

Preliminary communication

ZUR REAKTION DER SILICIUM-PHENYL-BINDUNG MIT HCl

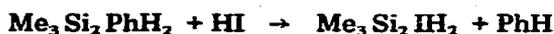
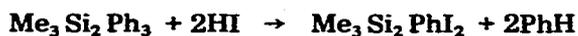
E. HENGGE und D. KOVAR

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, Graz, Stremayrgasse 16, A-8010 Graz (Österreich)

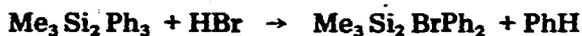
(Eingegangen den 26. November 1976)

Die Spaltung der Si-Phenyl-Bindung mit Halogenwasserstoffen wurde bisher unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. In wässriger Lösung reagieren einfache Phenylsilane, wie Chvalovsky [1] zeigen konnte, mit HCl unter Spaltung. Auch die wasserfreien Halogenwasserstoffe reagieren mit Phenylsilanen, wobei nach Fritz [2] HI stärker reagiert als HBr und dieser wiederum stärker als HCl. Ausserdem erwies sich eine möglichst geringe Elektronegativitätssumme der übrigen Substituenten am Silicium für die Reaktion als günstig.

Interessant waren diese Spaltungsreaktionen, die nach unseren Untersuchungen elektrophil verlaufen [3], besonders für Di- und Oligosilane, da Halogenwasserstoffe die Si-Si-Bindung unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht spalten. So konnten wir eine Reihe neuer Disilanderivate herstellen, aber auch bekannte Derivate sind mit Hilfe dieser Spaltungsreaktion wesentlich leichter zugänglich:



} Lit. 4



} Lit. 5

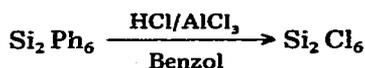


Cyclische, perphenylierte Silane, wie die von Kipping erstmals dargestellten Verbindungen $(\text{SiPh}_2)_n$ mit $n = 4, 5, 6$ lassen sich zu neuen halogenhaltigen

Cyclosilanen umsetzen. Wir konnten zeigen, dass $(\text{SiPh}_2)_5$ mit HI zu $\text{Si}_5\text{Ph}_5\text{I}_5$ reagiert [6], bei verlängerter Reaktionsdauer bildeten sich noch höher jodierte Produkte, ohne dass eine vollständige Abspaltung erzielbar war. Mit HBr tritt dagegen in kurzer Zeit eine vollständige Dephenylierung ein und es entsteht $\text{Si}_5\text{Br}_{10}$, das mit LiAlH_4 zu Cyclopentasilan umgesetzt werden konnte [7]. Auch mit HCl ist eine vollständige Abspaltung möglich, wobei allerdings leicht Ringspaltung unter den Bedingungen des Bombenrohres eintritt.

Wir fanden nun, dass die Reaktion der Si-Phenyl-Bindung mit HCl drucklos in benzolischer Lösung möglich ist, wenn AlCl_3 in katalytischer Menge zugegen ist.

Hexaphenyldisilan reagiert mit HCl im Bombenrohr lediglich zu $\text{Si}_2\text{Ph}_2\text{Cl}_4$, eine Abspaltung aller Phenylgruppen gelingt nicht. Arbeitet man dagegen drucklos in Gegenwart von Aluminiumchlorid in benzolischer Lösung, so tritt eine vollständige Abspaltung der Phenylgruppen ein und man erhält in guter Ausbeute Si_2Cl_6 :



Dass die Reaktion auch an empfindlichen und grösseren SiSi-Gerüsten zum Erfolg führt, lässt sich aus der Reaktion mit Dekaphenylcyclopentasilan ersehen. Auch hier tritt vollständige Phenylabspaltung ein und es entsteht $\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$ als erstes, gesichertes perchloriertes cyclisches Silan. Frühere Darstellungsversuche, meist durch pyrolytische Reaktionen aus SiCl_4 u.a., nehmen die Bildung von perchlorierten Cyclosilanen an, ohne ihre Struktur zu sichern [8].

$\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$ erweist sich als farblose, sublimierbare kristalline Substanz, die naturgemäss ausserordentlich feuchtigkeits- und luftempfindlich ist. Das SiCl-Verhältnis ist genau 1:2, das Massenspektrum zeigt neben der Molekülmasse (495) Massengruppen bei Si_4Cl_8 , Si_3Cl_6 , sowie kleinere Massengruppen der Zusammensetzung SiCl_2 , SiCl_3 (geringe Intensität), SiCl und Cl . Sämtliche Cl-haltigen Fragmente zeigen die zu erwartenden Isotopen-Satelliten im richtigen Intensitätsverhältnis.

In den Schwingungsspektren (IR und Raman) zeigen sich keine Si-Ph- und Si-O-Banden. Von den zu erwartenden Absorptionen für eine D_{5h} -Symmetrie (Raman: $3A_1(p) + 3E_1 + 5E_2$ und IR: $4E_1 + 2A_2$) wurden 8 Raman- und 4 IR-Linien beobachtet, wobei im IR nur bis etwa 300 cm^{-1} gemessen werden konnte. Eine erste wahrscheinliche Zuordnung ist in Tab. 1 angegeben, die meisten dieser Schwingungen dürften aber stark verkoppelt sein. Diese schwingungsspektroskopischen Ergebnisse stehen mit der Struktur eines Si_5 -Ringes in guter Übereinstimmung. Das Auftreten der ν_8 -Ringes bei 530 cm^{-1} in IR deutet auf eine nicht vollkommene D_{5h} -Symmetrie; ein leicht gewinkelter Ring ist nach den Untersuchungen über Si_5H_{10} zu erwarten.

Die Struktur einer Siliciumkette $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ kann aufgrund der Analysendaten ausgeschlossen werden, n- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ ist ausserdem in der Literatur als Flüssigkeit beschrieben [9]. Auch die Struktur eines Neo- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ kann ausgeschlossen werden, da das Schwingungsspektrum dieser Verbindung ein komplett anderes

Bild liefert [10]. Somit erscheint durch Analyse, Massenspektrum und Schwingungsspektren die Struktur von Cyclo-Si₅Cl₁₀ gesichert.

Auch das bisher wenig bearbeitete Si₆Ph₁₂, dessen Si₆-Ring-Struktur inzwischen gesichert ist [11], reagiert mit HCl unter den gleichen Bedingungen unter Bildung von Si₆Cl₁₂. Die farblose, kristalline Substanz scheint thermisch stabiler als Si₅Cl₁₀ zu sein, sie zersetzt sich erst über 350°C unter Braunfärbung ohne zu schmelzen. Im Schwingungsspektrum (IR und Raman) treten weniger Linien als erwartet auf, was auf Übersymmetrien durch die vicinalen Cl-Atome in den SiCl₂-Gruppen deutet. Eine genaue Zuordnung der Banden ist in diesem Fall nur durch eine komplette Normalkoordinatenanalyse möglich. Auch hier zeigt das Massenspektrum als schwerstes Teilchen die Molekülmasse bei 594 und Fragmente, die sich zwanglos aus dem Molekül ergeben können (Si₆Cl₁₁, Si₅Cl₁₀, Si₅Cl₉, Si₄Cl₈, Si₄Cl₇, Si₃Cl₆, Si₂Cl₅, Si₂Cl₄). Ein chemisch induziertes Massenspektrum zeigt einen intensiveren Molekülpeak und geringere Intensitäten bei den Fragmenten. Somit erscheint auch die Struktur von Si₆Cl₁₂ als cyclisches Siliciumchlorid gesichert.

Darstellung von Si₂Cl₆

Auf 10 g Si₂Ph₆ (19.3×10^{-3} Mol) werden 150 ml Benzol (trocken) aufdestilliert. Nach Zusatz einer katalytischen Menge AlCl₃ (etwa 0.2 g) wird trockenes HCl-Gas eingeleitet und erwärmt, bis die Reaktion anspringt. Nach einstündiger Reaktionszeit wird kurz aufgekocht, vom AlCl₃ abfiltriert, das Benzol abdestilliert und Si₂Cl₆ durch Destillation gereinigt. Die Identifizierung erfolgte durch Siedepunkt, Raman- und IR-Spektrum. Ausbeute etwa 2.5 g (= 48% d. Th.).

Darstellung von Si₅Cl₁₀ und Si₆Cl₁₂

Die Darstellung dieser Halogenide erfolgt analog zur obigen Vorschrift, jedoch wird nach Abziehen des Benzols der nun feste Rückstand im Vakuum sublimiert.

Si₅Cl₁₀: subl. bei 110°C (0.1 Torr), Ausbeute etwa 56%. Analyse: Gef. Si, 28.10; Cl, 71.22. Ber. Si, 28.37; Cl, 71.63%. Verh. Si : Cl = 1 : 2 (1 : 2.00).

Si₆Cl₁₂: subl. bei 145°C (0.1 Torr), Ausbeute etwa 40%, zers. beim Erhitzen.

TABELLE 1

SCHWINGUNGSSPEKTREN VON Si₅Cl₁₀

Raman	IR		
111(sb)		δ(Ring)	A ₁
128vs		δ _g (SiCl ₂)	E ₂
174w		γ(SiCl ₂)	E ₂
206m-w		δ _{as} (SiCl ₂)	E ₂
281vs		ν _g (SiCl ₂)	A ₁
	370vs	ν _g (SiCl ₂)	E ₂
	445m	ν _{as} (SiCl ₂)	A ₂
537w	530m	ν _g (Ring)	A ₁
	590vs	δ+ν(Ring)	E ₂
584w		ν _{as} (Ring)	E ₂
622w			

Analyse: Gef. Si, 28.01; Cl, 70.95%. Verh. Si : Cl = 1 : 2.00. IR: 358vs, 435w, 495s, 590vs(br). Raman: 106vs, 126vs, 192m, 278s, 585w, 607w(sh) cm^{-1} .

Die Autoren danken Herrn Dr. Hassler für die Interpretation der Schwingungsspektren, dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien für die Unterstützung der Arbeit und der Fa. Wacker-Chemie, Burghausen, für die Überlassung von Silanderivaten.

Literatur

- 1 V. Chvalovsky und V. Bažant, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **21** (1956) 93.
- 2 G. Fritz und D. Kummer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **308** (1961) 105.
- 3 E. Hengge und H. Eberhardt, in Vorbereitung.
- 4 E. Hengge, G. Bauer und H. Marketz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **394** (1972) 93.
- 5 E. Hengge, G. Bauer, E. Brandstätter und G. Kollmann, *Monatsh. Chem.*, **106** (1975) 887.
- 6 E. Hengge und H. Marketz, *Monatsh. Chem.*, **101** (1970) 528.
- 7 E. Hengge und G. Bauer, *Monatsh. Chem.*, **106** (1975) 503.
- 8 Zusammenfassung siehe E. Hengge, *Inorganic Silicon Halides in Halogen Chemistry*, Vol. II, Academic Press, London, 1967, p. 169.
- 9 M. Schmeisser und P. Voss, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **334** (1964) 50.
- 10 F. Höfler, R. Jannach und W. Raml, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 11 E. Hengge und F. Lunzer, *Monatsh. Chem.*, **107** (1976) 271.