

Synthese und Eigenschaften von 1,1,3,3-Tetrakis(pentafluorphenyl)-cyclo- di(silthian) und verwandten Verbindungen

H.-G. Horn und M. Probst

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II, Ruhr-Universität, D-44780 Bochum, Deutschland

Synthesis and Properties of 1,1,3,3-Tetrakis(pentafluorophenyl)-cyclo-di(silthiane) and Related Compounds

Summary. The synthesis of tetrakis(pentafluorophenyl)-cyclo-di(silthiane) and related compounds by reacting organosubstituted silanes with sulfur or hexamethyldisilthiane is reported. The compounds are characterized by analysis, by relative molecular mass, by ^1H , ^{13}C , ^{19}F , and ^{29}Si NMR spectroscopy, and by mass and IR spectra, respectively. Two ^{29}Si NMR signals of different intensity found for compounds with two different organic substituents on silicon are explained by the existence of diastereomers.

Keywords. Perfluoro-organic cyclo-di(silthianes); Synthesis; NMR spectra; Diastereomers.

Einleitung

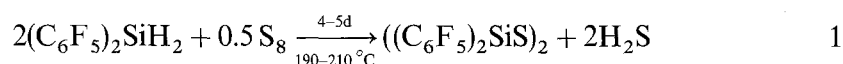
Vor kurzem wurde zusammenfassend über die physikalischen Eigenschaften von Substanzen mit mindestens einer Silicium-Schwefel-Bindung berichtet [1]. Dabei fiel auf, daß weder in der neueren Originalliteratur noch in älteren Übersichten ([1], vgl. die dort zitierten Übersichtsarbeiten) Verbindungen mit der Gruppierung $R_f\text{-Si-S}$, worin R_f eine Perfluororganogruppe bedeutet, beschrieben worden sind. Doch nicht nur aus diesem Grund bestand Interesse an der Synthese solcher Substanzen. Von pentafluorphenylsubstituierten Silanen ist bekannt, daß diese Gruppe deutlich fester an Silicium gebunden ist, als die Phenylgruppe, die mit Halogenwasserstoff relativ leicht als Benzol abgespalten werden kann. Übertragen auf die uns interessierenden Silthiane hieße das, ein weiteres Reaktionszentrum am Silicium – eine Si-Hal-Bindung – zu schaffen. Ferner schien die Einführung von Perfluororganogruppen an Silicium deshalb von Interesse, weil hiervon die Ringgröße cyclischer Silthiane durch die Raumerfüllung des ziemlich sperrigen Pentafluorphenylrestes beeinflußt werden könnte [1]. Um es vorwegzunehmen: die Hoffnung, durch Einführung von Pentafluorphenylgruppen zu größeren als den bisher bekannten Cyclosilathianen zu gelangen, erwies sich als nicht erfüllbar. Dennoch ergaben die Untersuchungen einige neue Erkenntnisse, über die hier berichtet werden soll.

Ergebnisse und Diskussion

I. Darstellung pentafluorphenylsubstituierter Cyclo-silthiane

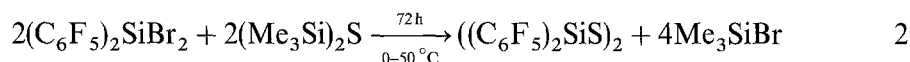
a. 1,1,3,3-Tetrakis(pentafluorphenyl)-cyclo-di(silthian), $((C_6F_5)_2SiS)_2$ (**1**)

Die Synthese von **1** [2] gelang durch Schwefelinsertion in die Si–H-Bindungen von $(C_6F_5)_2SiH_2$ und nachfolgende Kondensation unter H_2S -Austritt, eine Reaktionsweise, die schon früher erfolgreich zur Darstellung von Silthianen verwendet wurde [3–5, 1]. Allerdings ist es nicht möglich, die Umsetzung im Cariusrohr in Substanz durchzuführen, da hierbei untrennbare, zähe, schwarzbraune Produkte gebildet werden. Mit Dekalin als Lösungsmittel entsteht dagegen sowohl im offenen als auch im geschlossenen System die gewünschte Verbindung nach



in Form farbloser Kristalle mit etwa 20–40% Ausbeute (bezogen auf das eingesetzte Silan), je nachdem, ob man im offenen oder geschlossenen System arbeitet. Dabei wird Dekalin für Temperaturen bis maximal 210 °C, für höhere Temperaturen jedoch Frigen-113 (CCl_2FCF_2Cl) verwendet, da Schwefel mit organischen Lösungsmitteln bei 200 °C in vielen Fällen reagiert, jedoch nicht mit Frigen-113.

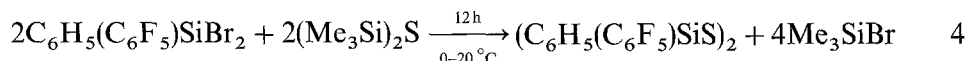
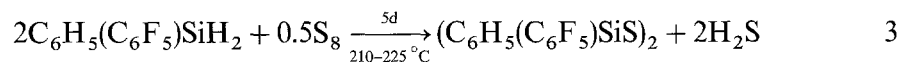
In besseren Ausbeuten (ca. 87–92%) kann **1** durch Umsetzung von Bis(pentafluorphenyl)di-bromsilan mit Hexamethyldisilthian dargestellt werden,



jedoch ist auch unter den hierbei milderen Bedingungen eine Sechsringverbindung der Form $((C_6F_5)_2SiS)_3$ nicht nachweisbar.

b. 1,3-Diphenyl-1,3-bis(pentafluorphenyl)-cyclo-di(silthian), $(C_6H_5(C_6F_5)SiS)_{2,3}$ (**2**)

Für die Darstellung von **2** stehen zwei prinzipielle Wege zur Verfügung. Einmal wäre es möglich, wie voranstehend beschrieben, $C_6H_5(C_6F_5)SiH_2$ mit oder ohne Lösungsmittel zu sulfurieren. Zum anderen wäre eine Transsulfurierung mit Hexamethyldisilthian als Schwefellieferant in Erwägung zu ziehen. Schematisch gilt für diese Reaktionen:



Bei der durch Gleichung 3 beschriebenen Reaktion entsteht, sowohl mit als auch ohne Lösungsmittel und wie aufgrund des ^{29}Si -NMR-Spektrums geschlossen werden kann, als Nebenprodukt in geringer Menge die analoge Sechsringverbindung (vgl. hierzu die Diskussion der ^{29}Si -NMR-Daten). Reaktion 4 verläuft quantitativ, und aufwendige Reinigungsoperationen entfallen.

Erhöht man jedoch bei der Durchführung nach Reaktion 3 im Cariusrohr ohne Lösungsmittel die Reaktionstemperatur auf 270 °C, dann nimmt die Reaktion einen

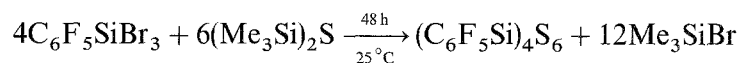
deutlich anderen Verlauf: Neben einem farblosen, schwerlöslichen, hochschmelzenden Festkörper enthält das Reaktionsrohr eine ebenfalls farblose, klare, gut kondensierbare Flüssigkeit. Während über die Struktur des farblosen, mit Wasser oder Dimethylsulfoxid explosionsartig unter Feuererscheinung reagierenden Festkörpers bisher keine eindeutigen Aussagen gemacht werden können, erwies sich die farblose Flüssigkeit hauptsächlich als Benzol neben Spuren von Thiophenol und Pentafluorthiophenol. Die Abspaltung von Benzol ist bei analogen Reaktionen schon früher beobachtet worden [3], wobei Adamantan-Strukturen auftreten. Dabei wurde jedoch ein anderes Silan/Schwefel-Verhältnis gewählt; im vorliegenden Fall kann kein Adamantan entstehen, da zu wenig Schwefel zur Verfügung steht, so daß möglicherweise ein ungeordnetes polymeres Haufenwerk mit einer größeren Zahl von Si-Si-Bindungen und nur wenigen Si-S-Bindungen gebildet wird. Zu dieser Vorstellung würde das oben geschilderte Verhalten des Reaktionsproduktes gegenüber Wasser bzw. Dimethylsulfoxid passen.

Nach NMR-spektroskopischen Beobachtungen (s. nachfolgend) entsteht bei der Darstellung des Cyclo-di(silthians) **2** auch etwas Cyclo-tri(silthian) ($C_6H_5(C_6F_5)SiS$)₃ (vgl. 3). Diese Feststellung gab Anlaß zur Synthese eines weiteren (bekannteren) Cyclo-silthians mit zwei verschiedenen Substituenten am Silicium. Ersetzt man die voluminöse Pentafluorphenylgruppe in **2** bei einer ähnlichen Synthese wie nach 4 durch die weitaus weniger voluminöse Methylgruppe, so entsteht zwar das gewünschte 1,3-Dimethyl-1,3-diphenyl-cyclo-di(silthian) **3**, doch bildet sich gleichzeitig, wie wiederum durch NMR-Spektroskopie (s. nachfolgend) gezeigt werden kann, in wesentlich größerer Menge als bei **2** auch das Cyclo-tri(silthian) ($CH_3(C_6H_5)SiS$)₃, dessen Menge während der Reinigung von **3** durch Sublimation infolge Umwandlung in **2** unter Ringverkleinerung deutlich abnimmt.

Ohne eindeutig sagen zu können, welcher Faktor beim Vergleich der Methyl- mit der Pentafluorphenylgruppe – Raumerfüllung oder/und Gruppenelektronenegativität – ursächlich beteiligt ist – die Reaktionsbedingungen sind es nicht, läßt sich an Hand NMR-spektroskopischer Untersuchungen feststellen, daß der Anteil des höher oligomeren Cyclo-tri(silthians) in der Reihe **3**–**2**–**1** der Reaktionsgemische bis auf Null abnimmt.

c. $(C_6F_5Si)_4S_6$ (**4**)

Die gezielte Synthese des pentafluorphenylsubstituierten Silathia-adamantans **4** ist durch Sulfurierung des Pentafluorphenyltribromsilans mittels Hexamethyldisilthian möglich:



Das als farbloses Pulver anfallende **4** zeigt eine höhere Hydrolyseempfindlichkeit als rein organo-substituierte Adamantane und ist in organischen wie in anorganischen Lösungsmitteln sehr schlecht löslich.

II. NMR-spektroskopische Untersuchungen

Von besonderer Bedeutung sowohl für die Zusammensetzung als auch für die Struktur der synthetisierten Verbindungen **1** und **2** waren ²⁹Si- und ¹³C-NMR-

Spektren, während ^{19}F - und ^1H -NMR-Spektren mehr der Vollständigkeit analytischer Beweise dienen.

Erwartungsgemäß besteht das ^{29}Si -NMR-Spektrum des Cyclo-di(silthians) **1** aus einem komplexen Multiplett infolge skalarer Kopplung zwischen dem Siliciumkern und den dazu *ortho*-, ggf. *meta*- und eventuell *para*ständigen Fluoratomen der C_6F_5 -Gruppe. Nimmt man eine ^{19}F -Breitbandentkopplung vor, so tritt ein einzelnes scharfes Signal bei -16.9 ppm relativ zu Tetramethylsilan auf. Das ist der zu erwartende Bereich, wenn man Vergleichsdaten [1] und die Beobachtung berücksichtigt, daß das Signal des synthetisierten Cyclo-tri(silthians) oder Cyclo-di(silthians) um einen in etwa konstanten Betrag in Richtung abnehmenden Feldes, d.h. zunehmender Frequenz, relativ zur Lage des ^{29}Si -NMR-Signals der hypothetischen oder auch realen Ausgangsverbindung R_2SiH_2 ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{H}, \text{Hal etc.}$) verschoben ist. Unerwartet im Vergleich zum beobachteten Singulett von **1** zeigt das ^{29}Si -NMR-Spektrum des Cyclo-di(silthians) für das Rohprodukt von **2** zwei verschiedene Signalgruppen, nämlich zwei komplexe Multipletts bei -8.1 und -8.8 ppm und zwei weitere, intensitätsschwächere bei -3.3 bzw. -4.4 ppm. Nach einer Reinigung durch Umkristallisieren oder Sublimieren verschwindet die intensitätsschwächere Signalgruppe meist völlig. Die beiden Einzelsignale gleicher Intensität bei -8.1 und -8.8 ppm gehen auf den Vierring **2**, die beiden Einzelsignale bei -3.3 und -4.4 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 2:1 dagegen auf das entsprechende Cyclo-tri(silthian) zurück. Das Auftreten mehrerer Signale statt eines Singulett hängt mit der Möglichkeit des Auftretens von Diastereomeren zusammen. Bei der Darstellung des ebenfalls an Silicium zwei unterschiedliche Substituenten ($\text{Me}=\text{CH}_3$ und $\text{Ph}=\text{C}_6\text{H}_5$) tragenden Cyclo-di(silthians) **3** wird in größerer Menge als Nebenprodukt auch das Cyclo-tri(silthian) gebildet. Auch hier werden zwei Signalgruppen komplexer Multipletts im ^{29}Si -NMR-Spektrum beobachtet: eine mit dem Intensitätsverhältnis 1:1 bei 6.12 und 6.09 ppm für den Vierring und eine mit dem Intensitätsverhältnis 2:1 bei 12.98 und 12.86 ppm für den Sechsring.

Für einen Vierring sind bei zwei unterschiedlichen Organogruppen am Silicium zwei Diastereomere bei der Darstellung zu erwarten, je nach dem ob zwei gleiche oder zwei verschiedene Substituenten ober- bzw. unterhalb der Ringebene angeordnet sind (Abb. 1).

Da die Entstehung beider Moleküle während der Darstellung gleich wahrscheinlich ist, wird ein Signalverhältnis von 1:1 im ^{29}Si -NMR-Spektrum gefunden. Die

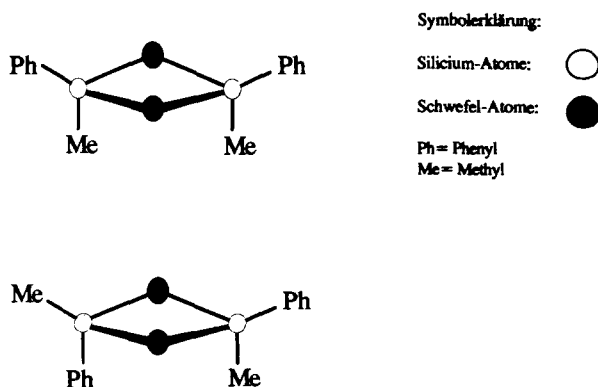


Abb. 1. Diastereomere des Vierrings von 1,2-Dimethyl-1,2-diphenyl-cyclo-di(silthian); Erläuterungen: s. Text

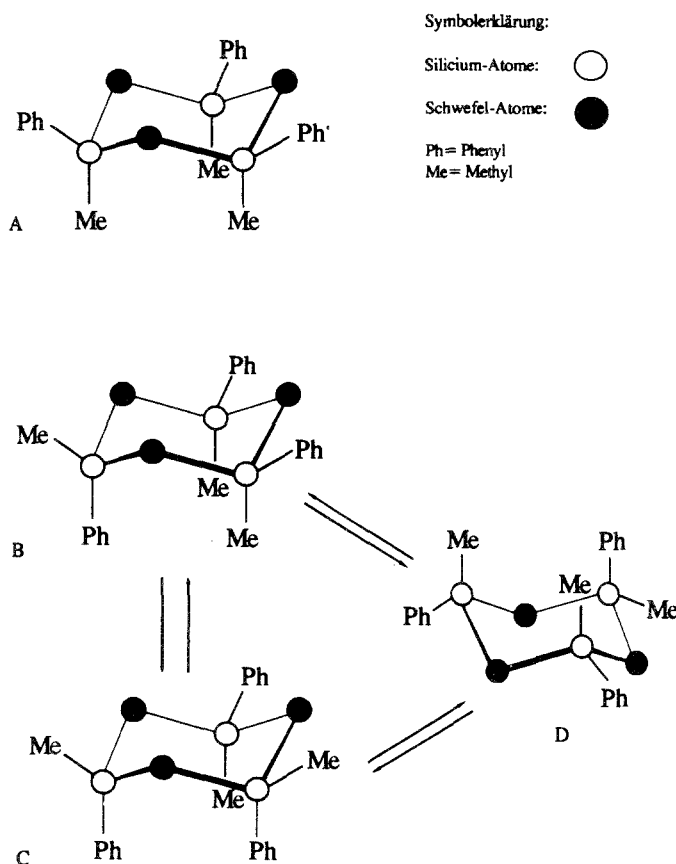


Abb. 2. Diastereomere des Sechsrings von 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triphenyl-cyclo-tri-(silthian); Erläuterungen: s. Text

gleichen Überlegungen gelten natürlich für **2**, wenn die Methyl- durch die Pentafluorphenyl-Gruppe ersetzt ist. Leider lassen sich keine plausiblen Begründungen finden, um zu klären, welches der Signale dem einen oder anderen Diastereomeren entspricht.

Für den mit dem Vierring **3** gleichzeitig dargestellten Sechsring 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triphenyl-cyclo-tri(silthian) gelten sinngemäß die gleichen Überlegungen wie für ersteren. Die möglichen Diastereomeren sind in Abb. 2 enthalten.

Im Isomeren **A** befinden sich drei Substituenten (Me) in axialer, drei (Ph) in äquatorialer Position. Vertauschen eine Methyl- und eine Phenylgruppe die Positionen (d.h. 1 Me, 2 Ph stehen nunmehr äquatorial und 1 Ph, 2 Me stehen axial), so entsteht Isomer **B**, das durch keine Symmetrieoperation mit **A** zur Deckung gebracht werden kann. Nimmt man einen solchen Austausch Ph gegen Me ein zweites Mal vor, so entsteht ein weiteres von **A** unterscheidbares Diastereomer **C** (d.h. 2 Me, 1 Ph stehen nunmehr äquatorial und 2 Ph, 1 Me stehen axial), das aber in **D** überführbar ist. Das Isomer **D** (d.h. 1 Me, 2 Ph stehen wieder äquatorial; 1 Ph, 2 Me stehen axial) aber ist wieder identisch mit **B**. Von den von **A** unterscheidbaren Diastereomeren **B–D** unterscheiden sich also zwei grundsätzlich von **A**, zwei sind miteinander identisch. Das bedeutet, daß das Mengenverhältnis eines solchen Diastereomeregemischs **B–C** zu **A** sich wie 2:1 verhalten muß. Ein solches Intensitätsverhältnis wird für die komplexen Multipletts der zweiten Signalgruppe von **3** bei 12.98 bzw. 12.86 ppm im ^{29}Si -NMR-Spektrum gefunden.

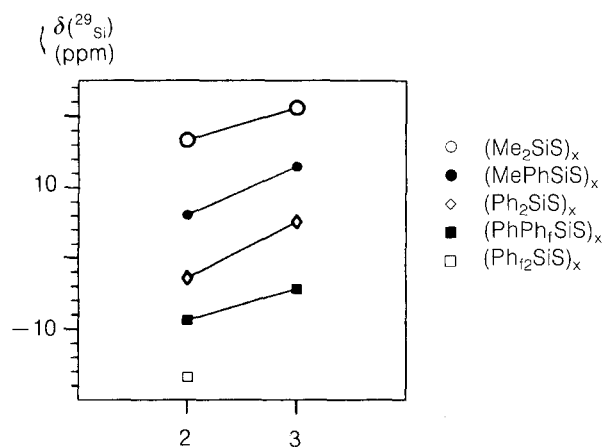


Abb. 3. ^{29}Si -chemische Verschiebung als Funktion von Ringgröße und Substituenten von $(RR'\text{SiSi})_x$ ($R, R' = \text{Me, Ph, Ph}_f, x = 2, 3$)

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt ebenfalls Signalgruppen, deren Intensitätsverhältnis 2:1 ist. Die Vielzahl der ^{13}C -Signale macht das Spektrum lediglich unübersichtlicher, Zahlenwerte finden sich unter Experimentelles.

Wie schon erwähnt, findet sich auch im ^{29}Si -NMR-Spektrum des 1,3-Diphenyl-1,3-bis(pentafluorphenyl)-cyclo-di(silthians) **2** eine Signalgruppe zweier komplexer Multipletts geringer Intensität bei -3.3 und -4.4 ppm, deren Intensitätsverhältnis 2:1 beträgt. Nach dem für $(\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiSi})_3$ über Diastereomergemische Gesagten dürfte es klar sein, daß es sich auch hier um die durch Diastereomere verursachten Signale des Sechsrings der Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{F}_5)\text{SiSi})_3$ handelt. Hierfür spricht auch die Größenordnung der chemischen Verschiebung, die in die Reihe der chemischen Verschiebungen ähnlicher Verbindungen [1] paßt, wie Abb. 3 zeigt.

Experimentelles

Alle hier erwähnten Verbindungen sind mehr oder weniger hydrolyse- und oxidationsempfindlich. Reaktionen, Kondensationen, Destillationen *etc.* wurden deshalb unter Schutzgas, in Vakuumapparaturen oder im Cariusrohr in der üblichen Weise durchgeführt. Der verwendete Schwefel war sublimiert.

NMR-Spektren: Die Aufnahme der ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren erfolgte an einem 80 MHz-PFT-Bruker-Spektrometer (5 mm). Locksubstanz war entweder Deuteriochloroform oder -benzol. ^{29}Si -NMR-Spektren wurden mit einem 250 MHz-PFT-Bruker-Spektrometer erhalten (Locksubstanz wie zuvor). Alle chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben, der jeweilige Kern in $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ dient als innerer Standard, CFCl_3 wird bei ^{19}F -NMR-Messungen als Standard verwendet. Positives Vorzeichen bedeutet Verschiebung nach abnehmendem Feld, d.h. steigende Frequenz. Es bedeuten: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quintuplett, kM = komplexes Multiplett.

IR-Spektren: IR-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer Gitter-Spektrometer 457 bzw. mit einem Bruker FT-Spektrometer IFS85 aufgenommen. Feste Proben wurden als KBr-Preßlinge, flüssige als kapillarer Film zwischen KBr-Scheiben und leichtflüchtige in einer 10 cm langen Gasküvette mit KBr-Fenstern vermessen. (ν in cm^{-1}); es bedeuten: br (breit), w (schwach), m (mittel), s (stark), vs (sehr stark).

Massenspektren (MS) wurden an einem Gerät Varät-MAT-CH7 mit Datensystem SS 100 und Plotter aufgenommen. Die Energie des Elektronenstrahls beträgt 72 eV, der Emissionsstrom beträgt 300 μA ; die Temperatur des Einlaßsystems wird jeweils auf maximalen Ionenstrom optimiert. MS-Angaben: Molmassen (Bruchstück, Intensität %).

*Ausgangsverbindungen**Organosiliciumverbindungen*

Methyl-phenyl-dichlorsilan, Diphenyldichlorsilan und Hexamethyldisilthian standen zur Verfügung. Diphenylsilan und Monophenylsilan sind nach Literaturangaben [6] durch Reduktion der entsprechenden Chlorsilane mittels Lithiumalanat erhalten worden. Das zum Vergleich der ^{29}Si -NMR-Spektren von **1** bzw. **2** benötigte Oligomergemisch **3** wurde nach Literaturangaben [11] hergestellt.

Dichlorsilan

Die Darstellung von Dichlorsilan erfolgte in etwas abgewandelter Form nach Literaturangaben [7]. Auf ein Gemisch von Diphenylsilan, Aluminiumtrichlorid und Monobrombenzol wird Chlorwasserstoff kondensiert. Man läßt die Temperatur des Reaktionsgemisches innerhalb von fünf Stunden auf Raumtemperatur ansteigen und rührt dann bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2 Stunden. Danach wird das Reaktionsgemisch einer fraktionierten Kondensation unterworfen ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$); das gewünschte Produkt (Cl_2SiH_2) befindet sich in der auf $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Falle.

^1H -NMR: 5.00 ppm (s) (Lit. [8]: 5.2 ppm), ^{29}Si -NMR: -11.00 ppm (t) (Lit. [9]: -11.00 ppm).

Monochlor-monophenylsilan

Durch Umsetzung von Monophenylsilan mit Sulfurylchlorid erhältlich [13].

Ausbeute: 80% d. Th. bez. auf $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$; Sdp: $160\text{--}163\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Lit. [9]: $162\text{ }^{\circ}\text{C}$); ^{29}Si -NMR: -17.1 ppm (t).

Monophenyl-pentafluorphenylsilan

Darstellung nach *Barbier-Grignard*. Pentafluorbrombenzol (20 g = 0.081 mol) und Magnesiumspäne (2.1 g = 0.086 mol) werden in Diethylether zwölf Stunden erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsprodukts auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird Monophenyl-monochlorsilan (11.5 g = 0.081 mol) in Diethylether zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird weitere zwölf Stunden unter Rückfluß erhitzt, Cyclohexan hinzugefügt und der Ether abdestilliert. Das entstandene Magnesiumsalz wird abgefritten und das Filtrat fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 85% (= 23.5 g) d. Th. bez. auf $\text{F}_5\text{C}_6\text{Br}$; Sdp: $86\text{ }^{\circ}\text{C}/1$ torr (Lit. $84\text{ }^{\circ}\text{C}/1$ torr [10]; $\text{C}_{\text{ber.}}$: 52.5%, $\text{C}_{\text{gef.}}$: 52.6%; $\text{H}_{\text{ber.}}$: 2.5%, $\text{H}_{\text{gef.}}$: 2.5%; ^1H -NMR: 5.0 ppm (SiH_2), 7.3–7.7 ppm (KM, C_6H_5); ^{13}C -NMR: 122.6 ppm (C–Si von C_6H_5), 128.2 ppm (o), 132.2 ppm (m) 128.5 ppm (p), 105.2 ppm (C–Si von C_6F_5), 148.9 ppm (o, d), 137.5 (m, d), 145.9 (p, d); ^{19}F -NMR: -125.9 ppm (o), -160.8 ppm (m), -149.9 ppm (p); ^{29}Si -NMR: -50.20 ppm (t); IR: 3035 (w), 3025 (br, w), 2181 (s), 1640 (s), 1510 (br, vs), 1481 (s), 1465 (br, vs), 1430 (s), 1380 (s), 1290 (s), 1120 (m), 1090 (s), 975 (br, vs), 935 (br, m), 854 (br, vs), 831 (vs), 620 (m), 560 (m), 500 (m) cm^{-1} ; MS: 274 (M^+ , 15%), 196 ($\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}$, 25%), 168 (C_6F_5 , 30%), 117 (C_5F_3 , 25%), 106 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}$, 22%), 98 (C_5F_2 , 17%), 77 (C_6H_5 , 20%), 51 (C_4H_3 , 15%).

Bis(pentafluorphenyl)-silan

Darstellung nach *Barbier-Grignard*. Pentafluorbrombenzol (15 g = 0.041 mol) und Magnesiumspäne (1.6 g = 0.066 mol) werden in Diethylether gegeben und zwölf Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsproduktes auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird eine Lösung von Dichlorsilan (3.1 g = 0.031 mol) in Diethylether aus einem Cariusrohr mit Teflonhahn zugetropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen, erhitzt weitere zwölf Stunden unter Rückfluß, fügt Cyclohexan hinzu, destilliert den Ether ab und entfernt das Magnesiumsalz durch Abfritten. Anschließend wird fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 74% (= 8.2 g) d.Th. bezogen auf C_6F_5Br ; Sdp: 94–97 °C/2 torr (Lit. 92 °C/2 torr [10]); $C_{ber.}$: 39.1%, $C_{gef.}$: 39.5%; $H_{ber.}$: 0.5%, $H_{gef.}$: 0.5; 1H -NMR: 5.14 ppm (SiH_2); ^{13}C -NMR: 101.5 ppm (C–Si), 149.2 ppm (o, d), 137.6 ppm (m, d), 143.8 ppm (p, d); ^{19}F -NMR: –125.7 ppm (o), –160.1 ppm (m), –147.8 ppm (p); ^{29}Si -NMR: –66.54 ppm (t); IR: 2105 (br, s), 1640 (s), 1512 (vs), 1468 (br, vs), 1380 (s), 1290 (s), 1090 (br, s), 970 (s), 861 (s), 830 (s), 625 (w), 535 (w), 505 (w) cm^{-1} ; MS: 364 (M^+ , 22%), 334 ($C_{12}F_{10}$, 35%), 248 ($C_{12}F_4Si$, 65%), 227 ($C_{11}F_5$, 20%), 167 (C_6F_5 , 60%), 148 (C_6F_4 , 55%), 117 (C_8F_3 , 95%), 96 (C_5F_2 , 38%).

Phenyl-pentafluorphenyl-dibromsilan

Die Ausgangsverbindung $C_6H_5(C_6F_5)SiH_2$ läßt sich nicht mit elementarem Brom oxidieren, während N-Bromsuccinimid hierfür geeignet ist. Zu überschüssigem N-Bromsuccinimid (4 g = 0.025 mol), aufgeschlämmt in Cyclohexan, wird $C_6H_5(C_6F_5)SiH_2$ (3 g = 0.011 mol) bei 70 °C zugetropft und das Reaktionsgemisch zwölf Stunden gerührt. Das entstandene Succinimid wird abgefrittet und das Filtrat fraktioniert. Man erhält eine klare, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit.

Sdp.: 130 °C/0.1 torr; Ausbeute: 76% (= 3.6 g) d.Th. bezogen auf eingesetztes Silan; auf eine Elementaranalyse wurde wegen eindeutiger NMR-Daten verzichtet; 1H -NMR: 7.3–7.7 ppm (kM); ^{13}C -NMR: 134.2 ppm (C–Si von C_6H_5), 134.0 ppm (o), 128.5 ppm (m), 132.4 ppm (p), 106.6 ppm (C–Si von C_6F_5), 148.8 ppm (o, d), 133.4 ppm (m, d), 140.9 ppm (p, d); ^{19}F -NMR: –123.9 ppm (o), –159.9 ppm (m), –146.5 ppm (p); ^{29}Si -NMR: –16.1 ppm.

Pentafluorphenyltribromsilan und Bis(pentafluorphenyl)dibromsilan

Darstellung nach modifizierter *Rochow*-Synthese [12]. Ein 70 cm Quarzrohr (Durchmesser 2 cm) wird in fünf Schichten jeweils mit Quarzwolle und einer Mischung von Silicium-Kupferpulver (Massenanteile: 85%/15%) gefüllt und senkrecht in einem Röhrenofen bei 630 °C unter leichtem Stickstoffstrom getempert. Innerhalb sechs Stunden werden 100 g Brompentafluorbenzol in die 630 °C-Zone getropft. In zwei hintereinandergeschalteten Kühlfallen (–80 °C, –196 °C) werden alle flüchtigen Bestandteile ausgefroren. Durch fraktionierte Destillation werden die pentafluorphenylsubstituierten Bromsilane isoliert. Das Rohdestillat am Siedepunkt des Pentafluorphenyl-tribromsilans, das durch Dekafuor-biphenyl verunreinigt ist, wird auf 5 °C gekühlt, so daß das ein großer Teil des Biphenyls auskristallisiert und abgetrennt werden kann.

$C_6F_5SiBr_3$: Sdp.: 70–72 °C/0.6 torr (Lit.: 70 °C/0.6 torr [12]); ^{13}C -NMR: 104.2 ppm (C–Si von C_6F_5), 133.1 ppm (o, d), 149.3 ppm (m, d), 139.7 ppm (p, d); ^{29}Si -NMR: –52.17 ppm (kM); MS: 436 (M^+ , 40%), 355 ($M^+ - Br$, 38%), 334 ($C_{12}F_{10}^+$, 100%), 315 ($C_{12}F_9^+$, 29%), 296 ($C_{12}F_8^+$, 43%), 274 ($M^+ - 2 Br$, 40%), 195 ($C_6F_5Si^+$, 24%), 167 ($C_6F_5^+$, 20%), 148 ($C_6F_4^+$, 33%), 129 ($C_6F_3^+$, 34%), 117 ($C_5F_3^+$, 32%), 98 ($C_6F_2^+$, 23%), 79 (Br^+ , 53%), 47 (SiF^+ , 22%).

$(C_6F_5)_2SiBr_2$: sdp.: 110–114 °C/0.6 torr (Lit.: 110 °C/0.6 torr [12]); ^{13}C -NMR: 104.0 ppm (C–Si von C_6F_5), 133.4 ppm (o, d), 148.8 ppm (m, d), 140.9 ppm (p, d); ^{19}F -NMR: –126.2 ppm (o), –160.5 ppm (m), –146.2 ppm (p); ^{29}Si -NMR: –34.80 ppm (kM); MS: 522 (72%, M^+), 443 ($M^+ - Br$, 41%), 361 ($(C_6F_5)_2Si^+$, 100%), 334 ($(C_6F_5)_2^+$, 17%), 296 ($C_{12}F_8^+$, 17%), 277 ($C_{12}F_7^+$, 46%), 258 ($C_{12}F_6^+$, 37%), 148 ($C_{12}F_7^+$, 17%), 129 ($C_6F_3^+$, 27%), 117 ($C_5F_3^+$, 16%), 98 ($C_5F_2^+$, 11%), 79 (Br^+ , 17%), 47 (SiF^+ , 10%).

Tetrakis(pentafluorphenyl)-cyclo-di(silthian) ((C₆F₅)₂SiS)₂, 1

a) Versucht man, **1** durch Schwefeleinschub in $(C_6F_5)_2SiH_2$ im Cariusrohr zu synthetisieren, so werden bei 210 °C/5 Tage nur schwarze, nicht aufzuarbeitende Reaktionsprodukte erhalten. Unterhalb 170 °C tritt keine Reaktion ein.

b) Unter Verwendung von Dekalin (*ca.* 50–100 ml) als Lösungsmittel (Schutzgas: Argon) werden bei etwa 200 °C 3–5 g $(C_6F_5)_2SiH_2$ ($= 0.011 \text{ mol} - 0.09 \text{ mol}$) und Schwefel (0.7–1.2 g = 0.0027–0.0047 mol) 72 h zur Reaktion gebracht, wobei sich das Reaktionsgemisch nach 48 h dunkelbraun färbt und nach weiteren 24 h ein hell gefärbter Niederschlag ausfällt. Mehrfaches Umkristallisieren aus Benzol führt zu einem hellgelben Reaktionsprodukt. Ausbeute: 20% d.Th. bez. auf eingesetztes Silan; Smp.: 198 °C (nach mehrmaligem Umkristallisieren). Die Molmasse kann kryoskopisch in Benzol wegen zu geringer Löslichkeit von **1** nur ungenau bestimmt werden. Das im ^{29}Si -NMR-Spektrum protonenkoppelbare Signal bei –21.9 ppm ist auf eine Nebenreaktion mit Dekalin zurückzuführen.

$C_{ber.}$: 36.5%, $C_{gef.}$: 36.9%; $S_{ber.}$: 8.1%, $S_{gef.}$: 7.3%; Molmasse (ber.): 788.54 (g/mol); Molmasse (gef.): 730 ± 110 (g/mol); ^{19}F -NMR: –127.3 ppm (*o*), –159.4 ppm (*m*), –146.0 ppm (*p*); ^{29}Si -NMR: –16.7 ppm (kM), –21.9 ppm (q).

c) Führt man die gleiche Reaktion (ohne Ar) wie voranstehend (b) im Cariusrohr (210 °C/4 Tage) durch und läßt das Reaktionsprodukt bei Raumtemperatur stehen, so fällt aus der hellbraunen Lösung ein weißer Niederschlag aus, der, zweimal aus Benzol umkristallisiert, ein völlig weißes Produkt ergibt.

Ausbeute: 40% d.Th. bez. auf eingesetztes Silan nach einmaligem Umkristallisieren; $C_{ber.}$: 36.5%, $C_{gef.}$: 36.1%; $S_{ber.}$: 8.1%, $S_{gef.}$: 7.6%; ^{13}C -NMR: 107.2 ppm (C–Si); 137.2 ppm (*o*), 148.6 ppm (*m*), 144.4 ppm (*p*); ^{19}F -NMR: –126.1 ppm (*o*), –159.3 ppm (*m*), –145.5 ppm (*p*); ^{29}Si -NMR: –16.9 ppm (kM); IR: 1640 (*m*), 1515 (*vs*), 1465 (*vs*), 1380 (*s*), 1292 (*s*), 1091 (*vs*), 971 (*vs*), 725 (*w*), 630 (*m*), 580 (*w*), 525 (*m, br*), 571 (*w, br*), 450 (*w, br*) cm^{-1} ; MS: 788 (M^+ , 95%), 621 ($M^+ - C_6F_5$, 18%), 542 ($M^+ - C_6F_6SiS$, 22%), 394 ($C_{12}F_{10}SiS$, 26%), 331 ($C_{11}F_9Si$, 30%), 246 (C_6F_6SiS , 34%), 227 ($C_6F_5 - SiS$, 46%), 148 (C_6F_4 , 20%), 129 (C_6F_3 , 23%).

1,3-Diphenyl-1,3-bis(pentafluorphenyl)-cyclo-di(silthian) $((C_6H_5(C_6F_5)SiS)_2, \mathbf{2})$

a) Bei Reaktion von $C_6H_5(C_6F_5)SiH_2$ (3–5 g = 0.011–0.018 mol) wird Schwefel (0.7–1.2 g = 0.003–0.005 mol) im verschlossenen Rohr bei 210 °C 5 Tage zur Reaktion gebracht. Es entstehen ein leicht bräunlich gefärbter Feststoff und Schwefelwasserstoff. Durch mehrmaliges Umkristallisieren des Festkörpers aus Cyclohexan oder Benzol erhält man weiße Kristalle von Smp. 126 °C.

Ausbeute: 55% d. Th. bez. auf eingesetztes Silan; $C_{ber.}$: 47.3%, $C_{ref.}$: 46.9%; $H_{ber.}$: 1.6%, $H_{gef.}$: 1.6%; $S_{ber.}$: 10.5%, $S_{gef.}$: 10.5%; Molmasse (ber.): 608.64 (g/mol), Molmasse (gef.): 615 ± 30 (g/mol) (kryosk. in Benzol); 1H -NMR: 7.3–7.7 ppm (kM); ^{13}C -NMR: 135.1 ppm (C–Si von C_6H_5), 128.7 ppm (*o*), 133.3 ppm (*m*), 131.9 ppm (*p*), 108.4 ppm (C–Si von C_6F_5), 137.5 ppm (*o, d*), 148.6 ppm (*m, d*), 143.7 ppm (*p, d*); ^{19}F -NMR: –126.1 ppm (*o*), –159.3 ppm (*m*), –145.5 ppm (*p*); ^{29}Si -NMR: a) –8.1 ppm (kM), b) –8.8 ppm (kM) (Flächenverhältnis der Signale a:b = 1:1); bei manchen Umsetzungen kann durch ^{29}Si -NMR-Spektroskopie noch das Auftreten des Sechsrings $(C_6H_5(C_6F_5)SiS)_3$ (δ (^{29}Si) = –3.3 und –4.4 ppm; Flächenverhältnis der Signale: 2:1) in geringer Menge beobachtet werden. IR: 3074 (*m*), 3051 (*m*), 3010 (*m*), 1957 (*w*), 1889 (*w*), 1813 (*w*), 1641 (*vs*), 1590 (*m*), 1515 (*vs, br*), 1463 (*s, br*), 1431 (*vs*), 1379 (*s*), 1295 (*s*), 1138 (*m*), 1110 (*s*), 1092 (*vs, br*), 969 (*s*), 737 (*s*), 725 (*m*), 706 (*s*), 696 (*s*), 625 (*s*) 593 (*s*), 524 (*s*), 493 (*m*), 434 (*m*); MS: 608 (M^+ , 20%), 531 ($M^+ - C_6H_5$, 8%), 441 ($M^+ - C_6F_5$, 10%), 336 ($C_{12}H_5F_5SiS_2$, 100%), 272 ($C_{12}H_5F_5Si$, 20%), 206 ($C_{12}H_5F_3$, 30%), 106 (C_6H_6Si , 18%), 77 (C_6H_5 , 20%), 51 (C_4H_3 , 10%).

b) Durch Erhitzen (Ölbadtemperatur 225 °C/2–3 Tage) derselben Ausgangskomponenten (Mengenverhältnisse wie bei a) in Dekalin als Lösungsmittel (Schutzgas Argon) kann **2** erhalten werden. Das Dekalin wird vorsichtig entfernt, wobei ein brauner Feststoff, der durch mehrmaliges Umkristallisieren (wie zuvor a) gereinigt wird, anfällt. Als geringfügige Verunreinigung tritt ein nur durch ^{29}Si -NMR (δ (^{29}Si) = –21.8 ppm) nachweisbares Reaktionsprodukt mit dem Lösungsmittel auf. Ausbeute und Analytische Daten wie zuvor.

Zur Vermeidung dieser Verunreinigung wurde als weiteres Lösungsmittel 1,1,2-Trichlortrifluorethan (Frigen 113) gewählt. Diese Reaktion kann jedoch nur im Cariusrohr durchgeführt werden (200 °C/3 Tage). Restschwefel läßt man nach Abkühlen auskristallisieren, engt die Lösung ein und erhält dann

einen weißen Feststoff, der dieselben analytischen Daten wie das nach Methode a) hergestellte Produkt zeigt.

c) Zu ausgefrorenem $C_6H_5(C_6F_5)SiBr_2$ (3–5 g = 0.007–0.012 mol) in einem Cariusrohr wird die stöchiometrische Menge Hexamethyldisilthian (1.24–2.06 g = 0.007–0.012 mol) durch einen mit dem Cariusrohr verbundenen Teflonhahn zugegeben. Schon beim Auftauen setzt die Reaktion ein, wie man an der Bildung eines weißen Feststoffes sehen kann. Nach zwölfstündigem Rühren der Reaktionsmischung mittels eines Magnetrührstäbchens wird der flüchtige Teil (Me_3SiBr) des Reaktionsproduktes durch Kondensation abgezogen; es hinterbleibt ein weißer Feststoff. In der flüchtigen Komponente kann ^{29}Si -NMR-spektroskopisch nur Me_3SiBr (δ (^{29}Si) = 27.25 ppm), jedoch nicht mehr $(Me_3Si)_2S$ nachgewiesen werden. Die Umsetzung verläuft quantitativ. Der weiße Feststoff, Verbindung **2**, kann aus Cyclohexan umkristallisiert werden. Ausbeute 100% d. Th. bez. auf eingesetztes Silan, analytische Daten wie unter a) angegeben.

$(C_6F_5Si)_4S_6$ **4**

3 g des Gemisches $C_6F_5SiBr_3/(C_6F_5)_2$ werden mit 1.3 g Hexamethyldisilthian in Chloroform versetzt. Schon nach kurzer Zeit bildet sich ein farbloser Feststoff. Nach 48 Stunden werden alle kondensierbaren Stoffe, darunter Trimethylbromsilan, entfernt. Der Rückstand, der weiterhin mit Spuren Dekafluorbiphenyl verunreinigt ist, wird mehrmals mit Chloroform gespült und im Vakuum (10^{-4} torr) getrocknet. Ausbeute: 30% d. Th. bez. auf eingesetztes Silan (nach Abtrennung des größten Teils von $(C_6F_6)_2$ im Ausgangsgemisch durch direkten Vergleich der Intensität des C_1 -Atoms in beiden Verbindungen durch ^{13}C -NMR).

$C_{ber.}$: 29.6%, $C_{gef.}$: 29.1%; $H_{ber.}$: 0.0%, $H_{gef.}$: 0.0%; $S_{ber.}$: 19.8%, $S_{gef.}$: 19.3%; ^{29}Si -NMR: –21.9 ppm (kM); MS: 713 ($M^+ - C_6F_5SiS_2$, 58%), 565 ($C_{12}F_{11}Si_3S_4^+$, 20%), 417 ($C_6F_7Si_3S_4^+$, 16%), 319 ($C_6F_5Si_2S_3^+$, 11%), 325 ($C_6F_7Si_2S_2^+$, 17%), 269 ($C_6F_5SiS_2^+$, 16%), 227 ($C_6F_3SiS^+$, 46%), 177 ($C_5F_3SiS^+$, 62%), 148 ($C_6F_4^+$, 10%), 129 ($C_6F_3^+$, 14%), 110 ($C_6F_2^+$, 29%), 86 ($C_4F_2^+$, 17%), 47 (SiF^+ , 34%).

Dank

Herrn Prof. Dr. H. Duddek, Lehrstuhl für Strukturchemie der Fakultät für Chemie der Ruhruniversität, danken wir für Diskussionen, dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] Horn H-G (1992) J prakt Chem/Chemiker-Ztg **334**: 201
- [2] Block BP, Powell WH, Fernelius WC (1990) Inorg Chem Nomenclature (Am Chem Soc) ACS Prof Ref Book, S 87 (1990)
- [3] Horn H-G, Hemecke M (1985) Chemiker Ztg **109**: 409
- [4] Horn H-G, Hemecke M (1985) Chemiker Ztg **109**: 1
- [5] Horn H-G, Töpfer B, Hemecke M (1991) Chemiker Ztg **115**: 15
- [6] Benkeser RA, Landesmann H, Foster DJ (1952) J Am Chem Soc **74**: 648
- [7] Sülentrup R (1991) Dissertation, Ruhr-Univ, Bochum
- [8] Ebsworth EAV, Tuner J (1963) J Phys Chem **67**: 805
- [9] Fritz G, Kummer D (1961) Chem Ber **94**: 1143
- [10] Lappert MF, Lynch J (1968) Chem Comm **1968**: 750
- [11] Horn H-G, Hemecke M (1985) Chem Ztg **109**: 145
- [12] Weidenbruch M, Wessal N (1972) Chem Ber **105**: 173
- [13] Hemecke M (1985) Dissertation, Ruhr-Univ, Bochum

Received March 1, 1995. Accepted (revised) June 14, 1995