

Darstellung und Eigenschaften von Disilanderivaten des Typs $\text{Si}_2\text{me}_4\text{X}_2$

Von

E. Hengge* und S. Waldhör**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz,
Österreich

(Eingegangen am 28. März 1974)

Preparation and Properties of Derivatives of Disilanes $\text{Si}_2\text{me}_4\text{X}_2$

Derivatives of Disilanes $\text{Xme}_2\text{SiSi}_2\text{me}_2\text{X}$ with $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{Ome}, \text{Ph}, \text{Sme}$, and $\text{Si}_2\text{me}_5\text{Sme}$ were prepared, some of them for the first time, and investigated by spectroscopic methods. The hitherto unknown group of sulphur compounds of disilanes show similarities with the corresponding polysilane ($\text{Si}_n\text{me}_{2n+2}$, $n = \text{Si} + \text{S}$) in their UV-, IR and Raman spectra, resulting from the similar mass of sulphur and silicon.

Im Rahmen von Untersuchungen über Disilanderivate mit dem Ziel, die Änderungen der SiSi-Bindung durch Substituenten näher kennenzulernen, hatten wir eine Reihe von Derivaten $\text{Si}_2\text{X}_n\text{me}_{6-n}$ [$\text{X} = \text{Ome}, \text{Cl}, \text{Nme}_2$] dargestellt und charakterisiert^{1, 2, 3}. Die Ergebnisse der Schwingungsspektroskopie zeigten bei den Substituenten *Ome*, *Cl* und *Nme*₂ die erwarteten Verstärkungen der SiSi-Bindung im Einklang mit früheren Untersuchungen an gleichartig substituierten Disilanderivaten^{4, 5} und an polymeren Verbindungen mit SiSi-Bindungen⁶.

Um das experimentelle Material zu erweitern, war es von Interesse, die Variation der Substituenten fortzusetzen und Disilanderivate mit der gleichen Anzahl verschiedener Substituenten an beiden Enden der SiSi-Bindung zu vergleichen. Die Reihe $\text{Xme}_2\text{SiSi}_2\text{me}_2\text{X}$ erschien uns für spektroskopische Messungen gut geeignet. Auch war zu erwarten, daß Derivate dieses Typs relativ leicht herzustellen sind und sterische Schwierigkeiten nicht auftreten.

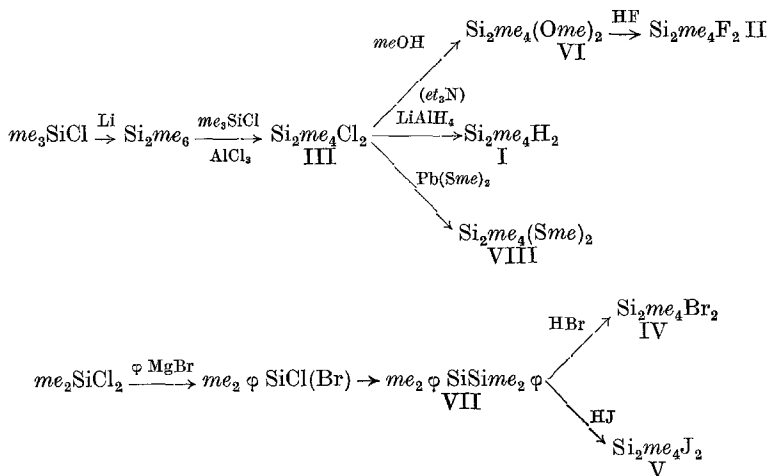
Wir haben daher verschiedene Derivate $\text{X}_2\text{meSiSi}_2\text{me}_2\text{X}$ synthetisiert, von denen einige schon bekannt und charakterisiert [$\text{X} = \text{F}$ (II)],

* Herrn Prof. Dr. E. Hayek zum 70. Geburtstag gewidmet.

** Auszug aus der Dissertation S. Waldhör, Techn. Hochschule Graz 1973.

Cl (III), *Ome* (VI) und φ (VII)], andere noch kaum untersucht [$X = H$ (I)] oder unbekannt waren [$X = Br$ (IV), J (V), *Sme* (VIII)] und spektroskopisch untersucht.

Zur Darstellung solcher Disilanderivate kann man zwei verschiedene Wege einschlagen, entweder teilweise Umsubstitution eines fertigen Disilans oder Kopplung von zwei verschiedenen substituierten Monosilanderivaten $X_2YSi-Cl$ mit Alkalimetall. Zur Darstellung der oben genannten Derivate wurden beide Wege benutzt:



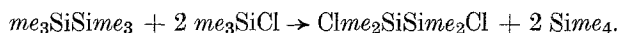
Ausgehend vom käuflichen Trimethylchlorsilan läßt sich Hexamethyldisilan leicht durch Kopplung mit Li nach bekannten Methoden herstellen. Aus Si_2me_6 kann man je nach Chlorierungsmittel und Reaktionsbedingungen eine oder mehrere Methylgruppen gegen Chlor austauschen. Folgende Wege sind bekannt:

a) Demethylierung mit konz. H_2SO_4 und anschließende Umsetzung mit NH_4Cl . Es entstehen bei dieser Methode⁷ vorzugsweise Mono- und Dichlorderivate. Die Ausbeuten sinken durch partielle Oxidation der Si-Si-Bindung durch die konz. H_2SO_4 , außerdem treten am Ende der destillativen Aufbereitung oftmals heftige Explosionen, vermutlich bedingt durch H_2SO_4 -Spuren, auf.

b) Methyl/Chlor-Austauschreaktionen⁸ mit Acetylchlorid/ $AlCl_3$. Man kann bis zu vier Methylgruppen austauschen, allerdings sind große Mengen $AlCl_3$ erforderlich, die die Aufarbeitung erschweren.

c) Methyl/Chlor-Austausch mit $HCl/AlCl_3$ ⁸. Gute Ausbeuten an I ergeben sich nur in einem engen Temperaturbereich.

d) Als geeignetste Methode erwies sich die kürzlich von *Kumada*⁹ beschriebene Chlorierung mittels me_3SiCl -Überschuß in Gegenwart katalytischer Mengen $AlCl_3$:



Das Ausmaß des eingetretenen Chlor-Austausches wird durch die Menge an gebildetem $Sime_4$ angezeigt. Da ein einmal vorhandenes Chlor die benachbarten Methylgruppen durch Rückbindungsanteile zur Si-Si-Bindung vor weiterem nucleophilem Angriff am gleichen Si-Atom schützt, ist die Bildung von 1,2-Dichlor-tetramethyldisilan (III) besonders begünstigt. Eigene Erfahrungen mit dieser Methode zeigen, daß die Verwendung von reinstem $AlCl_3$ wesentlich ist. Schon geringste Mengen $FeCl_3$ führen zur stärkeren Bildung von anderen Chlorierungsprodukten, die nur gaschromatographisch aus III entfernt werden können. Weiters ergab sich, daß die Zugabe von Aceton als Desaktivierungs-Agens für $AlCl_3$ die Ausbeuten erniedrigt, es treten offensichtlich Nebenreaktionen mit Aceton auf. Da (im Gegensatz zu den bisherigen Erfahrungen) III im Vakuum doch destillierbar ist, konnten wir auf die Acetonzugabe verzichten und direkt aus der Reaktionsmischung abdestillieren, wodurch Ausbeuten von 80—90% erzielt wurden.

Aus dem so erhaltenen Dichlortetramethyldisilan läßt sich das von uns bereits früher beschriebene Dimethoxy-tetramethyldisilan (VI)¹⁰ leicht durch Solvolyse mit Methanol in Gegenwart von et_3N darstellen. VI ist auch Ausgangsprodukt zur Darstellung von Difluortetramethyldisilan (II), das daraus durch Reaktion mit wäßr. konz. Flußsäure¹¹ hergestellt werden kann. Diese Darstellungsweise erwies sich jedoch als nicht so günstig wie die Reaktion von Si_2me_6 mit H_2SO_4/NH_4F , die schon früher beschrieben wurde⁷.

Tetramethyldisilan (I) läßt sich am besten aus dem Chlorderivat durch Hydrierung mit $LiAlH_4$ darstellen¹².

Bisher völlig unbekannt war die Gruppe der S-Derivate von Disilanen. Erste Versuche mit $meSH/et_3N$ erwiesen sich als nicht zielführend. Von Monosilanderivaten war bekannt, daß $Pb(Sme)_2$ gut geeignet ist, die SR-Gruppe an Si heranzuführen, weil

- a) durch die Bildung von schwerlöslichem $PbCl_2$ der Cl/SR-Austausch erleichtert wird,
- b) sich der Reaktionsverlauf an Hand der Farbänderung von gelb $[Pb(Sme_2)_2]$ nach weiß ($PbCl_2$) gut verfolgen läßt,
- c) $Pb(Sme)_2$ in Diäthyläther gut löslich ist und
- d) $Pb(Sme)_2$ aus Pb -acetat und $NaSme$ in wäßr. Äthanol leicht zugänglich ist.

Es erwies sich als notwendig, stöchiometrische Mengen einzusetzen, da überschüssiges Pb-mercaptid SiSi-Bindungen spalten kann (Auf-treten von metallischem Blei). Außerdem muß $\text{Pb}(\text{Sme})_2$ sorgfältig getrocknet werden, um Hydrolyse von III zu vermeiden. Unter diesen Gesichtspunkten gelang es, Bis(methylthio)tetramethyldisilan (VIII) als Vertreter einer neuen Substanzklasse herzustellen. Da aus der Herstellung von III auch Monochlorpentamethyldisilan verfügbar war, wurde in analoger Weise das bisher ebenfalls unbekannte Mono-(methylthio)pentamethyldisilan (IX) dargestellt.

Das noch unbekannte Dibromtetramethyldisilan (IV) und Dijod-tetramethyldisilan (V) wurde auf einem anderen Weg hergestellt. Ausgehend von me_2SiCl_2 läßt sich durch vorsichtige Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid me_2SiCl darstellen*, das durch Kopplung mit Na leicht zu Diphenyl-tetramethyldisilan (VII) reagiert. Mittels HBr bzw. HJ lassen sich nun die beiden Phenylgruppen abspalten¹⁴ und man erhält in guter Ausbeute die gewünschten Verbindungen.

UV-Spektren

Das UV-Maximum der Verbindungen (Tab. 1), das die längstwellige Bande im Spektrum darstellt (es schließt sich ein weiteres Nebenmaximum unter 200 nm an), dürfte nach früheren Untersuchungen¹⁵ auf die SiSi-Bindung zurückgehen, die ein Chromophor ist. In Übereinstimmung mit Messungen an verschiedenartigen Polysilanen zeigt sich bei I—VI ein nur geringer Einfluß der Substituenten auf das Elektronensystem der SiSi-Bindung; eine Ausnahme bilden die Phenyl- und die Methylthiogruppe. Bei der Phenylgruppe wird die stark bathochrome Wirkung auf die Vergrößerung der chromophoren Gruppe durch zusätzliche Bindungseffekte zwischen Phenyl und der SiSi-Bindung zurückgeführt, ähnlich wie die bathochrome Wirkung der Vinyl-, der Acetyl-gruppe oder der Verlängerung der Si—Si-Kette. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen eine solche Wirkung auch für die Methylthio-gruppe, die somit stärker am Si—Si-Bindungssystem teilzunehmen scheint als die Methoxy-gruppe. Die Lage des Maximums von VIII entspricht der eines Dekamethyltetrasilans (235 nm), auch der Extinktionsanstieg paßt gut in dieses Bild.

* Eine unveröffentlichte Untersuchung von Herrn Dipl.-Ing. R. Jannach am hiesigen Institut hat gezeigt, daß bei der Verwendung von φMgBr eine teilweise Umhalogenierung eintritt und Dimethyl-phenylsilylbromid neben dem erwarteten Chlorid auftritt. NMR-Untersuchungen ergaben ein Verhältnis Bromid zu Chlorid wie etwa 40/60.

NMR-Spektren

^1H -NMR-Spektren ergeben für die Methylprotonen chemische Verschiebungen (Tab. 2), die denen der entsprechenden Monosilane $\text{me}_3\text{SiX}^{19}$ ähnlich sind.

Die geringer werdende Abschirmung der Methylprotonen beim Übergang vom Fluor zum Jod läßt sich (analog wie bei den Mono-

Tabelle 1. *UV-Maxima von $\text{Xme}_2\text{Si}\text{me}_2\text{X}$ -Verbindungen*

$\text{X}_2\text{Si}_2\text{me}_4$		$\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$	ϵ
I	(H)	198	2 000
II	(F)	200	2 300
III	(Cl)	204	3 200
IV	(Br)	211	6 500
V	(J)	210	5 800
VI	(Ome)	203	2 400
VII	(ph)	236	18 000
VIII	(Sme)	243	31 000

Tabelle 2. ^1H -NMR-Verschiebungen in $\text{Xme}_2\text{Si}\text{Si}\text{me}_2\text{X}$ -Verbindungen

X		$\text{X}_2\text{Si}_2\text{me}_4$ [ppm]	
I	(H)	9,90	6,2 (SiH)
II	(F)	9,69	
III	(Cl)	9,48	
IV	(Br)	9,34	
V	(J)	9,22	
VI	(Ome)	9,83	6,70 (Ome)
VII	(ph)	9,74	2,65—2,90 (φ)
VIII	(Sme)	9,66	8,06 (Sme)

silanderivaten) auch hier beobachten. Während bei den Substituenten Br und Jod die Abschirmung im Vergleich zu den entsprechenden Monosilanderivaten fast gleich ist, ist sie beim Fluor- und auch Chlorderivat nicht so stark zu beobachten.

Bei VI, VII und VIII sind die theoretischen Integralverhältnisse gut erfüllt, die τ -Werte liegen im Erwartungsbereich. Bei I ist das Si—H-Signal in ein Septett aufgespalten, das offensichtlich durch äquivalente Methylprotonen verursacht wird, da bei Spinentkopplung (Sättigung des Methylsignals bei 9,90 ppm) ein scharfes Singulett erscheint. Das Septett zeigt darüber hinaus eine schwache Feinstruk-

tur, die durch die gegenüberliegenden Methylprotonen verursacht sein könnte.

Ebenso zeigen ^{19}F -NMR-Messungen an II ein Septett durch Aufspaltung durch die sechs benachbarten Methylprotonen ($\tau = 179$ ppm, externer Standard CCl_3F). Auch hier zeigt sich eine schwache zusätzliche Feinstruktur. Das berechnete Intensitätsverhältnis 1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1 ist gut erfüllt. Die Kopplungskonstante $J(^{19}\text{F}-\text{Si}-\text{CH}_3)$ ergibt sich zu 8 Hz. Die Kopplungskonstante $J(^{19}\text{F}-\text{Si})$ wurde mit 292 Hz bestimmt. Im Vergleich zu me_3SiF (274 Hz) zeigt sich ein zu erwartender Anstieg, der kleiner ist als der beim Übergang von SiF_4 (169 Hz) zu Si_2F_6 (322 Hz).

Infrarot- und Raman-Spektren

IR- und Ra-Spektren wurden von allen dargestellten $\text{X}_2\text{Si}_2\text{me}_4$ -Derivaten aufgenommen. Für (II)¹⁶, (III)¹⁷, ³, (VI)² und (VII)¹⁸ liegen teilweise ausführliche schwingungsspektroskopische Untersuchungen vor, diese Spektren werden daher im Detail nicht wiedergegeben. Die Spektren der Verbindungen (I), (IV), (V), (VIII) und (IX) werden erstmalig beschrieben. Die unterhalb 800 cm^{-1} vermessenen Banden sind in den Tab. 3 und 4 wiedergegeben und, soweit möglich, zugeordnet worden. Im kurzwelligen Teil liegen hauptsächlich die Methylgruppenschwingungen; ihre Zuordnung bedarf keiner Diskussion. Da sie für alle untersuchten Verbindungen fast lagekonstant sind, wurde auf eine detaillierte Darstellung verzichtet.

Im Bereich der Gerüstvalenzschwingungen (ν SiSi, SiC, SiX) gestatten die IR- und Ra-Intensitäten und die Depolarisationsgrade aus dem Raman-Spektrum eine klare Unterscheidung zwischen symmetrischen und asymmetrischen sowie gleich- und gegenphasigen Schwingungen. Die SiC-Valenzschwingungen sind nahezu charakteristisch und lagekonstant. Wie bereits aus der Schwingungsanalyse der Hexahalogendisilane zu erwarten war, sind die Si—Si- und Si—Halogen-Valenzschwingungen gegenseitigen starken Kopplungseinflüssen ausgesetzt. Tiefer liegende Deformations- und Rocking-Schwingungen können auf Grund ihrer Kopplungen nicht exakt zugeordnet werden, doch dürfte die Rocking-Schwingung ρ SiC_2 am höchsten liegen.

Das Spektrum von 1,1,2,2-Tetramethyldisilan weist bei $2100/2107\text{ cm}^{-1}$ (IR/Ra) die charakteristische SiH-Valenzschwingung auf. Sie liegt niedriger als bei dem entsprechenden Monosilanderivat me_3SiH (2123 cm^{-1}). Die Deformationschwingung δ SiH ist teilweise mit Gerüstschwingungen gekoppelt. Die aus der Valenzschwingung leicht errechenbare Kraftkonstante $f(\text{SiH})$ nimmt gegenüber me_3SiH um etwa 2%, von 2,58 auf $2,54\text{ mdyn}/\text{Å}$ ab. In der Fluorverbindung

Tabelle 3. Zuordnung der Schwingungsspektren im Bereich unter 800 cm⁻¹ der Verbindungen I—V

H ₂ Si ₂ me ₄ (I)		F ₂ Si ₂ me ₄ (II)		Cl ₂ Si ₂ me ₄ (III)		Br ₂ Si ₂ me ₄ (IV)		J ₂ Si ₂ me ₄ (V)		
IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	
844 m	884 m	856 s*		834 s		822 s		832 s		δ SiH, ρ CH ₃
848 m		828 w*								* Zuordnung
828 w		805 m		811 m				805 sh		s. Tab. 5
740 w	753 w	775 m	783 m, dp	773 vs	779 m, dp	770 vs	780 m, dp	775 vs	758 m, dp	ρ CH ₃
724 w	700 m	715 w		740 sh				741 w		ν _{as} SiC ₂ i. ph.
697 m				681 sh		711 m		707 w	708 w	ν _{as} SiC ₂ o. ph.
662 w	663 vs, p	676 w	677 vs, p	660 s	682 vs, p	685 w	685 s, p	658 s	680 s, p	ν _s SiC ₂ i. ph.
640 w		641 s		515 m, b	510 m, p	531 m, b				ν _s Si ₂ o. ph.
614 s				470 s		465 s		445 s		ν SiCl i. ph.
	409 vs, p		431 vs, p	393 w	398 vs, p	370 s, b	380 sh			Zuordnung
			300 w			347 m, b	359 vs, p	332 m	327 vs, p	s. Tab. 5
								317 m, b		
	255 m			250 w		240 w		232 w		ρ SiC ₂
	210 sh			233 w		202 s, p		192 s, p		δ SiC ₂
	188 s, p		192 s, p	175 s, p		189 sh, dp		176 m, p		γ SiC ₂
				164 s, dp		150 m, dp		146 w, dp		δ XSiC
	106 w			142 m, dp						
				72 m		102 m		104 sh		τ
						79 sh		87 s		

$F_2Si_2me_4$ dürfte die gleichphasige SiF-Valenzschwingung mit der starken IR-Bande der Rocking-Schwingung ρCH_3 zusammenfallen und liegt im Vergleich zu me_3SiF (etwa 900 cm^{-1}) erniedrigt. Die gegenphasige νSiF dürfte der Bande bei 828 cm^{-1} zuzuordnen sein. Die $\nu_s SiC_2$ i. ph. zeigt aus Vergleichen mit den übrigen Halogentetra-

Tabelle 4. Zuordnung der Schwingungsspektren der S-Derivate im Bereich unter 800 cm^{-1}

$me_2(Sme)SiSi(Sme)me_2$ (VIII)		$me_3SiSime_2(Sme)$ (IX)		Zuordnung
IR	Ra	IR	Ra	
			877 w	} ρCH_3
815 s	819 w		834 w	
			804 w	
775 s			765 w	} SiC
746 s	763 m	755 w		
		728 sh		} $\nu_{as}SiC_2$
	706 vs, p			
690 s		692 s	692 s	} $\nu_s SiC_2$ i. ph.
675 w	676 s, p	662 s	670 s, p	
658 sh				
	631 w	620 s	630 s	} $\nu_s SiC_2$ o. ph.
505 s	507 m	554 w		
460 vs	472 w	485 vs, b	489 w	} ν „Kette“
	404 vs, p	407 w	414 vs, p	
	387 vs, p	385 m	394 vs, p	
			327 w	} ρSiC_2
	277 m		280 sh	
	222 sh			} $\delta_s SiC_2$
	185 vs, p		184 s, p	

methyldisilan-Derivaten nur geringfügige Kopplung mit der SiF-Valenzschwingung; dies bewirkt eine Absenkung um etwa 5 Wellenzahlen.

Auch bei der Si—F-Bindung dürfte die Kopplung mit anderen Schwingungen sehr klein sein. Ohne Berücksichtigung einer Kopplung ergibt sich aus der Si—F-Schwingung (Tab. 5) eine Kraftkonstante von $4,74\text{ m dyn}/\text{\AA}$, die um etwa 12% kleiner ist als im me_3SiF (5,41). Einen ähnlichen Abfall (8%) fanden wir schon früher im Vergleich SiF_4 (6,44) zu Si_2F_6 (5,96)⁵.

Die SiX- ($X = Cl, Br, J$) und SiSi-Valenzschwingungen beein-

flussen sich jedoch durch Kopplungen sehr stark. Aus Vergleichen von ν SiCl in me_3SiCl (486 cm^{-1}) und von ν SiSi in me_6Si_2 (410 cm^{-1}) ist ersichtlich, daß die ungekoppelte SiCl-Schwingung des $Cl_2Si_2me_4$ über der SiSi-Valenzschwingung läge. Als Folge der Schwingungskopplung erfährt die ν SiCl durch Kopplungsabstoßung eine Erhöhung auf 510 cm^{-1} , während die ν SiSi ihrerseits erniedrigt erscheint (398 cm^{-1}). Zieht man zu weiteren Korrelationen die ν SiBr- bzw. ν SiJ-Werte aus me_3SiBr - und $meSiJ$ -Spektren heran, so ergibt sich aus der Schwingungsanalyse von $Br_2Si_2me_4$ und $J_2Si_2me_4$ ebenfalls eine durch Kopp-

Tabelle 5. Zuordnung der SiX- und SiSi-Schwingungen in den Verbindungen I—V

X	me_3SiX		$Xme_2SiSi_2me_2X$	
	ν SiX (IR/Ra)	ν SiX i. ph. (IR/Ra)	SiX o. ph. (IR/Ra)	ν SiSi (IR/Ra)
H	2123	2100/2107	—	—/409
F	900	856/—	828/—	—/431
Cl	486	515/510	470/—	393/398
Br	386/377	347/359	370/380	465/—
J	333	332/327	317/—	445/—

lungseinflüsse hervorgerufene Abstoßung der beiden Valenzschwingungen. Interessanterweise wird nun die ν SiSi erhöht und die ν SiX erfährt eine beträchtliche Absenkung. Die ν SiX o. ph. (out of phase) bleibt hingegen in allen Verbindungen ziemlich unverändert und ungekoppelt.

Für die SiSi-Valenzkraftkonstante konnte aus Berechnungen der fast vollständig vorliegenden Reihe Si_2Cl_6 — $Si_2me_{6-n}Cl_n$ — Si_2me_6 festgestellt werden³, daß die f (SiSi) im $Cl_2Si_2me_4$ um $0,85\text{ m dyn/\AA}$ gegenüber Si_2me_6 erhöht ist. Sehr ähnlich verhalten sich die Methoxymethyl-disilane². Damit ergeben sich in der Reihe $Si_2me_{6-n}X_n$ ($X = Br, J$) für die Dibrom- bzw. Dijod-Derivate wahrscheinlich ähnliche Abhängigkeiten, obwohl noch Daten für einige X_3 - und X_4 -Verbindungen fehlen.

In den beiden Schwefelderivaten (VIII) und (IX) sind infolge der ähnlichen Masse der Si- und S-Atome die Si—Si- und die Si—S-Valenzschwingung nicht voneinander zu trennen. Das Schwingungsbild entspricht einer Tetra- bzw. Trisilankette, so daß die Bezeichnung Kettenvalenzschwingung am treffendsten ist. Für (VIII) müßten sich somit

drei, für (IX) zwei Schwingungen ergeben. Es wurden jedoch in diesem Bereich eine größere Anzahl von Schwingungen gefunden, die auf verschiedene Konformationen zurückgehen könnten. Über die Stellung der beiden X-Gruppen ist bei allen untersuchten Derivaten noch nichts bekannt. Auskunft darüber könnten eventuell Dipolmomentmessungen geben, die derzeit in Zusammenarbeit mit Prof. I. Nagy (Technische Universität Budapest) durchgeführt werden.

Wir danken dem Fonds der wissenschaftlichen Forschung Österreichs für die apparative Unterstützung, Herrn Doz. Dr. F. Höfler für die Aufnahme und Zuordnung der Schwingungsspektren, der Fa. Wacker, Burghausen, für die Überlassung diverser Organosilane.

Experimenteller Teil

Bekannte Darstellungsmethoden wurden nur insoweit mitgeteilt, als sie in wesentlichen Details verbessert wurden. Alle Operationen erfolgten unter Stickstoff.

1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramethylidisilan (III)

In einem Rundkolben mit Fraktionieraufsatz (30 cm, mit „Fenz“-Ringern gefüllt), werden 10,2 g (0,068 Mole) Hexamethylidisilan und 50,6 g (0,46 Mole) me_3SiCl mit katalytischen Mengen $AlCl_3$ (0,5 g) zum gelinden Rückfluß erhitzt; Tetramethylsilan (13 ml = 90%, Sdp. 27 °C) destilliert innerhalb 4 Stdn. in eine eisgekühlte Vorlage; dann ist keine weitere Bildung von *TMS* zu beobachten.

Die Temperatur des Heizbandes wird nun erhöht, um etwa 30 ml me_3SiCl überzudestillieren. Der Rückstand wird mit einer kürzeren Kolonne bei 50 Torr fraktioniert; 30 g gaschromatographisch einheitliches 1,2-Dichlortetramethylidisilan, Sdp.₅₀ = 66–68 °C (Lit. 63/64 °C); n_D^{20} = 1,4538 (Lit. 1,4545).

1,1,2,2-Tetramethylidisilan (I)

Eine gesättigte Lösung von 6–7 g $LiAlH_4$ (etwa 500 ml) Äther wird über eine Stickstoff-gespülte, feinporige Fritte (G 4) filtriert und langsam in eine Lösung von 18,7 g (0,1 Mol) $Cl_2Si_2me_4$ in 150 ml Äther unter Kühlung (–30 °C) und Rühren eingetropft. Die apparative Anordnung besteht, wie üblich, aus einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit N_2 -Überdruckventil. Dann läßt man auf Raumtemp. erwärmen, kocht 1 Stde. unter Rückfluß, filtriert unter Schutzgas und dampft den Äther ab. Anschließende Fraktionierung ergibt ohne merklichen Vorlauf 12 ml (7,5 g = 72% d. Th.) I. Sdp.₇₆₀ = 86–87 °C, wie in der Literatur. n_D^{20} = 1,4283 (Lit. 1,4287).

1,2-Dimethoxy-1,1,2,2-tetramethylidisilan (VI)

Zu 37,4 g (0,2 Mole) 1,2-Dichlortetramethylidisilan in 200 ml Cyclohexan wird in der beschriebenen Apparatur unter Eiskühlung eine Mischung absol.

Methanols und Triäthylamins (je 0,2 Mole) in 200 ml Cyclohexan zugetropft. Nach 5stdg. Stehen wird noch 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht und dann der voluminöse Niederschlag ($et_3N \cdot HCl$) abgetrennt.

Nach Abziehen des Lösungsmittels geht ohne merklichen Vorlauf gaschromatographisch reines 1,2-Dimethoxyderivat (VI) über. Sdp.₇₆₀ = 138 °C, gegen Ende der Destillation auf 148 °C ansteigend. $n_D^{20} = 1,4248$ (Lit. 1,4250). Ausb. 28,8 g, entsprechend 80% d. Th.

1,2-Difluor-1,1,2,2-tetramethyldisilan (II)

a) Demethylierung von Hexamethyldisilan

In einem 250 ml Dreihalsrundkolben mit KPG-Rührer, Thermometer und Rückflußkühler mit Gasableitungsrohr, welches in eine pneumatische Wanne mit einer 10-l-Flasche führt, werden 24 g me_6Si_2 und 125 g konz. H_2SO_4 (p. A.) bei 30 °C intensiv gerührt. Nach etwa 4 Stdn. läßt die Methanentwicklung deutlich nach; sie ist erst nach zweitägigem Rühren beendet. Nun werden 25 g NH_4F unter Eiskühlung beigelegt, etwa zwei Stdn. intensiv gerührt, die org. Phase abgetrennt und über eine *Vigreux*-Kolonne fraktioniert:

Neben 3 g me_3SiF (Sdp. = 16/17 °C) erhält man 9,8 g (40% d. Th.) reines $F_2Si_2me_4$ (II), Sdp.₇₆₀ = 91,5 °C, $n_D^{20} = 1,3834$ (Lit. 1,3837).

b) Fluorierung von 1,2-Dimethoxytetramethyldisilan

In einem Reaktionsgefäß aus Polyäthylen werden 17,8 g (0,1 Mole) Dimethoxytetramethyldisilan mit einem Überschuß von 40 g Flußsäure (mindestens 40proz.) bei 0° bis — 10 °C mit einem Magnetrührer intensiv gerührt. Nach 3 Stdn. wird die obere Phase abgetrennt und 12 Stdn. über geglühtem Na_2SO_4 getrocknet. Die Destillation liefert nach me_3SiF (Sdp. 16—17 °C) bei 91/92 °C als Hauptfraktion das gewünschte $F_2Si_2me_4$ (II), Ausb. 4,3 g, d. s. 28% d. Th.

1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-diphenyldisilan (VII)

In der üblichen Apparatur werden 85,3 g (0,5 Mole) frisch dest. Phenyl-dimethylchlorsilan mit 27,6 g (1,2 Grammatom) Na in etwa 150 ml Xylol zum leichten Rückfluß erhitzt. Nachdem das Na geschmolzen ist, wird die nunmehr tiefblaue Reaktionsmischung stark gerührt und noch 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Filtration wird eingedampft und fraktioniert: 30 g Tetramethyl-1,2-diphenyldisilan (VII), Sdp.₁ 111—112 °C, Schmp. 33—35 °C.

1,2-Dibrom-1,1,2,2-tetramethyldisilan (IV)

Gasförmiger Bromwasserstoff wird durch Auftropfen einer 48proz. wäbr. HBr-Lösung auf P_4O_{10} hergestellt, zur Entfernung von Br_2 über feuchten roten Phosphor geleitet und zur weiteren Reinigung in einer Kühlfallenanlage mehrmals umkondensiert.

0,054 Mol davon werden zu 10 g (0,036 Mol) 1,2-Diphenyltetramethyldisilan in einem Einschlußrohr aufkondensiert und nach Zuschmelzen langsam auf Raumtemperatur gebracht. Nach 3tägiger Reaktionszeit schmilzt man das Bombenrohr unter den gleichen Vorsichtsmaßnahmen (Einfrieren, Öffnen unter N_2) wieder an die Vakuumapparatur an. Durch vorsichtiges Umkondensieren entfernt man das bei der Reaktion gebildete Benzol aus

dem Bombenrohr. An Hand der erhaltenen Benzolmenge läßt sich der nahezu quantit. Reaktionsverlauf gut abschätzen. Im Bombenrohr verbleibt eine klare, farblose Flüssigkeit, aus der nach einem geringen Vorlauf (Benzol) $\text{Br}_2\text{Si}_2\text{me}_4$ destilliert (Sdp.₂₀ 75 °C), das in der Vorlage sofort zu weißen Kristallen erstarrt (Schmp. 66 °C).

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{Si}_2$ (276). Gef. 20,21% Si (ber. 20,32%), 17,88% C (ber. 17,40%), 4,51% H (ber. 4,38%), 56,55% Br (ber. 57,90%).

Molgew. (ebullioskopisch): 280.

1,2-Dijod-1,1,2,2-tetramethyldisilan (V)

Diese Verbindung wird in vollkommen analoger Weise wie 1,2-Dibromtetramethyldisilan durch Umsetzung von $\text{ph}_2\text{Si}_2\text{me}_4$ mit $\text{HJ}_{(g)}$ anstelle des Bromwasserstoffes hergestellt. Sdp.₁₅ 100 °C, Sdp.₅ 67—69 °C, Schmp. 84 °C.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{J}_2\text{Si}_2$ (370). Gef. 15,31% Si (ber. 15,17%), 13,26% C (ber. 12,98%), 3,43% H (ber. 3,27%), 67,22% (ber. 68,58%).

Molgew. (ebullioskopisch): gef. 372.

1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-bis(methylthio)disilan (VIII)

Unter Rühren werden zu einer Lösung von 60,2 g (0,2 Mole) $\text{Pb}(\text{Sme})_2$ in 300 ml Äther 18,7 g (0,1 Mole) $\text{Cl}_2\text{Si}_2\text{me}_4$, in 200 ml Äther gelöst, zugetropft und bei 15 °C 6 Tage umgesetzt; allmählich verschwindet die Gelbfärbung (Mercaptid), so daß schließlich rein weißes PbCl_2 vorliegt. Nach Filtration und Abziehen des Äthers geht $(\text{Sme})_2\text{Si}_2\text{me}_4$ ohne merklichen Vorlauf über: Sdp._{4,5} 86—88 °C, n_{D}^{20} 1,5298.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{S}_2\text{Si}_2$ (210). Gef. 8,40% H (theor. 8,57%), 33,90% C (34,28%), 26,41% Si (26,66%).

Molgew. (ebullioskopisch): 205.

Bei ClSi_2me_5 als Ausgangssubstanz erhält man $(\text{Sme})\text{Si}_2\text{me}_5$ (IX), Sdp._{4,5} 45 °C, n_{D}^{20} 1,4821.

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Ultrarotspektrometer 221, die Raman-Spektren mit einem Spex Ramolog, die NMR-Spektren mit einem JEOL 60 MHz aufgenommen. UV-Spektren wurden in einem Beckman DB erhalten. Die Elementaranalysen wurden in der üblichen Weise unter Beachtung der Hydrolyse und Sauerstoffempfindlichkeit der Substanzen durchgeführt.

Literatur

- ¹ E. Hengge, H. D. Pleitka und F. Höfler, Mh. Chem. **101**, 325 (1970).
- ² F. Höfler und E. Hengge, Mh. Chem. **103**, 1513 (1972).
- ³ F. Höfler und E. Hengge, Mh. Chem. **103**, 1506 (1972).
- ⁴ F. Höfler, W. Sawodny und E. Hengge, Spectrochim. Acta **26 A**, 819 (1970).
- ⁵ F. Höfler, S. Waldhör und E. Hengge, Spectrochim. Acta **28 A**, 29 (1972).
- ⁶ E. Hengge, Fortschr. chem. Forsch. **9**, 145 (1967).
- ⁷ M. Kumada, M. Yamaguchi, Y. Yamamoto, J. Nakajima und K. Shiina, J. org. Chem. **21**, 1264 (1956).
- ⁸ H. Sakurai, K. Tominaga und T. Watanabe, Tetrahedron Lett. **1966**, 5493.

- ⁹ *M. Ishikawa, M. Kumada und H. Sakurai*, J. organomet. Chem. **23**, 63 (1970).
- ¹⁰ *E. Hengge und N. Holschmidt*, Mh. Chem. **99**, 340 (1968).
- ¹¹ *M. S. Maraus, L. H. Sommer und F. C. Whitmore*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5127 (1951).
- ¹² *M. Kumada, M. Ishikawa und S. Maeda*, J. organomet. Chem. **2**, 478 (1964).
- ¹³ *A. W. Abel, D. A. Armitage und D. B. Brady*, J. organomet. Chem. **5**, 130 (1966).
- ¹⁴ *G. Fritz und D. Kummer*, Z. anorg. allg. Chem. **304**, 322 (1960).
- ¹⁵ *K. K. MacKay und R. Watt*, Organomet. Rev. **4**, 137 (1969).
- ¹⁶ *M. Hayashi*, J. chem. Soc. [Japan] **78**, 1472 (1958).
- ¹⁷ *M. Hayashi*, J. chem. Soc. [Japan] **79**, 775 (1958).
- ¹⁸ *R. Calos, A. Marchand, E. Fraïnnet und P. Gerrol*, Bull. Soc. Chim. France **6**, 2478 (1968).
- ¹⁹ *H. Schmidbaur*, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2236 (1963).

*Prof. Dr. E. Hengge
Institut für Anorganische Chemie
Technische Hochschule Graz
Stremayrgasse 16
A-8010 Graz
Österreich*