

Zur Kenntnis der Methylchlordisilane

Von

F. Höfler und E. Hengge

(unter experimenteller Mitarbeit von H. Mülleitner)

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 8. Februar 1972)

Some Properties of Methylchlorodisilanes

The IR and Raman spectra of the methylchlorodisilanes *I* to *IV* are reported. Among the skeletal vibrations, ν SiSi and ν SiCl₍₂₎ i.ph. are strongly coupled; the SiSi-stretching force constant increases regularly from Si₂me₆ to Si₂Cl₆. In contrast to other disilane mixtures, the system Si₂me₆/Si₂Cl₆ underwent no AlCl₃-catalyzed rearrangement.

Die IR- und Raman-Spektren der Methylchlordisilane *I—IV* werden mitgeteilt. Im Bereich der Gerüstschwingungen sind SiSi- und gleichrassige SiCl-Valenzschwingungen sehr stark gekoppelt; die SiSi-Valenzkraftkonstante nimmt von Si₂me₆ zu Si₂Cl₆ weitgehend regelmäßig zu. Im Gegensatz zu anderen Disilangemischen finden im System Si₂me₆/Si₂Cl₆ keine AlCl₃-katalysierten Äquilibrierungsreaktionen statt.

Methylchlordisilane der Zusammensetzung Si₂me_{6-n}Cl_n (*me* = CH₃) sind in letzter Zeit mehrfach als Ausgangsprodukte für verschiedene Verbindungsklassen mit SiSi-Bindungen herangezogen worden. So konzentrierte sich das präparative Interesse auf die durch Substitution der Chloratome erhaltenen Methylmethoxy-¹ und Methyl(dimethylamino)disilane², auf verschiedene Ringsysteme mit SiSi-Baugruppen^{3, 4}, deren Synthesen von 1,2-Dichlortetramethyldisilan ausgehen, und auf Addukte des 1,1,2,2-Tetrachlordimethyldisilans sowie des Hexachlordisilans mit Bipyridyl⁵.

Nach spektroskopischen Untersuchungen an den Endgliedern Si₂me₆⁶ und Si₂Cl₆⁷, die vor allem sehr unterschiedliche Valenzkraftkonstanten f (SiSi) [1,65 bzw. 2,3—2,4 m dyn/Å] ergeben hatten, interessierten uns die Schwingungsspektren der Zwischenglieder. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit folgenden Verbindungen:

Chlorpentamethylidisilan	$me_3Si-Sime_2Cl$	(I)
1,2-Dichlortetramethylidisilan	$Clme_2Si-Sime_2Cl$	(II)
1,1,2-Trichlortrimethylidisilan	$Clme_2Si-SimeCl_2$	(III)
1,1,2,2-Tetrachlordimethylidisilan	$Cl_2meSi-SimeCl_2$	(IV)

Die Darstellung dieser Methylchlordisilane erfolgte nach bekannten Methoden: *I* und *II* erhielten wir nach *Frainnet*⁸ und *Kumada*⁹ durch Chlorierung von Si_2me_6 mit H_2SO_4/NH_4Cl , *III* und *IV* durch Chlorierung von Si_2me_6 mit Acetylchlorid/ $AlCl_3$. In diesem Zusammenhang trat die Frage auf, ob solche gemischt substituierte Disilane auch durch Äquilibrierung von Hexamethylidisilan mit Hexachlordisilan zugänglich sind. Bei Monosilanen sind solche Reaktionen seit langem bekannt. Sie wurden auch in Hinblick auf technische Anwendungen von *Barry*¹⁰, *Lengyel*¹¹, *Entec*¹², *Sauer*¹³, *Hadsel*¹⁴ u. a. eingehend untersucht. Man erhitzt dazu die Mischung aus Tetraalkylsilan und Tetrachlorsilan bei Gegenwart eines Katalysators (5–10% $AlCl_3$ oder aluminiumorganische Substanzen) im allgemeinen auf 350–400 °C. Äquilibrierungen dieser Art wurden aber auch bei tieferen Temperaturen durchgeführt, sie sind in gleicher Weise mit Arylresten möglich. Von *Kumada* und Mitarbeitern¹⁵ sind Äquilibrierungsversuche mit Disilanen mitgeteilt worden. Si_2me_6 und *II* reagieren in Gegenwart von $AlCl_3$ bereits bei Raumtemperatur unter Ausbildung von *I*; die Reaktion ist allerdings an aromatische Lösungsmittel geknüpft.

Wir fanden nun nach 72stündigem Rückflußerhitzen äquivalenter Mengen von Si_2me_6 und Si_2Cl_6 ohne Katalysator keine Äquilibrierung. Erhitzte man im geschlossenen System höher (bis etwa 300°), so trat Zersetzung des Hexachlordisilans ein. In Gegenwart von $AlCl_3$ als Katalysator bildeten sich bereits nach 48 Stdn. *I* und *II*. Die nähere Untersuchung der Reaktion durch Variation des Mischungsverhältnisses der Komponenten und durch Änderung der $AlCl_3$ -Menge ergab jedoch überraschenderweise, daß in diesem Fall keine Äquilibrierung eintritt, sondern nur Hexamethylidisilan durch $AlCl_3$ chloriert wird. Die zugegebene Menge Si_2Cl_6 konnte vollständig wiedergewonnen werden, die Ausbeute an *I* und *II* war jedoch von der $AlCl_3$ -Menge abhängig. Die Chlorierung erfolgte auch, wenn reines Si_2me_6 mit $AlCl_3$ umgesetzt wurde*.

Von den IR- und Raman-Spektren der Methylchlordisilane lagen im Falle von *I* und *II* ältere Messungen von *Stolberg*¹⁶, *MacDiarmid*¹⁷ und *Hayashi*¹⁸ mit weitgehend summarischen Zuordnungen vor. Die Angaben weichen teilweise bis zu 10 cm^{-1} von unseren Daten ab, die zusammen mit den Schwingungsspektren von *III* und *IV* in Tab. I wiedergegeben sind.

Die Zuordnung der CH_3 -Gruppenschwingungen bedarf keiner Diskussion. Im Bereich der Gerüstvalenzschwingungen ($\nu\text{ SiSi}$, SiC , SiCl)

* Es ist nicht völlig auszuschließen, daß die Chlorierung durch Feuchtigkeitsspuren in $AlCl_3$ und damit durch Gegenwart von HCl begünstigt wurde.

Tabelle 1. Schwingungsspektren der Methylchlorosilane I—IV (cm^{-1})

IR	I		II		III		IV		Zuordnung
	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	
2950 s	2960 vw	2963 m	2974 w	2970 w	2980 vw	2970 w	2980 vw	2970 w	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$
2892 m	2900 w	2900 w	2904 m	2908 vw	2904 m	2905 w	2904 m	2905 w	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$
1402 m	1414 w	1400 m	1409 w	1398 m	1402 m	1400 m	1410 w	1400 m	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
1253 s	1262 w	1252 s	1262 w	1254 s	1260 w	1256 s	1263 vw	1256 s	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$
873 m	876 w	834 s	816 w	849 m	811 w	850 w		850 w	
838 vs	837 vw	811 m	816 w	815 m	811 w	810 sh		810 sh	ρCH_3
796 vs									
750 sh									
739 m	738 vw	740 sh		742 sh	743 m	765 s		765 s	
722 w									
773 s	773 w	773 vs	779 m, dp	782 vs	784 w, dp	734 s	743 m, p	734 s	$\nu_{\text{as}}\text{SiC}_2$ νSiC (bei IV i. ph.)
692 m	693 m, dp			727 m	732 m, p	677 m	680 w	677 m	$\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3$ νSiC o. ph.
668 m	669 s, p	681 sh	682 s, p	673 m	675 s, p				$\nu_{\text{s}}\text{SiC}_2$ (bei II i. ph.) $\nu_{\text{s}}\text{SiC}_2$ o. ph.
618 m	620 s, p	660 s							$\nu_{\text{s}}\text{SiC}_3$

486 s	489 w	515 m, b	510 m, p	538 s	534 m, tp	546 vs	565 m, p 542 m, dp	$\nu_s \text{SiCl}_2$ i. ph. + νSiSi $\nu_{as} \text{SiCl}_2$ $\nu_s \text{SiCl}_2$, $\nu_{as} \text{SiCl}_2$ νSiCl i. ph. νSiCl $\nu_s \text{SiCl}_2$ o. ph. νSiCl o. ph.
394 m	394 vs, p	393 w	398 vs, p	386 m	387 vs, p	382 m	386 vs, p	νSiSi^*
	244 m		250 w					ρSiCl_2
	210 sh		233 m		227 s, dp		228 s	$\delta_{as} \text{SiCl}_2$
	179 s, p		175 s, p		167 vs, p		194 sh	δClSiCl
	171 s, p		164, s, dp				167 s, p	$\delta_s \text{SiCl}_2$ $\delta_s \text{SiCl}_2$, $\delta_s \text{SiCl}_2$
			142 m, dp					ρSiCl_2
			72 m		136 vs, dp		141 s	ρSiCl_2
			56 m		68 m		72 m	
					56 m			τ

* Vgl. Text.

gestatten die IR- und Raman-Intensitäten und die Depolarisationsgrade aus dem Raman-Spektrum eine klare Unterscheidung zwischen symmetrischen und asymmetrischen sowie gleich- und gegenphasigen Schwingungen. Um die Kopplungsbeziehungen aufzuzeigen, wurden mit den genannten Valenzkoordinaten vereinfachte Normalkoordinatenanalysen durchgeführt. Die SiC-Valenzschwingungen sind nahezu cha-

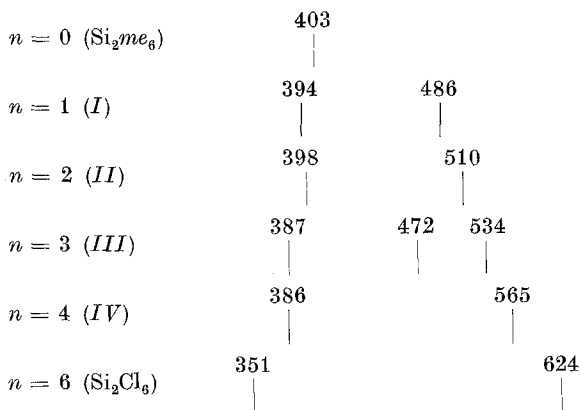


Abb. 1. Verlauf der gekoppelten SiSi- und SiCl-Valenzschwingungen (cm^{-1}) in $\text{Si}_2\text{me}_{6-n}\text{Cl}_n$

rakteristisch, die SiC-Valenzkraftkonstante steigt wie in den entsprechenden Methylchlorsilanen mit zunehmender Cl-Substitution. Wie bereits aus der Schwingungsanalyse des Si_2Cl_6 ⁷ zu erwarten war, beeinflussen sich die SiSi- und einzelne SiCl-Valenzschwingungen sehr stark. Ihr Verlauf von Si_2me_6 bis Si_2Cl_6 ist aus Abb. 1 gut ersichtlich. Nach den berechneten Potentialenergieverteilungen ist die eingetragene Schwingung unter 400 cm^{-1} bei *I*, *II* und *III* angenähert als νSiSi anzusprechen; der Anteil der gleichphasigen SiCl-Valenzkoordinate nimmt von 0,12 über 0,25 auf insgesamt 0,30 zu. Bei *I* und *II* muß weiterhin eine geringere Kopplung der νSiSi mit tieferliegenden SiC₃- und SiC₂-Deformationsschwingungen angenommen werden. In Verbindung *IV* tragen die Koordinaten der SiSi-Valenzschwingung und der gleichphasigen symmetrischen SiCl-Valenzschwingung in etwa gleichem Maße zu den beiden Schwingungen bei 386 und 565 cm^{-1} bei. Schließlich überwiegt in Hexachlordisilan der SiSi-Valenzcharakter in der höheren Schwingung bei 625 cm^{-1} , der SiCl-Valenzcharakter in der tieferen bei 351 cm^{-1} .

Die SiCl-Valenzkraftkonstante steigt von $2,6 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ in *I* auf $2,9 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ in Si_2Cl_6 . Die SiSi-Valenzkraftkonstante $f(\text{SiSi})$ nimmt von Si_2me_6 zu *IV* pro hinzugekommenes Cl-Atom um etwa $0,1 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ zu, von *IV* zu Si_2Cl_6 ist die Zunahme etwas größer.

Starke Schwingungskopplungen und Veränderungen der beteiligten

Valenz-Kraftkonstanten sind demnach für den weiten Bereich von 370 bis 630 cm^{-1} verantwortlich, in welchem bei Methylchlordisilanen Schwingungen mit überwiegendem SiSi-Valenzcharakter auftreten können.

Die Zunahme von $f(\text{SiSi})$ führen wir auf die induktive Wirkung der stark elektronegativen Cl-Atome und auf zusätzliche Wechselwirkungen von d-Orbitalen der Si-Atome zurück⁷.

Die IR-Spektren der flüssigen Substanzen I—IV wurden an einem Perkin-Elmer 221-Gerät im NaCl- und CsBr-Bereich, die Raman-Spektren mit einem Spex-Ramalog (He/Ne-Laseranregung) registriert.

Wir danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- ¹ E. Hengge und N. Holschmidt, Mh. Chem. **99**, 1221 (1968).
- ² E. Hengge, H. D. Pletka und F. Höfler, Mh. Chem. **101**, 325 (1970).
- ³ U. Wannagat, persönliche Mitteilung.
- ⁴ F. Höfler, unveröffentlicht.
- ⁵ D. Kummer, H. Köster und M. Speck, Angew. Chem. **81**, 574 (1969); D. Kummer und H. Köster, Angew. Chem. **81**, 897 (1969).
- ⁶ F. Höfler, in Vorbereitung.
- ⁷ F. Höfler, W. Sawodny und E. Hengge, Spectrochim. Acta **26 A**, 819 (1970).
- ⁸ E. Frainnet, R. Calas und P. Gerval, C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **261**, 1329 (1965); E. Frainnet, R. Calas, P. Gerval, Y. Dentone und J. Bonastre, Bull. Soc. Chim. Fr. **1965**, 1259.
- ⁹ M. Kumada, M. Yamaguchi, Y. Yamamoto, N. Nakajima und K. Shiina, J. org. chem. **21**, 1264 (1956); M. Kumada, T. Watanabe und A. Sakurai, J. organometal. Chem. **7**, P 15 (1967).
- ¹⁰ A. J. Barry, D. E. Hook und L. DePree, Dow Corning, US-Patent 2 510 853 (1950); Chem. Abstr. **44**, 8943c (1950).
- ¹¹ B. Lengyel und T. Szekely, Z. anorg. allgem. Chem. **287**, 273 (1956).
- ¹² H. R. McEntee, General Electric, US-Patent 2 786 861 (1957); Chem. Abstr. **51**, 13903i (1957).
- ¹³ R. O. Sauer, General Electric, US-Patent 2 647 136 (1953); Chem. Abstr. **48**, 8252i (1954).
- ¹⁴ R. O. Sauer und E. M. Hadsel, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3590 (1948).
- ¹⁵ H. Sakurai, K. Tomiga und M. Kumada, Bull. Soc. Chem. Japan **39**, 1820 (1966).
- ¹⁶ U. G. Stolberg und H. P. Fritz, Z. anorg. allgem. Chem. **330**, 1 (1964).
- ¹⁷ J. V. Urenovitch, A. G. MacDiarmid und E. R. Nixon, Appl. Spectr. **19**, 80 (1965).
- ¹⁸ M. Hayashi, J. Chem. Soc. Japan **78**, 1472 (1957).

Eigentümer: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien. — Herausgeber: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien, und Verein Österreichischer Chemiker, Eschenbachgasse 9, A-1010 Wien. — Verlag: Springer-Verlag, Mölkerbastei 5, A-1011 Wien. — Für den Textteil verantwortlich: Prof. Dr. Friedrich Kuffner, Währinger Straße 38, A-1090 Wien. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: Bruno Schweder, Schweizertalstraße 8-10, A-1130 Wien. — Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Kandlgasse 19-21, A-1070 Wien