

Verbesserte Synthesen von Phenyltrisilanen

Karl Hassler, Ulrike Katzenbeisser und Barbara Reiter

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

(Eingegangen den 29. November 1993)

Abstract

Improved syntheses for the trisilanes $(\text{PhH}_2\text{Si})_2\text{SiHPh}$, $(\text{PhH}_2\text{Si})_2\text{SiH}_2$ and $(\text{Ph}_2\text{HSi})_2\text{SiPh}_2$ are reported. The preparation of $(\text{Ph}_2\text{HSi})_2\text{SiH}_2$ and $\text{Ph}_2\text{HSiSiH}_2\text{SiH}_2\text{Ph}$ is described for the first time. When octaphenyltrisilane, 2-chloro-1,1,1,3,3,3-hexaphenyltrisilane or 1,1,1,3,3,3-hexaphenyltrisilane react with liquid hydrogen chloride or triflic acid ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$), trisilanes $(\text{PhCl}_2\text{Si})_2\text{SiClPh}$, $(\text{PhCl}_2\text{Si})_2\text{SiHCl}$, $(\text{Ph}_2\text{TfSi})_2\text{SiPh}_2$ ($\text{Tf} = \text{CF}_3\text{SO}_3$), $(\text{Ph}_2\text{TfSi})_2\text{SiH}_2$ and $\text{Ph}_2\text{TfSiSiH}_2\text{SiPhTf}_2$ are formed which are easily reduced to the title compounds using LiAlH_4 .

Zusammenfassung

Verbesserte Synthesen für die Phenyltrisilane $(\text{PhH}_2\text{Si})_2\text{SiHPh}$, $(\text{PhH}_2\text{Si})_2\text{SiH}_2$ und $(\text{Ph}_2\text{HSi})_2\text{SiPh}_2$ werden beschrieben, die Darstellung von $(\text{Ph}_2\text{HSi})_2\text{SiH}_2$ und $\text{Ph}_2\text{HSiSiH}_2\text{SiH}_2\text{Ph}$ erstmalig. Aus Oktachlortrisilan, 2-Chlor-1,1,1,3,3,3-Hexaphenyltrisilan und 1,1,1,3,3,3-Hexaphenyltrisilan erhält man mit flüssigem HCl bzw. Trifluormethansulfonsäure ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) die Trisilane $(\text{PhCl}_2\text{Si})_2\text{SiClPh}$, $(\text{PhCl}_2\text{Si})_2\text{SiHCl}$, $(\text{Ph}_2\text{TfSi})_2\text{SiPh}_2$ ($\text{Tf} = \text{CF}_3\text{SO}_3$), $(\text{Ph}_2\text{TfSi})_2\text{SiH}_2$ und $\text{Ph}_2\text{TfSiSiH}_2\text{SiPhTf}_2$, die mit LiAlH_4 in einfacher Weise zu den Titelverbindungen reduziert werden können.

Key words: Silicon; Silanes; Trisilanes

1. Einleitung

Vor einiger Zeit haben wir über die Synthesen von Bromphenyl- und Iodphenyltrisilanen $\text{Br}_n\text{Si}_3\text{Ph}_{8-n}$ bzw. $\text{I}_n\text{Si}_3\text{Ph}_{8-n}$ berichtet [1,2]. Ausgangspunkt war die Umsetzung von Si_3Ph_8 mit HBr oder HI im Bombenrohr, die je nach Reaktionsdauer, Temperatur oder Überschuß an Halogenwasserstoff die Abspaltung einer unterschiedlichen Anzahl von Phenylgruppen erlaubt. Nun ist HBr teuer und gasförmiger Iodwasserstoff wird derzeit im Chemikalienhandel überhaupt nicht angeboten. Wir haben deshalb nach einer preisgünstigeren Alternative gesucht, wobei sich in naheliegender Weise HCl als Reagens anbot. HCl ist billig und in beliebigen Mengen verfügbar, so daß die Reaktionen auch im großvolumigen Autoklaven (100–200 ml) durchgeführt

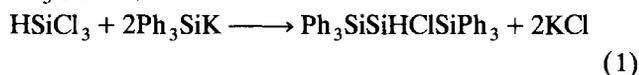
werden können. Die Verwendung von Trifluormethansulfonsäure andererseits erlaubt es, die erforderlichen Reaktionszeiten (die bei Umsetzungen in flüssigen Halogenwasserstoffen mehrere Tage betragen), deutlich zu verkürzen.

2. Synthesen

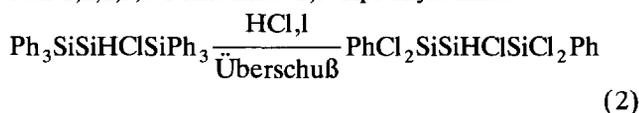
Setzt man Si_3Ph_8 mit HCl im Autoklaven um, so erhält man nach 5 Tagen (Raumtemperatur) ein Gemisch aus $\text{PhCl}_2\text{SiSiPhClSiPhCl}_2$ (Hauptanteil), $\text{PhCl}_2\text{SiSiCl}_2\text{SiPhCl}_2$ und $\text{PhCl}_2\text{SiSiCl}_2\text{Ph}$. Aus *n*-Heptan kristallisiert $(\text{PhCl}_2\text{Si})_2\text{SiPhCl}$ als Reinsubstanz aus. Das zurückbleibende Gemisch aus Phenylchlorosilanen kann nach Reduktion mit LiAlH_4 problemlos destillativ aufgetrennt werden. Die auf diese Weise erzielbaren Mengen an $(\text{PhH}_2\text{Si})_2\text{SiH}_2$ sind jedoch relativ gering, denn offenbar tritt bei verlängerter Einwirkung von HCl zunehmend SiSi-Bindungsspaltung zum $\text{Cl}_2\text{PhSiSiPhCl}_2$ ein. Ein günstiger Weg

Correspondence to: Dr. K. Hassler.

zum 1,3-Diphenyltrisilan geht daher von $\text{Ph}_3\text{SiSiHClSiPh}_3$ [3] aus, das nach

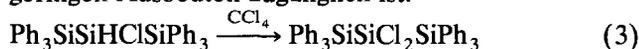


in guten Ausbeuten (70%) erhalten werden kann. Im Autoklaven erhält man daraus in quantitativem Umsatz 1,1,2,3,3-Pentachlor-1,3-diphenyltrisilan

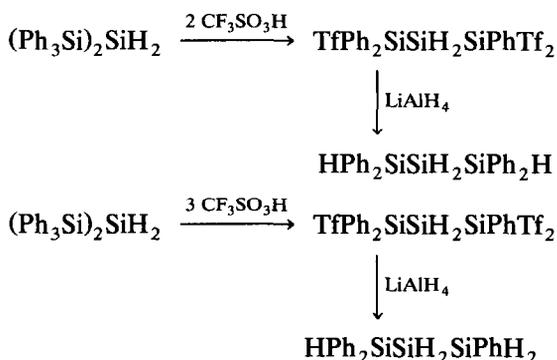
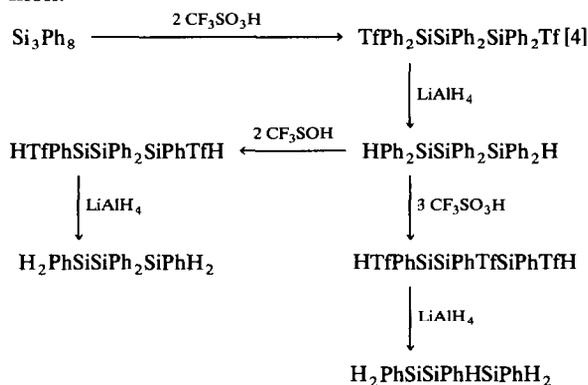


das mit LiAlH_4 leicht reduziert werden kann.

2-Chlor-1,1,1,3,3,3-hexaphenyltrisilan kann u.a. mit CCl_4 problemlos zum 2,2-Dichlorhexaphenyltrisilan umgesetzt werden, das aus Ph_3SiK und SiCl_4 nur in geringen Ausbeuten zugänglich ist.



Als schwierig erwiesen sich Versuche, an den endständigen Si-Atomen nur je eine Phenylgruppe abzuspalten. Es gelang uns zwar, aus 1,3-Ditolylhexaphenyltrisilan selektiv die Tolygruppen mit HBr zu entfernen [1], jedoch sind die erreichbaren Ausbeuten gering. Hier bietet sich die von Uhlig [4] untersuchte Reaktion von Si_3Ph_8 mit Trifluormethansulfonsäure $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ an (im Folgenden sei der CF_3SO_3 -Rest mit Tf abgekürzt). Auf diese Weise ist $\text{TfPh}_2\text{SiSiPh}_2\text{SiPh}_2\text{Tf}$ in guten Ausbeuten zugänglich. Die Hydrierung mit LiAlH_4 ohne zwischenzeitliche Reinigung oder Isolierung der Triflatverbindung führt zu $\text{HPh}_2\text{SiSiPh}_2\text{SiPh}_2\text{H}$, das bei nochmaliger Wiederholung dieses Reaktionsweges $\text{H}_2\text{PhSiSiPh}_2\text{SiPh}_2\text{H}$ liefert. Die Verwendung eines dreifachen Äquivalentes an TfH öffnet einen weiteren Weg zum 1,2,3-Triphenyltrisilan. Geht man von 1,1,1,3,3,3-Hexaphenyltrisilan [5] aus, so kann mit zwei Äquivalenten Trifluormethansulfonsäure $\text{TfPh}_2\text{SiSiH}_2\text{SiPh}_2\text{Tf}$ erhalten werden, mit drei Äquivalenten dagegen $\text{TfPh}_2\text{SiSiH}_2\text{SiPhTf}_2$. Reduktion mit LiAlH_4 liefert in guten Ausbeuten $\text{HPh}_2\text{SiSiH}_2\text{SiPh}_2\text{H}$ und $\text{HPh}_2\text{SiSiH}_2\text{SiH}_2\text{Ph}$. Das nachfolgende Schema faßt diese Reaktionsschritte nochmals zusammen.



3. Experimenteller Teil

3.1. 1,2,3-Triphenylpentachlortrisilan

In einem Autoklaven werden auf 21,6 g (30,8 mmol) Si_3Ph_8 etwa 34 g (ungefähr 930 mmol) Chlorwasserstoff aufkondensiert. Nach einer Reaktionszeit von 5 Tagen (120 Std) wird überschüssiger Chlorwasserstoff vorsichtig entfernt und der Autoklav unter N_2 -Atmosphäre geöffnet. Die klare, hellgelbe Lösung wird vorsichtig vom entstandenen Benzol befreit (Vakuum) und der Rückstand aus *n*-Heptan umkristallisiert. Man erhält etwa 12 g (ungefähr 80% d.Th.) 1,2,3-Triphenylpentachlordisilan in Form farbloser Kristalle. Anal. Gef.: C, 43,41; H, 3,27, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Si}_3\text{Cl}_5$ ber.: C, 43,87; H, 3,07%. IR (Nujolverreibung, $< 1000 \text{ cm}^{-1}$): 995 s, 850 w, 736 vs, 707 vs, 693 vs, 678 m, 619 m, 572 vs, b, 517 vs, 495 vs, 380 s, 346 s, 272 m.

Die Mutterlauge enthält neben Resten an $(\text{PhCl}_2\text{-Si})_2\text{SiPhCl}$ noch $(\text{PhCl}_2\text{Si})_2\text{SiCl}_2$ und $(\text{PhCl}_2\text{Si})_2$. Nach dem Hydrieren mit LiAlH_4 nach Standardmethoden können die entsprechenden Wasserstoffphenylsilane destillativ aufgetrennt werden. Zur Gewinnung von $(\text{PhH}_2\text{Si})_2\text{SiH}_2$ ist es aber besser, von $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{SiHCl}$ auszugehen.

3.2. 2-Chlor-1,1,1,3,3,3-hexaphenyltrisilan [3]

Zu 31, 3 g (231 mmol) HSiCl_3 , gelöst in 500 ml absolutem Diethylether, wird bei -70°C langsam eine Suspension von Triphenylsilylkalium in 500 ml Diethylether zugetropft, die aus 120 g (231 mmol) Si_2Ph_6 mit Na/K-Legierung bereitet wurde [6]. Nach Beendigung der Reaktion rührt man noch 48 h bei Raumtemperatur, destilliert den Diethylether ab und ersetzt ihn durch Toluol. Man filtriert anschließend heiß von den entstandenen Salzen und kristallisiert aus Toluol um. Ausbeute etwa 95 g (= 70,5% d.Th.).

3.3. 2,2-Dichlorhexaphenyltrisilan

5,1 g (8,74 mmol) $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{SiHCl}$ werden während 2 Wochen in 50 ml trockenem CCl_4 zum Sieden erhitzt. Der Fortgang der Reaktion kann IR-spektroskopisch

(ν SiH) gut verfolgt werden. Wenn ν SiH verschwunden ist, werden alle flüchtigen Anteile *i.V.* abgezogen und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert. Man erhält 5,2 g (= 98%) 2,2-Dichlorhexaphenyltrisilan in Form farbloser Kristalle. Anal. Gef.: C, 70.20; H, 5.04, $C_{36}H_{30}Cl_2Si_3$ ber.: C, 69.99; H, 4.89%.

3.4. 1,1,2,3,3-Pentachlor-1,3-diphenyltrisilan

In einem Autoklaven werden auf 47,7 g (81,8 mmol) $(Ph_3Si)_2SiHCl$ etwa 70 g HCl (1900 mmol) aufkondensiert und für 8 Tage zur Reaktion gebracht. Nach dem Öffnen und Abziehen des gebildeten Benzols, verbleibt ein dünnflüssiges Öl, das nach den NMR-Spektren aus reinem $(PhCl_2Si)_2SiHCl$ besteht. Die Ausbeute ist mit nahezu 100% quantitativ. Auf eine Elementaranalyse wurde wegen der Eindeutigkeit der Kernresonanzspektren verzichtet.

3.5. 1,2,3-Triphenyl-1,2,3-tris(trifluormethansulfonyloxy)trisilan und 1,2,2,3-Tetraphenyl-1,3-bis(trifluormethansulfonyloxy)trisilan

4,56 g (8,3 mmol) 1,1,2,2,3,3-Hexaphenyltrisilan werden in 100 ml Toluol gelöst und bei $-5^\circ C$ tropfenweise mit 2,49 g (16,6 mmol) CF_3SO_3H versetzt. Man läßt auf $0^\circ C$ erwärmen und rührt noch 2 h bei dieser Temperatur. Anschließend zieht man das Lösungsmittel und das entstandene Benzol *i.V.* ab. Das gebildete $TfHPhSiSiPh_2SiPhHTf$ ist von hoher Reinheit, wenn die Trifluormethansulfonsäure vor der Verwendung frisch destilliert wurde und kann sofort mit $LiAlH_4$ umgesetzt werden.

Setzt man $HPh_2SiSiPh_2SiPh_2H$ mit der dreifachen molaren Menge CF_3SO_3H unter denselben Reaktionsbedingungen um, so erhält man quantitativ $TfHPhSiSiPhTfSiPhHTf$ wiederum in großer Reinheit. Das Silyltriflat kann direkt mit $LiAlH_4$ zum entsprechenden Phenyltrisilan umgesetzt werden. Beide Silyltriflate werden mittels ^{29}Si -NMR charakterisiert.

3.6. 1,1,3,3-Tetraphenyl-1,3-bis(trifluormethansulfonyloxy)trisilan und 1,1,3,3-Tetraphenyl-1,1,3-tris(trifluormethansulfonyloxy)trisilan

5 g (9.1 mmol) $(Ph_3Si)_2SiH_2$ werden mit der zweifachen (2,73 g = 18,2 mmol) bzw. dreifachen (4,1 g = 27,3 mmol) Äquivalentmenge Trifluormethansulfonsäure wie vorstehend beschrieben umgesetzt. Wiederum entstehen die Silyltriflate quantitativ und in hoher Reinheit (^{29}Si -NMR), sodaß sofort hydriert werden kann.

3.7. 1,1,3,3-Tetraphenyltrisilan und 1,3,3-Triphenyltrisilan

Die nach 3.6 dargestellten Silyltriflate $(Ph_2TfSi)_2SiH_2$ und $PhTf_2SiSiH_2SiPh_2Tf$ werden *i.V.* vom Lösungsmittel (Toluol) und vom gebildeten Benzol befreit und anschließend mit $LiAlH_4$ in Diethylether reduziert. Man arbeitet wäßrig ($2n H_2SO_4$) auf und reinigt die Phenyltrisilane mittels Vakuumdestillation.

$(Ph_2HSi)_2SiH_2$: $K_{p0,05} = 180-190^\circ C$

IR(l, $< 1000 cm^{-1}$): 2116 vs, 997 m, 920 sh, 905 s, 865 m, 840 w, 793 s, 727 s, 715 s, 695 s, 650 m,b, 497 w, 385 w, 330 w.

$Ph_2HSiSiH_2SiH_2Ph$: $K_{p0,05} = 140-145^\circ C$

IR(l, $< 1000 cm^{-1}$): 2119 vs, 997 m, 920 s, 905 s, 868 m, 842 m, 800 sh, 791 vs, 730 s, 725 s, 696 s, 657 s, 638 sh, 590 w, 497 s, 470 sh, 445 sh, 420 mw, 335 mw. Anal. Gef.: C, 71.98; H, 6.14. $C_{24}H_{24}Si_3$ ber.: C, 72.66; H, 6.10%. Anal. Gef.: C, 67.50; H, 6.41. $C_{18}H_{20}Si_3$ ber.: C, 67.43; H, 6.29%.

4. ^{29}Si -Kernresonanzspektren

Tabelle 1 faßt die gemessenen ^{29}Si -Kernresonanzverschiebungen und SiH-Kopplungskonstanten (entnommen aus den ^{29}Si -Spektren) zusammen. Als Lö-

TABELLE 1. ^{29}Si -Verschiebungen [ppm gegen TMS] und Kopplungskonstanten [Hz] der in dieser Arbeit synthetisierten Trisilane

Verbindung	*Si			Si		
	$\delta(Si)$	$^1J(SiH)$	$^2J(SiH)$	$\delta(Si)$	$^1J(SiH)$	$^2J(SiH)$
$(PhCl_2^*Si)_2SiPhCl$	+ 7,5			- 16,9		
$(PhCl_2^*Si)_2SiPh_2$	+ 13,7			- 40,3		
$(Ph_3^*Si)_2SiCl_2$	- 20,0			+ 23,0		
$(PhCl_2^*Si)_2SiHCl$	+ 7,8			- 30,5	223,5	
$(PhTfH^*Si)_2SiPh_2$	+ 6,5	226,7		- 45,3		
$(PhTfH^*Si)_2SiPhTf$	- 3,6	250,1		- 0,6		20,5
$(Ph_2Tf^*Si)_2SiH_2$	+ 16,3			- 106,0	196,4	
$(Ph_2H^*Si)_2SiH_2$	- 31,3	193,4		- 108,6	181,3	10,0
$Ph_2Tf^*Si-SiH_2^*SiPhTf_2$	+ 11,9		$\delta(**Si) = 0,0$	- 103,4	208,0	
$Ph_2H^*Si-SiH_2^*SiPhH_2$	- 31,2	193,4	$\delta(**Si) = -60,2$	- 109,4	185,6	
			$^1J(**SiH) = 194,5$			

sungsmittel diente C_6D_6 , die Konzentrationen lagen bei etwa 50%. Bei schwer löslichen Silanen (z.B. $(Ph_3Si)_2SiCl_2$) wurden gesättigte Lösungen vermessen.

SiH-Kopplungskonstanten über zwei Bindungen ${}^2J(SiH)$ konnten nur dann aufgelöst werden, wenn an das betreffende Si-Atom keine Phenylgruppen gebunden waren. Ansonsten führte die Kopplung mit Phenylprotonen (${}^3J_{SiCCH}$) zu einer Verbreiterung der Signale.

Generell werden ${}^1J_{SiH}$ -Kopplungskonstanten mit steigender Elektronegativität der übrigen Substituenten am Silicium größer. Besonders die Anwesenheit des CF_3O_2SO -Restes beeinflusst ${}^1J_{SiH}$ in ausgeprägter Weise. Ein Vergleich der SiH-Kopplungskonstanten (1J) von $(Ph_2TfSi)_2SiH_2$, $(Ph_2HSi)_2SiH_2$ und $(Ph_3Si)_2SiH_2$ ($J = 173,6$ Hz [5]) zeigt recht klar, daß die Gruppenelektronegativität des $SiPh_2X$ -Restes ($X = Tf, H, Ph$) in dieser Reihenfolge geringfügig abnimmt. Dies äußert sich naturgemäß in den nach Jensen [7] berechneten Substituentenparametern α . Eine gute Korrelation zwischen α und χ (χ = Gruppenelektronegativität) besteht nach [8] allerdings nur dann, wenn das zunächst am Silicium gebundene Atom dieser Gruppe zur 2. Periode des Periodensystems gehört. Die weitere Vergrößerung der Kopplungskonstante

(auf 208 Hz) von $Ph_2TfSiSiH_2SiPhTf_2$ weist auf eine weitere Vergrößerung der Gruppenelektronegativität hin. Es sei aber darauf hingewiesen, daß die Triflatgruppe sich gegenüber SiSi-Kopplungskonstanten verschieden verhält [9].

Dank

Die Autoren danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für die Unterstützung mit Personal- und Sachmittel im Rahmen der Projekte P6991-CHE und P7585-CHE.

Literatur

- 1 K. Hassler und M. Pöschl, *J. Organomet. Chem.*, 385 (1990) 201.
- 2 K. Hassler und U. Katzenbeisser, *J. Organomet. Chem.*, 421 (1991) 151.
- 3 H. Stüger und P. Lassacher, *J. Organomet. Chem.*, 450 (1993) 79.
- 4 W. Uhlig, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 47.
- 5 K. Hassler, *Monatsh. Chem.*, 119 (1988) 1051.
- 6 H. Gilman und T.C. Wu, *J. Organomet. Chem.*, 118 (1953) 753.
- 7 M.A. Jensen, *J. Organomet. Chem.*, 11 (1968) 423.
- 8 R. Wolff, H. Jancke, R. Radeglia, E. Popowski und P. Kosse, *J. Prakt. Chem.*, 334 (1992) 248.
- 9 K. Hassler und R. Neuböck, *Spectrochim. Acta*, 49A (1993) 95.