

Zur Reaktion von Halogenwasserstoffen mit Phenylidisilanen*

Von

Edwin Hengge, Günther Bauer, Ernst Brandstätter und Georg Kollmann

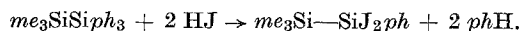
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
in Graz, Österreich

(Eingegangen am 6. April 1975)

The Reaction of Hydrogen Halides with Phenylidisilanes

The removal of phenyl groups from disilane derivatives with HCl and HBr to form silicon-halogen bonds has been studied in a variety of methylphenylidisilanes to establish the possible range of application. Besides the preparation of several new compounds, a convenient method is described for the synthesis of certain disilane derivatives which have until now been accessible only with difficulty.

Vor einiger Zeit beschäftigten wir uns mit der Reaktion von HJ mit 1,1,1-Trimethyl-2,2,2-triphenylidisilan (I), um an einer einfachen Modellsubstanz die Stabilität der Si—Si-Bindung gegenüber HJ unter verschiedenen Bedingungen und bei Anwesenheit verschiedener Substituenten zu untersuchen¹. Diese Frage ergab sich aus der Reaktion von Dekaphenylcyclopentasilan mit HJ, die nur zu einer teilweisen Abspaltung der Phenylgruppen führt². Es zeigte sich, daß bei der Reaktion von I mit HJ in einem Schritt, auch bei Überschuß von HJ, nur zwei Phenylgruppen abgespalten werden:



Die dritte Phenylgruppe wird erst abspaltbar, wenn die beiden Jodatome durch andere, nicht zu elektronegative Substituenten wie etwa Wasserstoff ersetzt werden:



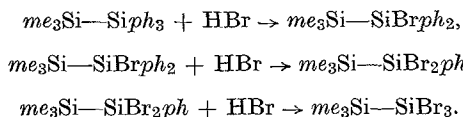
wobei unter den gegebenen Reaktionsbedingungen die SiH-Bindung nicht jodiert wird.

* Herrn Prof. Dr. H. Grubitsch zum 70. Geburtstag gewidmet.

Nach *Fritz*³, der die Phenylabspaltung mit Halogenwasserstoffen an Monosilanderivaten erstmals durchführte, ist für den Erfolg der Reaktion die Summe der Elektronegativitäten der neben der abzuspaltenden Phenylgruppe vorhandenen Substituenten wesentlich. Dabei reagiert HJ ähnlich schnell wie HBr, bei HCl ist die Reaktion merklich langsamer. Bei cyclischen Silanen fanden wir, daß HBr im Gegensatz zu HJ in der Lage ist, alle Phenylgruppen von $\text{Si}_5\text{ph}_{10}$ abzuspalten⁴, obwohl Brom elektronegativer ist als Jod. Offensichtlich spielen dabei noch andere Faktoren eine Rolle, z. B. sterische Verhältnisse.

In dieser Situation erschien es uns interessant, die Reaktion von I mit HBr zu untersuchen, um zu prüfen, ob alle Phenylgruppen in einem Schritt abspaltbar sind. Dabei hofften wir, u. U. auch die teilbromierten Disilanderivate zu erhalten. Alle bei dieser Reaktion zu erwartenden Disilanderivate waren darüber hinaus noch unbekannt und interessante Ausgangsprodukte für weitere Synthesen.

Es zeigte sich, daß I mit einem HBr-Überschuß quantitativ in einem Reaktionsschritt zu Tribrom-trimethyldisilan reagiert. Voraussetzung ist neben dem Überschuß an HBr eine ausreichend lange Reaktionszeit. Da die Reaktion naturgemäß in mehreren Schritten, unter Abspaltung einer Phenylgruppe nach der anderen, erfolgen muß, war zu erwarten, daß je nach der eingesetzten Menge HBr auch noch teilphenylierte Derivate entstehen würden:



Dies war auch tatsächlich der Fall, wir konnten je nach der eingesetzten Menge HBr sowohl 1-Brom-2,2,2-trimethyl-1,1-diphenyldisilan als auch 1,1-Dibrom-2,2,2-trimethyl-1-phenyldisilan isolieren. Somit zeigt sich, daß auch bei Disilanen nicht einzig die Summe der Elektronegativitäten für den Erfolg der Hydrohalogenierung maßgebend ist, da ja mit HJ unter diesen Bedingungen nur zwei Phenylgruppen abgespalten werden, obwohl die im Dibrom-trimethyl-phenyldisilan vorhandene Summe der Gruppenelektronegativitäten zweifellos größer ist als jene im entsprechenden Jod-Derivat. Es scheinen daher bei Disilanen ebenfalls weitere Faktoren eine Rolle zu spielen. Es drängte sich dabei natürlich die Frage auf, ob I auch mit HCl unter vollständiger Phenylabspaltung zu einem Trichlorderivat reagieren würde. Wir fanden, daß HCl mit I in einer etwa 70stdg. Reaktion zu 35–40% zu Trichlor-trimethyldisilan reagiert, das von *Urry* et al. erstmals charakterisiert wurde⁵. Daneben entsteht, wie aus den NMR-Spektren ersichtlich, noch Dichlor-trimethylphenyldisilan (etwa zu

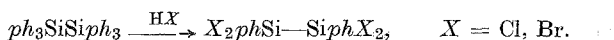
55—60%), während das entsprechende Monochlorderivat nur in geringen Mengen auftritt.

Damit bestätigt sich am Beispiel eines unsymmetrisch substituierten Disilans, daß die von *Fritz* gefundene Abstufung:



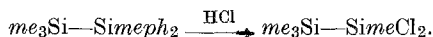
im Prinzip auch bei Disilanderivaten zutrifft, wobei jedoch Jodwasserstoff, möglicherweise aus sterischen Gründen, weniger Phenylgruppen abzuspalten vermag als die beiden anderen Halogenwasserstoffe.

Neben der Reaktionsweise von I sollte auch festgestellt werden, wieviel Phenylgruppen des Hexaphenyldisilans mit HBr und HCl in *einem* Reaktionsschritt abspaltbar sein würden. Eine Triphenylsilylgruppe ist bekanntlich elektronegativer als eine Trimethylsilylgruppe, daher war zu erwarten, daß die Phenylabspaltung schlechter erfolgen würde. Tatsächlich zeigte sich, daß sowohl HBr als auch HCl nur mit je zwei Phenylgruppen je Silicium reagieren, wobei 1,1,2,2-Tetrachlor- bzw. Tetrabrom-diphenyldisilan entstehen:

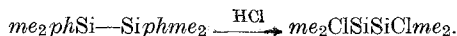


Diese Reaktion zeigte sich auch ausgezeichnet zur Darstellung von Methyl-halogen-disilanen geeignet, die damit als wertvolle Ausgangsmaterialien für verschiedene Synthesen von heterocyclischen und isocyclischen Silanen leicht und in guten Ausbeuten zugänglich werden.

So reagiert 1,1,1,2-Tetramethyl-2,2-diphenyldisilan mit HCl glatt zu 1,1-Dichlor-1,2,2,2-tetramethyldisilan, das bisher nur schwer zu erhalten und ungenügend charakterisiert war:



Ebenso gelingt die Synthese von symmetrischem Dichlortetramethyldisilan aus dem entsprechenden Diphenyltetramethyldisilan mit HCl in glatter Reaktion bei Zimmertemperatur im Bombenrohr:



Es bleibt jedoch bei allen diesen Reaktionen die Frage nach dem Mechanismus offen. Der erste Reaktionsschritt könnte sowohl ein nukleophiler Angriff des Halogens am Silicium als auch ein elektrophiler Angriff des Wasserstoffs an der Phenylgruppe sein. Die Abstufung des Reaktionsverhaltens der einzelnen Halogenwasserstoffe und die Abhängigkeit von der Summe der Elektronegativitäten deuten eigentlich mehr auf die zweite Möglichkeit hin. Schlüssigere Aussagen darüber lassen sich voraussichtlich nach der Reaktion mit Phenylsilanen machen, in denen die Phenylgruppen mit elektronenziehenden bzw. -drückenden Gruppen substituiert sind. Über diese Untersuchungen werden wir in Kürze berichten.

Wir danken der Fa. Wacker-Chemie, Burghausen, für die Überlassung von Silanderivaten und dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung Österreichs für personelle und apparative Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden unter reinstem trockenem Stickstoff durchgeführt. Aus den Werten für Dichte, Brechungsindex und Molekulargewicht wurde nach der *Lorenz—Lorentz*-Gleichung die Molrefraktion bestimmt, die sich andererseits additiv aus folgenden Bindungsrefraktionen zusammensetzt („Berechneter Wert“)^{6, 7}:

Si—Si 5,89, Si—CH₃ 7,58, Si—C₆H₅ 27,515, Si—Br 10,31.

1-Brom-2,2,2-trimethyl-1,1-diphenyldisilan

11 g (0,033 mol) I werden im Bombenrohr mit 3 g (0,037 mol) absol. HBr umgesetzt. Die Darstellung von HBr erfolgt durch Auftropfen einer 48proz. wäbr. Lösung von HBr auf P₄O₁₀; zur Reinigung wird HBr im Vak. unkondensiert. Nach Erwärmen des Bombenrohres auf Zimmertemp. entsteht eine klare, farblose Lösung (Maximaldruck im Bombenrohr etwa 12 bar bei 25 °C). Nach drei Tagen Reaktionsdauer wird mit flüss. N₂ gekühlt, geöffnet und überschüss. HBr und gebildetes Benzol vorsichtig im Vak. abgezogen. Sdp._{0,05 Torr} = 92 °C, 8,4 g (0,025 mol = 76%), eine farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit.

C₁₅H₁₉BrSi₂ (335,4). Ber. C 53,72, H 5,71, Si 16,75, Br 23,82.

Gef. C 53,69, H 6,02, Si 16,59, Br 23,62.

Mol.-Masse: Gef. 333.

$d_4^{20} = 1,1933$, $n_D^{20} = 1,5899$, Mol.-Ref. = 94,84 (ber.: 93,97).

NMR: Phenyl-Multiplett $\tau = 2,3—3,0$, Methyl-Singulett $\tau = 9,74$, Intensitätsverhältnis *ph* : *me* = 10,3 : 9 (theor.: 10 : 9) (innerer Standard Cyclohexan $\tau = 8,57$ ppm).

1,1-Dibrom-2,2,2-trimethyl-1-phenyldisilan

15 g (0,045 mol) I werden im Bombenrohr, wie beschrieben, mit 9 g (0,111 mol) absol. HBr umgesetzt (Maximaldruck im Bombenrohr etwa 27 bar bei 25 °C). 13,5 g (0,040 mol = 88%) der gesuchten Verbindung, farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit.

Sdp._{0,1 Torr} = 59 °C.

C₉H₁₄Si₂Br₂ (338,2). Ber. C 31,96, H 4,17, Si 16,61, Br 47,26.

Gef. C 32,24, H 4,14, Si 16,75, Br 47,32.

Mol.-Masse: Gef. 331.

$d_4^{20} = 1,4261$, $n_D^{20} = 1,5660$, Mol.-Refr. = 77,36 (ber.: 76,765).

NMR: Phenyl-Multiplett $\tau = 2,2—2,85$, Methyl-Singulett $\tau = 9,74$, Intensitätsverhältnis *ph* : *me* = 4,9 : 9 (theor.: 5 : 9) (innerer Standard Cyclohexan $\tau = 8,57$ ppm).

1,1,1-Tribrom-2,2,2-trimethylidisilan

15 g (0,045 mol) I werden im Bombenrohr, wie beschrieben, mit etwa 22 g (0,272 mol) absol. HBr umgesetzt. Der zurückbleibende feste Rückstand wird bei 40 °C (0,1 Torr) sublimiert. 14,6 g (0,043 mol = 95%) des Tribromderivats, eine weiße kristalline, stark hydrolyseempfindliche Substanz, die bei 83 °C schmilzt.

$C_3H_9Si_2Br_3$ (341). Ber. C 10,57, H 2,66, Si 16,47, Br 70,30.

Gef. C 10,30, H 2,89, Si 16,21, Br 70,08.

Mol.-Masse: Gef. 342.

NMR: Methyl-Singulett: $\tau = 9,62$ (innerer Standard Cyclohexan $\tau = 8,57$ ppm).

1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-diphenylidisilan

In einem Bombenrohr wird auf etwa 1 g (0,002 mol) Hexaphenylidisilan ein etwa sechsfacher Überschuß an wasserfr. HCl aufkondensiert, das Bombenrohr abgeschmolzen und auf Zimmertemp. erwärmt (etwa 50 bar bei 25 °C). Nach etwa 48 Stdn. hat sich das Hexaphenylidisilan vollständig gelöst und die Reaktion kommt zum Stillstand. Nach der Öffnung des Bombenrohrs wird überschüss. HCl und gebildetes Benzol abgezogen und der Rückstand im Vak. (0,2 Torr, Badtemp. 170 °C) destilliert; weiße Kristalle, Ausb. 0,8 g (95%), Schmp. 54 °C.

$C_{12}H_{10}Cl_4Si_2$ (352,16). Ber. C 40,92, H 2,86, Cl 40,26, Si 15,95.

Gef. C 41,25, H 3,02, Cl 39,90, Si 15,65.

Mol.-Masse: Gef. 345.

1,1,2,2-Tetrabrom-1,2-diphenylidisilan

In einem Bombenrohr wurden auf 13,8 g (0,0265 mol) Hexaphenylidisilan ein etwa dreifacher Überschuß an HBr aufkondensiert, abgeschmolzen und etwa 48 Stdn. bei Raumtemp. reagieren gelassen. Nach Öffnen zieht man überschüss. HBr und Benzol ab und sublimiert bei 80 °C/0,2 Torr; weiße Kristalle, Ausb. etwa 90%, Schmp. 101 °C.

$C_{12}H_{10}Br_4Si_2$ (530,00). Ber. C 27,19, H 1,90, Br 60,30, Si 10,60.

Gef. C 26,96, H 2,02, Br 59,92, Si 10,85.

Mol.-Masse: Gef. 525.

Umsetzung von I mit HCl

Auf 6 g I (0,018 mol) werden in einem Bombenrohr 10 l gasförmiges HCl (0,45 mol, 8facher Überschuß) aufkondensiert; nach Abschmelzen auf Raumtemp. erwärmen. Nach 70—72 Stdn. wird geöffnet, nach Abziehen des überschüss. HCl alle bei 0,5 Torr und 20 °C flüchtigen Bestandteile in einen Destillationskolben unkondensiert und bei Normaldruck destilliert. Bei 149 °C ergibt sich etwa 1 g Trichlortrimethylidisilan⁵ (¹H-NMR: 9,7 ppm, Singulett), Rohausb. etwa 35—40%.

Der Rest des Kolbeninhaltes wurde im Vak. (0,5 Torr) weiterdestilliert, wobei bei 50—60 °C noch etwa 2,3 g 1,1-Dichlor-2,2,2-trimethyl-1-phenylidisilan, das sind etwa 55% des Reaktionsumsatzes, isoliert werden konnten,

das durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identifiziert werden konnte (Phenyl-Multiplett τ : 2,2—2,9 ppm, Methyl: 9,75 ppm, Integralverhältnis [$ph : me = 6,2 : 9$ (ber.: 5 : 9), vermutlich noch durch etwas Monochlorderivat verunreinigt].

1,1-Dichlor-1,1,2,2-tetramethyldisilan

In einem an eine Vakuumapparatur angeschlossenen Bombenrohr werden auf 27 g (0,1 mol) 1,1,1,2-Tetramethyl-2,2-diphenyldisilan 14,6 g (0,4 mol, 100% Überschuß) wasserfr. HCl aufkondensiert. Das abgeschmolzene Bombenrohr wird nach 5 Tagen (Raumtemp.) wie üblich geöffnet, überschüss. HCl und gebildetes Benzol abdestilliert und der Rückstand im Ölpumpenvak. destilliert. Ausb. 17,6 g = 94%. Sdp.₇₆₀ 141—142 °C.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{Si}_2$ (187,22). Ber. C 25,66, H 6,46, Cl 37,87, Si 30,01.

Gef. C 25,9, H 6,32, Cl 38,0, Si 29,8.

Mol.-Masse: Gef. 183,5.

Nach dem gleichen Arbeitsgang erhält man aus 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-diphenyldisilan in 93—95% Ausb. 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramethyldisilan, Sdp.₇₆₀ 148—149 °C.

Literatur

- ¹ E. Hengge, G. Bauer und H. Marketz, Z. anorg. allgem. Chem. **394**, 93 (1972).
- ² E. Hengge und H. Marketz, Mh. Chem. **100**, 890 (1969).
- ³ G. Fritz und D. Kummer, Z. anorg. allgem. Chem. **308**, 105 (1961).
- ⁴ E. Hengge und G. Bauer, Angew. Chem. **85**, 304 (1973).
- ⁵ C. R. Bettler, J. C. Sendra und G. Urry, Inorg. Chem. **9**, 1060 (1970).
- ⁶ E. L. Warrick, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 2455 (1946).
- ⁷ A. I. Vogel, W. T. Cresswell und J. Leicester, J. physic. Chem. **58**, 174 (1954).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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