

Präparative Darstellung von Disilanyl- und Trisilanyljodiden

Beiträge zur Chemie des Siliciums und Germaniums,
20. Mitt.¹

Von

F. Fehér, B. Mostert², A. G. Wronka³ und G. Betzen⁴

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 23. August 1971)

Preparation of Disilanyl Iodide and Trisilanyl Iodide

The preparation of $\text{Si}_2\text{H}_5\text{J}$ as well as $\text{Si}_2\text{H}_4\text{J}_2$ ($\text{SiH}_3\text{-SiHJ}_2$ + $\text{SiH}_2\text{J-SiH}_2\text{J}$), $\text{Si}_3\text{H}_7\text{J}$ ($\text{SiH}_3\text{-SiH}_2\text{-SiH}_2\text{J}$ + $\text{SiH}_3\text{-SiHJ-SiH}_3$) and $\text{Si}_3\text{H}_6\text{J}_2$ (isomeric mixture) by reaction of the corresponding silanes with elementary iodine without using a solvent is communicated. The reaction of iodine with silanes is accelerated by catalysing amounts of alcohol. At the same time, however, the cleavage of the Si—Si-bond is stimulated.

Die Darstellung von $\text{Si}_2\text{H}_5\text{J}$ sowie von $\text{Si}_2\text{H}_4\text{J}_2$ ($\text{SiH}_3\text{-SiHJ}_2$ + $\text{SiH}_2\text{J-SiH}_2\text{J}$), $\text{Si}_3\text{H}_7\text{J}$ ($\text{SiH}_3\text{-SiH}_2\text{-SiH}_2\text{J}$ + $\text{SiH}_3\text{-SiHJ-SiH}_3$) und $\text{Si}_3\text{H}_6\text{J}_2$ (Isomerengemisch) durch Umsetzung der entsprechenden Silane mit elementarem Jod (ohne Verwendung eines Lösungsmittels) wird mitgeteilt. Durch katalytische Mengen Alkohol wird die Reaktion von Jod mit Silanen beschleunigt, gleichzeitig jedoch die Spaltung der Si—Si-Bindung gefördert.

Über die Darstellung und Isolierung von Jodderivaten der Silane Si_2H_6 , Si_3H_8 und $n\text{-Si}_4\text{H}_{10}$ durch Umsetzung der entsprechenden Siliciumwasserstoffe mit Jod in Methyljodid und Pentan als Lösungsmittel und gaschromatographische Trennung der erhaltenen Reaktionsgemische haben wir in vorhergehenden Arbeiten⁵⁻⁷ berichtet. Zur Gewinnung größerer Mengen Jodsilane für physikalisch-chemische Messungen oder präparative Umsetzungen⁴ ist jedoch eine Halogenierung der Silane ohne Verwendung eines Lösungsmittels sowie eine destillative Trennung der erhaltenen Rohprodukte vorzuziehen. Über entsprechende schon einige Zeit zurückliegende Versuche²⁻⁴ wird in der vorliegenden Arbeit berichtet.

1. Disilanyljodid^{2, 4}

Disilanyljodid wurde erstmals von *Ward* und *MacDiarmid*⁸ durch Umsetzung von Disilan mit Jodwasserstoff in Gegenwart von Aluminiumjodid in der Gasphase erhalten. Unabhängig von diesen Autoren hatten wir etwa gleichzeitig flüssiges Disilan mit elementarem Jod umgesetzt und nach folgender Gleichung Disilanyljodid erhalten²:



Die bei -40°C nur sehr langsam verlaufende Reaktion wird zwar durch katalytische Mengen Äthanol (oder Methanol) beschleunigt (dies gilt auch für Umsetzungen mit höheren Silanhomologen), durch den Alkohol findet jedoch eine teilweise Spaltung der Si—Si-Bindung statt.

Bei Anwendung einer höheren Versuchstemperatur macht sich der nach Gl. (1) gebildete Jodwasserstoff durch einen Druckanstieg in der — wegen der Selbstentzündlichkeit der Siliciumwasserstoffverbindungen völlig geschlossenen — Apparatur störend bemerkbar. Ein Abziehen des HJ führt zu einem Verlust an Disilan und somit zu schlechteren Ausbeuten.

Mit Hilfe einer Kondensationsvorrichtung für den entweichenden Jodwasserstoff läßt sich diese Schwierigkeit jedoch umgehen, so daß größere Mengen Disilan mit Jod ohne Verwendung von Alkoholen zur Beschleunigung der Reaktion umgesetzt werden können.

Nach entsprechenden Vorversuchen haben wir zur Darstellung des Disilanyljodids die in Abb. 1 dargestellte Apparatur verwendet. Im einzelnen wurde wie folgt verfahren⁴:

105 g feingepulvertes Jod (0,83 Mol) werden im Reaktionskolben *K* vorgelegt und nach mehrmaligem Evakuieren der Apparatur und Spülen mit Reinstickstoff durch ein Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff auf -196°C gekühlt. Darauf wird Disilan aus der Vorratsflasche *B*^{3, 9} in die unter Hochvak. stehende Apparatur einströmen lassen und etwa 85 ml in der kalibrierten, mit flüss. N_2 gekühlten Falle *F* kondensiert. 80 ml davon (= 1 Mol bzw. 62 g) werden auf das Jod im Kolben *K* umkondensiert; der Rest, der mit geringen Mengen höherer Silane verunreinigt sein kann, wird durch Abziehen mit der Wasserstrahlpumpe entfernt.

Nach Abnahme der Disilanbombe von der Apparatur wird die Reaktion durch Entfernung des Kältebades unter dem Reaktionskolben *K* eingeleitet, wobei sich das Disilan zunächst hellrot, dann burgunderrot färbt. Unter Rückfluß von Disilan und (beim Fortschreiten der Reaktion) auch Jodwasserstoff am mit Trockeneis—Aceton gefüllten Kühler *R* stellt sich ein Druck von etwa 100 Torr in der Apparatur ein. Bei Nachlassen des Rückflusses, etwa 1 Stde. nach Beginn der Umsetzung, wird die Temp. des Kolbens mit einem Kältebad zunächst auf -40°C , dann im Laufe der Reaktion weiter auf bis $+10^\circ\text{C}$ erhöht. Der Druck in der Apparatur steigt dabei bis etwa 500 Torr an.

Gegen Ende der Umsetzung, die 8—10 Stdn. in Anspruch nimmt, bildet sich im Reaktionsgemisch eine zweite, schwerere, durch restliches Jod dunkel gefärbte Phase, während sich der überstehende Hauptteil deutlich aufhellt. Wenn schließlich die Menge der dunklen Phase in der Kälbehenspitze bis auf 0,5—1 ml abgenommen hat, wird die Umsetzung abgebrochen.

Zur Isolierung des Disilanyljodids werden zunächst der Jodwasserstoff und das nicht umgesetzte Disilan, zusammen etwa 90—93 g, im Hochvak. in die Falle *F* abkondensiert. Die Temp. des Bades unter *K* wird dabei all-

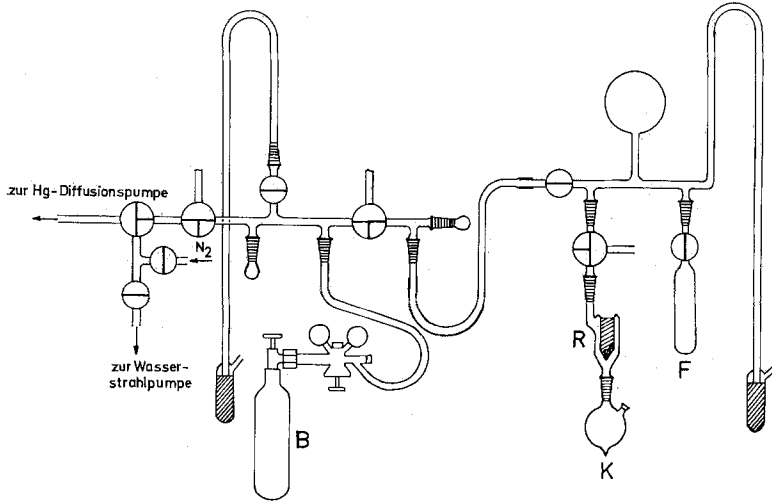


Abb. 1. Apparatur zur Darstellung von Jodsilanen⁴

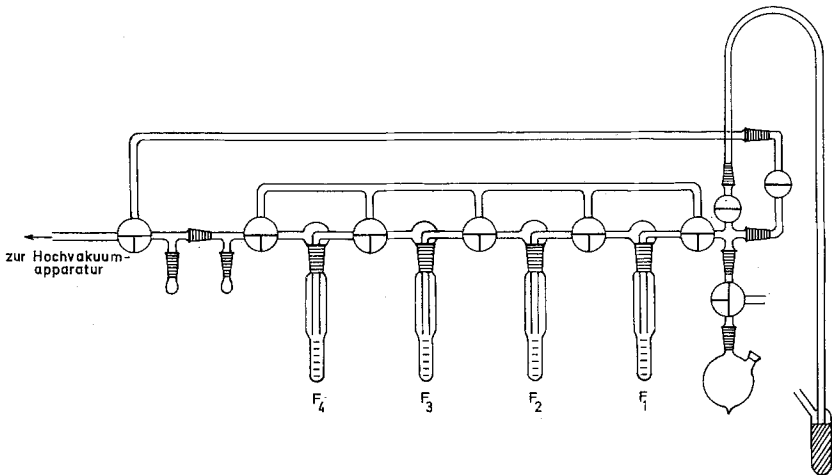


Abb. 2. Hochvakuumapparatur zur Fraktionierung von Disilanyljodid⁴

mählich von -75 auf -60 °C erhöht, während der Kühler *R*, um ein Mitreißen des $\text{Si}_2\text{H}_5\text{J}$ zu verhindern, auf -78 °C gehalten wird.

Schließlich wird, ebenfalls im Hochvak., aus dem restlichen Reaktionsgemisch in *K* alles bei Raumtemp. flüchtige, etwa 59—63 g rohes Disilanyljodid, in einen anstelle der Falle *F* angebrachten Kolben destilliert. Der z. T. feste Rückstand, der u. a. aus höheren Jodiden besteht, wiegt etwa 14 g.

Die Reinigung des rohen Disilanyljodids kann entweder gaschromatographisch^{5, 6} oder — bei größeren Mengen zweckmäßiger — durch eine fraktionierte Tieftemperatur-Hochvakuumdestillation erfolgen. Hierzu wurde die in Abb. 2 dargestellte Apparatur⁴ verwendet:

Das rohe $\text{Si}_2\text{H}_5\text{J}$ wird bei — 34 bis — 18 °C innerhalb 5 Stdn. in die Vorlagen F_1 — F_4 (F_1 : — 42 °C, F_2 : — 66 °C, F_3 : — 97 °C, F_4 : — 196 °C) destilliert. In der Falle F_2 werden aus 63 g Rohprodukt etwa 46 g Disilanyljodid erhalten, das (nach dem Gaschromatogramm) noch etwa 25% leichter flüchtiger Bestandteile (Si_2H_6 , HJ , $\text{Si}_2\text{H}_5\text{OSi}_2\text{H}_5$) enthält. Die Abtrennung dieser Verunreinigungen erfolgt mit einer auf — 78 °C gekühlten *Vigreux*-Kolonne. Schließlich wird nochmals bei etwas geänderten Vorlagentemperaturen (F_1 : — 45 °C, F_2 : — 62 °C) fraktioniert und etwa 39 g (= 34% Ausbeute) reines Disilanyljodid erhalten.

Reines Disilanyljodid kann auch bei Normaldruck destilliert werden (Sdp.: 102,5 °C).

2. Trisilanyljodid³

Trisilanyljodid ($\text{Si}_3\text{H}_7\text{J}$) konnten wir erstmals 1961 in Form eines Isomerengemisches (SiH_3 — SiH_2 — SiH_2J und SiH_3 — SiHJ — SiH_3) durch Umsetzung von Trisilan mit elementarem Jod erhalten. Die Reaktion geht deutlich schneller vonstatten als beim Disilan. Die Darstellung des Trisilanyljodids kann ganz analog wie die des Disilanyljodids in der in Abb. 1 gezeigten Apparatur erfolgen.

Zur Isolierung des $\text{Si}_3\text{H}_7\text{J}^3$ aus dem erhaltenen Reaktionsgemisch wird im Hochvak. zunächst bei — 78 °C der bei der Umsetzung gebildete Jodwasserstoff und dann bei Raumtemp. das Trisilanyljodid und nicht umgesetztes Trisilan abgetrennt. Aus dem erhaltenen Trisilan—Trisilanyljodid-Gemisch wird schließlich ebenfalls im Hochvak. zunächst bei — 50 °C das Trisilan und dann bei Raumtemp. das Trisilanyljodid (Ausb. 30—35%) von einem geringen Rest von Dijodtrisilan abkondensiert. Die Trennung in die Isomere 1-Jodtrisilan und 2-Jodtrisilan muß gaschromatographisch erfolgen^{5, 7}.

3. Disilanyldijodid² und Trisilanyldijodid³

Gemische der isomeren Disilanyldijodide (SiH_3 — SiHJ_2 , SiH_2J — SiH_2J) und Trisilanyldijodide (SiH_3 — SiH_2 — SiH_2J , SiH_3 — SiJ_2 — SiH_3 , SiH_2J — SiH_2 — SiH_2J , SiH_3 — SiHJ — SiH_2J) können aus den bei der Darstellung von Disilanyljodid und Trisilanyljodid erhaltenen Destillationsrückständen isoliert werden. Die Disilanyldijodide lassen sich bei 32—35 °C (1 Torr), die Trisilanyldijodide bei 55—70 °C (Hochvak.) umkondensieren. Die Isolierung der Einzelverbindungen ist auch hier nur gaschromatographisch möglich⁵.

4. Analytische Charakterisierung der Jodsilane^{2, 3}

Die Jodderivate des Di- und Trisilans sind farblose, stark lichtbrechende, an der Luft rauchende, schwere Flüssigkeiten. Selbstentzündlich ist nur das Trisilanyljodid. Die Handhabung¹⁰ der Jodsilane muß, wie in der Silanchemie allgemein erforderlich, unter völligem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit erfolgen.

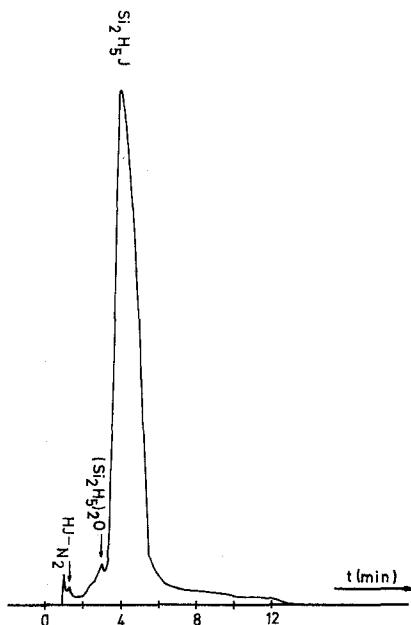


Abb. 3. Gaschromatogramm von durch fraktionierte Kondensation gereinigtem Disilanyljodid (Säulentemp. 110—115 °C)⁴

Zur Analyse wurden die Jodsilane in 30proz. NaOH zersetzt und der entwickelte Wasserstoff (je Si—H- und Si—Si-Bindung 1 Mol) gasvolumetrisch bestimmt. Die Bestimmung des Siliciums erfolgte gravimetrisch, die des Jods jodometrisch nach *Kainrath*¹¹. Die Molekulargewichte wurden entweder kryoskopisch in Cyclohexan oder aus der Dampfdichte bestimmt.

$\text{Si}_2\text{H}_5\text{J}^2$, *	Gef. H 2,7, Si 29,1, J 67,4, M 188,5.
	Ber. H 2,80, Si 29,80, J 67,40, M 188,1.
$\text{Si}_2\text{H}_4\text{J}_2^2$	Gef. H 0,6, Si 17,0, J 80,3, M 322,0.
	Ber. H 0,65, Si 17,87, J 80,84, M 313,95.
$\text{Si}_3\text{H}_7\text{J}^3$, *	Gef. H 3,2, Si 38,4, J 58,1, M 222,5.
	Ber. H 3,24, Si 38,61, J 58,15, M 218,24.
$\text{Si}_3\text{H}_6\text{J}_2^3$	Gef. H 1,6, Si 23,9, J 73,1, M 354,3.
	Ber. H 1,76, Si 24,49, J 73,75, M 344,14.

* Die irrtümlich in einer vorhergehenden Arbeit⁵ für Disilanyljodid und Trisilanyljodid (Isomerengemisch) angegebenen Analysenwerte beziehen sich auf die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Substanzen.

Die Reinheit des nach **1** erhaltenen Disilanyljodids zeigt das in Abb. 3 dargestellte Gaschromatogramm (Säulenfüllung: Kieselgurt + 20% Squalan).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- ¹ 19. Mitt.: *F. Fehér, D. Schinkitz und H. Strack*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **385**, 202 (1971).
- ² *B. Mostert*, Dissertation Univ. Köln 1961.
- ³ *A. G. Wronka*, Dissertation Univ. Köln 1961.
- ⁴ *G. Betzen*, Dissertation Univ. Köln 1967, *G. Betzen*, Diplomarbeit Univ. Köln 1963.
- ⁵ *F. Fehér, P. Plichta und R. Guillery*, *Chem. Ber.* **103**, 3028 (1970).
- ⁶ *P. Plichta*, Dissertation Univ. Köln 1970.
- ⁷ *R. Guillery*, Dissertation Univ. Köln 1970.
- ⁸ *L. G. L. Ward und A. G. MacDiarmid*, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 2151 (1960).
- ⁹ *F. Fehér, D. Schinkitz und A. G. Wronka*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **384**, 226 (1971).
- ¹⁰ *F. Fehér, G. Kuhlbörsch und H. Lühleisch*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **303**, 294 (1960).
- ¹¹ *P. Kainrath*, *Z. analyt. Chem.* **125**, 1 (1943).