–160° ergab 10 g $C_6F_5SiF_3$ (87%), Sdp. 102° (Lit. 27): 105°.

C_6F_8Si (252.2) Ber. C 28.58 F⁴⁴) 22.61 Si 11.14 Gef. C 28.10 F 22.23 Si 11.14

IR (Film): 1647, 1545, 1518, 1487, 1475, 1395, 1388, 1302, 1132, 1100, 1020, 970, 902, 803, 723, 711, 628, 582, 512, 467, 438 und 400/cm.

3. *Tris(pentafluorphenyl)-fluorsilan*: 3 g $(C_6F_5)_3SiBr$ (0.005 Mol) und 10 g Na_2SiF_6 (0.053 Mol) wurden 48 Stdn. im Einschlußrohr auf 200° erhitzt. Destillation des Reaktionsgemisches lieferte 1.7 g $(C_6F_5)_3SiF$ (63%), Sdp._{0.1} 118–120°, Schmp. 96–98°.

$C_{18}F_{16}Si$ (548.3) Ber. C 39.43 F⁴⁴) 3.46 Gef. C 38.68 F 3.80

IR (KBr): 1640, 1515, 1470 (breit), 1380, 1295, 1150, 1090, 1020, 968, 905, 860, 812, 750, 720, 620, 580, 525 und 442/cm.

4. *Bis(pentafluorphenyl)-difluorgerman*: 24stdg. Erhitzen von 11.3 g **3** (0.02 Mol) mit 10.3 g (0.1 Mol) aktiviertem *Zinkfluorid* (dargestellt durch Erhitzen von basischem *Zinkcarbonat* mit 40proz. *Flußsäure* und Trocknen bei 105°) auf 150–170° lieferte 4 g $(C_6F_5)_2GeF_2$ (45%), Sdp._{0.4} 85°.

$C_{12}F_{12}Ge$ (444.7) Ber. C 32.41 F⁴⁴) 8.54 Gef. C 32.41 F 8.48

IR (Film): 1637, 1510, 1485, 1478, 1385, 1291, 1140, 1085, 1030, 1010, 970, 830, 735, 717, 702, 620, 580 und 498/cm.

5. *Pentafluorphenyl-trifluorgerman*: 9.6 g **4** (0.02 Mol) und 18.0 g SbF_3 (0.1 Mol) ergaben nach 48stdg. Erhitzen auf 150–160° 4.5 g $C_6F_5GeF_3$ (76%), Sdp. 110°.

C_6F_8Ge (296.7) Ber. C 24.29 F⁴⁴) 19.21 Gef. C 24.68 F 19.00

IR (Film): 1637, 1510, 1490, 1485, 1475, 1392, 1375, 1340, 1295, 1100, 1087, 1010, 970, 830, 745, 715, 685, 620, 605 und 495/cm.

Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen

1. Hydrolyse von **1**

a) 5.2 g **1** (0.01 Mol) wurden mit 100 ccm *Wasser* überschichtet und die nach 4 Stdn. resultierenden farblosen Kristalle mit weiterem *Wasser* bis zur Neutralreaktion gewaschen. Erhalten wurden 3.9 g *Bis(pentafluorphenyl)-silandiol (5)* (ca. 100%), Schmp. 170°.

$C_{12}H_2F_{10}O_2Si$ (396.2) Ber. C 36.38 H 0.51 Si 7.09

Gef. C 37.13 H 0.37 Si 7.10 Mol.-Gew. 396 (Massenspektrum)

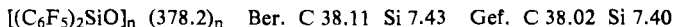
IR (KBr): 3690, 3450 (Schwerpunkt), 1642, 1530, 1515, 1480, 1465, 1380, 1292, 1163, 1140, 1125, 1110, 990, 962, 950, 920, 830, 750, 722, 710, 620, 580, 525, 495, 452, 440 und 428/cm.

b) Wurde der Darstellungsweg a) von **5** nur dahingehend geändert, daß **1** in überschüssiges *Wasser* eingetropt wurde, so resultierten ebenfalls farblose Kristalle, Schmp. 120–122°, die nach IR- und Massenspektrum (Molekül-Ion *m/e* 396) und den Analysendaten (Gef. C 36.12 H 0.83 Si 7.00) mit der höherschmelzenden Form von **5** identisch waren.

c) Durchführung der Hydrolyse von **1** in homogener Lösung, z. B. in *wasserhaltigem Äther* oder *Aceton*, führte nicht zur Bildung von **5**, sondern unmittelbar zum *Poly-[bis(pentafluorphenyl)-siloxan]*. Der schnell hintereinander erfolgende Ablauf von Hydrolyse- und Kondensationsreaktion ließ sich durch die in Abständen von 2 Min. vorgenommenen osmometrischen Molekulargewichtsbestimmungen an einer Lösung von **1** in feuchtem *Aceton* demonstrieren, die die Werte 1380, 1815 und 2517 g/Mol lieferten.

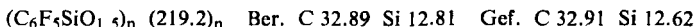
d) Analog a) ergaben 4.0 g *Bis(pentafluorphenyl)-difluorsilan* bei der Hydrolyse 3.95 g **5** (ca. 100%), Schmp. 170°.

2. *Kondensation von 5 zum Polysiloxan*: 4.0 g **5** (0.01 Mol) wurden langsam erhitzt, wobei zunächst bei 120° langsame, bei 170° spontane Abspaltung von Wasser und Bildung einer harzartigen Masse zu beobachten waren: Bei fortgesetztem Erhitzen ging diese ohne Änderung der analytischen Zusammensetzung in einen celluloidartigen Festkörper über. Erhalten wurden 3.8 g *Poly-[bis(pentafluorphenyl)-siloxan]* (100%), Zers.-P. 355°.

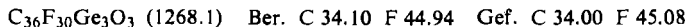


IR (KBr): 1643, 1517, 1470 (breit), 1385, 1378, 1290, 1165, 1150, 1130 (breit), 1090, 1050, 990, 965, 750, 722, 625, 582, 522 und 450/cm.

3. *Hydrolyse von 2*: Aus 4.3 g **2** (0.01 Mol) und überschüssigem *Wasser* bildeten sich 2.1 g (ca. 95%) eines *Silikonkautschuks*, Zers.-P. 355°.



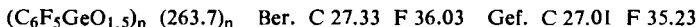
4. *Hydrolyse von 3*: 5.7 g **3** (0.01 Mol) wurden im Verlaufe von 10 Stdn. mehrfach mit jeweils 100 ccm *Wasser* überschichtet und die nach dieser Zeit resultierende Kristallmasse mit weiterem Wasser bis zur Neutralreaktion gewaschen, getrocknet und bei 230°/0.4 Torr sublimiert. Es resultierten 3.8 g *trimeres Bis(pentafluorphenyl)-germoxan*, Schmp. 255°, in Form farbloser Kristalle.



Mol.-Gew. 1260 (Massenspektrum, bezogen auf ^{70}Ge)

IR (KBr): 1635, 1510, 1470 (breit), 1390, 1379, 1285, 1185, 1083, 1010, 967, 890, 825, 815, 748, 720, 612, 575, 522, 490, 485 und 440/cm.

5. *Hydrolyse von 4*: Wie vorstehend lieferten 4.8 g **4** (0.01 Mol) mit *Wasser* 2.6 g des entsprechenden *Polygermoxans* (ca. 100%).



Reaktionen des Tetrakis(pentafluorphenyl)-silans

1. *Umsetzungen von $Si(C_6F_5)_4$ mit Säuren*: Jeweils 20 g $Si(C_6F_5)_4$ (0.03 Mol) wurden mit einem Überschuß der folgenden wasserfreien Säuren auf die angegebenen Temp. erhitzt: a) *Trifluoressigsäure*, 71°, 48 Stdn., b) *Trifluormethansulfonsäure*, 162°, 8 Stdn., c) *Schwefelsäure*, 300°, 10 Stdn. Zurückerhalten wurden an $Si(C_6F_5)_4$ a) 100%, b) 80%, c) 80% neben 1 g *Pentafluorbenzol*, Sdp. 81°.

2. *Umsetzung von $Si(C_6F_5)_4$ mit Brom*: Beim Erhitzen von 20 g $Si(C_6F_5)_4$ mit überschüssigem *Brom* unter Rückfluß wurden 19.6 g der Ausgangsverbindung zurückerhalten. Analog wurden beim 48stdg. Erhitzen von 20 g $Si(C_6F_5)_4$ mit 50 ccm *Brom* in einer Quarzapparatur unter UV-Belichtung 19.7 g zurückgewonnen.

3. *Umsetzung von $Si(C_6F_5)_4$ mit SO_3* : Auf 20 g $Si(C_6F_5)_4$ wurde bei -79° ein Überschuß an SO_3 kondensiert (gewonnen durch Erhitzen von Oleum und Trocknung über P_4O_{10}). Nach dem Auftauen wurde 4 Stdn. auf 40° erhitzt. Durch Sublimation wurden 19.8 g $Si(C_6F_5)_4$ zurückerhalten.

Thermolysereaktionen

Zur Verfolgung des Pyrolyseablaufes wurden die angegebenen Silane im Verlauf von 8 Stdn. bei ca. 0.5 Torr durch ein mit Quarzstücken gefülltes und von außen auf 800° beheiztes Quarzrohr geleitet. Neben den angeführten Fluorsilanen resultierten dabei schwarzbraune, teerige, nicht flüchtige Festkörper und geringe Mengen an HF. Es resultierten *Trimethylfluorsilan*, Sdp.₇₄₀ 16°, aus $(CH_3)_3SiC_6F_5$, *Dimethyldifluorsilan*, Sdp. 0°, aus $(CH_3)_2Si(C_6F_5)_2$, *Phenyltrifluorsilan*, Sdp. 102°, aus $C_6H_5Si(C_6F_5)_3$, *Diphenyldifluorsilan*, Sdp. 245–250°, aus $(C_6H_5)_2Si(C_6F_5)_2$.

[359/71]