

Der Einfluß von Substituenten auf die nucleophile Spaltung der SiSi-Bindung in Disilanderivaten

Edwin Hengge* und Franz Josef Krysl

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

(Eingegangen am 22. Dezember 1980. Angenommen am 9. Januar 1981)

The Influence of Substituents on the Nucleophilic Cleavage of the SiSi Linkage in Disilane Derivatives

The rate constants of the SiSi cleavage with elementary bromine were measured in phenylmethyl- and pF-phenyl-methyldisilane derivatives. The influence of the substituents on the cleavage is discussed.

(*Keywords: Disilanderivatives; Rate constants, influence of substituents; SiSi-linkage*)

Einleitung

Seit längerer Zeit beschäftigen wir uns mit der Frage, ob die SiSi-Bindung, die normalerweise nur als Einfachbindung vorliegt, durch den Einfluß von Substituenten Bindungsverstärkungen zeigt¹. Eine derartige Änderung der Bindungsstärke läßt sich aus den berechenbaren Kraftkonstanten ableiten, die sich durch Normalkoordinatenanalysen aus den Schwingungsspektren einfacher Moleküle ergibt. In den letzten Jahren haben wir daher eine Reihe von Disilanderivaten hergestellt und deren Schwingungsspektren analysiert. Wir fanden eine sehr deutliche Abhängigkeit der Kraftkonstante der SiSi-Bindung von den Substituenten in der Weise, daß Substituenten, die einerseits eine starke Elektronegativität zeigen, andererseits deutliche Rückbindungseffekte aufweisen, eine Bindungsverstärkung an der SiSi-Bindung hervorrufen. So ist etwa die Kraftkonstante im Hexafluordisilan mit $2,5 \cdot 10^{-2}$ N/m um vieles höher als die im Hexamethyldisilan mit $1,65 \cdot 10^{-2}$ N/m.

Diese Bindungsverstärkungen, die auch an Oligosilanen und Cyclosilanen nachweisbar sind², könnten die Ursache für die auftretenden Farben bei polymeren Verbindungen des Siliciums sein. Bisher völlig

ungeklärt war jedoch die Frage, ob sich derartige Bindungsverstärkungen, die sich aus spektroskopischen Daten ergeben, auch im chemischen Reaktionsverhalten verifizieren lassen. Dies ist keineswegs selbstverständlich, da die Ergebnisse einer Kraftkonstantenrechnung auf spektroskopischen Daten des Moleküls im Grundzustand beruhen, während für die Reaktivität bekanntlich andere Kriterien wesentlich sind.

Die vorliegende Arbeit versucht auf die Frage einzugehen. Als passende chemische Reaktion erschien uns eine nucleophile Spaltungsreaktion der SiSi-Bindung, bei der am ehesten eine Änderung der Elektronendichte am Siliciumatom feststellbar sein sollte. Darüber hinaus erschien es zweckmäßig, derartige Spaltungsreaktionen an einfachsten Verbindungen vorzunehmen, so daß Disilanderivate für diese Arbeit gewählt wurden. Da auf Grund von Vorversuchen sich die Hydrolyse als wenig geeignet erwies, wurde die übersichtlichere Reaktion der Spaltung mit elementarem Brom ausgewählt.

Messende Untersuchungen an derartigen Spaltungen wurden bisher nur von *Reffy* et al.³ (Bestimmung der abs. Geschwindigkeitskonstante der Spaltung von Tetramethyldiphenyldisilan mit Brom) und von *Bundel* et al.⁴ (Reaktion von Me_6Si_2 und Et_6Si_2 mit Brom, Bildung von charge transfer Komplexen) durchgeführt. *Taketa* et al.⁵ untersuchten die Spaltung verschiedener Disilanderivate mit Iod.

An die zu verwendenden Disilane war die Forderung zu stellen, daß elementares Brom mit diesen Disilanen ausschließlich unter Spaltung der SiSi-Bindung reagiert und keine Nebenreaktionen mit den Substituenten auftreten.

Die unterschiedliche Reaktivität der SiSi-Bindung bei der Reaktion mit Brom sollte zweckmäßigerweise durch kinetische Messungen, d. h. durch Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten, festgestellt werden.

Meßmethodik

Als Meßmethode für den Fortschritt der Reaktion wurde erst die Kernresonanzspektroskopie gewählt. Nach Spaltung der SiSi-Bindung zeigen die vorliegenden Monosilane ein deutlich anderes Spektrum, so daß die integrierten NMR-Signale als Maß für die geänderte Konzentration dienen können. Dabei konnte allerdings im Meßrohr des Kernresonanzgerätes ein wichtiger Parameter für die kinetischen Untersuchungen, die Homogenität der Reaktionsmischung nicht exakt erreicht werden. Mit exzentrisch gelagerten interenen Standardröhrchen konnte zwar eine bessere Durchmischung, aber auch keine ausreichende Reproduzierbarkeit erreicht werden. Darüber hinaus war die Integrierbarkeit der Meßsignale nur mehr teilweise gegeben, da

Rotationsseitenbanden nicht vermieden werden konnten und diese sehr nahe bei den zu integrierenden Methylsignalen lagen.

Nach Schaffung einer Rührmöglichkeit und Thermostatisierung für die Reaktion durch Vergrößerung des gesamten Reaktionsvolumens wurde als schnelle Möglichkeit, laufende Analysen des Reaktionsgemisches durchzuführen, die Hochdruckflüssigkeitschromatographie gewählt. In diesem Fall würde eine Detektion mittels UV nur eine geringe Probenmenge erfordern, so daß bei einem entsprechend gewählten Gesamtreaktionsvolumen dasselbe durch die Entnahme praktisch nicht verändert wird. In einer ausführlichen Reihe von Voruntersuchungen konnte gezeigt werden, daß die Auftrennung in einem Hochdruckflüssigkeitschromatograph vollständig und mit einer hohen Reproduzierbarkeit gelingt.

Die Höhen der gemessenen Substanz-Peaks wurden nach einer Eichkurve in Konzentrationen umgerechnet. Die erforderliche Eichkurve konnte durch Eingeben von Lösungen mit bekannten Disilanzkonzentrationen in die verwendete HPLC-Apparatur unter den späteren Meßbedingungen erhalten werden. Die Eichkurve erwies sich bei Einhaltung der Versuchsbedingungen als sehr gut reproduzierbar (Standardabweichung = 1,5%), womit die Verwendung der Peakhöhe als Maß für die Konzentration als gerechtfertigt anzusehen ist. Sie ist nicht völlig linear, sondern leicht negativ gekrümmt.

Die so erhaltenen Konzentrationen des jeweils noch vorhandenen Disilanderivates wurden mit der dazugehörigen Zeit zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten in die integrierte Geschwindigkeitsgleichung für die Reaktion 2. Ordnung eingesetzt und über ein Rechenprogramm nach folgender Gleichung ausgewertet:

$$k = \frac{1}{t(C_{\text{Si}_0} - C_{\text{Br}_0})} \cdot \ln \frac{C_{\text{Br}_0} \cdot C_{\text{Si}_t}}{C_{\text{Si}_0} (C_{\text{Br}_0} - C_{\text{Si}_0} + C_{\text{Si}_t})}$$

t = Zeit
 C_{Si_0} = Anfangskonz. Disilan
 C_{Br_0} = Anfangskonz. Brom
 C_{Si_t} = Konz. des Disilans zur Zeit t

Setzt an die Konzentrations/Zeitwerte in diese Geschwindigkeitsgleichung für $n = 2$ ein, erhält man einen praktisch konstanten Wert. Damit ergibt sich einerseits die Berechtigung für die Benutzung dieser Funktion und damit die Reaktionsordnung zwei, darüber hinaus ist dadurch die innere Reaktionsordnung gleich der äußeren. Zur Demonstration soll als Beispiel unter den vermessenen Disilanderivaten die in Tab. 1 und Abb. 1 wiedergegebenen Meßdaten gezeigt werden.

Tabelle 1. *Beispiel einer Meßserie; Mittelwert: $k = 1,74 \pm 0,05 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$*

| Zeit [sec] (Dezimalzeit) | Konz. (gerundet) | k (gerundet) |
|-----------------------------|----------------------|-------------------|
| 1,02 | $1,26 \cdot 10^{-2}$ | 1,67 |
| 2,48 | $1,21 \cdot 10^{-2}$ | 1,66 |
| 5,45 | $1,13 \cdot 10^{-2}$ | 1,72 |
| 7,20 | $1,08 \cdot 10^{-2}$ | 1,71 |
| 11,05 | $9,99 \cdot 10^{-3}$ | 1,71 |
| 12,62 | $9,67 \cdot 10^{-3}$ | 1,71 |
| 16,35 | $9,02 \cdot 10^{-3}$ | 1,68 |
| 17,95 | $8,70 \cdot 10^{-3}$ | 1,72 |
| 21,37 | $8,14 \cdot 10^{-3}$ | 1,70 |
| 23,88 | $7,73 \cdot 10^{-3}$ | 1,77 |
| 27,75 | $7,09 \cdot 10^{-3}$ | 1,85 |
| 29,22 | $7,01 \cdot 10^{-3}$ | 1,80 |
| 33,87 | $6,46 \cdot 10^{-3}$ | 1,82 |
| 35,43 | $6,37 \cdot 10^{-3}$ | 1,79 |
| 39,42 | $6,04 \cdot 10^{-3}$ | 1,76 |
| 40,88 | $5,96 \cdot 10^{-3}$ | 1,74 |
| 45,12 | $5,64 \cdot 10^{-3}$ | 1,73 |
| 48,95 | $5,32 \cdot 10^{-3}$ | 1,75 |
| 53,47 | $5,00 \cdot 10^{-3}$ | 1,76 |
| 55,02 | $4,91 \cdot 10^{-3}$ | 1,75 |

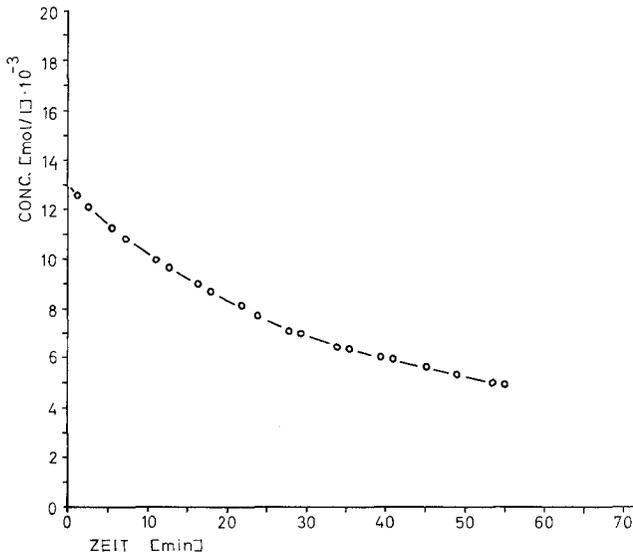


Abb. 1. Graphische Darstellung der Konzentrationsänderung bei 1,1,2,2-Tetra-phenyldimethyldisilan

Ein Vergleich aller gemessenen Disilanderivate ergibt, daß die Reaktionsordnung in allen Fällen gleich ist. Ein direkter Vergleich der Geschwindigkeitskonstante ist daher möglich. Somit eignen sich die verwendeten Meßmethoden und die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten zur Beantwortung der eingangs gestellten Frage über die verschiedene Reaktivität der SiSi-Bindung in Disilanderivaten.

Ergebnisse und Diskussion

In einer ersten Meßserie wurden die Methyl-Phenylsilane $\text{Si}_2\text{Ph}_{6-n}\text{Me}_n$ zur Spaltung mit Brom eingesetzt. Die Wahl fiel auf diese Derivate, da einerseits der Einfluß der Phenyl- und Methyl-Substituenten auf die SiSi-Bindung deutlich unterschiedlich ist (f_{SiSi} für $\text{Si}_2\text{Ph}_6 = 2,1 \cdot 10^2 \text{ dyn m}^{-1}$, f_{SiSi} für $\text{Si}_2\text{Me}_6 = 1,71 \cdot 10^2 \text{ dyn m}^{-1}$), andererseits zeigten Vorversuche, daß diese Substituenten nicht mit Brom reagieren; allerdings ist zur Verhinderung der Reaktion von Brom mit den Phenylresten der Ausschluß aller Metallteile erforderlich.

Die Ergebnisse sind in Abb. 2 graphisch wiedergegeben, die Geschwindigkeitskonstanten in Tab. 2 aufgelistet. Für Hexamethyldisilan war die Reaktionsgeschwindigkeit für die verwendete Meßanordnung zu hoch. Weder Temperaturerniedrigung noch Konzentrationssenkung ermöglichten eine vernünftige Messung. Auch *Taketa* et al.⁵ konnten für die bromierende Spaltung von Hexamethyldisilan keine Geschwindigkeitskonstante angeben. Wie man aus den Resultaten ersehen kann, steigt die Stabilität der SiSi-Bindung gegen eine Spaltung mit Brom mit zunehmender Anzahl der Phenylgruppen stark an. Während im Fall eines 1,2-Diphenyl-1,1,2-tetramethyldisilans eine Geschwindigkeitskonstante von $17,2 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ bestimmt wurde, ist die Spaltungsgeschwindigkeit von Pentaphenyl-methyldisilan mit $k = 1,1 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ schon sehr verlangsamt. Eine genaue Messung der Reaktionsgeschwindigkeit von Hexaphenyldisilan mit Brom war auf Grund der geringen Löslichkeit nicht mehr möglich, es kann aber mit Sicherheit gesagt werden, daß im Hexaphenyldisilan die SiSi-Spaltung extrem langsam ist.

Das Reaktionsverhalten der isomeren Trimethyltriphenyl- und Dimethyltetraphenyldisilane ist unterschiedlich.

1,1,1-Triphenyl-2,2,2-trimethyldisilan reagiert wesentlich langsamer als das höher symmetrisch aufgebaute 1,1,2-Triphenyl-2,2,1-trimethyldisilan, die letztere Verbindung reagiert etwa 3mal so schnell. Dagegen reagiert das symmetrische 1,2-Dimethyl-1,1,2-tetraphenyldisilan schneller als das entsprechende asymmetrische Isomere 2,2-Dimethyl-1,1,1,2-tetraphenyldisilan.

Aus diesen Ergebnissen ist deutlich zu ersehen, daß eine SiSi-Bindung

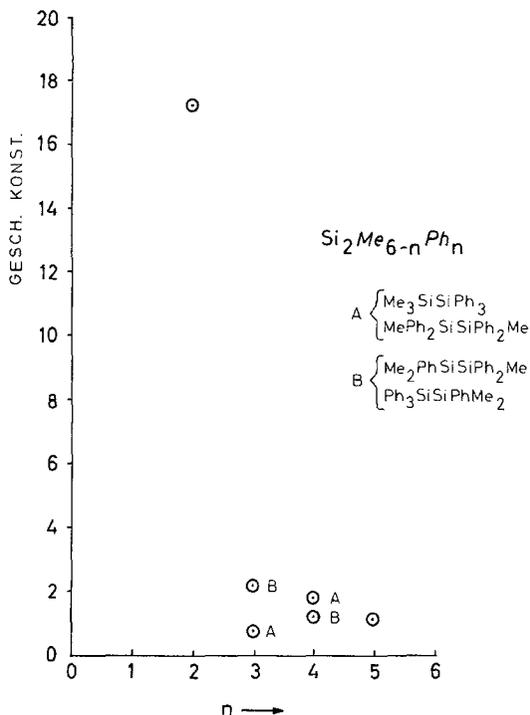


Abb. 2. Graphische Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten der SiSi-Spaltung bei Methyl-Phenyldisilanen; Geschwindigkeitskonstanten k [$\text{l mol}^{-1} \text{min}^{-1}$] gegen Anzahl der Phenylgruppen n

Tabelle 2. Mittelwerte für die Geschwindigkeitskonstanten aus mehreren Messungen

| Substanz | k [$\text{l mol}^{-1} \text{min}^{-1}$] |
|---|---|
| $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ | sehr schnell > 500 |
| $\text{PhMe}_2\text{SiSiPhMe}_2$ | $17,16 \pm 0,20$ |
| $\text{Ph}_2\text{MeSiSiPhMe}_2$ | $2,19 \pm 0,05$ |
| $\text{Ph}_3\text{SiSiMe}_3$ | $0,75 \pm 0,02$ |
| $\text{Ph}_3\text{SiSiMe}_2\text{Ph}$ | $1,19 \pm 0,07$ |
| $\text{Ph}_2\text{MeSiSiPh}_2\text{Me}$ | $1,73 \pm 0,03$ |
| $\text{Ph}_3\text{SiSiPh}_2\text{Me}$ | $1,10 \pm 0,05$ |
| $\text{Ph}_3\text{SiSiPh}_3$ | sehr langsam $< 0,1$ |
| $(\text{F}-\text{Ph})_3\text{SiSiMe}_3$ | $0,137 \pm 0,009$ |
| $(\text{F}-\text{Ph})_2\text{MeSiSiMe}(\text{Ph}-\text{F})_2$ | $0,327 \pm 0,006$ |

mit zunehmender Phenylsubstitution stabiler wird. Dies entspricht zwar den Erwartungen, die aus den Kraftkonstantenberechnungen an derartige Derivate zu setzen sind, andererseits ist der Raumbedarf der Phenylgruppe so wesentlich größer, daß sterische Einflüsse nicht ausgeschlossen werden können. Die außerordentlich unterschiedliche Reaktivität der Isomeren macht einen starken sterischen Einfluß wahrscheinlich. Dies gilt insbesondere dann, wenn eine Triphenylsilylgruppe vorhanden ist, die offensichtlich eine besonders stabilisierende Wirkung auf die SiSi-Bindung ausübt.

Im folgenden wurde versucht, den sterischen Einfluß weitgehend auszuschließen, um einen möglicherweise vorhandenen elektronischen Effekt möglichst klar herauszuarbeiten. Geeignet erschienen uns anstelle der Phenyl-Methyl-Disilane die entsprechenden Brom-Methyl-Disilane, da der räumliche Bedarf der Methylgruppe in etwa dem eines gebundenen Bromatoms entspricht. Die präparative Darstellung der bisher unbekanntenen Brommethyldisilane war jedoch im gewünschten Ausmaß nicht möglich.

Es wurde daher versucht, die unterschiedlichen elektronischen Einflüsse auf die SiSi-Bindung durch verschiedene Phenylderivate zu simulieren. Hierzu wurden Toly-Methyl-Derivate hergestellt, um sie den entsprechenden Phenyl-Methyl-Derivaten gegenüberzustellen. Der sterische Einfluß dürfte in beiden Fällen etwa ähnlich sein. Es zeigte sich jedoch, daß bei diesen zum Teil erstmals charakterisierten Toly-Methyl-Disilanen mit Brom nicht nur eine Spaltung der SiSi-Bindung eintritt, sondern daß trotz metallfreien Arbeitens die Tolygruppen abgespalten werden. Diese Nebenreaktionen schlossen weitere Untersuchungen aus. Auf der Suche nach geeigneten Substituenten fanden wir schließlich die *p*-Fluorphenylgruppierung. Erstmals hergestellte 4-Fluorphenylmethyldisilanderivate reagierten eindeutig, es wurde nur die SiSi-Bindung gespalten. Untersucht wurden 1,1,1-Tris(*p*-fluorphenyl)-2,2,2-trimethyldisilan und 1,1,2,2-Tetrakis(*p*-fluorphenyl)-1,2-dimethyldisilan.

Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten zeigen, daß durch die Fluorsubstitution die Spaltung der SiSi-Bindung deutlich verlangsamt wird (Werte siehe Tab. 2). Das tetraphenylierte Disilanderivat reagiert etwa 5,5mal schneller als das entsprechende Tetrakis(*p*-fluorphenyl)-disilan, das 1,1,1-Triphenyl-trimethyldisilan reagiert etwa 6mal schneller als das entsprechende Tris(*p*-fluorphenyl)-disilan. Da die sterischen Gegebenheiten der Phenyl- und der *p*-Fluorphenylgruppe praktisch gleich sind, kommen für die unterschiedliche Reaktivität in erster Linie elektronische Faktoren in Frage. Ein direkter Vergleich mit der Kraftkonstante der SiSi-Bindung wäre wünschenswert, allerdings ist die Berechnung aus den bekannten Schwingungsspektren bei diesen

relativ komplizierten Molekülen bereits sehr problematisch und führt zu keinen verlässlichen Werten.

Betrachtet man die SiSi-Bindung als Seitenkette einer Arylgruppe, kann der Einfluß eines Substituenten (z. B. Fluor) am Aromaten auf die Reaktivität dieser Seitenkette auf Grund der anzunehmenden Durchkonjugation durch die σ^+ -Werte verstanden werden. Da die Siliciumatome im Disilan durch ihre freiverfügbaren d-Orbitale elektronenarme, d. h. positive Reaktionszentren darstellen und wir eine nukleophile Reaktion betrachten, muß die Reaktionskonstante ρ einen positiven Wert besitzen. Die Substituentenkonstante, ausgehend von Phenyl mit 0,00, muß für Fluor in *p*-Stellung negativ sein; bisherige Angaben für die Substituentenkonstante ($\sigma^+ = -0,073$) für Fluor in *p*-Stellung bestätigen dies⁶.

Eine derartige Betrachtung über die σ^+ -Konstanten zeigt somit, daß die Elektronendichte in einem *p*-fluorsubstituierten Phenylderivat am Silicium höher sein wird als am unsubstituierten Phenyl, womit die schlechtere nukleophile Reaktionsbereitschaft verständlich wird. Gleichzeitig bedeutet die erhöhte Elektronendichte aber eine Verstärkung der SiSi-Bindung. Damit ist gezeigt, daß zwischen den Elektronendichten und den Kraftkonstanten einer SiSi-Bindung und ihrer chemischen Reaktivität ein Zusammenhang besteht. Substituenten wie Phenyl verstärken die SiSi-Bindung im Vergleich zur Methylsubstitution, eine weitere Verstärkung wird durch eine *p*-Fluorsubstitution erreicht. Die Verstärkung der SiSi-Bindung führt zu einer geringeren nukleophilen Reaktivität.

Die Autoren danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung Österreichs für apparative Unterstützung durch ein Forschungsprojekt, der Firma Wacker Chemie GmbH. für die Überlassung von Silanderivaten.

Experimenteller Teil

Die Meßanordnung

Die Spaltungsreaktion wurde in thermostatisierten Erlenmeyerkölbchen durchgeführt. Die Temperatur wurde durch einen Thermostaten (HAAKE F3) konstant gehalten. Die Homogenisierung des Reaktionsgemisches erfolgt durch einen Magnetrührer (Rührgeschwindigkeit 350 bis 400 Upm, geringere Rührgeschwindigkeiten ergeben stärker schwankende Werte für die Geschwindigkeitskonstante).

Zubereitung der Lösungen für eine Messung

Die Herstellung der Lösungen, die die Disilanderivate gelöst enthalten, erfolgt durch Einwiegen von 0,535 mmol des entsprechenden Disilanderivates in einem 25 ml-Meßkolben und Auffüllen mit Schwefelkohlenstoff. Im Dunkeln sind die Lösungen einige Tage lang haltbar.

Bromlösung: Etwa 0,16 ml frisch umkondensiertes Brom werden in einem Meßkolben mit Schwefelkohlenstoff auf 10 ml aufgefüllt; die Lösung ist, im Dunkeln aufbewahrt, einen Tag verläßlich verwendbar.

Zur Gehaltsbestimmung werden 2 ml dieser Lösung mit 0,1 N Natriumthiosulfatlösung titriert. Dazu werden zu ca. 50 bis 80 ml destilliertem Wasser 0,5 bis 1 ml gesättigte Kaliumiodidlösung zugefügt und 2,0 ml Bromlösung zufließen gelassen; nach gutem Umschütteln wird das ausgeschiedene Iod mit Natriumthiosulfat solange titriert, bis die Schwefelkohlenstoffphase hellrosa gefärbt erscheint. Nach Zufügen von Stärkelösung wird auf Entfärbung titriert.

Durchführung einer Messung

In Parallelbestimmungen werden in jeweils zwei Reaktionskolben je nach gewünschten Konzentrationsbedingungen 0,9—1,8 ml einer Disilan-enthaltenden Lösung eingefüllt. Nach Einstellung der Reaktionstemperatur von 23 °C werden 0,1—0,4 ml der Bromlösung bekannten Bromgehaltes zugefügt und mit der Zeitmessung begonnen.

Nun erfolgt die Probennahme abwechselnd einmal aus dem linken und einmal aus dem rechten Reaktionsgefäß bei gleichzeitiger Zeitmessung durch eine Stoppuhr. Je nach den gewählten Reaktionsbedingungen und den Adsorptionseigenschaften des jeweiligen Disilans bei 245 nm werden zwischen 2 bis 5 µl Probenflüssigkeit in die Säule aufgegeben.

Die Messung der Volumina, sowohl die der Disilanlösungen als auch die der Bromlösungen, erfolgt mit gasdichten Spritzen (HAMILTON 1001 TLL). Auf das Luer-Lock-Schraubgewinde wird eine etwa 20 cm lange Teflonkapillare aufgeschraubt. Auf diese Weise wird eine Berührung der Lösungen mit Metallteilen vermieden, so daß keine katalytisch wirkenden Metallspuren in das Reaktionsgemisch gelangen können. Dieselbe Problematik erfordert die Anfertigung dafür geeigneter Probennehmer. Diese werden hergestellt aus einem 8 mm starken Glasrohr, das zu einer Kapillare ausgezogen wird; über diese Glaskapillare wird ein angewärmter Teflonschlauch gezogen, so daß die freie Schlauchlänge etwa 4 bis 5 cm beträgt. Der verwendete Teflonschlauch hatte einen äußeren Durchmesser von 2 mm, einen inneren von 1,5 mm.

Durch Eintauchen des Teflonschlauches in das Reaktionsgemisch werden durch die Kapillarwirkung etwa 7 bis 9 µl Probe aufgesogen, die dann mit einer Microliter-Präzisionsspritze (HAMILTON 801 RNE) aufgenommen werden können. Mit dieser Spritze erfolgt die Aufgabe der Probensubstanz in den Flüssigkeitschromatographen. Die quantitative Auswertung der Substanzpeaks erfolgt über eine Höhenauswertung. Hierzu werden für jede Substanz in den benötigten Konzentrationsbereichen Eichkurven erstellt:

Von Lösungen mit bekannten Disilankonzentrationen wird jeweils 4- bis 6mal das Volumen eingespritzt, das auch bei der Messung gebraucht wurde. Zur graphischen Darstellung der Eichkurven wurden die aus diesen 4 bis 6 Einspritzungen gewonnenen Mittelwerte der Peakhöhe genommen. Anhand dieser Eichkurven können aus den maximalen Absorptionswerten Konzentrationswerte gewonnen und, zusammen mit der gemessenen Zeit, danach mittels eines Computerprogrammes die Geschwindigkeitskonstante bestimmt werden.

Darstellung der Substanzen

Die Darstellung der verwendeten Methyl-Phenyl-Disilane erfolgte nach bekannten Methoden. Auch die Darstellung von 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-bis(*p*-tolyl)disilan wurde bereits beschrieben⁷. Bisher noch nicht beschrieben wurden die folgenden Disilanderivate:

1,2-Dimethyl-1,1,2,2-tetrakis(m-tolyl)disilan

Aus 51 g (72,6 ml; 0,6 mol) 3-Bromtoluol und 19 g (0,70 mol) Magnesium werden 0,6 mol 3-Tolylmagnesiumbromid in etherischer Lösung hergestellt. Diese Lösung wird mit 35,4 ml (45 g; 0,3 mol) Trichlormethylsilan zu Methylbis-(*m*-tolyl)halogensilan umgesetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird 2mal destilliert. Das erhaltene Gemisch besteht nach ¹H-NMR-Messungen zu 71% aus dem Chlorprodukt und zu 29% aus dem Bromprodukt.

0,050 mol (13 g; ca. 12 ml) dieses Methyl-bis(*m*-tolyl)halogensilans werden mit 2,5 g Natrium in Toluol zu 1,2-Dimethyl-1,1,2,2-tetrakis(*m*-tolyl)-disilan gekoppelt. Das blaue Reaktionsgemisch wird mittels einer Umkehrfritte von restlichem Natrium befreit. Von der nun farblosen Lösung wird das Toluol abgezogen, der Rückstand wird aus Ethanol oder Petrolether umkristallisiert.

Ausbeute: etwa 40% Reinsubstanz, Fp = 43,5–44,5 °C.

Analyse: Ber. Si 12,46, C 79,94, H 7,60.
Gef. Si 12,44, C 79,90, H 7,55.

Protonenresonanzspektrum (10%ige Lösung in C₆D₆, TMS als Standard, δ in ppm): 0,76(Si—CH₃); 2,06 (aromat. CH₃); 6,93–7,56 (aromat. H).

Raman: 183 (s), 206 (s), 322 (s), 389 (m), 426 (w), 445 (w), 477 (m), 528 (s), 543 (sh), 675 (s), 716 (m), 748 (vw), 781 (m), 808 (m), 850 (m), 910 (w), 996 (s).

IR (Nujolverreibung): 280 (m), 344 (m), 368 (m), 389 (m), 427 (s), 458 (m), 474 (w), 517 (m), 543 (w), 662 (m), 696 (s), 707 (m), 766 (m), 857 (m), 886 (m).

1,2-Dimethyl-1,1,2,2-tetrakis(p-tolyl)disilan

77 g (0,5 mol; 62 ml) frisch destilliertes Methyltrichlorsilan werden mit einer etherischen Lösung aus 1 mol *p*-Tolylmagnesiumbromid zu Methylbis(*p*-tolyl)-chlorsilan bzw. -bromsilan umgesetzt. Durch eine Rohdestillation trennt man den Großteil des 4,4-Dimethylbiphenyls und weitere Nebenprodukte ab. Eine Feindestillation liefert 65 g (50%ige Ausbeute) eines Gemisches, bestehend aus 68% Methylbis(*p*-tolyl)chlorsilan und 32% Methylbis(*p*-tolyl)bromsilan; Kp_{0,1} = 128,5–132 °C.

Zur Kopplung zum symmetrischen Disilan werden 52 g (0,20 mol) des Methylbis(*p*-tolyl)halogensilans mit 10 g Natrium in Toluol umgesetzt. Nach Abfrühen des Natriums erfolgt eine Reinigung durch Umkristallisieren aus Ethanol oder Petrolether.

Ausbeute: 30 g (= 66% d. Th.), Fp.: 103,5–104,5 °C.

Analyse: Ber. Si 12,46, C 79,94, H 7,60.
Gef. Si 12,70, C 79,70, H 7,65.

Protonenresonanzspektrum (15%ige Lösung in CD₃Cl, TMS als Standard, δ in ppm): 0,58 (Si—CH₃); 2,29 (aromat. CH₃); 6,89–7,36 (aromat. H).

Raman: 179 (w), 198 (s), 275 (m), 294 (m), 336 (m), 379 (m), 430 (s), 494 (w), 514 (s), 604 (m), 637 (s), 665 (vw), 714 (w), 791 (s), 806 (s).

IR (Nujolverreibung): 337 (m), 355 (m), 380 (m), 393 (s), 485 (s), 490 (s), 590 (m), 617 (m), 635 (m), 700 (s), 710 (m), 753 (s), 773 (s), 797 (s).

Über 1000 cm⁻¹ liegende Banden werden nicht aufgelistet, da es sich bei diesen um bekannte, lagekonstante Banden der Methyl- bzw. der Tolygruppen handelt.

Die ebenfalls bisher noch nicht beschriebenen Derivate 1,1,2,2-Tetrakis(*p*-fluorphenyl)dimethyldisilan, 1,1,1-Tris(*p*-fluorphenyl)tri-

methylidisilan und 1,1,1-Tris(*p*-tolyl)trimethylidisilan wurden nach einem neuen elektrochemischen Verfahren zur Darstellung von Verbindungen mit SiSi-Bindungen aus den entsprechenden chloresubstituierten Monosilanderivaten hergestellt; über diese Methode und die Charakterisierung der Substanzen wird gesondert berichtet⁸.

Sämtliche Darstellungsoperationen wurden unter Schutzgas durchgeführt, die Lösungsmittel nach den üblichen Methoden getrocknet. Um eine möglichst hohe Reinheit der Disilanderivate zu gewährleisten, wurden die hergestellten Derivate mittels präparativer HPLC gereinigt.

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem NMR-Gerät WH 90 von Bruker aufgenommen.

Für die Aufnahme der IR-Spektren wurde ein Spektralphotometer 325 der Firma Perkin-Elmer und für die Raman-Spektren ein Spex-Ramalog mit einem 50 m W He/Ne-Laser als Lichtquelle verwendet.

Literatur

- ¹ Zusammenfassung in Hengge, E., J. organomet. Chem. Rev. Lib. **9**, 261 (1980).
- ² Hengge, E., Rev. Inorg. Chem., im Druck (1981).
- ³ Reffy, J., Nagy, J., Lazany, I., Per. Polytechnica Hung. **18**, 105 (1974).
- ⁴ Bundel, Yu. G., Bobrovskii, S. I., Smirnov, V. V., Novikova, I. A., Sergeev, G. B., Reutov, O. A., Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim. **1979**, 2129; engl. Übersetzung S. 1959.
- ⁵ Taketa, A., Kumada, M., Tarama, K., J. Chem. Soc. Japan **60**, 201 (1957); Pure chem. Sect. **78**, 999 (1957).
- ⁶ Johnson, C. D., The Hammett Equation, S. 33. Cambridge: At the University Press. 1973; Hansch, C., Leo, A., Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology. New York: J. Wiley. 1979.
- ⁷ Bažant, V., Chvalovský, V., Rathouský, J., Organosilicon Comp. **B IV/3**, 382.
- ⁸ Hengge, E., Firgo, H., J. organomet. Chem., im Druck (1981).