

## Beiträge zur Chemie des Siliciums und Germaniums, XXXII [1]

### Isomerisierung von höheren Silanen mit Aluminiumchlorid

Contributions to the Chemistry of Silicon and Germanium, XXXII [1]

Isomerization of Higher Silanes with Aluminium Chloride

Franz Fehér\*\*, Franz Ocklenburg und Dieter Skrodzki

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln, Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. H. Behrens zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **35b**, 869–872 (1980); eingegangen am 21. März 1980

*n*-Tetrasilane, *n*-Pentasilane, *n*-Hexasilane, Isomerization

*n*-Tetrasilane, *n*-pentasilane and *n*-hexasilane have been heated with aluminium chloride in different solvents. In aromatic solvents besides competitive disproportionation reactions isomerization reactions occur, whereas in non-aromatic solvents only decomposition can be observed. The conditions have been investigated, where isomerization reactions predominate and from *n*-tetrasilane *iso*-tetrasilane, from *n*-pentasilane *iso*- and *neo*-pentasilane as well as from *n*-hexasilane 2-silylpentasilane, 3-silylpentasilane, 2,3-disilyltetrasilane, and 2,2-disilyltetrasilane are formed in good yields.

Bei der Darstellung höherer Silane aus Magnesiumsilicid und Phosphorsäure in halbtechnischem Maßstab [2] wird die Bildung der geradkettigen Verbindungen stark bevorzugt; die Bildung von verzweigten Isomeren ist dagegen gering\*. So besteht das im Rohsilan enthaltene Tetrasilangemisch zu 96% aus *n*-Tetrasilan und zu nur 4% aus *iso*-Tetrasilan. Die drei isomeren Pentasilane sind zu 83% als *n*-Pentasilan, zu 17% als *iso*-Pentasilan und zu <0,1% als *neo*-Pentasilan vertreten. Da die Reaktivität und Substituierbarkeit der Wasserstoffatome in Silanen vom primären Wasserstoffatom zum tertiären stark zunimmt, sind für Reaktionen, wie gezielte Halogenierung, Metallierung und Einführung organischer Gruppen, die verzweigten Isomere und ihre Derivate von besonderer Bedeutung.

Höhere verzweigte Silane wurden von uns bereits über Alkalisilanyle [3] oder durch photochemische Umlagerung [4] bzw. Pyrolyse [5] dargestellt; doch sind bei allen diesen Reaktionswegen die Ausbeuten gering. Im allgemeinen sind geradkettige oder wenig verzweigte Silane unbeständiger als die entsprechenden höher verzweigten Isomere. So lagert sich z. B. das 3,4-Disilylhexasilan spontan in das stabilere 2,2,3,3-Tetrasilyltetrasilan um [6]. Eine Isomerisie-

rung der *n*-Verbindungen in verzweigte Isomere sollte deshalb unter katalytischen Bedingungen auf schonende Weise leicht möglich sein. Bei den Alkanen wird die entsprechende Isomerisierung mit Aluminiumchlorid durchgeführt. Es lag deshalb nahe, auch bei reinen Silanen die Isomerisierung mit Aluminiumchlorid zu untersuchen. Bei den per-methylierten bzw. perphenylierten Silanen verliefen derartige Versuche, wie unter anderem Kumada [7] zeigen konnte, bereits erfolgreich.

#### Präparative Ergebnisse

Erste Versuche der Umsetzung von Silanen mit Aluminiumchlorid ergaben nur Disproportionierungsreaktionen. Gibt man in reine Silane ohne Lösungsmittel etwa äquimolare Mengen Aluminiumchlorid, so setzt bei erhöhten Temperaturen plötzlich eine heftige Reaktion ein. Innerhalb weniger Minuten entsteht unter Gasentwicklung ein gelber Festkörper, der Aluminiumchlorid und eine hochpolymere Siliciumwasserstoffverbindung enthält. Aus dem Festkörper läßt sich das Aluminiumchlorid mit Wasser entfernen. Es verbleibt Polysilan mit der stöchiometrischen Zusammensetzung  $(\text{SiH})_n^*$ . Das Gas besteht vorwiegend aus Monosilan, geringen Mengen Disilan und Spuren von Trisilan. Die benötigte Starttemperatur sinkt mit steigender Kettenlänge des Silans. Sie beträgt bei *n*-Tetrasilan 150 °C, *n*-Pentasilan 130 °C und *n*-Hexasilan 105 °C. Es handelt sich hierbei um eine reine Disproportion-

\* Eine handliche Laboratoriumsapparatur, geeignet zur Darstellung kleinerer Mengen Rohsilan, wird demnächst beschrieben.

\*\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. Fehér.  
0340-5087/80/0700-0869/\$ 01.00/0

\* Die Analysen ergaben: H 3,39%, Si 96,57%  $\triangleq \text{SiH}_{0,98}$ .

nierungsreaktion, wie sie auch bei der Pyrolyse von Silanen beobachtet werden kann; nur liegen im vorliegenden Fall die benötigten Temperaturen um ca. 300 °C tiefer.

Um die Reaktion steuern zu können und Zwischenprodukte abzufangen, wurde das Silan mit Lösungsmitteln verdünnt und nur noch eine katalytische Menge Aluminiumchlorid eingesetzt. Bei Verwendung von gesättigten Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel (Pentan, Hexan, Dimethylbutan, Cyclohexan) wurde ausschließlich eine geringe Disproportionierung beobachtet, die mit steigender Temperatur und steigender Konzentration an Aluminiumchlorid zunimmt.

Erst bei Einsatz von aromatischen Lösungsmitteln konnte eine Isomerisierung als Konkurrenzreaktion zur Disproportionierung festgestellt werden. Da die Reaktionsgeschwindigkeit der Disproportionierungsreaktion stärker mit der Temperatur ansteigt als die der Isomerisierung, muß bei möglichst tiefen Temperaturen gearbeitet werden. Die Reaktionslösungen wurden deshalb nicht über 85 °C erwärmt. Ebenso steigt die Reaktionsgeschwindigkeit der Disproportionierung mit der angewendeten relativen Katalysatormenge schneller an als die der Isomerisierung, weshalb ein Verhältnis Silan:AlCl<sub>3</sub> > 10:1 gewählt wurde. Als Lösungsmittel wurden aus technischen Gründen (wegen der anschließenden gaschromatographischen Aufarbeitung) Benzol oder *o*-Xylol eingesetzt.

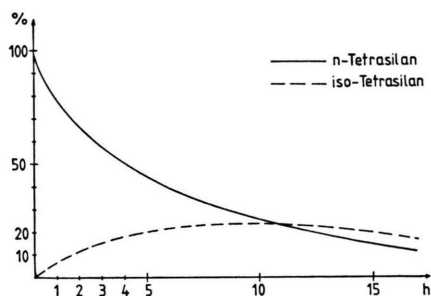


Abb. 1. Isomerisierung von *n*-Tetrasilan mit Aluminiumchlorid in *o*-Xylol bei 84 °C.

Abb. 1 zeigt eine Isomerisierung des *n*-Tetrasilans zu *iso*-Tetrasilan. Es wurden *n*-Tetrasilan und Aluminiumchlorid (10:1) in *o*-Xylol auf 84 °C erwärmt. Die Kurve des *iso*-Tetrasilans zeigt ein Maximum nach etwa 11 h; Ausbeute 23 Mol-%, bezogen auf eingesetztes *n*-Tetrasilan.

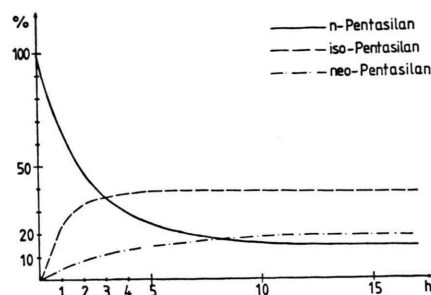
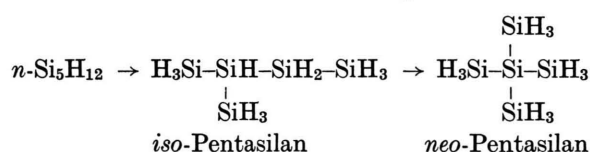


Abb. 2. Isomerisierung von *n*-Pentasilan mit Aluminiumchlorid in Benzol bei 80 °C.

Der Verlauf einer Isomerisierung des *n*-Pentasilans bei der Temperatur von 80 °C wird in Abb. 2 gezeigt. Als Lösungsmittel wurde Benzol verwendet. *n*-Pentasilan bildet zwei Reaktionsprodukte:



Während die Konzentration an *iso*-Pentasilan relativ schnell ansteigt und bereits nach 3 h etwa 36 Mol-%, nach 19 h ein Maximum von etwa 39 Mol-% erreicht, ist der Kurvenverlauf für das *neo*-Pentasilan, das erst aus dem *iso*-Pentasilan gebildet wird, wesentlich flacher. Hier wird das Maximum erst nach 24 h erreicht und beträgt auch nur etwa 20 Mol-%.

Noch schneller verläuft die Isomerisierung von *n*-Hexasilan (Abb. 3); allerdings ist hier auch die Disproportionierung stärker ausgeprägt. Die möglichen Reaktionsprodukte sind das 2-Silylpentasilan,

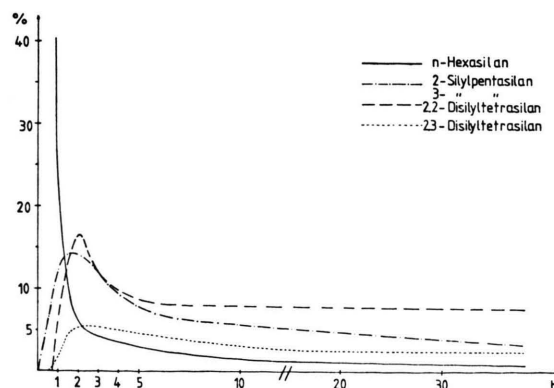
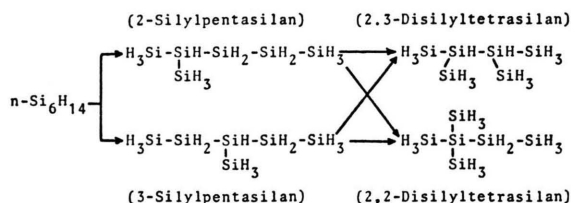


Abb. 3. Isomerisierung von *n*-Hexasilan mit Aluminiumchlorid in Benzol bei 80 °C.

### 3-Silylpentasilan, 2,3-Disilyltetrasilan und das 2,2-Disilyltetrasilan:



Alle vier Isomere treten bei der Reaktion tatsächlich auf; gaschromatographisch konnte wegen vergleichbarer Retentionszeiten jedoch nicht zwischen dem 2- und 3-Silylpentasilan unterschieden werden.

Das verzögerte, aber gleichzeitige Auftreten von 2,3-Disilyltetrasilan und 2,2-Disilyltetrasilan nach 0,7 h beweist, daß diese Verbindungen Folgeprodukte der einfach verzweigten Silane sind. Die geringere Konzentration an 2,3-Disilyltetrasilan gegenüber dem 2,2-Disilyltetrasilan erklärt sich aus der höheren Reaktivität des tertiären Wasserstoffatoms gegenüber den sekundären Wasserstoffatomen im 2- und 3-Silylpentasilan. Aus dem schnelleren Abfall der Konzentration des 2,3-Disilyltetrasilans nach einem Maximum von 6 Mol-% nach etwa 2,5 h gegenüber dem des 2,2-Disilyltetrasilans (17 Mol-% nach 2 h) kann auf eine höhere Stabilität der letzteren Verbindung geschlossen werden.

Versuche, die konkurrierende Disproportionierungsreaktion mit Hilfe anderer Katalysatoren zurückzudrängen, brachten keine positiven Ergebnisse. Eingesetzt wurden  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{SbCl}_3$  und  $\text{SnCl}_2$ . Außer bei  $\text{TiCl}_4$  traten weder Isomerisierung noch Disproportionierung auf.  $\text{TiCl}_4$  führte nach 30 min Reaktionszeit zu einem festen, hochpolymeren Substanzgemisch.

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff als Inertgas mit Hilfe der Spritzen- und Durchstichkappen-technik nach Fehér, Kuhlörsh und Luleich [8] vorgenommen. Lösungsmittel wurden frisch destilliert und von Sauerstoff befreit eingesetzt. Die verwendeten Silane standen aus früheren Rohsilan-darstellungen [2] und der Auftrennung dieses Silangemisches [9, 10] zur Verfügung. Größere Mengen Rohsilan wurden mit einem für Inertgasbedingungen modifizierten Spaltrohrsystem der Firma Fischer, Modell HS 500 (100 theoretische Böden), vorgetrennt. Gaschromatographische Trennungen erfolgten mit einem Gerät der Firma Hewlett-Packard, F & M, Modell 810. Es wurden  $1/4$ -Zoll-

Säulen eingesetzt, Länge 2,10 m, gefüllt mit 20% Silicongummi SE 30 auf Chromosorb PAW 80 bis 100 mesh. Als Trägergas fand Helium Verwendung. Die Identifizierung der Substanzen erfolgte durch Massen-,  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie sowie an Hand der Retentionszeiten im Gaschromatographen [9, 11–14].

Die optimalen Reaktionszeiten für die jeweils gewünschten Produkte lassen sich aus den Diagrammen entnehmen. Es empfiehlt sich, um eine möglichst günstige Rückgewinnung unverbrauchter Ausgangssubstanz zu erreichen, kurze Reaktionszeiten zu wählen. In präparativem Maßstab wurden bisher *n*-Tetrasilan und *n*-Pentasilan isomerisiert.

#### a) Isomerisierung von *n*-Tetrasilan

In einem Spitzkolben (100 ml Volumen) mit Durchstichkappenansatz, Rückflußkühler und Magnetrührer, angeschlossen an eine Hochvakuum- und Inertgasanlage, wurden 4 g  $\text{AlCl}_3$  in 40 ml *o*-Xylol vorgelegt. Hierzu wurden mit einer Spritze 38 ml *n*-Tetrasilan gegeben; anschließend wurde das Gemisch unter Rühren auf ca. 85 °C erhitzt. Zum Starten der Reaktion mußten zwei Tropfen Wasser zugefügt werden. Sobald neben der Isomerisierung auch Disproportionierung als Konkurrenzreaktion in größerem Umfang auftrat (nach 2–4 h, erkenntlich am entstehenden Monosilan, das durch ein Hg-Überdruckventil abbrennt), wurde die Temperatur um 15 °C gesenkt. Zur Kontrolle des Reaktionsverlaufs wurden stündlich Proben entnommen und gaschromatographisch untersucht. Nach 9 h, als die Konzentration an *iso*-Tetrasilan nur noch langsam zunahm, wurde die Reaktion abgebrochen, und die flüchtigen Silane wurden – zusammen mit dem Lösungsmittel – in ein zweites Kölbchen überkondensiert. Es verblieb  $\text{AlCl}_3$  mit wenig Polysilan, höheren Silanen und einem Rest Lösungsmittel. Das Kondensat wurde bei vermindertem Druck (ca. 350 Torr) über eine Spaltrohrkolonne destilliert. Hierdurch gelang eine Anreicherung an *iso*-Tetrasilan bis auf 98 Mol-%. Ein geringer Vorlauf mit ca. 73 Mol-% *iso*-Tetrasilan wurde gaschromatographisch aufgetrennt. Unverbraucht *n*-Tetrasilan (letzte Fraktion) wurde zurückgewonnen und erneut zur Isomerisierung eingesetzt.

Ausbeute: 7,5 ml  $\cong$  19,7 Mol-% des eingesetzten *n*-Tetrasilans

$\cong$  31,3 Mol-% des umgesetzten *n*-Tetrasilans.

Insgesamt konnten in 3 Ansätzen 24 ml *iso*-Tetrasilan aus 78 ml umgesetztem *n*-Tetrasilan erhalten werden.

#### b) Isomerisierung von *n*-Pentasilan

20 ml *n*-Pentasilan wurden in der gleichen Apparatur mit 1,5 g  $\text{AlCl}_3$  in 30 ml Benzol auf 60 °C er-

wärmt. Wegen der niedrigen Temperatur und im Hinblick auf eine möglichst hohe Ausbeute an *neo*-Pentasilan mußte die Reaktionszeit auf 39 h erhöht werden. Anschließend lag eine Lösung vor, die 3,0 ml *neo*-Pentasilan ( $\triangleq$  15,0 Mol-% des eingesetzten *n*-Pentasilans), 4,7 ml *iso*-Pentasilan ( $\triangleq$  23,5 Mol-% des eingesetzten *n*-Pentasilans) und 2,0 ml ( $\triangleq$  10 Mol-%) nicht umgesetztes *n*-Pentasilan enthielt. Aus diesem Gemisch konnten durch Destillation über eine Spaltrohrkolonne bei ver-

mindertem Druck (30 bzw. 15 Torr) das *neo*-Pentasilan auf 76 Mol-% und das *iso*-Pentasilan auf 82 Mol-% angereichert werden. Die Reindarstellung der Verbindungen erfolgte durch präparative Gaschromatographie.

Wir danken dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

- 
- [1] XXXI. Mitteilung: F. Fehér, I. Fischer und D. Skrodzki, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.  
[2] F. Fehér, D. Schinkitz und J. Schaaf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **383**, 303 (1971).  
[3] F. Fehér und R. Freund, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **9**, 937 (1973).  
[4] F. Fehér und I. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **421**, 9 (1976).  
[5] D. Skrodzki, Dissertation Köln 1974.  
[6] I. Fischer, Dissertation Köln 1976.  
[7] M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **100**, 127 (1975).  
[8] F. Fehér, G. Kuhlbörsch und H. Lühleisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **303**, 294 (1960); *Z. Naturforsch.* **14b**, 466 (1959).  
[9] F. Fehér, Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 2545 (1976).  
[10] P. Hädicke, Dissertation Köln 1973.  
[11] F. Fehér, P. Hädicke und H. Frings, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **9**, 931 (1973).  
[12] F. Fehér und D. Skrodzki, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **10**, 577 (1974).  
[13] J. Hahn, *Z. Naturforsch.* **35b**, 282 (1980).  
[14] F. Fehér, Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 2632 (1977).