

Additions- und Substitutionsreaktionen mit Triorganosilanen

Von E. FISCHER, G. SCHOTT und A. D. PETROW¹⁾

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die Umsetzung von Triarylsilanen mit Allylbromid in Gegenwart von AlCl_3 gestattet es, die entsprechenden Triarylbromsilane in guten Ausbeuten zu erhalten. Erstmals wurden dargestellt: Tris(p-fluorphenyl)bromsilan, Tris(p-chlorphenyl)bromsilan und Tritolylbromsilan.

Aus dem bisher noch unbekanntem Tris(p-bromphenyl)silan wurde durch Bromierung in CCl_4 das Tris(p-bromphenyl)bromsilan erhalten. In Gegenwart von Katalysatoren wird Allylbromid von Triorganosilanen zu Triorgano-3-brompropylsilanen addiert. Es werden einige typische Reaktionen mit diesen Verbindungen beschrieben.

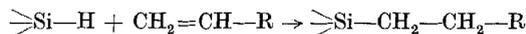
Beim Umsatz von Triarylsilanen mit Vinyl- und Allylhalogeniden bei Temperaturen von $580\text{--}640^\circ$ erhält man Triarylalkenylsilane und Triarylhalogensilane. Einige neue Silane und zwar Tritolylallylsilan, Tris(p-chlorphenyl)allylsilan und Tris(p-chlorphenyl)-vinylsilan wurden isoliert.

Von den Triarylsilanen und einigen anderen hocharylierten Silanen wurden die IR-Spektren aufgenommen und aus der SiH-Valenzschwingung die Elektronegativität der Silylgruppe und die Kraftkonstante der SiH-Bindung annähernd berechnet.

Bei der technischen Umsetzung von Silicium mit Halogenwasserstoffen oder Organohalogeniden nach dem Verfahren der Direktsynthese von R. MÜLLER und E. G. ROCHOW fallen Hydridsilane in nicht unerheblichen Mengen an.

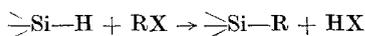
Will man SiHCl_3 und $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}_2$ und andere Produkte zur Gewinnung von Silikonen ausnutzen, so wird es in der Regel erwünscht sein, den Hydrid-Wasserstoff durch eine am Silicium gebundene Organogruppe zu ersetzen. Hierzu kommen prinzipiell folgende Umsetzungen in Frage:

A. Additionsreaktionen mit Alkenen:

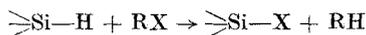


¹⁾ Prof. Dr. A. D. PETROW, Moskau, Inst. für org. Chemie d. Akad. der Wiss. der UdSSR; Prof. Dr. G. SCHOTT, Rostock, Inst. für anorg. Chemie der Universität Rostock; Dr. E. FISCHER, VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Versuchsabteilung.

B. Substitutionsreaktionen mit Halogenalkanen:



Die gleichen Reaktionspartner können aber auch im Sinne der Gleichung



reagieren.

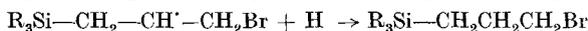
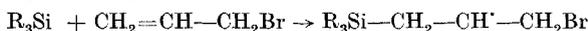
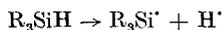
Um die Wirkungsweise dieser drei Reaktionstypen vergleichen zu können, haben wir Hydridsilane mit Alkenylhalogeniden umgesetzt, die im Prinzip je nach Reaktionsbedingungen alle drei Reaktionen realisieren können. Ergänzt wurden diese Untersuchungen durch einige Reaktionen mit Arylhalogeniden.

Hinsichtlich der Silankomponente wurden für alle Umsetzungen ausschließlich Triorganosilane eingesetzt, da sie als monofunktionelle Substanzen die einfachsten Reaktionsverhältnisse erwarten ließen und erfahrungsgemäß langsamer und damit kontrollierbarer reagieren als die di- und trifunktionellen Hydridsilane. Ein Hauptanliegen der durchgeführten Untersuchungen war es dabei auch, die Abhängigkeit des Reaktionsablaufes von der Art der am Si gebundenen an der Reaktion nicht direkt beteiligten Organoreste zu beobachten.

In den folgenden Abschnitten werden die eigenen Untersuchungen zusammen mit den Ergebnissen anderer Autoren diskutiert.

A. Addition

Additionsreaktionen mit Silanen sind seit langem bekannt. Sie wurden von vielen Autoren untersucht²⁾. Diese Reaktionen werden durch UV-Licht, Peroxide, Platin/Kohle, Hexachloroplatin-(IV)-säure/Isopropanol sowie durch eine Reihe spezieller Katalysatorgemische³⁾ beschleunigt. Daraus kann mit Sicherheit geschlossen werden, daß es sich hierbei um einen radikalischen Reaktionstyp handelt^{4) 5) 6)}. Die von uns untersuchte Addition von Allylbromid an Triorganosilanen⁷⁾ sollte also wie folgt verlaufen:



²⁾ C. A. BURKHARD u. R. H. KRIEBLE, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 2687 (1947); A. J. BARRY, L. DE PREE, J. W. GILKEY u. D. E. HOOK, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 2916 (1947); E. W. PIETRUSZA, L. H. SOMMER u. F. C. WHITMORE, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 484 (1948); G. SCHOTT u. H. BERGE, *Chem. Techn.* **6**, 503 (1954).

³⁾ B. A. BLUESTEIN, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1000 (1961).

⁴⁾ D. C. WHITE u. E. G. ROCHOW, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 3897 (1954).

⁵⁾ J. S. CURTICE, *Iowa State Coll. J. Sci.* **29**, 399 (1955).

⁶⁾ F. R. MAJO u. R. A. GREGG, *Discuss. Faraday Soc.* **2**, 328 (1946).

⁷⁾ G. SCHOTT u. E. FISCHER, *Chem. Ber.* **93**, 2525 (1960).

Die Anlagerung des Silylradikals erfolgt bevorzugt an das endständige C-Atom der Doppelbindung, was durch das Auftreten von über 90% unverzweigt-kettiger Additionsprodukte bewiesen wird. So konnten wir bei UV-Bestrahlung aus Triäthylsilan das Triäthyl-(3-brompropyl)silan und aus Tri-n-propylsilan das Tri-n-propyl-(3-brompropyl)silan und bei katalytischer Einwirkung von 1,5proz. Hexachloroplatin(IV)säure aus Triphenylsilan das Triphenyl-(3-brompropyl)silan darstellen.

Diese (3-Brompropyl)-silane sind in bezug auf die gegenseitigen Wechselwirkungen zwischen den Si- und Br-Atomen interessant, was an Hand einiger typischer Reaktionen dargelegt werden soll.

Reaktionen der (3-Brompropyl)silane

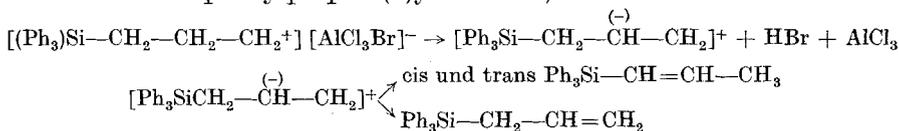
1. Funktionelle Gruppen, die sich im Alkylrest in 3-Stellung befinden, ähneln in ihren Eigenschaften zwar meistens schon denen der reinen analogen Kohlenstoffverbindungen, doch übt das Silicium in den untersuchten Verbindungen noch einen bemerkenswerten Einfluß auf die Natur der CBr-Bindung aus. Es ist zum Beispiel leicht möglich, das Brom durch die CN-Gruppe zu ersetzen. Cyanalkylsilane sind aber begehrte Zusätze bei der Herstellung von Silikonkautschuk.

2. Auch an einem anderen Reaktionstyp zeigt sich die weitreichende Wechselwirkung zwischen dem Silicium und Brom in den betrachteten Molekeln. So reagieren zum Beispiel Substanzen vom Typ einer LEWIS-Säure in ganz unterschiedlicher Weise mit 3-Bromalkylsilanen. Ist das Silicium alkylsubstituiert, so erfolgt eine Abspaltung von Cyclopropan unter Bildung des entsprechenden Bromsilans. Begründet dürfte dieses Verhalten etwa in folgendem Reaktionsschema sein:



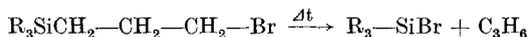
Der durch die Abspaltung des Br-Ions zunächst am C-Atom induzierte Elektronenmangel verlagert sich nach dem elektropositiveren Si-Atom, lockert dadurch die Si-C-Bindung und erleichtert die Abspaltung des Cyclopropan. Das für sich allein instabile Siliconium-Ion fängt das vorher abgespaltene Br-Ion wieder ein unter Knüpfung einer SiBr-Bindung. Wenn das Si-Atom dagegen stark negativ substituiert ist ($\text{Cl}_3\text{Si}-$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}-$), dann ist die Elektronenverschiebung, die als erste Reaktionsstufe angenommen worden ist, erklärlicherweise erschwert und die obige Reaktion findet nicht statt. Triphenyl(3-brompropyl)silan reagiert dementsprechend unter HBr-Abspaltung zu einem Gemisch von Triphenyl-allyl-silan und zwei cis-

transisomeren Triphenylpropen-(1)yl-silanen⁸⁾:



Die Lage der Doppelbindung wurde IR-spektroskopisch nachgewiesen. Über das Verhältnis der drei Propenisomeren zueinander kann bisher noch nichts gesagt werden. Sicher wird dieses Verhältnis jedoch auch durch die Wirkung des negativen induktiven Effektes der Silylgruppe bestimmt⁸⁾.

3. Die thermische Zersetzung der 3-Brompropylsilane führt in jedem Falle zur Bildung von Bromsilan und C_3H_6

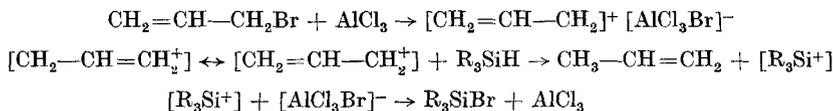


Mit dieser Reaktion ist auch das Auftreten von 2—3% Triorganobromsilanen in den Reaktionsprodukten der Additionsreaktion zu erklären.

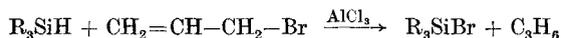
B. Substitution

1. Katalytische Substitution des Silan-Wasserstoffes in Hydridsilanen:

In Gegenwart von LEWIS-Säuren reagieren Alkyl- oder Alkenylhalogenide bevorzugt im Sinne der oben angeführten Gleichung, wobei unter Abspaltung eines Alkans bzw. Alkens eine Si-X-Bindung geknüpft wird²⁴⁾.



Ist das Silicium genügend positiv substituiert, kann man mit fast 90% Umsatz aus den Triorganosilanen die entsprechenden Triorganohalogenisilane erhalten:



Aus Allylbromid als Bromierungskomponente entsteht Propylen. Wirkt an der Silylgruppe dagegen ein negativer induktiver Effekt, so ist die Sprengung der SiH-Bindung (elektrophile Substitution SE_2) erschwert oder sogar ausgeschlossen. So reagiert zum Beispiel Tris-(p-bromphenyl)silan nicht mehr mit Allylbromid in Gegenwart von AlCl_3 und SiHCl_3 ist sogar mit Brom nicht mehr umsetzbar.

Es sei noch beiläufig darauf hingewiesen⁷⁾, daß eine entsprechende Reaktion von Allylbromid mit Triäthylsilan ohne Katalysator nicht möglich ist (bei Temp. bis 200°). Die bei WESTERMARK⁹⁾ beschriebenen gegenteiligen

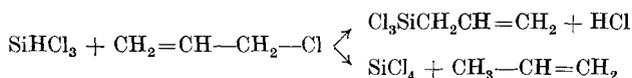
⁸⁾ M. E. DOLGAJA, Dissertation Moskau 1960, Inst. org. Chem. d. Akad. Wiss. UdSSR.

⁹⁾ H. WESTERMARK, Acta chem. Scand. 8, 1086 (1954).

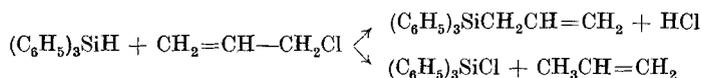
Ergebnisse dürften durch die Anwesenheit von Diäthylsilan ($(C_2H_5)_2SiH_2$) im verwendeten Triäthylsilan zu erklären sein¹⁰⁾.

Die kurz beschriebene Addition und Substitution an der SiH-Bindung gestatten es also, präparativ substituierte Alkylsilane, Alkenylsilane und Halogensilane darzustellen. Da Hydridsilane als Ausgangsprodukte für die Technik in reichlicher Menge zur Verfügung stehen¹¹⁾, sind diese Reaktionen zur Darstellung von Allylhalogensilanen, Vinylsilanen und Perfluorocyclobutylhalogensilanen von großer Bedeutung.

2. Hochtemperaturreaktionen: Besonders interessant gestaltet sich die Substitution an der SiH-Bindung, wenn man auf Katalysatoren verzichtet und in der Gasphase bei etwa 600° arbeitet¹²⁾, da hierbei die beiden möglichen Umsetzungen gleichzeitig auftreten können. Sie treten als Konkurrenzreaktionen in Erscheinung¹³⁾, deren gegenseitiges Verhältnis im wesentlichen durch die Elektronegativität der Silylgruppe bestimmt wird. Bei stark elektronegativer Substitution des Siliciums kommt es vorwiegend zur Bildung einer neuen SiC-Bindung. So erhält man zum Beispiel aus $SiHCl_3$ und Allylchlorid zu 55% Allyltrichlorsilan und etwa 10% $SiCl_4$:¹²⁾



Bemerkenswert ist nun, daß auch die Triarylsilane recht hohe Ausbeuten an Triarylalkenylsilanen liefern¹⁴⁾. Formal kann man für die Reaktion von Triphenylsilan mit Allylchlorid folgende Gleichung schreiben:



Die Temperaturabhängigkeit dieser Reaktion ist aus Abb. 1 ersichtlich. Bei 620° erreicht man eine maximale Ausbeute von 17% Triphenyllallylsilan. Wird dagegen Allylbromid in die Reaktion eingesetzt, so liegen die Ausbeuten an Allylsilan im allgemeinen niedriger, dafür ist der prozentuale Anteil an gebildetem Bromsilan relativ hoch. Man kann diese Tatsache zwanglos durch die niedrige thermische Stabilität des Allylbromids erklären.

¹⁰⁾ B. W. DOLGOW, S. N. BORISSOW u. M. G. WORONKOW, J. allg. Chem. (russ.) **27**, 716 (1957).

¹¹⁾ A. R. GILBERT, G. D. COOPER u. R. W. SCHADE, Ind. Engng. Chem. **51**, 665 (1959).

¹²⁾ E. A. TSCHERNYSCHEW, LI GUAN LIAN u. A. D. PETROW, Nachr. Akad. Wiss. (UdSSR), Abt. Chem. Wiss. **127**, 808 (1959).

¹³⁾ A. D. PETROW, W. F. MIRONOW u. D. KOMANITSCH, Nachr. Akad. Wiss. (UdSSR), Abt. Chem. Wiss. **1957**, 1393.

¹⁴⁾ E. FISCHER u. A. D. PETROW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **138**, 136 (1961).

In entsprechender Weise wurden außer Triphenylsilan noch Tritolylsilan und Tris-(p-chlorphenyl)silan mit Allylhalogeniden zur Reaktion gebracht. Bei 600° kann man z. B. aus Tris-(p-chlorphenyl)silan und Allylchlorid zu

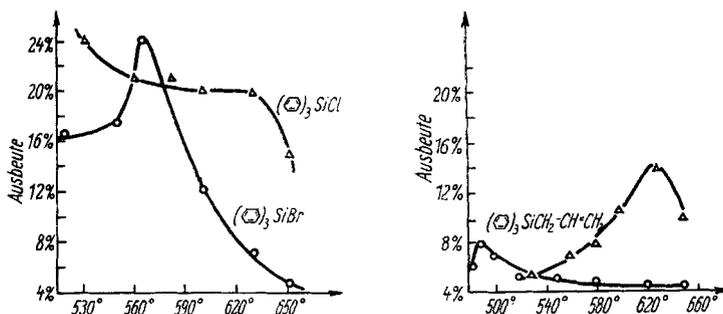


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Reaktion von Triphenylsilan mit Allylchlorid oder Allylbromid

42% Tris-(p-chlorphenyl)allylsilan gewinnen. Die Angaben über die Ausbeute der übrigen Umsetzungen sind in Abb. 2 dargestellt und lassen den Substituenteneffekt deutlich erkennen. Analoge Umsetzungen wurden auch mit Vinylchlorid und Vinylbromid vorgenommen. Im Vergleich zum Allylchlorid liegen die Ausbeuten infolge Pyrolyse niedriger. Bei 590° erhält man

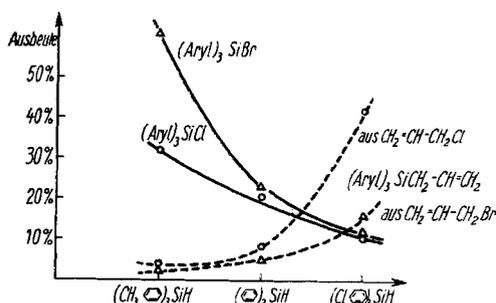


Abb. 2. Bildungsverhältnisse von Triarylalkenylsilanen und Triarylhalogensilanen aus Triarylsilanen und Allylchlorid oder Allylbromid

aus Triphenylsilan und Vinylchlorid 8% Triphenylvinylsilan. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion von Triphenylsilan mit den Vinylhalogeniden zeigt Abb. 3. Dieser interessante Reaktionstyp läßt sich auch auf andere Diorgano- und Triorganosilane (R_2SiH_2 und R_3SiH), die eine gewisse thermische Stabilität besitzen, anwenden. An die Alkenylhalogenide sind keine besonderen Anforderungen zu stellen. Am besten eignen sich auf Grund der

Pyrolysebeständigkeit Fluoride und Chloride mit α -, β -, γ -ständiger Doppelbindung. Je weiter die Doppelbindung vom Halogen entfernt ist, desto schlechter reagieren die Alkenylhalogenide mit den Hydridsilanen. Es be-

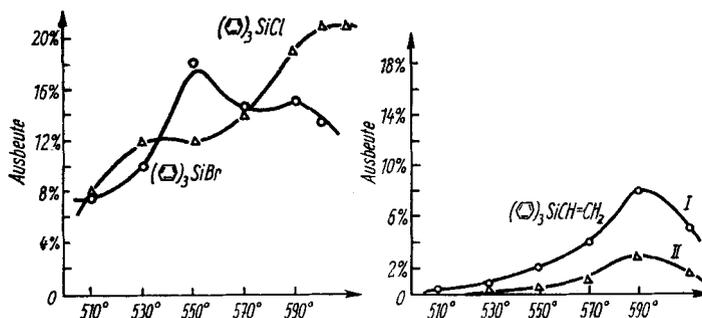


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Reaktion von Triarylsilanen mit Vinylchlorid (I) und Vinylbromid (II)

steht eine direkte Abhängigkeit zwischen den Dipolmomenten und der Reaktivität der Alkenylhalogenide. Alkylhalogenide reagieren ohne Katalysator praktisch nicht mehr mit Triarylsilanen. Es ist deshalb höchst überraschend, daß sich auch Arylhalogenide für die Hochtemperaturreaktion verwenden lassen^{12) 15)}.

Beim Umsatz von Tritolylsilan oder Triphenylsilan mit Chlorbenzol sind die Ausbeuten an Tetraarylsilanen jedoch sehr niedrig, so daß sich eine präparative Methode zu ihrer Darstellung nicht lohnt. Zu über 30% erfolgt Umsatz unter Bildung von Triarylsilagensilanen. Beim Umsatz von Tris-(p-chlorphenyl)silan mit Chlorbenzol lassen sich jedoch 19% Tris-(p-chlorphenyl)phenylsilan gewinnen. Siehe dazu Abb. 4. An diesem Beispiel ist wieder deutlich der Effekt der negativen Substitution des Siliciums zu

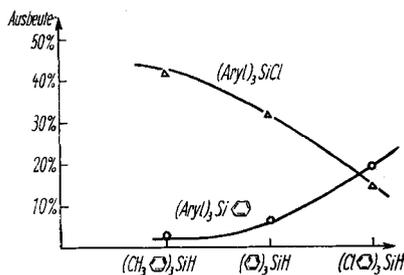
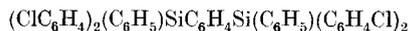


Abb. 4. Bildungsverhältnisse bei der Reaktion von Triarylsilanen mit Chlorbenzol

¹⁵⁾ A. J. BARRY, J. W. GILKEY u. D. E. HOOK, Ind. Engng. Chem. **151**, 131 (1959).

erkennen. Offensichtlich ist diese Reaktion aber verwickelter, denn außer Tris-(p-chlorphenyl)-chlorsilan und Tris-(p-chlorphenyl)phenylsilan kann noch eine dritte Substanz mit dem Molgewicht 710 bis 730 isoliert werden. Es handelt sich dabei um das 1,4-Bis[bis-(p-chlorphenyl)phenylsilyl]benzol:



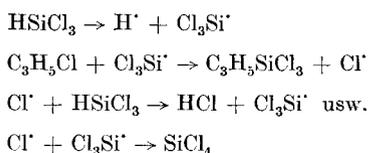
Beim Weiterverfolgen dieser Reaktion¹⁶⁾, gelang es dann, aus Tris-(p-chlorphenyl)silan und p-Dichlorbenzol eine Substanz mit dem Molgewicht 788, das 1,4-Bis-[tris-(p-chlorphenyl)silyl]benzol zu isolieren:



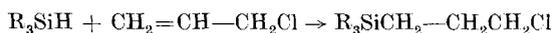
Weiter konnten 1,4-Bis[triphenylsilyl]benzol und 1,4-Bis[trixenylsilyl]benzol dargestellt werden.

Diese hocharylierten Verbindungen¹⁷⁾ stellen ausgezeichnete thermostabile Substanzen dar, die bisher nur durch metallorganische Synthesen dargestellt werden konnten. Die hohen Schmelzpunkte kann man durch Gewinnung von isomeren Gemischen oder deren Eutektika erheblich herabdrücken. Sicher lassen sich auch durch Anwendung von chlorierten Heterocyclen noch andere thermostabile Substanzen gewinnen¹⁸⁾.

Als Reaktionsmechanismus werden für die Hochtemperaturumsetzungen von anderen Autoren Radikalreaktionen diskutiert¹²⁾¹⁹⁾, zum Beispiel:



Man ist nicht in der Lage, mit dieser Reaktionsfolge die starke Substituentenabhängigkeit der Reaktion zu erklären. Ebenso sollten nach diesem Schema Reaktionen mit Alkenylfluoriden nicht ablaufen. Die Praxis beweist aber das Gegenteil. Aus Allylfluorid und SiHCl_3 erhält man Allyltrichlorsilan in 35proz. Ausbeute. Sinnvoller scheint es, eine zweistufige Reaktion anzunehmen, in deren 1. Stufe sich durch einen Radikalmechanismus folgende Verbindung bildet:



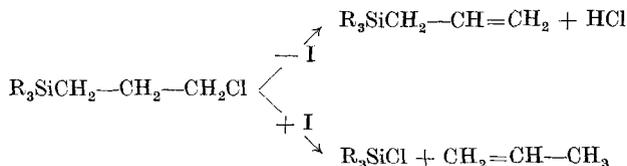
¹⁶⁾ A. D. PETROW u. E. FISCHER, Nachr. Akad. Wiss. (UdSSR), Abt. Chem. Wiss. **1962**, 168.

¹⁷⁾ Department of Commerce USA, Report N 151860 (1959).

¹⁸⁾ D. MOHLER u. J. E. SELLERS, A. P. 2598436.

¹⁹⁾ LI GUAN LIAN, Dissertation Moskau 1960, Inst. org. Chem. d. Akad. Wiss. UdSSR.

In Abhängigkeit vom induktiven Effekt der Silylgruppe zerfällt diese Verbindung dann thermisch entweder in Alkenylsilan oder in Halogensilan:



Durch die bisher gesammelten Erkenntnisse kann dieses Reaktionsschema allerdings noch nicht vollständig bewiesen werden²⁰⁾.

C. IR-Spektren

An dieser Stelle sei W. A. SCHLAPOTSCHNIKOW aus dem Institut für organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der UdSSR in Moskau für die Aufnahme der IR-Spektren herzlich gedankt.

Um über die Wirkung eines induktiven Effektes der Silylgruppe detaillierte Aussagen machen zu können, wurden von einigen Hydridsilanen die IR-Spektren aufgenommen. Aus der SiH-Valenzschwingung kann man die Gruppenelektronegativität der Silylgruppe berechnen²¹⁾. Bei negativer Substitution des Siliciums werden offenbar die Elektronen mit von den Substituenten beansprucht, was den s-Charakter der SiH-Bindung vergrößert. Eine solche Änderung des Hybrid-Zustandes der Bindung (sicher sogar unter Mitbeanspruchung des 3d-Niveaus des Siliciums²²⁾) hat aber eine geometrische Deformation der betrachteten Molekel zur Folge.

Die Tabelle 1 gibt die Valenzschwingungen der SiH-Bindung einiger Silane und die daraus berechneten Elektronegativitäten der Silylgruppe wieder.

Der mittlere Wert der Kraftkonstanten der SiH-Bindung in Triarylsilanen beträgt 2,73 m dyn/Å und der mittlere Abstand Si—H in Triarylsilanen 1,486 Å.

Diese Ergebnisse reichen aber für eine Erklärung des Reaktionsablaufes bei der Hochtemperaturreaktion nicht aus. Um Aussagen über die Kinetik machen zu können, sind noch weitere Untersuchungen dieser interessanten und für die Technik wichtigen Reaktion nötig.

D. Versuchsergebnisse

Alle Triarylsilane wurden aus SiHCl₃ nach der GRIGNARD-Methode hergestellt:

Triphenylsilan $F = 46^\circ$, Tris(p-fluorphenyl)silan $F = 47^\circ$, Tritolylsilan $F = 71^\circ$, Tris(p-chlorphenyl)silan $F = 82^\circ$, Tris(p-methoxy-phenyl)silan $F = 77^\circ$, Tris(p-triflormethylphenyl)silan $F = 83^\circ$.

²⁰⁾ E. FISCHER, Dissertation Rostock 1961, Inst. f. anorg. Chemie d. Universität.

²¹⁾ W. A. PONOMARENKO u. JU. P. JEGOROW, Nachr. Akad. Wiss. (UdSSR), Abt. Chem. Wiss. 1960, 1133.

²²⁾ L. J. BELLAMY, Spectrochim Acta 1959, 60.

Tabelle 1

Silan	$f_{\text{SiH}}(\text{cm}^{-1})$	X	Kraft- konstante mdyn/Å
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$	2098	2,08	2,66
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH}$	2126	2,10	2,70
$(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{SiH}$	2134	2,11	2,73
$(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SiH}$	2135	2,11	2,74
$(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3\text{SiH}$	2138	2,12	2,74
$(p\text{-BrC}_6\text{H}_4)_3\text{SiH}$	2141	2,12	2,75
$(\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3\text{SiH}$	2121	2,09	2,73
$(\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SiH}$	2159	2,14	2,78
$(\text{C}_{10}\text{H}_7)_3\text{SiH}$	2083	2,06	2,68
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{SiH}$	2133	2,00	2,71
Cl_3SiH	2158	2,23	2,81

Tris(p-bromphenyl)silan (BrC_6H_4)₃SiH

Man stellt zuerst eine Lösung von p-Bromphenylmagnesiumbromid bei -10° aus p-Dibrombenzol und Magnesium in Äther dar. Es muß eine homogene dunkelgelbe Lösung entstehen. Bei 0° wird dann die berechnete Menge SiHCl_3 in Äther zugegeben. Der Äther wird abdestilliert und der Festkörper noch 6 Stunden auf 160° erhitzt. Bei -5° wird dann mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, das Silan ausgeäthert und wie üblich aufgearbeitet. Aus Petroläther (Kp 90°) erhält man Kristalle vom Schmelzpunkt $F = 106^\circ$. Die Ausbeute beträgt 17% bezogen auf das eingesetzte p-Dibrombenzol. Das IR-Spektrum wurde aufgenommen.

Analysen:

ber.: C 43,48%; H 2,63%;

gef.: C 44,01%; H 2,58%.

Tris(p-bromphenyl)bromsilan (BrC_6H_4)₃SiBr

Durch Umsatz von 1 Mol Tris(p-bromphenyl)silan mit 1 Mol Brom in 50 Molen CCl_4 wurde das entsprechende Bromsilan erhalten. Nach der Reaktion wird der Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert und die Substanz aus trockenem Petroläther umkristallisiert. $F = 144\text{--}146^\circ$. Das Bromsilan ist hydrolyseempfindlich.

Analysen:

ber.: C 37,54%; H 2,10%; Br 55,49%; Si 4,87%;

gef.: C 37,74%; H 2,28%; Br 55,1 %; Si 4,3 %.

Tritolylbromsilan ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$)₃SiBr

In einem Kolben mit Rückflußkühler löst man 3,0 g Tritolylsilan in 2,5 g Allylbromid. Unter Stickstoff werden dann 4 Portionen von je 75 mg AlCl_3 zugegeben. Unter langsamer Steigerung der Temperatur auf 80° ist die Reaktion nach 6 bis 8 Stunden beendet. Es wird dann das überschüssige Allylbromid abdestilliert und die Substanz aus Petroläther umkristallisiert. $F = 127^\circ$. Die Ausbeute beträgt 90% an Bromsilan.

Analysen:

ber.: C 66,11%; H 5,55%; Br 20,96%;

gef.: C 66,17%; H 5,60%; Br 21,1%.

Analog wurden hergestellt:

Tri-n-amylobromsilan (C₅H₁₁)₃SiBr

Ausbeute 60% Kp (3) = 156°.

Analysen:

ber.: C 56,10%; H 10,32%; Br 24,84%;

gef.: C 56,14%; H 10,28%; Br 25,01%.

Tris(p-chlorphenyl)bromsilan (ClC₆H₄)₃SiBr

Ausbeute 90%. F = 122°.

Analysen:

ber.: C 48,83%; H 2,73%; Halogen 42,08%;

gef.: C 48,01%; H 2,77%; Halogen 42,6%.

Tris(p-fluorphenyl)bromsilan (FC₆H₄)₃SiBr

Ausbeute 87%. F = 117°. Eine Elementaranalyse konnte nicht angefertigt werden, da eine Bestimmung von C, Si und F nebeneinander sehr schwierig ist.

Triäthyl-3-brompropylsilan (C₂H₅)₃SiCH₂CH₂CH₂Br

Durch Erhitzen einer äquimolaren Mischung von Triäthylsilan und Allylbromid in einem Quarzkolben auf 50° und 15ständiger Einstrahlung von UV-Licht. Die Fraktionierung ergibt 24% Triäthyl-3-brompropylsilan. KP (2) = 96°.

Analysen:

ber.: C 45,56%; H 8,92%; Si 11,83%;

gef.: C 45,52%; H 8,99%; Si 11,9%.

Tri-n-propyl-3-brompropylsilan (n-C₃H₇)₃SiCH₂CH₂CH₂Br

Ausbeute 32%. Kp (2) = 114°.

Analysen:

ber.: C 51,57%; H 9,74%; Si 10,05%;

gef.: C 51,62%; H 9,79%; Si 9,9%.

Triphenyl-3-brompropylsilan (C₆H₅)₃SiCH₂CH₂CH₂Br

Ausbeute 42%. F = 104°. Mit 1,5% Hexachloroplatin(IV)säure in Isopropanol als Katalysator konnte die Ausbeute auf 58% gesteigert werden.

Analysen:

ber.: C 66,12%; H 5,54%; Si 7,35%;

gef.: C 66,13%; H 5,61%; Si 7,3%.

Triphenylallylsilan/Triphenylpropenylsilan
 $(C_6H_5)_3SiCH_2CH=CH_2 \quad (C_6H_5)_3SiCH=CH-CH_3$

In einem Kolben wurden 5,7 g Triphenyl-3-brompropylsilan mit 0,1 g $AlCl_3$ vorsichtig zusammengeschmolzen. Danach wurde der Kolben evakuiert und einige Zeit auf 100–200° erhitzt. Es werden Kristalle aus Petroläther erhalten. F = 78–83°.

Analysen:

ber.: C 83,93%; H 6,71%; Si 9,34%;

gef.: C 82,99%; H 6,84%; Si 9,3%.

Triphenylallylsilan

Aus Triphenylsilan und Allylchlorid wurden in einer Gasphasenreaktion bei 630° neben anderen Produkten 14% Triphenylallylsilan mit einem Schmelzpunkt von F = 89° erhalten. Die Reaktion wurde in einem elektrisch beheizten geneigten Rohrfen mit automatischer Dosierung durchgeführt.

Analysen:

ber.: C 83,93%; H 6,71%; Si 9,34%;

gef.: C 83,90%; H 6,78%; Si 9,04%.

Tris(p-chlorphenyl)allylsilan $(ClC_6H_4)_3SiCH_2CH=CH_2$

Aus Tris(p-chlorphenyl)silan und Allylbromid(chlorid) können bei 580° 40% Allylsilan isoliert werden. Man erhält Kristalle aus einem Gemisch von Propanol/Aceton mit einem Schmelzpunkt von F = 112°.

Analysen:

ber.: C 62,42%; H 4,24%; Si 6,95%; Cl 26,33%;

gef.: C 62,18%; H 4,29%; Si 7,0%; Cl 26,48%.

Tritolylallylsilan $(CH_3C_6H_4)_3SiCH_2CH=CH_2$

Aus Tritolylsilan und Allylchlorid bei 580° mit einer Ausbeute von 5%. Kristalle nach Destillation und Umkristallisation aus Petroläther, F = 114°.

Analysen:

ber.: C 84,14%; H 7,65%; Si 8,21%;

gef.: C 84,12%; H 7,69%; Si 8,2%.

Tris(p-chlorphenyl)vinylsilan $(ClC_6H_4)_3SiCH=CH_2$

Bei 600° können aus Tris(p-chlorphenyl)silan und Vinylchlorid 36% Tris(p-chlorphenyl)vinylsilan, F = 95°, isoliert werden. Bei Verwendung von Vinylbromid konnten 16% an Vinylsilan isoliert werden.

Analysen:

ber.: C 61,60%; H 3,86%; Si 7,23%;

gef.: C 61,48%; H 3,81%; Si 7,2%.

1, 4-Bis[bis(p-chlorphenyl)phenylsilyl]benzol
 $(\text{ClC}_6\text{H}_4)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiC}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2$

Neben anderen Produkten wie Tris(p-chlorphenyl)chlorsilan und Tris(p-chlorphenyl)phenylsilan konnte aus der Reaktion von Tris(p-chlorphenyl)silan mit Chlorbenzol bei 630° diese Substanz erhalten werden. F = 258—262°. Molgewicht = 710—730.

Analysen:

ber.: C 68,82%; H 4,13%; Si 7,67%; Cl 19,37%;

gef.: C 68,30%; H 4,67%; Si 8,4%; Cl 18,7%.

Ebenfalls konnte diese Substanz durch Umsetzung von 1,4Bis[(phenyl)-dichlorsilyl]benzol und p-Bromchlorbenzol in Gegenwart von Natrium in siedendem Toluol zu 34% erhalten werden. F = 264°.

1, 4-Bis[tris(p-chlorphenyl)silyl]benzol $(\text{ClC}_6\text{H}_4)_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3$

Neben anderen Produkten aus Tri(p-chlorphenyl)silan und p-Dichlorbenzol bei 630° in einer Ausbeute von 20%. F = 263—269°. Molgewicht 778—788. Ebenfalls konnte diese Verbindung aus 1,4-Bis(trichlorsilyl)benzol und p-Bromchlorbenzol in Gegenwart von Natrium in siedendem Toluol erhalten werden. Ausbeute 32%. F = 268—270°. Molgewicht 788—792. Die IR-Spektren der auf verschiedene Weise erhaltenen Verbindung sind identisch²⁰).

Analysen:

ber.: C 62,90%; H 3,52%; Si 7,01%; Cl 26,56%;

gef.: C 63,48%; H 4,14%; Si 7,8%; Cl 25,2%.

1, 4-Bis(triphenylsilyl)benzol $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

Aus 1, 4-Bis(trichlorsilyl)benzol (erhalten aus 2 Mol SiHCl_3 und 1 Mol p-Dichlorbenzol bei 640° mittels Hochtemperaturreaktion) und Brombenzol in Gegenwart von Natrium in Toluol. Man erhält ein farbloses kristallines Pulver. F = 314—316°²³). Ausbeute 64%.

Analysen:

ber.: C 84,78%; H 5,76%; Si 9,54%;

gef.: C 84,22%; H 5,72%; Si 9,8%.

1, 4-Bis(trixenylsilyl)benzol $(\text{C}_{12}\text{H}_9)_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{C}_{12}\text{H}_9)_3$

Aus 1, 4-Bis(trichlorsilyl)benzol und p-Bromdiphenyl in Gegenwart von Natrium in siedendem Xylol. Man erhält eine hellbraune Substanz in einer Ausbeute von 22%, die in Xylol kaum löslich ist. Das Molgewicht konnte in Kampfer zu 1100 bestimmt werden. F = 450°.

Analysen:

ber.: C 89,09%; H 5,46%; Si 6,35%;

gef.: C 88,91%; H 5,02%; Si 6,3%.

²³) H. GILMAN u. O. MARRS, J. org. Chem. **25**, 1194 (1960).

²⁴) D. R. DEANS u. C. EABORN, J. chem. Soc. (London) **1954**, 3169; J. W. JENKINS u. H. W. POST, J. org. Chem. **15**, 556 (1960).

Von den Substanzen 1,4-Bis(triphenylsilyl)benzol und 1,4-Bis-(trixenylsilyl)benzol wurden die IR-Spektren im Bereich von 2400 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} aufgenommen und diskutiert.

Moskau, Mendelejew-Institut und Rostock, Institut für anorg. Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Januar 1963.