

Journal of Organometallic Chemistry, 398 (1990) 225–227
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21201

Synthese und Kernresonanzspektren von Bromdisilanen und Ioddisilanen *

K. Hassler * und M. Pöschl

Institut für Anorganische Chemie der T. U. Graz, Stremayrgasse 16, A-8010 Graz (Österreich)

(Eingegangen den 5. Juni 1990)

Abstract

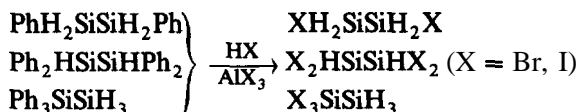
Phenyl-, p-tolyl- und a-naphtyl-substituted disilanes react with gaseous or liquid HBr and HI to form the disilanes $\text{BrH}_2\text{SiSiH}_2\text{Br}$, $\text{IH}_2\text{SiSiH}_2\text{I}$, $\text{Br}_3\text{SiSiH}_3$, I_3SiSiH_3 , $\text{Br}_2\text{HSiSiHBr}_2$ and $\text{I}_2\text{HSiSiHI}_2$. The syntheses and ^{29}Si -NMR spectra of the compounds are reported.

Zusammenfassung

Phenyl-, p-tolyl- und a-naphtyl-substituierte Disilane reagieren mit gasförmigem oder flüssigem HBr und HI zu den Disilanen $\text{BrH}_2\text{SiSiH}_2\text{Br}$, $\text{IH}_2\text{SiSiH}_2\text{I}$, $\text{Br}_3\text{SiSiH}_3$, I_3SiSiH_3 , $\text{Br}_2\text{HSiSiHBr}_2$ und $\text{I}_2\text{HSiSiHI}_2$. Die Synthesen und ^{29}Si -Spektren dieser Verbindungen werden mitgeteilt.

Einführung

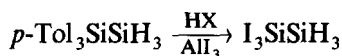
Die Abspaltung von Phenylgruppen mit HBr und HI unter Aluminiumhalogenidkatalyse (AlBr_3 bzw. AlI_3) erlaubt generell die Synthese bromierter und iodierter Silane, und zwar auch dann, wenn zusätzlich SiH-Bindungen im Molekül vorliegen. Aus Diphenyl-, Tetraphenyl- und Triphenyldisilan erhält man auf diese Weise die halogenierten Derivate $\text{X}_2\text{Si}_2\text{H}_4$, $\text{X}_4\text{Si}_2\text{H}_2$ und $\text{X}_3\text{Si}_2\text{H}_3$.



Bei der Reindarstellung der Disilane können im wesentlichen zwei Schwierigkeiten auftreten:

*Herrn o.Univ.-Prof. Dr. Edwin Hengge zum 60. Geburtstag gewidmet.

- (i) Das gebildete **Benzol läßt sich** destillativ nicht vom Disilan trennen (z.B. bei $\text{BrH}_2\text{SiSiH}_2\text{Br}$ und $\text{Br}_3\text{SiSiH}_3$). In diesen Fällen weist die Abspaltung von *p*-Tolyl- oder α -Naphthylgruppen (u.U. im Bombenrohr) einen Ausweg.
- (ii) Die Substitution von drei Phenylgruppen an einem Si-Atom **durch** Iod ist, offenbar **aus** sterischen **Gründen**, erschwert, so **daß** leicht **SiSi-Bindungsspaltung** auftritt. Die **erhöhte Reaktivität** von *p*-Tolylgruppen bietet hier einen Ausweg:



Ein weiterer Syntheseweg geht von $\text{PhI}_2\text{SiSiH}_3$ aus [1], das mit HI glatt zu I_3SiSiH_3 umgesetzt werden kann.

Experimenteller Teil

Im Folgenden sei eine allgemeine Arbeitsvorschrift angegeben, **nach** der alle AlX_3 -katalysierten Reaktionen **durchgeführt** werden. **Nach** unseren Erfahrungen ist das **Verhältnis Benzol (Lösungsmittel)** zu Phenylidisilan ausschlaggebend **für** die quantitative Abspaltung aller Phenylgruppen. Zur **Durchführung** der Reaktion wird das Phenylidisilan in der angegebenen Menge **Benzol gelöst**, eine Spatelspitze AlBr_3 bzw. AlI_3 zugegeben (~ 300 mg) und unter heftigem **Rühren** trockener HBr bzw. HI eingeleitet. **Nach** Beendigung der Reaktion wird fraktioniert.

1,1,2,2-Tetraioddisilan. 7 g $(\text{Ph}_2\text{HSi})_2$ werden in etwa 30 ml C_6H_6 gelöst und wie beschrieben mit HI umgesetzt. **Nach** dem Fraktionieren **erhält** man etwa 8 g ($\approx 75\%$) $(\text{I}_2\text{HSi})_2$ als klare, farblose Flüssigkeit ($\text{Kp}_{0,05} = 102^\circ\text{C}$). Halogenanalyse. Gef.: I, 90.26. $\text{H}_2\text{I}_4\text{Si}_2$ ber.: I, 89.72%.

1,1,1-Triioddisilan. Die Darstellung von I_3SiSiH_3 aus $\text{Ph}_3\text{SiSiH}_3$ bereitet **deswegen** Schwierigkeiten, weil **sich** meist nur $\text{I}_2\text{PhSiSiH}_3$ bildet (dieses kann aber in einem zweiten **Schritt** zu $\text{I}_3\text{Si}_2\text{H}_3$ umgesetzt werden). Geht man dagegen von *p*- $\text{Tol}_3\text{SiSiH}_3$ aus, so gelingt die **Einführung** von drei I-Atomen relativ problemlos in einem **Schritt**. 3 g *p*- $\text{Tol}_3\text{SiSiH}_3$ [2] werden in 25 ml C_6H_6 gelöst und mit HI zur Reaktion gebracht. Anschliessendes Fraktionieren liefert etwa 2.5 g I_3SiSiH_3 als farblose Flüssigkeit ($\text{Kp} = 93^\circ\text{C}$). Halogenanalyse. Gef.: I, 86.56. $\text{H}_3\text{I}_3\text{Si}_2$ ber.: I, 86.5%.

1,2-Diiioddisilan. 2 g $\text{Si}_2\text{Ph}_2\text{H}_4$ werden in 30 ml C_6H_6 mit HI umgesetzt. Man **erhält** etwa 1.3-2.6 g (45-90%) $(\text{IH}_2\text{Si})_2$ ($\text{Kp}_5 = 65^\circ\text{C}$). Halogenanalyse Gef.: I, 80.34. $\text{H}_4\text{I}_2\text{Si}_2$ ber.: 80.83%.

1,1,2,2-Tetrabromdisilan. 3 g $\text{Si}_2\text{Ph}_4\text{H}_2$ werden in 60 ml C_6H_6 mit HBr **umgesetzt** und das Reaktionsgemisch **anschließend** fraktioniert. Man **erhält** etwa 2.7 g ($\approx 87\%$) $(\text{Br}_2\text{HSi})_2$ als klare, farblose Flüssigkeit ($\text{Kp}_5 = 62^\circ\text{C}$). Halogenanalyse Gef.: Br, 84.60. $\text{H}_2\text{Br}_4\text{Si}_2$ ber.: Br, 84.60%.

1,1,1-Tribromdisilan. $\text{Br}_3\text{SiSiH}_3$ kann destillativ nicht mehr **vollständig** von C_6H_6 abgetrennt werden, weil offenbar ein azeotropes Gemisch vorliegt, das **konstant** bei 70°C übergeht (70 mmHg). Zur Reaktion werden 4 g $\text{Ph}_3\text{Si}_2\text{H}_3$ in 60 ml C_6H_6 gelöst. Auf eine Bromanalyse wurde verzichtet, die Ausbeuten liegen zwischen 70 und 80%.

1,2-Dibromdisilan. $\text{Br}_2\text{Si}_2\text{H}_4$ kann aus $\text{Ph}_2\text{Si}_2\text{H}_4$ nach Feher [3] im Bombenrohr, **aber** auch mit AlBr_3 -Katalyse erhalten werden. Die Abtrennung des ent-

Tabelle 1

NMR-Parameter der Brom- und Ioddisilane ($\delta(^{29}\text{Si})$ gegen TMS, Kopplungskonstanten in Hz)

Verbindung	$\delta^1(^{29}\text{Si})$	$\delta^2(^{29}\text{Si})$	$^1J(\text{SiH})$	$^2J(\text{SiH})$	Struktur des Spektrums
$\text{BrH}_2\text{SiSiH}_2\text{Br}$	-44.9		235.7	15.1	} triplettisches Triplett
$\text{IH}_2\text{SiSiH}_2\text{I}$	-82.4		235.3	13.6	
$\text{Br}_2\text{HSiSiHBr}_2$	-24.8		283.1	33.1	} dublettisches Dublett
$\text{I}_2\text{HSiSiHI}_2$	-89.7		270.9	26.8	
$\text{Br}_3^1\text{Si}^2\text{SiH}_3$	-20.1	-15.3	216.9	12.5	} zwei Quartetts
$\text{I}_3^1\text{Si}^2\text{SiH}_3$	-149.6	-67.6	216.9	12.5	

standenen Benzols ist aber destillativ nicht möglich. Auch gaschromatographisch konnten wir $(\text{BrH}_2\text{Si})_2$ nicht rein erhalten (Zersetzung). Wir gingen daher bei der Synthese von 1,2-Bis(α -Naphthyl)disilan [4] aus, auf das ein Überschuß HBr aufkondensiert wird. Nach etwa 12-h bei -70°C wird überschüssiger HBr abkondensiert und das gebildete 1,2-Dibromdisilan vom gleichzeitig entstandenen Naphthalin im Vakuum abgetrennt (Dampfdruck bei $20^\circ\text{C} = 37\text{ mmHg}$). Die Halogenanalyse gestaltete sich außerordentlich schwierig, da $(\text{H}_2\text{BrSi})_2$ beim Aufschluß explosionsartig reagiert und mit geringsten Spuren von Sauerstoff spontan zu brennen beginnt. Die erhaltenen Bromwerte waren deswegen stets um einige Prozent (3–7%) zu niedrig. Alle Spektren weisen jedoch auf eine hohe Reinheit der Substanz hin. Eine Elektronenbeugung ist in Vorbereitung.

^{29}Si -Kernresonanzspektren

Die ^{29}Si -Spektren aller Verbindungen wurden mit einem Bruker WH 90 Kernresonanzspektrometer aufgenommen. Durchwegs diente C_6D_6 als Lösungsmittel. Die gemessenen Verschiebungen und SiH-Kopplungskonstanten (entnommen aus den ^{29}Si -Spektren) sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Aufspaltungsmuster sind als Strukturbeweis eindeutig, die gemessenen Verschiebungen fügen sich gut in das derzeit noch recht spärliche Datenmaterial über Bromsilane $\text{Br}_n\text{Si}_m\text{H}_{2m+2-n}$ und Iodsilane $\text{I}_n\text{Si}_m\text{H}_{2m+2-n}$ ein [5].

Über die Infrarot- und Ramanspektren auch der deuterierten Disilane wird noch berichtet werden [6].

Dank

Die Autoren danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für Sachmittel im Rahmen des Projektes P 6991.

Literatur

- 1 K. Hassler und M. Pöschl, J. Organomet. Chem. 385 (1990) 201.
- 2 K. Hassler und M. Pöschl, Monatsh. Chem., 121 (1990) 365.
- 3 F. Fehér, P. Plichta and R. Guillery, Tetrahedron Lett., 33 (1970) 2889.
- 4 K. Hassler, Monatsh. Chem., 121 (1990) 361.
- 5 siehe z.B. H. Marsmann, in NMR-Basic Principles and Progress, Vol. 17, Springer Verlag, N.Y., 1981.
- 6 K. Hassler und M. Pöschl, in Vorbereitung.