

Neues aus der Chemie der Metallsilyle $M(SiR_3)_n$

VON PROF. DR. E. WIBERG, DR. O. STECHER, H.-J. ANDRASCHECK [1],
DR. L. KREUZBICHLER [2] UND DR. E. STAUDE [3]

INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Herrn Dr. W. Foerst zum 65. Geburtstag gewidmet

Während sich die Chemie der Nichtmetallsilyle in neuerer Zeit stark ausgeweitet hat, sind unsere Kenntnisse über Metallsilyle noch recht dürftig. So kennt man heute bereits Silylverbindungen aller Nichtmetalle, während sich die Literatur über Metallsilyle praktisch auf die Silylverbindungen der Alkalimetalle beschränkt. Dies verwundert um so mehr, als das Gebiet der mit den Metallsilylen $M(SiR_3)_n$ element-homologen metallorganischen Verbindungen $M(CR_3)_n$ (M = Metall; R = Wasserstoff und/oder Organyl; n = Wertigkeit des Metalls) zu den bestuntersuchten und interessantesten Teilgebieten der Chemie gehört. Es wird daher über einige Ergebnisse berichtet, die in den letzten Jahren bei Untersuchungen über Metallsilyle erzielt wurden und die über die bekannten Alkalimetallsilyle hinaus zu Silylverbindungen der Erdalkalimetalle, des Zinks, des Quecksilbers, des Aluminiums und des Zircons führten.

A. Erste Gruppe des Periodensystems

Zur Darstellung von Alkalimetall-triphenylsilylverbindungen $MSiPh_3$ in flüssigem Ammoniak [4]

H. Gilman [4] berichtete 1951 über die Darstellung eines Triphenylsilylkaliuns $KSiPh_3$ durch Spaltung von Hexaphenyldisilan $Ph_3Si-SiPh_3$ mit Kalium (als K/Na-Legierung) in Äther. Die gelbbraune Verbindung $KSiPh_3$ wurde dabei als ätherische Suspension erhalten. Analog konnten die Triphenylsilylverbindungen des Rubidiums und Caesiums gewonnen werden, während Lithium und Natrium Disilan ($SiPh_3)_2$ in Äther nicht spalteten. Die weitere Untersuchung der Spaltungsreaktion ergab, daß sie erwartungsgemäß in starkem Maße vom Lösungsmittel abhängig ist. So läßt sich $(SiPh_3)_2$ z. B. in Äthylenglycoldimethyläther auch mit Lithium und Natrium spalten, wobei Lösungen der Silyle $LiSiPh_3$ und $NaSiPh_3$ entstehen, die allerdings nicht sehr stabil sind (Ätherspaltung!) und daher unmittelbar nach ihrer Herstellung weiterverwendet werden müssen. Beständiger sind die durch Spaltung von $(SiPh_3)_2$ mit Alkalimetallen in Tetrahydrofuran entstehenden Lösungen.

Da die Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak leicht löslich sind, lag es nahe, auch dieses Lösungsmittel in den

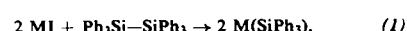
[1] H.-J. Andrascheck: „Zur Kenntnis von Alkalimetallsilylen $MSiPh_3$ “, Diplomarbeit, Universität München, 1962; „Zur Kenntnis neuer Metallsilyle“, Doktorarbeit, Universität München, 1962.

[2] L. Kreuzbichler: „Über Darstellung und Eigenschaften des Trimethylsilyljodids $(CH_3)_3SiJ$ “, Diplomarbeit, Universität München, 1959; „Zur Frage der Existenz von Aluminiumsilylen“, Doktorarbeit, Universität München, 1961.

[3] E. Staude: „Bis-trimethylsilyl-quecksilber, eine erste Verbindung mit direkter Silicium-Quecksilber-Bindung“, Diplomarbeit, Universität München, 1959; „Si-Si-Synthesen über Si-Hg-Verbindungen“, Doktorarbeit, Universität München, 1960.

[4] H. Gilman u. T. C. Wu, J. Amer. chem. Soc. 73, 4031 (1951).

Kreis der Betrachtung einzubeziehen, zumal in der Literatur hierüber nur andeutungsweise berichtet wurde. Die Untersuchung ergab, daß sich $(SiPh_3)_2$ in flüssigem Ammoniak durch Li, Na und K leicht spalten läßt (1).



Die Spaltungsgeschwindigkeit nimmt vom Lithium zum Kalium zu: nach 4 Stunden (Reaktionstemperatur $-50^{\circ}C$) waren z. B. im Falle des Lithiums 40 %, im Falle des Natriums 30 % des Disilans noch unverändert, während beim Kalium quantitative Umsetzung eingetreten war. Die gebildeten Metallsilyle $MSiPh_3$ bleiben im flüssigen Ammoniak gelöst; die Farbe der Lösungen vertieft sich vom $LiSiPh_3$ (gelb) über $NaSiPh_3$ (orange) zum $KSiPh_3$ (braunrot).

Die Ammonolysebeständigkeit der Verbindungen $MSiPh_3$ ist recht groß und nimmt in der Richtung $LiSiPh_3 \rightarrow NaSiPh_3 \rightarrow KSiPh_3$ zu, wie Umsetzungen

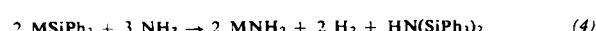


mit n-Butylchlorid $BuCl$ ergaben (2), die auch nach stundenlangem Stehen der $MSiPh_3$ -Lösungen noch hohe (im Falle der Kaliumverbindung quantitative) Ausbeuten an Triphenylsilylbutan $BuSiPh_3$ brachten.

Bei Versuchen, die Alkalimetallsilyle $MSiPh_3$ durch Abdampfen des Ammoniaks zu isolieren, ließ sich nur das Kaliumsilyl $KSiPh_3$ als unzersetzte goldgelbe Verbindung abtrennen, während die gelben festen Silyle $LiSiPh_3$ und $NaSiPh_3$ bei der Aufarbeitung

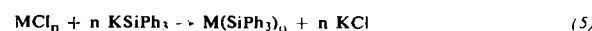


teils gemäß (3) unter Metallausscheidung zu Tetraphenylsilan $SiPh_4$ und höherpolymeren Phenylsilanen $Ph_3Si-(SiPh_2)_n-SiPh_3$ (vgl. hierzu Abschnitt C I) disproportionierten, teils vom Ammoniak gemäß (4) unter



Wasserstoffentwicklung zu Metallamid und Hexaphenyl-disilazan solvolyisiert wurden.

Zu weiteren Umsetzungen eignen sich somit besonders gut die durch Umsetzung von K mit $(\text{SiPh}_3)_2$ in flüssigem NH_3 entstehenden beständigen KSiPh_3 -Lösungen. Näher untersucht wurden hier namentlich doppelte Umsetzungen von KSiPh_3 mit Metallchloriden MCl_n , da hier nach (5) neue Metallsilyle $\text{M}(\text{SiPh}_3)_n$ zu erwarten

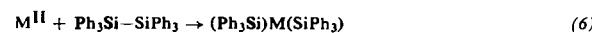


waren. Hierüber wird in den Abschnitten B II, B V und C II berichtet.

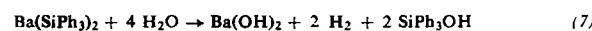
B. Zweite Gruppe des Periodensystems

I. Zur Kenntnis von Erdalkalimetall-triphenylsilyl-Verbindungen $\text{M}(\text{SiPh}_3)_2$ [*]

Während sich die Erdalkalimetalle Ca, Sr und Ba mit Hexaphenyldisilan $(\text{SiPh}_3)_2$ in Tetrahydrofuran als Suspensionsmittel auch im Laufe von Tagen nicht umsetzen, wird die Si–Si-Bindung in flüssigem Ammoniak in Analogie zur Reaktion (1) gemäß (6) unter Bildung der bisher unbekannten Erdalkalimetallsilyle $\text{M}(\text{SiPh}_3)_2$ gespalten.



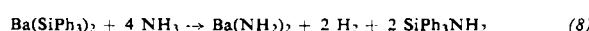
Die Geschwindigkeit der Spaltungsreaktion und die Solvolysebeständigkeit der Verbindungen nimmt hier wie bei den Alkalimetallverbindungen (Abschnitt A) mit steigendem Atomgewicht des Metalls (d. h. mit zunehmendem Salzcharakter des Silyls), also in der Richtung $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$ zu. Verglichen mit den Silylverbindungen der im Periodensystem vor den einzelnen Erdalkalimetallen stehenden Alkalimetalle ist die Bildungsgeschwindigkeit und Solvolysebeständigkeit der Erdalkalimetallsilyle wesentlich geringer. $\text{Ca}(\text{SiPh}_3)_2$ und $\text{Sr}(\text{SiPh}_3)_2$ werden so langsam gebildet und so leicht ammonolysiert, daß selbst nach mehrstündiger Reaktionsdauer der größte Teil des eingesetzten $(\text{SiPh}_3)_2$ (80 bis 90 %) unverändert zurückhalten wird und die geringen gebildeten $\text{M}(\text{SiPh}_3)_2$ -Mengen bei der Aufarbeitung der Lösungen nur in Form ihrer Solvolyseprodukte anfallen. Dagegen ist $\text{Ba}(\text{SiPh}_3)_2$ ammonolysebeständiger und kann, falls man Temperaturerhöhungen vermeidet, aus dem flüssigen Ammoniak mit sehr guter Ausbeute als orangegelbe, in Tetrahydrofuran mit goldgelber Farbe lösliche, in Benzol unlösliche Substanz isoliert werden, die AgNO_3 zu Ag reduziert, von feuchtem Methanol gemäß (7) unter Wasser-



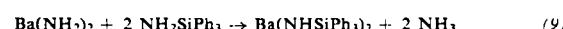
stoffentwicklung zu Triphenylsilanol SiPh_3OH hydrolysiert wird und sich beim Erhitzen auf 160°C unter Schwarzfärbung und Bildung von Polyphenylsilanen (z. B. Decaphenyl-tetrasilan $\text{Si}_4\text{Ph}_{10}$) zersetzt (vgl. Abschnitt C I).

[*] Experimentell bearbeitet von H.-J. Andrascheck [1].

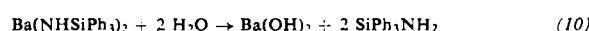
Die Ammonolyse von $\text{Ba}(\text{SiPh}_3)_2$ führt in Analogie zu (7) gemäß (8) unter Wasserstoffentwicklung zu Tri-



phenylsilylamin SiPh_3NH_2 und Bariumamid $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$, die miteinander nach (9) zu Barium-triphenylsilyl-



amid $\text{Ba}(\text{NHSiPh}_3)_2$ weiterreagieren. Die Verbindung $\text{Ba}(\text{NHSiPh}_3)_2$ ist eine farblose, an der Luft äußerst reaktionsfähige, unter Feuererscheinung verpuffende Substanz, die bei Einwirkung von feuchtem Methanol gemäß (10) zu Triphenylsilylamin SiPh_3NH_2 und darüber hinaus zu Triphenylsilanol SiPh_3OH hydrolysiert.

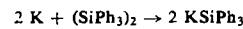


siert, mit Ammoniak Ammoniakate bildet und AgNO_3 nicht wie $\text{Ba}(\text{SiPh}_3)_2$ zu Ag reduziert.

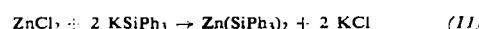
II. Zur Kenntnis eines Zink-triphenylsilyls $\text{Zn}(\text{SiPh}_3)_2$ [*]

Als Beispiel für die Darstellung noch unbekannter Metallsilyle $\text{M}(\text{SiPh}_3)_n$ durch doppelte Umsetzung von Metallchloriden MCl_n mit Triphenylsilylkalium KSiPh_3 in flüssigem Ammoniak gemäß (5) wurde die Reaktion zwischen Zinkchlorid ZnCl_2 und KSiPh_3 untersucht.

Gibt man zu einer gemäß

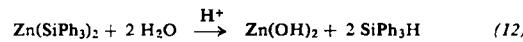


dargestellten Lösung von KSiPh_3 in flüssigem Ammoniak unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit portionsweise wasserfreies ZnCl_2 (Molverhältnis $\text{ZnCl}_2 : \text{KSiPh}_3 = 1 : 2$), so entfärbt sich die braunrote KSiPh_3 -Lösung in exothermer Reaktion unter Bildung eines zartgelben Niederschlags, der – nach Abziehen des Ammoniaks – mit trockenem Benzol in KCl (benzol-unlöslich) und $\text{Zn}(\text{SiPh}_3)_2$ (benzol-löslich) getrennt werden kann. Nach Abdestillieren des Benzols hinterbleibt das Zinksilyl $\text{Zn}(\text{SiPh}_3)_2$ in über 85-proz. Reinausbeute



[bezogen auf das eingesetzte $(\text{SiPh}_3)_2$] als elfenbeinfarbenes Pulver. Es hat sich somit die Reaktion (11) abgespielt.

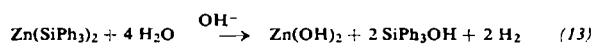
Das Zink-triphenylsilyl $\text{Zn}(\text{SiPh}_3)_2$, die erste isolierte Verbindung mit Zn–Si-Bindung, ist in benzolischer Lösung monomer (kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung), bildet mit Ammoniak Ammoniakate, reduziert AgNO_3 zu Ag und wird sowohl von Säuren wie von Basen leicht hydrolytisch zerstört. Bei der Umsetzung mit verdünnter Salzsäure entsteht gemäß (12) ohne Gas-



entwicklung Triphenylsilan SiPh_3H , das bei der Weiterbehandlung mit äthanolischer Kalilauge unter Wasserstoffentwicklung [2 Mol H_2 je Mol $\text{Zn}(\text{SiPh}_3)_2$] in Tri-

[*] Experimentell bearbeitet von H.-J. Andrascheck [1].

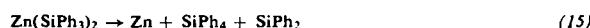
phenylsilanol SiPh_3OH oder sein Anhydrid $(\text{SiPh}_3)_2\text{O}$ übergeht (13).



Beim Erhitzen auf 105 °C und höher zersetzt sich das Zinksilyl $\text{Zn}(\text{SiPh}_3)_2$ unter Ausscheidung von metallischem Zink. Entgegen der Erwartung entsteht dabei aber neben dem Metall kein Hexaphenyldisilan $(\text{SiPh}_3)_2$ (14), sondern ein Gemisch von Tetraphenylsilan SiPh_4



und höheren Polyphenylsilanen. Offensichtlich disproportioniert $\text{Zn}(\text{SiPh}_3)_2$ also bei der Thermolyse wie die Bariumverbindung $\text{Ba}(\text{SiPh}_3)_2$ gemäß (15) zu Tetraphenylsilan SiPh_4 und Diphenylsilan SiPh_2 , das unter Polymerisation und endständiger Absättigung mit SiPh_3 -Gruppen in Polyphenylsilane $\text{Ph}_3\text{Si}-(\text{SiPh}_2)_n-\text{SiPh}_3$ übergeht (vgl. Abschnitt C I).



nylsilan SiPh_4 und Diphenylsilan SiPh_2 , das unter Polymerisation und endständiger Absättigung mit SiPh_3 -Gruppen in Polyphenylsilane $\text{Ph}_3\text{Si}-(\text{SiPh}_2)_n-\text{SiPh}_3$ übergeht (vgl. Abschnitt C I).

III. Zur Kenntnis eines Quecksilber-trimethylsilyls $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ [*]

Im Rahmen von Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Wurtzschen Reaktion zur Synthese organosubstituierter Disilane wurde u. a. auch die Einwirkung von flüssigem Natriumamalgam auf Trimethylhalogensilane



Me_3SiX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) geprüft, um auf diese Weise gemäß (16) Hexamethyl-disilan Si_2Me_6 zu gewinnen. Dabei ergab sich, daß die Halogenide Me_3SiX mit Natriumamalgam bei Zimmertemperatur nicht im Sinne

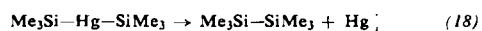


von (16), sondern gemäß (17) unter Einbau von Quecksilber und ausschließlicher Bildung eines Quecksilber-trimethylsilyls $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ reagieren.

Die auf diese Weise, z. B. durch mehrtägiges Schütteln von flüssigem Me_3SiBr mit Na/Hg leicht zu gewinnende Verbindung $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ bildet schöne, stark lichtbrechende, gelbe, im Hochvakuum bei 60 °C unzersetzte sublimierende Kristalle, die bei 102 bis 104 °C unter Zersetzung schmelzen, bei 70 °C (Zersetzungsbeginn) einen Dampfdruck von etwa 1 Torr besitzen und in Äther, Tetrahydrofuran, Benzol, n-Hexan und Schwefelkohlenstoff, sowie im Ausgangsmaterial Me_3SiX und im Zersetzungspunkt Si_2Me_6 (siehe unten) löslich sind. Das Molekulargewicht in ätherischer Lösung entspricht der monomeren Formel $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$. Das IR-Spektrum zeigt im CsBr -Bereich bei 318 cm^{-1} eine sehr starke Absorption, die vielleicht als Si–Hg-Bande angesehen werden darf. Mit Zink setzt sich $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ zum Unterschied von $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ bei erhöhter Temperatur nicht unter Austausch des Quecksilbers gegen Zink und Bildung eines Zinksilyls $\text{Zn}(\text{SiMe}_3)_2$ um.

[*] Experimentell bearbeitet von E. Staude [3].

Bei tagelangem Erwärmen auf 100 bis 160 °C zerfällt $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ gemäß (18) quantitativ in Hexamethyl-di-



silan und Quecksilber (Molverhältnis 1:1). Diese Reaktion kann zur Analyse der Verbindung verwendet werden, da sich $(\text{SiMe}_3)_2$ und Hg als alleinige Zersetzungprodukte leicht quantitativ bestimmen lassen. Unter der beschleunigenden Wirkung des Lichtes tritt die Zersetzung (18) in ätherischer Lösung bereits bei Zimmertemperatur im Laufe von einigen Tagen ein. Addiert man die Gleichungen (17) und (18), so resultiert im Sinne der ursprünglichen Zielsetzung die Wurtzsche Synthese (16). Sie verläuft demnach bei Verwendung von Natriumamalgam als Enthalogenierungsmittel über eine intermediäre, bei Raumtemperatur isolierbare Quecksilberverbindung.

Mit Chlorwasserstoff reagiert $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ gemäß (19) unter Freisetzung von Quecksilber und Bildung äqui-

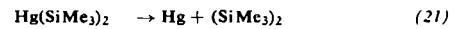


molekularer Mengen von Trimethylsilan Me_3SiH und Trimethylchlor-silan Me_3SiCl , was ebenfalls zur Analyse der Verbindung dienen kann.

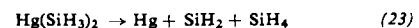
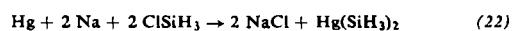
Das Quecksilbersilyl $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ bereichert die Klasse der Metallsilyle $\text{M}(\text{SiR}_3)_n$ um ein interessantes Glied und ist nicht nur die erste bis jetzt isolierte Verbindung mit Hg–Si-Bindung, sondern auch das erste Beispiel für ein flüchtiges (sublimierbares) Metallsilyl. Die Verbindung $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ ist beständiger als das element-homologe Quecksilber-di-t.butyl $\text{Hg}(\text{CMe}_3)_2$, das bereits bei 40 °C unter Hg-Abscheidung zerfällt.

IV. Zur Frage der Bildung und Zersetzung methylierter Quecksilbersilyle $\text{Hg}(\text{SiMe}_{3-n}\text{H}_n)_2$ [*]

Bei der Umsetzung von Trimethyl-bromsilan Me_3SiBr mit flüssigem Natriumamalgam Na/Hg bei Raumtemperatur entsteht gemäß Abschnitt B III Quecksilber-trimethylsilyl $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$, das durch Sublimation bei 60 °C im Hochvakuum vom gleichzeitig gebildeten Natriumbromid (20) abgetrennt werden kann und sich oberhalb 70 °C zu Quecksilber und Hexamethyldisilan Si_2Me_6 zu zersetzen beginnt (21).



Andererseits führt nach Stock und Somieski [5] die analoge Umsetzung des Grundkörpers H_3SiCl mit Na/Hg, bei der sich kein intermediäres Quecksilbersilyl $\text{Hg}(\text{SiH}_3)_2$ fassen läßt, nicht zu Disilan $(\text{SiH}_3)_2$, sondern zu dessen Disproportionierungsprodukten SiH_4 und $(\text{SiH}_2)_x$ (22) und (23) und darüber hinaus teilweise zu SiH_4 und $(\text{SiH})_x$.



Es war daher von Interesse zu prüfen, wie sich die zwischen $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{Hg}(\text{SiH}_3)_2$ einzuordnenden teil-

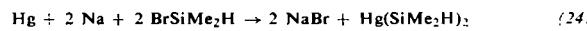
[*] Experimentell bearbeitet von E. Staude [3].

[5] A. Stock u. C. Somieski, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 524 (1921).

methylierten Quecksilbersilyle $\text{Hg}(\text{SiMe}_2\text{H})_2$ und $\text{Hg}(\text{SiMeH}_2)_2$ bezüglich Isolierbarkeit und Zersetzung verhalten. Dafür mußten die beiden – bis dahin unbekannten – Silylbromide Me_2HSiBr und MeH_2SiBr dargestellt und mit Natriumamalgam umgesetzt werden. Die Darstellung gelang durch partielle Bromierung von Me_2SiH_2 bzw. MeSiH_3 mit HBr bei Raumtemperatur am AlBr_3 -Kontakt; die Umsetzung mit Na/Hg hatte folgende Ergebnisse:

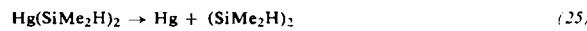
1. Umsetzung von Na/Hg mit Me_2HSiBr

Schüttelt man flüssiges Dimethyl-monobromsilan HMe_2SiBr [6] bei Raumtemperatur einige Tage mit flüssigem Natriumamalgam Na/Hg, so bildet sich gemäß (24) ein Quecksilber-dimethylsilyl $\text{Hg}(\text{SiMe}_2\text{H})_2$,



das aber nicht isoliert werden kann, da es sehr unbeständig ist und schon während der Darstellung zerfällt. Die Zersetzung erfolgt, wie in mühevoller Kleinarbeit festgestellt werden konnte, auf zwei Wegen:

a) Ein kleiner Teil (ca. 1/5) des $\text{Hg}(\text{SiMe}_2\text{H})_2$ geht in Analogie zu (21) gemäß (25) unter Austritt von Hg in



ein – bis dahin noch nicht beschriebenes – Tetramethyl-disilan $\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H}_2$ über (farblose, im Dampfzustand monomere Flüssigkeit, $\text{Fp} = -92^\circ\text{C}$, $\text{Kp} = 88^\circ\text{C}$; Dampfdruck bei 0°C : 21,8 Torr).

b) Der Hauptteil (ca. 4/5) bildet gemäß (26) unter Abspaltung von Dimethylsilan SiMe_2H_2 ein Quecksilber-



dimethylsilylen HgSiMe_2 [7], das teils in $\text{Hg} + \text{SiMe}_2$ zerfällt, vgl. (23), teils in ein Polymerisat $(\text{HgSiMe}_2)_n$ übergeht.

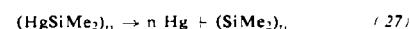
Das Dimethylsilen SiMe_2 sättigt sich in später (Abschnitt C I) zu beschreibender Weise endständig mit SiMe_2H -Gruppen des Quecksilbersilyls $\text{Hg}(\text{SiMe}_2\text{H})_2$ unter Bildung von Hexamethyl-trisilan $\text{HMe}_2\text{Si}-\text{SiMe}_2-\text{SiMe}_2\text{H}$ (farblose, im Dampfzustand monomere Flüssigkeit, $\text{Fp} = -68^\circ\text{C}$; Dampfdruck bei 0°C : 2,2 Torr), Octamethyl-tetrasilan $\text{HMe}_2\text{Si}-(\text{SiMe}_2)_2-\text{SiMe}_2\text{H}$ (farblose, im Dampfzustand monomere Kristalle ohne merklichen Dampfdruck bei 0°C) und Decamethyl-pentasilan $\text{HMe}_2\text{Si}-(\text{SiMe}_2)_3-\text{SiMe}_2\text{H}$ (nichtflüchtig), die alle wie das bereits erwähnte Anfangsglied $\text{HMe}_2\text{Si}-\text{SiMe}_2\text{H}$ bis jetzt unbekannt waren.

Das polymere Quecksilbersilylen $(\text{HgSiMe}_2)_n$, das sich auch aus Na/Hg und Br_2SiMe_2 synthetisieren läßt, kann nach Abdestillieren aller flüchtigen Reaktionsprodukte mit Hexan, Benzol oder Äther aus dem nicht-

[6] Me_2HSiBr : farblose, leichtbewegliche, an der Luft rauchende, im Dampfzustand monomere Flüssigkeit, Dichte bei 0°C : 1,35 g/cm³, $\text{Fp} = -84^\circ\text{C}$, $\text{Kp} = 57,7^\circ\text{C}$, $\log p = -1640$, 6/T = 7,8383.

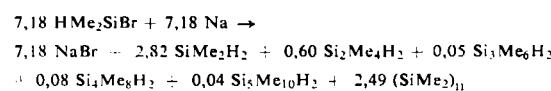
[7] Man kann den Vorgang (26) gewissermaßen als die Disproportionierung eines „primären Quecksilbersalzes“ $\text{Hg}(\text{HSiMe}_2)_2$ in „sekundäres Quecksilbersalz“ HgSiMe_2 und „freie Säure“ H_2SiMe_2 ansehen. Solche Disproportionierungen sind auch in der organischen Chemie bei Metallalkylen bekannt.

flüchtigen Rückstand herausgelöst werden und hinterbleibt beim Abziehen des Lösungsmittels aus der gelben Lösung als orangefarbenes, hochviscoses Öl, das bei Lichteinwirkung oder beim Erwärmen auf über 60°C



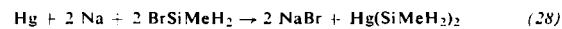
gemäß (27) unter Austritt von Hg in polymeres Dimethylsilen $(\text{SiMe}_2)_n$, eine wachsartige, farblose, nichtflüchtige, in Hexan, Benzol und Äther lösliche Masse, übergeht [8].

Als Beispiel für das Mengenverhältnis der Reaktionsprodukte sei die Bilanz einer Umsetzung von HMe_2SiBr mit Na/Hg wiedergegeben (Zahlenangaben in mMol):



2. Umsetzung von Na/Hg mit MeH_2SiBr

Auch bei der Umsetzung von Na/Hg mit Monomethyl-monobromsilan H_2MeSiBr [9] läßt sich das analog (20) primär zu erwartende Quecksilber-monomethylsilyl $\text{Hg}(\text{SiMeH}_2)_2$ (28) nicht isolieren, da es äußerst un-

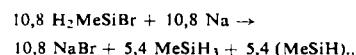


ständig ist und sofort zerfällt. Bei dieser Zersetzung tritt im flüchtigen Anteil der Produkte kein Dimethyl-disilan $(\text{SiMeH}_2)_2$ auf. Somit findet ein Zerfall analog zu (25) in diesem Fall nicht statt. Gemäß (26) sind $\text{Hg}(\text{SiMeH}_2)_2$ und SiMeH_3 zu erwarten (29). In der Tat bildete Mono-



methylsilan MeSiH_3 den Hauptbestandteil des flüchtigen Anteils der Produkte, und zwar entstand $1/2$ Mol MeSiH_3 pro Mol MeSiH_2Br , wie es der Summe von (28) und (29) entspricht. An Stelle des Quecksilbersilylens $\text{Hg}(\text{SiMeH}_2)_2$ fand sich in Analogie zu (27) gleich das Zersetzungprodukt $(\text{SiMeH})_n$. Der Polymerisationsgrad wechselte dabei offensichtlich, denn $(\text{SiMeH})_n$ trat teils als farblose, flüchtige Flüssigkeit, teils als hexanlösliches, nichtflüchtiges Öl und teils als hexanunlösliche, nichtflüchtige, feste Substanz in Erscheinung [10].

Als Beispiel für die Umsetzung zwischen Na/Hg und H_2MeSiBr sei eine Bilanz-Gleichung angeführt (Zahlenangaben in mMol):



[8] Die Masse beginnt bei 60°C zu schmelzen, bei 90°C im Hochvakuum schwach zu destillieren und bildet bei 105°C eine klare durchsichtige Schmelze. Bei ihrer Bromierung entsteht neben Dimethyl-dibromsilan SiMe_2Br_2 auch ein – bisher nicht beschriebenes – Tetramethyl-dibromdisilan $\text{Si}_2\text{Me}_4\text{Br}_2$ (farblose, im Hochvakuum bei Zimmertemperatur sublimierbare, im Dampfzustand monomere Kristalle, $\text{Fp} = 58^\circ\text{C}$).

[9] H_2MeSiBr : farblose, leichtbewegliche, an der Luft rauchende, im Dampfzustand monomere Flüssigkeit, $\text{Kp} = 32^\circ\text{C}$, $\log p = 1486,6/T - 7,7200$. Vgl. E. A. V. Ebsworth u. H. J. Emeléus, J. chem. Soc. (London) 1958, 2150.

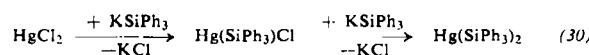
[10] Bei der Bromierung von $(\text{SiMeH})_n$ entsteht neben Bromwasserstoff HBr ein – bisher nicht beschriebenes – Dimethyl-tetrabrom-disilan $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Br}_4$ (farblose, bei Zimmertemperatur im Hochvakuum sublimierbare, im Dampfzustand monomere Kristalle, $\text{Fp} = 93^\circ\text{C}$). Mit dieser und der in [8] genannten Verbindung $\text{Si}_2\text{Me}_4\text{Br}_2$ schließen sich die Lücken in der Disilan-Reihe $(\text{SiMe}_n\text{Br}_3)_n$, so daß jetzt alle vier Glieder dieser Reihe ($n = 0, 1, 2, 3$) bekannt sind.

Es resultiert also ein der Umsetzung von H_3SiCl mit Na/Hg [(22) und (23)] entsprechender Reaktionsverlauf.

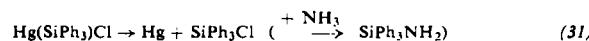
Zusammenfassend ergibt sich bei Berücksichtigung des im Abschnitt B III Gesagten, daß die aus Silylbromiden $Me_nH_{3-n}SiBr$ und Natriumamalgam Na/Hg primär entstehenden methylierten Quecksilbersilyle $Hg(SiMe_{n-1}H_{3-n})_2$ ($n = 1, 2, 3$) auf zwei Wegen zerfallen können:
 a) unter Bildung methylierter Disilane $(SiMe_nH_{3-n})_2$,
 b) unter Bildung von deren Disproportionierungsprodukten $SiMe_nH_{4-n}$ und $SiMe_nH_{2-n}$. Mit steigendem Methylgehalt wird der erste, mit fallendem Methylgehalt der zweite Weg bevorzugt, so daß die methylreichste Verbindung $Hg(SiMe_3)_2$ ausschließlich $(SiMe_3)_2$, die methylärmste Verbindung $Hg(SiMe_2)_2$ ausschließlich $SiMeH_3 + SiMeH$ ergibt, während bei der dazwischen liegenden Verbindung $Hg(SiMe_2H)_2$ beide Zerfallsarten nebeneinander auftreten. Quecksilberverbindungen als Vorstufen der Reaktionsprodukte sind nur bei permethylierten Verbindungen so haltbar, daß sie zu fassen sind, im Falle a) also beim $Hg(SiMe_3)_2$, im Falle b) beim $HgSiMe_2$.

V. Zur Darstellung eines Quecksilber-triphenylsilyls $Hg(SiPh_3)_2$ [*]

Wie Zinkchlorid $ZnCl_2$ (Abschnitt B II) läßt sich Quecksilber(II)-chlorid $HgCl_2$ mit Triphenylsilylkalium $KSiPh_3$ in flüssigem Ammoniak umsetzen. Dabei bilden sich gemäß (30) unbeständige Quecksilbersilyle $Hg(SiPh_3)Cl$



und $Hg(SiPh_3)_2$, die in der Lösung schon während der Darstellung größtenteils gemäß (31) und (32) zerfallen,



so daß man als Hauptprodukte Triphenylsilylamin $SiPh_3NH_2$ und Hexaphenyldisilan $(SiPh_3)_2$ erhält [11]. In geringen Mengen läßt sich auch unzersetztes, benzollösliches, luft- und licht-empfindliches, gelbes Quecksilber-triphenylsilyl $Hg(SiPh_3)_2$ nachweisen. Seine Abtrennung vom gleichzeitig vorhandenen Triphenylsilylamin $SiPh_3NH_2$ macht aber wegen der niedrigen Zersetzungstemperatur des Quecksilbersilyls (55 bis 60 °C) und wegen der ähnlichen Lösungseigenschaften der beiden Verbindungen Schwierigkeiten. So ist $SiPh_3NH_2$ wie $Hg(SiPh_3)_2$ und zum Unterschied von $(SiPh_3)_2$ in Benzol löslich, so daß man mit Benzol das Quecksilbersilyl $Hg(SiPh_3)_2$ zwar vom KCl , Hg und $(SiPh_3)_2$, nicht aber vom $SiPh_3NH_2$ trennen kann.

[*] Experimentell bearbeitet von H.-J. Andrascheck [1].

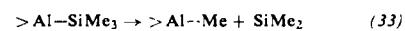
[11] Die Auffindung kleiner Mengen Tetraphenylsilan $SiPh_4$ unter den Zersetzungsprodukten zeigt, daß das Quecksilber-triphenylsilyl $Hg(SiPh_3)_2$ in Analogie zur Zersetzung der methylierten Quecksilbersilyle (Abschnitt B IV) statt nach (32) in geringem Umfang auch nach

$Hg(SiPh_3)_2 \rightarrow Hg + SiPh_4 + SiPh_2$
zerfallen kann.

C. Dritte Gruppe des Periodensystems

I. Zur Frage der Existenz eines Aluminium-trimethylsilyls $Al(SiMe_3)_3$ [*]

Nachdem es, wie im Abschnitt B III berichtet, gelungen war, durch Einwirkung von Trimethylsilylhalogeniden Me_3SiX auf Natriumamalgam erstmalig ein Quecksilber-trimethylsilyl $Hg(SiMe_3)_2$ zu gewinnen, lag es nahe, aus dieser Verbindung weitere Metallsilyle, insbesondere ein Aluminium-trimethylsilyl $Al(SiMe_3)_3$ zu synthetisieren, das in Anbetracht der Bedeutung von Aluminiumtrialkylen für die Äthylenpolymerisation besonderes Interesse beanspruchte. Zur Synthese von $Al(SiMe_3)_3$ wurde $Hg(SiMe_3)_2$ einerseits mit Al , andererseits mit $>Al-H$ umgesetzt. In beiden Fällen ergab sich, daß die Atomgruppierung $>Al-SiMe_3$ instabil ist

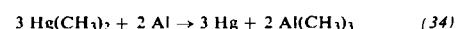


und spontan gemäß (33) unter Austritt von $SiMe_2$ in die Gruppierung $>Al-Me$ übergeht.

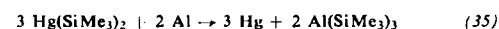
Hier tritt ein wesentlicher Unterschied zwischen der Kohlenstoff- und der Siliciumchemie zutage. Nach der Reaktionsweise ähnlicher metallorganischer Verbindungen wären als Zersetzungsprodukte von $Al(SiMe_3)_3$ die Verbindungen $AlH(SiMe_3)_2$, $AlH_2(SiMe_3)$ und AlH_3 neben „Silico-isobuten“ $CH_2=SiMe_2$ oder „Silico-polyisobuten“ $(-CH_2-SiMe_2)_x$ zu erwarten, da die isologen t.-Butyl-Verbindungen von Metallen zur Isobuten-Abspaltung und Bildung von Metallhydriden neigen.

I. Umsetzung von $Hg(SiMe_3)_2$ mit Al

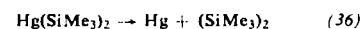
Bei der Einwirkung von Quecksilber-dimethyl $Hg(CH_3)_2$ auf aktiviertes Aluminium wird gemäß (34) Hg gegen Al



ausgetauscht, langsam schon bei Zimmertemperatur, rascher beim Erwärmen auf 80 °C [12]. Wir ließen daher Quecksilber-trimethylsilyl $Hg(SiMe_3)_2$ mit überschüssigem aktivem Aluminium reagieren, um in Analogie zu (34) gemäß (35) das gesuchte Aluminium-trimethylsilyl



$Al(SiMe_3)_3$ zu erhalten. Die Reaktion zwischen $Hg(SiMe_3)_2$ und Al beginnt langsam schon bei 60 °C; zur Erzielung eines genügend raschen Umsatzes (1 bis 3 Tage) muß aber auf 80 °C erwärmt werden, wobei sich eine teilweise Zersetzung von $Hg(SiMe_3)_2$ gemäß (36),



die oberhalb 70 °C beginnt (Abschnitt B III), nicht vermeiden läßt.

Bei der Umsetzung (35) entstand unter quantitativem Verbrauch des $Hg(SiMe_3)_2$ und Freiwerden von metallischem Hg eine farblose Flüssigkeit, die sich bei Zimmertemperatur in einen flüchtigen und einen nichtflüchtigen Anteil trennen ließ. Der flüchtige Anteil be-

[*] Experimentell bearbeitet von L. Kreuzbichler [2].

[12] O. Stecher, Doktorarbeit, Technische Hochschule Karlsruhe, 1939.

stand aus Aluminiumtrimethyl AlMe_3 , Hexamethyl-disilan $\text{SiMe}_3\text{-SiMe}_3$ und etwas Octamethyl-trisilan $\text{SiMe}_3\text{-SiMe}_2\text{-SiMe}_3$, der nichtflüchtige, hochviscose, in Äther und Hexan lösliche Anteil enthielt neben Octamethyl-trisilan noch Decamethyltetrasilan $\text{SiMe}_3\text{-SiMe}_2\text{-SiMe}_2\text{-SiMe}_3$. Die Aufklärung des Reaktionsverlaufes war mühevoll und hatte folgendes Ergebnis:

$\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ setzt sich, soweit es bei der Reaktionstemperatur von 80°C nicht gemäß (36) zu Hg und $(\text{SiMe}_3)_2$ zerfällt, mit Al im erhofften Sinne (35) zu Hg und $\text{Al}(\text{SiMe}_3)_3$ um. $\text{Al}(\text{SiMe}_3)_3$ ist aber unter den Darstellungsbedingungen instabil und geht unter Abgabe von SiMe_2 und unter Methylwanderung vom Silicium zum Aluminium gemäß (37) in Aluminium-trimethyl



AlMe_3 über [13]. Das Dimethyl-silen SiMe_2 sättigt sich endständig mit SiMe_3 -Gruppen des $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ unter Bildung höherer Methylsilane $\text{SiMe}_3(\text{SiMe}_2)_n\text{SiMe}_3$ ($n = 1$ und 2), indem es sich wahrscheinlich in Analogie zur Polyäthylen-Synthese nach Ziegler intermediär in das Quecksilbersilyl $\text{Me}_3\text{Si}\cdot\text{Hg}\cdot\text{SiMe}_3$ zu Verbindungen $\text{Me}_3\text{Si}\cdot\text{Hg}\cdot\text{Si}_2\text{Me}_5$ und $\text{Me}_5\text{Si}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{Si}_2\text{Me}_5$ einlagert, bei deren Zerfall unter Hg -Austritt die beobachteten Polysilane Si_3Me_8 und $\text{Si}_4\text{Me}_{10}$ entstehen [14]. Die Tatsache, daß keine höheren Polysilane als $\text{Si}_4\text{Me}_{10}$ gebildet werden, erklärt sich u. a. wohl daraus, daß die Quecksilbersilyle mit zunehmendem SiMe_2 -Einbau bald so instabil werden, daß sie zerfallen, bevor weiteres SiMe_2 einge-lagert werden kann.

2. Umsetzung von $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $>\text{Al}-\text{H}$

Da die Umsetzung von $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Al gemäß (35) erst bei 80°C mit ausreichender Geschwindigkeit vor sich geht, also bei einer Temperatur, bei der die thermische Zersetzung von $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ nach (36) bereits merklich ist und das gebildete Aluminiumsilyl $\text{Al}(\text{SiMe}_3)_3$ nach (37) zerfällt, lag es nahe, nach einer Reaktion zu suchen, die die Übertragung der SiMe_3 -Gruppen des Quecksilbersilyls $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ auf das Aluminium schon bei Raumtemperatur ermöglicht. Als solche bot sich die Umsetzung von $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ mit AlH_3 gemäß (38) an. Um die Reaktion nicht durch die



mögliche Bildung von Zwischengliedern wie $\text{AlH}_2(\text{SiMe}_3)$ und $\text{AlH}(\text{SiMe}_3)_2$ zu komplizieren, wurde als $\text{Al}-\text{H}$ -Ver-

[13] Bei den element-homologen aluminium-organischen Verbindungen läßt sich ein analoger Zerfall von Aluminium-trialkylen in Aluminium-trimethyl und Alken beobachten. So zerfällt z. B. Aluminium-trisobutyl $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ beim Erhitzen auf 200 bis 220°C im Einschlüßrohr in Analogie zu (37) gemäß

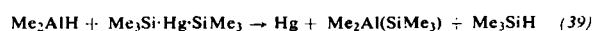


in Aluminium-trimethyl (das sich weiter zersetzt) und Propen (das sich di- und polymerisiert); K. Ziegler, K. Nagel u. W. Pfohl, Liebigs Ann. Chem. 629, 210 (1960).

[14] Die bis dahin unbekannten permethylierten Polysilane Si_3Me_8 und $\text{Si}_4\text{Me}_{10}$ wurden im Münchener Institut nach Abschluß der Arbeit auch auf anderem Wege synthetisiert: U. Graf zu Stolberg, Angew. Chem. 74, 696 (1962).

bindung nicht der Aluminiumwasserstoff AlH_3 selbst, sondern sein Dimethylderivat Me_2AlH eingesetzt, das sich durch Methylierung von AlH_3 (in Form von LiAlH_4) mit BMe_3 bei Raumtemperatur leicht gewinnen läßt.

$\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ und Me_2AlH (Molverhältnis 1:1) setzen sich bei Zimmertemperatur im Verlauf einiger Tage unter Ausscheidung von Hg und Verbrauch des gesamten $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ – wohl auf dem Weg über eine intermediaire Quecksilberverbindung $\text{Me}_2\text{Al}\cdot\text{Hg}\cdot\text{SiMe}_3$ – gemäß (39)

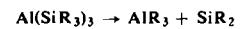


zu Trimethylsilan Me_3SiH (1 Mol pro Mol Me_2AlH) und einem Dimethylaluminiumsilyl $\text{Me}_2\text{Al}(\text{SiMe}_3)$ um [15]. Dieses Aluminiumsilyl $\text{Me}_2\text{Al}(\text{SiMe}_3)$ ist wie das Aluminiumsilyl $\text{Al}(\text{SiMe}_3)_3$ (vgl. Abschnitt C I 1) unbeständig und zerfällt in Analogie zu (37) gemäß (40)



in Aluminium-trimethyl AlMe_3 und Dimethyl-silen SiMe_2 , das wieder durch endständige Absättigung mit SiMe_3 -Gruppen (vgl. Abschnitt C I 1) in Si_3Me_8 und $\text{Si}_4\text{Me}_{10}$ übergeht. Entsprechend erhält man als Produkt der Umsetzung von $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ mit HALMe_2 nach Abtrennung des nach (39) gebildeten Trimethylsilans Me_3SiH ein Flüssigkeitsgemisch, das sich bei Zimmertemperatur in einen flüchtigen (AlMe_3) und einen nichtflüchtigen, ölichen Anteil (Si_3Me_8 und $\text{Si}_4\text{Me}_{10}$) trennen läßt. Si_2Me_6 tritt hier zum Unterschied von der Umsetzung zwischen $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ und Al bei 80°C naturgemäß nicht auf, da $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ bei Raumtemperatur noch keine Zersetzung gemäß (36) erleidet.

Zusammenfassend geht aus diesen Untersuchungen hervor, daß aliphatisch substituierte Aluminium-trisilyle $\text{Al}(\text{SiR}_3)_3$ vom Typ des Aluminium-trimethylsilyls $\text{Al}(\text{SiMe}_3)_3$ unbeständig sind und schon bei Raumtemperatur spontan gemäß



zerfallen, und daß aus dem gleichen Grunde auch die Existenz eines zum Aluminiumtrimethyl $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ element-homologen Aluminium-trisilyls $\text{Al}(\text{SiH}_3)_3$, wie überhaupt die Existenz vieler anderer Metallsilyle $\text{M}(\text{SiH}_3)_n$, fraglich erscheint, da letztere, soweit sie nicht salzartig aufgebaut sind, dazu neigen dürften, gemäß



in Metallhydride MH_n und Silen SiH_2 zu zerfallen. In der Tat steht ja der großen Fülle von Methylverbindungen $\text{M}(\text{CH}_3)_n$ keine vergleichbare Fülle von Silyl-Verbindungen $\text{M}(\text{SiH}_3)_n$ gegenüber [16].

[15] In einer Nebenreaktion wird gemäß

$\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2 + 2 \text{HALMe}_2 \rightarrow \text{Hg}(\text{AlMe}_3)_2 (\rightarrow \text{Hg} + \text{Al}_2\text{Me}_4) + 2 \text{HSiMe}_3$ auch etwas Al_2Me_4 gebildet, das sich ähnlich wie das element-homologe Tetramethyl-diborin B_2Me_4 gemäß

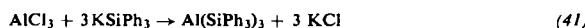


zu Aluminium-trimethyl AlMe_3 und elementarem Al disproportioniert.

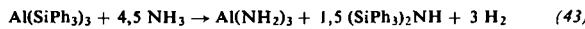
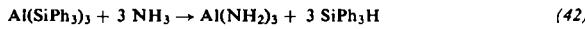
[16] Als eines der wenigen Beispiele für ein definiertes Metallsilyl $\text{M}(\text{SiH}_3)_n$ sei das salzartige Kaliumsilyl $\text{K}[\text{SiH}_3]$ angeführt [M. A. Ring u. D. M. Ritter, J. Amer. chem. Soc. 83, 802 (1961)], das mit dem ebenfalls salzartigen und beständigen Kaliumboranat $\text{K}[\text{BH}_4]$ elektronen-isoster ist.

II. Zur Frage der Existenz eines Aluminium-triphenylsilyls $\text{Al}(\text{SiPh}_3)_3$ [*]

Bei den Metallsilylen der dritten Hauptgruppe ist eine noch größere Bereitschaft zur Ammonolyse in flüssigem Ammoniak zu erwarten als bei denen der ersten und zweiten Hauptgruppe. In der Tat bestätigte sich diese Erwartung. Fügt man einer Lösung von KSiPh_3 in flüssigem Ammoniak Aluminiumchlorid (in Form von $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$) hinzu (Molverhältnis $\text{AlCl}_3 : \text{KSiPh}_3 = 1:3$), so entfärbt sich die braunrote Lösung unter Ausscheidung eines weißen Niederschlages, und das beim Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibende feste Produkt erweist sich als ein Gemisch aus KCl , SiPh_3H , $(\text{SiPh}_3)_2\text{NH}$ und Al-N-Verbindungen. Die doppelte Umsetzung gemäß (41) findet somit zwar statt; das ge-



suchte Aluminium-triphenylsilyl $\text{Al}(\text{SiPh}_3)_3$ wird aber gemäß (42) zu Triphenylsilan SiPh_3H [17] oder gemäß (43) darüber hinaus zu Hexaphenyl-disilazan $(\text{SiPh}_3)_2\text{NH}$ [18] solvolytiert (vgl. Kapitel A und B).



Flüssiges Ammoniak eignet sich somit nicht als Medium zur Darstellung von $\text{Al}(\text{SiPh}_3)_3$. Immerhin zeigte dieser Versuch, daß die SiPh_3 -Gruppen bei der Umsetzung von AlCl_3 mit KSiPh_3 intakt bleiben, daß also das Aluminium-triphenylsilyl $\text{Al}(\text{SiPh}_3)_3$ zum Unterschied vom Aluminium-trimethylsilyl $\text{Al}(\text{SiMe}_3)_3$ (vgl. Abschnitt C I) nicht spontan in AlPh_3 und SiPh_2 zerfällt.

Daher wurde die Umsetzung (41) bei -20°C im nicht solvolytierenden Lösungsmittel Tetrahydrofuran (THF) wiederholt. Gibt man zu einer Lösung von AlCl_3 in THF unter gutem Rühren eine Lösung von KSiPh_3 in THF (Molverhältnis $\text{AlCl}_3 : \text{KSiPh}_3 = 1:3$), so entfärbt sich die zugetropfte dunkelbraune KSiPh_3 -Lösung, und es fällt unter quantitatativem Verbrauch des AlCl_3 ein weißer Niederschlag (KCl) aus, dessen Menge merklich kleiner als die nach (41) zu erwartende ist [19]. Der fehlende Rest [20] verbleibt „gelöst“ im THF. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein zart-gelber Rückstand, der sich durch Behandeln mit Benzol in zwei Bestandteile, einen farblosen benzol-unlöslichen (A) und einen gelblichen benzol-löslichen (B) trennen läßt.

Der benzol-unlösliche farblose Anteil A ist eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{KCl} \cdot \text{Al}(\text{SiPh}_3)_3$ (Ausbeute über 50 %) und enthält den gesamten, im THF „gelöst“ gebliebenen KCl -Rest. Die Verbindung, die sich rückstandslos wieder in THF löst und in Äther schwer lös-

[*] Experimentell bearbeitet von H.-J. Andrascheck [1].

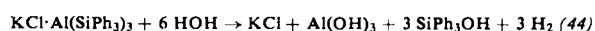
[17] Als SiPh_3H traten bei unseren Versuchsbedingungen ca. $3/4$ aller als KSiPh_3 eingesetzten SiPh_3 -Gruppen auf.

[18] Als $(\text{SiPh}_3)_2\text{NH}$ fand sich bei unseren Versuchsbedingungen ca. $1/4$ aller als KSiPh_3 eingesetzten SiPh_3 -Gruppen.

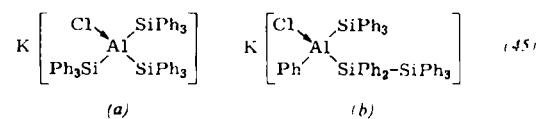
[19] Ausgefallen z. B. 82 % der theoretisch möglichen Menge KCl .

[20] „Gelöst“ z. B. 18 % der gesamten KCl -Menge.

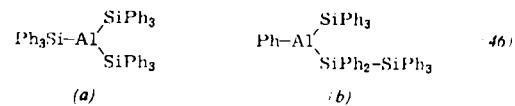
lich ist, hat reduzierende Eigenschaften (Reduktion von AgNO_3 zu Ag) und entwickelt mit äthanolischer Kalilauge Wasserstoff, enthält also Al-Si-Bindungen. Überraschenderweise beträgt die bei der Hydrolyse gebildete H_2 -Menge nur 2 Mol pro Mol $\text{KCl} \cdot \text{Al}(\text{SiPh}_3)_3$, während man gemäß (44) 3 Mol H_2 zu erwarten hätte. Dieses



Resultat läßt sich einleuchtend so deuten, daß der Verbindung nicht die Konstitution (45a), sondern die Struktur (45b) zukommt:

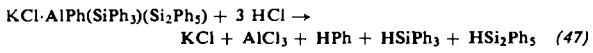


wonach sich das gemäß (41) primär gebildete Aluminium-triphenylsilyl $\text{Al}(\text{SiPh}_3)_3$ (46a) unter Phenylwanderung von Silicium zum Aluminium – vgl. die analoge

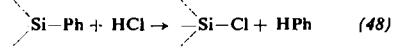


Methylwanderung im Falle des Aluminium-trimethylsilyls $\text{Al}(\text{SiMe}_3)_3$ (Abschnitt C I) – in die isomere Struktur (46b) umlagert, die sich dann mit KCl zur Verbindung (45b) komplexiert. Letztere entwickelt bei der Hydrolyse entsprechend der Anwesenheit von nur zwei Al-Si-Bindungen im Molekül nur 2 Mol H_2 , da die Si-Si-Bindung unter den angewandten milden Bedingungen hydrolytisch nicht aufgespalten wird.

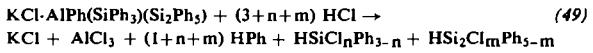
Interessante Ergebnisse erbrachte die Umsetzung der Verbindung (45b) mit gasförmigem Chlorwasserstoff. Hierbei werden unter Bildung von 1 Mol AlCl_3 und ohne H_2 -Entwicklung nicht nur 3 Mol HCl verbraucht, wie man dies gemäß der Formel (45b) erwarten sollte [Spaltung einer Al-C- und zweier Al-Si-Bindungen (47)], sondern weit mehr [21]. Für jedes zusätzlich ver-



brauchte Mol HCl tritt dabei 1 Mol Benzol HPh auf [22]. Daraus geht hervor, daß HCl (wohl unter dem katalytischen Einfluß des gebildeten AlCl_3) die am Silicium gebundenen Phenylgruppen abzuspalten vermag (48), wobei chlorierte Phenylsilane wie HSiClPh_2 und



HSiCl_2Ph entstehen, entsprechend der Gesamtgleichung (49).



In der Tat ließ sich als flüchtigstes Chlorphenylsilan die Verbindung HSiCl_2Ph zusammen mit Benzol bei -20°C im Hochvakuum aus dem siliconfett-artigen Reaktions-

[21] Verbraucht z. B. 6 Mol statt 3 Mol HCl .

[22] Gefunden z. B. 4 Mol statt 1 Mol HPh .

produkt abdestillieren und durch Abziehen des Benzols bei -30°C isolieren, während die übrigen, schwerer flüchtigen Chlorphenylsilane im Destillationsrückstand verblieben. Bei der Behandlung mit äthanolischer Kalilauge ergaben die nach (49) gebildeten Chlorphenylsilane infolge hydrolytischer Aufspaltung der Si-H-Bindungen zusammengenommen 2 Mol H₂ (50).



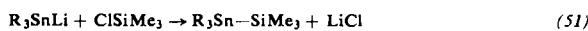
Der benzol-lösliche gelbliche Anteil B der Umsetzung von AlCl₃ mit KSiPh₃ in THF (41) enthielt nach der Stoffbilanz KCl-freies Al(SiPh₃)₃. Ob diesem Aluminiumsilyl die Formel (46a) oder die isomere Formel (46b) zukommt, wurde wegen technisch bedingter Unterbrechung der Arbeit noch nicht untersucht. Die größere Wahrscheinlichkeit besitzt die erste Annahme, da das Aluminium bei Zugrundelegung einer Struktur Al(SiPh₃)₃ durch die drei SiPh₃-Gruppen so abgeschirmt ist, daß es KCl-frei auftreten muß, während die isomere Form (46b) für eine Komplexierung mit KCl Platz bietet.

D. Vierte Gruppe des Periodensystems

Zur Kenntnis von Zinn-trimethylsilylen R₃Sn-SiMe₃ und verwandten Verbindungen mit Sn-Si-Bindung [*]

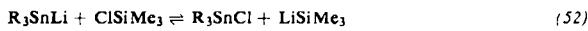
1. Stannyl-silane (Silyl-stannane) des Typus R₃Sn-SiMe₃

Zur Darstellung von äthan-analogen Stannyl-silanen (Silyl-stannanen) R₃Sn-SiMe₃ wurde Trimethylchlor-silan ClSiMe₃ mit Tributyl-zinn-lithium Bu₃SnLi oder Triphenyl-zinn-lithium Ph₃SnLi in Äther bei -20°C umgesetzt. Dabei entstanden gemäß (51) unter Aus-

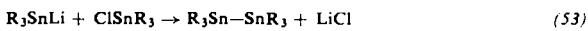


scheidung von LiCl mit Ausbeuten von 60 bis 70 % die Verbindungen Bu₃Sn-SiMe₃ (orangegelbe, bei $94^{\circ}\text{C}/1$ Torr siedende, ölige Flüssigkeit) und Ph₃Sn-SiMe₃ (farblose, bei 119°C schmelzende Kristalle).

Führte man die Reaktion (51) nicht bei -20°C , sondern bei $+24^{\circ}\text{C}$ durch, so sank die Ausbeute an Stannyl-silanen (Silyl-stannanen) R₃Sn-SiMe₃ zugunsten einer Bildung von Distannanen R₃Sn-SnR₃ wesentlich ab. So ergab etwa die Umsetzung von Ph₃SnLi mit ClSiMe₃ in Äther bei 24°C nur noch 23 % Ph₃Sn-SiMe₃ und dafür 54 % Ph₃Sn-SnPh₃ (beide Ausbeuten bezogen auf eingesetztes Ph₃SnLi). Mit steigender Reaktions-temperatur tritt somit die Kopplungsreaktion (51) zu gunsten einer konkurrierenden Metall-Halogen-Aus-



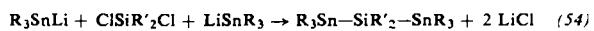
tauschreaktion (52) zurück, die ja die Voraussetzung zur Bildung von R₃Sn-SnR₃ bildet (53).



[*] Experimentell bearbeitet von H.-J. Andrascheck [1].

2. Bis-(stannyl)-silane vom Typ R₃Sn-SiR'₂-SnR₃

Propan-analoge Verbindungen R₃Sn-SiR'₂-SnR₃ ließen sich durch eine der Umsetzung (51) entsprechende Kopplungsreaktion zwischen Triorganyl-zinnlithium-Verbindungen R₃SnLi (R = Äthyl, Butyl, Phenyl) und Diorganyl-dichlor-silanen R'₂SiCl₂ (R' = Methyl, Phenyl) in Äther bei -20°C gewinnen (54).



Hergestellt wurden so z. B. die Verbindungen Ät₃Sn-SiMe₂-SnÄt₃ (farblose, bei $135^{\circ}\text{C}/1$ Torr siedende, ölige Flüssigkeit), Bu₃Sn-SiMe₂-SnBu₃ (farblose, bei 154°C im Hochvakuum destillierende, ölige Flüssigkeit), Ph₃Sn-SiMe₂-SnPh₃ (farblose, bei 172°C schmelzende Kristalle) und Ph₃Sn-SiPh₂-SnPh₃ (farblose, bei 199°C schmelzende Kristalle). Die Ausbeuten an den einzelnen Verbindungen waren nicht besonders hoch (rund 15 % bei den beiden ersten, Sn-alkylierten Verbindungen; 30 bis 35 % bei den beiden letzten, Sn-arylierten Verbindungen). Dies ist auf eine zu (52) analoge Metall-Halogen-Austauschreaktion (55) zurück-



zuführen, die zur Bildung von Distannanen R₃Sn-SnR₃ [25 bis 30 % bei der Darstellung der beiden ersten, 15 bis 20 % bei der Darstellung der beiden letzten Bis-(stannyl)-silane] sowie von höheren Sn-Si- und Si-Si-Ketten Veranlassung gibt, deren Stabilität mit wachsender Kettenlänge abnimmt. Auch hier tritt wie bei der R₃Sn-SiMe₃-Darstellung die konkurrierende (SnR₃)₂-Bildung mit steigender Reaktionstemperatur in den Vordergrund, wie Umsetzungen von Bu₃SnLi mit Me₂SiCl₂ und von Ph₃SnLi mit Ph₂SiCl₂ bei Raumtemperatur zeigten, bei denen nur ganz geringe Mengen von R₃Sn-SiR'₂SnR₃ und dafür große Mengen von R₃Sn-SnR₃ entstanden [23].

Alle dargestellten Stannyl-silane R₃Sn-SiR'₃ und R₃Sn-SiR'₂-SnR₃ lösen sich gut und monomer in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol, weniger gut in Äther und nicht in Alkohol, besitzen also kovalenten Charakter. Gegen Luftsauerstoff sind sie verhältnismäßig stabil, insbesondere die räumlich gut abgeschirmten Phenylverbindungen. Die flüssigen Glieder (Bu₃Sn-SiMe₃, Ät₃Sn-SiMe₂-SnÄt₃, Bu₃Sn-SiMe₂-SnBu₃) haben einen vielen organischen Zinnverbindungen eigenen Geruch. Eine hervorstechende Eigenschaft der Stannyl-silane ist ihre Reduktionskraft, die u. a. zur Gewinnung von polymerisationsaktivem TiCl₃ ausgenutzt werden konnte. Tropft man z. B. zu einer Lösung von Ät₃Sn-SiMe₂-SnÄt₃ in Toluol unter Röhren in einer Stickstoffatmosphäre eine Lösung von TiCl₄ in Toluol (Molverhältnis Silan:TiCl₄ = 1:2,5), so fällt in exothermer Reaktion (56) ein brauner Niederschlag aus, der bei



[23] So entstanden z. B. bei der Umsetzung von Bu₃SnLi mit Me₂SiCl₂ bei Raumtemperatur 48 % (SnBu₃)₂ (bezogen auf das eingesetzte Bu₃SnLi). Ein zweites Reaktionsprodukt war SnBu₄ (21 %), das bei der tieferen Reaktionstemperatur von -20°C nicht auftrat. Auch die Umsetzung von Ph₃SnLi mit Ph₂SiCl₂ bei Zimmertemperatur ergab außer (SnPh₃)₂ noch SnPh₄.

zweistündigem Erhitzen auf 160 °C im Bombenrohr eine braunviolette Farbe annimmt (82 % Ausbeute an $TiCl_3$) und nach gründlichem Auswaschen mit Toluol und Petroläther in Form einer [®]Sinarol-Suspension [*] zusammen mit Al_2Cl als Cokatalysator Äthylen leicht zu Polyäthylen polymerisiert [24].

Faßt man alle hier beschriebenen Ergebnisse zusammen, so kann man schon auf Grund dieser ersten Erkennt-

[24] Gebildet z. B. 62 g Polyäthylen mit 10 m Mol $TiCl_3$ -Katalysator.
[*] Sinarol = Kohlenwasserstoff-Gemisch, das zwischen 180 und 330 °C siedet.

nisse bei Elementen aus der 1. bis 4. Gruppe des Periodensystems feststellen, daß die Chemie der Metallsilyle $M(SiR_3)_n$ der Chemie der element-homologen metallorganischen Verbindungen $M(CR_3)_n$ (R = Wasserstoff und/oder Organyl) an Vielseitigkeit der Verbindungen und Umsetzungen keineswegs nachsteht und dem Forscher eine reiche Ernte verspricht. Insbesondere dürften weitere Forschungen über Metallsilyle nicht nur die Valenztheorie bereichern, sondern auch mancherlei praktische Anwendungen erschließen

Eingegangen am 10. und 16. April 1963 [A 300]

Einige neuere Entwicklungen in der Chemie der Psychopharmaka

VON DR. E. JUCKER [*]

PHARMAZEUTISCH-CHEMISCHE FORSCHUNGSLABORATORIEN, SANDOZ A.-G.,
BASEL (SCHWEIZ)

Herrn Dr. W. Foerst zum 65. Geburtstag in Freundschaft und Verehrung zugeeignet

- | | |
|---|--|
| I. Einleitung | 4. Butyrophenon-Derivate |
| II. Praktisch verwendete Psychopharmaka | 5. Andere Verbindungen |
| a) Neuroleptica | |
| b) Tranquillizer | |
| c) Thymoleptica | |
| d) Monoaminoxidase-Hemmer | |
| III. Neueste chemische Entwicklungen | IV. Eigenschaften und Verwendung der Psychopharmaka |
| 1. Tricyclus-Psychopharmaka | 1. Allgemeines |
| 2. Chinolizin-Derivate | 2. Eigenschaften und Verwendung von psychosedativ wirkenden Pharmaka |
| 3. Indol- und Piperazin-Derivate | 3. Eigenschaften und Verwendung von antidepressiven, antriebsfördernden Präparaten |
| | 4. Eigenschaften und Anwendungen der neuen psychotrop wirkenden Präparate |

I. Einleitung

Seit der Einführung von Chlorpromazin und Reserpin in die therapeutische Behandlung psychischer Störungen sind zehn Jahre vergangen. In dieser Zeit hat sich auf diesem Gebiet eine Entwicklung vollzogen, die praktisch ohne Parallelen ist. Der gewaltige Einsatz an chemischer, pharmakologischer und klinischer Forschung hat dazu geführt, daß dem Arzt ein ganzes Spektrum von Psychopharmaka zur Verfügung steht, mit deren Hilfe die Behandlung selbst schwerster psychischer Störungen möglich geworden ist [1]. Die zur Zeit vorliegenden prakti-

[*] Bei der Ausarbeitung dieser Publikation wurde der Verfasser von Herrn Dr. M. Frossard sehr weitgehend unterstützt. Er hat die umfangreiche Literatur, vor allem auch die Patentschriften, zusammengestellt; für seine wertvolle Mitarbeit sei ihm auch an dieser Stelle der beste Dank ausgesprochen.

[1] Einige zusammenfassende Publikationen über Psychopharmaka:

O. H. Arnold, H. Gastager u. G. Hofmann, Pharmakologische Behandlungen in der Psychiatrie, in H. Hoff: Therapeutische Fortschritte in der Neurologie und Psychiatrie. Urban und Schwarzenberg, Wien und Innsbruck 1960, S. 305;

J. Delay u. P. Deniker: Méthodes chimiothérapeutiques en psychiatrie, les nouveaux médicaments psychotropes. Masson et Cie, Paris 1961;

tisch verwendeten Präparate lassen sich nach ihren Wirkungen in zwei Hauptgruppen teilen: in Stoffe mit psychosedativen, dämpfenden Wirkungen und in Verbindungen mit antidepressiven, antriebsfördernden Eigen-

- E. F. Domino, Human Pharmacology of Tranquilizing Drugs, Clinical Pharmacology and Therapeutics 3, 599 (1962);
H. Hoff et al., Wiener med. Wschr. 110, 712 ff. (1960);
A. Jenni u. A. Pletscher, Monoaminoxidase-Hemmer, Schweiz. Apoth. Ztg. 100, 177 (1962);
J. Knabe, Über psychotrop wirksame Substanzen, Mitt. dtsch. pharmaz. Ges. 32, 25 (1962);
F. Labhardt, Die Bedeutung der modernen medikamentösen Therapie für die psychiatrische Klinik und Praxis, Schweiz. med. Wschr. 89, 76, 105 (1959).
H. Lieser, Moderne Pharmakotherapie in der Psychiatrie, Med. Klin. 57, 90 (1962);
H. Linke, Psychotrope Substanzen, Münchn. med. Wschr. 102, 995, 1069 (1960);
A. Pletscher, Zur Pharmakologie der modernen Psychopharmaka, Praxis 50, 1322 (1961);
W. Pöldinger, Über die „antipsychotische Wirkung“ verschiedener Psychopharmaka, Therap. Umschau 20, 143 (1963);
E. Schenker u. H. Herbst, Phenothiazine und Azaphenothiazine als Heilmittel, in E. Jucker: Fortschritte der Arzneimittelforschung. Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart 1963, Bd. 5, S. 269;
M. Taeschler u. E. Schlager, Psychopharmaka, Schweiz. Apoth. Ztg. 99, 683 (1961); 100, 61 (1962);
H. Weidmann, Zur Pharmakologie psychotroper Wirkstoffe, Schweiz. Arch. Tierheilkunde 103, 191 (1961).