

Zur Reindarstellung von Triphenylchlorsilan

Von

Ulrich Wannagat, Hans Bürger und Erich Ringel¹

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 18. September 1962)

Die Schmelzpunktsangaben über Triphenylchlorsilan schwanken in der Literatur in weitem Bereich zwischen 89° und 113°. Eine Überprüfung der verschiedenen Darstellungsverfahren ergab, daß die reine Verbindung bei $96^\circ \pm 1^\circ$ schmilzt und am besten durch Halogenierung von Triphenylsilanol (Triphenylkieselsäure), $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$, zu erhalten ist. Als einfachstes Verfahren empfiehlt sich dessen Umsetzung mit Thionylchlorid. Die Grignardierung von SiCl_4 oder $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ (oder auch mit $\text{LiC}_6\text{H}_5/\text{LiBr}$) führt nur zu Mischkristallen von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}/(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiBr}$, die ohne Eutektikum im Bereich 96–120° schmelzen.

1. Einführung

Eine der einfachsten und am häufigsten verwendeten Organosiliciumverbindungen ist das Triphenylchlorsilan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$. Es muß daher Erstaunen hervorrufen, daß in der Fülle der Literatur über diese Verbindung die Angaben über deren Schmelzpunkt in weitem Bereich zwischen 89 und 113° schwanken. Bei näherer Betrachtung lassen sich Gruppen erkennen, in denen je nach Art der Darstellung Schmelzpunktsbereiche um 90°, um 96° und um 110° vorliegen. Wir stellten uns zur Aufgabe, diese Unterschiede zu klären: ob verunreinigende Effekte, Strukturisomere oder polymorphe Modifikationen dafür verantwortlich gemacht werden mußten.

2. Darstellungsmethoden für Triphenylchlorsilan

In der Darstellung des Triphenylchlorsilans zeichnen sich als allgemeine Prinzipien ab:

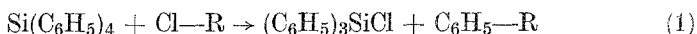
¹ Auszug aus der Diplomarbeit *H. Bürger*, T. H. Aachen 1961, und nach Versuchen von *Dr. E. Ringel* an der T. H. Aachen 1959.

Tabelle 1. Schmelzpunktsangaben über Triphenylchlorsilan¹⁹

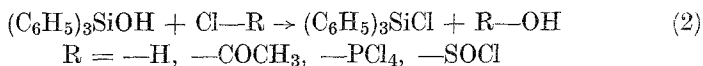
Verfasser	Jahr	Darstellungsmethode	Schmelzpunkt
<i>Polis</i> ²	1886	Si(C ₆ H ₅) ₄ + PCl ₅	88—89°
<i>Kipping, Lloyd</i> ³	1901	(C ₆ H ₅) ₃ SiOH + CH ₃ COCl (?)	91,5°
<i>Marsden, Kipping</i> ⁴	1908	C ₂ H ₅ SiCl ₃ + C ₆ H ₅ MgBr	110—111°
<i>Martin, Kipping</i> ⁵	1909	(C ₆ H ₅) ₃ SiOH + CH ₃ COCl	88—89°
<i>Schlenk, Renning, Racky</i> ⁶	1911	(C ₆ H ₅) ₃ SiOH + CH ₃ COCl + PCl ₅	110°
<i>Curran, Witucki, McCusker</i> ⁷	1950	Industrieprodukt, gereinigt	unscharf 94—95°
<i>Nametkin, Toptschijew, Matschuss</i> ^{8, 9}	1952	(C ₆ H ₅) ₃ SiOH + PCl ₅ (C ₆ H ₅) ₃ SiOC ₂ H ₅ + CH ₃ COCl	97°
<i>Eaborn</i> ¹⁰	1953	(C ₆ H ₅) ₃ SiF + AlCl ₃	94—95°
<i>Speier, Zimmermann</i> ¹¹	1955	C ₆ H ₅ SiHCl ₂ + AlCl ₃	90—92°
<i>Gerrard, Kilburn</i> ¹²	1956	(C ₆ H ₅) ₃ SiOC ₂ H ₅ + SiCl ₄	104—105°
<i>Brandmair, Wannagat, Liehr</i> ^{13, 14}	1956 1958	SiCl ₄ + 3 LiC ₆ H ₅ SiCl ₄ + 3 C ₆ H ₅ MgBr (C ₆ H ₅) ₂ SiCl ₂ + C ₆ H ₅ MgBr	111—113°
<i>Thomas, Rochow</i> ¹⁵	1957	Industrieprodukt, gereinigt	97°
<i>Kriegsmann, Schowtka</i> ^{16, 17}	1958	(C ₆ H ₅) ₃ SiOH + HCl	97°
<i>George Lichtenwalter, Gilman</i> ¹⁸	1959	(C ₆ H ₅) ₃ SiLi + HgCl ₂	95—97°

² A. Polis, Ber. dtsh. chem. Ges. **19**, 1018 (1886).³ F. S. Kipping und L. L. Lloyd, J. chem. Soc. [London] **79**, 449 (1901).⁴ H. Marsden und F. S. Kipping, J. chem. Soc. [London] **93**, 198 (1908).⁵ G. Martin und F. S. Kipping, J. chem. Soc. [London] **95**, 302 (1909).⁶ W. Schlenk, J. Renning und G. Racky, Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 1178 (1911).⁷ C. Curran, R. M. Witucki und P. A. McCusker, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4471 (1950).⁸ N. S. Nametkin, A. V. Toptschijew und F. F. Matschuss, Dokl. Akad. Nauk UdSSR [2] **83**, 705 (1952); zitiert nach Chem. Zbl. **1952**, 6519.⁹ N. S. Nametkin, A. V. Toptschijew und F. F. Matschuss, Dokl. Akad. Nauk UdSSR [2] **87**, 233 (1952); zitiert nach Chem. Abstr. **1953**, 12281; Chem. Zbl. **1950/54**, 2416 S.¹⁰ C. Eaborn, J. chem. Soc. [London] **1953**, 494.¹¹ J. L. Speier und R. E. Zimmermann, J. Amer. chem. Soc. **77**, 6395 (1955).¹² W. Gerrard und K. D. Kilburn, J. chem. Soc. [London] **1956**, 1536.¹³ F. Brandmair und U. Wannagat, Z. anorg. allg. Chem. **288**, 91 (1956).¹⁴ W. Liehr, Dissertation T. H. Aachen 1958.¹⁵ A. B. Thomas und E. G. Rochow, J. Amer. chem. Soc. **79**, 1845 (1957).¹⁶ H. Kriegsmann und K. H. Schowtka, Z. physik. Chem. **209**, 261 (1958).¹⁷ Das Verfahren stammt von C. A. Kraus und R. Rosen, J. Amer. chem. Soc. **47**, 2739 (1925), doch findet sich dort keine Schmelzpunktsangabe.¹⁸ M. V. George, G. D. Lichtenwalter und H. Gilman, J. Amer. chem. Soc. **81**, 978 (1959).¹⁹ Die in *Gmelins* Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Sili- cium Teil C, SS. 61 und 162 zusammengestellten Angaben über (C₆H₅)₃SiCl sind unvollständig und enthalten leider eine Reihe von Irrtümern. Da solche Ungenauigkeiten auch an anderen Stellen des Bandes auftreten, sollten Angaben daraus nicht ohne Heranziehung der Originalliteratur weiterverwendet werden.

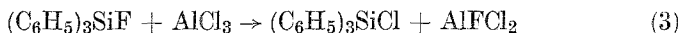
1. Austausch einer Phenylgruppe gegen ein Cl-Atom:



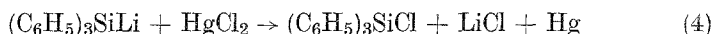
2. Austausch einer Hydroxylgruppe gegen ein Cl-Atom:



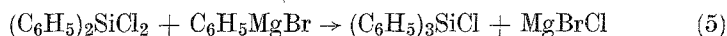
3. Austausch eines anderen Halogenatoms gegen ein Cl-Atom:



4. Austausch eines Metallatoms gegen ein Cl-Atom:



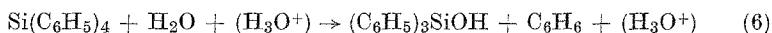
5. Austausch eines Cl-Atoms gegen eine Phenylgruppe:



Ein Überblick über die wichtigsten Arbeiten findet sich in chronologischer Folge in Tab. 1. Reinheitsangaben lagen nur in wenigen Fällen vor. Wir haben zur Prüfung daher einen Teil der Verfahren nachgearbeitet.

3. Zur Darstellung über Tetraphenylsilan

Abspaltungen einer Phenylgruppe aus Tetraphenylsilan lassen sich über verschiedene elektrophile und nucleophile Agentien durchführen, wobei sich die elektrophilen durch besondere Wirksamkeit auszeichnen. So erfolgt bereits mit Säuren Reaktion nach⁸:



Bei der Einwirkung von Halogeniden treten Einfach- und Mehrfachspaltungen nebeneinander auf. SiCl_4 und $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ setzen sich hauptsächlich zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ um; nur als Nebenprodukt entstehen $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ ²⁰. *Polis* selbst erkannte bereits, daß bei der Reaktion mit PCl_5 Triphenylchlorsilan und Diphenyldichlorsilan nebeneinander entstehen. Sein als $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ angesprochenes Hydrolyseprodukt des — bei ihm an der Luft rauchenden — $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ ist nach *Dilthey*²¹ ein Gemisch von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ (Schmp. 155°) und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ (Schmp. 139°; 132°²²; 155°²³)²⁴, das auch nach mehrfachem Umkristallisieren ebenfalls bei 139° schmelzen soll. *Kipping* und *Lloyd*³ fanden bei der Reaktion von $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ mit PCl_5 bei 250—260° nur geringe Ausbeuten an Triphenylchlorsilan (Schmp. 88—89°).

Wir konnten auch bei Modifizierung der Angaben von *Polis*² kein einheitliches Reaktionsprodukt erhalten oder daraus durch fraktionierte Destillation oder Kristallisation Triphenylchlorsilan abtrennen.

²⁰ *W. Noll*, DBP. 825 087 (1949/51); nach Chem. Zbl. **1952**, 3902, identisch mit Farbenfabriken Bayer, Brit. Pat. 671 880 (1950/52).

²¹ *W. Dilthey* und *F. Eduardoff*, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 1139 (1904).

²² *N. S. Nametkin*, *A. V. Toptschijew* und *F. F. Matschuss*, Dokl. Akad. Nauk UdSSR [2] **93**, 495 (1953); nach Chem. Zbl. **1950/54**, 4555 S.

²³ *J. F. Hyde* und *R. C. de Long*, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1194 (1941).

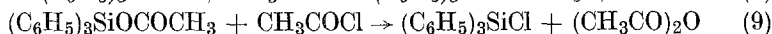
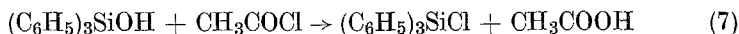
²⁴ Die Literaturangaben für den Schmelzpunkt von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ schwanken in weitem Bereich zwischen 115 und 165°.

4. Zur Darstellung über Triphenylsilanol

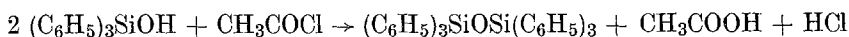
Der Austausch einer OH-Gruppe gegen ein Cl-Atom wurde zuerst von *Kipping* und *Lloyd*³ bei der Reaktion von Triphenylsilanol mit Acetylchlorid durchgeführt. Die Autoren sprachen allerdings das Reaktionsprodukt (Schmp. 91,5°) als Triphenylacetoxysilan an. *Kipping*⁵ war später der Meinung, daß es sich hierbei um Triphenylchlorsilan (Schmp. 88—89°) gehandelt haben müsse.

Vermutlich lag bei diesen Arbeiten ein Gemisch beider Verbindungen mit überwiegendem Gehalt an Triphenylchlorsilan vor. Beide schmelzen in reinstem Zustand bei 97°⁹. Aus dem nach *Kipping* dargestellten, einheitlich erscheinenden Reaktionsprodukt kamen wir nach einmaliger Umkristallisation zu einem Schmelzpunkt von 90°, nach fünffacher Wiederholung jedoch erhielten wir praktisch reines (96%) Triphenylchlorsilan mit 96° als Schmelzpunkt.

Für die Umsetzung des Triphenylsilanols mit Acetylchlorid kommen je nach Verhältnis der eingesetzten Reaktionspartner verschiedene Reaktionsabläufe in Frage⁹:



Bei Unterschuß an CH_3COCl wird Triphenylacetoxysilan, bei Überschuß Triphenylchlorsilan gebildet. Daneben lag auch die Bildung von Hexaphenyldisiloxan im Bereich der Möglichkeit:



Wir nahmen anfangs an, daß sich die niedrigere Schmelzpunktgruppe (95—97°) des Triphenylchlorsilans durch Verunreinigung der höheren (110°) mit geringen Mengen an $(C_6H_5)_3SiOH$, $(C_6H_5)_3SiOCOCH_3$, $Si(C_6H_5)_4$ und/oder $(C_6H_5)_3SiOSi(C_6H_5)_3$ ableiten würde, zumal bei der 95—97°-Gruppe der Cl-Gehalt stets um ca. 3—5% zu niedrig gefunden wurde (vgl. ¹⁵).

Bei der Nacharbeitung der *Schlenkschen* Versuche⁶ fanden wir in einem Fall, daß — bei der Umsetzung von Triphenylsilanol mit Acetylchlorid, wobei das überschüssige Acetylchlorid dreimal abdestilliert und neu eingesetzt wurde — ein uneinheitliches Produkt entstanden war, das in weitem Bereich zwischen 93° und 155° mit Hauptanteilen bei 106° schmolz. Um das vermeintlich unumgesetzt gebliebene Triphenylsilanol (Schmp. 155°) endgültig in das Chlorid überzuführen, erhitzen wir es weiter mit PCl_5 . Danach ließ sich Hexaphenyldisiloxan (Schmp. 227°) isolieren.

Wir überzeugten uns in einem weiteren Versuch, daß die Umsetzung von $(C_6H_5)_3SiOH$ mit CH_3COCl/PCl_5 glatt zum $(C_6H_5)_3SiCl$ (Schmp. 96°)

ohne Disiloxanbildung führt, so daß die Ergebnisse des zuvor beschriebenen Versuches wie auch die Angaben von *Schlenk*⁶ (Triphenylchlorsilan-Schmelzpunkt 110° unscharf) und sicher auch die Angaben von *Gerrard*¹² auf Feuchtigkeitseinbrüche zurückgeführt werden müssen (Gemische von $(C_6H_5)_3SiCl/(C_6H_5)_3SiOH$).

Versuche, $(C_6H_5)_3SiOH$ mit $(C_6H_5)_3SiCl$ zur Reaktion zu bringen, wobei sich $HCl + (C_6H_5)_3SiOSi(C_6H_5)_3$ bilden sollten, führten zu keinem Ergebnis. Es ist danach anscheinend leichter, mit Hilfe der verwendeten Halogenierungsmittel das $(C_6H_5)_3SiOH$, dessen OH-Gruppe nicht alkoholischer, sondern saurer Natur ist, in sein Säurechlorid $(C_6H_5)_3SiCl$ als in sein eigenes oder sein gemischtes Anhydrid überzuführen.

In Konsequenz ließ sich Triphenylchlorsilan besonders leicht und rein aus $(C_6H_5)_3SiOH$ mit $SOCl_2$ darstellen (Schmp. 96°).

5. Zur Darstellung über *Grignard*-Verbindungen

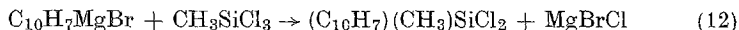
Hatte es sich herausgestellt, daß die Schmelzpunktgruppen von 90 und 110° bisher nicht dem reinen $(C_6H_5)_3SiCl$, sondern nur Gemischen zugeordnet werden konnten, so blieb die Schmelzpunktanomalie der über C_6H_5MgBr oder C_6H_5Li dargestellten Verbindung (Schmp. 111 bis 113°)^{4, 13, 14} zu klären. Verunreinigungen mit $(C_6H_5)_3SiOH$, $(C_6H_5)_3SiOCOCH_3$ oder $(C_6H_5)_3SiOSi(C_6H_5)_3$ schieden hierbei aus. Es hatte sich seinerzeit¹³ ergeben, daß das Primärprodukt bei etwa 102—104° schmolz und dabei zu für das $(C_6H_5)_3SiCl$ im Fehlerbereich liegenden Analysenwerten einer Totalanalyse (C, H, Si, Halogen) führte. Durch mehrfaches weiteres, allerdings nicht verlustfreies Umkristallisieren konnte der Schmelzpunkt schließlich auf 111 bis maximal 113° gebracht werden. Da dieses 113°-Produkt röntgenanalytisch identisch mit einem 102°- und sogar einem 96°-Produkt blieb und mit praktisch 100% Ausbeute in $(C_6H_5)_3SiOH$ und $(C_6H_5)_3SiNH_2$ übergeführt werden konnte¹⁴, schlossen wir anfangs, hierin das reine Triphenylchlorsilan in Händen zu haben. Wir konnten damals nicht ahnen, daß sich beim wiederholten Umkristallisieren eine Verunreinigung anreichern würde, ohne dabei eine Schmelzpunktdepression oder eine Änderung des Röntgendiagramms hervorzu-rufen.

Eine sorgfältige Untersuchung des in größerer Menge hergestellten 113°-Produktes zeigte bald, daß es beträchtliche Mengen Br enthielt, die in Form von $(C_6H_5)_3SiBr$ vorlagen. Bei den Darstellungen von *Marsden-Kipping*⁴ und *Brandmair/Wannagat-Liehr*^{13, 14} mußte demnach nicht nur ein C_6H_5/Cl -²⁵, sondern auch ein Cl/Br -Austausch stattgefunden haben:

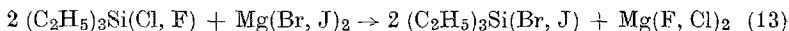


²⁵ Vgl. Gl. (5).

Solche Austauschreaktionen sind in der Literatur bereits bekannt. *Reid* und *Wilkins*²⁶ untersuchten die Kinetik des Halogenaustausches bei der Reaktion zwischen Trimethylbromsilan und Methylmagnesiumchlorid. *Schostakowski* und *Kondratjew*²⁷ fanden, daß nach



dargestelltes Methyl-1-naphthyl-dichlorsilan 2,5 bis 7% Br anstelle von Cl enthielt. Auch Magnesiumhalogenide allein vermögen einen Halogenaustausch zu bewirken²⁸:



Wir fanden dementsprechend, daß Triphenylchlorsilan durch Reaktion mit MgBr_2 unter *Grignard*-ähnlichen Bedingungen zu 28% in Triphenylbromsilan übergeführt werden konnte.

In unseren früheren Überlegungen war die Anwesenheit von Br im 113°-Produkt auch deshalb ausgeklammert worden, weil dieses ebenfalls mit Phenyllithium hergestellt werden konnte. Da aber das Phenyllithium jeweils aus Brombenzol in ätherischer Lösung hervorging und hierbei kein reines LiC_6H_5 , sondern Assoziat mit LiBr vorliegen — in vereinfachter Form als $\text{Li}^+[\text{Br}^- \text{Li}^- \text{C}_6\text{H}_5]$ formulierbar —, muß dieses ebenfalls einen Cl/Br-Austausch hervorrufen können. Eine Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ mit LiBr in ätherischer Suspension ergab Br-haltiges $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ mit etwa 5% Br.

Erstaunlich blieb, daß die Anreicherung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiBr}$ im $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ nicht zu einer Schmelzpunktsdepression, sondern zu einer Schmelzpunktserhöhung führte. Eine Untersuchung des Schmelzpunktsdiagramms ergab, daß beide Komponenten kein Eutektikum bilden (Abb. 1); der Mischschmelzpunkt entspricht dem Molenbruch des höher bzw. niedriger schmelzenden Bestandteiles der Mischung. Ein solches Verhalten läßt auf eine ähnliche Kristallform schließen. Die Debyeogramme beider Komponenten sind in der Tat nahezu identisch (Abb. 2). $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{Cl}, \text{Br})$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ zeigen dagegen im Gemisch eine Schmelzpunktsdepression (Abb. 1). Durch IR-Spektroskopie lassen sich $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiBr}$ wie ihre Mischungen im normalen Wellenzahlenbereich ebenfalls nicht unterscheiden (Abb. 3).

Zu untersuchen blieb ferner, warum sich beim Umkristallisieren des rohen $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ die $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiBr}$ -Anteile im Kristallisat anreicherten. Für Benzin (90/100°), das als besonders geeignetes Lösungsmittel herangezogen worden war, ermittelten sich Sättigungskonzentrationen nach Tab. 2. Das wesentlich schwerer lösliche $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiBr}$ reichert sich im

²⁶ A. F. Reid und C. J. Wilkins, J. chem. Soc. [London] 1955, 4029.

²⁷ M. F. Schostakowski und K. I. Kondratjew, Izvest. Akad. Nauk UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1957, 319, nach Chem. Abstr. 1957, 4983, 14652.

²⁸ G. Champetier, V. Etienne und R. Kullmann, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 234, 1985 (1952).

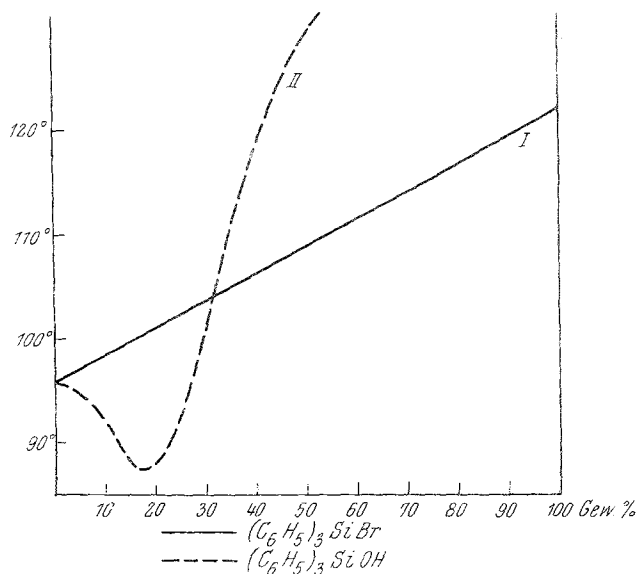


Abb. 1. Idealisieretes Schmelzpunktdiagramm für die Systeme $(C_6H_5)_3SiCl/(C_6H_5)_3SiBr$ (I) und $(C_6H_5)_3SiCl/(C_6H_5)_3SiOH$ (II)

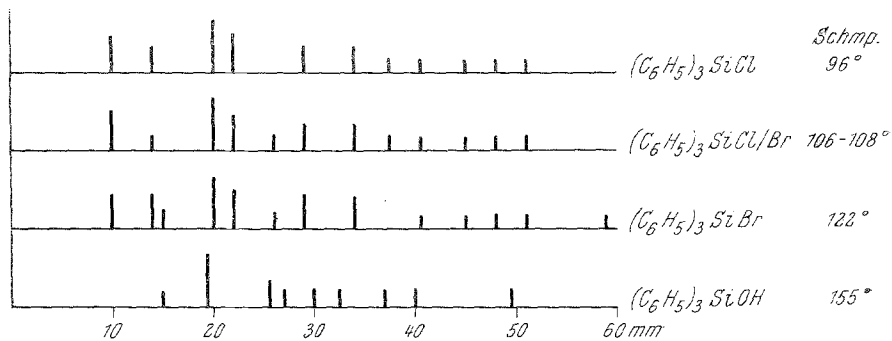


Abb. 2. Debyeogramme einiger Triphenylsilylderivate

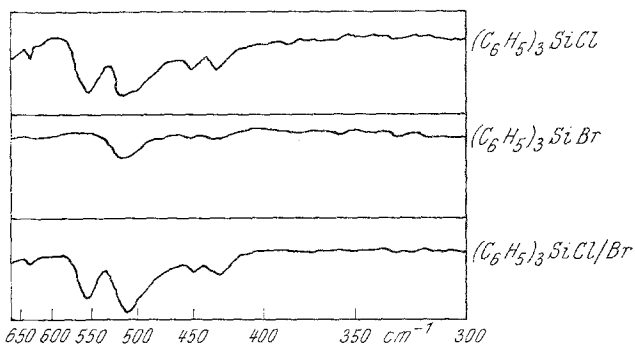


Abb. 3. IR-Spektren von Triphenyl-chlor- brom- und -chlor/brom-silan im Bereich $650-300\text{ cm}^{-1}$

Mischkristallisiert danach bevorzugt an, $(C_6H_5)_3SiCl$ verbleibt in der Mutterlauge. Abb. 5 zeigt die Ergebnisse einer solchen Kristallisation.

Zu guter Letzt mußte auch der Br-Anteil in dem 102° -Rohprodukt bei der quantitativen Analyse unentdeckt bleiben, da der Silberhalogenidniederschlag als $AgCl$ angesehen und auf $(C_6H_5)_3SiCl$ berechnet worden war. Der damit verbundene geringe Anstieg des vermutlichen Chlorid-

Tabelle 2. Löslichkeit (in g/l) von Triphenylhalogensilanen in Benzin($90/100^\circ$)

Verbindung	Temperatur	
	20°	50°
$(C_6H_5)_3SiCl$	51	310
$(C_6H_5)_3SiBr$	30	122

gehalts bei der gravimetrischen Analyse und der Abfall bei der Titration (— in der nur die Zahl der Halogenatome erfaßt wird —) lag nahe der Fehlergrenze (vgl. Tab. 3) und wurde besonders bei der gravimetrischen

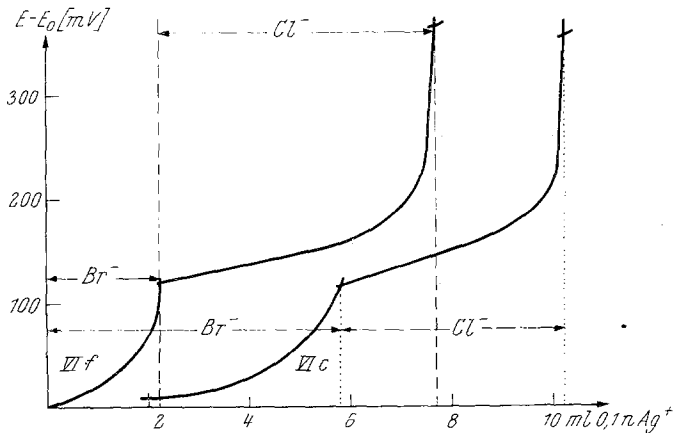


Abb. 4. Titrationskurven der Triphenyl(chlor/brom)-silane VIc und VI f

Analyse dadurch kompensiert, daß auch die reinsten $(C_6H_5)_3SiCl$ -Proben einen etwa 0,1–0,2% zu tief liegenden Cl-Gehalt zeigen. Erst die potentiometrische Titration vermochte eindeutig und quantitativ den jeweiligen Cl- und Br-Gehalt zu erfassen (vgl. Abb. 4).

6. Rückblick

Reines Triphenylchlorasilan schmilzt bei $96 \pm 1^\circ$ und läßt sich aus Triphenylkieselsäure, $(C_6H_5)_3SiOH$, durch Chlorierung mit HCl , PCl_3 , CH_3COCl oder — am bequemsten — mit $SOCl_2$ darstellen. Die Grignardierung von $SiCl_4$ oder $(C_6H_5)_2SiCl_2$ mit C_6H_5MgBr führt zu Misch-

kristallen von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}/(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiBr}$ mit Schmelzpunkten zwischen 96 und 122°. Legt man keinen Wert auf die Individualität des Halogens, sondern wünscht das Halogen allgemein weiterzusubstituieren, so empfiehlt sich diese Darstellung infolge ihrer Einfachheit und guten Ausbeute. Schmelzpunktsangaben von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ mit Werten bei 90° sind im wesentlichen durch Anwesenheit von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ begründet, sei es durch dessen nicht vollständige Umsetzung bei der Darstellung über Halogenierungsmittel, sei es durch Hydrolyse des $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ infolge unsachgemäßer Behandlung.

7. Experimentelles

Hier sollen nur die wesentlichsten Umsetzungen angeführt werden, die entweder zu neuen Erkenntnissen führten oder in der angegebenen Zusammenstellung noch nicht bekannt waren.

Tetraphenylsilan: Als industrielles Ausgangsprodukt stand Diphenyl-dichlorsilan zur Verfügung. Es wurden 100 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ zu einer aus 15,1 g Li, 126 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ und 300 ml Äther bereiteten LiC_6H_5 -Lösung getropft, 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, der Äther durch 500 ml Toluol ersetzt, das Reaktionsgemisch eine weitere Stde. unter Rückfluß erhitzt, heiß filtriert und der Rückstand der Li-Salze von verbliebenen $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ -Resten mit Toluol extrahiert. Kristalle aus Toluol, Schmp. 234° (Lit. 233—235°), Ausb. 78 g (58%), Analyse siehe Tab. 3, Präp. I.

Triphenylbromsilan, dargestellt nach *McCusker* und *Reilly*²⁹ aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ und SiBr_4 , Ausb. 46%, Sdp.₁₆ 242°, Schmp. 120—122°, Analyse siehe Tab. 3, Präp. IV. Weiße Kristalle mit bräunlichem Farbton, die an der Luft rauchen.

Triphenylchlorsilan. a) Mittels Acetylchlorid: 30 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ wurden mit 214 g CH_3COCl übergossen. Beim Erhitzen unter Rückfluß traten HCl -Entwicklung und Auflösung ein. Nach 2 Stdn. wurde das überschüssige Acetylchlorid abdestilliert und der quantitativ gebildete Rückstand aus trockenem Benzin (90/100°) umkristallisiert. In einem Fall zeigten nach fünfmaligem Umkristallisieren Schmp. (95—96°) und Analyse (Tab. 3, Präp. Va) geringe Verunreinigungen, vermutlich an Ausgangsprodukt, an, in einem anderen war das nach siebenmaligem Umkristallisieren anfallende rein weiße Produkt (Schmp. 96°) analysenrein (Tab. 3, Präp. Vb).

b) Mittels Acetylchlorid und Phosphorpentachlorid: 20 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ wurden dreimal mit je 132 g CH_3COCl 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel jedesmal vorher wieder abdestilliert, in der Hoffnung, auf diesem Wege einen höheren (110°) Schmelzpunkt zu erreichen. Das dabei resultierende Produkt (11 g) schmolz sehr uneinheitlich, mit ersten Anteilen bei 93°, der Hauptmenge bei 106°, letzten Anteilen bei 154° (unungesetztes Triphenylsilanol?). Es wurde daher erneut 2 Stdn. mit CH_3COCl und eine weitere Stde. mit 13,5 g PCl_5 erhitzt. Nach Abdestillation der flüss. Phase, des sehr fest anhaftenden POCl_3 und PCl_5 wegen im Vak. bei 110°, konnte aus dem verbliebenen Produkt als schwer löslicher Anteil ca. 1 g Hexaphenyldisiloxan erhalten werden, Schmp. 227°, Analyse: Tab. 3, Präp. II. Als wir

²⁹ P. A. *McCusker* und E. L. *Reilly*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1583 [1953].

daraufhin zur Prüfung $(C_6H_5)_3SiOH$ 2 Stdn. mit CH_3COCl und eine weitere Stde. nach Zugabe von PCl_5 erhitzten, schmolz das Reaktionsprodukt eindeutig bei 96° . Es muß daher zuvor im Verlauf der Operationen Hydrolyse eingetreten sein, die eine säurekatalysierte Disiloxanbildung hervorrief. Nahe liegt es, auch den von *Schlenk*⁹ mit 110° (unscharf) angegebenen Schmp. auf ähnliche Weise zu deuten.

c) Mittels Thionylchlorid: Zu 50 g $(C_6H_5)_3SiOH$ wurden langsam 250 g $SOCl_2$ zuge tropft. Die stürmische HCl -Entwicklung war bereits nach Zugabe der äquivalenten Menge $SOCl_2$ beendet; die Reaktionsprodukte lösten sich in überschüssigem $SOCl_2$ vollständig auf. Anschließend wurde noch 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, dann das $SOCl_2$ abdestilliert, der letzte Rest unter Zugabe von 100 ml Benzol. Der praktisch quantitativ angefallene Rückstand schmolz bereits nach einmaligem Umkristallisieren bei $95-96^\circ$ und war nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzin ($90/100^\circ$) rein weiß (Schmp. 96°) und analysenrein (Tab. 3; Vc).

Triphenyl(chlor/brom)silan. a) Aus Diphenyldichlorsilan und C_6H_5MgBr : Zu einer Mischung von 150 g $(C_6H_5)_2SiCl_2$, 100 ml Äther und 14,6 g mit Jod aktivierten Mg-Spänen wurden 95 g C_6H_5Br in 120 ml Äther so schnell zuge tropft, daß der Äther lebhaft siedete. Es wurde 3 Stdn. weiter erhitzt, dann der Äther durch 250 ml Toluol ersetzt, noch 5 Stdn. unter Rückfluß und Rühren erhitzt, von den ausgeschiedenen Mg-Salzen abfiltriert, mit Äther nachgewaschen, das Lösungsmittel abgedampft und schließlich der Rückstand im Vak. fraktioniert destilliert. Er erstarrte in der Vorlage zu einer kristallinen Masse, Schmp. $102-103^\circ$, Sdp.₁₆ $232-240^\circ$, Ausb. 102 g (59%); Analyse: Tab. 3, VIa.

Präparat VIa wurde aus Benzin ($90/100^\circ$) fraktioniert kristallisiert. $(C_6H_5)_3SiCl$ blieb dabei in zunehmendem Maße in den leichtest löslichen Anteilen. Die schwerer löslichen konnten bis zu einem Schmp. von $111-113^\circ$ angereichert werden. Über die erhaltenen Präparate und ihre Schmp. orientiert Abb. 5, ihre Analysen sind in Tab. 3 aufgeführt. Die Ausbeuten wurden nicht bestimmt.

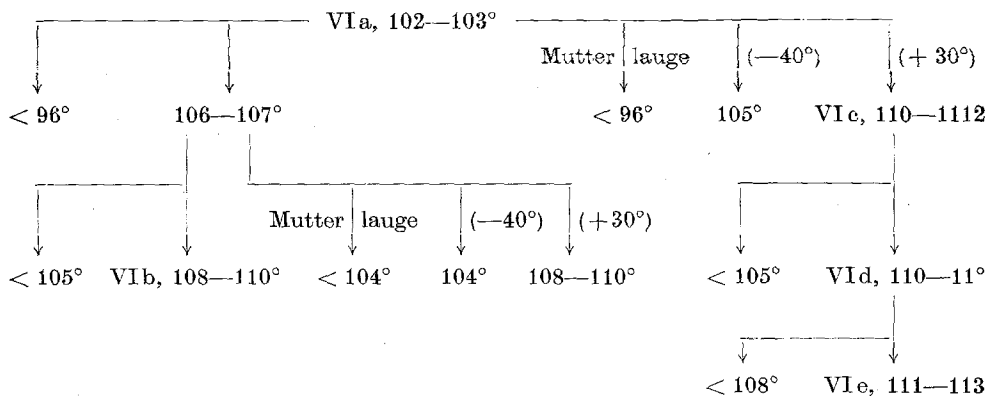


Abb. 5. Fraktionierte Kristallisation eines Triphenylchlor/brom-silans

b) Aus Triphenylchlorsilan und Magnesiumbromid: Es wurde durch Äther mit eingetragenen Mg-Spänen ein mit Br_2 beladener N_2 -Strom geleitet, nach beendeter Reaktion von überschüssigem Mg abdekantiert, das

MgBr₂-Ätherat bei 0° auskristallisiert, abfiltriert, in Benzol gelöst, erneut bei 0° auskristallisiert, von Benzol abdekantiert, aufgetaut und mit überschüssigem Äther versetzt. Die beiden Phasen von MgBr₂-Ätherat und Äther vereinigen sich bei Zugabe von Benzol, Toluol oder Xylol. 20 ml eines solchen Ätherats mit einem komplexometrisch bestimmten Gehalt von 359 mg MgBr₂/ml wurden mit 3,6 g (C₆H₅)₃SiCl (Vc) in 100 ml Äther 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, dann der Äther nach Zusatz von 100 ml Toluol langsam abdestilliert, 4 Stdn. weiter erhitzt, eingeeengt und heiß filtriert. Aus dem Filtrat kristallisierte ein Triphenyl(chlor/brom)silan VI f mit einem Verhältnis Br:Cl = ca. 1:3; Analyse vgl. Tab. 3.

e) Die Versuche der Umsetzung von Triphenylchlorsilan mit Lithiumbromid verliefen nicht so günstig, da völlig reines LiBr, aus Li und Br₂ in Äther dargestellt, in Äther kaum löslich ist und sich mit (C₆H₅)₃SiCl in Suspension nur sehr zögernd umzusetzen scheint. Aus den ermittelten Daten ließ sich abschätzen, daß ein Cl/Br-Austausch nur zu < 5% stattgefunden hatte. Die wesentlich günstiger wirkenden LiC₆H₅/LiBr-Lösungen konnten hier nicht angewandt werden, da sie schon bei der Umsetzung mit (C₆H₅)₃SiCl₂ hauptsächlich zu Si(C₆H₅)₄ geführt hatten.

Erwärmt man 50 g Triphenyl(chlor/brom)silan (Schmp. 102—103°) 3 Stdn. mit 500 ml 5proz. NH₃ unter Zusatz einiger Tropfen eines die Oberflächenspannung des Wassers herabsetzenden Mittels, so erhält man 42 g (95%) Triphenylsilanol (III), Schmp. 152—153°, Analyse: vgl. Tab. 3.

Eine äquimolare Mischung aus 1,0 g (C₆H₅)₃SiOH und 1,06 g (C₆H₅)₃SiCl/Br (Schmp. 106—108°) zeigte bei 3stdg. Erhitzen in sied. Benzol keine HCl/HBr-Abspaltung oder Disiloxanbildung; die nach dem Abdestillieren des Benzols verbleibende kristalline Masse schmolz bei 90°. Auch als bei einem gleichen Versuch 16 Stdn. lang ein trockener HCl-Strom in die siedende benzol. Lösung geleitet wurde, hinterblieb nur ein Rückstand mit einem Schmp. bei 89°, kein Hexaphenyldisiloxan.

Analysen und Messung der physikalischen Konstanten wurden wie in früheren Mitteilungen²⁰ durchgeführt. Die volumetrische Halogenbestimmung mit potentiometrischer Endpunktsbestimmung erfolgte in Anlehnung an *Thomas und Rochow*¹⁵: 500 mg (C₆H₅)₃SiCl/Br wurden in einem Gemisch von 5 ml 1 n NaOH und 200 ml CH₃OH gelöst, mit konz. HNO₃ angesäuert und mit n/10 AgNO₃ titriert, die Titrationskurven graphisch ausgewertet (vgl. Abb. 4).

Debyeogramme: MÜLLER-Kamera, Cu-K_α, Ni-Filter, 30 kV, 32 mA. Belichtungszeit 5 Stdn., Linien mit Lineal vermessen, Intensitäten geschätzt.

IR-Spektren: LEITZ-Spektralphotometer, CsBr-Prisma, Substanzen in Nujol. Das Spektrum für (C₆H₅)₃SiCl bei *Brandmair* und *Wannagat*¹³ wurde in Wirklichkeit von einem (C₆H₅)₃SiCl/Br-Präparat aufgenommen. Die in Abb. 5 angeführten Spektren für (C₆H₅)₃SiCl, (C₆H₅)₃SiBr und (C₆H₅)₃SiCl/Br zeigen keine eindeutigen Unterschiede.

³⁰ Vgl. *U. Wannagat* und *H. Niederprüm*, *Z. anorg. allg. Chem.* **308**, 337 (1961).

Schmelzpunktdiagramme: Die idealisierten Schmelzpunktskurven der Abb. 1 sind in Wirklichkeit Schmelzbereichen entnommen, die aber beim System $(C_6H_5)_3SiCl/(C_6H_5)_3SiBr$ nur 2—3° betragen

Tabelle 3. Analytische Daten der dargestellten Verbindungen

Präparat		% C	% H	% Si	% Cl	% Br	% Cl*	% Cl**				
$(C_6H_5)_4Si$	I	ber.	85,64	6,01								
		gef.	85,65	6,01								
			85,42	5,88								
$[(C_6H_5)_3Si]_2O$	II	ber.	80,89	5,61	10,48							
		gef.	80,58	5,44	10,50							
$(C_6H_5)_3SiOH$	III	ber.	78,22	5,83								
		gef.	78,00	5,88								
			78,00	6,10								
$(C_6H_5)_3SiBr$	IV	ber.	63,71	4,45	8,28		23,56					
		gef.	63,39	4,56	8,28		22,59***					
$(C_6H_5)_3SiCl$	V	ber.	73,33	5,09	9,53	12,03						
	V a	gef.	74,10	5,46	9,32	11,55						
			73,94	5,50	9,43							
	V b	gef.	73,18	5,27	9,53	12,00						
	V c	gef.	73,27	5,12		11,86						
			73,21	5,29								
$(C_6H_5)_3SiCl/Br$ mit $(C_6H_5)_3SiCl$ Mol %	VI		Mol %	Gew %								
		90	88,7	ber.	72,23	5,05	9,38	10,66	2,68	12,23	11,86	
		80	77,6		71,15	4,97	9,24	9,34	5,30	12,44	11,68	
		70	67,1		70,13	4,90	9,11	8,05	7,81	12,59	11,50	
		60	56,6		69,12	4,83	8,98	6,80	10,27	12,77	11,35	
		50	46,5		68,17	4,77	8,86	5,60	12,60	12,94	11,20	
		40	36,7		67,24	4,70	8,73	4,41	14,92	13,11	11,04	
		VI a	(85)+	gef.	73,1	5,11	9,20					11,67
					72,8	5,32	9,23				12,21	
		VI b	(45)+	gef.	67,40	4,65						
	67,60			—								
VI c	(44)+	gef.	67,50	4,85		4,81	13,99	13,02	11,03			
			67,70	—								
VI d	(38)+	gef.			8,73							
					8,69							
VI e	(30)+	gef.			8,60							
VI f	(72)+	gef.				7,62	6,75		11,62			

* Einwaage Präparat; gefällt als Ag-Halogenid; Auswaage Halogenid als Chlorid berechnet.

** Einwaage Präparat; titriert (potentiometrisch; nach *Volhard*); Verbrauch ml Ag^+ berechnet auf Cl^- .

*** Leicht hydrolysiert.

+ Mol% aus Analysenwerten geschätzt.

und symmetrisch zur gezeichneten Geraden liegen. Sie nehmen auch im System $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}/(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ erst im aufsteigenden Ast größere Dimensionen an; aufgezeichnet wurde der Temperaturpunkt, bei der die letzten kristallinen Bezirke schmolzen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der deutschen chemischen Industrie für apparative Unterstützung, den Farbenfabriken Bayer (Leverkusen) für die Überlassung von Ausgangsmaterialien, der Studienstiftung des deutschen Volkes für die persönliche Förderung von H. B.