

Zum aminkatalysierten Abbau von Oligochlorsilan mit HCl

Walter Raml und Edwin Hengge*

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Graz,
A-8010 Graz, Austria

(Eingegangen 19. April 1979. Angenommen 8. Mai 1979)

The Amine Catalysed Cleavage of Oligochloropolysilanes with HCl

Tetrakis(trichlorosilyl)silan (*neo*-Si₅Cl₁₂) is cleaved in an amine catalysed reaction by HCl in benzene solution to tris(trichlorosilyl)silan HSi(SiCl₃)₃ (**1**). The amine catalysed cleavage of **1** with different amines and solvents is investigated. A new method for preparation of pentachlorodisilane HSi₂Cl₅ is described and a reaction mechanism for the cleavage is postulated.

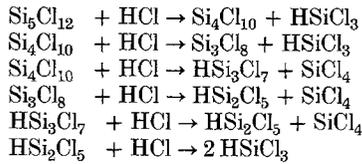
[*Keywords: Oligochlorosilanes; SiSi-Cleavage with HCl; neo-Dodecachloropentasilane; Tris(trichlorosilyl)silane*]

Einleitung

Über den Abbau von Oligosilanen mit HCl liegen eine Reihe von Untersuchungen vor, die zu interessanten Reaktionsprodukten führen, ohne daß der Reaktionsmechanismus und die Reaktionsbedingungen genauer beschrieben wurden. Dieser Abbau und damit die Spaltung von SiSi-Bindungen erfolgt ohne Zugabe von Amin erst bei höheren Reaktionsbedingungen. Häufig auftretende Sekundärreaktionen verhindern genaue Aussagen über den tatsächlichen Reaktionsmechanismus¹.

So gibt es in der Literatur eine Reihe von Untersuchungen über den Abbau von *neo*-Si₅Cl₁₂ mit HCl, ohne daß der Einfluß eines Katalysators auf die Spaltung der SiSi-Bindung angeführt wurde. Der von Urry² und Wiberg³ untersuchte Abbau von *neo*-Si₅Cl₁₂ mit HCl im Einschlußrohr bei etwa 70 °C zu 4 mol HSiCl₃ und 1 mol SiCl₄ diene als Beweis für das Vorliegen einer Neopentasilanstruktur von Si₅Cl₁₂. Die dabei auftretenden Zwischenprodukte konnten nicht isoliert werden. Daher erscheint auch der von Urry formulierte Abbaumechanismus von *neo*-Si₅Cl₁₂ als nicht gesichert. Urry⁴ formulierte zwei verschiedene Reaktionsschemata für den Abbau von *neo*-Si₅Cl₁₂ und nimmt im

ersten Reaktionsschritt die Abspaltung einer SiCl_3 -Gruppe und die Bildung von Trichlorsilan HSiCl_3 und Dekachlorisotetrasilan $\text{ClSi}(\text{SiCl}_3)_3$ an.



*Jannach*⁵ untersuchte ebenfalls den Abbau von *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ mit einem Überschuß an HCl bei etwa 70 °C in einem Einschlußrohr. Neben nicht umgesetztem *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ konnten die Monosilane HSiCl_3 , SiCl_4 und in geringen Mengen das Isotetrasilan $\text{HSi}(\text{SiCl}_3)_3$ isoliert werden. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu dem von *Urry* formulierten Abbaumechanismus und deutet auf die Bildung von $\text{HSi}(\text{SiCl}_3)_3$ im ersten Abbauschritt hin. In einer weiteren Arbeit konnte die Bildung von $\text{HSi}(\text{SiCl}_3)_3$ bestätigt und zur Darstellungsmethode dieses sonst schwer zugänglichen Stoffes ausgearbeitet werden⁶.

Andererseits existieren Untersuchungen von *Wilkins*⁷ und *Gilbert*⁸, daß auch ohne HCl-Zugabe die SiSi-Bindung von Hexachlordisilan Si_2Cl_6 durch Ammonium- und Trimethylammoniumhalogenide gespalten werden kann.

In Fortsetzung der Untersuchungen über die Spaltung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ mit HCl stellten fest, daß bei der Spaltung von Olio-chlorsilanen mit HCl Trimethylamin bzw. Trimethylammoniumchlorid schon in geringen Mengen als Katalysator wirkt und die Reaktion bei tiefen Temperaturen abläuft. Bekannt war die Wirkung von Ammoniumsalz lediglich bei Umlagerungen von Chlorsilanen⁹. Um mehr Material über die Wirkungsweise von Ammoniumverbindungen auf die Spaltung einer SiSi-Bindung zu erhalten, studierten wir den Abbau von *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ mit HCl in Benzol und Tetrachlorsilan als Lösungsmittel und mit Trimethylammoniumchlorid als Katalysator.

Ergebnisse und Diskussion

Aminkatalysierter Abbau von neo-Si₅Cl₁₂ mit HCl in Benzol und SiCl₄

Wir führten die Abbaureaktionen im offenen System bei Raumtemperatur durch, indem HCl-Gas in eine Aufschlammung von *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ in Benzol und Tetrachlorsilan eingeleitet wurde. Für den Ablauf der Reaktion bei Raumtemperatur waren Spuren von Trimethylamin bzw. Trimethylammoniumchlorid als Katalysator notwendig. Die in gewissen Zeitintervallen angefertigten *Raman*- und ¹H-NMR-Spektren gaben Aufschluß über den Spaltungsverlauf und die dabei entstehenden Produkte; die sich aus diesen Messungen ergebenden Konzentrationsänderungen sind in Abhängigkeit von der Zeit in Abb. 1 wiedergegeben.

Zu 8 g *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ und 10 ml Benzol wurden Spuren von Trimethylamin (0,1 ml) gegeben und HCl-Gas eingeleitet (1—2 Blasen Durchmesser 3 mm pro Sekunde). In bestimmten Zeitabständen wurde die Konzentration der Reak-

tionsprodukte gemessen (siehe Abb. 1). Aus dem *Raman*-Spektrum wurde die relative Konzentration der Spaltprodukte mittels der in Tab. 1 angegebenen Linien nach Eichung ermittelt.

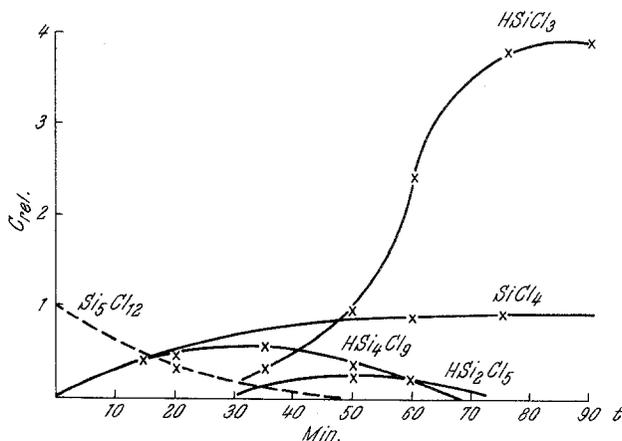
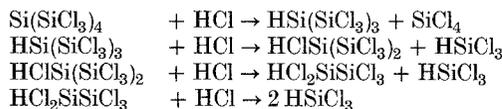


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Spaltung von *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ mit HCl in Benzol bei Raumtemperatur

Tabelle 1. *Raman*linien bzw. ^1H -NMR-Signale, die für die quantitative Bestimmung verwendet wurden

	<i>Raman</i> linie [cm^{-1}]	^1H -NMR-Signal δ [ppm]
HSiCl_3	489	6,06
SiCl_4	424	—
HSi_2Cl_5	373	5,36
HSi_3Cl_7	—	5,1
HSi_4Cl_9	341	3,92
$\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$	315	—

Im ersten Schritt lagert sich das H-Atom am zentralen elektronenärmeren Si-Atom an. Dieser unerwartete Reaktionsschritt wird offensichtlich durch sterische Einflüsse ermöglicht, da das zentrale Si-Atom durch die vier SiCl_3 -Gruppen sterisch stark abgeschirmt und einem nukleophilen Angriff nur schwer zugänglich ist. Im weiteren Reaktions-

verlauf ist die sterische Behinderung für den Angriff von HCl nicht mehr gegeben, es erfolgt ein nukleophiler Angriff des Halogenwasserstoffs am zentralen Siliciumatom. Tris-(trichlorsilyl)silan $\text{HSi}(\text{SiCl}_3)_3$ wird jetzt unter Abspaltung der SiCl_3 -Gruppen mit HCl als HSiCl_3 bis zum Monosilan HSiCl_3 abgebaut.

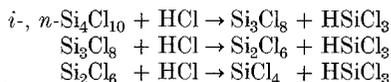
Bei Verwendung von Benzol als Lösungsmittel wird das im ersten Schritt gebildete $\text{HSi}(\text{SiCl}_3)_3$, das relativ stabil ist, unter Durchlaufen der weiteren Spaltungsstufen innerhalb kurzer Zeit bis zum HSiCl_3 abgebaut. Das Trisilan $\text{HClSi}(\text{SiCl}_3)_2$ ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur in sehr geringer Konzentration nachweisbar (siehe Abb. 1).

Wird Tetrachlorsilan als Lösungsmittel verwendet, so verläuft die Spaltungsreaktion unter gleichen Reaktionsbedingungen wesentlich langsamer als in Benzol. Es zeigt sich, daß primär gebildetes $\text{HSi}(\text{SiCl}_3)_3$ nur in sehr geringem Ausmaß weitergespalten wird. Daraus ergab sich eine sehr gute präparative Darstellungsmöglichkeit für Tris-(trichlorsilyl)silan $\text{HSi}(\text{SiCl}_3)_3$ ⁶.

Als Katalysator genügen meist schon die geringen Mengen an Ammoniumverbindungen, die für die Umlagerung von Si_2Cl_6 und Si_3Cl_8 zu *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ notwendig sind. Öfter sublimiertes, von Ammoniumverbindungen befreites *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ konnte bei den gewählten Reaktionsbedingungen mit HCl ohne Amin als Katalysator nicht abgebaut werden.

Es ist zu vermuten, daß bei früheren Abbauuntersuchungen Ammoniumsalze als Verunreinigung vorhanden waren, die unbekannt als Katalysator fungieren.

Bei der Umsetzung eines Gemisches aus *i*- und *n*- $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ mit HCl in Benzol und Trimethylamin als Katalysator bei Raumtemperatur wird nur die Abspaltung der entstandigen SiCl_3 -Gruppen beobachtet und es werden folgende Stufen durchlaufen:



Die Verfolgung der Reaktion im *Raman*-Spektrum zeigte klar, daß die ersten beiden Stufen relativ rasch durchlaufen werden. Si_2Cl_6 reagierte unter den gewählten Reaktionsbedingungen nur mehr langsam zu den Monosilanen SiCl_4 und HSiCl_3 weiter.

Aminkatalysierter Abbau von $\text{HSi}(\text{SiCl}_3)_3$ mit HCl in verschiedenen Lösungsmitteln

Wir versuchen nun, Reaktionsbedingungen für die aminkatalysierte Spaltung des Tris-(trichlorsilyl)silans mit HCl zu finden, die zu den für

präparative Zwecke interessanten Spaltprodukten Bis-(trichlorsilyl)-chlorsilan $\text{HClSi}(\text{SiCl}_3)_2$ und Pentachlordisilan $\text{HCl}_2\text{SiSiCl}_3$ führen. Um eine möglichst optimale Ausbeute dieser beiden Spaltprodukte zu erzielen, untersuchten wir zuerst den Spaltverlauf von $\text{HSi}(\text{SiCl}_3)_3$ mit Trimethylammoniumchlorid als Katalysator in verschiedenen Lösungsmitteln und variierten dann den Katalysator, um durch die Änderung der Basizität der Amine die Produktverteilung zu beeinflussen.

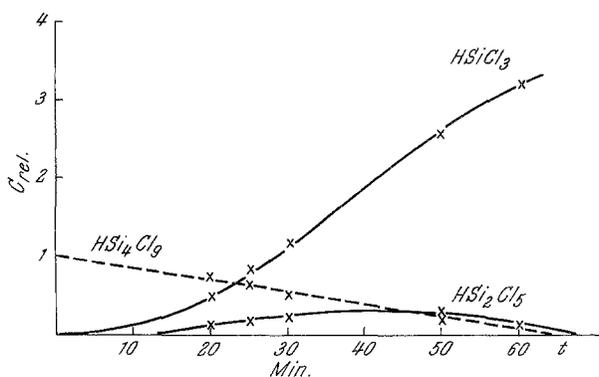


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf der Spaltung von $\text{HSi}(\text{SiCl}_3)_3$ mit HCl in Benzol bei Raumtemperatur

Abbau in verschiedenen Lösungsmitteln

1. *In Benzol*: Zu 4 g (9,2 mmol) $\text{HSi}(\text{SiCl}_3)_3$ und 8 ml über LiAlH_4 getrocknetem Benzol wurden Spuren von Trimethylamin (0,1 ml) gegeben und HCl -Gas eingeleitet (1–2 Blasen Durchmesser 3 mm pro Sekunde). In bestimmten Zeitabständen wurde die Konzentration der Reaktionsprodukte gemessen (siehe Abb. 2).

2. *In Trichlorsilan*: Zu 5 g $\text{HSi}(\text{SiCl}_3)_3$ und 4 ml HSiCl_3 wurden etwa 0,2 ml Trimethylamin gegeben und langsam HCl -Gas (1–2 Blasen Durchmesser 3 mm pro Sekunde) eingeleitet.

Die relativen Konzentrationen der Spaltprodukte konnten aus den in gewissen Zeitabständen angefertigten ^1H -NMR-Spektren ermittelt werden (siehe Abb. 3).

3. *In Heptan*: Der Abbau von $\text{HSi}(\text{SiCl}_3)_3$ mit HCl in Heptan verlief bei gleichen Reaktionsbedingungen sehr langsam und brachte keine Änderung in der Produktverteilung.

Abbauversuche, die angestellt wurden, um durch die als Katalysator verwendeten Amine mit verschiedener Basizität die Produktverteilung der Spaltprodukte zu beeinflussen, führten nicht zum gewünschten Erfolg.

Wird $\text{HSi}(\text{SiCl}_3)_3$ in Benzol mit HCl und dem gegenüber Trimethylamin stärker basischen *n*-Tributylamin gespalten, ist ein schneller Abbau des Isotretetrasilans festzustellen. Bei Verwendung der sehr schwachen Basen Triphenylamin und Tris(trifluormethyl)amin wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen das Isotetrasilan nicht abgebaut.

Aus diesen Versuchen kann festgestellt werden: Bis-(trichlorsilyl)-chlorsilan $\text{HClSi}(\text{SiCl}_3)_2$ ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in nur sehr geringen

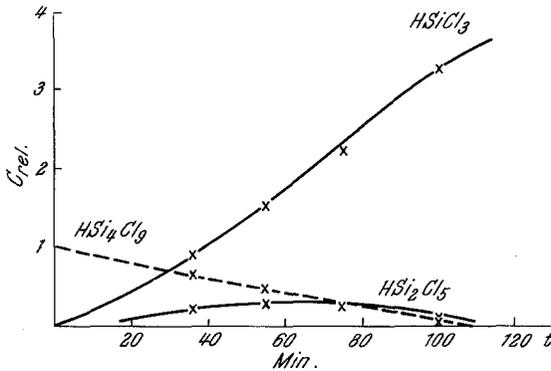


Abb. 3. Zeitlicher Verlauf der Spaltung von $\text{HSi}(\text{SiCl}_3)_3$ in HSiCl_3 bei Raumtemperatur

Konzentrationen nachweisbar. Dieses Trisilan scheint sehr instabil zu sein und wird bei unseren Versuchsbedingungen mit HCl schnell zum Disilan HSi_2Cl_5 abgebaut. Das Pentachlordisilan kann aus der Abbaureaktion von $\text{HSi}(\text{SiCl}_3)_3$ mit HCl in Benzol als Lösungsmittel und Trimethylamin als Katalysator in ca. 15%iger Ausbeute gewonnen werden. Neben einer hohen Basizität des Katalysators ist auch die gute Löslichkeit des HCl -Gases im jeweiligen Lösungsmittel für die Abbaugeschwindigkeit des Isotetrasilans von Bedeutung.

Versuche zur Wirkungsweise des Katalysators bei der Spaltung der SiSi-Bindung mit HCl

Um Aussagen über die Wirkungsweise des Katalysators bei aminkatalysierten Abbaureaktionen von Chloroligosilanen mit Chlorwasserstoff machen zu können, war zu prüfen, ob die Wasserstofffunktion am Amin für die katalytische Wirkung erforderlich ist oder nicht. Dazu wurde *neo*- $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ mit äquimolaren Mengen Trimethylammoniumhalogeniden $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]X$, $X = \text{Cl}, \text{Br}$ und Tetramethylammoniumchlorid $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}$ in Chloroform als Lösungsmittel umgesetzt.

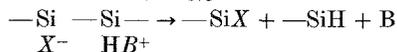
Zu 2 g (3,5 mmol) *neo*-Si₅Cl₁₂ gelöst in 4 ml Chloroform (mit P₄O₁₀ getrocknet) wurden langsam 0,34 g (3,5 mmol) [(CH₃)₃NH]Cl in 3 ml Chloroform gelöst zugetropft. Dabei setzte eine exotherme Reaktion ein und nach einiger Zeit schied sich aus dem Gemisch ein rötliches Öl ab. Die flüchtigen Bestandteile wurden abkondensiert und anschließend aufdestilliert. Es konnte neben SiCl₄ (etwa 1 ml) in ¹H-NMR-Spektrum ein Gemisch aus HSiCl₃ (δ = 6,06 ppm) und (CH₃)₃N (δ = 2,3 ppm) im Verhältnis von 1 : 1 nachgewiesen werden.

Eine Umsetzung von Trimethylammoniumbromid [(CH₃)₃NH]Br mit *neo*-Si₅Cl₁₂ ergab eine ähnliche Produktverteilung, jedoch im Verhältnis zum Ansatz mit Trimethylammoniumchlorid weniger an HSiCl₃ und (CH₃)₃N.

Quartärne Ammoniumverbindungen [(CH₃)₄N]X, X = Cl, Br, reagieren mit *neo*-Si₅Cl₁₂ erst bei 60—70 °C. unter Bildung von gelben polymeren Chlorsilanen und SiCl₄. Die jeweils nach Abkondensieren zurückgebliebenen festen braunen Verbindungen wurden nicht näher untersucht. In den IR-Spektren (Nujol und Polyperfluorethylenverreibung) waren neben Si—Cl-Schwingungen (im Bereich von ν = 600 cm⁻¹ auch noch C—H-Schwingungen (im Bereich ν = 2 900 cm⁻¹) vorhanden. Dies läßt auf ein Gemisch bestehend aus Ammoniumverbindungen und polymeren Chlorsilanen schließen.

Aus den durchgeführten Versuchen kann folgender Reaktionsmechanismus postuliert werden:

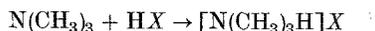
Da das Stickstoffatom im [(CH₃)₃NH]⁺-Ion koordinativ abgesättigt ist, kann es bei der Spaltung der SiSi-Bindung nicht als *Lewis*-Base fungieren. Als mögliche *Lewis*-Base bietet sich das Halogen der Ammoniumverbindung an. Das Halogenion X⁻ greift nukleophil eine SiSi-Bindung an und spaltet diese unter Ausbildung einer SiX- und SiH-Bindung und der freien Base (CH₃)₃N.



Das vorhandene H-Atom vom Amin reagiert mit Si unter Ausbildung einer SiH-Bindung. Ist es nicht vorhanden, wie im Fall des quartären Ammoniumsalzes, tritt zwar Reaktion ein, jedoch reagieren die Si-Atome zu polymeren Siliciumchloriden ab.

Ob die Ammoniumverbindung im verwendeten Lösungsmittel CHCl₃ dissoziiert vorliegt, wurde nicht untersucht. Aus Leitfähigkeitsmessungen ist bekannt, daß in Lösungsmitteln mit hoher Dielektrizitätskonstante wie z. B. Acetonitril solche Ammoniumverbindungen dissoziiert vorliegen.

Wird nun, wie bei der Spaltung von *neo*-Si₅Cl₁₂ mit HX, der Katalysator nur in geringen Mengen zugesetzt, so kann das Neopentasilangerüst durch das nach:



gebildete Trimethylammoniumhalogenid nach den bereits formulierten Stufenreaktionen abgebaut werden, wobei die freiwerdende Base $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ laufend mit HX zu $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{X}$ umgesetzt wird.

Die *Raman*-Spektren wurden auf einem Spex-Ramalog mit einem 50 m W He/Ne-Laser und die ^1H -NMR-Spektren auf einem WH-90 der Firma Bruker aufgenommen.

Dank

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, und der Fa. Wacker Chemie, Burghausen/BRD, sei für die Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

Literatur

- ¹ Organometallic Compounds of Group IV Elements, Vol. 2, Part 1 (*A. G. MacDiarmid*, Hrsg.). New York: Marcel Dekker. 1972.
- ² *A. Kaczmarczyk, M. Millard, F. W. Nuss* und *G. Urry*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 421 (1964).
- ³ *E. Wiberg* und *A. Neumaier*, Dissertation, Universität München, 1960.
- ⁴ *G. Urry*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 409 (1964).
- ⁵ *R. Jannach*, Dissertation, Technische Universität Graz, 1976.
- ⁶ *F. Höfler, R. Jannach* und *W. Raml*, *Z. anorg. allg. Chem.* **428**, 75 (1977).
- ⁷ *C. J. Wilkins*, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3409.
- ⁸ *D. Cooper* und *A. R. Gilbert*, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 5042 (1960).
- ⁹ *E. Wiberg* und *A. Neumaier*, *Angew. Chem.* **74**, 514 (1962).