

Kurze Mitteilung

Schwingungsspektren und Synthese einiger Phenyl- und *p*-Tolyldisilane

Karl Hassler und M. Pöschl

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

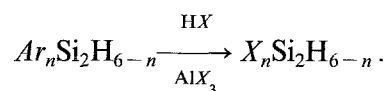
Vibrational Spectra and Syntheses of Some Phenyl- and *p*-Tolyldisilanes (Short Commun.)

Summary. The infrared and Raman spectra of Ph_3SiSiH_3 , Ph_3SiSiD_3 , $Ph_2HSiSiHPh_2$, $Ph_2DSiSiDPh_2$, PhH_2SiSiH_2Ph and PhD_2SiSiD_2Ph are reported and assigned with the aid of a normal coordinate analysis (NCA). The syntheses and vibrational spectra of the *p*-tolyldisilanes $pTol_3SiSiH_3$, and $pTolH_2SiSiH_2pTol$ are described, too.

Keywords. Phenylidisilanes; Deuterated phenylidisilanes; *p*-Tolyldisilanes.

Einleitung

Arylierte Disilane $Ar_nSi_2H_{6-n}$ sind wertvolle Ausgangsverbindungen zur Synthese halogener Disilane Hal_nSiH_{6-n} , weil die Arylgruppen leicht mit gasförmigen Halogenwasserstoffen unter Aluminiumhalogenidkatalyse abgespalten werden können



Ausgehend von den phenylierten Disilanen Ph_3SiSiH_3 , PhH_2SiSiH_2Ph und $Ph_2HSiSiHPh_2$ haben wir auf diesem Wege die entsprechenden Brom- und Ioddisilane [1] dargestellt. Dabei zeigte es sich, daß in einigen Fällen das entstandene Benzol vom Disilan destillativ nicht abgetrennt werden kann, sei es wegen zu ähnlicher Siedepunkte oder wegen der Bildung azeotroper Gemische. Ersetzt man die Phenylgruppe aber durch den *p*-Tolylrest, dann ist in diesen Fällen die Reindarstellung des Brom- bzw. Ioddisilans relativ problemlos möglich.

Wir haben daher einige Phenyl- bzw. *p*-Tolyldisilane, teilweise auch deren Si-deuterierte Derivate dargestellt und spektroskopisch charakterisiert.

Tabelle 1. Infrarot- und Raman-Spektren (cm^{-1}) der isotopen Phenyldisilane und ihre Zuordnung

<i>PhH₂SiSiH₂Ph</i>		<i>PhD₂SiSiD₂Ph</i>		<i>Ph₃SiSiH₃</i>		<i>Ph₃SiSiD₃</i>	
IR (l)	Ra (l)	IR (l)	Ra (l)	IR (s)	Ra (s)	IR (s)	Ra (s)
2 130 vs	2 135 vs, b	1 555 vs	1 548 s, b		2 135 s	1 552 m	1 560 s, b
2 120 vs		1 535 vs		2 118 ms	2 125 m	1 525 m	1 540 vs
920 vs	920 s, b	670 m	673 m	917 ms	915 w	661 m	665 w
905 sh		654 s	661 w	865 s		649 vs	651 mw
		910 w				859 vw	
868 w				856 m	850 vw		
840 vw	833 w						
		814 w					
				796 m			
				720 w		719 w	
813 m		564 vs	569 vw				
767 vs	770 w						
710 s	706 w	548 vs					
		530 m, sh	529 w				
731 ms		736 s		733 s		734 vs	736 m
				700 ms	700 w	701 s, sh	705 w
698 vs	693 m	698 vs	702 mw	692 vs		693 vs	
				672 ms	674 m		680 w
					644 vw		
618 vw	623 s	618 m	621 ms	618 w	614 m	615 vw	617 mw
		590 w					
	570 vw						
525 w	532 w		427 m	523 vs, b	520 m	360 ms	360 m
		385 mw					
470 mw		458 w, b	461 w, sh				
	460 s, b		427 m	523 vs, b	520 m	511 s	514 ms
					492 vs		
				462 s	460 w		
431 mw	423 vw	425 w, b		420 sh	431 mw	444 mw	444 w
				418 vs	416 vw	430 vw	432 m
				385 mw	381 w		
380 m	383 vw	377 mw	379 m				
365 m	371 vw	330 mw	333 ms				
347 mw	350 mw	315 mw					
				270 ms	270 s	270 m	269 vs
				235 m	237 ms	249 m	242 s
				221 m	229 s	230 m	231 s
	174 vs		163 ms		185 vs		190 vs

$Ph_2HSiSiHPh_2$		$Ph_2DSiSiDPh_2$		
IR (s)	Ra (s)	IR (s)	Ra (s)	
2 110 ms	2 121 s	1 539 ms	1 540 s	} $\nu_s, \nu_{as}, SiH_n/SiD_n$
786 s	798 vs 776 m	570 s 566 m, sh	570 mw 916 w 850 w	
654 s		517 s		} $\gamma, \tau, SiH_2/SiD_2$ } $\delta SiSiH/SiSiD$
733 s	730 m	732 s	738 m	
710 m	703 w	717 vw		
695 vs	694 w 684 ms	693 vs 673 w	692 m	$Ph (r)$ $Ph (v)$
	658 w 620 s		658 w 620 sh 610 vs	$Ph (s)$
				} $\rho SiH_n/SiD_n$
	515 s		468 mw	
470 s	478 w	436 m	468 mw	$\nu_{as} SiC_3 (t') \nu_{as} SiC_2 (t')$
438 mw	444 vw	422 w	420 m	$Ph (y), \nu_{as} SiC_2 (t')$
421 m	433 mw	422 w	420 m	$Ph (y)$
	392 mw		391 mw 383 m	} $\nu SiC (t)$ } $\nu_s SiC_2 (t)$
373 s		370 m		
			299 w, b 271 w	
232 s	237 s 200 s 179 s		235 s 200 s 176 s	} $\delta SiSiC, Ph (x), Ph (v)$

Ergebnisse und Diskussion

Synthesen

Während die phenylierten Disilane auf literaturbekannten Wegen [2–4] erhalten wurden, sind für die *p*-tolylsubstituierten Derivate neue Synthesen ausgearbeitet worden.

$pTol_3SiSiH_3$. 20 g (33.2 mmol) Hexa-*p*-tolyl-disilan wurden in etwa 150 ml Diethylether suspendiert, mit 3 ml Na/K-Legierung (1 : 3) versetzt und bei Raumtemperatur mehrere Tage gerührt. Es bildet sich eine braun bis grün gefärbte Suspension von $pTol_3SiK$, die zur Entfernung des überschüssigen Alkalimetalls mit Quecksilber versetzt und anschließend in einen Tropftrichter übergeführt wird.

Man legt etwa 30 g (176 mmol) $SiCl_4$ in 150 ml Et_2O vor und tropft die Suspension des $pTol_3SiK$ langsam unter Rühren und Eiskühlung zu. Anschließend wird heiß filtriert und das überschüssige $SiCl_4$ sowie der Ether im Vakuum entfernt. Der verbleibende kristalline Rückstand von $pTol_3SiSiCl_3$ wird nach Standardverfahren mit $LiAlH_4$ zum $pTol_3SiSiH_3$ umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird sauer hydrolysiert, die etherische Phase abgetrennt, getrocknet und der Ether destillativ entfernt. Den Rückstand kristallisiert man aus *n*-Hexan um. Man erhält etwa 10 g (45% bez. auf Si_2pTol_6) farblose Kristalle von $pTol_3SiSiH_3$.

Elementaranalyse für $Si_2C_{21}H_{24}$ (ber./gem.): C 75.76/75.12, H 7.26/7.09%.

$pTolH_2SiSiH_2pTol$. 100 g $pTolSiH_3$ [5] werden in 100 ml Diethylether gelöst und im Verlauf mehrerer Stunden trockene HBr eingeleitet. Es bildet sich quantitativ $pTolSiH_2Br$. Der Fortgang und Endpunkt der Reaktion kann gaschromatographisch leicht verfolgt werden.

Vom so erhaltenen und destillativ gereinigten $pTolSiH_2Br$ werden 60 g in einem Gemisch von 200 ml Petrolether/50 ml Diethylether gelöst, mit 3 g Li-Pulver versetzt und 36 h bei Raumtemperatur gerührt. Man filtriert von den entstandenen Salzen und überschüssigem Li über eine Umkehrfritte und fraktioniert im Vakuum (115 °C/0.05 mm). Neben wenig nicht umgesetztem $pTolSiH_2Br$ erhält man etwa 20 g $pTolH_2SiSiH_2pTol$ (55%), das in der Vorlage erstarrt.

Elementaranalyse für $Si_2C_{14}H_{18}$ (ber./gem.): C 69.35/68.67, H 7.48/7.47%. Bei der Verbrennung zeigten die Substanzen stets Neigung zu SiC-Bildung, so daß die Kohlenstoffwerte nicht die übliche Genauigkeit erreichten.

Spektren

Die Infrarot- und Raman Spektren der Phenylidisilane und ihrer deuterierten Derivate sind in Tabelle 1, die IR-Spektren der *p*-Tolyldisilane in kurzer Form weiter unten angegeben. Bis auf die SiH/SiD-Valenzschwingungen liegen oberhalb etwa $1\,000\text{ cm}^{-1}$ jedoch ausschließlich lagekonstante Linien der Arylgruppen, so daß die Spektren nur für den langwelligen Bereich angeführt sind.

$pTolSiSiH_3$ (IR): 2 120 vs, 935 sh, 920 s, 865 vs, 815 w, 798 vs, 770 mw, 705 vs, 640 vs, 628 vs, 597 vs, 515 vs, 488 s, 480 s, 360 m, 305 mw, 290 w.

$pTolH_2SiSiH_2pTol$ (IR): 2 120 vs, 920 vs, 900 s, 871 ms, 830 m (b), 795 s, 750 vs (b), 700 sh, 680 sh, 630 m, 613 m, 608 w, 590 m, 525 m, 492 s, 470 ms, 430 w (b), 380 m, 350 m (b).

Mit Hilfe eines an anderer Stelle beschriebenen [6, 7] vereinfachten Phenylmodelles wurden die Spektren der Phenylidisilane einer Normalkoordinatenanalyse unterzogen, deren Ergebnisse kurz zusammengefaßt seien.

Während die Spektren der Triphenyl- und Tetraphenylidisilane mit den Punktgruppen C_{3v} ($Ph_3Si_2H_3$) bzw. C_{2h} ($Ph_2HSiSiHPh_2$) gut interpretierbar sind, finden sich in jenen der Diphenyllderivate deutliche Anzeichen für das Vorliegen von sowohl

anti (C_{2h})-als auch gauche (C_2)-Isomeren aufgrund einer deutlich über KT liegenden Rotationsbarriere (so weisen sowohl die h_4 - als auch die d_4 -Verbindung jeweils drei Ir-aktive SiC-Valenzschwingungen auf und auch im Bereich der SiD_2 -Deformationen gilt das Alternativverbot nicht).

Die berechneten SiSi-Valenzkraftkonstanten (190 N/m für $Ph_4Si_2H_2$ und $Ph_3Si_2H_3$, 180–185 N/m für PhH_2SiSiH_2Ph) liegen zwischen jenen des Disilans selbst (175 N/m [8]) und des Hexaphenyldisilanes (200 N/m [9]).

Weitere Einzelheiten der NCA können von den Autoren jederzeit angefordert werden.

Literatur

- [1] Pöschl M., Diplomarbeit, T. U. Graz 1987
- [2] Steudel W., Gilman H. (1960) *J. Org. Chem.* **82**: 6129
- [3] Feher F., Plichta P., Giullery R. (1970) *Tetrahedron Lett.* 2889
- [4] Söllradl H, Hengge E. (1983) *J. Organomet. Chem.* **243**: 257
- [5] Selin T. G., West R. (1962) *J. Am. Chem. Soc.* **84**: 1856
- [6] Becher H. J., Höfler F. (1969) *Spectrochim. Acta* **25 A**: 1703
- [7] Hassler K. (1988) *Monatsh. Chem.* **119**: 863
- [8] Duncan J. L. (1964) *Spectrochim. Acta* **20**: 1807
- [9] Höfler F. (1976) *Monatsh. Chem.* **107**: 893

Eingegangen 25. Januar 1990. Angenommen 2. Februar 1990