

DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER PHENYLFLUORDISILANE $\text{Si}_2\text{Ph}_{6-n}\text{F}_n$

E. HENGGE und F. SCHRANK

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

(Eingegangen den 15. Juli 1985)

Summary

Fluorination of chlorophenyldisilanes with ZnF_2 yields the corresponding fluorophenyldisilanes, if silver powder is used as a catalyst. 1,2-Difluorotetraphenyldisilane is synthesized by UV irradiation of bis-(fluorodiphenylsilyl)mercury, the first known fluorosilylmercury compound. All the eight possible fluorophenyldisilanes, unknown up to now, are characterized by spectroscopic methods.

Zusammenfassung

Fluorierung von Chlorphenyldisilanen mit ZnF_2 ergibt die entsprechenden Fluorphenyldisilane, wenn Silberpulver als Katalysator benützt wird. 1,2-Difluortetraphenyldisilan kann durch eine Photolysereaktion aus Bis-(diphenylfluorsilyl)-Quecksilber synthetisiert werden; $\text{Hg}(\text{SiPh}_2\text{F})_2$ ist die erste dargestellte Fluorsilylquecksilberverbindung. Alle acht möglichen Isomere der Fluorphenyldisilane, die bis jetzt unbekannt waren, werden durch spektroskopische Methoden charakterisiert.

Im Rahmen von Untersuchungen über die Äquilibrierung von Disilanderivaten [1–3] konnte eine unterschiedliche Beweglichkeit von Substituenten an der SiSi-Bindung festgestellt werden. Während Halogene wie Chlor und Brom leicht zu Platzwechselforgängen veranlasst werden können, insbesondere in Gegenwart von Aluminiumhalogenid als Katalysator, erwiesen sich Methyl- aber auch Phenylgruppen als ziemlich stabil. Meist erfolgen Platzwechselforgänge erst bei so hoher Temperatur, dass bereits die SiSi-Bindung gespalten wird und hohe Anteile an Monosilanderivaten resultieren. Wasserstoff als Substituent nimmt eine Mittelstellung ein. Ein Platzwechselforgang ist bei erhöhter Temperatur möglich, andererseits sind die entstandenen Produkte, besonders nach Abtrennen des Katalysators so stabil, dass sie z.B. durch Destillation getrennt werden können, ohne dass eine weitere Äquilibrierung eintritt. So konnten aus einem Gemisch aus Dimethyldisilan

$\text{Si}_2\text{Me}_2\text{H}_4$ und Dimethyltetrachlordisilan $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4$ nach Äquilibrierung mit AlCl_3 die einzelnen Verbindungen $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{H}_{4-n}\text{Cl}_n$ durch Destillation isoliert und charakterisiert werden.

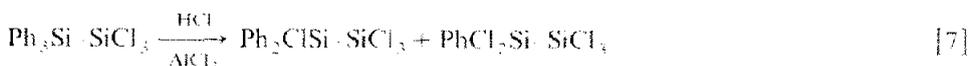
Im Zusammenhang mit diesen Resultaten interessierten uns auch F-Derivate des Disilans. Die Leichtigkeit des Platzwechsels eines F-Atoms müsste als Halogen einerseits gross sein, ähnlich Cl oder Br, andererseits dürfte die hohe Bindungsenergie der Si-F-Bindung eher hinderlich sein. Es besteht somit die Möglichkeit, dass F-Atome eine ähnliche Austauschfähigkeit wie H-Atom zeigen, womit die Chance zur Darstellung neuer, oftmals nur schwer herstellbarer F-Derivate gegeben ist.

Ausgangsprodukt sollten die Phenylfluordisilane sein, die selbst noch nicht beschrieben wurden. Es bestand somit zuerst die Aufgabe, die Reihe der Phenylfluor-derivate $\text{Si}_2\text{Ph}_{6-n}\text{F}_n$ darzustellen und zu charakterisieren.

Darstellung der Verbindungen

(a) Chlorphenyldisilane

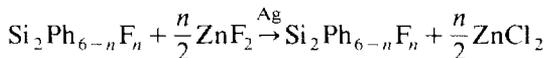
Die gesuchten Fluor-Phenyldisilane sollten durch Fluorierung der korrespondierenden Chlorphenyldisilane herzustellen sein. Die meisten dieser Chlor-Derivate waren beschrieben, jedoch musste zuerst noch eine präparative anwendbare Darstellungsmethode für das bis jetzt noch nicht rein dargestellte 1,1,2-Trichlor-triphenyldisilan gefunden werden. Wir fanden, dass diese Verbindung durch die Reaktion von Hexaphenyldisilan mit HCl im Stahlautoklaven im Gemisch mit 1,2-Diphenyltetrachlordisilan erhalten werden kann, wobei bei entsprechender Reaktionsführung keine anderen Produkte auftreten. Das anfallende Gemisch kann destillativ getrennt werden. Die restlichen Chlorphenyldisilane wurden nach folgenden bekannten Methoden dargestellt:



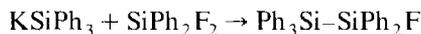
(b) Fluorphenyldisilane

Gleich zu Beginn der Fluorierungsversuche zeigte sich, dass die Fluorierung von Chlorphenyldisilanen bedeutend schwerer geht als die von Chlormethyldisilanen. Vorversuche mit 1,1,1-Trichlortriphenyldisilan zeigten, dass die Fluorierung mit ZnF_2 oder SbF_5 allein nicht möglich ist, sukzessive Erhöhung der Reaktionstemperatur führt nur zur Spaltung der SiSi-Bindung. Erst die Verwendung von entsprechenden Katalysatoren führte zu Erfolg. SbCl_5 ist ein wirksamer Katalysator bei Fluorierungen mit SbF_5 , hat aber den Nachteil, dass es schwer wieder vollständig zu entfernen ist. Als wesentlich günstiger erwies sich ZnF_2 , wobei wir fanden, dass

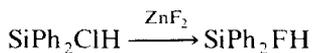
Silberpulver als Katalysator notwendig ist. Offensichtlich bildet sich intermediär Silberfluorid. Setzt man jedoch AgF als Fluorierungsmittel direkt ein, erfolgt fluorientende Spaltung der SiSi-Bindung unter Ag-Ausscheidung. Mit katalytischen Mengen von Silberpulver lassen sich jedoch in Perchlorethylen oder Hexachlor-1,3-butadien prinzipiell alle acht möglichen Isomere der Reihe der Fluor-Phenyl-Disilane darstellen:



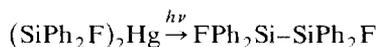
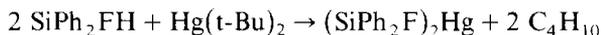
Zur Synthese von $\text{Si}_2\text{Ph}_5\text{F}$ ist es allerdings günstiger, ohne Katalysator zu arbeiten, da ansonsten ein höherer Anteil an SiSi-Bindungsspaltung auftritt. Monofluorpentaphenyldisilan wird andererseits vorteilhaft durch die Kopplungsreaktion von Triphenylsilylkalium mit Diphenyldifluorsilan dargestellt:



Die Darstellung von 1,2-Difluortetraphenyldisilan, ausgehend vom entsprechenden Chlorderivat, mit ZnF_2/Ag bedingt durch die hohe notwendige Reaktionstemperatur und die lange Reaktionszeit immer einen beträchtlichen Anteil an Neben- und Zersetzungsprodukten. Es wurde daher eine günstigere Darstellungsmethode gesucht. Da wir in letzter Zeit auch Erfahrungen mit Quecksilbersilylverbindungen gesammelt haben, lag es nahe, eine Synthese über ein Bis-(diphenylfluorsilyl)-quecksilber, welches bisher noch nicht bekannt war, zu versuchen. Als Ausgangsmaterial dazu war Diphenylfluorsilan erforderlich, das wir auf einem neuen Weg durch Fluorierung von Diphenylchlorsilan mit ZnF_2 erhielten:



Die Umsetzung des Monosilans zur Quecksilberverbindung erfolgt, indem stöchiometrische Mengen von Diphenylfluorsilan und Bis-(t-butyl)-quecksilber in Heptan 12 h unter Rückfluss erhitzt werden. Die Photolysereaktion liefert das gewünschte Disilan in fast reiner Form:



Mit den geschilderten Methoden konnten alle Fluorphenyldisilane hergestellt und spektroskopisch charakterisiert werden.

In Vorversuchen wurde schliesslich die Äquilibrierungsreaktion zwischen $\text{Si}_2\text{Ph}_2\text{Cl}_4$ und $\text{Si}_2\text{Ph}_2\text{F}_4$ untersucht. Die Versuche wurden in NMR-Röhrchen durchgeführt, als Katalysator wurde AlCl_3 eingesetzt. Bei einer Reaktionstemperatur von 70°C ist nach einer Reaktionsdauer von 64 h 1-Chlor-1,2,2-trifluordiphenyldisilan ^{29}Si -NMR-spektroskopisch nachweisbar, weitere gesicherte Zuordnungen lassen sich aus den ^{19}F -gekoppelten ^{29}Si -Kernresonanzspektren nicht entnehmen. Nach 130 h ist ein Gleichgewicht erreicht, der Anteil an Monosilanen beträgt nach dieser Zeit weniger als 10%. Weitere Untersuchungen an dieser Äquilibrierungsreaktion sind zur Zeit noch im Gange.

NMR-Daten von $\overset{a}{\text{FCIPhSi}}-\overset{b}{\text{SiPhF}_2}$: $a, (b)$: $\delta(\text{Si}) - 5.2 (-23.9)$ ppm; $^1J(\text{SiF}) 303.0 (342.7)$ Hz; $^2J(\text{SiF}) - 47.0 (-48.5)$ Hz.

Experimenteller Teil

1,1,2-Trichlortriphenyldisilan

50.0 g Si_2Ph_6 (0.0695 mol) werden in einem Stahlautoklaven von ca. 800 ml Volumen mit einem dreifachen Überschuss an wasserfreiem HCl versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 48 h wird die überschüssige HCl abgelassen und die benzolische Lösung der Chlorphenyldisilane in einen Zweihalskolben überführt. Nach der Abdestillation des Lösungsmittels kann bei einer Ölbadtemperatur von 80°C und einem Vakuum von 0.1 Torr reines 1,2-Diphenyltetrachlordisilan an einem Sublimationsfinger abgeschieden werden. Das dabei zurückbleibende 1,1,2-Trichlortriphenyldisilan kann durch eine Vakuumdestillation mit Luftkühler rein erhalten werden ($K_{p,0.1}$ 180–182°C). Ausbeute: 12.1 g $\text{Si}_2\text{Ph}_2\text{Cl}_4$ und 16.9 g $\text{Si}_2\text{Ph}_3\text{Cl}_3$ (80% d.Th.). $\text{Cl}_2\text{PhSi-SiPh}_2\text{Cl}$: Fp. 73–75°C (unkorr.). Analyse: Si, 14.34% (ber. 14.26); Cl, 27.19% (ber. 27.00).

1-Fluorpentaphenyldisilan

17.0 g SiF_2Ph_2 (0.077 mol) werden in 300 ml absolutem Ether vorgelegt. Dazu wird unter heftigem Rühren bei –50°C eine Suspension von 0.070 mol Triphenylsilylkalium (zur Darstellung siehe [6]) in 150 ml Ether langsam zugetropft. Danach lässt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch 2 h. Der Niederschlag wird abfiltriert und zweimal mit absolutem Benzol gewaschen. Das Filtrat wird zur Trockene eingeeengt und zur Umkristallisation in Benzol/n-Hexan (2/1) aufgenommen. Nach einer weiteren Umkristallisation aus dem gleichen Lösungsmittelgemisch erhält man 20.5 g (85% d.Th.) reines Monofluorpentaphenyldisilan. Fp. 138–140°C (unkorr.); Analyse: Si 12.43% (ber. 12.19%). Molekülmasse (massenspekt. *) 460.1 (ber.: 460.15). IR: $\nu(\text{SiSi})$ ** 568 cm^{-1} , $\nu(\text{SiF})$ 817 cm^{-1} .

1,1-Difluortetraphenyldisilan

2.4 g ZnF_2 (0.023 mol) und ca. 0.2 g Silberpulver werden in einem 100 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler vorgelegt. Mit einer Kolbenpipette wird eine Lösung von 5.0 g $\text{Ph}_3\text{SiSiPhCl}_2$ (0.0115 mol) in 40 ml C_4Cl_6 zugegeben und 48 h bei 75°C gerührt. Es wird noch warm filtriert und der Niederschlag zweimal mit C_4Cl_6 gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, zweimalige Umkristallisation aus n-Hexan ergibt 2.8 g reines 1,1-Difluortetraphenyldisilan (61% d.Th.). Fp. 74–75°C (unkorr.). Analyse: Si, 13.82% (ber. 13.95). Molekülmasse (massenspekt.) 402.0 (ber. 402.11). IR: $\nu(\text{SiSi})$ 551 cm^{-1} , $\nu(\text{SiF})$ 830 und 877 cm^{-1} .

1,1,1-Trifluortriphenyldisilan

In einem 100 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler werden 3.8 g ZnF_2 (0.0368 mol) und ca. 0.3 g Silberpulver vorgelegt. Dazu gibt man eine Lösung von 4.8 g $\text{Ph}_3\text{SiSiCl}_3$ (0.0122 mol) in 60 ml C_4Cl_6 . Es wird 36 h bei 75°C gerührt und noch warm filtriert, der Niederschlag zweimal mit C_4Cl_6 gewaschen. Nach der Abdestillation des Lösungsmittels verbleibt ein fester gelber Rückstand, aus dem durch dreimalige Umkristallisation 2.3 g reines $\text{Ph}_3\text{SiSiF}_3$ (54.8% d.Th.) erhalten werden.

* Häufigste Spezies, Zuordnung durch Isotopenmuster abgesichert.

** SiSi-Schwingung mit Phenylschwingungen gekoppelt.

Fp. 149–150°C. Analyse: Si, 16.45% (ber. 16.31). Molekülmasse (massenspektr.) 344.0 (ber. 344.07). IR: $\nu(\text{SiSi})$ 540 cm^{-1} , $\nu(\text{SiF})$ 839 und 904 cm^{-1} .

1,1,1,2-Tetrafluordiphenyldisilan

10.0 g ZnF_2 (0.0697 mol) und 0.7 g Silberpulver werden in einem Zweihalskolben vorgelegt. Dazu gibt man eine Lösung von 5.0 g $\text{Cl}_3\text{SiSiPh}_2\text{Cl}$ (0.0144 mol) in 100 ml C_2Cl_4 und rührt 12 h bei 50°C. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit C_2Cl_4 gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert. Das Rohprodukt besteht laut einer Abschätzung aus dem ^{29}Si -NMR-Spektrum zu 80% aus dem gewünschten Disilan. Eine Reinigung durch Vakuumdestillation war nicht möglich, da das Produkt thermisch nicht stabil ist. Bei 55°C und 0.01 Torr geht eine Fraktion über, die zu ca. 70% aus $\text{F}_3\text{PhSiSiPhF}$ und zu ca. 30% aus SiPh_2F_2 besteht; ein Monosilan war im Rohprodukt allerdings nicht enthalten. Aus diesem Destillat können aber alle spektroskopischen Daten gewonnen werden. Molekülmasse (massenspektr.) 286.0 (ber. 286.03). IR: $\nu(\text{SiSi})$ 552 cm^{-1} , $\nu(\text{SiF})$ 837, 868 und 932 cm^{-1} .

Monophenylpentafluordisilan

8.3 g ZnF_2 (0.0805 mol) werden in 100 ml C_4Cl_6 aufgeschlemmt. Dazu gibt man mit einer Spritze 5.0 g Si_2PhCl_5 und rührt 48 h bei Raumtemperatur. Dann werden im Vakuum alle flüchtigen Bestandteile abkondensiert. Das Rohprodukt besteht hauptsächlich aus Si_2PhF_5 , enthält aber auch SiPhF_3 und C_4Cl_6 . Das Monosilan kann bei -5°C vollständig abkondensiert werden, eine vollständige Abtrennung des C_4Cl_6 ist nicht gelungen (laut Elementaranalyse enthielten die Produkte noch 5–7% C_4Cl_6) Ausbeuten (bezogen auf reines Si_2PhF_5) schwankten bei verschiedenen Versuchen zwischen 25 und 35%. Molekülmasse (massenspektr.): 227.9 (ber. 227.98). IR: $\nu(\text{SiSi})$ 555 cm^{-1} , $\nu(\text{SiF})$ 835, 857, 888 und 950 cm^{-1} .

Diphenylfluorsilan

30.0 g SiPh_2ClH (0.137 mol) werden zu einer Suspension von 28.3 g ZnF_2 (0.274 mol) in 60 ml C_4Cl_6 gegeben und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert. Auf diese Weise erhält man eine Lösung von reinem SiPh_2FH in C_4Cl_6 . Durch die geringe Siedepunktsdifferenz können durch eine Vakuumdestillation allerdings nur 15.8 g reines SiPh_2FH erhalten werden (57% d.Th.). Kp._{0.4} 70–72°C. NMR: $\delta(^{29}\text{Si})$ -3.4 $\delta(^1\text{H})$ 5.3 ppm. $^1\text{J}(\text{SiF})$ 286.9, $^1\text{J}(\text{SiH})$ 229.4, $^2\text{J}(\text{FH})$ 52.8 Hz.

Bis-(diphenylfluorsilyl)-quecksilber

15.0 g SiPh_2FH (0.0742 mol) werden in 200 ml n-Heptan mit 11.7 g $(\text{t-Bu})_2$ (0.0372 mol) 12 unter Rückfluss erhitzt. Das dabei gebildete $\text{Hg}(\text{SiPh}_2\text{F})_2$ fällt grau-weiss und feinkristallin aus. Das Produkt wird abfiltriert und mit n-Heptan gewaschen. Der Ansatz liefert 17.4 g (77.8% d.Th.) *.

1,2-Difluortetraphenyldisilan

17.4 g $\text{Hg}(\text{SiPh}_2\text{F})_2$ werden in 200 ml n-Heptan aufgeschlemmt und unter Rühren von aussen mit einer Quecksilberdampfampe so lange bestrahlt, bis sich aus der

* Über die Eigenschaften dieser und weiterer Quecksilbersilylverbindungen werden wir demnächst in der einer gesonderten Arbeit berichten.

Lösung kein Quecksilber mehr nachweisen lässt. Es wird vom ausgeschiedenen Quecksilber abdekantiert. Nach zweimaliger Umkristallisation aus n-Heptan erhält man 8.1 g reines $\text{Si}_2\text{Ph}_4\text{F}_4$ (70% d. Th.). Fp. 77°C . Analyse: Si 14.08% (ber. 13.95). Molekülmasse (massenspektr.): 402.1 (ber. 402.11). IR: $\nu(\text{SiF})$ 818 cm^{-1} .

1,1,2,2-Tetrafluordiphenyldisilan

In einem 100 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler werden 6.5 g ZnF_2 (0.0629 mol) und 0.5 g Silberpulver vorgelegt. Dazu gibt man eine Lösung von 5.5 g $(\text{SiPhCl}_2)_2$ (0.0156 mol) in 70 ml C_4Cl_6 und rührt 12 h bei 65°C . Es wird noch in der Hitze filtriert und der Niederschlag zweimal mit C_4Cl_6 gewaschen. Nach der Abdestillation des Lösungsmittels wird das ölige Rohprodukt zur vollständigen Entfernung der Zinkhalogenide in Heptan aufgenommen und diese Lösung durch eine Fritte G 4 filtriert. Durch eine Vakuumdestillation ($K_{p,0.05}$ 70°C) erhält man 2.8 g $(\text{SiPhF}_2)_2$ (63% d.Th.). Fp. 41°C . Analyse: Si, 19.81% (ber. 19.62). Molekülmasse (massenspektr.) 285.9 (ber. 286.03). IR: $\nu(\text{SiSi})$ 571 cm^{-1} , $\nu(\text{SiF})$ 834 und 870 cm^{-1} .

1,1,2-Trifluortriphenyldisilan

In einem 100 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler werden 6.3 g ZnF_2 (0.0609 mol) und 0.5 g Silberpulver vorgelegt. Dazu gibt man eine Lösung von 8.0 g $\text{Cl}_2\text{PhSi-SiPh}_2\text{Cl}$ (0.0203 mol) in 60 ml C_4Cl_6 und rührt 12 h bei 70°C . Der Niederschlag wird abfiltriert und zweimal mit C_4Cl_6 gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert, das ölige Rohprodukt in Heptan aufgenommen und von den restlichen Zinkhalogeniden abfiltriert. Das Produkt wird durch eine Vakuumdestillation gereinigt ($K_{p,0.02}$ $157\text{--}160^\circ\text{C}$). Der Ansatz liefert 5.1 g teilweise kristallines, teilweise öliges $\text{F}_2\text{PhSiSiPh}_2\text{F}$ (73% d.Th.). Analyse: Si 16.47% (ber. 16.31). Molekülmasse (massenspektr.) 344.0 (ber. 344.07). IR: $\nu(\text{SiSi})$ 581 cm^{-1} , $\nu(\text{SiF})$ 817 , 850 und 886 cm^{-1} .

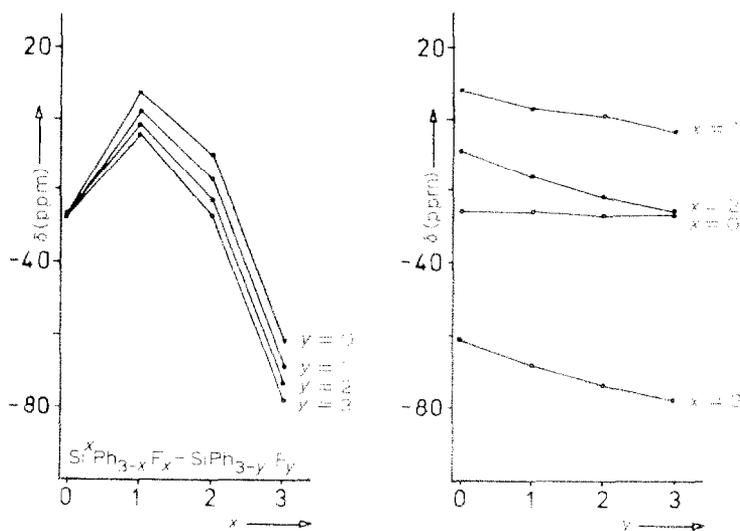
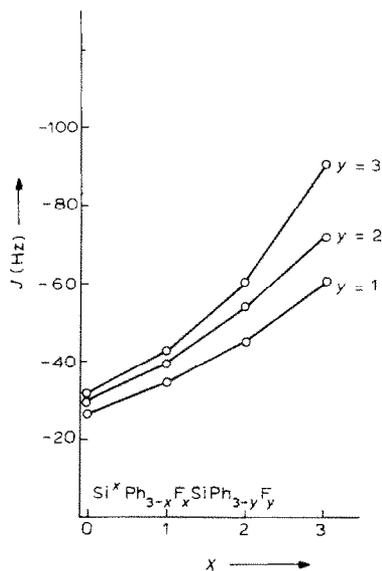
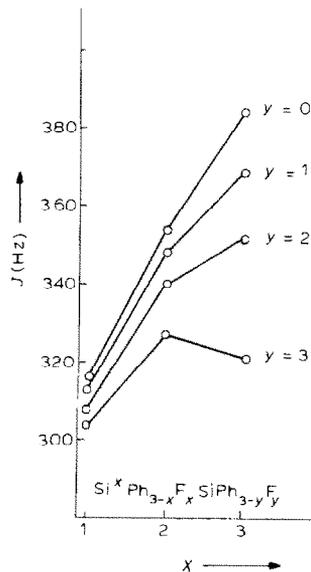


Fig. 1. Abhängigkeit der ^{29}Si -Verschiebungswerte von der Substitution

Fig. 2. Abhängigkeit der $^2J(\text{SiF})$ von der Substitution.Fig. 3. Abhängigkeit der $^1J(\text{SiF})$ von der Substitution.

Kernresonanzspektroskopie

Alle Kernresonanzspektren wurden auf einem Bruker-WH-90-NMR-Spektrometer aufgenommen. Die Messfrequenz beträgt für ^{29}Si 17,88, für ^{19}F 84,67 MHz. Da sowohl ^{29}Si als auch ^{19}F einen Kernspin von $1/2$ haben, erhält man in der

TABELLE 1

NMR-WERTE DER FLUORPHENYLDISILANE (δ in ppm, J in Hz)^a

	$\delta(^{29}\text{Si})$	$^1J(\text{SiF})$	$^2J(\text{SiF})$	$\delta(^{19}\text{F})$	$^3J(\text{FF})$
$\text{Ph}_3\text{Si}-\text{SiPh}_3$	-26.6 [7]	-	-	-	-
$\text{Ph}_3\text{Si}-\text{SiPh}_2\text{F}$	-26.2	-	-27.2	-	-
$\text{Ph}_3\text{Si}-\text{SiPhF}_2$	-27.5	-	-30.2	-	-
$\text{Ph}_3\text{Si}-\text{SiF}_3$	-27.1	-	-31.9	-	-
$\text{FPh}_2\text{Si}-\text{SiPh}_3$	+7.7	316.9	-	178.1	-
$\text{FPh}_2\text{Si}-\text{SiPh}_2\text{F}$	+3.0	313.6	-34.9	179.8	-
$\text{FPh}_2\text{Si}-\text{SiPhF}_2$	-0.9	308.9	-40.1	179.9	9.2
$\text{FPh}_2\text{Si}-\text{SiF}_3$	-3.7	304.8	-43.0	178.5	9.8
$\text{F}_2\text{PhSi}-\text{SiPh}_3$	-9.9	354.1	-	133.1	-
$\text{F}_2\text{PhSi}-\text{SiPh}_2\text{F}$	-16.3	348.6	-46.3	135.0	9.2
$\text{F}_2\text{PhSi}-\text{SiPhF}_2$	-22.0	340.5	-54.4	135.6	-
$\text{F}_2\text{PhSi}-\text{SiF}_3$	-26.9	327.9	-60.3	134.7	14.6
$\text{F}_3\text{Si}-\text{SiPh}_3$	-61.3	384.6	-	117.4	-
$\text{F}_3\text{Si}-\text{SiPh}_2\text{F}$	-68.5	368.8	-60.7	119.9	9.8
$\text{F}_3\text{Si}-\text{SiPhF}_2$	-73.9	352.2	-72.8	121.4	14.6
$\text{F}_3\text{Si}-\text{SiF}_3$	-77.9 [9]	321.8 [9]	-90.5 [9]	126.0 [10]	-

^a Die angegebenen Werte beziehen sich auf das erste Si-Atom in der Formel.

^{29}Si -Spektroskopie dieser Verbindungen Aufspaltungsmuster, die einen eindeutigen Strukturbeweis ergeben. Typische Aufnahmeparameter für die ^{29}Si -NMR-Spektren sind 3000 Hz Sweep-Weite bei 8 K Datenpunkten, ein Pulswinkel von 25° und Protonenbreitbandentkopplung im Inversed Gated Decoupling Mode bei einem Delay von 10 s.

Relaxationsreagenzien wie $\text{Cr}(\text{acac})_3$ können nur bedingt eingesetzt werden. Positive Verschiebungen gehen gegen tieferes Feld, als externer Standard diene TMS. Alle Substanzen wurden in ca. 30%iger Lösung in C_6D_6 bei ca. 30°C vermessen. Die Reproduzierbarkeit der Verschiebungswerte ist besser als ± 0.1 ppm, die der Kopplungskonstanten besser als ± 0.4 Hz. Die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung und der Kopplungskonstanten von der Substitution werden in Fig. 1–3 dargestellt. ^{19}F -Kernresonanzspektren wurden ebenfalls in 30%iger Lösung in C_6D_6 aufgenommen, als interner Standard diene CCl_3F , negative Verschiebungswerte bedeuten Hochfeldverschiebung. Typische Aufnahmeparameter sind eine Sweep-Weite von 18600 Hz bei 8 K Datenpunkten und ein Pulswinkel von 70° . Die Reproduzierbarkeit der Verschiebungswerte ist besser als ± 0.2 ppm. Zur Bestimmung von F-F-Kopplungskonstanten wurde jeweils der kleinstmögliche Bereich aufgenommen. Sämtliche Kernresonanzdaten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Dank

Die Autoren danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien für die Unterstützung dieser Arbeit durch ein Forschungsprojekt. Der Fa. Wacker Chemie, Burghausen, sei für die Überlassung von Silanen gedankt.

Literatur

- 1 H. Schmölzer und E. Hengge, *J. Organomet. Chem.*, 225 (1982) 171.
- 2 H. Schmölzer und E. Hengge, *J. Organomet. Chem.*, 260 (1984) 31.
- 3 H. Schmölzer und E. Hengge, *Monatsh. Chem.*, 115 (1984) 1125.
- 4 H. Gilman und T.C. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 3762.
- 5 W. Studel und H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 6129.
- 6 H.J.S. Studel und H. Gilman, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 1265.
- 7 H. Söllradl und E. Hengge, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) 257.
- 8 E. Hengge, G. Bauer, E. Brandstätter und G. Kollmann, *Monatsh. Chem.*, 106 (1975) 887.
- 9 R.B. Johannesen, F.E. Brinkman und T.D. Coyle, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 660.
- 10 P.L. Timms, R.A. Kent, T.C. Ehlert und J.L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 2824.