

Chlor-, Brom- und Iodtrisilane: Synthesen und ^{29}Si -Kernresonanzspektren ¹

Karl Hassler ^{*}, Wolfgang Köll

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, Stremayrgasse 16, A-8010 Graz, Austria

Eingegangen 9 Dezember 1996

Abstract

Halogenated trisilanes $\text{X}_n\text{Si}_3\text{H}_{8-n}$ with $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ and $n = 2-7$ as well as the tetrasilanes $\text{H}_2\text{XSiSiX}_2\text{SiX}_2\text{SiX}_2\text{H}$ have been prepared by dearylation of appropriate aryltrisilanes and aryltetrasilanes (aryl = phenyl, *p*-tolyl) with either liquid or gaseous hydrogen halides. The compounds have been characterized with elemental analysis as well as ^{29}Si NMR spectroscopy. © 1997 Elsevier Science S.A.

Keywords: Silicon; Trisilanes; ^{29}Si -NMR-spectroscopy

1. Einleitung

Für die Darstellung von Trisilanen, deren Valenzen nur durch Wasserstoff- und Halogenatome abgesättigt sind (den einzigen einatomigen Substituenten die unter gewöhnlichen Bedingungen Siliziumgerüsten Stabilität verleihen), werden in der Literatur mehrere Methoden beschrieben. Es sind dies

(a) die direkte Halogenierung von Trisilan Si_3H_8 mit CHCl_3 oder CCl_4 [1], SnCl_4 [2,3], BCl_3 oder BBr_3 [4,5] sowie mit den Halogenen Cl_2 , Br_2 und I_2 selbst [6–9]

(b) die stille elektrische Entladung eines Gemisches aus $\text{SiH}_4/\text{SiHCl}_3$ [4]

(c) das Zusammenkondensieren von B_2H_6 und SiF_2 und die thermische Zersetzung der gebildeten $(\text{SiF}_2)_n\text{B}_2\text{H}_4$ -Spezies [10]

(d) der Abbau von $\text{HSi}(\text{SiCl}_3)_3$ mit Aminen zu $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{SiClH}$ [11]

(e) die Umsetzung von Methoxysilanen mit BCl_3 oder BF_3 zu $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{SiH}_2$ [12] und $(\text{F}_3\text{Si})_2\text{SiH}_2$ [13]

(f) die Abspaltung von Arylgruppen aus Aryltrisilanen $\text{Ar}_n\text{Si}_3\text{H}_{8-n}$ mit HCl , HBr und HI [14–16].

Die Methoden (a), (b) und (c) liefern lediglich Gemische von halogenierten Trisilanen deren Trennung außerordentlich schwierig ist. Die Handhabung von Si_3H_8 , SiH_4 und B_2H_6 ist zudem gefährlich, sodaß

Methoden vorzuziehen sind, die ohne die Verwendung gasförmiger Silane auskommen. (d) und (e) bieten diesen Vorteil, jedoch ist für ihre gezielte und breite Anwendung die (noch schwierigere) Synthese von chlorierten Oligosilanen mit $n > 3$ oder methoxylierten Trisilanen $(\text{MeO})_n\text{Si}_3\text{H}_{8-n}$ notwendig. Die z.Z. vorteilhafteste Methode stellt wohl die elektrophile Spaltung von Si–Aryl Bindungen dar, erlaubt sie es doch, arylierte Trisilane $\text{Ar}_n\text{Si}_3\text{H}_{8-n}$ glatt und meist ohne die Bildung unerwünschter Nebenprodukte in halogenierte Trisilane $\text{X}_n\text{Si}_3\text{H}_{8-n}$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ und I , überzuführen. Die als Edukte dienenden Aryltrisilane, über deren Synthesen wir bereits ausführlich berichtet haben [17,18] sind i.a. unbegrenzte Zeit lagerbar, stabil gegen Luft und Feuchtigkeit und daher leicht handzuhaben. In den allermeisten Fällen kann mit den gasförmigen Halogenwasserstoffen unter Normaldruck gearbeitet und das aufwendige Befüllen, Abschmelzen und Öffnen von Bombenrohren vermieden werden.

Unsere Arbeitsgruppe hat über die Darstellung einiger Brom- und Iodtrisilane bereits berichtet [14,19]. Ziel unserer Arbeiten ist es nicht nur, Synthesemethoden für die Substanzklasse auszuarbeiten, sondern auch ihre physikalischen Eigenschaften wie NMR-Verschiebungen und NMR-Kopplungskonstanten, Infrarot- und Raman-spektren, Energiedifferenzen zwischen Rotameren oder Molekülstrukturen zu untersuchen und mit ab initio Methoden zu deuten. Über die Struktur und die Schwingungsspektren von $(\text{Br}_3\text{Si})_2\text{SiH}_2$ ist bereits

^{*} Corresponding author.

¹ Herrn Professor Dr. Hans Bürger zum 60. Geburtstag gewidmet.

berichtet worden [19]. Es ist das erste Bromtrisilan, dessen Gasphasenstruktur bekannt ist.

2. Synthesen

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Trisilane und Tetrasilane wurden durch elektrophile Spaltung der Si–C-Bindungen geeigneter Aryltrisilane $Ar_nSi_3H_{8-n}$ und Aryltetrasilane synthetisiert. Zwei Verfahrensweisen haben sich als praktikabel und zielführend erwiesen. Es sind dies die Reaktion mit den gasförmigen Halogenwasserstoffen in benzolischer Lösung unter Aluminiumhalogenidkatalyse (Methode A) oder die Reaktion mit den flüssigen Halogenwasserstoffen im Bombenrohr bei tiefen Temperaturen (Methode B). Aus ungeklärten Gründen führt die Synthese nach A bei einigen (nicht allen) Trisilanen zur teilweisen Halogenierung von SiH-Bindungen, sodaß nicht auftrennbare Gemische entstehen und Variante B gewählt werden muß. Auch bei der Reaktion cyclischer Arylsilane mit HX werden unter diesen Bedingungen manchmal SiH-Bindungen halogeniert. So kann z.B. Nonaphencyclopentasilan nicht ohne gleichzeitige Bildung von Si_5Br_{10} in Si_5Br_9H übergeführt werden, während $Si_5Ph_8H_2$ glatt und ohne Nebenprodukte zu $Si_5Br_8H_2$ reagiert [20]. Auch können

die Pentabromtrisilane $Br_2HSiSiBr_2SiH_2Br$ und $Br_2HSiSiBrHSiHBr_2$ nach Methode A nicht gänzlich rein erhalten werden. Sie stellen aber den mengenmäßig weitaus größten Teil der gebildeten Bromsilane dar, sodaß wir auf eine Reindarstellung nach Methode B verzichteten (siehe Sektion 4).

Aber auch die Umsetzung in flüssigen Halogenwasserstoffen bei niedriger Temperatur führt bei langen Reaktionszeiten zur Halogenierung von SiH-Bindungen, wobei deutliche Reaktivitätsunterschiede zwischen einzelnen SiH Funktionen festgestellt werden können. So kann aus $Ph_2HSiSiH_2SiH_2Ph$ mit flüssigem Iodwasserstoff ($-30^\circ C$) nach 20 h analysenrein $I_2HSiSiH_2SiH_2I$ erhalten werden, aus dem durch weiteres Einwirken von HI (4 Tage bei $-30^\circ C$) fast reines $I_2HSiSiHISiH_2I$ (verunreinigt mit etwa 5% an $(HI_2Si)_2SiHI$) zugänglich ist. $(HI_2Si)_2SiHI$ kann selbstverständlich auch aus dem entsprechenden Phenylderivat hergestellt werden.

Tabelle 1 faßt die Eigenschaften, die verwendeten Darstellungsmethoden (A oder B) und die Ergebnisse der Elementaranalysen (ausgenommen die oben erwähnten Pentabromtrisilane und $I_2HSiSiHISiH_2I$) für alle beschriebenen Trisilane zusammen. Eine allgemeine Arbeitsvorschrift findet sich im Sektion 4. Generell liegen die Rohausbeuten nahe oder über 90%,

Tabelle 1

Ergebnisse der Elementaranalysen, Darstellungsmethode und Eigenschaften der beschriebenen Chlor-, Brom- und Iodtrisilane

	Anal. ber./gef. (%)	Methode ^a	Edukt [18]	Reinigung	Kp. (°C/mm)	Ausb. (%)
<i>Trisilane</i>						
$Cl_2HSiSiHClSiHCl_2$	Cl: 67.00/66.85	A	$(Ph_2HSi)_2SiHp$ -Tol	Dest.	75–77/17	71
$Cl_3SiSiCl_2SiClH_2$	Cl: 71.14/70.71	A	<i>p</i> -TolH ₂ SiSiPh ₂ SiPh ₃	Dest.	72/12	72
$Cl_3SiSiCl_2SiCl_2H$	Cl: 74.43/73.92	A	<i>p</i> -Tol ₂ HSiSiPh ₂ SiPh ₃	Dest.	80–82/12	84
$BrH_2SiSiH_2SiH_2Br$	Br: 63.89/63.05	B	$PhH_2SiSiH_2SiH_2Ph$	keine		89
$BrH_2SiSiHBrSiH_2Br$	Br: 72.90/72.80	B	$PhH_2SiSiHPhSiH_2Ph$	keine		85
$Br_3SiSiBr_2SiH_3$	Br: 82.07/81.63	A	$H_3SiSiPh_2SiPh_3$	krist. Heptan		96
$BrH_2SiSiBr_2SiHBr_2$		A	$PhH_2SiSiPh_2SiHPh_2$	keine		
$Br_2HSiSiHBrSiHBr_2$		A	$(Ph_2HSi)_2SiHp$ -Tol	keine		
$Br_3SiSiBr_2SiH_2Br$	Br: 84.74/84.40	A	<i>p</i> -TolH ₂ SiSiPh ₂ SiPh ₃	Dest.	60–62/0.01	88
$Br_2HSiSiBr_2SiHBr_2$	Br: 84.75/85.16	A	$(Ph_2HSi)_2SiPh_2$	Dest.	64–66/0.01	78
$Br_3SiSiBr_2SiBr_2H$	Br: 86.77/86.57	A	<i>p</i> -Tol ₂ HSiSiPh ₂ SiPh ₃	Dest.	80–84/0.01	89
$I_2HSiSiH_2SiH_2I$	I: 81.00/80.42	B	$Ph_2HSiSiH_2SiH_2Ph$	keine		98
$I_2HSiSiHISiH_2I$		B	$HI_2SiSiH_2SiH_2$	keine		95
$I_2HSiSiI_2SiH_3$	I: 85.18/84.90	A	$Ph_2HSiSiPh_2SiH_3$	keine		94
$I_2HSiSiH_2SiHI_2$	I: 85.18/84.01	A	$(Ph_2HSi)_2SiH_2$	keine		98
$I_2HSiSiHISiHI_2$	I: 87.91/87.28	B	$(Ph_2HSi)_2SiHPh$	keine		95
$I_2HSiSiI_2SiH_2I$	I: 87.91/88.13	A	$PhH_2SiSiPh_2SiHPh_2$	keine		94
$I_3SiSiI_2SiH_2I$	I: 89.82/89.67	A	<i>p</i> -TolH ₂ SiSiPh ₂ SiPh ₃	krist. Toluol		72
$I_3SiSiHISiHI_2$	I: 89.82/89.50	A	$Ph_3SiSiHPhSiHPh_2$	keine		79
$I_2HSiSiI_2SiHI_2$	I: 89.82/89.25	A	$(Ph_2HSi)_2SiPh_2$	keine		97
$I_3SiSiI_2SiHI_2$	I: 91.24/91.43	A	<i>p</i> -Tol ₂ HSiSiPh ₂ SiPh ₃	krist. C ₆ H ₆ /Hexan		81
$I_3SiSiHISiI_3$	I: 91.24/90.05	A	$Ph_3SiSiPhHSiPh_3$	krist. Hexan		85
<i>Tetrasilane</i>						
$H_2ClSiSiCl_2SiCl_2SiCl_2H$	Cl: 68.26/67.80	A	$PhH_2SiSiPh_2SiPh_2SiHPh_2$	keine		94
$H_2BrSiSiBr_2SiBr_2SiBr_2H$	Br: 82.90/82.20	A	$PhH_2SiSiPh_2SiPh_2SiHPh_2$	keine		87
$H_2ISiSiI_2SiI_2SiI_2H$	I: 88.50/88.20	A	$PhH_2SiSiPh_2SiPh_2SiHPh_2$	krist. Heptan		79

^a Methode A: HX/AIX₃ in C₆H₆; Methode B: HX flüssig, Bombenrohr.

Tabelle 2
Chemische Verschiebungen $\delta(^{29}\text{Si})$ (gemessen gegen TMS) und aus den ^{29}Si -Spektren entnommene SiH-Kopplungskonstanten (Hz) der in dieser Arbeit beschriebenen Trisilane

Molekül	Si			$^*\text{Si}$			$^{**}\text{Si}$			
	δ	$^1J(\text{SiH})$	$^2J(\text{SiH})$	δ	$^1J(\text{SiH})$	$^2J(\text{SiH})$	δ	$^1J(\text{SiH})$	$^2J(\text{SiH})$	$^3J(\text{SiH})$
$\text{Cl}_2\text{HSi}-^*\text{SiHCl}-\text{SiHCl}_2$	-0.3	279.5	14.3	-31.1	232.8	28.1	-32.6	242.4		
$\text{Cl}_3\text{Si}-^*\text{SiCl}_2-\text{SiCH}_2$	-2.5			+1.0		19.9	-7.0	285.6		
$\text{Cl}_3\text{Si}-^*\text{SiCl}_2-\text{SiCl}_2\text{H}$	-3.8		6.1	-5.6		35.3				
$\text{BrH}_2\text{Si}-^*\text{SiH}_2-\text{SiH}_2\text{Br}$	-40.8	231.4		-99.1	203.4	12.0				
$\text{BrH}_2\text{Si}-^*\text{SiHBr}-\text{SiH}_2\text{Br}$	-43.6	238.0		-45.3	210.8	14.7				
$\text{Br}_3\text{Si}-^*\text{SiBr}_2-\text{SiH}_3$	-32.5		3.2	-7.7		9.9	-86.2	217.2		
$\text{BrH}_2\text{Si}-^*\text{SiBr}_2-\text{SiHBr}_2$	-43.8	246.2		-19.1		30.8(d), 19.5(t)	-25.6	285.6		4.1
$\text{Br}_2\text{HSi}-^*\text{SiHBr}-\text{SiHBr}_2$	-22.3	281.1	14.7	-45.3	237.2	25.7				
$\text{Br}_3\text{Si}-^*\text{SiBr}_2-\text{SiH}_2\text{Br}$	-35.8		4.5	-19.2		20.3	-45.0	246.9		
$\text{Br}_2\text{HSi}-^*\text{SiBr}_2-\text{SiHBr}_2$	-25.5	286.6	4.9	-24.3		31.5				
$\text{Br}_3\text{Si}-^*\text{SiBr}_2-\text{SiHBr}_2$	-37.5		5.4	-25.0		33.4	26.9	289.9		
$\text{I}_2\text{HSi}-^*\text{SiH}_2-\text{SiH}_2\text{I}$	-91.9	268.0	13.8	-96.2	202.8	11.8	-78.2	230.5	11.2	
$\text{I}_2\text{HSi}-^*\text{SiHI}-\text{SiH}_2\text{I}$	-92.5	267.8	14.1	-83.9	-232.3	19.7(d), 13.8(t)	-81.8	241.0	12.4	
$\text{I}_2\text{HSi}-^*\text{SiI}_2-\text{SiH}_3$	-90.6	267.0		-80.9		16.9	-82.7	216.2		
$\text{I}_2\text{HSi}-^*\text{SiH}_2-\text{SiHI}$	-88.3	264.5	7.4	-82.8	214.6	20.4				
$\text{I}_2\text{HSi}-^*\text{SiHI}-\text{SiHI}_2$	-94.9	270.0	14.5	-82.8	236.7	24.1(d), 15.3(t)	-89.9	269.0		3.4
$\text{I}_2\text{HSi}-^*\text{SiI}_2-\text{SiH}_2\text{I}$	-76.2	244.1		-88.6		18.5	-79.2	244.2		
$\text{I}_3\text{Si}-^*\text{SiI}_2-\text{SiH}_2\text{I}$	-157.6		19.6	-84.0		21.6	-96.9	271.1	15.3	
$\text{I}_3\text{Si}-^*\text{SiHI}-\text{SiHI}_2$	-163.5		2.8	-78.7	236.2	25.7				
$\text{I}_2\text{HSi}-^*\text{SiI}_2-\text{SiHI}_2$	-92.6	273.5	3.8	-90.6		27.7	-96.2	273.1		
$\text{I}_3\text{Si}-^*\text{SiI}_2-\text{SiHI}_2$	-162.4		20.9	-90.4	235.0					
$\text{I}_3\text{Si}-^*\text{SiHI}-\text{SiI}_3$	-165.9			-81.0						

Tabelle 3

Chemische Verschiebungen $\delta(^{29}\text{Si})$ (ppm gegen TMS) und aus den ^{29}Si -Spektren entnommene SiH-Kopplungskonstanten (Hz) der in dieser Arbeit beschriebenen Tetrasilane

	Si		* Si			** Si			*** Si	
	$\delta(\text{Si})$	$^1J(\text{SiH})$	$\delta(\text{Si})$	$^2J(\text{Si})$	$^3J(\text{SiH})$	$\delta(\text{Si})$	$^2J(\text{SiH})$	$^3J(\text{SiH})$	$\delta(\text{Si})$	$^1J(\text{SiH})$
$\text{H}_2\text{ClSi}^* \text{SiCl}_2^{**} \text{SiCl}_2^{***} \text{SiHCl}_2$	-31.1	245.8	+6.0	20.4	3.7	-0.1	35.1	3.7	-5.1	288.6
$\text{H}_2\text{BrSi}^* \text{SiBr}_2^{**} \text{SiBr}_2^{***} \text{SiHBr}_2$	-43.4	247.9	-18.2	20.3	3.7	-23.0	31.0	4.0	-25.6	286.9
$\text{H}_2\text{ISi}^* \text{SiI}_2^{**} \text{SiI}_2^{***} \text{SiHI}_2$	-74.4	244.9	-89.0	19.9		-91.6	27.7		-93.1	273.6

eine Reinigung durch Fraktionierung i.V. reduziert die erzielbaren Substanzmengen erheblich. Die thermische Empfindlichkeit nimmt von den Chlor- zu den Iodderivaten hin beträchtlich zu, lediglich Umkristallisieren war in einigen Fällen ohne allzu großen Substanzverlust möglich. Die meisten Trisilane entstehen aber in so reiner Form, daß auf weitere Reinigungsschritte ohnehin verzichtet werden kann.

3. Si-Kernresonanzspektren

Die chemischen Verschiebungen der Si-Kerne und die aus den ^{29}Si -Spektren entnommenen SiH-Kopplungskonstanten der Trisilane sind in Tabelle 2, jene der Tetrasilane in Tabelle 3 zusammengestellt. Abb. 1 gibt die Spektren einiger repräsentativer Verbindungen wieder. Aufgrund der Kopplungsmuster war eine eindeutige Identifizierung der gebildeten Trisilane und

meist auch aller Nebenprodukte (sofern nachweisbar) durchführbar. Nicht in allen Fällen war es wegen Überlagerung von Signalen (wie bei $\text{BrH}_2\text{SiSiHBrSiH}_2\text{Br}$ oder $\text{I}_2\text{HSiSiI}_2\text{SiH}_3$) aber möglich, $^2J(\text{SiH})$ und $^3J(\text{SiH})$ Kopplungskonstanten zweifelsfrei den ^{29}Si -Spektren zu entnehmen. In einigen Fällen war wegen zu geringer Löslichkeit des Silans (wie bei $\text{H}_2\text{ISiSiI}_2\text{SiI}_2\text{SiHI}_2$) das kleine Signal/Rausch-Verhältnis Ursache dafür, daß Kopplungen über drei Bindungen nicht mehr in eindeutiger Weise zu bestimmen waren. Die Genauigkeit bei der Angabe der Kopplungskonstanten beträgt etwa ± 0.5 Hz, Verschiebungen ließen sich je nach Lösungsmittel und Konzentration mit Abweichungen von ca. ± 2 ppm reproduzieren.

Die aus den Daten von Tabelle 2 zu entnehmenden Trends innerhalb der Verschiebungen und Kopplungskonstanten in Abhängigkeit von der Art und Anzahl der Halogenatome sind jenen der Brom- und Iod-

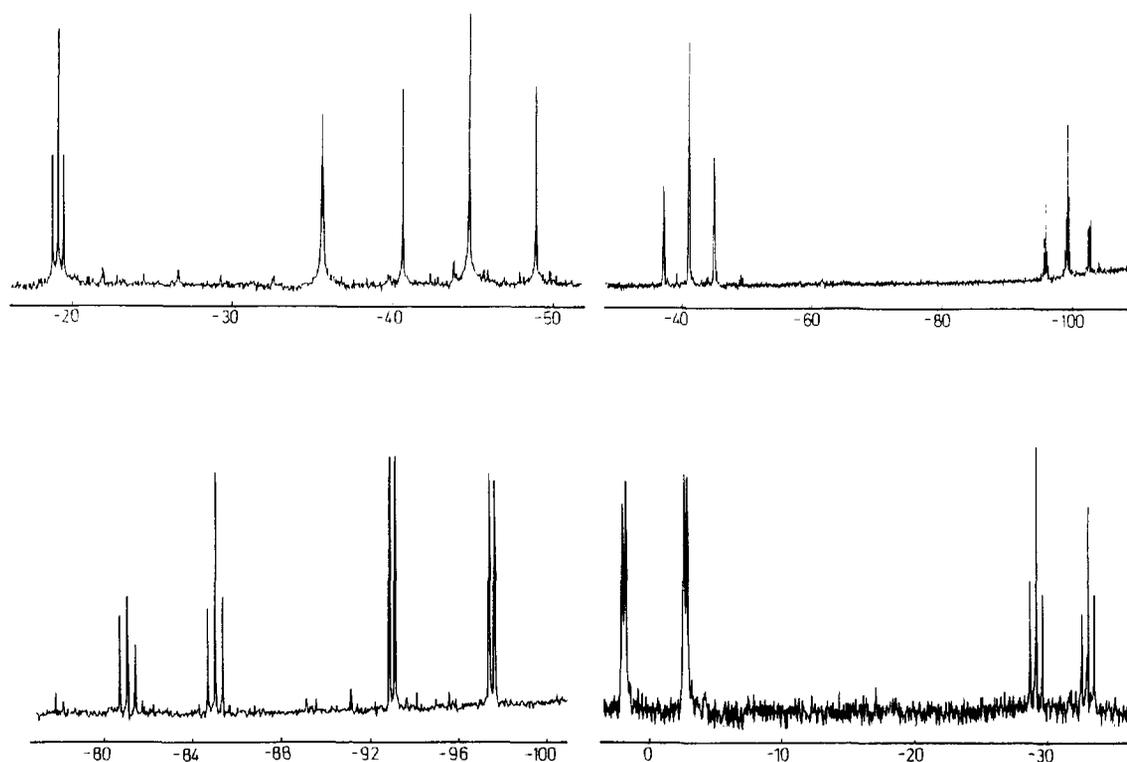


Abb. 1. ^1H -gekoppelte ^{29}Si -NMR Spektren von $\text{BrH}_2\text{SiSiBr}_2\text{SiBr}_3$ (oben links), $\text{BrH}_2\text{SiSiH}_2\text{SiH}_2\text{Br}$ (oben rechts), $\text{I}_2\text{HSiSiI}_2\text{SiI}_2\text{SiHI}_2$ (unten links) und $\text{Cl}_2\text{HSiSiHClSiHCl}_2$ (unten rechts).

disilane sehr ähnlich. So steigen erwartungsgemäß auch hier die SiH-Kopplungskonstanten 1J mit zunehmender Anzahl und Elektronegativität der Halogenatome am betrachteten Si-Atom, und auch die Kopplungen über zwei Bindungen werden tendenziell mit zunehmendem Halogenierungsgrad größer. Dies gilt auch für SiSi-Kopplungskonstanten, soweit sie von uns bisher vermessen wurden [14].

Wir werden über die Synthese weiterer Halogentrisilane sowie ein Modell zur Interpretation der Verschiebungen, basierend auf mit ab initio Methoden berechneten Ladungsverteilungen noch berichten.

4. Experimenteller Teil

4.1. Allgemeine experimentelle Hinweise

Sämtliche Halogensilane sind empfindlich gegenüber Feuchtigkeit, teilweise auch gegen Sauerstoff, sodaß alle Operationen unter Inertgas (N_2) vorgenommen werden müssen. Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung über Natrium getrocknet und unter N_2 destilliert.

Iodwasserstoff wurde aus Tetrahydronaphthalin mit Iod hergestellt [9], HBr und HCl waren kommerziell erhältlich. Zur Trocknung wurden die Halogenwasserstoffe unmittelbar vor ihrer Verwendung durch ein mit P_4O_{10} gefülltes U-Rohr geleitet.

Zur Aufnahme der ^{29}Si -Kernresonanzspektren wurden die Silane meist in C_6D_6 gelöst, typische Konzentrationen waren 20–50%. Bei schwerlöslichen Verbindungen wurden nach Möglichkeit gesättigte Lösungen vermessen. Als Gerät stand ein Bruker MSL 300 Spektrometer (59.627 MHz für ^{29}Si) zur Verfügung.

4.2. Halogenierung mit HX / AlX_3 (Methode A)

3–5 g des gewünschten Aryltrisilans oder Aryltetrasilans werden in 20 mL Benzol gelöst und mit einer Spatelspitze (0.1–0.3 g) AlX_3 versetzt. Dann leitet man unter heftigem Rühren einen mäßigen Strom trockenen Halogenwasserstoffs durch die Lösung. Fast immer setzt die Reaktion spontan ein (erkennbar an der auftretenden Wärmetönung), in hartnäckigen Fällen wird kurzzeitig mit einem Heißluftgebläse bis zum Beginn der Reaktion erwärmt. Die Gaszufuhr wird so eingeregelt, daß kein Halogenwasserstoff (über ein mit Paraffinöl gefülltes Absperrventil) nach außen entweicht, sodaß der Endpunkt der Reaktion leicht erkennbar ist. Als günstig erwies es sich, das Einleiten des Halogenwasserstoffs so lange fortzusetzen, bis sich die Lösung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt hatte. Um die unerwünschte Halogenierung von SiH-Bindungen zu vermeiden, kann nach dem Anspringen der Reaktion mit einem Wasserbad (10 °C) gekühlt werden. Nur in seltenen Fällen wurde die Reaktion durch diese Vorgangsweise

abgestoppt, bevor alle Arylgruppen durch Halogenatome ersetzt waren. Unsere Erfahrungen zeigten außerdem, daß auch für Bromierungen und Iodierungen $AlCl_3$ als Katalysator verwendet werden kann. In keinem einzigen Fall war die Bildung von gemischt halogenierten Derivaten zu beobachten.

Nach Beendigung der Reaktion werden alle flüchtigen Bestandteile (HX und Benzol bzw. Toluol) im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit 5–10 mL *n*-Heptan aufgenommen. Das als Katalysator verwendete Aluminiumhalogenid setzt sich hierbei als flockiger Niederschlag ab und kann durch Dekantieren leicht abgetrennt werden. Diese Vorgangsweise ist deshalb wichtig, weil die durch AlX_3 katalysierte Umlagerung der gebildeten Halogensilane dadurch weitgehend vermieden wird. Das nach dem Abziehen des Heptans verbleibende Halogensilan ist in den meisten Fällen analysenrein. Es soll allerdings nicht verschwiegen werden, daß (aus ungeklärten Gründen) die Reaktion nicht immer reproduzierbare Ergebnisse lieferte, obwohl unter identischen Bedingungen gearbeitet wurde. In diesen Fällen wurde die Reaktion (gegebenenfalls mehrmals) wiederholt.

4.3. Halogenierung in flüssigen Halogenwasserstoffen (Methode B)

Auf 3–5 g des gewünschten Arylsilans wird in einem Bombenrohr ein etwa zehnfacher Überschuß an HX aufkondensiert. Die Reaktionszeit und -temperatur richtet sich nach der Anzahl der zu substituierenden Arylgruppen sowie nach dem verwendeten Halogenwasserstoff. In der Reihenfolge $HI < HBr < HCl$ müssen die Reaktionszeiten verlängert werden, wobei Iodierungen bei –25 °C typischerweise nach etwa 8 h vollständig sind, Chlorierungen aber 1–2 Tage erfordern. Sind zwei Arylgruppen an demselben Si-Atom zu ersetzen, so sollten die Reaktionszeiten verdreifacht werden. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur vergrößert die Gefahr eines H/X-Austausches und wurde deshalb vermieden. Die auf diese Weise hergestellten Halogensilane sind i.a. frei von Nebenprodukten, der Verzicht auf die Verwendung von Aluminiumhalogeniden erhöht ihre Beständigkeit gegenüber H/X-Austausch und Gerüstumlagerungen deutlich. Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß $SiPh_3$ -Gruppen mit den flüssigen Halogenwasserstoffen lediglich zu SiX_2Ph reagieren.

Dank

Die Autoren danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für die Unterstützung dieser Arbeit mit Personal- und Sachmittel im Rahmen des Projektes P-9378-CHE.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Stock, P. Stiebeler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 56 (1923) 1087.
[2] F. Feher, F. Ocklenburg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 515 (1984) 36.
[3] J.E. Bentham, S. Craddock, E.V.A. Ebsworth, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 7 (1971) 1077.
[4] J.E. Drake, N. Goddard, N.P.C. Westwood, *J. Chem. Soc.* (1971) 330.
[5] J.E. Drake, N. Goddard, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 4 (1968) 385.
[6] F. Feher, P. Plichta, R. Guillery, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 606.
[7] F. Feher, P. Plichta, R. Guillery, *Chem. Ber.* 103 (1970) 3028.
[8] T.G. Geisler, Ch.C. Cooper, A.D. Norman, *Inorg. Chem.* 111 (1972) 1710.
[9] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Band 2, Ferdinand Encke, Stuttgart, 3. Auflage, 1978.
[10] D. Solan, A.B. Burg, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 1253.
[11] E. Hengge, W. Raml, *Monatsh. Chem.* 111 (1980) 29.
[12] F. Höfler, R. Jannach, W. Raml, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 428 (1977) 75.
[13] F. Höfler, R. Jannach, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 10 (1974) 711.
[14] K. Hassler, U. Katzenbeisser, *J. Organomet. Chem.* 480 (1994) 173.
[15] E. Hengge, G. Miklau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 508 (1984) 43.
[16] E. Hengge, F.K. Mitter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 529 (1985) 22.
[17] K. Hassler, U. Katzenbeisser, B. Reiter, *J. Organomet. Chem.* 479 (1994) 193.
[18] K. Hassler, W. Köll, *J. Organomet. Chem.* im Druck.
[19] T.J. Johansen, K. Hagen, R. Stolevik, M. Ernst, K. Hassler, *J. Mol. Struct.* 372 (1995) 161.
[20] U. Pöschl, K. Hassler, *Organometallics* 15 (1996) 3238.