

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES SILIZIUMS UND GERMANIUMS XIV¹⁾

ÜBER DIE UMSETZUNG VON KALIUMSILYL
MIT PHENYLBROMSILANEN UND PHENYLBROMGERMANEN
DARSTELLUNG VON PHENYLSILYLKALIUM

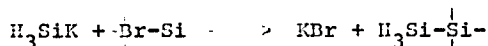
F. Fehér, P. Plichta, R. Guillery

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln

(Received in Germany 15 September 1970; received in UK for publication 6 October 1970)

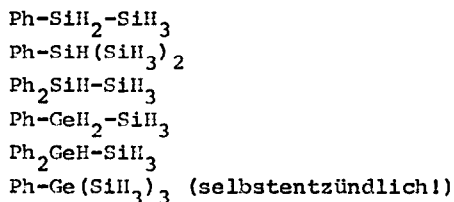
Durch Umsetzung von Kaliumsilyl mit Phenylbromsilanen und Phenylbromgermanen stellten wir neue Phenylsilane und Phenylgermanylsilane her. Durch Spaltung des sym. Diphenyldisilans ließ sich erstmals Phenylsilylkalium (Ph-SiH₂K) darstellen.

Mit der Entdeckung des Kaliumsilyls (KSiH₃²⁾ bestand die Hoffnung, nach



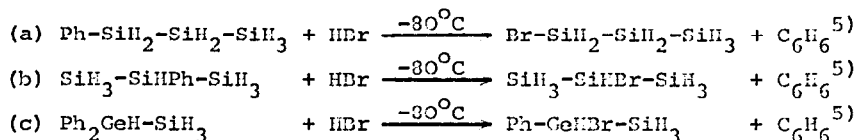
Silizium-Silizium-Bindungen knüpfen zu können, um auf diese Weise zu neuen Silanverbindungen zu gelangen. Die Literatur berichtet über eine Reaktion von Disilanyl bromid (Si₂H₅Br) mit Kaliumsilyl³⁾, die wir jedoch in Übereinstimmung mit anderen Autoren⁴⁾ nicht bestätigen konnten.

Phenylbromsilane und Phenylbromgermane reagieren im Gegensatz zu Bromsilanen und Bromgermanen mit Kaliumsilyl in Monoqlyme recht gut. Die entstehenden Phenylsilane und Phenylgermane sind nicht selbstentzündlich, sondern an Luft stabil. Es ließen sich folgende neue Verbindungen mit Kaliumsilyl darstellen:



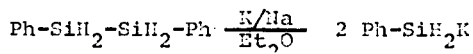
Die beiden ersten Verbindungen sind von uns auch aus Disilanyljodid bzw. 2-Jod-trisilan und Diphenylquecksilber dargestellt worden¹⁾.

Phenylsilane sind zur Darstellung von höheren gezielt halogenierten Silanen von Bedeutung, weil sich der Phenylrest vollständig mit flüssigem Halogenwasserstoff, besonders Bromwasserstoff, abspalten läßt, wie z.B.



Auffallenderweise wird bei diesen Reaktionen die Silizium-Silizium-Bindung bzw. Silizium-Germanium-Bindung nicht angegriffen. - Über Versuche zur Hydrierung von Bromsilanen werden wir berichten⁶⁾.

Von den metallierten Phenylsilanen waren bisher $\text{Ph}_3\text{Si-Me}$ (Me = K, Na, Li) und Ph_2SiHLi bekannt. Wir konnten erstmals das Phenylsilylkalium ($\text{Ph-SiH}_2\text{K}$), das gleichfalls zum Aufbau von Silanen interessant werden dürfte, darstellen, und zwar aus sym. Diphenyldisilan in Diäthyläther nach



Bei Darstellungsversuchen in höheren Äthern erfolgt Zersetzung.

Kaliumsilyl gewannen wir aus Disilan und Kalium-Natrium-Legierung in Monoglyme.

Spektroskopische Untersuchungen:

$\text{Ph-SiH}_2\text{-SiH}_3$ und $\text{Ph-SiH(SiH}_3)_2$

Die NMR- und Massenspektren sind an anderer Stelle beschrieben¹⁾.

Ph₂SiH-SiH₃ NMR-Spektrum (C₆D₆, TMS)

Quartett (SiH) = 4,77 ppm

Dublett (SiH₃) = 6,52 ppmJ_{HH} = 2,9 HzPh₂SiH-SiH₃ Massenspektrum

Molekülion um m/e 214, Fragment um m/e 183 durch Abspaltung einer Silylgruppe.

Ph-GeH₂-SiH₃ NMR-Spektrum (C₆D₆, TMS)Quartett (GeH₂) = 5,78 ppmTriplet (SiH₃) = 6,53 ppmJ_{HH} = 3,5 HzPh-GeH₂-SiH₃ Massenspektrum

Molekülpeak um m/e 184, Fragment um m/e 152 durch Abspaltung einer Silylgruppe.

Ph₂GeH-SiH₃ NMR-Spektrum (C₆D₆, TMS)

Quartett (GeH) = 4,88 ppm

Dublett (SiH₃) = 6,46 ppmJ_{HH} = 3,1 HzJ_{29SiH} = 200 HzPh₂GeH-SiH₃ Massenspektrum

Molekülpeak um m/e 258, Fragment um m/e 228 durch Abspaltung einer Silylgruppe.

Ph-Ge(SiH₃)₃ NMR-Spektrum (C₆D₆, TMS)Singulett (SiH₃) = 6,41 ppmJ_{29SiH} = 202 HzPh-Ge(SiH₃)₃ Massenspektrum

Molekülion um m/e 242, Fragmente um m/e 212, 180, 152 durch sukzessive Abspaltung der drei Silylgruppen.

Durchführung:

Darstellung von Kaliumsilyl:

52 g Kaliumsilyl wurden dargestellt, und zwar durch Spaltung von Disilan mit K/Na-Legierung (77 % K) in Monoglyme. In 1 Liter absol. und sauerstofffreiem Monoglyme wurde so lange bei Raumtemperatur Disilan eingeleitet, bis das Kalium verbraucht war. Dann wurde die Lösung durch eine geschlossene G4-Fritte unter trockenem Reinstickstoff filtriert. Das Filtrat war klar und farblos. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb eine weiße kristalline Substanz, die sich nach kurzer Zeit orange färbte. Die quantitative Analyse, IR- und Massenspektrum ergaben einen Kaliumsilylgehalt von ca. 92 %, die übrigen 8 % waren Monoglyme. - Für die Umsetzungen mit den Phenylbromsilanen und Phenylbromgermanen wurde das Lösungsmittel nicht abgezogen, sondern direkt die filtrierte Kaliumsilyllösung benutzt. Auch diese Lösung färbte sich nach einiger Zeit orangerot.

Darstellung von $\text{Ph-SiH}_2\text{-SiH}_3$, $\text{Ph-SiH(SiH}_3)_2$, $\text{Ph}_2\text{SiH-SiH}_3$, $\text{Ph-GeH}_2\text{-SiH}_3$, $\text{Ph}_2\text{GeH-SiH}_3$, $\text{Ph-Ge(SiH}_3)_3$:

Zu den Lösungen von 3 g der Phenylsilylbromide ($\text{Ph-SiH}_2\text{Br}$, Ph-SiHBr_2 , Ph_2SiHBr) und der Phenylgermanylbromide ($\text{Ph-GeH}_2\text{Br}$, Ph_2GeHBr , Ph-GeBr_3) in 20 ml Monoglyme wurde unter Reinstickstoff bei Raumtemperatur unter Rühren die stöchiometrische Menge KSiH_3 -Lösung zugetropft. Die KSiH_3 -Lösung wird beim Eintropfen entfärbt, und ein Überschuß gibt sich durch eine leichte Orangefärbung zu erkennen. Die Reaktionsprodukte wurden vom entstandenen KBr i. Hochvak. abkondensiert, und anschließend wurde ein Teil des Lösungsmittels i. Vak. abgezogen. Die Phenylsilane und Phenylgermanylsilane wurden präparativ-gaschromatographisch abgetrennt (Säulenmaterial: Chromosorb GAW 60-80/20 & Siliconöl).

Darstellung von $\text{Ph-SiH}_2\text{K}$:

3,5 g $\text{Ph-SiH}_2\text{-SiH}_2\text{-Ph}$ wurde in 40 ml absol. Diäthyläther bei $+10^\circ\text{C}$ mit der stöchiometrischen Menge K/Na-Legierung (77 % K) einen Tag gerührt, dann wurde unter Stickstoff vom Rückstand (Na) abfiltriert. Der Nachweis von $\text{Ph-SiH}_2\text{K}$ erfolgte durch Umsetzung mit Methyljodid und Identifizierung des dabei entstehenden Phenylmethylsilans ($\text{Ph-SiH}_2\text{-CH}_3$). Dazu wurde zu dem anfangs orange gefärbten Filtrat bis zur Entfärbung Methyljodid zugesetzt, der Äther abgezogen und durch Pentan ersetzt und erneut filtriert. Das entstandene $\text{Ph-SiH}_2\text{-CH}_3$ wurde präparativ-gaschromatographisch abgetrennt (Säulenmaterial wie oben) und IR- und massenspektroskopisch nachgewiesen.

L I T E R A T U R

- 1) XIII. Mitt.: F. Fehér, P. Plichta, R. Guillery:
Tetrahedron Letters 33 2833 (1970)
- 2) M.A. Ring, M.D. Ritter: J. Amer. chem. Soc. 33, 302 (1961)
- 3) R.C. Kennedy, L.P. Freeman, A.P. Fox, M.A. Ring:
J. Inorg. nucl. Chem. 23, 1373 (1966)
- 4) Siehe F.G.A. Stone: Hydrogen Compounds of the Group IV Elements.
Prentice-Hall Inc., Englewood Clifts, N.J. 1962
- 5) F. Fehér, P. Plichta, R. Guillery: unveröffentlicht
- 6) F. Fehér, P. Plichta, D. Skrodzki: in Vorbereitung