

SILICIUM-VERBINDUNGEN MIT STARKEN INTRAMOLEKULAREN STERISCHEN WECHSELWIRKUNGEN

II*. PRÄPARATIVE UND KERNRESONANZSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ISOPROPYLSILANEN

MANFRED WEIDENBRUCH* und WERNER SCHIFFER

Institut für Anorganische Chemie, Technische Hochschule, D-51 Aachen (B.R.D.)

GERHARD HÄGELE und WILFRIED PETERS

Institut für Anorganische Chemie der Universität, D-4 Dusseldorf (B.R.D.)

(Eingegangen den 24. Oktober 1974)

Summary

Several isopropylsilanes including tetraisopropylsilane have been obtained by the reaction of chloro- or fluoro-silanes with isopropylolithium. Their AB_6 proton NMR spectra have been recorded and analyzed. The reaction between triisopropylfluorosilane and isopropylolithium in ether gives triisopropyl(3-methylbutyl)silane as the main product. In petroleum ether as solvent, however, tetraisopropylsilane together with triisopropylsilane is formed.

Zusammenfassung

Durch Umsetzungen von Chlor- oder Fluorsilanen mit Isopropylolithium wurde eine Reihe von Isopropylsilanen einschliesslich des Tetraisopropylsilans erhalten. Ihre AB_6 - 1H -NMR-Spektren wurden aufgenommen und analysiert. Während die Reaktion von Triisopropylfluorsilan mit Isopropylolithium in Ather vornehmlich Triisopropyl(3-methylbutyl)silan ergibt, werden in Petroläther als Lösungsmittel Triisopropylsilan und Tetraisopropylsilan gebildet.

Einführung

Die Raumerfüllung der Isopropylgruppe und das dadurch bedingte Auftreten sterischer Hinderungen haben mehrere systematische Untersuchungen über die Synthese von Isopropylsilanen angeregt. Gilman und Clark [3] konnten

* Mitteilung I siehe Ref. 1. Zugleich Mitteilung II der Reihe kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an Isopropylsilanen, Mitteilung I siehe Ref. 2.

zeigen, dass in HSiCl_3 bzw. SiCl_4 mit Isopropylmagnesiumchlorid maximal zwei, mit dem reaktiveren Isopropyllithium dagegen drei Chloratome durch die Isopropylgruppierung substituierbar sind. Die höhere Polarität der Si—F gegenüber der Si—Cl Bindung nutzte Eaborn [4] zur Bildung von Triisopropylfluorsilan aus Diisopropyldifluorsilan und Isopropylmagnesiumchlorid. Aus der Umsetzung dieses Fluorsilans mit Isopropyllithium in Äther isolierten Petrov und Chernysheva [5] Tetraisopropylsilan als halogenfreies Produkt.



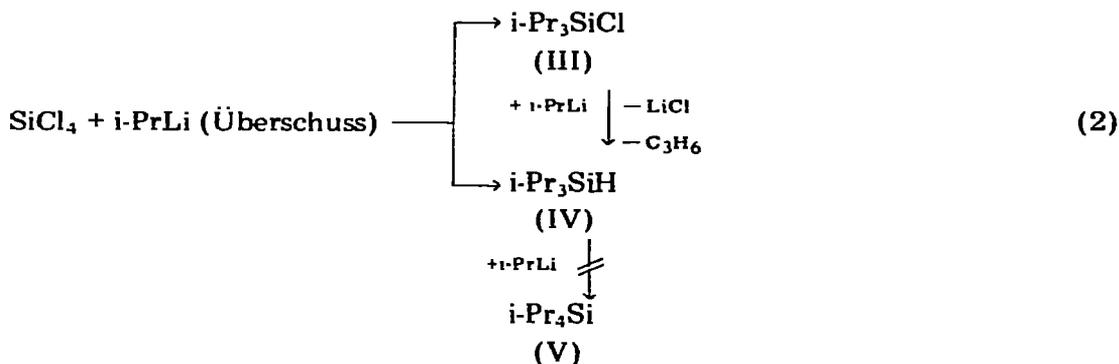
Kürzlich wurde über die Synthese dieses Silans aus Triisopropylsilan und Isopropyllithium berichtet [6], eine Umsetzung, die bereits früher ohne Erfolg versucht worden war [3]. Präparative Details wurden ebensowenig wie Analysen- und Spektrendaten mitgeteilt.

Bei Untersuchungen über die Reaktionen von Hexachlordisilan mit Isopropyllithium fanden wir, dass die Transalkylierung maximal bis zum Penta-isopropylchlordisilan verläuft, das neben grösseren Anteilen an Hydridodisilanen aus dem Produktgemisch isolierbar ist [1].

Diese Ergebnisse zusammen mit den divergierenden Literaturbefunden einerseits und die Suche nach geeigneten Modellsubstanzen für kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an AB_6 -Spinsystemen andererseits haben uns veranlasst, erneut die Darstellung von Isopropylsilanen aufzugreifen.

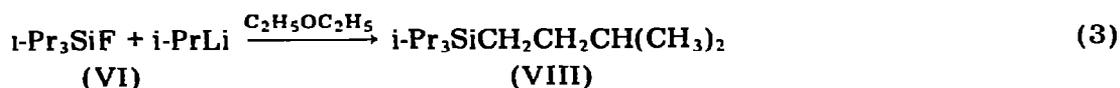
Präparative Ergebnisse

Durch Einwirkung variabler Mengen an Isopropyllithium auf SiCl_4 in Petroläther sind die schon länger bekannten Verbindungen $i\text{-Pr}_n\text{SiCl}_{4-n}$ mit $n = 1, 2, 3$ (I—III) in guten Ausbeuten darstellbar. Ein höherer Alkylierungsgrad ist so nicht zu erzielen, da bei einem Überschuss der Lithiumkomponente die durch den sterischen Zwang verursachte Bildung von IV dominierend wird.

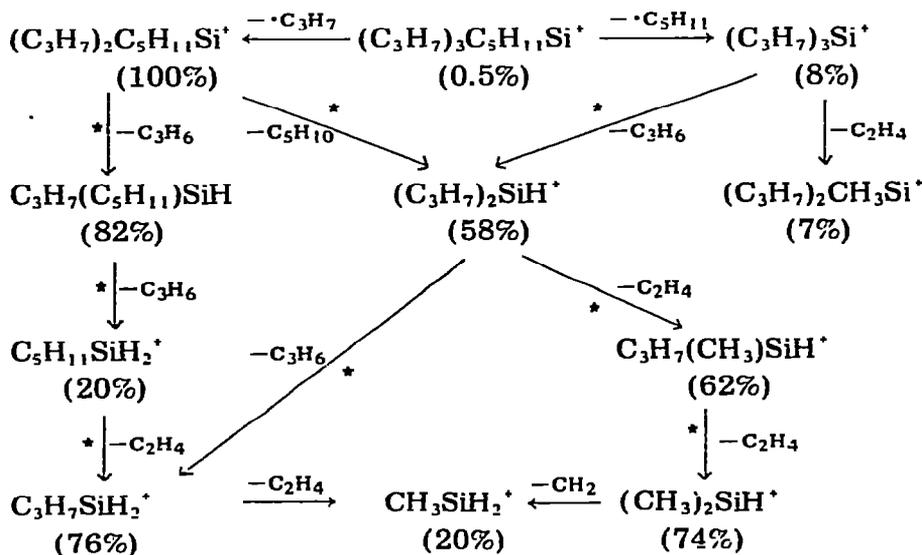


Ungewöhnlich ist die schon bei niedriger Temperatur ($\approx 40^\circ$) erfolgende Bildung des Hydridosilans IV, eine Ausweichreaktion, die auch bei den entsprechenden Umsetzungen des Hexachlordisilans [1] zu beobachten ist. Bisher war die Ausbildung von Si—H Bindungen bei der Einwirkung sperriger Metallorganyle auf Siliciumhalogenide oder -alkanolate nur unter drastischen Reaktionsbedingungen, meist bei Temperaturen zwischen 160 und 180° , nachgewiesen worden [7—9].

Zur Synthese des aus der Reaktionsfolge 2 nicht isolierbaren Tetraisopropylsilans (V), wurden die Chlorsilane II und III mit SbF_3 in Triisopropylfluorsilan (VI) bzw. Diisopropyldifluorsilan (VII) übergeführt und diese nach bekannter Arbeitsweise [5] mit Isopropyllithium in Äther umgesetzt. Als Hauptprodukt resultiert hierbei tatsächlich jeweils ein Tetraalkylsilan, das weder Si—H- noch Si—F-Bindungen im Molekül enthält. Die Analysen- und Spektrendaten dieser Verbindung sind jedoch nicht mit der Konstitution von V vereinbar, sondern sprechen für das Vorliegen von Triisopropyl(3-methylbutyl)silan (VIII,

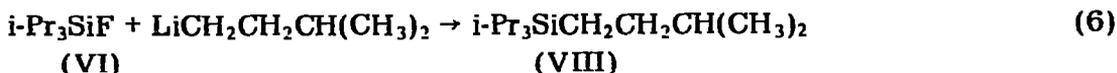
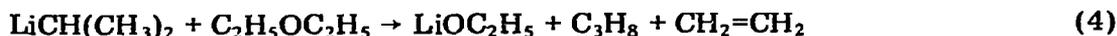


Triisopropylisoamylsilan). Im Massenspektrum von VIII treten neben dem Molekülion die durch Abspaltung einer C_3H_7 - bzw. C_5H_{11} -Gruppe gebildeten Bruchstücke auf, die ihrerseits eine weiteren, meist durch das Auftreten metastabiler Ionen eindeutig verfolgbaren Fragmentierung unterliegen.

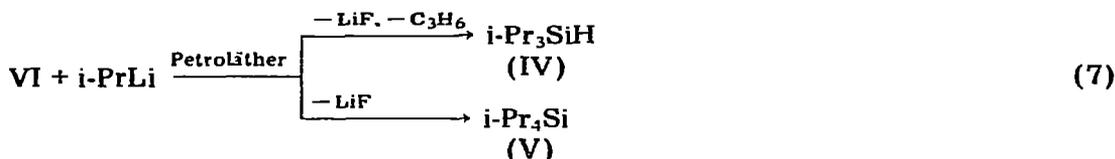


Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von VIII lässt sich durch gewichtete Superposition der Spektren von reinem V und von Tetraisoamylsilan [10] simulieren. Zur weiteren Konstitutionssicherung wurde VIII durch die Umsetzung von VI mit Isoamyllithium unabhängig hergestellt. Ein Vergleich der Analysen- und Spektrendaten bestätigte die Identität der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Produkte.

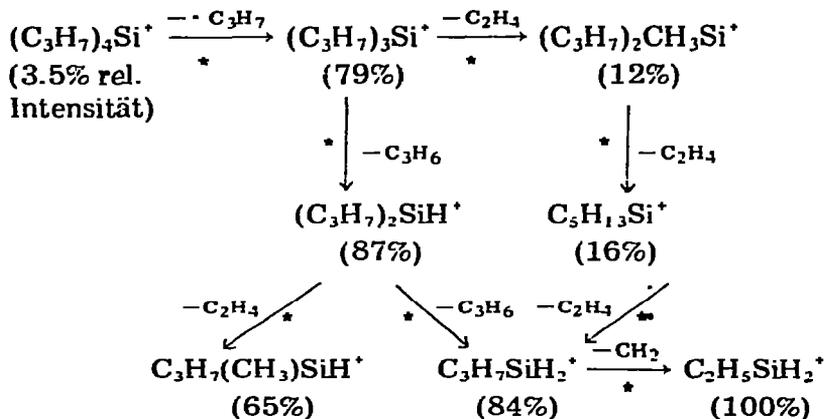
Die Bildung von VIII bei den Umsetzungen von VI oder VII mit Isopropyllithium wird durch die Reaktionssequenz 4–6 verständlich, deren vorgelagerte Schritte 4 und 5 bereits früher eindeutig nachgewiesen wurden: Spaltung des Diäthyläthers durch das Lithiumorganyl [11,12], Addition von weiterem Isopropyllithium an das gebildete Äthylen [13–17] und Reaktion der neuen, in 3-Stellung verzweigten und damit gegenüber dem Isopropyllithium sterisch bevorzugten Lithiumkomponente mit VI.



Neben VIII konnten sowohl Propan als auch Äthylen nachgewiesen werden. Zur Vermeidung dieser Ausweichreaktionen wurde versucht, ausgehend von den gleichen Edukten die Synthese von V in Petroläther als Lösungsmittel zu realisieren. Die spontan einsetzende Propenenwicklung und der Nachweis von IV in den flüssigen Reaktionsprodukten demonstrierte, dass in diesem System der sterische Zwang durch die Bildung von Hydridosilanen umgangen wird. Durch fraktionierende Destillation gelang es, neben IV eine geringe Menge an reinem V in farblosen Kristallen, F.p. 26°, zu isolieren.



Das Massenspektrum von V zeigt eine weitgehende Ähnlichkeit mit den Spektren der schon länger bekannten Tetraisopropyl-Derivate des Germaniums [18] und Zinns [19]. Bedingt durch die symmetrische Substitution ist das Fragmentierungsschema stark vereinfacht, wobei die zahlreich auftretenden metastabilen Ionen eine eindeutige Zuordnung gestatten.



Neben den Analysendaten wird die Zusammensetzung und Konstitution von V durch das ¹H-NMR-Spektrum gesichert, in dem nur das AB₆-System der CH(CH₃)₂-Gruppierungen nachweisbar ist. Isomerisierungen beim Reaktionsablauf zu Isopropyl-n-propyl-Derivaten, wie sie bei der Darstellung des Tetraisopropylgermaniums beobachtet wurden [18], sind daher auszuschließen.

Die hierdurch gesicherte Existenz von V erlaubt den Vergleich mit den Daten der in der Literatur [5,6] als Tetraisopropylsilan angesehenen Flüssigkeit. Neben der unterschiedlichen Flüchtigkeit (gef. F.p. 26°, K.p. 223°; Lit. [5]: K.p. 220-228°, Lit. [6]: K.p. 223-227°) differieren auch die weiteren physi-

TABELLE 1
¹H-NMR-PARAMETER DER ISOPROPYLSILANE

Verbindung	RMS	$\delta(\text{C}-\text{CH}_3)$	$\delta(\text{SI}-\text{CH})$	$\delta(\text{SI}-\text{CH}_3)$	$\nu_0 \delta^a$	$ R ^b$	J_{AB} (Hz)
I <i>i</i> -PrSiCl ₃	0.067	1.191(±0.0002)	1.481(±0.0004)		0.200	0.42	7.35(±0.02)
II <i>i</i> -Pr ₂ SiCl ₂	0.043	1.128(±0.0006)	1.308(±0.0002)		0.180	0.68	7.34(±0.01)
III <i>i</i> -Pr ₃ SiCl	0.040	1.103(±0.0006)	1.206(±0.0002)		0.103	1.21	7.49(±0.01)
V <i>i</i> -Pr ₄ Si	Simulation	1.083(±0.004)	1.110(±0.007)		0.027	4.57	7.40 ^c
XIII <i>i</i> -Pr ₃ SiMe	Simulation	1.003(±0.004)	0.946(±0.007)	-0.133	-0.003	1.96	7.40 ^c
X <i>i</i> -Pr ₂ SiMe ₂	Simulation	0.950(±0.002)	0.806(±0.002)	-0.116	-0.144	0.85	7.40 ^c
IX <i>i</i> -PrSiMe ₃	0.054	0.924(±0.0003)	0.673(±0.0002)	-0.057	-0.252	0.49	7.44(±0.01)
VIII (<i>i</i> -Pr ₃ Si) ₂	Simulation	1.150(±0.004)	1.273(±0.005)		0.123	1.00	7.40 ^c
VIII <i>i</i> -Pr ₃ Si(<i>i</i> -C ₃ H ₇)	Simulation	1.035(±0.002)	1.035(±0.002)		0.00	∞	7.40 ^c

^a $\nu_0 \delta = \delta_{\text{H}(\text{SI}-\text{CH})} - \delta_{\text{H}(\text{C}-\text{CH}_3)}$. ^b $R = J_{AB} / \nu_0 \delta$ mit $\nu_0 \delta$ in Hz, bezogen auf 60 MHz. ^c Abgeschätzte Werte, siehe Text.

In einer vorangegangenen Untersuchung [2] haben wir ausführlich die composite-particle Behandlung von AB_6 -Spinsystemen beschrieben. Die dort aufgestellten explizit-algebraischen Regeln zur Berechnung der Übergangsfrequenzen und Intensitäten wenden wir nun an, um die AB_6 -Spektren der Isopropylgruppen in den Verbindungen $i-Pr_nSiX_{4-n}$ ($X = Cl, CH_3; n = 1-4$) zu analysieren.

Die Protonenresonanzspektren dieser Modellsubstanzen zeigen bei 60, 100 und selbst bei 220 MHz noch den typischen second-order Charakter der AB_6 -Systeme. Ihr spektrales Erscheinungsbild wird bestimmt durch den Quotienten $R = J_{AB}/\nu_0\delta$. Bei einer Auflösung von ca. 0.3 Hz werden alle Spektren mit $|R| \leq 0.8$ explizit analysierbar. Zu erwarten sind insgesamt maximal 49 Linien für die DS-, DT-, DQ- und DSp-Subspektren des AB_6 -Spinsystems [2]. Zur Bestimmung der relevanten Parameter ν_A, ν_B und J_{AB} genügt jedoch die Identifikation der 1+8 Frequenzen aus den DS- und DT-Subspektren. Die auf diesem Wege ermittelten Grössen wurden unter Berücksichtigung sämtlicher Frequenzen der Spektren von I-III und IX mit Hilfe des Programms UEA-NMR-ITERATIVE [22] verbessert. Die damit erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Figur 1 zeigt als Beispiel einer 220 MHz-Analyse und -Simulation Spektren des $i-Pr_2SiCl_2$, wobei 1b mit Hilfe von UEAPLT [23] erhalten wurde.

Für die Untersuchungen der Isopropylmethylsilane $i-Pr_nSiMe_{4-n}$ mit $n = 1, 2$ und 4 standen lediglich 60 MHz- 1H -NMR-Spektren zur Verfügung, die sich durch einen hohen second-order Charakter auszeichnen. Diese linienarmen, breitbandigen Spektren lassen sich nicht mehr explizit-algebraisch nach den gegebenen AB_6 -Regeln [2] auswerten.

Wie man Tabelle 1 entnehmen kann, beeinflusst der Substitutionsgrad n in $i-Pr_nSiX_{4-n}$ zwar deutlich ν_A und ν_B und damit $\nu_0\delta$ bzw. $|R|$, nicht aber wesentlich den Wert der Kopplungskonstanten J_{AB} , der sich bei den Verbindungen I-III und IX zwischen 7.34 und 7.50 Hz bewegt. Es ist daher anzunehmen, dass J_{AB} auch im Falle der Silane $i-Pr_nSiMe_{4-n}$ (V, X, XIII) ca. 7.4 Hz betragen sollte. Mit konstantem $J_{AB} = 7.4$ und einer Serie von $\nu_0\delta$ -Werten simulierten wir einen Katalog von AB_6 -Spektren. Durch visuellen Vergleich der experimentellen Spektren von V, X und XIII mit diesen Simulationen liessen sich auch für diese Verbindungen Näherungswerte für ν_A und ν_B erhalten, die in weiteren Schritten gezielt verbessert werden konnten. Als Beispiel hierfür sind in Fig. 2 das experimentell ermittelte und das synthetisierte 60 MHz- 1H -NMR-Spektrum von V gegenübergestellt.

Auf gleiche Weise wurden auch die Parameter für das Hexaisopropyldisilan ermittelt. Noch komplexer ist das 60 MHz- 1H -NMR-Spektrum von VIII, das neben dem AB_6 -System der Isopropylgruppen für den Isoamylteil ein $AB_6[CD]_2$ -Protonenresonanzspektrum erwarten lässt. Da dieses mit dem "AB₆-Bereich" der Isopropylgruppen teilweise überlappt, ist eine genaue Analyse der $AB_6[CD]_2$ -Parameter nicht möglich, solange lediglich 60 MHz-Spektren zur Verfügung stehen.

Die für die Verbindungsreihen $i-Pr_nSiX_{4-n}; X = Cl, CH_3$, vollständig ermittelten Parameter gestatten es, die Abhängigkeit der Grössen δ_A, δ_B und $\nu_0\delta$ vom Substitutionsgrad n zu untersuchen. In beiden Reihen wächst $|\nu_0\delta|$ mit zunehmendem Substitutionsgrad n . Bei den Isopropylchorsilanen nehmen $\delta_H(C-CH_3)$ und $\delta_H(Si-CH)$ mit steigendem n zu, während bei den Isopropylmethylsilanen ein entgegengesetzter Trend beobachtbar ist.

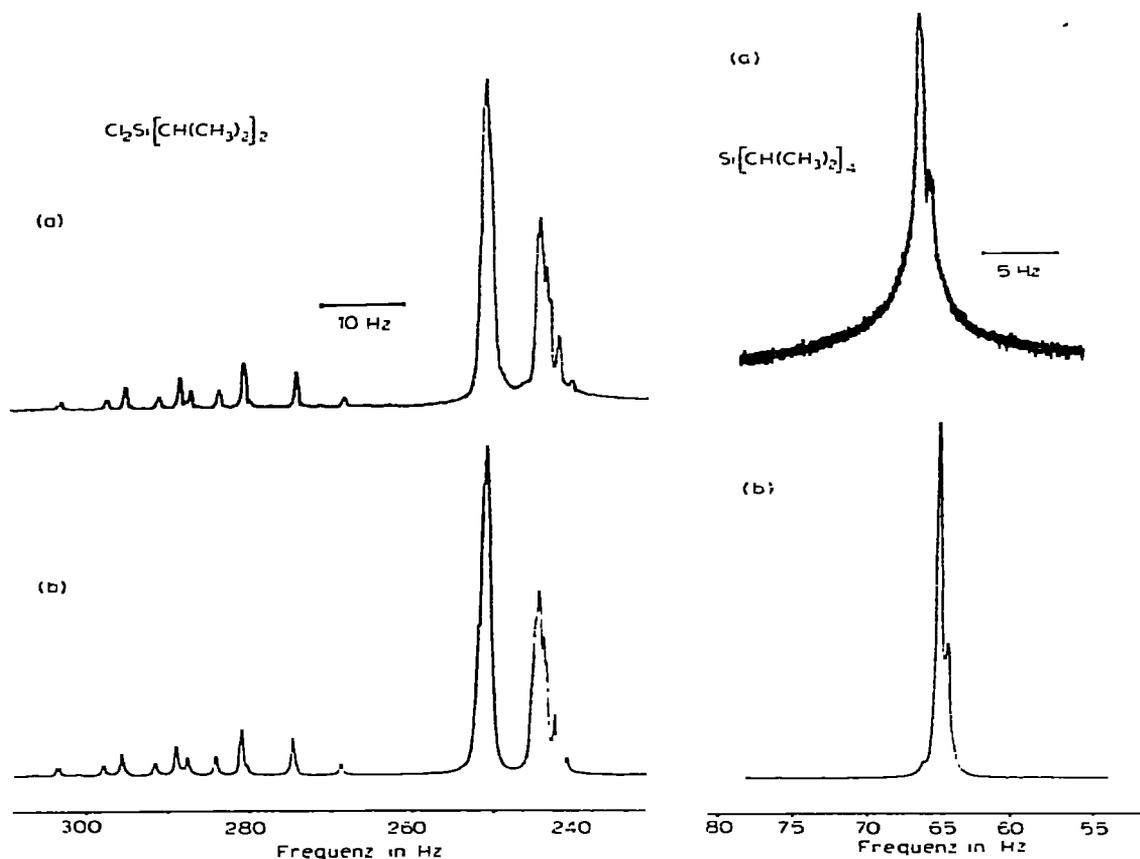


Fig. 1. Experimentelles (a) und durch Iteration erhaltenes (b) 220 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von Diisopropylchlorosilan (II). Halbwertsbreite: 0.45 Hz.

Fig. 2. Experimentelles (a) und simuliertes (b) 60 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von Tetraisopropylsilan (V). Halbwertsbreite: 0.3 Hz.

Ähnliche Befunde liegen auch für die Äthylsilane vor [24–27]. Zur Erklärung dieses Phänomens reichen Betrachtungen des induktiven Effektes [27] und der diamagnetischen Anisotropie der Siliciumhalogen-Bindung [24,28] sicher nicht aus [29,30].

Bemerkenswert ist, dass in der Reihe der Triisopropylsilane, $i\text{-Pr}_3\text{SiX}$, eine Verschiebung der $\delta_{\text{H}}(\text{C}-\text{CH}_3)$ und $\delta_{\text{H}}(\text{Si}-\text{CH})$ -Werte zu tieferem Feld in der Folge $\text{X} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{Cl}$ und $\text{Si}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_3$ auftritt. Für die drei erstgenannten Verbindungen wächst die Grösse $\delta_{\text{H}}(\text{C}-\text{CH}_3)$ und $\delta_{\text{H}}(\text{Si}-\text{CH})$ mit steigender Zahl β -ständiger Kohlenstoffatome im Substituenten X. Weiterhin fällt auf, dass die $i\text{-Pr}_3\text{Si}$ -Gruppe stärker als das elektroneγαivere Chlor $\delta_{\text{H}}(\text{C}-\text{CH}_3)$ zu tiefem Feld verschiebt.

Beschreibung der Versuche

Allgemeine Bemerkungen

Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt.

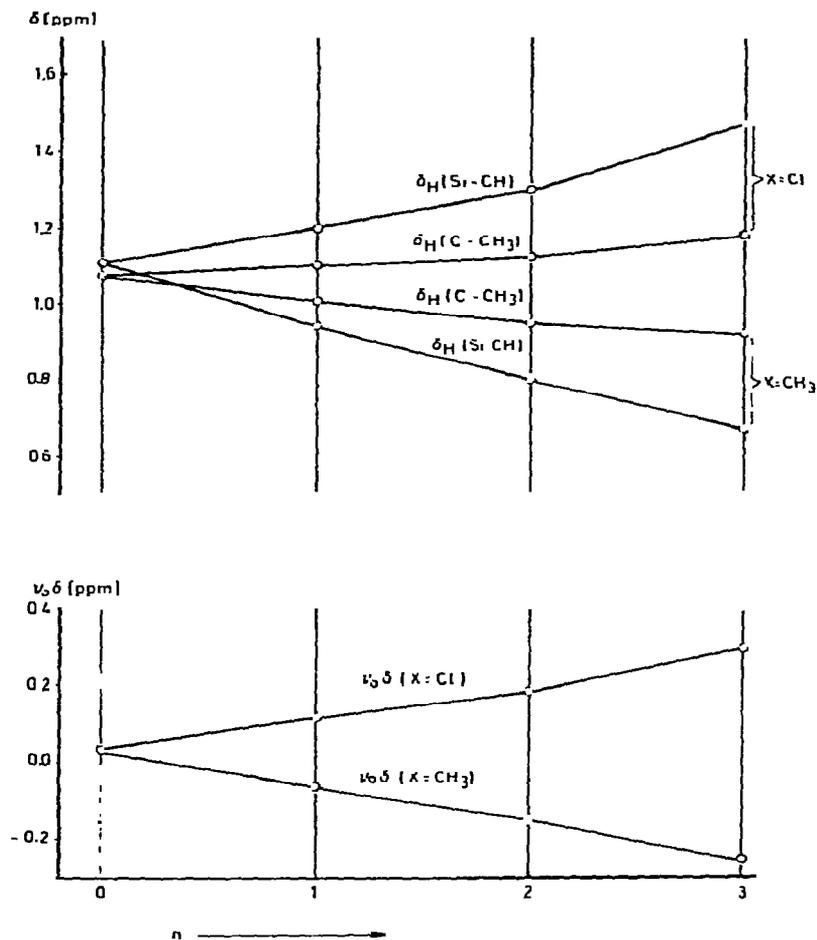


Fig. 3. Abhängigkeit der $\delta_H(\text{Si-CH})$ -, $\delta_H(\text{C-CH}_3)$ - und $\nu_0 \delta$ -Werte vom Substitutionsgrad n in den Silanen $(t\text{-C}_3\text{H}_7)_{4-n}\text{SiX}_n$ ($X = \text{Cl}, \text{CH}_3$).

$^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie: Die Proben wurden zu 20% v/v in CCl_4 gelöst, mit wenig C_6H_6 und TMS als Locksubstanzen versetzt, filtriert, entgast und im Vakuum abgeschmolzen. 60 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit dem HX 60 der Firma Bruker-Physik AG im Frequency-Sweep-Verfahren aufgenommen (Vorschub: 0.06 Hz/s; 1 Hz/cm). 100 MHz-Spektren entstanden mit Hilfe des HA-100 Spektrometers der Firma Varian Ass. Ltd. (Vorschub: 0.05 Hz/s; 1 Hz/cm). 220 MHz-Spektren wurden uns freundlicherweise von Dr. R.K. Harris, Norwich, zur Verfügung gestellt. Computer-Arbeiten führten wir durch im Rechenzentrum der Universität Düsseldorf mit den Siemens-Rechnern 4004/151 und 4004/45. Programme: UEA-NMR-ITERATIVE [22], UEA4SP [23] und UEAPLT [23].

Zur Aufnahme der weiteren Spektren dienten folgende Geräte: Varian CH-5 (Massenspektren; 70 eV Anregungsenergie), Perkin-Elmer 621 (IR-Spektren, kapillar), JEOL JNM-C-60 HL ($^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren als reine Flüssigkeiten mit 1,1,2,2-Tetrafluor-3,3,4,4-tetrachlorcyclobutan als innerem Standard. Diese wurden nach $\phi^* = \phi(\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_4) + 114.2$ auf CFCl_3 als Referenz umgerechnet). Die

destillativen Trennungen erfolgten mit dem Fischer Spaltrohr-System MS 500. Die CH-Analysen führten Dornis und Kolbe Mülheim/Ruhr aus.

Isopropylchlorsilane

Isopropyllithium wurde jeweils frisch aus 2-Chlorpropan und einer in siedendem Petroläther (K.p. 40-60°) suspendierten Li/Na-Legierung als ca. 2 molare Lösung gebildet und nach der Abtrennung vom ausgefallenen LiCl in Lösungen von SiCl₄ in Petroläther getropft. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde 16 Stunden unter Rückfluss erhitzt, die Produkte wurden sodann durch fraktionierende Destillation isoliert. Es wurden erhalten:

Aus 50 g SiCl₄ (0.294 mol) und 0.294 mol i-PrLi: 25 g i-PrSiCl₃ (I) (48% Ausbeute), K.p. 38°/55 mbar neben 13 g i-Pr₂SiCl₂ (II) (48%, bezogen auf i-PrLi), K.p. 78°/56 mbar.

Aus 54 g SiCl₄ (0.318 mol) und 0.636 mol i-PrLi: 40 g i-Pr₂SiCl₂ (II) (68%), K.p. 56.5°/21 mbar neben 5.5 g i-Pr₃SiCl (III) (13%), K.p. 82.5°/20 mbar.

Aus 55 g SiCl₄ (0.324 mol) und 0.972 mol i-PrLi: 45 g i-Pr₃SiCl (III) (72%), K.p. 47°/4 mbar.

Aus 25.5 g SiCl₄ (0.15 mol) und 0.60 mol i-PrLi: 10 g i-Pr₃SiH (IV) (42%), K.p. 35°/2 mbar, 7 g III (24%) und Propen, das bei -186° kondensiert und durch das IR-Spektrum und die Molmassenbestimmung nach der Gasdichtemethode (ber.: 42.1, gef.: 42 g mol⁻¹) nachgewiesen wurde.

Methylisopropylsilane

Analog der vorstehend beschriebenen Arbeitsweise resultierten:

Aus 45 g Me₃SiCl (0.41 mol) und 0.41 mol i-PrLi: 24 g Me₃(i-Pr)Si (IX) (50%), K.p. 84°, n_D²⁰ 1.3960; Lit. [31]: K.p. 87°, n_D²⁰ 1.3960.

Aus 13 g Me₂SiCl₂ (0.10 mol) und 0.20 mol i-PrLi: 6.5 g Me₂(i-Pr)₂Si (X) (45%), K.p. 140°, n_D²⁵ 1.4195; Lit. [32]: K.p. 141-141.3°, n_D²⁵ 1.4198.

Aus 55 g MeSiCl₃ (0.37 mol) und 0.74 mol i-PrLi: 45 g Me(i-Pr)₂SiCl (XII) (74%), K.p. 62°/37 mbar, n_D²⁰ 1.4310. Gef.: C, 50.57; H, 10.04; Cl, 21.30. C₇H₁₇ClSi (164.75) ber.: C, 51.03; H, 10.40; Cl, 21.52%. ¹H-NMR: δ(CH₃) 0.34 ppm (3H/s); δ(C₃H₇) 1.13 (14H/m).

Aus 22.5 g MeSiCl₃ (0.15 mol) und 0.45 mol i-PrLi: 19.5 g Me(i-Pr)₂SiH (XI) (79%), K.p. 120°, n_D²⁰ 1.4154; Lit. [33]: K.p. 122.2°, n_D²⁰ 1.4152.

Aus 28 g XII (0.17 mol) und 0.17 mol i-PrLi: 15 g XI (68%) neben 1 g Me(i-Pr)₃Si (XIII) (3%), K.p. 48°/6 mbar.

Aus 15 g XIV (0.10 mol) und 0.10 mol i-PrLi: 9 g XIII (50%), K.p. 187°, n_D²⁰ 1.4420; gef.: C, 70.36; H, 14.48. C₁₀H₂₄Si (172.39) ber.: C, 69.68; H, 14.03%.

Isopropylfluorsilane

Die Fluorsilane wurden einheitlich durch 15 stündiges Erhitzen der entsprechenden Chlorsilane mit einem Überschuss an frisch sublimiertem SbF₃ gebildet und durch fraktionierende Destillation rein isoliert. Erhalten wurden:

Aus 18 g Me₂(i-Pr)SiCl (0.13 mol) bei 70°: 14.5 g Me₂(i-Pr)SiF (92%), K.p. 70°. Gef.: C, 50.06; H, 10.94. C₅H₁₃FSi (120.24) ber.: C, 49.95; H, 10.90%. ¹H-NMR: δ(CH₃) 0.05 ppm (6H/d), δ(C₃H₇) 0.90 ppm (7H/m), ¹⁹F-NMR: φ* 168 ppm.

Aus 17 g XII (0.10 mol) bei 125°: 14 g Me(i-Pr)₂SiF (XIV) (91%), K.p.

122.5°, n_D^{21} 1.3960. Lit. [32]: K.p. 124.5°, n_D^{21} 1.3958, $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CH}_3)$ 0.00 ppm (3H/d), $\delta(\text{C}_3\text{H}_7)$ 0.95 ppm (14H/m). $^{19}\text{F-NMR}$: ϕ^* 180 ppm.

Aus 18 g Me(i-Pr)SiCl₂ (0.115 mol) bei 70°: 12.5 g Me(i-Pr)SiF₂ (88%), K.p. 34°. Gef.: C, 39.43; H, 8.71. C₄H₁₀F₂Si (124.21) ber.: C, 38.68; H, 8.12%. $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CH}_3)$ 0.16 ppm (3H/t), $\delta(\text{C}_3\text{H}_7)$ 0.98 ppm (7H/m). $^{19}\text{F-NMR}$: ϕ^* 142 ppm.

Aus 19 g II (0.10 mol) bei 100°: 14 g i-Pr₂SiF₂ (VII) (90%), K.p. 102°. Lit. [32]: K.p. 100.8°. $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{C}_3\text{H}_7)$ 1.10 ppm. $^{19}\text{F-NMR}$: ϕ^* 154 ppm.

Aus 21 g III (0.11 mol) bei 175°: 15.5 g i-Pr₃SiF (VI) (81%), K.p. 168°. Lit. [4]: K.p. 169°. $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{C}_3\text{H}_7)$ 1.00 ppm. $^{19}\text{F-NMR}$: ϕ^* 187 ppm.

Triisopropyl(3-methylbutyl)silan (VIII)

(a). 56.5 g VI (0.32 mol) in 150 ml Diäthyläther und 0.48 mol i-PrLi in 350 ml Petroläther wurden zusammengegeben und 3 Tage unter Rückfluss erhitzt. Aus dem gelb-braun gefärbten Reaktionsgemisch wurden alle bis 100°/0.5 mbar flüchtigen Bestandteile abgetrennt. Diese ergaben bei der fraktionierenden Destillation 8 g eines Gemisches aus V und VIII, K.p. 90-98°/7 mbar und 31 g reines VIII (42%), K.p. 98.5°/7 mbar, K.p. 241°, n_D^{20} 1.4549, d_4^{30} 0.8105. Gef.: C, 73.69; H, 14.10. C₁₄H₃₂Si (228.50) ber.: C, 73.59; H, 14.12%. IR: (kapillar, cm⁻¹) 2960-2910vst, 2885vst, 2855vst, 1450vst, 1405m 1375st, 1360st, 1285m, 1275m, 1230m, 1180st, 1155m, 1095m, 1055m, 1005st, 990st, 980st, 910m, 870vst, 805m, 725vst, 685vst, 645vst, 605st, 540m, 485m.

Die bei -186° kondensierten Gase wurden IR-spektroskopisch und gaschromatographisch als Gemisch aus Propan und Äthylen ausgewiesen.

(b). 47 g VII (0.31 mol) in 150 ml Diäthyläther und 0.80 mol i-PrLi in 600 ml Petroläther lieferten nach der gleichen Arbeitsweise 5 g des Gemisches aus V und VIII, K.p. 90-98.5°/7 mbar und 40 g VIII (56%), K.p. 99°/7 mbar, n_D^{20} 1.4551.

(c). 40 g VI (0.23 mol) und 0.30 mol Isoamyllithium in 500 ml Petroläther ergaben nach 15 stündigem Erhitzen unter Rückfluss 29 g VIII (55%), K.p. 101°/7.3 mbar; n_D^{20} 1.4550. Gef.: C, 73.29; H, 14.10. Daneben wiesen Gaschromatogramm, IR-, Massen- und NMR-Spektrum die Identität mit den nach (a) bzw. (b) gewonnenen Produkten nach.

Tetraisopropylsilan (V)

85 g VI (0.48 mol) und 0.85 mol i-PrLi wurden in 200 ml Petroläther 6 Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abtrennen des Petroläthers wurden alle bis 100°/0.5 mbar flüchtigen Produkte abdestilliert. Die nachfolgende fraktionierende Destillation lieferte bei 58°/20 mbar 60 g reines IV (79%), n_D^{20} 1.4352, bis 103°/20 mbar 3 g eines Gemisches aus IV, V und VI und bei 104-106°/20 mbar 12.5 g (13%) gaschromatographisch reines V, F.p. 26°, K.p. 223°, n_D^{30} 1.4598, d_4^{30} 0.8204. Gef.: C, 71.43; H, 13.74. C₁₂H₂₈Si (200.44) ber.: C, 71.91; H, 14.08%. IR: (kapillar; cm⁻¹) 2960vst, 2940vst, 2890vst, 2860vst, 1460vst, 1380st, 1360m, 1240m, 1065m, 1010st, 990m, 910m, 875vst, 665vst, 640st, 615st, 580m, 500m. Das bei -80° kondensierende Gas wurde IR-spektroskopisch als Propen identifiziert.

Triisopropyläthylsilan

25 g VI (0.14 mol) und 0.20 mol Äthyllithium in 500 ml Petroläther erga-

ben nach 20 stündigem Erhitzen 17 g $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{SiC}_2\text{H}_5$ (65%), K.p. $80.8^\circ/11$ mbar, n_D^{20} 1.4542. Gef.: C, 70.31; H, 14.17. $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{Si}$ (186.42) ber.: C, 70.88; H, 14.06%.

Triisopropylisopropoxysilan

Aus 28 g VI (0.16 mol), 7 g Natrium und 250 ml Isopropanol bildeten sich nach 45 stündigem Erhitzen 5 g $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{SiOCH}(\text{CH}_3)_2$ (15%), K.p. $56^\circ/1$ mbar, n_D^{20} 1.4371, d_4^{20} 0.8353. Gef.: C, 66.32, H, 12.87. $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{OSi}$ (216.44) ber.: C, 66.59; H, 13.04%. $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{SiC}_3\text{H}_7)$ 1.1 ppm; $\delta(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)$ 1.15 ppm (6H/d) und 4.05 ppm (1H/septett), $J = 6$ Hz.

Triisopropyl-n-propylsilan

25 g VI (0.14 mol) und 0.25 mol n-Propyllithium in 150 ml Äther lieferten nach 15 stündigem Erhitzen 12 g $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{Si}(n\text{-C}_3\text{H}_7)$ (43%), K.p. $88^\circ/9$ mbar, n_D^{20} 1.4551, d_4^{20} 0.8111. Gef.: C, 71.60; H, 13.83. $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{Si}$ (200.44) ber.: C, 71.91; H, 14.08%.

Umsetzungen von Triisopropylsilan (IV) mit Isopropyllithium

(a). 12 g IV (0.076 mol) und 0.1 mol Isopropyllithium wurden in einem Lösungsmittelgemisch aus 50 ml Petroläther und 100 ml Benzol 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Da kein Eintreten einer Reaktion zu erkennen war, wurde der Petroläther abdestilliert, durch 100 ml Benzol ersetzt und das resultierende Gemisch weitere 45 Stunden erhitzt. Durch fraktionierende Destillation wurden 10.5 g unumgesetztes IV zurückerhalten.

(b). 64 g IV (0.405 mol) in 250 ml Äther und 1 mol Isopropyllithium in 250 ml Petroläther wurden 90 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Aus dem gelb gefärbten Reaktionsgemisch wurden alle bis $100^\circ/1$ mbar flüchtigen Produkte abdestilliert. Nach der Abtrennung der Lösungsmittel wurden durch fraktionierende Destillation bei $73^\circ/27$ mbar 58 g unumgesetztes IV isoliert. Höher siedende Produkte waren nicht nachweisbar.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten. Den Herren Dr. R.K. Harris und Prof. Dr. H. Günther sei für ihre Unterstützung bei der Aufnahme der 220- bzw. 100-MHz-Spektren gedankt.

Literatur

- 1 M. Weidenbruch und W. Peter, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 2 G. Hägele, W. Peters und M. Weidenbruch, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 78 (1974) 781.
- 3 H. Gilman und R.N. Clark, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1499.
- 4 C. Eaborn, *J. Chem. Soc.*, (1952) 2840.
- 5 A.D. Petrov und T.I. Chernysheva, *Zh. Obshch. Khim.*, 24 (1954) 1189.
- 6 A.D.M. Hailey und G. Nickless, *J. Chromatogr.*, 49 (1970) 187.
- 7 C. Eaborn und R.W. Bott, in A.J. MacDiarmid (Ed.), *The Bond to Carbon*, Vol. 1, Part. 1, Marcel Dekker, New York, 1968, S.112, 143.
- 8 F. Metras, J.C. Lahournère und J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 29 (1971) 41.
- 9 M.B. Lacout-Loustalet, J.P. Dupin, F. Metras und J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) 187, 337.
- 10 Yu.K. Yu'rev und Z.V. Belyakova, *Zh. Obshch. Khim.*, 29 (1959) 2960.
- 11 K. Ziegler und H.G. Gellert, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 567 (1950) 185.

- 12 H. Gilman, A.H. Haubein und H. Hartzfeld, *J. Org. Chem.*, 19 (1954) 1034.
- 13 K. Ziegler und H.G. Gellert, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 567 (1950) 195.
- 14 P.D. Bartlett, S. Friedmann und M. Stiles, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 1771.
- 15 P.D. Bartlett, S.J. Tauber und W.P. Weber, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 6362.
- 16 L. Lardicci, P. Salvadori, P. Pino und L. Conti, *Atti. Acad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis., Mat. Nat. Rend.*, 40 (1966) 601; *Chem. Abstr.*, 66 (1967) 37072.
- 17 L. Spialter und C.W. Harris, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 4263.
- 18 A. Carrick und F. Glockling, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 623.
- 19 S. Boue, M. Gielen und J. Nasielski, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 77 (1968) 43.
- 20 D.E. Webster, *J. Chem. Soc.*, (1960) 5132.
- 21 A.N. Egorochkin, M.L. Khudekel, V.A. Ponomarenko und N.A. Zadorozhnyi, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1963) 1868.
- 22 R.B. Johannesen, J.A. Feretti und R.K. Harris, *J. Magn. Res.*, 3 (1970) 84.
- 23 G. Hägele und W. Peters, unveröffentlichte Arbeiten.
- 24 O. Yamamoto und K. Hayamizu, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 38 (1965) 537.
- 25 H. Schmidbaur und F. Schindler, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 466.
- 26 K.M. Mackay, A.E. Watt und R. Watt, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 49.
- 27 P.T. Narasimhan und M.T. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5983.
- 28 H. Spiesecke und W.G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, 35 (1961) 772.
- 29 T. Schaefer, W.F. Reynolds und T. Yonemoto, *Can. J. Chem.*, 59 (1973) 175.
- 30 E.V. van den Berge und G.P. van der Kelen, *J. Organometal. Chem.*, 59 (1973) 175.
- 31 L.H. Sommer, D.L. Bailey, J.R. Gould und F.C. Whitmore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 801.
- 32 C. Eaborn, *J. Chem. Soc.*, (1949) 2755.
- 33 B.N. Dolgov, Yu. I. Khudobin und N.P. Kharitonov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1959) 1238.