

Synthese einiger Phenylbrom- und Phenyljod-disilane und -trisilane

K. Hassler * und M. Pöschl

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Graz (Österreich)

(Eingegangen den 11. September 1989)

Abstract

Gaseous HBr and HI react with 1,1,1-triphenyldisilane ($\text{Ph}_3\text{SiSiH}_3$) and 1,1,2,2-tetraphenyldisilane ($\text{Ph}_2\text{SiSiHPh}_2$) to produce the disilanes $\text{Br}_2\text{PhSiSiH}_3$, $\text{IPh}_2\text{SiSiH}_3$, $\text{I}_2\text{PhSiSiH}_3$, BrPhHSiSiHPhBr and IPhHSiSiHPhI . Under carefully controlled conditions, *p*-tolyl groups are removed more easily than phenyl groups. Thus 1,3-bis(*p*-tolyl)hexaphenyltrisilane reacts with HBr resulting in a 1,3-dibromohexaphenyltrisilane.

Partially halogenated phenyltrisilanes are formed when octaphenyltrisilane reacts with liquid HBr or HI in a sealed tube. Depending on the reaction time, good yields of 1,1,3,3-tetrabromotetraphenyltrisilane, 1,1,3,3-tetraiodotetraphenyltrisilane and 1,1,2,3,3-pentaiodotriphenyltrisilane can be obtained.

Finally 2-bromoheptaphenyltrisilane is prepared from triphenylsilylpotassium and phenyltribromosilane. All compounds are characterized with ^{29}Si NMR and IR spectroscopy and with elemental analysis.

Zusammenfassung

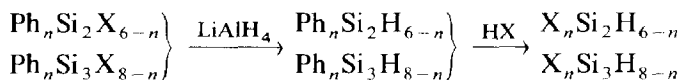
Gasförmige HBr und HI reagieren mit 1,1,1-Triphenyldisilan ($\text{Ph}_3\text{SiSiH}_3$) und 1,1,2,2-Tetraphenyldisilan ($\text{Ph}_2\text{HSiSiHPh}_2$) zu den Disilanen $\text{Br}_2\text{PhSi-SiH}_3$, $\text{IPh}_2\text{SiSiH}_3$, $\text{I}_2\text{PhSiSiH}_3$, BrPhHSiSiHPhBr und IPhHSiSiHPhI . Unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen werden *p*-Tolylgruppen schneller als Phenylgruppen abgespalten. So reagiert 1,3-Bis(*p*-tolyl)hexaphenyltrisilan mit HBr zu 1,3-Dibromhexaphenyltrisilan.

Teilweise halogenierte Phenyltrisilane werden auch erhalten, wenn Oktaphenyltrisilan mit flüssiger HBr bzw. HI im Bombenrohr reagiert. In Abhängigkeit von der Reaktionszeit können gute Ausbeuten an 1,1,3,3-Tetrabromtetraphenyltrisilan, 1,1,3,3-Tetraiodtetraphenyltrisilan oder 1,1,2,3,3-Pentaiodtriphenyltrisilan erzielt werden.

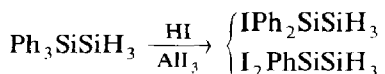
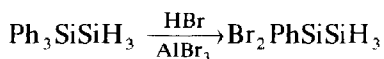
Schliesslich wurde 2-Bromheptaphenyltrisilan ausgehend von Triphenylsilylkalium und Phenyltribromsilan synthetisiert. Alle Verbindungen wurden mit ^{29}Si -NMR und IR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse charakterisiert.

Einleitung

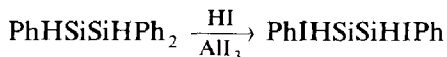
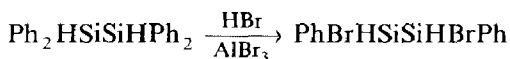
Halogenierte Phenyl-di- und tri-silane lassen sich nach dem Reaktionsschema ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)



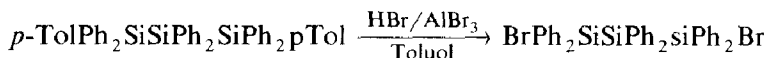
relativ problemlos zu Halogen-di- und tri-silanen umsetzen, da im letzten Reaktionsschritt die SiH-Bindung nicht oder nur sehr langsam (verglichen mit der SiC-Spaltung) angegriffen wird. In dieser Arbeit sollen Verfahren zu Darstellung bromierter und iodierter Phenyl-di- und tri-silane beschrieben werden. Über die Synthese und Spektroskopie der Brom- und Iodsilane $\text{X}_n\text{Si}_2\text{H}_{6-n}$ bzw. $\text{X}_n\text{Si}_3\text{H}_{8-n}$ ist bereits [1,2] oder wird noch berichtet werden [3]. 1,1,1-Triphenyldisilan lässt sich mit HBr bzw. HI und Aluminiumhalogenidkatalyse (AlBr_3 bzw. AlI_3) zu den 1,1,1-trisubstituierten Disilanen $\text{Br}_3\text{SiSiH}_3$ und I_3SiSiH_3 umsetzen [1], bei vorsichtigem Einleiten des Halogenwasserstoffs kann die Reaktion dagegen so geführt werden, dass nur eine bzw. zwei Phenylgruppen durch Brom oder Iod ersetzt werden (mit HBr gelingt es nicht, die Reaktion auf der Stufe des 1-Brom-1,1-diphenyldisilans abzustoppen, s. exp. Teil)



Führt man die Reaktionen mit 1,1,2,2-Tetraphenyldisilan durch können 1,2-Diphenyl-1,2-dibromdisilan und 1,2-Diphenyl-1,2-diioddisilan in guten Ausbeuten isoliert werden:

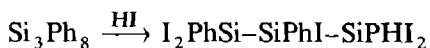
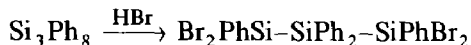


Aus kinetischen Untersuchungen zur Abspaltung von Phenyl- und Tolygruppen mit Halogenwasserstoffen ist bekannt, dass die *p*-Tolylgruppe reaktionsfreudiger ist [4]. Es liegt daher nahe, diese Reaktivitätsunterschiede zur Darstellung von Phenylhalogensilanen heranzuziehen. Als Modellsubstanz diente uns 1,3-Bis(*p*-tolyl)hexaphenyltrisilan [5], das in Toluol in überraschend guten Ausbeuten zu 1,3-Dibromhexaphenyltrisilan umgesetzt werden kann.



Über Versuche an weiteren Tolyphenylsilanen wird in Kürze berichtet werden [3].

Schliesslich untersuchten wir noch die Reaktion von Oktaphenyltrisilan mit flüssigen Halogenwasserstoffen (HBr bzw. HI im Bombenrohr). Ähnlich wie bei Hexaphenylidisilan [6] erwarteten wir, dass unter diesen Bedingungen nur zwei Phenylreste der endständigen SiPh_3 -Gruppen abgespalten werden. Es zeigte sich, dass bereits nach relativ kurzer Zeit quantitativ SiBr_2Ph bzw. SiI_2Ph -Endgruppen gebildet werden, dass aber je nach Reaktionsdauer am zentralen Si-Atom keine, bzw. eine Phenylgruppe durch Halogen ersetzt wird.



Durch mehrmonatige Reaktion von Si_3Ph_8 mit flüssigen HBr ist auch die Darstellung von 1,3-Diphenylhexabromtrisilan möglich. Darüber wird noch berichtet werden.

Experimenteller Teil

1,2-Dibrom-1,2-diphenylidisilan

3 g $\text{Si}_2\text{Ph}_4\text{H}_2$ werden in 20 ml Benzol gelöst und mit zwei Spatelspitzen AlBr_3 versetzt. Anschliessend wird 2–3 h trockene HBr eingeleitet. Nach Entfernen des Benzols (Vakuum oder Destillation) verbleiben schmierige, farblose Kristalle, die zuerst aus n-Hexan umkristallisiert und anschliessend sublimiert werden ($85^\circ\text{C}/0.05$ mmHg). Man erhält etwa 2 g (65%) farblose Kristalle, Mp. $80\text{--}83^\circ\text{C}$. Elementaranalyse. Gef.: C, 38.67; H, 3.41; Br 42.67. $\text{Si}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Br}_2$ (ber.: C, 38.72; H, 3.25; Br, 42.94%. Die Substanz kann nach Feher [7] auch im Bombenrohr bei -80°C erhalten werden.

1,2-Diiod-1,2-diphenylidisilan

4 g $\text{Si}_2\text{Ph}_4\text{H}_2$ werden in 20 ml C_6H_6 gelöst und mit etwas AlI_3 versetzt. Man leitet etwa 2 h lang trockene HI ein, trennt das Benzol ab und kristallisiert den Rückstand aus n-Hexan um. Anschliessend kann noch sublimiert werden ($130^\circ\text{C}/0.05$ mmHg). Man erhält etwa 3.5 g (~70%) Diioddiphenylidisilan, Mp. $72\text{--}76^\circ\text{C}$. Elementaranalyse. Gef.: H, 2.71; I 52.98. $\text{Si}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{I}_2$ ber.: H, 2.59; I, 54.44%. Die Kohlenstoffwerte sind offenbar wegen unvollständiger Verbrennung (SiC-Bildung) stets zu niedrig und nicht reproduzierbar.

1,1-Dibrom-1-phenylidisilan

4 g $\text{Ph}_3\text{SiSiH}_3$ werden in 25 ml C_6H_6 gelöst und zwei Spatelspitzen AlBr_3 zugegeben. Nach dreistündigem Einleiten von HBr wird das Benzol entfernt und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Man erhält 3 g $\text{PhBr}_2\text{SiSiH}_3$ (~70%) als klare, farblose Flüssigkeit (Kp. $111^\circ\text{C}/11$ mmHg Elementaranalyse. Gef.: H, 2.74; Br 54.02. $\text{Si}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_2$ ber.: H, 2.72; Br, 53.97%. Auch hier waren die C-Werte stets zu niedrig.

1-Iod-1,1-diphenyldisilan und 1,1-Diiod-1-phenyldisilan

3 g $\text{Ph}_3\text{SiSiH}_3$ werden in 40 ml ($\text{I}_2\text{PhSi}_2\text{H}_3$) bzw. 25 ml ($\text{IPh}_2\text{SiSiH}_3$) C_6H_6 gelöst und mit etwas AlI_3 versetzt. Dann wird 1–2 h HI eingeleitet, das C_6H_6 abgezogen und der Rückstand i.V. fraktioniert. Während $\text{IPh}_2\text{SiSiH}_3$ (Kp. $100^\circ\text{C}/0.05\text{ mmHg}$, Ausbeute etwa 2 g (56%)) beim Erkalten erstarrt (Fp. $69\text{--}71^\circ\text{C}$), ist $\text{I}_2\text{PhSi}_2\text{H}_3$ (Bp. $82^\circ\text{C}/0.05\text{ mmHg}$, Ausbeute 2.5 g (60%)) bei Raumtemperatur flüssig. Elementaranalyse. Gef.: H, 3.90; I, 37.58. $\text{Si}_2\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{I}$ ber.: H, 3.85; I, 37.29%, und Gef.: C, 18.64; H, 1.83; I 64.57. $\text{Si}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{I}_2$ ber.: C, 18.47; H, 2.07; I, 65.06%. Die Abspaltung der Phenylgruppen mit HI erfolgt offenbar stufenweise, so dass mit ausreichender Erfahrung die Reaktion auf der gewünschten Stufe abgebrochen werden kann. Es gelingt auf diese Weise allerdings nicht, das 1-Brom-1,1-diphenyldisilan zu synthetisieren. Nach unseren Erfahrungen spielt auch die Menge des verwendeten Benzols eine grosse Rolle. Als Faustregel kann gelten, dass mehr Phenylgruppen durch Halogen ersetzt werden, wenn die Benzolmenge erhöht wird. Dagegen begünstigen kleine Benzolmengen die Bildung teilhalogener Produkte.

2-Bromheptaphenyltrisilan

Zu 80.7 g Phenyltribromsilan gelöst in etwa 500 ml Diethylether, wird die äquivalente Menge Ph_3SiK (dargestellt aus 121 g Si_2Ph_6 und Na/Legierung), suspendiert in etwa 500 ml Et_2O langsam zugetropft. Man ersetzt den Ether durch Toluol, filtriert heiss und kristallisiert schliesslich aus n-Heptan/Toluol um. Man erhält etwa 40 g ($\sim 25\%$) farblose Kristalle von $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{SiPhBr}$. Elementaranalyse. Gef.: C, 71.54; H, 5.37; Br 11.00. $\text{Si}_3\text{C}_{42}\text{H}_{35}\text{Br}$ ber.: C, 71.66; H, 5.01; Br, 11.35%.

1,3-Dibromhexaphenyltrisilan

6 g (*p*-Tol Ph_2Si) $_2\text{SiPh}_2$ [5] werden in 10 ml Toluol suspendiert. Nach Zugabe von etwas AlBr_3 wird so lange HBr eingeleitet, bis die Lösung klar ist. Der Kolbeninhalt erwärmt sich dabei geringfügig. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der verbleibende Rückstand aus Methylcyclohexan umkristallisiert. Man erhält 4 g ($\sim 68\%$) 1,3-Dibromhexaphenyltrisilan in Form farbloser Kristalle. Elementaranalyse. Gef.: C, 60.2; H, 4.25; Br, 22.98. $\text{Si}_3\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Br}_2$ ber.: C, 60.1; H, 4.19; Br, 22.66%.

1,1,3,3-Tetrabromtetrphenyltrisilan

Auf 30 g Si_3Ph_8 werden etwa 45 g HBr aufkondensiert, dann wird die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur etwa 6 Tage ($\approx 140\text{ h}$) aufbewahrt. Nach Entfernen des überschüssigen Bromwasserstoffs und des gebildeten Benzols verbleibt ein weitgehend farbloses Öl, das nach mehrtägigem Stehen bei 35°C fast vollständig durchkristallisiert. Man dekantiert eine kleine Menge einer öligen Verunreinigung und kristallisiert aus Methylcyclohexan um. Man erhält etwa 25 g ($\sim 80\%$) farblose Kristalle von $(\text{Br}_2\text{PhSi})_2\text{SiPh}_2$. Elementaranalyse. Gef.: C, 40.13; H, 2.91; Br, 44.68. $\text{Si}_3\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Br}_4$ ber.: C, 40.46; H, 2.83; Br, 44.9%.

1,1,3,3-Tetraiodtetrphenyltrisilan und 1,1,2,3,3-Pentaiodtriphenyltrisilan

Auf 27 g Si_3Ph_8 wird ein Überschuss von HI (etwa 100 g) aufkondensiert und das Reaktionsgemisch im Bombenrohr etwa 90 h bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach dem Entfernen des überschüssigen Iodwasserstoffs und des gebildeten Benzols

wird der ölige Rückstand in siedendem Methylcyclohexan gelöst. Nach dem Abkühlen fallen langsam farblose Kristalle von 1,1,2,3,3-Pentaiodtriphenyldisilan aus. Aus der Mutterlauge kristallisiert bei -30°C das 1,1,3,3-Tetraiodtetraphenyltrisilan. Elementaranalyse. Gef.: C, 31.12; H, 2.44; I, 56.87. $\text{Si}_3\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{I}_4$ ber.: C, 32.02; H, 2.20; I, 56.38%; und gef.: C, 22.82; H, 1.78; I, 66.37. $\text{Si}_3\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{I}_5$ ber.: C, 22.75; H, 1.59; I, 66.78%. Man kann etwa 10 g $\text{Si}_3\text{Ph}_3\text{I}_5$ ($\sim 30\%$ bez. auf Si_3Ph_8), sowie 20 g $\text{Si}_3\text{Ph}_4\text{I}_4$ ($\sim 50\%$) isolieren.

Spektren

Tabelle 1 gibt die gemessenen ^{29}Si -Verschiebungen und SiH-Kopplungskonstanten aller Di- und Tri-silane an. Sie passen recht gut in derzeit akzeptierte Modellvorstellungen zur Erklärung der ^{29}Si -NMR-Parameter. So kann etwa der Gang der Verschiebungen für Ph_3Si -, Ph_2BrSi - und PhBr_2Si -Endgruppen (-20 , -1 , $+2.5$ ppm) mit Hilfe eines von Ernst [8] angegebenen Modells gedeutet werden. Während diese drei Werte auf einem Ast einer Parabel liegen, sind die Verschiebungen von SiBr_3 -Endgruppen (um etwa -25 ppm) auf dem anderen Ast lokalisiert und weisen deshalb wieder negative Zahlenwerte auf. 1,2-Dibrom-1,2-diphenyldisilan und 1,2-Diod-1,2-diphenyldisilan weisen im protonenentkoppelten Spektrum jeweils zwei Signale auf, die auf ein Enantiomerenpaar und ein Diastereomeres zurückgehen. Bedingt durch die Verbreiterung der ^{29}Si -Signale durch Kopplungen mit Phenylprotonen konnten nicht alle Kopplungskonstanten sicher identifiziert werden.

Die nachfolgend angeführten IR- und Raman-Spektren der Verbindungen können ohne eingehende Normalkoordinatenanalyse kaum sinnvoll interpretiert werden. Auf eine detaillierte Zuordnung wird daher in dieser Arbeit verzichtet. Bis auf die SiH-Valenzschwingungen werden die Spektren nur für den langwelligen Bereich ($< 1000\text{ cm}^{-1}$) tabelliert. Kurzwellig liegen fast nur lagekonstante Phenylschwingungen.

$\text{Br}_2\text{PhSiSiH}_3$ (Ra/IR). 2185 ms/–; 2165 ms/2160 vs,b; 915 mw/913 s; –/852 vs; –/802 vw; –/780 m; –/760 w; –/730 s; 702 w/699 s; –/686 s; 617 w/613 w;

Tabelle 1

^{29}Si -Verschiebungen (gegen TMS) und Kopplungskonstanten der Di- und Tri-silane

| Verbindung | $\delta(\text{Si})$ | $\delta(^*\text{Si})$ | $^1J(\text{SiH})$ | $^2J(\text{SiH})$ |
|---|---------------------|-----------------------|--------------------|-------------------|
| $\text{Br}_2\text{PhSi}-^*\text{SiH}_3$ | +2.41 | –84.7 | 208.4 | 8.6 |
| $\text{IPh}_2\text{Si}-^*\text{SiH}_3$ | –21.9 | –89.7 | 200.3 | ^a |
| $\text{I}_2\text{PhSi}-^*\text{SiH}_3$ | –55.0 | –77.9 | 209.1 | 9.1 |
| $\text{BrPhHSi}-\text{SiBrPhH}$ | –22.7 | | 228.0 | 17.6 |
| | –22.8 | | ^a | ^a |
| $\text{IPhHSi}-\text{SiHPhI}$ | –48.9 | | 227.0 ^b | 16.0 ^b |
| | –49.3 | | | |
| $(\text{Ph}_3\text{Si})_2^*\text{SiPhBr}$ | –20.9 | –13.7 | | |
| $(\text{Ph}_2\text{BrSi})_2^*\text{SiPh}_2$ | –0.95 | –43.1 | | |
| $(\text{PhBr}_2\text{Si})_2^*\text{SiPh}_2$ | +2.5 | –39.9 | | |
| $(\text{PhI}_2\text{Si})_2^*\text{SiPh}_2$ | –47.1 | –46.7 | | |
| $(\text{PhI}_2\text{Si})_2^*\text{SiPhI}$ | –54.7 | –49.9 | | |

^a Die Kopplungskonstanten dieses Isomeren waren nicht eindeutig zuzuordnen. ^b Wegen der Verbreiterung der Signale können nur gemittelte Kopplungskonstanten angegeben werden.

526 mw/530 ms; 510 mw/507 s; 470 mw/471 w; -/458 s; 419 mw/421 vs; -/382 w; -/330 mw; 259 vs/257 ms; 226 m; 212 mw; 204 mw; 145 s; 118 s; 85 s;

IPh₃SiSiH₃ (Ra/IR). 2152 s/2152 vs; 915 m/914 s; 848 vw/857 vs; -/800 w; 740 m/731 s; -/703 m; 689 m/690 s; 640 vw/-; 615 mw/614 w; -/573 vw; -/523 m,sh; 516 s/511 s; -/460 s; 436 mw/444 w,sh; -/414 s; 390 s/392 s; 310 w/-; 262 vs; 192 s; 100 s;

I₂PhSiSiH₃ (Ra/IR). 2167 m/2165 s; 2154 s/2140 s; 912 mw/913 vs; -/880 w; -/848 vs; -/801 vw; 762 w/764 m; 723 vw/730 s; 692 mw/695 m; -/684 s; 610 vw/612 vw; 592 vw/-; -/523 m; 494 m/495 s; 451 w/453 s; 407 m/-; 386 s,b/388 vs; 325 ms/310 w; 238 ms; 190 vs;

HBrPhSiSiPhBrH (Ra/IR). 2162 ms/2161 s; 798 mw/800 m; 752 m/754 s; -/732 vs; 695 m/695 vs; -/661 vs; 615 mw/614 mw; -/523 mw; 500 m/-; -/488 mw; 451 m/454 s; 419 m/425 s; 388 s/-; -/362 s; 321 vw/-; 200 vs; 92 vs;

HIPhSiSiPhIH (Ra/IR). 2135 ms/2135 s; -/913 w; -/842 w; 780 w/793 s; -/751 s; -/722 vs; 693 mw/690 vs; -/640 s; 614 mw/-; -/519 w; 496 m/-; -/487 w; 450 w/452 ms; 407 mw/403 s; 352 vs/-; -/356 m; -/328 m; 188 vs;

(Ph₃Si)₂SiPhBr (IR). 918 vw; 850 vw,b; 800 w; 735 vs; 695 vs; 675 m; 615 w; 548 s; 529 s; 510 vw; 489 vs; 467 s; 452 m; 430 m; 418 s; 365 vs; 313 vs; 290 w.

(BrPh₂Si)₂SiPh₂ (IR). 915 mw; 850 w,b; 800 w; 735 vs; 800 vs,sh; 790 vs; 615 mw; 650 s; 535 ms; 485 vs; 462 s; 450 s; 440 s; 418 vs; 395 w; 368 vw; 358 m; 325 vs; 280 mw.

(Br₂PhSi)₂SiPh₂ (IR). 915 w; 845 mw; 732 vs; 695 vs; 685 vs; 548 vs; 530 mw; 478 vs; 465 vs; 435 vs; 420 sh; 352 vs; 300 vs; 290 vs.

(PhI₂Si)₂SiPh₂ (IR). 800 vw; 730 vs; 690 vs; 675 sh; 530 w; 520 w; 460 vs; 419 vs; 408 vs; 378 s; 345 s; 290 vs.

(PhI₂Si)₂SiPhI (IR). 910 w; 835 w; 730 vs; 690 vs,sh; 685 vs; 532 vs; 500 mw; 460 ms; 450 s; 435 vs; 410 vs; 400 vs; 328 vs; 285 m; 265 vs.

Literatur

- 1 M. Pöschl, Diplomarbeit, T.U. Graz, 1987.
- 2 H. Thomassen, K. Hagen, R. Stolevik und K. Hassler, *J. Mol. Struct.* 147 (1986) 331.
- 3 K. Hassler und M. Pöschl, in Vorbereitung.
- 4 E. Hengge und H. Eberhard, *Monatsh. Chem.* 110 (1979) 39.
- 5 K. Hassler, *Monatsh. Chem.* 119 (1988) 1051.
- 6 E. Hengge, G. Bauer, E. Brandstätter und G. Kollmann, *Monatsh. Chem.* 106 (1975) 887.
- 7 F. Feher, P. Plichta und R. Guillery, *Tetrahedron Lett.* 33 (1970) 2889.
- 8 C.R. Ernst, L. Spialter, G.R. Buell und O.L. Wilhite, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5375.