

Kurze Mitteilung

Synthese einiger 1-Naphtylsilane und -disilane

Karl Hassler

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

Synthesis of Some 1-Naphtylsilanes- and -disilanes (Short Commun.)

Summary. The syntheses of $ArSiCl_2H$, $ArSiH_2Br$, $[ArSiCl_2]_2Hg$, Ar_2SiH_2 , $ArSi_2Cl_5$, $[ArSiCl_2]_2$, $ArSi_2H_3$ and $[ArSiH_2]_2$ ($Ar = 1$ -naphtyl) are reported. The compounds are characterized with ^{29}Si -NMR-spectroscopy and elemental analysis.

Keywords. Naphtylsilanes; Naphtyldisilanes.

Einleitung

Naphtylsubstituierte Silane und Disilane können durch Abspalten der Naphtylgruppe mit HX/AlX_3 ($X = Cl, Br, I$) in die entsprechenden Halogensilane- und -disilane übergeführt werden. Bei Verwendung der phenylsubstituierten Silane als Ausgangssubstanzen kann in manchen Fällen das Halogensilan nicht vom gleichzeitig gebildeten Benzen abgetrennt werden, sei es wegen zu ähnlicher Siedepunkte oder wegen des Vorliegens eines azeotropen Gemisches [1]. Hier weisen die Naphtylsilane einen geeigneten Ausweg.

Ergebnisse, Synthesen

1-Naphtylbromsilan, $1-C_{10}H_7SiH_2Br$

20 g 1-Naphtylsilan [2], $1-C_{10}H_7SiH_3$, werden in 20 ml trockenem Diethylether gelöst und unter kräftigem Rühren ein mäßiger Strom trockener HBr eingeleitet (etwa 3 Stunden). Anschließend wird i. V. fraktioniert (95 – 100 °C/0.05 mm). Durch SiC-Spaltung mit entstandenes Naphtalin wird durch Sublimation abgetrennt.

Versuche, 1-Naphtylbromsilan mit Li- oder Na/K-Legierung zum 1,2-Bis(1-Naphtyl)disilan zu koppeln, brachten keinen Erfolg. Als einzig faßbare Verbindung konnte Bis(1-Naphtyl)silan isoliert werden.

Bis(1-Naphtyl)silan, $(1-C_{10}H_7)_2SiH_2$

20 g $1-C_{10}H_7SiH_2Br$ werden in einem Gemisch aus 20 ml Diethylether und 60 ml Petrolether gelöst und mit einem Überschuß Na/K-Legierung (1 : 3) versetzt. Man

rührt 24 h bei Raumtemperatur, filtriert, entfernt das Lösungsmittel i. V. und sublimiert gebildetes Naphthalin ab. Der Rückstand wird aus *n*-Hexan umkristallisiert. Man erhält auf diese Weise etwa 2 g (~16%) $(1-C_{10}H_7)_2SiH_2$ in Form farbloser Kristalle.

Elementaranalyse für $C_{20}H_{16}Si$ (gef./ber.): H 5.8/5.76, C 84.0/84.48%.

1-Naphtyldichlorsilan, $1-C_{10}H_7SiHCl_2$

Zu einem Überschuß von $HSiCl_3$ (etwa 200 g) in etwa 1 l Diethylether wird eine Lösung von 1-Naphtylmagnesiumbromid (bereitet aus 150 g 1-Bromnaphthalin) in 500 ml Et_2O bei $-50^\circ C$ langsam zugetropft. Man rührt noch einige Stunden bei Raumtemperatur, filtriert heiß und entfernt das Lösungsmittel sowie überschüssiges $HSiCl_3$. Der Rückstand wird fraktioniert. Man erhält etwa 100 g (~61%) $1-C_{10}H_7SiHCl_2$ (K.p.₂: $120^\circ C$).

Auf eine Elementaranalyse wurde verzichtet.

Bis(1-Naphtyldichlorsilyl)quecksilber $[1-C_{10}H_7SiCl_2]_2Hg$

27 g 1-Naphtyldichlorsilan und 18.6 g Bis[*t*-butyl] quecksilber werden in 250 ml *n*-Heptan gelöst und zum Sieden erhitzt. Bereits nach etwa 30 min bildet sich ein Niederschlag von $[1-C_{10}H_7SiCl_2]_2Hg$. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 12 h zum Sieden erhitzt. Der Niederschlag ist reines Bis(1-Naphtyldichlorsilyl)quecksilber.

Elementaranalyse für $C_{20}H_{14}Si_2Cl_4Hg$ (gef./ber.): H 2.37/2.16, C 36.66/36.78%.

Versuche, die Verbindung photolytisch oder thermisch zum 1,2-Bis(1-Naphtyl)tetrachlordisilan umzusetzen, schlugen stets fehl.

1-Naphtylpentachlordisilan, $1-C_{10}H_7Si_2Cl_5$ und
1,2-Bis(1-naphtyl)tetrachlordisilan, $[1-C_{10}H_7SiCl_2]_2$

Zu einem Überschuß Si_2Cl_6 (etwa 50 g, gelöst in 500 ml *n*-Heptan) wird bei $-70^\circ C$ langsam eine Lösung von 0.072 mmol 1-Naphtyllithium in etwa 300 ml Et_2O langsam zugetropft. Zur Darstellung von $[1-(C_{10}H_7SiCl_2)]_2$ nimmt man 0.036 mmol Si_2Cl_6 (9.7 g). Danach wird kurz zum Sieden erhitzt, heiß filtriert und das Lösungsmittel sowie überschüssiges Si_2Cl_6 i. V. entfernt. Der verbleibende Rückstand wird im Vakuum fraktioniert.

$1-C_{10}H_7Si_2Cl_5$ geht bei $135-140^\circ C/0.05$ über und erstarrt in der Vorlage (Ausbeute etwa 6 g = 46%).

Elementaranalyse für $C_{10}H_7Si_2Cl_5$ (gef./ber.): H 2.21/1.96, C 33.44/33.31%.

$[1-C_{10}H_7SiCl_2]_2$ wird nach der Destillation ($200-230^\circ C/0.05$) aus *n*-Heptan umkristallisiert (Ausbeute etwa 15 g = 21%).

Elementaranalyse für $C_{20}H_{14}Si_2Cl_4$ (gef./ber.): H 3.19/3.12, C 53.25/53.11%.

1-Naphtyldisilan, $1-C_{10}H_7Si_2H_5$ und *1,2-Bis(1-naphtyl)disilan* $(1-C_{10}H_7SiH_2)_2$

Beide Verbindungen können aus den Halogenderivaten durch Reduktion mit $LiAlH_4$ nach Standardverfahren erhalten werden. $1-C_{10}H_7Si_2H_5$ wird durch Va-

Tabelle 1. ^{29}Si -Verschiebungen (ppm) und Kopplungskonstanten^a (Hz) der (1-Naphtyl)silane

| Verbindung ^b | δ (Si) | δ (Si*) | 1J (SiH) | 1J (Si*H) | 2J (SiSiH) | 2J (Si*SiH) | 3J (SiCCH) |
|---|---------------|----------------|-------------|--------------|---------------|----------------|---------------|
| <i>Ar</i> SiCl ₂ H | -1.25 | | 289.9 | | | | 10.4 |
| <i>Ar</i> SiH ₂ Br | -27.9 | | 239.8 | | | | 9.0 |
| <i>Ar</i> SiH ₃ | -62.1 | | 200.9 | | | | 7.7 |
| <i>Ar</i> ₂ SiH ₂ | -39.0 | | 199.1 | | | | 7.0 |
| <i>Ar</i> SiCl ₂ Si*Cl ₃ | 1.45 | 0.02 | | | | | 9.6 |
| <i>Ar</i> SiCl ₂ SiCl ₂ <i>Ar</i> | 6.3 | | | | | | 9.1 |
| (<i>Ar</i> SiCl ₂) ₂ Hg | +100.6 | | | | | | ^c |
| <i>Ar</i> SiH ₂ Si*H ₃ | -65.8 | -99.35 | 196.2 | 195.7 | 7.1 ± 2 | 7.3 | 7.1 ± 2 |
| <i>Ar</i> SiH ₂ SiH ₂ <i>Ar</i> | -63.35 | | 194.2 | | 7.2 ± 1 | | 7.2 |

^a Entnommen aus den ^{29}Si -Spektren

^b *Ar* = 1-Naphtyl

^c Konnte wegen zu geringer Löslichkeit nicht gemessen werden

kuumdestillation (65 °C/0.05 mm) [$1\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{SiH}_2$]₂ durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan gereinigt.

Elementaranalyse für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Si}_2$ (gef./ber.): H 6.42/6.45, C 63.76/64.22%; für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Si}_2$ (gef./ber.): H 5.77/5.96, C 76.37/76.50%.

Kernresonanzspektren

Tabelle 1 faßt die gemessenen ^{29}Si -Verschiebungen und SiH-Kopplungskonstanten (entnommen aus den ^{29}Si -Spektren) zusammen. Sie sind jenen der entsprechenden Phenylverbindungen [3] sehr ähnlich. Bei den Disilanen *Ar*Si₂H₅ und *Ar*SiH₂SiH₂*Ar* konnten $^2J(\text{SiSiH})$ und $^3J(\text{SiCCH})$ nur mit einer Genauigkeit von etwa ± 2 Hz gemessen werden, weil im nicht entkoppelten Spektrum einzelne Linien überlagern.

Literatur

- [1] Pöschl M. (1987) Diplomarbeit, T. U. Graz
 [2] Ouelette R., Pang J. M., Williams S. H. (1972) J. Organomet. Chem. **39**: 267
 [3] Vgl. z. B. Marsmann H. (1981) ^{29}Si -NMR-Spectroscopic Results. In: NMR-Basic Principles and Progress. Springer, Berlin Heidelberg New York

Eingegangen 25. Januar 1990. Angenommen 2. Februar 1990