

Triacetoxyilan und Tris(trifluoracetoxy)silan*

Von

E. Hengge und E. Starz

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 16. Dezember 1970)

Triacetoxy Silane and Tris(trifluoroacetoxy) Silane

The preparation of the formerly unknown compounds $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{SiH}$ and $(\text{CF}_3\text{COO})_3\text{SiH}$ is described, their vibrational and NMR-spectra are reported. Some extreme values of the latter compound are discussed.

Die Darstellung der bisher unbekanntten Verbindungen $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{SiH}$ und $(\text{CF}_3\text{COO})_3\text{SiH}$ wird beschrieben, ihre Schwingungs- und Kernresonanzspektren werden mitgeteilt. Die extrem liegenden Werte der Fluorverbindung werden im Zusammenhang mit den bisher bekannten Werten diskutiert.

Im Rahmen von Untersuchungen über den elektronischen Einfluß von Substituenten auf Silicium, speziell auf die Silicium—Silicium-Bindung, fanden wir, daß sowohl die Elektronegativität wie auch mögliche $d\pi\pi$ -Bindungen vom Substituenten zum Silicium auf die Silicium—Silicium-Bindung Einfluß nehmen¹. Nach den bisher vorliegenden Untersuchungen schien uns vor allem der Einfluß elektronenziehender Substituenten von Interesse.

Vor einiger Zeit berichteten wir über die Darstellung einiger Pentafluorphenylsilanderivate². Auch das Hexafluordisilan wurde von uns in letzter Zeit eingehend untersucht³. Es blieb von besonderem Interesse, weitere organische Reste mit Fluoratomen auf ihre Wirkung auf das Silicium-Atom zu untersuchen. Dazu sollte versucht werden, Trifluormethyl-derivate herzustellen oder Trifluoracetoxyderivate im Vergleich zu entsprechenden Acetoxyderivaten zu untersuchen.

* Herrn Prof. Dr. A. Wacek zum 75. Geburtstag gewidmet.

¹ E. Hengge, Mh. Chem. **102**, 734 (1971).

² E. Hengge, E. Starz und W. Strubert, Mh. Chem. **99**, 1787 (1968).

³ F. Höfler, S. Waldhör und E. Hengge, Spectrochim Acta, im Druck.

Trotz eingehender Versuche ist es bisher nicht gelungen, Trifluormethyl-derivate des Siliciums herzustellen⁴. Wir versuchten

a) die thermische Zersetzung von Silbertrifluoracetat zu einem formal denkbaren Trifluormethylsilber und dessen weitere Umsetzung mit Halogensilanen,

b) die Umsetzung von Hexajoddisilan mit Trifluormethylquecksilber,

c) die Umsetzung von Trifluormethyljodid mit Calciumdisilicid im Bombenrohr,

d) die Umsetzung von Trifluormethyljodid mit Jodsilanen,

e) die Darstellung von Trifluormethylmagnesiumjodid und die anschließende oder gleichzeitige Umsetzung mit einer Halogensiliciumverbindung,

f) die Umsetzung von Trifluorjodmethan mit Lithium und die anschließende Umsetzung mit Halogensilanen. Auch hier wurde die direkte Umsetzung bei gleichzeitiger Zugabe von Halogensilanen versucht.

Alle Umsetzungen brachten nicht den gewünschten Erfolg. In den beiden letzteren Fällen scheint es wahrscheinlich, daß sich vorübergehend die entsprechenden CF_3 -Metallverbindungen bilden. Diese scheinen jedoch sehr instabil zu sein und sich infolge der hohen Bildungstendenz der Siliciumfluorbindung und der Abspaltung von CF_2 -Radikalen, die sich polymerisieren, schnell zu Fluorsilanen umzulagern. In allen Fällen, wo Reaktion eingetreten ist, wurden die entsprechenden Fluorsilane gefunden.

Es wurde daher versucht, die entsprechenden Acetoxy- bzw. Trifluoracetoxyderivate herzustellen. Von dieser Verbindungsgruppe sind speziell Organoacetoxy-silane $\text{R}_n\text{Si}(\text{O} \cdot \text{OCR})_{4-n}$ bekannt. Sie lassen sich durch Umsetzung der entsprechenden Chlorsilane mit wasserfreiem Natriumacetat, Essigsäure oder Essigsäureanhydrid gewinnen⁵⁻⁸. Des öfteren sind auch Silbersalze mit Halogensilanen in inerten Lösungsmitteln umgesetzt worden⁹. Im allgemeinen erwiesen sich Organoacetoxy-silane als äußerst empfindliche Verbindungen, die sich je nach Substitution bei höheren Temperaturen mehr oder weniger schnell zer-

⁴ Bisherige Angaben über die Existenz von Trifluormethyl-silyl-derivaten konnten präparativ nicht bestätigt werden; z. B. *R. N. Haszeldine*, *Angew. Chem.* **66**, 3087 (1954).

⁵ *R. A. Benkeser* und *A. R. Krysiak*, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 4528 (1953).

⁶ *Y. Etienne*, *C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci* **235**, 966 (1952).

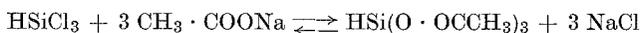
⁷ *H. A. Schwyten*, *J. A. Weaver* und *J. D. Reid*, *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 2110 (1947).

⁸ *K. A. Adrianov* und *G. V. Dubrovina*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **108**, 83 (1956).

⁹ *H. Anderson* und *H. Fischer*, *J. org. Chem.* **19**, 1296 (1954).

setzen. So zerfällt Tetraacetoxysilan in der Wärme leicht unter Abspaltung von Essigsäureanhydrid und Bildung von Siloxanpolymeren. Auch Tetrakis(trifluoroacetoxy)-silan zerfällt über 200° unter Abspaltung von Trifluoressigsäureanhydrid zu Hexakis(trifluoroacetoxy)-Disiloxan¹⁰.

Nicht bekannt war bisher die Verbindungsklasse, die neben dem Acetatrest auch noch Wasserstoff an Silicium gebunden enthält. In Anlehnung an die Arbeiten von *Schuyten*⁷ und Mitarb., die eine Reihe von Acetoxysilanen herstellten, versuchten wir die Darstellung eines Vertreters dieser Verbindungsklasse aus wasserfreiem Natriumacetat mit Silicochloroform in Pentan bei Zimmertemperatur. Die Reaktion läuft glatt zu dem gewünschten Produkt, nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels verbleibt als Rückstand analysenreines Triacetoxysilan:



Obwohl die Ausbeuten im Vergleich zu anderen Darstellungsmöglichkeiten niedriger sind, liegt der Vorteil dieses Syntheseweges in der Einfachheit der Ausführung und in der hohen Reinheit des erhaltenen Produktes. Triacetoxysilan ist ein weißer kristalliner, äußerst hydrolysenempfindlicher Festkörper.

Tris(trifluoroacetoxy)-silan entsteht aus Trichlorsilan mit Trifluoressigsäureanhydrid:



Die Reaktion verläuft infolge der leichten Flüchtigkeit des Trifluoroacetylchlorids günstig und schnell.

Das Infrarotspektrum der beiden Verbindungen ist mit seinen wichtigsten Banden in Tab. 1 angegeben. Die SiH-Valenzschwingung des Tris(trifluoroacetoxy)-silans liegt bei höherer Wellenzahl (2328 cm⁻¹) als jene des Triacetoxysilans (2273 cm⁻¹) und ist, wie zu erwarten, weniger intensiv als diese. Bei den übrigen Banden fällt auf, daß beim Triacetoxysilan die CO-Valenzschwingung um 16 cm⁻¹ gegenüber dem Äthylester absinkt, während sie in der fluorierten Verbindung um 23 cm⁻¹ ansteigt. Die UV-Spektren zeigen ihr Maximum beim Triacetoxysilan bei 206 m μ , beim entsprechenden Fluorderivat bei 208 m μ . Im NMR-Spektrum des Triacetoxysilans liegen erwartungsgemäß zwei Signale bei $\tau = 7.98$ ppm und $\tau = 4.91$ ppm, die der chemischen Verschiebung der Methyl- bzw. der SiH-Protonen entsprechen. Das Intensitätsverhältnis beträgt 9 : 1, die Kopplungskonstante $J^{29}\text{SiH}$ wurde mit 344 Hz gefunden. Im Spektrum des Tris(trifluoroacetoxy)-silans beobachtet man nur ein Signal bei 4.48 ppm, das dem SiH-Proton entspricht. Die zugehörige Kopplungskonstante $J^{29}\text{SiH}$ beträgt 382 Hz.

¹⁰ P. Sartori und M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* **77**, 1138 (1965).

Tabelle 1. UR-Banden und ihre Zuordnung von Triacetoxysilan und Tris(trifluoracetoxy)silan

$(\text{CF}_3\text{COO})_3\text{SiH}$		$(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{SiH}$	
2328 (vw)	ν SiH	2273 (w)	ν SiH
1815 (vs)	ν C=O	1730 (vs)	} ν C=O
1355 (vs)	$\nu_{\text{as}}\text{CF}_3$	1711 (vs, sh)	
1180 (vs)	} $\nu_{\text{s}}\text{CF}_3$	1423 (s)	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
1250 (vs, sh)		1367 (vs)	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$
1100 (vs)	ν CO	1295 (vs, sh)	} ρ CH_3
934 (vs)	} δ SiH bzw. ν CC	1258 (vs)	
914 (vs)		ρ CF_3 bzw. $\delta_{\text{as}}\text{CF}_3$	1215 (vs)
875 (s)	$\nu_{\text{as}}\text{SiO}_3$	1095 (vs)	ν CO
820 (s, b)	$\delta_{\text{as}}\text{CF}_3$ bzw. ρ CF_3	1022 (vs)	ν C—C
765 (s)	$\delta_{\text{s}}\text{CF}_3$	950 (vs)	δ SiH
720 (vs)	$\nu_{\text{s}}\text{SiO}_3$	853 (s)	$\nu_{\text{as}}\text{SiO}_3$
		793 (s)	$\nu_{\text{s}}\text{SiO}_3$

Der Wert der Valenzfrequenz SiH in $(\text{CF}_3\text{COO})_3\text{SiH}$ ist der höchste bisher bekannte Wert einer SiH-Schwingung, er übertrifft sogar geringfügig den Wert im F_3SiH (2318 cm^{-1}).

Trägt man diesen Wert in die von *Bürger*¹¹ gefundene Abhängigkeit zwischen der Kopplungskonstanten und der Valenzfrequenz der SiH-Bindung ein, so ordnet er sich gut zum Wert des Trifluorsilans zu. Trägt man auch noch die unlängst neu vermessene Valenzfrequenz des Trijodsilans¹² in die Kurve ein, so zeigt sich, daß die Kurve in ihrem oberen Teil offensichtlich nicht mehr so streng und gut erfüllt wird wie im unteren Teil. Dies scheint auch verständlich, wenn man berücksichtigt, daß im oberen Teil, also bei hohen Kopplungskonstanten, weitere Einflüsse wie Rückbindungseffekte und ähnliches stärker wirksam werden.

Trägt man die Kraftkonstante $f(\text{SiH})$, berechnet nach einem einfachen Zweimassenmodell, gegen die Kopplungskonstante auf, erhält man ein ähnliches Bild (Abb. 1). Es fällt auf, daß die Verbindungen ohne wesentliche Rückbindungseffekte, wie etwa H_3SiH , $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ und $(\text{me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$, sehr gut auf einer Geraden liegen. Extrapoliert man die Gerade, so liegen alle Verbindungen mit Rückbindungseffekten über der Geraden. Es ist in diesem Zusammenhang besonders bedauerlich, daß die Synthese eines $(\text{CF}_3)_3\text{SiH}$ nicht gelungen ist, da diese Verbindung eine hohe SiH-Schwingung, aber eine relativ tiefe Kopplungskonstante zeigen müßte.

Interessant ist auch das additive Verhalten bei gemischter Substitution. Trägt man die entsprechenden Werte für $(\text{CH}_3)_2\text{ClSiH}$ und $(\text{CH}_3)\text{Cl}_2\text{SiH}$ in das Diagramm ein, so kommen die Punkte genau auf die

¹¹ H. Bürger und W. Kilian, J. Organomet. Chem. **18**, 299 (1969).

¹² E. Hengge und F. Höfler, Z. Naturforsch., im Druck.

Verbindungsline zwischen Trichlorsilan und Trimethylsilan zu liegen. Ähnliche Abhängigkeiten sind auch für Methyl-methoxy-silane und Methyl-methylaminosilane zu erwarten.

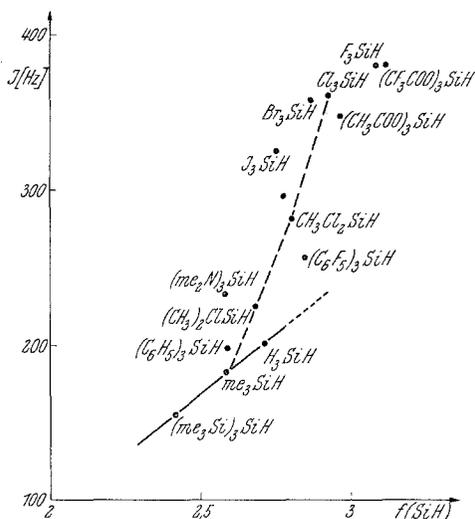


Abb. 1. Zusammenhang zwischen Kopplungskonstante $J(^{29}\text{SiH})$ und Kraftkonstante $f(\text{SiH})$ in X_3SiH -Verbindungen

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sei für die Überlassung des Kernresonanzspektrometers, des Raman- und UR-Spektrophotometers gedankt.

Für die Überlassung von Chlorsilanen danken wir der Firma Wacker, Burghausen.

Experimenteller Teil

Triacetoxysilan $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{SiH}$

In einem 500-ml-Dreihalskolben wurden 250 ml trockenes Pentan und 123 g (1.46 Mol) Natriumacetat (im Ölpumpenvak. bei 100° getrocknet) vorgelegt. Zu dieser heftig gerührten und mit Eis gekühlten Suspension wurden 33.5 g Trichlorsilan, gelöst in trockenem Pentan zugetropft. Nach 8stdg. Rühren unter Eiskühlung wurde auf Zimmertemp. erwärmt und 24 Stdn. bei Raumtemp. weitergerührt. Nach Filtration über eine Umkehrfritte und mehrfachem Auswaschen mit Pentan wird das Lösungsmittel abgezogen. Es verbleibt reines Triacetoxysilan, Schmp. 48°C , Ausb. 11.8%, weiße Kristalle, extrem hydrolyseempfindlich, alle Operationen erfolgten unter trockenem Stickstoff.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Si}$ (206). C 34.9% (ber. 33.9%), H: 4.85% (4.70%), Si: 13.83% (13.48%), *MG* (in Diäthyläther, ebullioskopisch): 179.

UR-Spektrum: Die gefundenen Banden sind in Tab. 1 mit ihrer Zuordnung wiedergegeben.

NMR-Spektrum: Zwei Singulets bei $\tau = 7.98$ ppm und $\tau = 4.91$ ppm entsprechend den Methyl- bzw. SiH-Wasserstoff-Atomen. Die $J^{29}\text{Si}-\text{H}$: 344 Hz.

UV-Spektrum: Maximum bei 206 μ .

Tris(trifluoroacetoxy)silan $(\text{CF}_3\text{COO})_3\text{SiH}$

In einem 50-ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler, der mittels einer Umlaufpumpe mit Eiswasser gekühlt wurde und der mit trockenem Stickstoff gefüllt war, wurden 1.35 g Trichlorsilan und 25 g Trifluoressigsäureanhydrid mittels Injektionsspritze eingefüllt und mit einem Magnetührer intensiv gerührt. Nach 24stdg. Erhitzen am Rückfluß wurde eine Probe entnommen und NMR-spektroskopisch auf Vollständigkeit der Reaktion geprüft (Der praktisch vollständige Umsatz ist dadurch möglich, daß das gebildete Trifluoracetylchlorid entweicht, Sdp. — 19°). Das Reaktionsprodukt wurde im Vak. fraktioniert destilliert; 1.8 g (Ausb. 67.2%) einer klaren, sehr hydrolyseempfindlichen Flüssigkeit, Sdp.₃₀ 36°, Sdp.₇₆₀ 147° (nach *Emich* im Mikromaßstab).

$\text{C}_6\text{HF}_9\text{SiO}_6$ (368.1). Gef. C: 20.23% (ber.: 19.55%), Si: 7.86% (7.62%), F: 47.3% (46.6%), *MG* (in Diäthyläther, ebullioskopisch): 300, 428. Die stark streuenden Werte dürften sich durch die hohe Hydrolysenempfindlichkeit und schlechte Löslichkeit erklären.

Silicium und Fluor wurden titrimetrisch bestimmt.

UR-Spektrum: Tab. 1.

NMR-Spektrum: Wegen der schlechten Löslichkeit ist die Probe in Substanz vermessen worden. $\tau = 4.48$; $J^{29}\text{Si}-\text{H}$: 382 Hz.

UV-Maximum bei 208 m in Cyclohexan.

NMR-Spektren wurden in einem 60 MHz JOEL-Co-Gerät vermessen, die IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer 221 und die UV-Spektren mit einem Beckman DU-Spektrometer.