

*Journal of Organometallic Chemistry*, 153 (1978) 209–217  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## DI- UND TRISULFINSÄUREESTER DES SILIZIUMS

EKKEHARD LINDNER\* und ULRICH ANSORGE

Institut für Anorganische Chemie der Universität,  
Auf der Morgenstelle 18, D 7400 Tübingen 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 6. März 1978)

### Summary

Di- and trisulfinic esters of silicon  $R_2Si(O_2SR')_2$  ( $R = R' = CH_3, C_6H_5$ ;  $R = C_6H_5$ ;  $R' = p-CH_3C_6H_4$ ) and  $RSi(O_2SR')_3$  ( $R = R' = CH_3, C_6H_5$ ), respectively, which are extremely sensitive to hydrolysis, are formed by reaction of the corresponding organylsilicon chlorides  $R_2SiCl_2$  and  $RSiCl_3$ , respectively, with anhydrous silver sulfinates  $R'SO_2Ag$ . The newly prepared compounds are investigated on the basis of their  $^1H$  NMR, IR and Raman spectra.

### Zusammenfassung

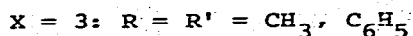
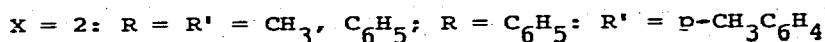
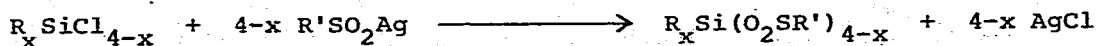
Extrem hydrolyseempfindliche Di- und Trisulfinsäureester des Siliziums  $R_2Si(O_2SR')_2$  ( $R = R' = CH_3, C_6H_5$ ;  $R = C_6H_5$ ;  $R' = p-CH_3C_6H_4$ ) bzw.  $RSi(O_2SR')_3$  ( $R = R' = CH_3, C_6H_5$ ) bilden sich bei der Umsetzung entsprechender Organylsiliziumchloride  $R_2SiCl_2$  bzw.  $RSiCl_3$  mit wasserfreien Silbersulfinaten  $R'SO_2Ag$ . Die neu dargestellten Verbindungen werden anhand ihrer  $^1H$ -NMR-, IR- und Raman-Spektren untersucht.

## Einleitung

Sulfinsäurederivate des Typs  $R_3EO_2SR'$  gibt es inzwischen von allen Elementen (E) der IV. Hauptgruppe [1-7]. Man erhält sie entweder durch Einschlebung von  $SO_2$  in Tetraorganylplumbane bzw. -stannane oder durch Umsetzung der Halogenide  $R_3EX$  mit Alkali- oder Silbersulfiniten. Während es sich bei Blei und Zinn [8] um polymere,  $O, O'$ -verknüpfte Komplexverbindungen mit der Koordinationszahl 5 handelt, liegen bei Germanium und Silizium monomere, über ein  $O$ -Atom gebundene Ester vor [7]. Im Falle des Kohlenstoffs wurden in Abhängigkeit des Restes R entweder Ester oder Sulfone gefunden [7]. Di- und Trisulfinsäurederivate sind jedoch bis jetzt nur bei den Elementen Blei [1-3], Zinn [6,9] und Germanium [10] gut untersucht. Auch hier hat sich zwischen Zinn und Germanium ein deutlicher Sprung in den Eigenschaften und Strukturen gezeigt. Aus diesem Grunde schien es von Interesse die Darstellung der bislang noch unbekanntesten Di- und Trisulfinsäureverbindungen des Siliziums zu versuchen.

## Resultate und Diskussion

Di- und Trisulfinsäureester des Siliziums erhält man durch Einwirkung entsprechender Organylsiliziumhalogenide auf Silbersulfinate in THF oder  $CCl_4$ :



Nach dem Aufarbeiten fallen sie als farblose, äußerst hydrolyseempfindliche Öle an, denen ein übler Geruch anhaftet. Die Ester lösen sich in polaren organischen Solventien (z.B. THF oder halogenierte Kohlenwasserstoffe) und sind thermisch sehr labil. Sie

sind nur unterhalb  $0^{\circ}\text{C}$  für einige Stunden haltbar und zersetzen sich schon bei Raumtemperatur innerhalb kurzer Zeit unter Braunviolett-färbung. Im Falle von  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$  konnte  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{SCH}_3$  [7] als eines der Zersetzungsprodukte IR- und NMR-spektroskopisch identifiziert werden. Die aromatischen Ester erweisen sich insgesamt stabiler als die aliphatischen Vertreter, müssen aber ebenfalls unterhalb  $0^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt werden. Die thermische und hydrolytische Empfindlichkeit der Verbindungen  $\text{R}_x\text{Si}(\text{O}_2\text{SR}')_{4-x}$  nimmt in der Reihe  $x = 3 \ll 2 < 1$  zu. Die Massenspektren der Ester sind durch Thermolyseprodukte charakterisiert.

Nachdem der Trisulfinsäureester  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_3$  ohne Schwierigkeiten zugänglich ist, läßt sich die bislang erfolglose Synthese der entsprechenden Germaniumverbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ge}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_3$  nicht auf sterische Gründe zurückführen [10].

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Diphenylsiliziums-bis(p-toluolsulfinsäureesters) ist durch ein Multipllett für die aromatischen Protonen bei  $\delta$  7,3 ppm charakterisiert, während das Signal bei  $\delta$  2,36 ppm den Methylprotonen entspricht; das Flächenverhältnis beträgt 3/1. Die Spektren von  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$  und  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_3$  (vgl. Tabelle 1)

TABELLE 1

$^1\text{H}$ -NMR-SPEKTREN DER SULFINSÄUREESTER  $(\text{CH}_3)_x\text{Si}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_{4-x}$  ( $x = 3-1$ ; in  $\text{CCl}_4$ , INT. STANDARD TMS)

Verbindung	Chemische Verschiebungen $\delta$ (ppm)	
	$\text{CH}_3\text{Si}-$	$\text{CH}_3\text{SO}_2-$
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_2\text{SCH}_3$ [7]	0,25	2,48
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$	0,48	2,63
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_3$	0,61	2,75

zeigen je zwei Signale der Methylprotonen im geforderten Intensitätsverhältnis 1/1 bzw. 1/3. Die Einführung elektronegativer Gruppen setzt die Elektronendichte am Silizium schrittweise herab. Dies hat bei den an Silizium und Schwefel gebundenen Methylprotonen in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad  $[(\text{CH}_3)_x\text{Si}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_{4-x}]$ ,  $x = 3-1$  ein fast gleichmäßiges Absinken der Signale nach niedrigerem Feld zur Folge. Bei den entsprechenden Germaniumsulfinsäureestern [10] fallen die Signale der an das Germanium gebundenen Methylprotonen stärker nach niedrigerem Feld ab als die der  $\text{CH}_3\text{SO}_2^-$ -Reste. Dies mag auf eine gegenüber der O-Si-Bindung schwächere ( $p \rightarrow d$ )<sub>II</sub>-Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Germanium zurückzuführen sein, wodurch die Elektronendichte am Germaniumatom stärker vermindert wird als beim Silizium.

Die Banden für die antisymmetrischen und symmetrischen  $\text{CH}_3$ -Valenzschwingungen der an das Silizium und den Schwefel gebundenen Methylgruppen der Ester  $\text{R}_2\text{Si}(\text{O}_2\text{SR}')_2$  und  $\text{RSi}(\text{O}_2\text{SR}')_3$  ( $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$ ) liegen in den IR-Spektren zwischen 3010 und 2920  $\text{cm}^{-1}$  (vgl. Tabelle 2). Während  $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)/\text{S}$  und  $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)/\text{Si}$  um 1400  $\text{cm}^{-1}$  nicht separiert auftreten, beobachtet man die Absorptionen für die symmetrischen  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingungen und  $\zeta(\text{CH}_3)$  getrennt ober- und unterhalb 1300 bzw. im Bereich von 970 und 840  $\text{cm}^{-1}$ . Im Falle des Dimethylsiliziumdimethansulfinsäureesters ist jedoch eine eindeutige Zuordnung von  $\zeta(\text{CH}_3)/\text{Si}$  nicht möglich, da diese Schwingung in das Gebiet von  $\nu_{\text{as}}(\text{OSi})$  fällt [7].

$\nu(\text{S}=\text{O})$  läßt sich in beiden Verbindungen bei 1152 bzw. 1138  $\text{cm}^{-1}$  festlegen [7]. Für die  $\text{Si}(\text{O}-\text{S}^{\text{II}})_2^-$  und  $\text{Si}(\text{O}-\text{S}^{\text{II}})_3^-$ -Gruppierungen ergeben sich bei Annahme von lokaler  $\text{C}_{2v}^-$  oder  $\text{C}_2^-$  bzw.  $\text{C}_{3v}^-$  oder  $\text{C}_3^-$ -Symmetrie je vier IR-aktive Valenzschwingungen ( $2\text{A}_1 + 2\text{B}_1$  oder  $2\text{A} + 2\text{B}$  bzw.  $2\text{A}_1 + 2\text{E}$  oder  $2\text{A} + 2\text{E}$ ). Tatsächlich erscheinen in den IR-Spektren der beiden Ester um 900  $\text{cm}^{-1}$  zwei Absorptionen, die als  $\nu_{\text{as}}(\text{OSi})$  erkennbar sind, wobei allerdings das längerwellige, breite und unaufgelöste Maximum bei 860  $\text{cm}^{-1}$   $\zeta(\text{CH}_3)/\text{Si}$ -Anteile

TABELLE 2

EINIGE GRUNDSCHWINGUNGEN ( $\text{cm}^{-1}$ ) IN DEN IR-SPEKTREN DER SULFINsäURE-ESTER  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$  UND  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_3$  (PHASE: LSG. IN  $\text{CCl}_4$ )

$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_3$	Zuordnung
3010 ss	3010 m	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)/\text{Si} +$
3005 ss		$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)/\text{S}$
2970 s-m	2980 s	
2922 s	2925 m	$\nu_{\text{S}}(\text{CH}_3)/\text{Si} + \nu_{\text{S}}(\text{CH}_3)/\text{S}$
1411 m	1408 m	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)/\text{Si} + \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)/\text{S}$
1398 sch		
1296 m	1318 st-sst	$\delta_{\text{S}}(\text{CH}_3)/\text{S}$
1268 st	1278 st	$\delta_{\text{S}}(\text{CH}_3)/\text{Si}$
1152 st-sst	1138 sst	$\nu(\text{S}=\text{O})$
1157 s		
961 st	968 m-st	$\rho(\text{CH}_3)/\text{S}$
	948 m	
	935 m	$\nu_{\text{as}}(\text{SOSi})$
	889 st-sst	
900 st-sst		$\nu_{\text{as}}(\text{SOSi}) + \rho(\text{CH}_3)/\text{Si}$
860 sst		
	840 sch	$\rho(\text{CH}_3)/\text{Si}$
712 st (Raman)	805 sch	$\nu_{\text{S}}(\text{SOSi})$
	780 m-st	
	736 m	$\nu(\text{SiC})$
696 st (Raman)	698 m	$\nu(\text{C-S})$
684 st (Raman)		$\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_2)$
636 m		$\nu_{\text{S}}(\text{SiC}_2)$

enthält. Für  $\nu_s(\text{OSi})$  findet man nur im Raman-Spektrum von  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$  eine starke Linie bei  $712\text{ cm}^{-1}$ . Dagegen zeigt das IR-Spektrum von  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_3$  zwei Absorptionen für  $\nu_s(\text{OSi})$  bei  $805$  und  $780\text{ cm}^{-1}$ .  $\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_2)$ ,  $\nu_s(\text{SiC}_2)$  [11],  $\nu(\text{SiC})$  und  $\nu(\text{C-S})$  [7] absorbieren in den üblichen Erwartungsbereichen.

Bezüglich  $\nu(\text{S=O})$  und  $\nu_{\text{as}}(\text{OSi})$  lassen sich die IR-Spektren der Di- und Trisulfinsäureester  $\text{R}_2\text{Si}(\text{O}_2\text{SR}')_2$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ) und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_3$  denjenigen der Methylverbindungen an die Seite stellen (vgl. Tabelle 3).

Die Schwingungsspektren sprechen eindeutig für eine Knüpfung der Sulfinsäureester über nur je ein Sauerstoffatom an das Silizium ( $\text{KZ} = 4$ ) und rechtfertigen die Bezeichnung dieser Verbindungen als Ester. Diese sind in jeder Hinsicht vergleichbar mit den entsprechenden Germaniumsulfinsäureestern [10], unterscheiden sich aber in ihren Strukturen und Eigenschaften völlig von denen der homologen Zinn- und Bleiverbindungen [1-6,8,9], welche höher koordinierte Komplexverbindungen darstellen.

### Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen erfolgten in Schlenk-Gefäßen, welche mit  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  desaktiviert wurden, unter Ausschluß von Luft und vor allem Feuchtigkeit in einer sorgfältig gereinigten  $\text{N}_2$ -Atmosphäre. Infolge der extremen Hydrolyseempfindlichkeit der Ester wurde das Schutzgas über mehrere hintereinander geschaltete, mit  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  gefüllte U-Rohre und mit Molekularsieb getrocknet. Die Silbersalze müssen unter Lichtausschluß dargestellt und aufbewahrt werden. Die Lösungsmittel waren getrocknet und  $\text{N}_2$ -gesättigt.

### Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Ester $\text{R}_x\text{Si}(\text{O}_2\text{SR}')_{4-x}$

( $x = 2, 3$ )

In ein vor Lichteinfall geschütztes Schlenkrohr gibt man die abgewogene Menge des Silbersulfinsäures (über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet), das

TABELLE 3

$\nu(\text{S=O})$  UND  $\nu_{\text{as}}(\text{SOSi})$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) IN DEN IR-SPEKTREN DER SULFINsäURE-ESTER  $\text{R}_2\text{Si}(\text{O}_2\text{SR}')_2$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ) UND  $\text{RSi}(\text{O}_2\text{SR}')_3$  ( $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ )

Verbindung	$\nu(\text{S=O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{SOSi})$	Phase
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2$	1148 sst 1132 st-sst	885 sch 855 sst	Film
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-p})_2$	1148 sst 1132 sst	875 sch 860 sst	Film
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_3$	1155 sst	925 st	Lsg./ $\text{CCl}_4$

mit 50 ml  $\text{CCl}_4$  aufgeschlämmt und ca. 10 min gerührt wird. Zu dieser Suspension läßt man langsam unter stetem Rühren bei Raumtemperatur die äquivalente Menge des Halogenids, gelöst in 20 ml  $\text{CCl}_4$ , tropfen. Nach beendeter Reaktion wird filtriert (D4-Fritte mit Glaswolle belegt) und das Filtrat im Vakuum eingengt, wobei der betreffende farblose Sulfinäureester zurückbleibt.

1) Bis(methansulfinato-O)dimethylsilizium. Einwaage 6.5 g (35 mmol)  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Ag}$  und 2.2 g (17 mmol)  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ ; Reaktionsdauer 6 h. Ausbeute quantitativ. (Gef.: C, 22.02; H, 5.48; S, 29.03; Molmasse osmometr. in  $\text{CHCl}_3$ , 201.  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2\text{Si}$  ber.: C, 22.20; H, 5.59; S, 29.64%; Molmasse, 216.36).

2) Bis(benzolsulfinato-O)diphenylsilizium. Einwaage 5.0 g (20 mmol)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Ag}$  und 2.5 g (9.9 mmol)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ ; Reaktionsdauer 6 h. Ausbeute quantitativ. (Gef.: C, 61.84; H, 4.52; S, 13.55; Molmasse osmometr. in  $\text{CHCl}_3$ , 477.  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}_2\text{Si}$  ber.: C, 62.04; H, 4.34; S, 13.80%; Molmasse, 464.65).

3) Diphenyl-bis(p-toluolsulfinato-O)silizium. Einwaage 5.26 g (20 mmol)  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Ag}$  und 2.5 g (10 mmol)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ ; Reaktionszeit 14 h. Ausbeute quantitativ. (Gef.: C, 63.34; H, 4.88; S, 13.01; Molmasse osmometr. in  $\text{CHCl}_3$ , 483.  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}_2\text{Si}$  ber.: C, 63.38; H, 4.91; S, 13.02%; Molmasse, 492.7).

4) Tris(methansulfinato-O)methylsilizium. Einwaage 6.5 g (35 mmol)  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Ag}$  und 1.73g (11.6 mmol)  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ; Reaktionsdauer 6 h bei  $0^\circ\text{C}$ . Ausbeute quantitativ. (Gef.: C, 17.19; H, 4.94; S, 35.21.  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S}_3\text{Si}$  ber.: C, 17.13; H, 4.31; S, 34.30%; Molmasse, 280.42).

5) Tris(benzolsulfinato-O)phenylsilizium. Einwaage 5.5 g (22 mmol)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Ag}$  und 1.5 g (7.1 mmol)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ ; Reaktionsdauer 8 h. Ausbeute quantitativ. (Gef.: C, 53.53; H, 3.80; S, 17.05; Molmasse osmometr. in  $\text{CHCl}_3$ , 504.  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{S}_3\text{Si}$  ber.: C, 54.53; H, 3.81; S, 18.19%; Molmasse, 528.7).

$^1\text{H}$ -NMR-, IR- und Raman-Spektren, Molmassebestimmungen und Elementaranalysen

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Kernresonanzgerät A 60 A der Fa. Varian vermessen. Zur Aufnahme der IR- und Raman-Spektren dienten ein Beckman IR 12 Gitterspektralphotometer bzw. ein Ramanspektrometer der Fa. Coderg PH 1 mit Spectra Physics Argon-Laser (Erregerlinie 514.5 nm, 40-400 mW). Die Molmassebestimmungen sind mit einem Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer, die Mikroelementaranalysen mit einer Anlage der Fa. Carlo Erba, Modell 1104, ausgeführt worden.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 F. HUBER und F.-J. PADBERG, Z. Anorg. Allg. Chem. 351 (1967) 1.
- 2 U. STAHLBERG, R. GELIUS und R. MÜLLER, Z. Anorg. Allg. Chem. 355 (1967) 230.
- 3 C.W. FONG und W. KITCHING, J. Organometal. Chem. 21 (1970) 365; 22 (1970) 95.



- 4 E. LINDNER, U. KUNZE, G. RITTER und A. HAAG, J. Organometal. Chem. 24 (1970) 119.
- 5 E. LINDNER, U. KUNZE, G. VITZTHUM, G. RITTER und A. HAAG, J. Organometal. Chem. 24 (1970) 131.
- 6 E. LINDNER und U. KUNZE, Rev. on Silicon, Germanium, Tin and Lead Compounds 1 (1974) 35.
- 7 E. LINDNER und K. SCHARDT, J. Organometal. Chem. 44 (1972) 111; 50 (1973) C33; 81 (1974) 145.
- 8 R. HENGEL, U. KUNZE und J. STRÄHLE, Z. Anorg. Allg. Chem. 423 (1976) 35.
- 9 E. LINDNER, U. KUNZE und J. KOOLA, J. Organometal. Chem. 31 (1971) 59.
- 10 E. LINDNER und K. SCHARDT, J. Organometal. Chem. 82 (1974) 73; 82 (1974) 81.
- 11 H.-J. SPANGENBERG und M. PFEIFFER, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 232 (1966) 343.