

Journal of Organometallic Chemistry, 84 (1975) 151–163
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

SILICIUM-VERBINDUNGEN MIT STARKEN INTRAMOLEKULAREN STERISCHEN WECHSELWIRKUNGEN

I. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON ISOPROPYLDISILANEN

MANFRED WEIDENBRUCH UND WALTER PETER

Institut für Anorganische Chemie, Technische Hochschule, D 51 Aachen (Deutschland)

(Eingegangen den 4. Juli 1974)

Summary

By reactions of methylchlorodisilanes or hexachlorodisilane with isopropyl-lithium in variable proportions new isopropyl substituted disilanes are formed which are fully characterized by elemental analyses, electronic absorption, IR, ^1H NMR and mass spectra. The stepwise alkylation of Si_2Cl_6 proceeds via the isolable 1-isopropyl-, 1,1-diisopropyl-, 1,1,2-triisopropyl-disilanes to the 1,1,2,2-tetraisopropyl-1,2-dichlorodisilane. Due to steric hindrance the further action of isopropyl-lithium at low temperatures readily leads to the formation of 1-hydro- and 1,2-dihydro-disilanes.

Zusammenfassung

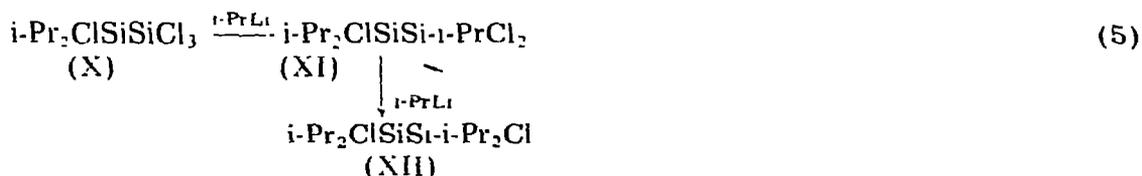
Durch Umsetzungen von Methylchlorodisilanen bzw. Hexachlordisilan mit Isopropyllithium in variierenden Mengenverhältnissen werden neue isopropyl-substituierte Disilane gebildet, die durch Elementaranalysen, Elektronen-, IR-, ^1H -NMR- und Massenspektren vollständig charakterisiert werden. Die schrittweise Alkylierung des Si_2Cl_6 verläuft über die jeweils isolierbaren 1-Isopropyl-, 1,1-Diisopropyl- und 1,1,2-Triisopropylidisilane zunächst bis zum 1,1,2,2-Tetraisopropyl-1,2-dichlordisilan. Bei weiterer Einwirkung von Isopropyllithium bewirkt der eintretende sterische Zwang die ungewöhnlich leicht erfolgende Bildung von 1-Hydrido- und 1,2-Dihydriddisilanen.

Einführung

Si-funktionelle Organodisilane werden bevorzugt durch Si-C-Bindungsspaltungen aus den entsprechenden Hexaorganodisilanen gewonnen [1–4]. Die sich als Alternative zu dieser Methodik anbietende partielle Alkylierung oder Arylierung von Hexahalogendisilanen ist wegen der auftretenden Trennpro-

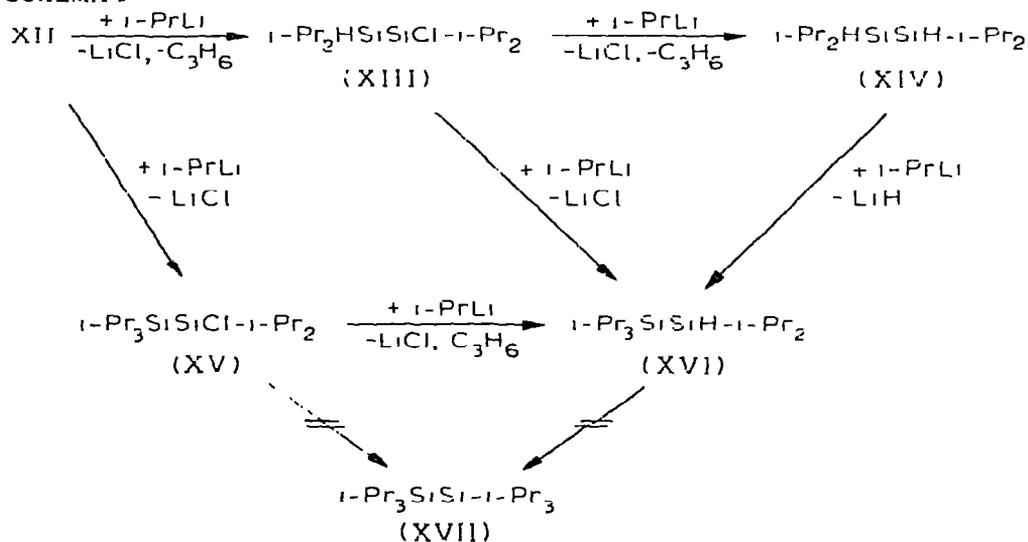
stützt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die Signalgruppe der $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen die für die $i\text{-Pr}_2\text{ClSi}$ -Gruppierung charakteristische chemische Verschiebung [35]. Die massenspektrometrische Fragmentierung ergibt das Ion $i\text{-Pr}_2\text{ClSi}^+$ mit der relativen Intensität 100%, während das Bruchstück $i\text{-PrCl}_2\text{Si}^+$ nur mit 7% auftritt. Wegen der Möglichkeit von Umlagerungen bei der Ionenbildung sind die Fragmentierungsschemata von Disilanen [7, 8] zwar nicht unbedingt zur Ermittlung der Molekülkonstitution geeignet, jedoch werden bei den hier vermessenen Isopropyldisilanen derartige Prozesse nur im untergeordneten Masstab beobachtet.

Die bevorzugte Bildung des Isomeren X macht deutlich, dass bis zu diesem Substitutionsgrad die sterische Reaktionskontrolle durch andere Faktoren überkompensiert wird. Die weitere Alkylierung verläuft erwartungsgemäss über XI schnell zum 1,1,2-Tetraisopropyl-1,2-dichlordisilan (XII), dessen Bildung noch ohne das Auftreten sterischer Hinderungen erfolgt:



Bei weiterer Einwirkung von Isopropyllithium auf XII treten Transalkylierung und Bildung der Hydridodisilane XIII und XIV in Konkurrenz zueinander (Schema 1).

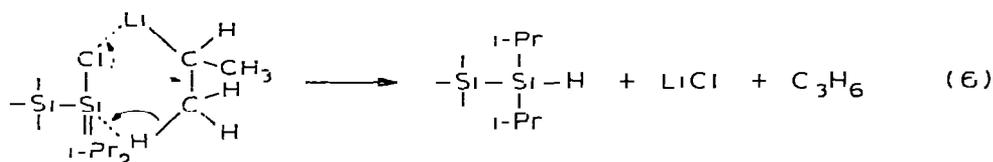
SCHEMA 1



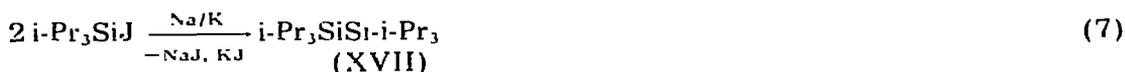
Die Disilane XIV und XV stellen dabei die mengenmässig dominierenden Produkte dar. Ungewöhnlich ist die schon bei ca. 40°C (siedender Petroläther) erfolgende Bildung der Hydridodisilane. Es wurde zwar schon mehrfach über die Ausbildung von Si-H-Bindungen bei den Reaktionen sperriger Metallorganyle mit Siliciumhalogeniden oder -alkoxiden berichtet [9–12], jedoch waren bisher zur Erzwingung dieser Umsetzungen Temperaturen oberhalb von 100°C , meist zwischen $160\text{--}180^\circ\text{C}$, erforderlich gewesen.

Von den vorgeschlagenen Mechanismen für die Bildung der Si—H-Bindungen bei solchen Reaktionen ist die primär ablaufende Pyrolyse des Isopropyl-lithiums zu Propen und Lithiumhydrid und die nachfolgende Umsetzung des LiH mit dem Chlordisilan auszuschliessen, da bei den gewählten Bedingungen die Zersetzungstemperatur des Lithiumalkyls [13, 14] weit unterschritten wird.

Wahrscheinlich ist hier ein konzertierter Sechszentren-Prozess [15–17] nach Reaktion (6).



Das über die Transalkylierungsfolge nicht zugängliche Hexaisopropyldisilan XVII ist dagegen leicht durch die Wurtzanalogue Synthese (7) gewinnbar:



Zur Realisierung dieser Reaktion ist ein Unterschuss der Na/K-Schmelze erforderlich, da sonst Rückspaltung des Disilans unter Bildung von $\text{i-Pr}_3\text{SiH}$ eintritt. XVII, dessen Massenspektrum ohne weitere Angaben bereits in der Literatur [19] erwähnt wurde, kristallisiert monoklin mit den Gitterkonstanten $a = 8.87_6$, $b = 15.40_3$, $c = 16.18_8$ Å und $\beta = 100.73^\circ$. Die Abschätzung des Molvolumens mit Hilfe der bei den Strukturuntersuchungen an Carbosilanen benutzten Inkremente [42] ergibt das Vorliegen von 4 Molekülen in der Elementarzelle.

Zusammengefasst ergibt sich für die Alkylierung oder Arylierung von Si_2Cl_6 bzw. Si_2Br_6 folgendes Bild.

Mit *n*-Alkylmetall-Verbindungen oder mit Isoalkyl-Derivaten mit Kettenverzweigungen in anderer als der 1-Stellung relativ zum Metall, werden glatt die entsprechenden Hexaalkyldisilane gebildet [20–23]. So reagiert Si_2Cl_6 mit Isobutyllithium in 70% Ausbeute zum Hexa-isobutyldisilan, $K_p = 125^\circ\text{C}/0.5$ mbar [23].

Beim Einsatz von Metallorganylanen mit noch raumerfüllenderen Organogruppen sind drei Typen von Ausweichreaktion zur Umgehung des sterischen Zwangs nachweisbar.

Werden Isopropyllithium oder Cyclohexyllithium mit Si_2Cl_6 in Äther als Lösungsmittel umgesetzt [24], so wird zunächst die normal verlaufende Transalkylierung beobachtet. Die eintretende sterische Hinderung äussert sich in einer Folge von Teilschritten, die einzeln bereits früher eindeutig nachgewiesen wurden [25–30]: Ätherspaltung durch das Lithiumorganyl (8), Addition von weiterem Lithiumorganyl an das gebildete Äthylen (9) und Alkylierung des Chlordisilans durch die neue, in 3-Stellung verzweigte und damit weniger sperrige Lithiumkomponente (10).

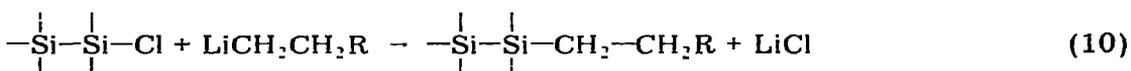


TABELLE I

PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN UND ELEMENTARANALYSEN DER ISOPROPYLDISILANE

Verbindung	Kp (°C/mmbar) oder Fp (°C)	n_D^{20}	Analysen, ref. (Uer.) (%)		
			C	H	Cl
i-PrMe ₂ SiSiMe ₃	42/13	1.4423	55.43 (55.09)	13.06 (12.71)	
i-PrMe ₂ SiSiMe ₂ -i-Pr	66—67/7	1.4590	59.26 (59.32)	13.15 (12.94)	
i-Pr ₂ MeSiSiMe ₂ -i-Pr	60/0.3	1.4697	61.87 (62.52)	12.76 (13.12)	
i-Pr ₂ ClSiSiMe ₃	41/0.1	1.4705	42.10 (48.80)	10.80 (10.40)	15.55 (15.91)
i-Pr ₂ HSiSiMe ₃	39/5.6	1.4524	56.41 (57.36)	12.71 (12.84)	
i-Pr ₂ MeSiSiMe-i-PrCl	56/0.3	1.4715	53.25 (52.65)	11.20 (10.84)	13.90 (14.13)
i-Pr ₂ MeSiSiMe-i-PrH	49/0.4	1.4718	60.60 (61.02)	13.20 (13.04)	
i-Pr ₂ MeSiSiMe-i-Pr ₂	76/0.2	1.4879	65.08 (65.03)	13.25 (13.25)	
i-PrCl ₂ SiSiCl ₃	73/13		13.03 (13.03)	3.05 (2.55)	63.85 (64.10)
i-Pr ₂ ClSiSiCl ₃	52/0.1	1.4910	26.14 (25.36)	5.43 (4.97)	49.68 (49.90)
i-Pr ₂ ClSiSiCl ₂ -i-Pr	68/0.04	1.4847	37.36 (37.05)	7.47 (7.25)	35.75 (36.45)
i-Pr ₂ ClSiSiCl-i-Pr ₂	94/0.04	1.4985	49.18 (48.14)	9.32 (9.43)	22.85 (23.68)
i-Pr ₂ HSiSiCl-i-Pr ₂	79/0.1	1.4918	55.25 (54.39)	10.80 (11.03)	12.90 (13.38)
i-Pr ₂ HSiSiH-i-Pr ₂	49/0.07 ^a	1.4755	62.86 (62.52)	12.91 (13.12)	
i-Pr ₃ SiSi-i-Pr ₂ Cl	115/0.04 ^b		59.02 (58.67)	11.70 (11.49)	11.35 (11.55)
i-Pr ₃ SiSi-i-Pr ₂ H	89/0.07	1.4776	65.94 (66.09)	12.74 (13.34)	
i-Pr ₃ SiSi-i-Pr ₃	196		69.30 (68.70)	12.71 (13.45)	

^a Lit. [18] Kp = 124° C/21 mmHg. n_D^{20} 1.4708. ^b Fp = 56° C.



In Kohlenwasserstoffen als Lösungsmitteln wird, wie berichtet, ausgehend von den gleichen Lithiumorganen der sterische Zwang durch die Bildung von Hydridodisilanen und Olefinen umgangen.

Bei der Einwirkung von Metallarylen, bei denen die letztgenannte Ausweichreaktion wegen der erforderlichen Mitbildung von Arinen nicht begünstigt ist, kann die sterische Hinderung zu Si—Si-Bindungsspaltungen führen [22, 23, 31—34].

Die physikalische Eigenschaften und Elementaranalysen der Isopropyl-disilane sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Spektrendaten

¹H-NMR-Spektren

Die Protonenresonanzspektren der Isopropylidisilane (Tabelle 2) zeigen in ihrem CH(CH₃)₂-Teil ausnahmslos den typischen Habitus der AB₆-Spinsysteme; den "second order" Charakter dieser Spektren indiziert das Verhältnis $|\nu_A - \nu_B|/J_{AB}$, das hier im Bereich zwischen 2 und 2.4 liegt. Über die vollständige Spektralanalyse von Isopropylsilanen nach der "composite-particle"-Theorie des AB₆-Systems wird an anderer Stelle berichtet [35].

Massenspektren

Die Massenspektren aller Isopropylidisilane sind durch das Auftreten des Molekülions charakterisiert, dessen relative Intensität sich allerdings im weiten Rahmen zwischen 5 und 70% bewegt. Die geringsten Intensitäten weisen erwartungsgemäss die chlorreichen Disilane IX bis XI auf (Tabelle 2).

Bei den chlorfreien Isopropylidisilanen verläuft die Fragmentierung ausgehend vom Molekülion entweder unter Spaltung von Si—C- oder von Si—Si-Bindungen. Für den erstgenannten Fall demonstrieren die relativen Intensitäten der Fragmente eine leichtere Abspaltung von Isopropyl- als von Methylgruppen. Der weitere Abbau verläuft über die sukzessive Abgabe von Propen unter Bildung von Hydridodisilanen.

Parallel zur Bruchstückbildung unter Erhalt des Disilangerüsts verlaufen Si—Si-Bindungsspaltungen zu den Fragmentionen SiR₃⁺, die ebenfalls unter Propen-Eliminierung weiter abgebaut werden können. In den meisten Fällen weisen die Ionen SiR₃⁺ die höchsten relativen Intensitäten auf.

Bei den Verbindungen VIII und XIV stellen Si₂-haltige Spezies den dominierenden Anteil am Ionenstrom und liefern auch jeweils den Basispeak des Spektrums. Das Fragmentierungsverhalten von VIII ist in Schema 2 angeführt.

In den Isopropylchlorididisilanen sinkt mit steigendem Chlorgehalt der Disilananteil am Ionenstrom. Die Bruchstückbildung verläuft bei diesen Verbindungen, wie das Massenspektrum von XII exemplarisch zeigt (Schema 3), komplexer als bei den chlorfreien Produkten.

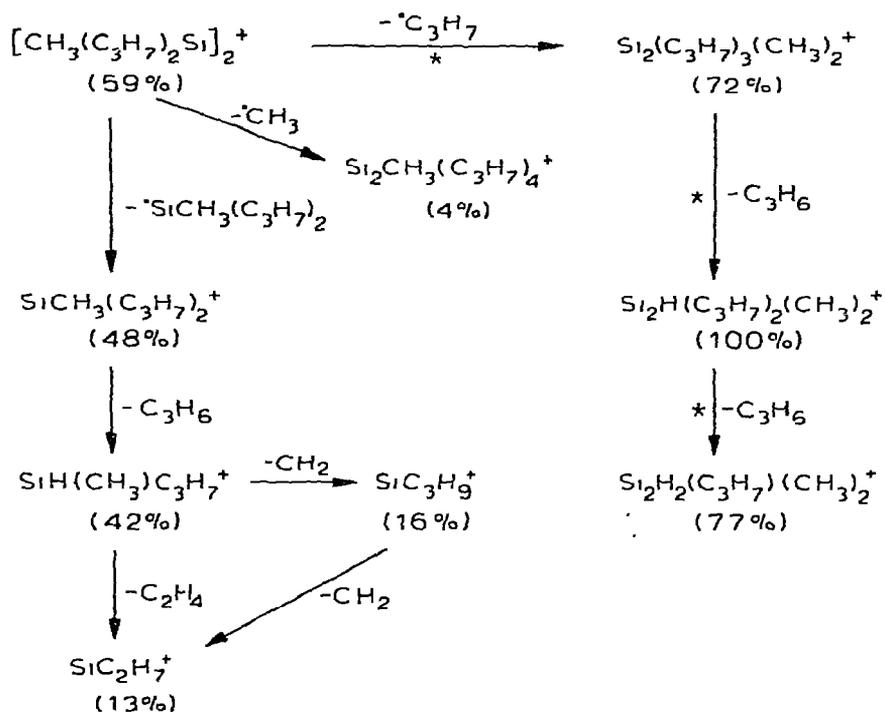
Daneben treten bei XII, wie schon bei anderen Disilanen nachgewiesen [7, 8, 36], Umlagerungen im Molekülion auf, die zur Bildung weiterer Fragmentionen Anlass geben (Schema 4).

TABELLE 2
SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER ISOPROPYLDISILANE

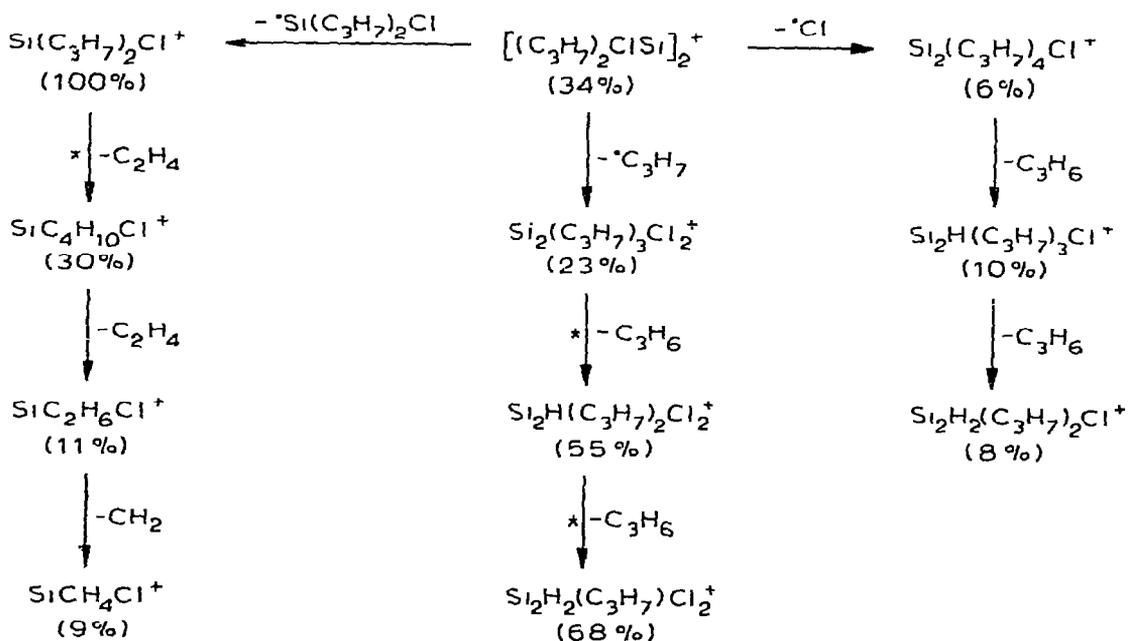
Verbindung	NMR, δ (ppm)		Si-CH ₃	UV λ_{max}	(λ_{max})	Massenspektrum	
	Si-H	SiCH(CH ₃) ₂ ^a				M ⁺ (%)	Basispeak (100%)
I	0.98		0.005(6H) 0.085(9H)	208	835	33	Si(CH ₃) ₂ C ₃ H ₇ ^c
II	1.00		0.02	210	1240	26	SiC ₃ H ₉ ^c
III	1.02		0.045(3H) 0.105(6H)	211	1620	12	SiC ₃ H ₉ ^c
IV	1.14		0.22	207	2540	61	Si(C ₃ H ₇) ₂ ^c
V	1.10		0.20	208	1970	31	Si(CH ₃) ₃ ^c
VI	1.12 ^b		0.125(3H) 0.495(3H)	211	2340	26	SiCH ₃ (C ₃ H ₇) ₂ ^c
VII	1.05 ^b		0.045(3H) 0.14d(3H)	212	1750	71	SiCH ₃ (C ₃ H ₇) ₂ ^c
VIII	1.02		0.06	211	2140	59	Si ₂ H(CH ₃) ₂ (C ₃ H ₇) ₂ ^c
IX	1.32			211	1780	5	SiCl ₂ (C ₃ H ₇) ^c
X	1.26			211	1920	11	SiCl(C ₃ H ₇) ₂ ^c
XI	1.23 ^b			212	2140	11	SiCl(C ₃ H ₇) ₂ ^c
XII	1.21			209	2200	34	SiCl(C ₃ H ₇) ₂ ^c
XIII	1.26 ^c			213	2010	21	Si(C ₃ H ₇) ₂ ^c
XIV	1.10			211	1660	59	Si ₂ H ₂ (C ₃ H ₇) ^c
XV	1.19 ^b			205	2540	13	Si(C ₃ H ₇) ₃ ^c
XVI	1.17 ^b			211	2250	18	Si(C ₃ H ₇) ₃ ^c
XVII	1.17			208	4300	28	SiH(C ₃ H ₇) ₂ ^c

^a Mitte des AB₂-Multipletts, ^b Zwei überlagerte AB₂-Multipletts, ^c Überlappende AB₂-Multipletts; zentriert um $\delta = 1.20$ und $\delta = 1.27$ ppm.

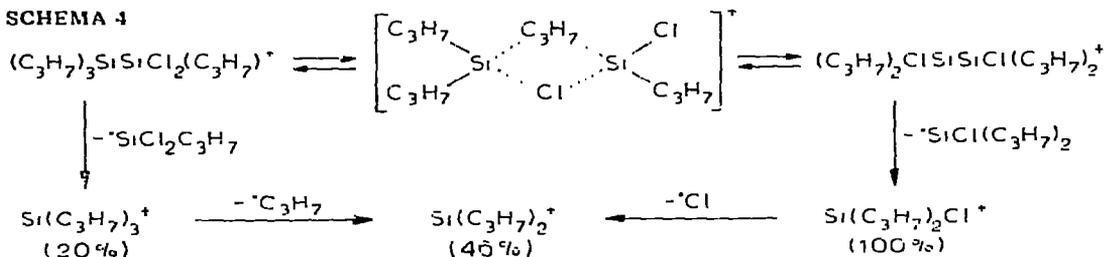
SCHEMA 2



SCHEMA 3



SCHEMA 4



Beschreibung der Versuche

Allgemeine Bemerkungen

Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt.

Mess- und Trennmethode. Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte: Varian CH-5 (Massenspektren; 70 eV Anregungsenergie), Perkin—Elmer 621 (IR-Spektren, kapillar oder an KBr-Presslingen), Jeol JNM-C-60 HL (¹H-NMR-Spektren bei 60 MHz als reine Flüssigkeiten oder 50/50 v/v in CCl₄ mit Benzol und TMS als internen Standards). Die destillativen Trennungen erfolgten mit dem Fischer Spaltrohr-System MS 500. Die CH-Analysen führten Dornis und Kolbe, Mülheim/Ruhr aus. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Ausgangsverbindungen. Nach Literaturangaben wurden dargestellt: Me₃SiSiMe₂Cl [37], (ClMe₂Si)₂ [37], Cl₂MeSiSiMe₂Cl [38], (Cl₂MeSi)₂ [38] und Cl₃SiSiMe₃ [36].

Umsetzungen von Methylchlordisilanen mit Isopropyllithium

Diese Umsetzungen wurden im wesentlichen alle nach dem gleichen Schema vorgenommen. Zusammen mit den angegebenen Details gilt folgende Arbeitsweise: Isopropyllithium wurde jeweils frisch aus Isopropylchlorid und einer in siedendem Petroläther (Kp = 40–60°C) suspendierten Li/Na-Legierung gebildet und nach der Abtrennung von ausgefallenem LiCl in die Petroläther-Lösung des jeweiligen Methylchlordisilans getropft. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde 6 Stunden unter Rückfluss erhitzt und bei negativem Ausfall des Gilman-Farbtstes [39] das Disilan durch fraktionierende Vakuumdestillation aus dem Reaktionsgemisch isoliert.

Isopropylpentamethyldisilan (I). Aus 25 g Si₂Me₃Cl (0.15 Mol) und 0.15 Mol i-PrLi entstanden 21 g I (80% Ausbeute). IR (kapillar; cm⁻¹): 2950vst, 2890st, 2860st, 1450w, 1400m, 1250st, 1050vw, 1000m, 870m, 830st, 800st, 690w, 570w und 410vw.

1,2-Diisopropyl-1,1,2,2-tetramethyldisilan (II). 14 g (Me₂ClSi)₂ (0.075 Mol) und 0.17 Mol i-PrLi ergaben 13 g II (85%). IR (kapillar; cm⁻¹): 2950vst, 2890st, 2860st, 1460m, 1400m, 1240st, 1060vw, 1000m, 880m, 830st, 800st, 770vw, 680m, 560m und 410w.

1,1,2-Triisopropyl-1,2,2-trimethyldisilan (III). Aus 12 g Cl₂MeSiSiMe₂Cl (0.058 Mol) und 0.19 Mol i-PrLi bildeten sich 11 g III (83%). IR (kapillar; cm⁻¹): 2950vst, 2890st, 2870st, 1460st, 1410m, 1240st, 1070w, 1000st, 880st, 830m, 800st, 780st, 700m, 560m und 400w.

1,1,1-Trimethyl-2,2-diisopropyl-2-chlordisilan (IV). 8 g $\text{Me}_3\text{SiSiCl}_3$ (0.04 Mol) und 0.12 Mol *i*-PrLi lieferten 7.5 g IV (87%). IR (kapillar; cm^{-1}): 2950vst, 2890m, 2860st, 1460m, 1400w, 1380vw, 1360vw, 1240st, 1065w, 990vw, 860m, 850st, 830st, 740vw, 685m, 650m, 610m, 590w, 520st und 420w.

1,1,1-Trimethyl-2,2-disopropyldisilan (V). 10 g $\text{Me}_3\text{SiSiCl}_3$ (0.05 Mol) wurden mit 0.16 Mol *i*-PrLi 3 Tage in *n*-Hexan unter Rückfluss erhitzt. Das während der Reaktion entwickelte Gas wurde bei -190°C aufgefangen und durch sein IR-Spektrum und die Molmassenbestimmung nach der Gasdichtemethode (gef.: 42, ber.: 42.1, g/Mol) als Propen identifiziert. Fraktionierende Destillation ergab neben 1.5 g IV (7%), 6.2 g V (69%). IR (kapillar; cm^{-1}): 2950vst, 2890m, 2860st, 2060st, 1450m, 1380w, 1240m, 1070w, 1000m, 910w, 850m, 830st, 760st, 710st, 680m, 620m, 600w und 570vw.

1,1,2-Trisopropyl-1,2-dimethyl-2-chlordisilan (VI). 34 g $(\text{Cl}_2\text{MeSi})_2$ (0.15 Mol) und 0.6 Mol *i*-PrLi ergaben 37 g VI (90%). IR (kapillar; cm^{-1}): 2950vst, 2935st, 2885m, 2860vst, 1450st, 1380(sh), 1360vw, 1240m, 1060w, 990w, 885st, 870(sh), 810w, 760st, 690m, 620vw und 580vw.

1,1,2-Trisopropyl-1,2-dimethyldisilan (VII). Aus 25 g VI (0.11 Mol) und 0.16 Mol *i*-PrLi bildeten sich durch 24 stündiges Erhitzen unter Rückfluss in *n*-Hexan 17.2 g VII (91%) neben Propen. IR (kapillar; cm^{-1}): 2950vst, 2935st, 2885m, 2860vst, 2080st, 1450st, 1400w, 1360vw, 1240m, 1070w, 1000w, 910w, 880st, 870(sh), 810w, 760st, 730m, 600w und 580vw.

Umsetzungen von Hexachlordisilan mit Isopropyllithium

Da diese Reaktionen nicht selektiv auf die Bildung nur eines Produktes zu lenken waren, wurde nach folgendem Schema verfahren: Si_2Cl_6 , gelöst in Petroläther ($K_p = 40-60^\circ\text{C}$), wurde in variierenden molaren Verhältnissen jeweils 2 Stunden mit einer ca. 1.5 molaren Lösung von Isopropyllithium in Petroläther unter Rückfluss erhitzt. Vom abgeschiedenen LiCl wurde abdekantiert und das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Gemisch im Vakuum von den nicht flüchtigen, viskosen Reaktionsprodukten abdestilliert. Nachfolgende fraktionierende Vakuumdestillation führte zur Reinisolierung der Isopropyldisilane.

Versuch 1: Molares Verhältnis $\text{Si}_2\text{Cl}_6/i\text{-PrLi} = 1/2.3$. 150 g Si_2Cl_6 (0.55 Mol) und 800 ml einer 1.6 molaren Lösung von Isopropyllithium in Petroläther lieferten folgende Produkte: 32 g Isopropylpentachlordisilan (IX) (21%) 49 g 1,1,-Diisopropyl-1,2,2,2-tetrachlordisilan (X) (32%) und 38 g 1,1,2-Trisopropyl-1,2,2-trichlordisilan (XI) (28%).

Versuch 2: Molares Verhältnis $\text{Si}_2\text{Cl}_6/i\text{-PrLi} = 1/3.25$. Aus 100 g Si_2Cl_6 (0.37 Mol) und 850 ml einer 1.5 molaren Isopropyllithium-Lösung (1.2 Mol) wurden erhalten: 33 g 1,1-Diisopropyl-1,2,2,2-tetrachlordisilan (X) (31%), 6 g 1,1,2-Trisopropyl-1,2,2-trichlordisilan (XI) (5%), 29 g 1,1,2,2-Tetraisopropyl-1,2-dichlordisilan (XII) (26%) und 23 g 1,1,2,2-Tetraisopropyl-2-chlordisilan (XIII) (24%).

Versuch 3: Molares Verhältnis $\text{Si}_2\text{Cl}_6/i\text{-PrLi} = 1/5$. 80 g Si_2Cl_6 (0.3 Mol) und 1000 ml einer 1.5 molaren Isopropyllithium-Lösung (1.5 Mol) ergaben: 3 g 1,1,2-Trisopropyl-1,2,2-trichlordisilan (XI) (4%), 38 g 1,1,2,2-Tetraisopropyl-2-chlordisilan (XIII) (48%) und 16 g Pentaisopropylchlordisilan (XV) (20%).

Weitere Umsetzungen von Si_2Cl_6 mit $i\text{-PrLi}$ mit geänderten molaren Mengen im Bereich zwischen $1/2$ und $1/5$ ergaben nach Art der Produkte und der Ausbeuten ein entsprechendes Bild. Bei Erhöhung des molaren Verhältnisses über den angegebenen Wert von $1/5$ hinaus wurde die Bildung hochviskoser, nicht flüchtiger Substanzen zur dominierenden Reaktion. Ihre Identifizierung gelang nicht.

Versuch 4: Umsetzung des Disilan-Gemisches aus Versuch 2 mit Isopropyllithium. Das unter den Bedingungen von Versuch 2 erhaltene Disilangemisch wurde ohne vorherige Auftrennung mit einem zwei- bis dreifachen Überschuss an Isopropyllithium 10 Tage in Petroläther unter Rückfluss erhitzt. Das hierbei jeweils gebildete Propen wurde bei -190°C aufgefangen und IR-spektroskopisch charakterisiert.

Das unumgesetzte $i\text{-PrLi}$ wurde durch Einleiten von CO_2 in das Isobutyrat übergeführt. Nach dem Abtrennen der Feststoffe und dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das verbleibende Gemisch durch fraktionierende Vakuumdestillation aufgetrennt. Das erhaltene Produktspektrum zeigen die folgenden charakteristischen Versuche:

Aus 63 g Si_2Cl_6 wurden nach zweimaliger Umsetzung mit Isopropyllithium erhalten: 23 g 1,1,2,2-Tetraisopropylidisilan (XIV) (43%), 2 g Penta-isopropylidisilan (XVI) (3%) und 19 g Penta-isopropylchloridisilan (XV) (28%).

Analog lieferten 125 g Si_2Cl_6 (0.46 Mol) 46 g XIV (45%), 5 g XVI (4%) und 37 g XV (27%).

Infrarotspektren von IX—XVI:

IX (kapillar; cm^{-1}): 2950st, 2860m, 1450w, 1380vw, 1050st, 990st, 860w, 650m, 570vst, 450st, 410m und 370vw.

X (kapillar; cm^{-1}): 2950st, 2890m, 2870st, 1460m, 1380w, 1360vw, 1230vw, 1060vst, 990st, 920vw, 870m, 820vw, 640m, 560st, 470m und 460m.

XI (kapillar; cm^{-1}): 2950vst, 2890st, 2870st, 1460st, 1380m, 1360m, 1230vw, 1100m, 990st, 900vw, 840vw, 640m, 540m, 470st, 450m und 430vw.

XII (kapillar; cm^{-1}): 2950vst, 2890st, 2870vst, 1460st, 1380w, 1360w, 1230vw, 1060w, 990w, 910vw, 880st, 650m, 630w, 550vw, 480m und 440w.

XIII (kapillar; cm^{-1}): 2940vst, 2880st, 2860vst, 2080st, 1460st, 1380w, 1360w, 1220vw, 1060vw, 1000w, 980w, 910vw, 870m, 750m, 650w, 630w, und 520m.

XIV (kapillar; cm^{-1}): 2940vst, 2860vst, 2060vst, 1450st, 1380m, 1360m, 1280vw, 1220w, 1060m, 1000st, 910m, 870st, 770st, 710st, 630m und 600m.

XV (fest in KBr; cm^{-1}): 2950vst, 2880st, 2860vst, 1450vst, 1380m, 1360m, 1280vw, 1230vw, 1100vw, 1060m, 1000st, 910w, 870st, 640st, 500st, 490m, 470m und 440m.

XVI (kapillar; cm^{-1}): 2940vst, 2860vst, 2060st, 1460st, 1380m, 1360m, 1220vw, 1060w, 1000m, 910w, 870st, 760m, 640m und 500vw.

Wurtzanaloge Synthesen

1,1,2,2-Tetraisopropyl-1,2-dimethyldisilan (VIII). Zu einer Schmelze aus 20 g Kalium und 4 g Natrium in 250 ml Petroläther wurden 40 g $\text{Me-i-Pr}_2\text{SiJ}$ [40] getropft, das Gemisch dann 24 Stunden bei Raumtemperatur belassen und nachfolgend 6 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abdekantieren der Lösung

von der überschüssigen Schmelze und den Jodiden wurden durch fraktionierende Vakuumdestillation 15.3 g VIII (77%) erhalten.

IR (kapillar; cm^{-1}) 2930_{st}, 2880_{st}, 2860_{st}, 1450_{st}, 1360_w, 1240_{st}, 1050_m, 990_{st}, 880_{vst}, 690_{vst}, 620_m, 560_w und 430_w.

Hexaisopropyldisilan (XVII). 94 g $i\text{-Pr}_3\text{SiH}$ (0.6 Mol) [41] wurden in 200 ml n-Hexan mit 153 g Jod (1.2 Mol) 3 Tage unter Rückfluss erhitzt und das unumgesetzte Jod mit Antimonstaub in SbJ_3 übergeführt. Durch fraktionierende Destillation wurden bei $82^\circ\text{C}/2.6$ mbar 136 g $(i\text{-Pr})_3\text{SiJ}$ (81%) erhalten. 71 g dieses Jodsilans (0.25 Mol) wurden in 300 ml n-Hexan mit einer Schmelze aus 14 g Kalium (0.36 Mol) und 2.8 g Natrium (0.12 Mol) 2 Tage unter Rückfluss erhitzt. Die ausgefallenen Jodide wurden abgetrennt, das n-Hexan abdestilliert und das resultierende Festkörpergemisch wieder in 100 ml Äther gelöst. Die Ätherlösung wurde mehrfach mit der gleichen Menge verdünnter Essigsäure ausgeschüttelt, getrocknet und auf -80°C abgekühlt. Filtration der ausgeschiedenen Kristalle ergab 29 g XVII (78%), $F_p = 196^\circ$ (aus Methanol).

In einem anderen Versuch wurden unter sonst gleichen Bedingungen 60 g $i\text{-Pr}_3\text{SiJ}$ (0.21 Mol) mit 20 g Kalium (0.5 Mol) und 4 g Natrium (0.17 Mol) umgesetzt. Neben hochviskosen Produkten resultierten 18.5 g $i\text{-Pr}_3\text{SiH}$, $K_p = 72^\circ\text{C}/20$ mbar.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Dr. D. Schmitz gilt unser Dank für die röntgenographische Untersuchung von XVII.

Literatur

- 1 H. Gilman, W.H. Atwell und F.K. Cartledge, *Advan. Organometal. Chem.*, 4 (1966) 1.
- 2 M. Kumada, *Pure Appl. Chem.*, 13 (1966) 167.
- 3 M. Kumada und K. Tamao, *Advan. Organometal. Chem.*, 6 (1968) 19.
- 4 K.M. Mackay und R. Watt, *Organometal. Chem. Rev. Sect. A*, 4 (1969) 137.
- 5 C.J. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, (1953) 3409.
- 6 M. Kumada, M. Ishikawa und K. Tamao, zitiert in [3].
- 7 D.B. Chambers und F. Glockling, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 735.
- 8 J.M. Gardis, P.R. Briggs und T.W. Shannon, *J. Phys. Chem.*, 75 (1971) 974.
- 9 C. Eaborn und R.W. Bott, in A.J. MacDiarmid (Ed.), *Organometallic Compounds of the Group IV Elements, The Bond to Carbon*, Vol. 1, Part 1, Marcel Decker Inc., New York 1968, S. 112, 143.
- 10 F. Métras, J.C. Lahournère und J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 29 (1971) 41.
- 11 M.B. Lacout-Loustalet, J.P. Dupin, F. Métras und J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) 187.
- 12 M.B. Lacout-Loustalet, J.P. Dupin, F. Métras und J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) 337.
- 13 K. Ziegler und H.G. Gellert, *Liebigs Ann. Chem.*, 567 (1950) 179.
- 14 W.H. Glaze, J. Lin und E.G. Felton, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 2643.
- 15 A.G. Brooke und S. Wolfe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 1431
- 16 M.C. Harvey, W.H. Nebergall und J.S. Peake, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 2672.
- 17 L.H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, MacGraw-Hill, New York, 1965, S. 49.
- 18 G. Scholt und W. Langecker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 358 (1968) 210.
- 19 M. Gielen, J. Naselski und G. Vandendunghen, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 80 (1971) 175.
- 20 A. Bygden, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 45 (1912) 707.
- 21 G. Martin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 46 (1913) 3289
- 22 W.C. Schumb und C.M. Saffer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61 (1939) 363.
- 23 W. Peter, Diplomarbeit TH Aachen 1972.
- 24 M. Weidenbruch und F. Sabeti, unveröffentlichte Ergebnisse.

- 25 K. Ziegler und H.G. Gellert, *Liebigs Ann. Chem.*, 567 (1950) 185; 567 (1950) 195.
- 26 H. Gilman, A.H. Haubein und H. Hartzfeld, *J. Org. Chem.*, 19 (1954) 1034.
- 27 P.D. Bartlett, S. Friedman und M. Stiles, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 1771.
- 28 P.D. Bartlett, S.J. Tauber und W.P. Weber, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 6362.
- 29 L. Lardicci, P. Salvadori, P. Pino und L. Conti, *Atti. Accad. Naz. Lincei. Rend. Classe Sci. Fis., Mat. Nat.*, 40 (1966) 601; *Chem. Abstr.* 66 (1967) 37072.
- 30 L. Spialter und C.W. Harris, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 4263.
- 31 R. Schwarz und W. Sexauer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 59 (1926) 333.
- 32 W.C. Schumb und C.M. Saffer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 93.
- 33 H. Gilman und G.D. Lichtenwaller, *J. Org. Chem.*, 24 (1959) 1588.
- 34 M. Weidenbruch, G. Abrotat und K. John, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 2124.
- 35 G. Hägele, W. Peters und M. Weidenbruch, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, im Druck.
- 36 C.R. Bettler, J.C. Sendra und G. Urry, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1060.
- 37 M. Kumada, M. Yamaguchi, M. Yamamoto, N. Nakajima und K. Shuna, *J. Org. Chem.*, 21 (1956) 1264.
- 38 M. Kumada, T. Watanabe und A. Sakurai, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) P15.
- 39 H. Gilman und F. Schulze, *J. Amer. Chem. Soc.*, 47 (1925) 2002.
- 40 C. Eaborn, *J. Chem. Soc.*, (1949) 2755.
- 41 H. Gilman und R.N. Clark, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1499.
- 42 H.G. von Schnering, G. Sawitzki, K. Peters und K.F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 404 (1974) 38.