Beiträge zur Chemie des Siliciums und Germaniums, XXXVIII [1]

Systematische Untersuchungen über die Reaktion von höheren Silanen mit Kaliumsilyl

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

Systematic Investigations on the Reaction of Higher Silanes with Potassium Silyl

Franz Fehér* und Michael Krancher

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

Z. Naturforsch. **40b**, 1010–1014 (1985); eingegangen am 11. April 1985

Higher Potassium Silanyles, Potassium Silyl, Potassium Hydride, Benzylchloride

Potassium disilanyl, KSi_2H_5 , 2-potassium trisilanyl, $\text{KSiH}(\text{SiH}_3)_2$, and 2-potassium isotetrasilanyl, $\text{KSi}(\text{SiH}_3)_3$, are formed in the reactions of potassium silyl, KSiH_3 , with di-, tri-, *n*-tetra-, *iso*-tetra- and pentasilane, respectively. The simultaneous formation of potassium hydride can be almost completely avoided by carrying out the reactions in very diluted solution. The product mixtures formed have been analyzed by gas chromatography after reaction with benzylchloride, potassium hydride then giving toluene. A mechanism for the stepwise formation of the various higher potassium silanyles is discussed.

Der erste direkte Nachweis von höheren Kaliumsilanylen ($\text{KSi}_n\text{H}_{2n+1}$) gelang bei der spektroskopischen Untersuchung der Umsetzungsprodukte der Reaktion von Kaliumsilyl mit Di- oder Trisilan [2]. Zusätzlich setzte man die dabei erhaltenen Kaliumsilanylgemische mit Ethylchlorid [2] oder PhSiH_2Cl [3] um, trennte die Produkte gaschromatographisch ab und charakterisierte sie spektroskopisch. Alle Ergebnisse zeigten übereinstimmend, daß von den möglichen Isomeren nur das 2-Kaliumtri- und das 2-Kaliumisotetrasilanyl entstanden waren. Über den Zusammenhang zwischen der jeweils angewandten Stöchiometrie und der Zusammensetzung der erhaltenen Kaliumsilanylgemische wurden seinerzeit keine systematischen Untersuchungen durchgeführt. Lediglich bei der Reaktion von Trisilan mit Kaliumsilyl im Molverhältnis 2,25:1 wurde in einem Fall ausschließlich die Bildung von 2-Kaliumisotetrasilanyl beobachtet (Singulett im ^1H -NMR-Spektrum). Eine Untersuchung der Reaktionsprodukte auf möglicherweise anwesendes Kaliumhydrid erfolgte seinerzeit nicht, zumal dieses im aufgenommenen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums nicht auftritt.

Die Ergebnisse wurden teilweise auch von anderen Autoren bestätigt [4] und ergänzt [5]. Bereits früher waren erste Hinweise auf die Existenz von höheren Kaliumsilanylen bei den Reaktionen ver-

schiedener Kaliumverbindungen mit Disilan erhalten worden [6–8]. Der Nachweis erfolgte dabei durch Reaktion der gebildeten Kaliumsilanyle mit Chlorwasserstoff und Analyse des entstandenen Silangemisches.

Da in den letzten Jahren die Darstellung von Kaliumsilyl wesentlich verbessert werden konnte, so daß dieses Reagens nunmehr frei von Lösungsmittel und Kaliumhydrid in präparativen Mengen zugänglich ist [9, 10], haben wir die Untersuchungen zur Metallierung von höheren Silanen mit Kaliumsilyl erneut aufgegriffen. Zur Charakterisierung der dabei gebildeten Kaliumsilanylgemische wurde die bereits zur Reinheitsprüfung von KSiH_3 mit Erfolg angewendete Derivatisierung mit Benzylchlorid [9, 10] auf höhere Kaliumsilanyle übertragen.

Analysenmethode

Das gebildete Produktgemisch aus höheren Kaliumsilanylen und eventuell Kaliumhydrid wird mit Benzylchlorid umgesetzt, wobei nach folgenden Gleichungen die entsprechenden Monobenzylsilane bzw. Toluol gebildet werden, die quantitativ gaschromatographisch bestimmt werden können.

Als Beispiel zeigt Abb. 1 das Gaschromatogramm der derivatisierten Reaktionsprodukte aus der Umsetzung $\text{KSiH}_3 + 2 \text{Si}_2\text{H}_6$.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. Fehér.

Abb. 1. Gaschromatogramm der mit Benzylchlorid derivatisierten Reaktionsprodukte der Umsetzung $\text{KSiH}_3 + 2 \text{Si}_2\text{H}_6$ (x = Lösungsmittelverunreinigung).

1: Monoglyme, 2: Toluol, 3: Benzylmonosilan, 4: Benzylchlorid, 5: Benzyldisilan, 6: 2-Benzyltrisilan, 7: 2-Benzylisotetrasilan.

Wie ersichtlich, ist im wesentlichen 2-Benzyltrisilan nachweisbar, so daß hauptsächlich 2-Kaliumtrisilanyl vorgelegen hat. Aus den Gaschromatogrammen der Benzylverbindungen wurde das molare Verhältnis der gebildeten Kaliumsalze berechnet, deren Gesamtmenge in einer nicht derivatisierten Probe nach Hydrolyse maßanalytisch bestimmt wurde [9, 10].

Ergebnisse und Diskussion

Zu Beginn der Untersuchungen wurden unter den in der Literatur beschriebenen Bedingungen [2] gleiche Mengen einer ca. 0,9-M-Kaliumsilyllösung in Monoglyme mit verschiedenen Trisilanmengen umgesetzt (Molverhältnis 1:1 bis 1:3). Dabei zeigte es sich, daß diese Reaktionsführung sowohl im Ablauf der Reaktion (Gasentwicklung, Färbung, Nieder-

schlag etc.) als auch in der Produktzusammensetzung wenig reproduzierbare Ergebnisse lieferte. Außerdem waren stets erhebliche Anteile von Kaliumhydrid in den Reaktionsprodukten nachweisbar, obwohl das eingesetzte Kaliumsilyl kein Kaliumhydrid enthalten hatte. Lediglich bei Ansätzen im Molverhältnis 1:3 waren die Versuchsergebnisse weitgehend reproduzierbar. Die Reaktionslösungen enthielten jedoch neben 2-Kaliumisotetrasilanyl auch beträchtliche Mengen an Kaliumhydrid sowie etwas 2-Kaliumtrisilanyl. Eine typische Produktzusammensetzung (berechnet aus dem Gaschromatogramm der Benzylderivate, siehe Abb. 2) war:

KH	68,8 Mol-%
KSiH_3	Spur
$\text{KSiH}(\text{SiH}_3)_2$	0,7 Mol-%
$\text{KSi}(\text{SiH}_3)_3$	30,7 Mol-%

Abb. 2. Gaschromatogramm der mit Benzylchlorid derivatisierten Reaktionsprodukte der Umsetzung $\text{KSiH}_3 + 3 \text{Si}_3\text{H}_8$ in ca. 0,9-M-Lösung (x = Lösungsmittelverunreinigung).

1: Monoglyme, 2: Toluol, 3: Benzylmonosilan, 4: Benzylchlorid, 5: 2-Benzyltrisilan, 6: 2-Benzylisotetrasilan.

Das ^1H -NMR-Spektrum einer solchen Lösung würde, da das Signal des Kaliumhydrids nicht in den normalen Meßbereich fällt, eine nahezu reine 2-Kaliumisotetrasilanyl-lösung vortäuschen.

Wir fanden dann, daß der Kaliumhydridgehalt im Produktgemisch sich weitestgehend vermeiden läßt und daß reproduzierbare Ergebnisse erhältlich sind, wenn das Kaliumsilyl bei Raumtemperatur als sehr verdünnte Lösung in Monoglyme vorgelegt und dazu reines Tri-, *iso*-Tetra-, *n*-Tetra- bzw. Pentasilan langsam und unter starkem Rühren zugegeben wird. Disilan wird als Lösung in Monoglyme zugetropft. Es zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Ergebnisse von der gewählten Stöchiometrie. Alle Reaktionen verlaufen unter Bildung von Monosilan, dessen Menge mit zunehmendem molarem Silanüberschuß ansteigt. Wasserstoff konnte im Reaktionsgas bei sorgfältigster Prüfung nicht nachgewiesen werden. Die Reaktionen waren beendet, sobald sich die Zusammensetzung der Kaliumsilanyle in jeweils entnommenen und analysierten Proben nicht mehr veränderte und die Gasentwicklung abgeschlossen war. Die Reaktionszeit verlängerte sich mit zunehmendem Molverhältnis des Silans. Bei geringer Silanzugabe behalten die Lösungen ihre blaßgelbe Farbe und trüben sich nur wenig. Mit steigender Silanzugabe vertieft sich die Farbe von intensiv gelb über orange nach rot, und in entnommenen Proben sind höhere Kaliumsilanyle ($\text{KSi}_5\text{H}_{11}$, $\text{KSi}_6\text{H}_{13}$) nachweisbar. Deren Konzentration steigt zunächst an, bleibt jedoch klein gegenüber der Gesamt-Kaliumsilanyl-konzentration. Im Laufe der weiteren Reaktion verschwinden diese Verbindungen dann wieder vollständig, und die Lösungen sind bei Reaktionsende wieder intensiv gelb gefärbt. Parallel dazu fällt ein roter Niederschlag aus, dessen Menge gleichfalls mit steigender Silanzugabe zunimmt.

Die Stöchiometrieabhängigkeit der Zusammensetzungen der gebildeten Kaliumsilanyle ist in den Tabn. I (Disilan), II (Trisilan) sowie III (*iso*-Tetra-, *n*-Tetra- und Pentasilan) angegeben.

Bei den Reaktionen mit kleinem Molverhältnis x , bei denen nur eine leichte Trübung entstand, lagen 95–97% des als KSiH_3 eingesetzten Kaliums in Form gelöster Verbindungen vor. Aus den Tabellen ist ersichtlich, daß mit steigendem Silanüberschuß erwartungsgemäß vermehrt siliciumreichere Kaliumsilanyle gebildet werden. Bemerkenswert ist, daß die Reaktionen von *iso*- und *n*-Tetrasilan mit Kaliumsilyl

Kaliumsilanyl-gemische mit praktisch gleicher Zusammensetzung ergeben.

In den Reaktionen werden – in Übereinstimmung mit der Literatur [2, 4, 5] – von den möglichen Kaliumsilanyl-Isomeren nur das 2-Kaliumtrisilanyl und das 2-Kaliumisotetrasilanyl gebildet.

Eine Stoffbilanz, die auch die festen und die gasförmigen Reaktionsprodukte quantitativ erfaßte, ergab exemplarisch für die Reaktion $\text{KSiH}_3 + 2,5 \text{ Si}_3\text{H}_8$, daß außer den gebildeten Kaliumsilanyle und niederen Silanen (SiH_4 , Spur Si_2H_6) sowie einem Feststoff der analytischen Zusammensetzung $(\text{K}_{0,09}\text{SiH}_{1,19})_x$ keine anderen siliciumhaltigen Produkte gebildet wurden. Der Feststoff kann als polymerer Siliciumwasserstoff, in dem einige H-Atome metalliert sind, angesprochen werden.

Die beobachteten Tatsachen, wie z. B. die Zusammensetzung der Kaliumsilanyle in Abhängigkeit von der Stöchiometrie, die Kaliumhydridbildung, das Ausbleiben von Wasserstoff als Reaktionsprodukt

Tab. I. Ergebnisse der Reaktionen $\text{KSiH}_3 + x \text{ Si}_2\text{H}_6$; Reaktionszeit [h], Zusammensetzungen bei Reaktionsende in Mol-%.

Molverhältnis x	1	2	3	4	5
Reaktionszeit	0,25	0,5	6	24	72
KH	Spur	Spur	4,8	3,9	1,5
KSiH_3	33,3	Spur	Spur	–	–
KSi_2H_5	63,9	6,5	Spur	–	–
$\text{KSiH}(\text{SiH}_3)_2$	2,8	93,5	68,8	22,2	5,0
$\text{KSi}(\text{SiH}_3)_3$	–	Spur	26,4	73,9	93,5

Tab. II. Ergebnisse der Reaktionen $\text{KSiH}_3 + x \text{ Si}_3\text{H}_8$; Reaktionszeit [h], Zusammensetzungen bei Reaktionsende in Mol-%.

Molverhältnis x	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Reaktionszeit	0,25	0,33	24	48	72	72
KH	–	–	2,7	3,9	2,0	–
KSiH_3	42,6	2,5	–	–	–	–
KSi_2H_5	50,8	61,5	Spur	Spur	–	–
$\text{KSiH}(\text{SiH}_3)_2$	6,6	34,5	91,0	22,3	2,5	2,2
$\text{KSi}(\text{SiH}_3)_3$	–	1,5	6,3	73,8	95,5	97,8

Tab. III. Ergebnisse der Reaktionen $\text{KSiH}_3 + x \text{ iso-Si}_4\text{H}_{10}$ (bzw. $n\text{-Si}_4\text{H}_{10}$ und Si_5H_{12}); Reaktionszeit [h], Zusammensetzungen bei Reaktionsende in Mol-%.

Molverhältnis x	$\text{KSiH}_3 + x \text{ iso-Si}_4\text{H}_{10}$		$\text{KSiH}_3 + x n\text{-Si}_4\text{H}_{10}$		$\text{KSiH}_3 + x \text{ Si}_5\text{H}_{12}$	
	1	2	1	2	1	2
Reaktionszeit	1	72	1	72	24	48
KH	2,2	3,6	1,8	4,2	7,1	1,8
KSiH_3	Spur	–	Spur	–	–	–
KSi_2H_5	Spur	–	Spur	–	–	–
$\text{KSiH}(\text{SiH}_3)_2$	82,6	1,5	85,9	1,7	66,9	3,4
$\text{KSi}(\text{SiH}_3)_3$	15,2	94,9	12,3	94,1	26,0	94,8

etc., lassen sich interpretieren, wenn die Gesamtreaktion als Folge von nukleophilen Substitutionen am Silicium aufgefaßt wird, in deren Ablauf intermediär Kaliumhydrid und ein höheres Silan entstehen. Dabei kann das eingesetzte Silan sowohl silyliert als auch metalliert werden. Da die Produkte, mit Ausnahme des Monosilans, selbst wieder an der Gesamtreaktion teilnehmen, läuft die Reaktionsfolge solange weiter, bis neben den identifizierten höheren Kaliumsilanylen KSi_2H_5 , KSi_3H_7 und KSi_4H_9 nur noch Monosilan und polymerer Siliciumwasserstoff (kaliumhaltig) vorhanden sind. Im folgenden Formelbild ist ein möglicher Reaktionsweg für die Bildung von höheren Kaliumsilanylen z. B. aus Disilan und Kaliumsilyl angegeben.

Die Reaktion von Silanen mit Basen wie Butyllithium [11] läuft vermutlich nach einem ähnlichen Mechanismus ab; dabei tritt jedoch nur die der Silylierung entsprechende Alkylierung auf. Kaliumsilyl ist die erste bekannte Base, von der Silane auch metalliert werden.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Anwendung der Spritzen- und Durchstichkappentechnik nach F. Fehér *et al.* [12] mit nachgereinigtem Stickstoff als Inertgas durchgeführt. Für die gaschromatographischen Arbeiten stand ein Gerät der Fa. Varian, Typ 3700, ausgerüstet mit einer 1/4"-Stahlsäule (Länge 2,4 m) zur Verfügung. Als Trägergas diente Helium (Gasdurchfluß 30 ml/min), als Trägermaterial Chromosorb P-AW 80–100 mesh, beschichtet mit 20% Silicongummi SE 30. Neu gepackte bzw. stark belastete Säulen wurden mit Triethylamin und nachfolgend mit Phenyltrichlorsilan behandelt. Die Detektion erfolgte mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Die Detektortemperatur betrug 250 °C, die der Hitzdrähte 280 °C. Der Säulenofen wurde mit 10 °C pro Minute von 50 auf 210 °C aufgeheizt. Die Temperatur des Einspritzblocks betrug 200 °C. Die verwendeten Silane standen aus früheren Untersuchungen zur Verfügung [13].

1. Analytische Untersuchungen

In einer kleinen stickstoffgespülten Ampulle mit Durchstichkappe wurde eine Probe der Reaktionslösung auf die etwa 5-fache stöchiometrische Menge Benzylchlorid gegeben. Die Lösung entfärbte sich augenblicklich, und es fiel Kaliumchlorid aus, das abzentrifugiert wurde. 50–70 μl der klaren, farblosen Lösung injizierte man in den Gaschromatographen. Die auftretenden Peaks wurden durch $^1\text{H-NMR}$ -

Spektren und Massenspektren sowie anhand ihrer Retentionszeiten identifiziert. Zur quantitativen Auswertung war es innerhalb der homologen Reihe nicht erforderlich, stoffspezifische Korrekturfaktoren zu berücksichtigen [14]. Der Vergleich der Gaschromatogramme mit NMR-Spektren bestätigte die Gültigkeit der Ergebnisse.

2. Die Umsetzungen von Silanen mit Kaliumsilyl

Zu der vorgelegten 0,08-M-Lösung von Kaliumsilyl in Monoglyme (120 bzw. 300 mg $\text{KSiH}_3 \triangleq 1,7$ bzw. 4,25 mmol) gab man bei Raumtemperatur die jeweilige Silanmenge innerhalb von ca. 5 min tropfenweise unter starkem Rühren. Es entwickelte sich sofort Monosilan, das durch das mit Inertgas gespülte Quecksilberüberdruckventil der Standard-Hochvakuumapparatur [15] austrat und verbrannt wurde. In regelmäßigen Abständen entnahm man der Lösung Proben und analysierte gegebenenfalls nach vorheriger Abtrennung eines Feststoffes wie oben angegeben.

Das Disilan mußte aufgrund seines Siedepunktes als Lösung eingesetzt werden, die jeweils frisch hergestellt wurde, indem man die benötigte Disilanmenge in eine Kühlfalle kondensierte und bei -78°C mit soviel Monoglyme versetzte, daß die Lösung 5–10-proz. an Disilan war. Diese Lösungen ließen sich mit der üblichen Arbeitstechnik bei Raumtemperatur handhaben. Die Konzentration der vorgelegten Kaliumsilyllösung war in den Versuchen so gewählt, daß die Gesamtlösung nach Zugabe der Disilanlösung 0,08 M an Kalium war.

Bei den Umsetzungen mit Pentasilan wurde aufgrund der Ergebnisse mit Tetrasilan ein Isomerenge-

misch eingesetzt, wie es im Rohsilan enthalten ist ($\text{iso-Si}_5\text{H}_{12} : n\text{-Si}_5\text{H}_{12} = 12 : 88$) [13].

3. Prüfung auf Wasserstoffentwicklung und Reaktionsbilanz

Auf die bei -196°C eingefrorene Kaliumsilyllösung wurde die jeweils benötigte Silanmenge gegeben und ebenfalls eingefroren. Daraufhin evakuierte man das Reaktionssystem und markierte den Quecksilberstand am Überdruckventil. Beim Auftauen setzte die Reaktion ein, nach deren Ende der Reaktionskolben erneut mit flüssigem Stickstoff eingefroren wurde. Eine nicht kondensierbare Restgasmenge (Wasserstoff) wurde nicht festgestellt.

Zur Aufstellung der Reaktionsbilanz wurden 4,25 mmol Kaliumsilyl mit 10,63 mmol Trisilan wie zur Prüfung auf Wasserstoffentwicklung unter dem eigenen Dampfdruck umgesetzt. Das Volumen der Apparatur war bekannt. Die Bestimmung der niederen Silane erfolgte gaschromatographisch und durch Messung des Druckanstieges. Der Feststoff wurde nach gründlichem Auswaschen mit Monoglyme elementaranalytisch untersucht (Fa. Dornis u. Kolbe, Mühlheim/Ruhr). Auf diese Weise wurden 3,56 mmol 2-Kaliumisotetrasilanyl, 0,02 mmol 2-Kaliumtrisilanyl, 15,0 mmol Monosilan, 0,5 mmol Disilan und 5,6 mg-Atom Silicium in Form des Feststoffes gefunden. Die experimentell erfaßte Gesamtsiliciummenge entsprach damit innerhalb der Fehlergrenzen der eingesetzten Siliciummenge.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

-
- [1] XXXVII. Mitteilung: F. Fehér, H. Baier, B. Enders, M. Krancher, J. Laakmann, F. Ocklenburg und D. Skrodski, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
 - [2] F. Fehér und R. Freund, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **10**, 561 (1974).
 - [3] F. Fehér und R. Freund, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **9**, 937 (1973).
 - [4] H. Bürger, R. Eujen und H. Marsmann, *Z. Naturforsch.* **29b**, 149 (1973).
 - [5] H. Bürger und R. Eujen, *Z. Naturforsch.* **29b**, 647 (1974).
 - [6] M. A. Ring, L. P. Freeman und A. P. Fox, *J. Inorg. Chem.* **3**, 1200 (1964).
 - [7] J. A. Morrison und M. A. Ring, *Inorg. Chem.* **6**, 100 (1967).
 - [8] S. P. Garrity und M. A. Ring, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **4**, 77 (1968).
 - [9] F. Fehér, G. Betzen und M. Krancher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **475**, 81 (1981).
 - [10] F. Fehér und M. Krancher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **509**, 95 (1984).
 - [11] F. Fehér und R. Freund, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **7**, 569 (1974).
 - [12] F. Fehér, G. Kuhlboersch und H. Lühleisch, *Z. Naturforsch.* **14b**, 466 (1959); *Z. Anorg. Allg. Chem.* **303**, 294 (1960).
 - [13] F. Fehér, D. Schinkitz und J. Schaaf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **383**, 303 (1971).
 - [14] G. Schomburg, *Gaschromatographie*, Verlag Chemie, Weinheim, Physikverlag 1977.
 - [15] F. Fehér und I. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **466**, 32 (1980).