

Preliminary communication

NEUARTIGE SYNTHESE VON HALOGENSILANOLEN UND HALOGENFLUORSILANEN

ONNO GRAALMANN und UWE KLINGEBIEL*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstrasse 4,
 D-3400 Göttingen (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 2. Juli 1984)

Summary

Silanols of the type R_3SiOH , $R_2Si(OH)_2$ and $R_2Si(OH)O-SiFR_2$ react selectively with phosphorus pentahalides (PCl_5 , PBr_5) by hydroxy-halide exchange. Halosilanols ($R_2Si(OH)Hal$, $Hal = Cl, Br$) and mixed halosubstituted fluorosilanes ($R_2SiFHal$, $Hal = Cl, Br$) have been prepared. Di-butylchlorofluorosilane reacts with elemental lithium to give a 1,2-difluorodisilane.

Die Hydrolyse von Organylchlor- und dichlorosilanen wird weitgehend zur Synthese acyclischer und cyclischer Siloxane genutzt [1,2]. Da in diesen Reaktionen die Silanole und Silandiole nur Zwischenstufen sind, fanden sie bisher wenig Beachtung. Auch ihre Stabilisierung durch grosse organische Substituenten weckte aufgrund der jetzt ausbleibenden oder nur unter drastischen Bedingungen durchführbaren Kondensation [3] kaum das Interesse präparativer Siliciumchemiker an dieser Substanzklasse.

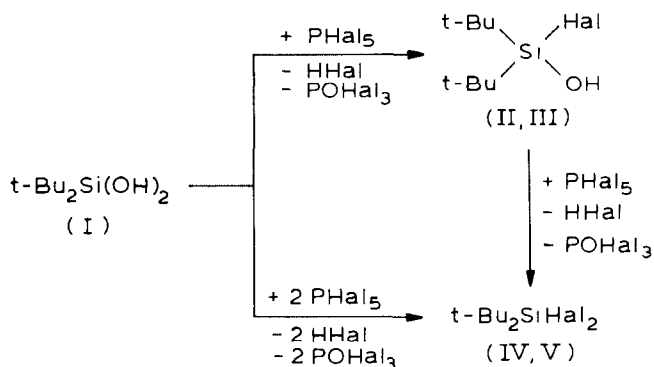
Erstaunlich bleibt jedoch, dass klassische Reaktionen der organischen Chemie — wie die Synthese von Alkyl- oder Säurehalogeniden aus Alkoholen und Carbonsäuren mit Phosphor-pentahalogeniden — keine breitere Anwendung beim nächsten Homologen des Kohlenstoffs, dem Silicium, fanden [4].

Ergebnisse und Diskussionen

Kürzlich konnten wir das sehr stabile Di-t-butylfluorsilanol, das schon 1977 als Nebenprodukt der Reaktion von Di-t-butylchloresilan mit Zinkfluorid beschrieben wurde [5], durch gezielte Umsetzung von Di-t-butyl-difluorsilan mit festem KOH in hohen Ausbeuten erhalten [6]. Die Stabilität dieses Fluorsilanols, welches die Darstellung einiger bis dahin nicht zugänglicher Ringsysteme ermöglichte [6], veranlasste uns, nach einem Syntheseweg für das Chloresilanol zu suchen. Die Existenz von Chloresilanolen galt, aufgrund der Tendenz von $Si-OH$

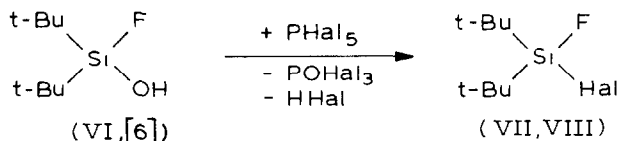
und Si—Cl-Bindungen unter Eliminierung von HCl zu kondensieren, als höchst unwahrscheinlich [1].

Wir erhielten in der Reaktion von $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ (I) und PCl_5 quantitativ das Chlorsilanol II, das im Vakuum unzersetzt destilliert [6]. Die wiederholte Umsetzung von II mit PCl_5 führt zur Bildung des Dichlorsilans IV.



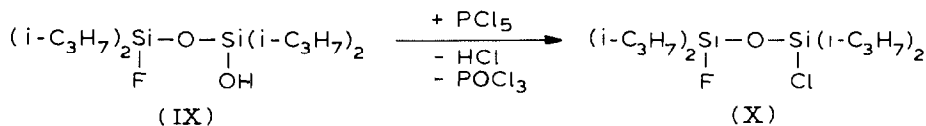
(Hal = Cl, Br)

Das Reaktionsprinzip ist auf Reaktionen mit PBr_5 übertragbar und wie die Synthese der Chlor- und Bromfluorsilane VII und VIII zeigt, zur Darstellung gemischt halogener Organosilane anwendbar.



(Hal = Cl, Br)

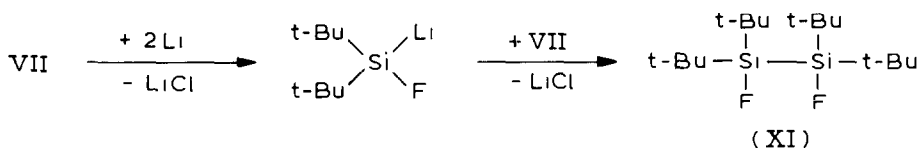
Die breite Verwendbarkeit dieses Hydroxy-Halogen austausches zeigt die Reaktion des 1-Fluor-3-hydroxy-tetraisopropyldisiloxan [6] mit PCl_5 . Sie verläuft glatt und nahezu quantitativ zum chlor-fluor-funktionellen Produkt X:



Die Methode der Wahl zur Synthese isocyclischer Silane ist die Reaktion der Dichlorsilane mit Lithium oder Lithiumnaphthalenid [7]. Mit zunehmender Substituentengröße geht die Anzahl der Ringatome zurück [8]. Führt die Dehalogenierung von Dichlor-di-iso-propylsilan noch zum Vierring [9], entstehen bei den entsprechenden Di-neopentyl- [9] oder Bis(2,6-dialkyl-phenyl)-silanen

Cyclotrisilane [10]. Ein Disilen ist schliesslich das Produkt der Dechlorierung des Di-chlor-bis(2,4,6-trimethylphenyl)silans [11]. In diesen Reaktionen wird eine primäre Silylenbildung, d.h. eine α -Eliminierung angenommen [12].

Wird das Chlorfluorsilan VII unter analogen Bedingungen mit Lithium umgesetzt, entsteht das 1,2-Difluorsilan XI, d.h. im Gegensatz zu bekannten Chlor- und Bromsilanen reagiert das primär entstehende Lithiumsalz mit VII intermolekular ohne Silylenbildung zu XI ab. Durch Lithiierung von Chlorfluorsilanen sind auf diese Weise gezielt die 1,2-difluorfunktionellen Disilane darstellbar, deren Bromanaloge [13] durch Halogenierung der H-funktionellen Disilane synthetisiert wurden.



XI zeigt eine für *t*-Butylsilane ungewöhnliche Tieffeld- ^{29}Si -NMR-Verschiebung von 37.1 ppm sowie im ^{19}F -NMR-Spektrum die für SiF-Verbindungen ungewöhnliche Hochfeld-Verschiebung gegen C_6F_6 von -17.1.

Beschreibung der Versuche

Die ^1H - und ^{19}F -Spektren wurden aus 30% Lösungen in CH_2Cl_2 , TMS und C_6F_6 int. an einem Bruker 60 E NMR-Gerät aufgenommen, die ^{29}Si -Spektren aus 50% Lösungen in CH_2Cl_2 , C_6F_6 und TMS int. an einem Bruker AM 250 NMR-Gerät. Für die Massenspektren stand ein CH 5-Spektrometer, Varian MAT, zur Verfügung. Die Reinheit der dargestellten Verbindungen wurde GC- und NMR-spektroskopisch überprüft. Die Molmassenbestimmung erfolgte massenspektroskopisch.

(a) *Darstellung der chlorfunktionellen Verbindungen II, IV, VII und X.* Zu 0.05 mol der jeweiligen Ausgangsverbindung (I, VI, IX) wird die entsprechende Menge an PCl_5 zugesetzt. Die Reaktionen werden ohne Lösungsmittel durchgeführt und laufen nach gelindem Erwärmen spontan ab. Die Aufarbeitung erfolgte destillativ.

II: farblose Flüssigkeit, Kp. $27^\circ\text{C}/0.01$ mbar; MS (FI-Messung) $m/z = 194 M^+$; ^1H -NMR: δ 1.13 (s, 18H, *t*-Bu), 2.91 (s, 1H, OH) ppm; ^{29}Si -NMR: δ 15.5 ppm;

VII: farblose Flüssigkeit, Kp. $46^\circ\text{C}/10$ mbar. MS $m/z = 196$ (100%) M^+ ; ^1H -NMR: δ 1.16 ppm ($^4J(\text{HF})$ 1.2 Hz); ^{19}F -NMR: δ 5.9 ppm; ^{29}Si -NMR: δ 19.8 ppm ($J(\text{SiF})$ 345.6 Hz).

IX: farblose Flüssigkeit, Kp. $40^\circ\text{C}/0.01$ mbar. MS (FI-Messung) $m/z = 298 M^+$; ^{19}F -NMR: δ 12.3 ppm; ^{29}Si -NMR: δ 7.40 ppm (SiCl); δ -11.28 ppm ($J(\text{SiF})$ 305.1 Hz).

(b) *Darstellung der bromfunktionellen Verbindungen III, V und VIII.* Die Darstellung verläuft analog zu (a) unter Zugabe von 100 ml *n*-Hexan. III konnte destillativ und GC-Präparativ nicht vollständig von mit entstandenen $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{-SiBr}_2$ getrennt werden. III wurde jedoch anhand von GC-MS-Spektren eindeutig charakterisiert.

III. Siedebereich 35–40°C/0.05 mbar; MS (FI-Messung, Quellentemp. +50°C): $m/z = 238$ (^{79}Br), $m/z = 240$ (^{81}Br).

VIII: rauchende, farblose Flüssigkeit; Kp. 50°C/10 mbar. MS (FI-Messung): $m/z = 240$ (^{79}Br), $m/z = 242$ (^{81}Br); $^1\text{H-NMR}$: δ 1.16 ppm ($J(\text{HF})$ 1.15 Hz); $^{19}\text{F-NMR}$: δ 6.45 ppm; $^{29}\text{Si-NMR}$: δ 25.55 ppm ($J(\text{SiF})$ 356.7 Hz).

(c) *Darstellung von XI*. 0.01 mol VII werden mit der entsprechenden Menge an elementarem Lithiumpulver in THF umgesetzt. Das Rohprodukt wird vom LiCl getrennt und fraktioniert destilliert.

XI: farblose Flüssigkeit, Kp. 80°C/0.01 mbar; MS (FI-Messung) $m/z = 322 M^+$; $^1\text{H-NMR}$: δ 1.1 ppm ($^4J(\text{HF})$ 1.5 Hz); $^{19}\text{F-NMR}$: δ -17.1; $^{29}\text{Si-NMR}$: δ 37.1 ppm ($^1J(\text{SiF})$ 328.3, $^2J(\text{SiF})$ 23.1 Hz).

Dank. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Literatur

- 1 J. Haiduc, *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Wiley-Interscience, London, 1970.
- 2 D. Seyferth, Ch. Prud'Homme und G.H. Wiseman, *Inorg. Chem.*, **22** (1983) 2163.
- 3 L.H. Sommer und L.J. Tyler, *J. Am. Chem. Soc.*, **76** (1954) 1030; M. Weidenbruch, H. Pesel und D.V. Hieu, *Z. Naturforsch. B*, **35** (1980) 31.
- 4 P.D. George, L.H. Sommer und F.C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **75** (1953) 1585.
- 5 M. Weidenbruch, H. Pesel, W. Peter und R. Streichen, *J. Organomet. Chem.*, **141** (1977) 9.
- 6 U. Klingebiel, *Angew. Chem.*, **93** (1981) 696; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **20** (1981) 678; O. Graalmann, U. Klingebiel, W. Clegg, M. Haase und G.M. Sheldrick, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 7 E. Henge, *Top. Curr. Chem.*, (1974) 5.
- 8 H. Watanabe, T. Muraoka, M. Kageyama, K. Yoshizumi und Y. Nagai, *Organometallics*, **3** (1984) 141.
- 9 H. Watanabe, T. Okawa, M. Kato und Y. Nagai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 781.
- 10 S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally und J.F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 1150; S. Masamune, S. Murakami, J.T. Snow, H. Tobita und D.J. Williams, *Organometallics*, **3** (1984) 333.
- 11 M.J. Fink, M.J. Michalczyk, K.J. Haller, R. West und J. Michi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 1010.
- 12 M. Weidenbruch, A. Schäfer und K.L. Thom, *Z. Naturforsch. B*, **38** (1983) 1695; A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters und H.G. v. Schnering, *Angew. Chem.*, **96** (1984) 311.
- 13 K. Triplett und M.D. Curtis, *J. Organomet. Chem.*, **107** (1976) 23.