

Über die Reduktion von Organo-brom-silanen mit Magnesium in Äther

Von GÜNTHER SCHOTT und REINHOLD NAGEL

Mit 5 Abbildungen

*Herrn Professor Dr. Leopold Wolf zum 70. Geburtstag
am 23. 11. 1966 gewidmet*

Inhaltsübersicht

Die Reaktion von Organo-brom-silanen mit Magnesium wird auf ihre Brauchbarkeit zur Darstellung von Oligosilanen getestet. Es ergibt sich, daß nur Organo-tribrom-silane, nicht dagegen Diorgano-dibrom-silane und Triorgano-brom-silane dieser Reaktion unterliegen. Aus vergleichenden Untersuchungen verschieden substituierter Phenyl-tribrom-silane wird ein Einfluß der Substituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt. — Einige Reaktionsprodukte werden näher untersucht.

Bisherige Untersuchungen über die Reduktion von Brom-silanen mit Magnesium

Die Reaktion von Magnesium mit wasserfreien Metall-halogeniden setzt — wie schon seit langem bekannt — im allgemeinen erst bei höheren Temperaturen ein¹⁾²⁾. Im Jahre 1934 machte jedoch REINBOLDT³⁾ die Beobachtung, daß eine Reihe von Metall-bromiden sich bereits bei Raumtemperatur mit Magnesium umsetzt, wenn die Reaktion in ätherischer Lösung stattfindet. In vielen Fällen erfolgt die Reduktion der Halogen-Verbindung bis zum Element, im Falle des SiBr_4 weist eine kurze Notiz darauf hin, daß ein gelbbrauner, amorpher Festkörper als Reaktions-Endprodukt entsteht. Eine weitere Bearbeitung und Klärung fanden diese Reaktion und das bis dahin nur andeutungsweise beschriebene Reaktionsprodukt in jüngerer Zeit durch SCHMEISSER und Mitarbeiter⁴⁾⁵⁾. Es wurde ein Reaktionsablauf festgestellt,

¹⁾ K. SEUBERT u. A. SCHMIDT, Ann. Chem. **267**, 218 (1892).

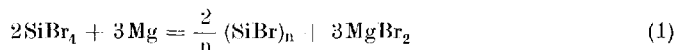
²⁾ A. C. CHRISTOMANOS, Z. anorg. Chem. **41**, 276 (1904).

³⁾ H. RHEINBOLDT u. K. SCHWENZER, J. prakt. Chem. (2) **140**, 286 (1934).

⁴⁾ M. SCHMEISSER, a) IUPAC-Colloquium (Münster 1954) Silicium-Schwefel-Phosphate 28 (1955); b) Angew. Chem. **66**, 713 (1954).

⁵⁾ M. SCHMEISSER u. M. SCHWARZMANN, Z. Naturforsch. **11 b**, 278 (1956).

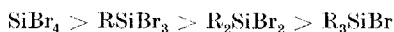
der etwa im Sinne der Gleichung



im wesentlichen zu einem hochmolekularen Silicium(I)-bromid⁶⁾ führt, das leicht von dem ätherlöslichen MgBr_2 zu trennen ist. Damit schien prinzipiell ein relativ einfacher Weg gewiesen, um präparativ Brom-silane in Oligo-silane und Polysilane umzuwandeln. Von SCHMEISSER wurde er bereits zur Darstellung von $(\text{SiBr})_n$ aus SiBr_4 , von $(\text{SiF})_n$ aus SiFBr_3 und von $(\text{SiF}_2)_n$ aus SiF_2Br_2 benutzt^{4) 5)}. Wir konnten ein entsprechend modifiziertes Verfahren zur Gewinnung des Grundkörpers der Si(I)-Verbindungen, des Polysilan(I) $(\text{SiH})_n$ aus SiHBr_3 verwenden^{7) 8)}. Die Aussichten auf eine sehr allgemeine Anwendbarkeit der genannten, wegen ihrer milden Reaktionsbedingungen besonders vorteilhaft erscheinenden Methode zur Oligo- und Polysilan-Synthese muß aber auf Grund einiger Untersuchungen in unserem Arbeitskreis stark eingeschränkt werden, da die Reaktionsfähigkeit der Si—Br-Bindung im Sinne obiger Umsetzung sehr stark durch die anderen am Si-Atom gebundenen Substituenten beeinflussbar ist. Näheres hierüber soll im folgenden dargestellt werden.

Vorversuche

Orientierende Voruntersuchungen, bei denen verschiedene Organo-brom-silane mit Magnesium in Kontakt gebracht wurden, bestätigten zunächst die am Tetrabrom-silan gemachte Erfahrung, daß die Gegenwart eines Äthers oder eines anderen polaren Lösungsmittels (z. B. Acetonitril) eine notwendige Voraussetzung für den Ablauf der Reaktion ist. Andererseits genügt sie nicht, um die Reaktion in jedem Falle zu garantieren. Im Gegenteil ergaben sich sehr starke Abstufungen in der Reaktionsfähigkeit je nach Zahl und Art der Organo-Gruppen in der Silan-Molekel. So war festzustellen, daß Organo-tribrom-silane wesentlich langsamer reagieren als das Tetrabrom-silan. Diorgano-dibrom-silane dagegen reagierten nicht oder so langsam, daß im Verlauf einiger Stunden kein deutlich meßbarer Effekt zu verzeichnen war. Triorgano-brom-silane konnten in keinem Fall zu erkennbarer Reaktion gebracht werden:



Erwartungsgemäß war daneben auch ein spezifischer Effekt der Organo-Gruppen festzustellen, z. B. reagiert Phenyl-tribromsilan um ein vielfaches schneller als Cyclohexyl-tribromsilan trotz etwa gleicher sterischer Verhältnisse.

Erschwert wurden die Untersuchungen durch zum Teil erhebliche Hemmungen des Reaktionsbeginns, die in einer Blockierung der Mg-Oberfläche begründet sein dürften. Ähnlich wie bei GRIGNARD-Reaktionen machte sich eine Aktivierung des Metalls erforderlich. Hierfür eignete sich am besten ein geringer Zusatz von SiBr_4 , das die Reaktion im allgemei-

⁶⁾ Da es sich um einen vorwiegend kovalenten Bindungstyp handelt, dürfte auch die rationale Bezeichnung Poly-bromsilan(I) angemessen sein.

⁷⁾ G. SCHOTT u. W. HERRMANN, Z. anorg. allg. Chem. **288**, 1 (1956).

⁸⁾ G. SCHOTT u. E. HIRSCHMANN, Z. anorg. allg. Chem. **288**, 9 (1956).

nen ohne Verzögerung einleitete. Der SiBr_4 -Zusatz muß natürlich mengenmäßig gering sein, damit er die eigentliche Testreaktion nicht überdeckt, oder er muß zumindest nach vorheriger Untersuchung des Eigen-Umsatzes vom Gesamt-Ergebnis abgezogen werden. Einige typische Ergebnisse der Voruntersuchungen werden durch Abb. 1 wiedergegeben. (Der schraffierte Teil entspricht dem Umsatz des zugesetzten SiBr_4 .)

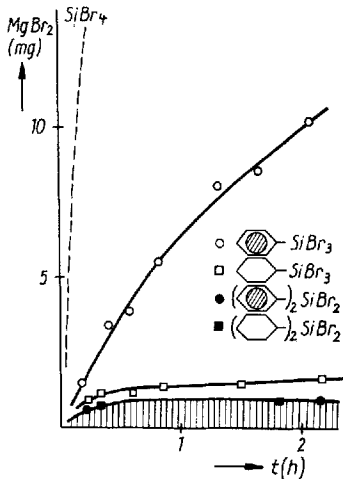
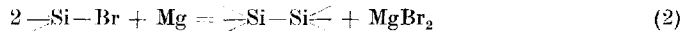


Abb. 1. Vergleich der Reaktions-Geschwindigkeiten von SiBr_4 , $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiBr}_3$, $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{SiBr}_3$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiBr}_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{SiBr}_2$. Die Schraffur gibt den Umsatz-Anteil des als Initiator zugesetzten SiBr_4 an

Phenyl-tribrom-silan
p-Fluorphenyl-tribrom-silan
p-Chlorphenyl-tribrom-silan
p-Bromphenyl-tribrom-silan
p-Tolyl-tribrom-silan
p-Anisyl-tribrom-silan

Reaktions-Bedingungen

Wenn die Reaktion



in ihrem zeitlichen Ablauf studiert werden soll, so ist folgendes zu beachten:

1. Die Reaktion ist heterogen, die Beschaffenheit der Metalloberfläche soll sich deshalb in einem möglichst reproduzierbaren Zustand befinden. Verwendet man stets Mg-Späne gleicher Herkunft (auch bezüglich der mechanischen Behandlung) und sorgt man durch dosierten SiBr_4 -Zusatz für die Aktivierung der Oberfläche, so sind die Ergebnisse wenigstens angenähert reproduzierbar und die Einwaage kann als grobes Proportional-Maß für die

Modell-Substanzen

Obwohl im Hinblick auf das Studium des Reaktionsmechanismus und definierter Reaktionsprodukte zunächst die Untersuchung der monofunktionellen Triorgano-brom-silane erwünscht gewesen wäre, erschien es auf Grund der obigen Ergebnisse angezeigt, die Versuche auf Reaktionen mit Organo-tribromsilanen zu beschränken. Unter diesen waren wieder Derivate des Phenyl-tribrom-silans wegen ihrer relativ hohen Reaktionsgeschwindigkeit und wegen der mannigfachen Substitutionsmöglichkeiten vorzuziehen. Unter diesen Gesichtspunkten wurden folgende Substanzen, die zum größten Teil bisher noch nicht bekannt waren, dargestellt und zum Studium der Reaktion eingesetzt:

wirksame Oberfläche gelten ($\pm 15\%$). Versuche, die Metalloberfläche durch Einsatz von Mg-Amalgamen definierter zu gestalten, schlugen fehl, da dann die Reaktion ganz ausblieb.

2. Einen weiteren Störfaktor stellte das $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$ -Addukt dar, das sich nach Überschreiten der Löslichkeitsgrenze bei Zunahme der MgBr_2 -Konzentration als eigene flüssige Phase abschied. Diese Phasentrennung erfolgte meist so unreproduzierbar, daß sie zur Ursache stark streuender Meßwerte wurde und die Messung in diesem Stadium abgebrochen werden mußte.

Die Versuchsbedingungen wurden demnach diktiert durch folgende Forderungen :

a) Der Überschuß der metallischen Komponente muß so groß sein, daß der Versuch die relative Oberfläche nicht zu stark verändert.

b) In der Lösung muß sich eine bestimmte Mindestmenge an SiBr_4 zur Aktivierung der Metalloberfläche befinden.

c) Die Konzentration des Organo-tribrom-silans in der Äther-Lösung muß so groß sein, daß die Reaktion in gut meßbarer Zeit (einige Stunden) abläuft und die Wirkung des SiBr_4 -Zusatzes übertrifft. Sie darf andererseits nicht zu groß sein, damit die $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$ -Ausscheidung nicht zu früh einsetzt.

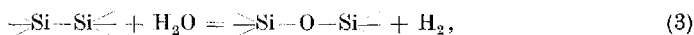
d) Alle zu untersuchenden Substanzen müssen bei gleichen Konzentrationen und unter gleichen Bedingungen (Temperatur), natürlich auch im gleichen Lösungsmittel zur Reaktion kommen.

Damit war die Wahl der Bedingungen sehr stark eingeschränkt, nähere Angaben befinden sich im experimentellen Teil dieses Artikels, sowie in einer Diplomarbeit⁹⁾ und einer Dissertation¹⁰⁾.

Meßmethode

Der Reaktionsablauf nach Gl. (2) kann prinzipiell durch die Konzentrationszunahme beider Reaktionsprodukte kontrolliert werden :

a) Bestimmung der Si—Si-Bindungen durch Hydrolyse und gasvolumetrische Messung des Wasserstoffs



b) Bestimmung des Mg im MgBr_2 .

Beide Methoden können in aliquoten Teilen der ätherischen Reaktionslösung durchgeführt werden. Der Methode b) wurde der Vorzug gegeben, da die Disilan-Hydrolyse (a) sehr empfindlich auf strukturelle Besonderheiten anspricht und deshalb bei gemäßigten Bedingungen oft unvollständig oder

⁹⁾ R. NAGEL, Dipl.-Arbeit, Univ. Rostock (1961).

¹⁰⁾ R. NAGEL, Dissertation, Univ. Rostock (1965).

extrem langsam verläuft. Der Methode b) haftet als Fehlerquelle im wesentlichen nur ein eventuell mit den Ausgangsprodukten eingebrachter geringer Halogenwasserstoff-Gehalt an, der aber für jeden Ansatz nur einen konstanten Mehrbetrag an MgBr_2 liefern und die Steigung der Umsatzkurve (Abb. 2) nicht beeinflussen würde.

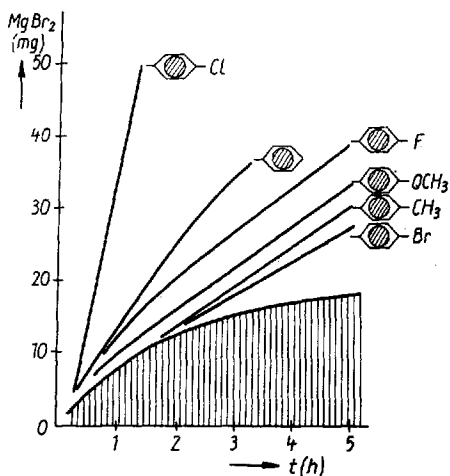


Abb. 2. Vergleich der Reaktions-Geschwindigkeiten von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiBr}$, $(\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SiBr}$, $(\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SiBr}$, $(\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SiBr}$, $(\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SiBr}$ und $(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SiBr}$. Die Schraffur gibt den Umsatz-Anteil des als Initiator zugesetzten SiBr_4 an

schraffierte Bereich gibt den etwaigen Umsatz-Anteil des zugesetzten SiBr_4 an, der für die Auswertung abzuziehen ist. Ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit sind die Werte

$$k = \frac{y - y'}{t}$$

y = MgBr_2 -Wert der Substanz, y' = MgBr_2 -Wert des SiBr_4 , t = Zeit nach Beginn der Reaktion.

Diese k -Werte unterscheiden sich bei den verschiedenen Substanzen recht stark und gestatten so trotz ihrer Unsicherheit gültige Vergleiche:

	k	$\log k$
p-Chlorphenyl-tribrom-silan	0,47	- 0,33
Phenyl-tribrom-silan	0,117	- 0,93
p-Fluorphenyl-tribrom-silan	0,079	- 1,10
p-Anisyl-tribrom-silan	0,050	- 1,30
p-Tolyl-tribrom-silan	0,047	- 1,33
p-Bromphenyl-tribrom-silan	0,040	- 1,40

Jedes Reaktions-System wurde in 5 Parallel-Ansätzen untersucht. Jedem Ansatz wurden in bestimmten Zeitabständen Proben zur Mg -Bestimmung entnommen. Aus den entsprechenden Proben der jeweils 5 Parallel-Ansätze wurden die Mittelwerte gebildet. Auf Grund der Streuung der Meßwerte reicht die Genauigkeit der Mittelwerte nur für qualitative oder grobquantitative Vergleiche aus.

Ergebnisse

In Abb. 2 ist für jedes untersuchte Aryl-tribrom-silan der zeitliche Reaktionsablauf (gemessen an der MgBr_2 -Bildung) dargestellt. Der

Da sterische Unterschiede bei den genannten Substanzen nicht in nennenswertem Maße vorliegen dürften, liegt es nahe, das unterschiedliche Reaktionsvermögen in der Wirksamkeit elektronischer Effekte zu suchen.

Trägt man die $\log k$ -Werte als Funktion der TAFT'schen σ° -Konstanten¹¹⁾ oder der mit dieser praktisch identischen σ_{SI} -Konstanten¹²⁾ auf (Abb. 3), so liegen die Werte für $(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)\text{SiBr}_3$, $(\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)\text{SiBr}_3$, $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiBr}_3$ und $(\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)\text{SiBr}_3$ tatsächlich überraschend gut auf einer Geraden, hingegen fallen die Werte für $(\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4)\text{SiBr}_3$ und $(\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4)\text{SiBr}_3$ völlig aus der Reihe, ein Zeichen dafür, daß in diesen Fällen Nebenreaktionen stattfinden, deren Geschwindigkeit von anderen Faktoren bestimmt wird. Beim p-Bromphenyl-tribrom-silan dürfte die Störreaktion möglicherweise auf einer Grignardierung des p-Br-Substituenten beruhen, wofür es auch qualitative Hinweise gibt. Die Sonderstellung der Fluor-Verbindung bleibt noch ungeklärt.

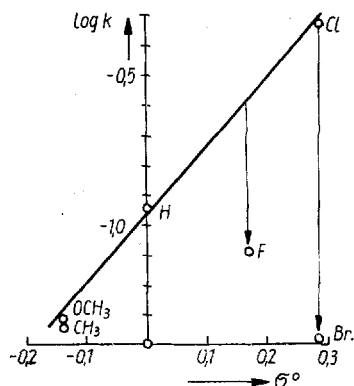


Abb. 3. Beziehungen der Reaktions-Geschwindigkeiten zu den Substituentenkonstanten

Reaktionsprodukte

Für den Zustand einer mehrere Stunden gelaufenen, als nahezu beendet zu betrachtenden Reaktion sind vorwiegend hochpolymere Produkte der Zusammensetzung $(\text{Ar}-\text{SiBr}_x)_n$ zu erwarten, wobei gewöhnlich $x < 1$ ist. Neben diesen praktisch unlöslichen Festkörpern konnten aber mit Benzol auch leicht lösliche Anteile aus dem Reaktionsgemisch extrahiert werden, die nach Verdampfen des Lösungsmittels hellgelbe, in Benzol, Äther oder Aceton leicht lösliche Festkörper darstellen, die allerdings nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten. Ihre gut reproduzierbaren Analysenwerte (siehe Experimenteller Teil, Reaktionsprodukt I und II) sprechen aber für recht einheitliche

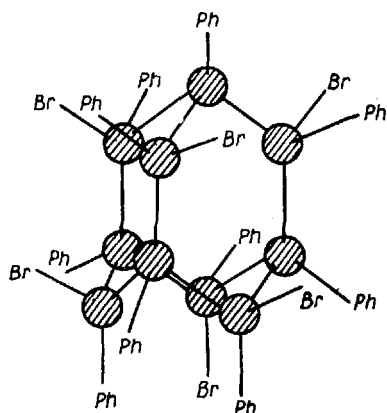


Abb. 4. Modell der Substanz $(\text{C}_6\text{H}_5)_{10}\text{Si}_{10}\text{Br}_6$

¹¹⁾ R. W. TAFT, S. EHRENSON, I. C. LEWIS u. R. GLICK, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5352 (1959).

¹²⁾ G. SCHOTT u. C. HARZDORF, Z. anorg. allg. Chem. **306**, 180 (1960).

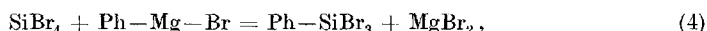
Produkte der Zusammensetzung $(\text{Ar}-\text{SiBr}_{0,5-0,6})_{4-6}$. Auf jedes Si-Atom müßten hierbei 2,4–2,5 Si–Si-Bindungen entfallen. Das symmetrischste Gebilde, das diesen Anforderungen bei der gegebenen Molekülgröße gerecht wird, ist in Abb. 4 dargestellt.

Es entspricht der Formel $\text{Ph}_{10}\text{Si}_{10}\text{Br}_6$ und wäre möglicherweise als ein Derivat des von SCHMEISSER⁴⁾ erstmalig erwähnten, bei der thermischen Reduktion entstehenden $\text{Si}_{10}\text{Br}_{16}$ aufzufassen. Jedoch können diese Angaben vorerst nur mit Vorbehalt geäußert werden. Möglicherweise stellt Abb. 4 nur einen idealisierten Modellfall für ein Gemisch nach ähnlichen Prinzipien gebauter Substanzen dar.

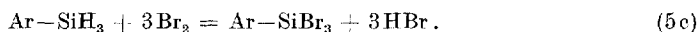
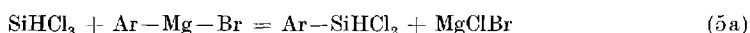
Experimenteller Teil

Darstellung der Organo-tribrom-silane

Während das Phenyl-tribrom-silan ähnlich wie andere einfache Organo-brom-silane nach einer einstufigen GRIGNARD-Reaktion dargestellt werden kann



ergab diese Reaktion für die im Phenylkern substituierten Substanzen nur sehr geringe Ausbeuten (unter 10%) neben polymeren Nebenprodukten. Bei diesen Stoffen erwies sich folgender 3stufiger Syntheseweg als wesentlich günstiger:



Versuchsbeschreibung

Zu (5a): Eine GRIGNARD-Lösung (hergestellt aus 2 Mol p-Brom-Aryl-Verbindung in 1 l Äther mit 2 Mol Mg) wird langsam zu 2,25 Mol SiHCl_3 (gelöst in 350 ml Leichtbenzin [Kp. 30–50°C]) getropft. Nach Beendigung der Umsetzung 12 h bei 0°C stehen lassen, Abfiltrieren des MgClBr unter Feuchtigkeits-Ausschluß, Destillation von Äther und SiHCl_3 , Rektifikation des Aryl-dichlor-silans. (Im Rückstand befinden sich kleinere Mengen von Diarylchlor-silan.)

Zu (5b): 0,75 Mol Aryl-dichlor-silan (gelöst in 200 ml Äther) werden unter Rühren zu 0,4 Mol $\text{Li}(\text{AlH}_4)$ (suspendiert in 500 ml Äther) getropft, nach Beendigung 20 Minuten zum Sieden erhitzt, vom Rückstand abfiltriert und das Filtrat unter Eiskühlung mit wäßriger NaHCO_3 -Lösung zersetzt. Die Äther-Schicht wird abgetrennt, mit CaSO_4 getrocknet und vom Lösungsmittel destillativ befreit. Rektifikation der Aryl-silane im N_2 -Vakuum.

Zu (5c): Zu 0,3 Mol Aryl-silan (gelöst in 100 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ und 0,3 Mol Pyridin) wird unter Rühren 0,6 Mol Br_2 (in 50 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ gelöst) zugetropft (evtl. Eiskühlung). Nach Beendigung 30 Minuten zum Sieden erhitzen. Nach 12 h Stehen bei 0°C wird $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{HBr})$ abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Vakuum in Quarz-Apparatur feindestilliert.

Beschreibung der Präparate

Die F-haltigen Substanzen konnten im allgemeinen nicht der Verbrennungs-Analyse unterworfen werden. Die mit *) gekennzeichneten Analysendaten entstammen hydrolytischen Untersuchungen und beziehen sich ausschließlich auf direkt am Si gebundene Atome.

(p-Fluorphenyl)-dichlor-silan¹³⁾

(F-C₆H₄)SiHCl₂ Kp. (8): 56,5
ber.: Si 14,4; Cl*) 36,4;
gef.: Si 14,2; Cl*) 35,9.

(p-Chlorphenyl)-dichlor-silan¹⁴⁾

(Cl-C₆H₄)SiHCl₂ Kp. (2): 60
ber.: Si 13,3; Cl*) 33,5;
gef.: Si 13,3; Cl*) 33,3.

(p-Bromphenyl)-dichlor-silan

(Br-C₆H₄)SiHCl₂ Kp. (0,5): 69,5
ber.: Si 11,0; Cl*) 27,7;
gef.: Si 10,9; Cl*) 27,2.

(p-Tolyl)-dichlor-silan¹⁴⁾

(CH₃-C₆H₄)SiHCl₂ Kp. (4): 67
ber.: Si 14,6; Cl*) 36,9;
gef.: Si 14,6; Cl*) 36,2.

(p-Anisyl)-dichlor-silan

(CH₃O-C₆H₄)SiHCl₂ Kp. (4): 106
ber.: Si 13,6; Cl*) 34,2;
gef.: Si 13,3; Cl*) 33,8.

Bis(p-fluorphenyl)-chlor-silan

(F-C₆H₄)₂SiHCl Kp. (3): 91
ber.: Si 11,0; Cl*) 13,9;
gef.: Si 10,4; Cl*) 13,6.

Bis(p-chlorphenyl)-chlor-silan

(Cl-C₆H₄)₂SiHCl Kp. (0,5): 82
ber.: Si 9,8; Cl*) 12,3;
gef.: Si 9,7; Cl*) 12,2.

(p-Fluorphenyl)-silan

(F-C₆H₄)SiH₃ Kp. (70): 54,5; n (20): 1,4871; D (20): 0,991
ber.: M 126,2; H*) 2,4;
gef.: M 126,8; H*) 2,4.

(p-Chlorphenyl)-silan¹⁵⁾

(Cl-C₆H₄)SiH₃ Kp. (7): 37,5; Fp.: -8,5; n (20): 1,5377; D (20): 1,064
ber.: Si 19,7; C 50,5; H 4,9;
gef.: Si 19,3; C 51,1; H 4,9.

(p-Bromphenyl)-silan

(Br-C₆H₄)SiH₃ Kp. (40): 102; Fp.: 16; n (20): 1,5674; D (20): 1,378
ber.: Si 15,0; C 38,5; H 3,8;
gef.: Si 14,6; C 38,9; H 3,8.

¹³⁾ A. D. PETROW, W. A. PONOMARENKO u. G. W. ODABASCHJAN, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **126**, 1009 (1959).

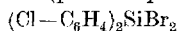
¹⁴⁾ Dow Corning Corp. EP 654099 und 654054; C **1952**, 6616.

¹⁵⁾ W. O. REICHSFELDT, J. allg. Chem. **31** (93), 1576 (1961).

(p-Tolyl)-silan (CH ₃ -C ₆ H ₄)SiH ₃	Kp. (35): 59,5; Fp.: — 9,5; n (20): 1,5120; D (20): 0,875 ber.: Si 23,0; C 68,8; H 8,2; gef.: Si 22,9; C 69,0; H 8,2.
(p-Anisyl)-silan ¹⁶⁾ (CH ₃ O-C ₆ H ₄)SiH ₃	Kp. (19): 77; Fp.: 13,5; n (20): 1,5299; D (20): 0,973 ber.: Si 20,3; C 60,8; H 7,3; gef.: Si 19,5; C 61,3; H 7,2.
Bis(p-fluorphenyl)-silan (F-C ₆ H ₄) ₂ SiH ₂	Kp. (1): 73; n (20): 1,5421; D (20): 1,059 ber.: M 220,3; H*) 0,92; gef.: M 224,6; H*) 0,92.
Bis(p-chlorphenyl)-silan (Cl-C ₆ H ₄) ₂ SiH ₂	Kp. (3): 149; Fp.: 43 ber.: Si 11,1; C 56,9; H 4,0; gef.: Si 11,1; C 57,2; H 4,1.
(p-Fluorphenyl)-tribrom-silan (F-C ₆ H ₄)SiBr ₃	Kp. (1,5): 99; n (20): 1,5772 ber.: M 362,9; Br*) 66,0; gef.: M 352,6; Br*) 66,1.
(p-Chlorphenyl)-tribrom-silan (Cl-C ₆ H ₄)SiBr ₃	Kp. (20): 162; n (20): 1,6095 ber.: Si 7,4; C 19,0; H 1,1; Br*) 63,2; gef.: Si 7,4; C 18,7; H 1,0; Br*) 63,1.
(p-Bromphenyl)-tribrom-silan (Br-C ₆ H ₄)SiBr ₃	Kp. (2): 121; Fp.: 50 ber.: Si 6,6; C 17,0; H 0,95; Br*) 56,6; gef.: Si 6,6; C 16,9; H 1,2; Br*) 56,3.
(p-Tolyl)-tribrom-silan (CH ₃ -C ₆ H ₄)SiBr ₃	Kp. (6): 116; n (20): 1,5917 ber.: Si 7,8; C 23,6; H 2,0; Br*) 66,8; gef.: Si 7,8; C 23,7; H 2,1; Br*) 66,7.
(p-Anisyl)-tribrom-silan ¹⁷⁾ (CH ₃ O-C ₆ H ₄)SiBr ₃	Kp. (2): 143; Fp.: 31 ber.: Si 7,5; C 22,4; H 1,9; Br*) 63,9; gef.: Si 7,2; C 23,5; H 1,8; Br*) 63,6.
Bis(p-fluorphenyl)-dibrom-silan (F-C ₆ H ₄) ₂ SiBr ₂	Kp. (2): 139; Fp.: 51,5 ber.: M 378,1; Br*) 42,3; gef.: M 370,5; Br*) 42,4.

¹⁶⁾ H. E. OPITZ, J. S. PEAKE u. W. H. NEBERGALL, J. Amer. chem. Soc. **78**, 292 (1956).

¹⁷⁾ P. A. McCUSKER u. E. L. REILLY, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1583 (1953).

Bis(p-chlorphenyl)-dibrom-silanKp. (10^{-2}): 75

ber.: Si 6,8; C 35,1; H 2,0; Br*) 38,9;

gef.: Si 6,9; C 36,1; H 2,2; Br*) 38,7.

Reaktionsprodukt I (aus Phenyl-tribrom-silan)

nach Formel Abb. 4 ber.: Si 18,3; C 47,0; H 3,3; Br*) 31,4; M 1531; Si—Si 12,0;
gef.: Si 18,1; C 51,3; H 3,5; Br*) 26,5; M 1707; Si—Si 11,5.

Nimmt man an, daß bei gleichbleibender Gerüststruktur 10% der Br-Atome durch Phenyl-Gruppen ersetzt sind, was durch Dismutations-Reaktionen durchaus möglich erscheint, so würden sich die Ergebnisse dem Modell noch besser anpassen:

ber.: Si 18,0; C 50,6; H 3,5; Br*) 27,8; M 1564; Si—Si 12,0;

gef.: Si 18,1; C 51,3; H 3,5; Br*) 26,5; M 1707; Si—Si 11,5.

Reaktionsprodukt II (aus (p-Chlorphenyl)-tribrom-silan)

nach Formel Abb. 4 ber.: Si 15,0; C 38,4; H 2,2; Br*) 25,6; Cl 18,9; M 1876;
gef.: Si 14,8; C 37,6; H 2,4; Br*) 26,2; Cl 18,9; M 1470;

ber.: Si—Si 12,0;

gef.: Si—Si 12,2.

Hier treten Dismutation-Erscheinungen offenbar wegen der höheren Reaktionsgeschwindigkeit nicht in Erscheinung.

Reaktions- und Meß-Verfahren

Die für die Messungen verwendete Apparatur ist in Abb. 5 dargestellt. Das Reaktions-Gefäß A (100 ml Inhalt) ist von einem Heizmantel umgeben, dessen Füllung durch Thermostaten auf 30 °C gehalten wird. Die Hülse des aufgesetzten KPG-Rührers ist von einem Kühler umhüllt, der im Schliff ein dicht schließendes Lösungsmittel-Kondensat erzeugt. Zu Beginn der Reaktion wird das Gefäß A mit 3 g Mg-Spänen gefüllt. Aus dem Tropftrichter D werden 50 ml einer ätherischen Lösung von 0,015 Mol des Aryltribrom-silans und 0,0015 Mol SiBr_4 eingefüllt und sofort bei konstanter Tourenzahl kräftig gerührt. In geeigneten Zeitabständen können kleine Anteile (etwa 2 ml) der Reaktions-Lösung in Gefäß B abgelassen und durch eine G2-Fritte (mit Kieselgur-Belag) in die Vorlage C filtriert werden. Das Filtrat dient zur Bestimmung des MgBr_2 -Gehalts der Reaktions-Lösung zum Zeitpunkt der Probe-Entnahme.

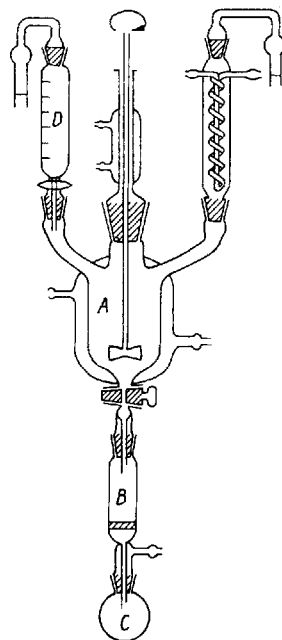


Abb. 5. Reaktions-Apparatur

Rostock, Institut für Anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Januar 1966.