

DARSTELLUNG UND SPEKTREN VON TRIS(TRIÄTHYLSILYL)SILANEN

HANS BÜRGER UND WOLFGANG KILIAN

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, 33 Braunschweig (Deutschland)

(Eingegangen den 29. Juli 1970)

SUMMARY

Tris(triethylsilyl)silanes, $(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{SiX}$ ($\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), have been prepared and their NMR, IR, Raman, and UV spectra recorded. The inductive effect of the ethyl groups on the Si_3SiX bonding system is no greater than for the corresponding methyl compounds $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiX}$

ZUSAMMENFASSUNG

Tris(triäthylsilyl)silane vom Typ $(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{SiX}$ ($\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) wurden dargestellt und ihre KMR-, IR-, Raman- und UV-Spektren aufgenommen. Gemessen an den entsprechenden Methyl-Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiX}$ zeigen die Äthyl-Gruppen keinen verstärkten induktiven Einfluss mehr auf das Si_3SiX -Bindungssystem.

EINLEITUNG

Die verzweigten Polysilane, unter ihnen besonders die Isotetrasilane mit der Si_3Si -Baueinheit, weisen in einigen messbaren Eigenschaften wie KMR-Parametern und IR-Frequenzen Extremwerte auf, die bei anderen Silicium-Verbindungen nicht gefunden werden¹⁻³. Auch einige chemische Eigenschaften wie das Ausbleiben typischer Reaktionen oder ihr ungewöhnlicher Ablauf, z.B. die Metallierung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ durch LiC_4H_9 ⁴, deuten darauf hin, dass die SiX -Bindung in $(\text{R}_3\text{Si})_3\text{SiX}$ -Verbindungen durch den Einfluss von 3 R_3Si -Gruppen besondere Eigenschaften annimmt. Diese können auf elektronische Effekte zurückgehen und dann sowohl eine Folge des starken Elektronendruckes der R_3Si -Gruppen sein als auch auf eine Teilnahme des gesamten Si_3Si -Systems an einer $\text{XSi-p}_\pi\text{-d}_\pi$ -Bindung und damit $p_\pi\text{-d}_\pi/\text{d}_\pi\text{-d}_\pi$ -Konjugation zurückgehen, sofern X ein freies p -Elektronenpaar besitzt. Eine ähnliche Delokalisierung wird von Gilman und Smith⁵ für das $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}$ postuliert, wobei allerdings zum Unterschied von Si_3SiX -Systemen das p -Elektronenpaar vom zentralen Si-Atom stammt und hierdurch—wie im $(\text{R}_3\text{Si})_3\text{N}$ —günstigere Bedingungen für die Ausbildung von $\text{SiSi-}\pi$ -Bindungen bietet als eine $\text{XSi-p}_\pi\text{-d}_\pi$ -Bindung. Ob es dabei zu einer Einebnung des Si_3Si -Systems kommt, ist nach Untersuchungen am isoelektronischen, pyramidalen $(\text{R}_3\text{Si})_3\text{P}$ ^{6,7} und dem nicht planaren Radikal $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}^\bullet$ ⁸ allerdings fraglich.

Da auf der anderen Seite auch sterische Effekte für die Besonderheiten der

Tris(trialkylsilyl)silane verantwortlich sein können, haben wir uns nach der Bearbeitung der Methyl-Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiX}^{1,2}$ nun den Äthyl-Verbindungen $(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{SiX}$ zugewendet, um durch Vergleich mit den Methyl-Verbindungen sterische von elektronischen Effekten abgrenzen zu können. Wir berichten im folgenden über die Darstellung der Tris(triäthylsilyl)silane $(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{SiX}$ ($\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ und J) und ihre KMR-, IR-, Raman- und UV-Spektren; die chemischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse sind Inhalt einer folgenden Arbeit.

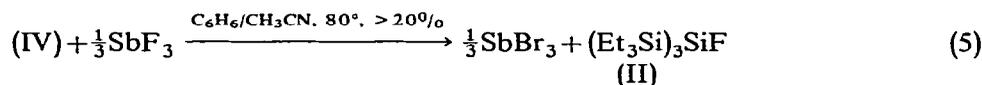
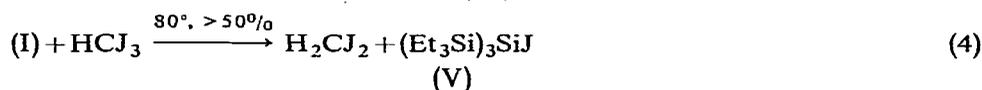
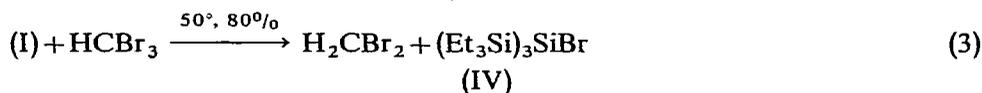
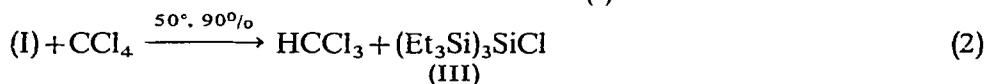
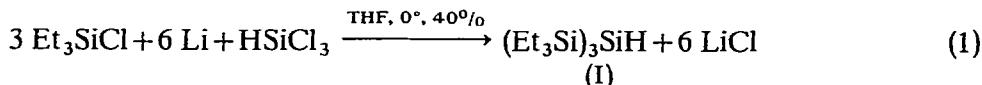
DARSTELLUNG

Die Darstellung der Verbindungen (I)–(V), die mit ihren physikalischen Daten in Tabelle 1 zusammengestellt sind, schliesst sich eng an jene der Methyl-Verbindungen an^{1,2,5,9,10}. Sie erfolgte nach den Gl. (1)–(5).

TABELLE 1

PHYSIKALISCHE DATEN DER TRIS(TRIÄTHYLSILYL)SILANE

Formel	Nr.	Sdp. [$^{\circ}\text{C}(\text{mm})$]	n_D^{20}	d_4^{20}
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}]_3\text{SiH}$	(I)	115(10^{-2})	1.5236	0.877
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}]_3\text{SiF}$	(II)	112(10^{-2})	1.5151	
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}]_3\text{SiCl}$	(III)	133(10^{-1})	1.5328	0.947
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}]_3\text{SiBr}$	(IV)	137(10^{-1})	1.5468	1.079
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}]_3\text{SiJ}$	(V)	140(10^{-2})	1.5656	1.149



Insgesamt liegen die Ausbeuten höher als bei der Darstellung der entsprechenden Me_3Si -Verbindungen; die Rohausbeuten an (II) und (V) sind höher, jedoch treten durch die Destillation kleiner Mengen über eine Drehbandkolonne grössere Verluste auf.

Bezüglich der Reaktionsbedingungen lässt sich sagen, dass die erforderlichen Temperaturen und Reaktionszeiten wie erwartet höher als bei den Methyl-Verbindungen sind.

Alle Verbindungen sind farblose, schwer bewegliche Flüssigkeiten, die unterhalb -80° glasartig erstarren. Sie sind gegen Feuchtigkeit nur wenig empfindlich,

werden jedoch im Laufe der Zeit zersetzt; gegenüber Licht und Sauerstoff sind sie beständig.

KMR-SPEKTREN

Wir haben von (I) ein ^1H -KMR- und von (II) ein ^{19}F -KMR-Spektrum aufgenommen. Die Resultate sind in den Tabellen 2–4 aufgeführt und mit verwandten Verbindungen verglichen.

TABELLE 2

 ^1H -KMR-SPEKTREN EINIGER SiH-VERBINDUNGEN

Verbindung	$\delta(\text{SiH})$ (ppm) ^a	$J(^1\text{H}^{29}\text{Si})$ (Hz)	Ref.
(Et ₃ Si) ₃ SiH	-2.53	147	^b
(Me ₃ Si) ₃ SiH	-2.30	155	1
(H ₃ Si) ₃ SiH	-2.93	?	12
(Ph ₃ Si) ₃ SiH	-4.11	?	13
Et ₃ SiH	-3.69	179.2	14, 15
Me ₃ SiH	-3.85	184	15, 16
H ₃ SiH	-3.20	202.5	17
Ph ₃ SiH	-5.42	198.0	15, 16

^a Gegen TMS. ^b Diese Arbeit.

TABELLE 3

 ^1H -KMR-SPEKTREN EINIGER C₂H₅Si-VERBINDUNGEN

Verbindung	$\delta(\text{CH}_3)$ (ppm) ^a	$\delta(\text{CH}_2)$ (ppm) ^a	$\Delta(\text{CH}_3-\text{CH}_2)$ (ppm)	$J(^1\text{HCC}^1\text{H})$ (Hz)	Ref.
[(C ₂ H ₅) ₃ Si]SiH	-1.02	-0.75	-0.27	7.5 ± 0.5	^b
(C ₂ H ₅) ₃ SiH	-1.01	-0.60	-0.41	7.9 ₂	14, 18
(C ₂ H ₅) ₃ SiF	-1.02	-0.67	-0.34	8.0 ₅	14, 18
(C ₂ H ₅) ₃ SiCl	-1.03	-0.80	-0.23	7.9 ₈	14, 18
(C ₂ H ₅) ₃ SiBr	-1.05	-0.89	-0.16	7.7 ₁	14, 18
(C ₂ H ₅) ₄ Si	-0.93	-0.50	-0.43	~ 8	14

^a Gegen TMS. ^b Diese Arbeit.

TABELLE 4

 ^{19}F -KMR-SPEKTREN EINIGER FLUORSILANE

Verbindung	$\delta(\text{F})$ (ppm) ^a	$J(^{19}\text{F}^{29}\text{Si})$ (Hz)	$J(^{19}\text{FSi}^{29}\text{Si})$ (Hz)	Ref.
(Et ₃ Si) ₃ SiF	+252 ± 1	326 ± 2	14.5 ± 2	^b
(Me ₃ Si) ₃ SiF	+251	335 ± 2	16.8 ± 2	2
Et ₃ SiF	+176 ± 1 ^c	288 ± 1		^b
Me ₃ SiF	+159	274		21
H ₃ SiF	+217	281		17

^a Gegen CFCl₃. ^b Diese Arbeit. ^c Septett; $J(^{19}\text{FSiC}^1\text{H})$ 5.9 ± 0.15 Hz (6.0 aus ^1H -KMR-Spektrum¹⁴); δ beträgt nach Ref. 18 116.8 ppm (Druckfehler?); s. dagegen Ref. 19.

Das ^1H -KMR-Spektrum von (I) besteht aus einem SiH-Singulett, begleitet von den ^{29}Si -Satelliten (Tabelle 2), sowie dem Spektrum der 9 äquivalenten C_2H_5 -Gruppen. Dieses ist mit $J \approx 7.5$ Hz nur bei 220 MHz ($J/\delta = 0.13$) von angenähert erster Ordnung und besteht dann aus Triplett und Quartett. Bei 100 MHz ($J/\delta = 0.28$) und 60 MHz ($J/\delta = 0.47$) treten A_3B_2 -Spektren höherer Ordnung auf, die mit der erwarteten Linienverteilung¹¹ im Einklang stehen.

Das ^{19}F -KMR-Spektrum von (II) zeigt ein Singulett bei +252 ppm gegen CFCl_3 mit 2 Paaren von ^{29}Si -Satelliten (Tabelle 4).

Wie Tabelle 2 zeigt, weisen die chemische Verschiebung der SiH-Gruppe und Kopplungskonstante $^1\text{H}^{29}\text{Si}$ von (I) im Vergleich zu anderen Isotetrasilanen einen unterschiedlichen Trend auf. Wie bei den entsprechenden Silanen R_3SiH , liegt die chemische Verschiebung in $(\text{R}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ -Verbindungen für $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ zwischen H und CH_3 . Die $^1\text{H}^{29}\text{Si}$ -Kopplungskonstante, die sehr empfindlich auf unterschiedliche induktive Eigenschaften der Liganden anspricht^{1,14,22}, sinkt dagegen über den Wert der Methyl-Verbindung hinaus auf den kleinsten bisher gemessenen Wert von 147 Hz. Ein gegenläufiger Gang zwischen chemischer Verschiebung δ SiH und $^1\text{H}^{29}\text{Si}$ -Kopplungskonstante wurde auch bei Trialkoxysilanen beobachtet und dort als Umhybridisierungseffekt gedeutet²³.

Die chemische Verschiebung der Äthylgruppe, die in erster Linie von der Nachbargruppenanisotropie gesteuert wird^{18,20,24}, in die jedoch auch Beiträge der Substituentenelektronegativitäten eingehen, fällt für (I) fast mit der des Et_3SiCl zusammen. Obwohl Si einen geringeren Anisotropiebeitrag leistet als Cl ²⁴ und elektropositiver als Cl ist, beträgt der Unterschied der CH_2 -Resonanz zum Et_3SiCl nur 0.05 ppm; ein Gang von der gleichen Größenordnung zeigte sich auch in der Reihe $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}-(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiJ}^2$. Insgesamt kann man hieraus schliessen, dass die $-\text{Si}(\text{SiEt}_3)_2\text{X}$ -Gruppe nur einen geringen Einfluss auf das ^1H -KMR-Spektrum der Et_3Si -Gruppe ausübt.

In der ^{19}F -Kernresonanz von (II) zeigt sich keine Parallele zur Protonenresonanz und zum Verhalten von R_3SiF -Verbindungen; die Extremwerte von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiF}$ werden nicht erreicht (Tabelle 4). Die $^{19}\text{F}^{29}\text{Si}$ -Kopplungskonstante mit positivem Vorzeichen nimmt im Gegensatz zur SiH-Kopplungskonstanten mit negativem Vorzeichen^{25,26} in Isotetrasilanen einen Maximalwert an. Insgesamt deuten die Resultate der ^{19}F -Kernresonanz an, dass die Äthylgruppen keinen über den Effekt der Me_3Si -Gruppe hinausgehenden Abschirmungseffekt des F-Atoms mehr erbringen.

UV-SPEKTREN

Stellvertretend für (I)–(V) haben wir die UV-Spektren von (I) und (IV) aufgenommen; die Resultate sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Verglichen mit den isomeren geradkettigen Tetrasilanen zeigen die Isotetrasilane eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorption um 25–30 nm bei etwa gleichem ϵ von $\sim 12000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Schon früher³ wurde darauf hingewiesen, dass verzweigte Methylpolysilane stets < 210 nm absorbieren. Die beobachtete Absorption ist weder von der Art der Alkylgruppe noch vom Substituenten X abhängig; sie geht auf einen σ, σ^* -Übergang des Si_3Si -Systems zurück²⁸.

TABELLE 5

UV-SPEKTREN EINIGER POLYSILANE

Verbindung	λ_{\max} (nm)	ϵ ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Ref.
$(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{SiH}$	208	11000	^a
$(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{SiBr}$	209	13300	^a
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$	204	13000	13, ^a
$\text{H}(\text{Me}_2\text{Si})_4\text{H}$	235.5	12250	27
$\text{Me}(\text{Me}_2\text{Si})_4\text{Me}$	235.0	14700	27
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}(\text{Me})\text{H}$	202.1	13600	28
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}(\text{Me})\text{Br}$	217.4 240 (sh)	7810 370	28

^a Diese Arbeit.

IR- UND RAMAN-SPEKTREN

Wir haben von allen Verbindungen IR-Spektren im Bereich von 200–4000 cm^{-1} sowie von (I) und (V) Raman-Spektren aufgenommen. Die Resultate sind in Tabelle 6 zusammengestellt; als typisches Beispiel wird das IR- und Raman-Spektrum von (I) in den Figuren 1 und 2 wiedergegeben.

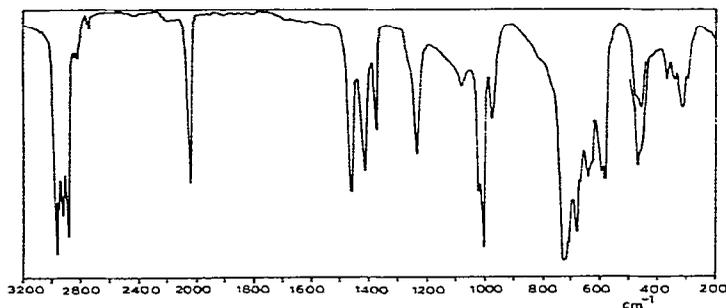
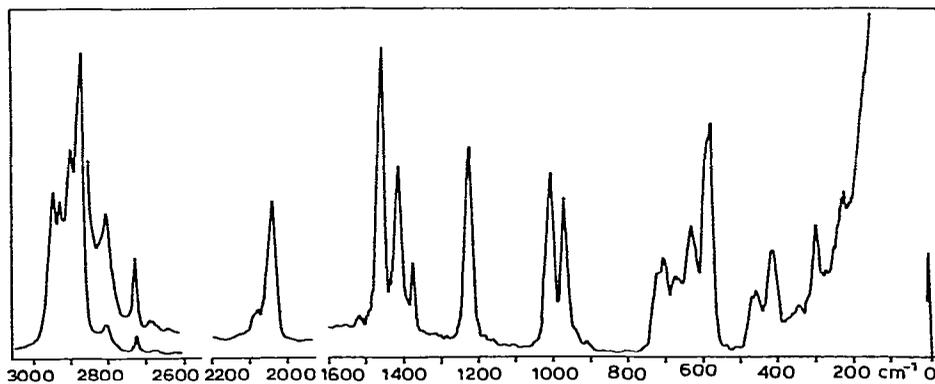
Fig. 1. Infrarot-Spektrum von $(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{SiH}$.Fig. 2. Raman-Spektrum von $(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{SiH}$

TABELLE 6

INFRAROT- UND RAMAN-SPEKTREN

Et ₃ SiF (Ref. 30)	(I)		(II) IR	(III) IR	(IV) IR	(V)		Zuordnung
	IR	Raman				IR	Raman	
2966	2959 vs	2950 s	2960 vs	2963 vs	2960 vs	2960 vs	}	ν(CH) 2 × δ(HCH)
2940	2940 (sh)	2932 s	2940 (sh)	2940 (sh)	2940 (sh)	2940 (sh)		
2912	2912 vs	2905 vs	2914 vs	2914 vs	2914 vs	2914 vs		
2885	2878 vs	2874 vs	2883 vs	2885 vs	2880 vs	2880 vs		
	2834 m		2832 w	2839 w	2845 w	2836 w		
	2735 w	2730 m	2740 w	2740 vw	2739 w	2740 vw		
	2044 s	2042 vs						
1468	1462 s	1460 vs	1466 s	1466 m	1465 s	1464 s	}	ν(SiH) δ _{as} (CH ₃) δ(CH ₂)
1418	1419 m	1415 s	1419 m	1419 m	1419 m	1417 s		
1380	1379 m	1374 m	1381 m	1381 w	1381 m	1381 m	}	δ _s (CH ₃) [ν(CH ₂)?] ρ(CH ₃)
1304								
1242	1236 m	1227 vs	2135 m	1238 m	1236 m	1237 m	}	ν _{as} (CC)
	1080 w		1072 m	1072 m	1070 vw	1078 m		
1011	1019 s		1012 s	1020 (sh)	1020 (sh)	1018 (sh)		
1005	1004 vs	1008 s	1004 vs	1006 vs	1005 vs	1006 vs	}	ν _s (CC)
991 }	972 s	971 m	973 m	973 m	973 m	973 m		
980 }				766 s				
737	728 vs	725 (sh)	730 vs	730 vs	729 vs	730 vs	}	ν _{as} (SiC ₃)
		705 m		715 vs	712 vs	719 vs		
	681 vs		676 s	677 m	675 s	676 s	}	ρ(CH ₂) ρ(SiH)
679	668 (sh)	670 w	667 s	668 m	669 (sh)	668 m		
	639 s	631 m						
587	593 s	590 (sh)	600 m	599 m			}	ν _s (SiC ₃)
571	581 s	582 vs		587 m	582 m	583 m		
	473 s		474 s	475 s	484 m	483 m	}	ν _{as} (Si ₃ Si) ν(SiCl) ν(SiBr) ν(SiJ) s. Text
				459 s				
					385 vs			
						356 vs		
	460 (sh)	459 w			431 s	357 s		
		416 m	417 w	413 m		447 w		
	373 m		359 m	355 m	357 s	424 m		
	346 m					317 w		
	321 s		329 s	328 s	324 s	328 s		
	300 w	300 m	297 w	301 (sh)	300 (sh)			
		223 w						

Die Zuordnung ist auch im Si₃SiX-Teil schwieriger als bei den entsprechenden Methyl-Verbindungen, da im Gegensatz zur Me₃Si-Gruppe das Spektrum der Et₃Si-Gruppe im Bereich von 600–250 cm⁻¹, in dem fast alle Si₃SiX-Valenzschwingungen liegen, optisch nicht leer ist. Die Zuordnung der Spektren basiert für den Et₃Si-Teil auf Untersuchungen an den Äthylchlorsilanen²⁹ sowie der Normalkoordinatenanalyse des Et₃SiF³⁰, für den Si₃SiX-Teil auf den Spektren der entsprechenden Methyl-Verbindungen^{1,2}.

Die > 500 cm⁻¹ gelegenen Schwingungen erfordern keinen Kommentar; die inneren Schwingungen der Et₃Si-Gruppe sind wie bei den Triäthylsilylhalogeniden lagekonstant. ν(SiH), ρ(SiH) und ν(SiF) entsprechen mit 2044, 639 und 766 cm⁻¹

den Werten der Methyl-Verbindungen^{1,2} (2051, 636 und 774 cm^{-1}). Da $\nu(\text{SiH})$ und $\nu(\text{SiF})$ ebenso wie bei den Me_3Si -Verbindungen charakteristische Schwingungen sind, kann man aus ihrer geringfügig niedrigeren Lage auch auf kleinere Kraftkonstanten in den Et_3Si -Verbindungen schliessen.

Der Bereich zwischen 500 und 300 cm^{-1} , in dem [ausser $\nu(\text{SiH})$ und $\nu(\text{SiF})$] alle Valenzschwingungen des Si_3SiX -Systems liegen, ist in hohem Masse unübersichtlich. Waren schon $\nu(\text{SiX})$ und $\nu_s(\text{Si}_3\text{Si})$ bei $\text{X}=\text{Cl}$, Br und J in den Me_3Si -Verbindungen mit den SiC_3 -Deformationsschwingungen sowie miteinander stark gekoppelt, so treten nun unter Annahme von C_{3v} -Symmetrie 9 SiCC -Deformationen, im einzelnen $\delta_s[\text{Si}(\text{CC})_3]$ (A_1, E) und $\delta_{as}[\text{Si}(\text{CC})_3]$ (A_1, A_2, E, E) hinzu. Von diesen werden zwar einige zufällig entartet sein, also wahrscheinlich 3–4, mindestens jedoch 2 und höchstens 5 (2 A_1 , 3 E) SiCC -Deformationsschwingungen beobachtbar sein. Da sie mitten im Bereich der Si_3SiX -Valenzschwingungen liegen, werden sie mit diesen stark koppeln. Dass eine solche gegenseitige Beeinflussung auftritt, erkennt man deutlich am Auftreten von 3 Schwingungen zwischen 400 und 500 cm^{-1} ; hier sollte nur $\nu_{as}[\text{Si}_3\text{Si}]$ liegen. Ausser dieser letztgenannten Schwingung ist jede weitere Zuordnung in diesem Bereich spekulativ, und für eine Normalkoordinatenanalyse, die schon bei den $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiX}$ -Verbindungen an die Grenze des Vertretbaren ging, ist die Zahl der Unbekannten zu gross, um verlässliche Ergebnisse erhoffen zu können.

Auf Grund der Zusammenhänge zwischen induktivem Effekt, $^1\text{H}^{29}\text{Si}$ -Kopplungskonstante und SiH -Valenzschwingung^{1,22,31–34} entspricht der Wert von 2044 cm^{-1} der Erwartung. Die integrale IR-Intensität von $\nu(\text{SiH})$ fällt mit dem Orientierungswert von $(0.7 \pm 0.2) \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ hingegen noch stärker als beim $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}^1$ (1.02×10^4) aus der Kriegsmannschen Korrelation³⁵ heraus. Bei gleichbleibender Schwingungskordinate spricht dies in (I) für eine geringere Polari-tät der SiH -Bindung.

Insgesamt lässt sich aus allen Messdaten schliessen, dass die C_2H_5 -Gruppen das Si_3SiX -Elektronensystem nicht stärker beeinflussen, als es in den entsprechenden CH_3 -Verbindungen der Fall war; falls Abweichungen auftreten, sind sie klein, folgen jedoch nicht immer dem Trend, den man bei anderen Äthylsilyl-Derivaten in Relation zu anderen Verbindungen beobachtet. Unterschiede im chemischen Verhalten von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiX}$ - und $(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{SiX}$ -Verbindungen sollten also in erster Linie eine Folge der grösseren Raumbeanspruchung der Et_3Si -Gruppen sein. Die Feststellung, dass alkylierte Isotetrasilane $(\text{R}_3\text{Si})_3\text{SiX}$ eine extreme induktive Beeinflussung der SiX -Bindungen besitzen, gilt somit gleichermaßen für Methyl- und Äthyl-Verbindungen.

EXPERIMENTELLES

Substanzen

Et_3SiCl wurde nach Ref. 36 aus $(\text{EtO})_4\text{Si}$ erhalten, Et_3SiF aus Et_3SiOH und $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ nach Ref. 37 dargestellt.

Tris(triäthylsilyl)silan (I). Unter Eiskühlung werden 103 g (0.76 Mol) HSiCl_3 in 50 ml THF zu einer Suspension von 31.8 g (4.6 g-Atom) Li-Schnitzeln in 400 ml THF und 341 g (2.27 Mol) Et_3SiCl zugetropft. Das Reaktionsgemisch färbt sich unter leichter Erwärmung von farblos über gelb nach braunrot. Nach anschliessendem 12-stündigen Rühren wird unter Feuchtigkeitsausschluss abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, nochmals filtriert und über eine kurze Kolonne bei 150–180°/

2–3 mm destilliert; Ausbeute 120 bis 150 g. Anschliessend wird nochmals über eine Widmer- oder Drehbandkolonne bei 0.01 bis 0.1 mm fraktioniert; Ausbeute 100 bis 115 g (30 bis 35%) (I). (Gef. C, 56.6; H, 12.4. $C_{18}H_{31}Si_4$ ber.: C, 57.66; H, 12.37%.)

Tris(triäthylsilyl)chlorsilan (III). 14 g (0.04 Mol) (I) und 9 g (0.05 Mol) CCl_4 werden unter Rühren 1 Std. auf 50° erhitzt, von leicht flüchtigen Bestandteilen befreit und bei 0.1 mm destilliert. Ausbeute 13.5 g (90%) (III). (Gef. C, 50.9; H, 10.9; Cl, 8.9. $C_{18}H_{30}ClSi_4$ ber.: C, 52.81; H, 11.08; Cl, 8.66%.)

Tris(triäthylsilyl)bromsilan (IV). 46.5 g (0.124 Mol) (I) und 38 g (0.15 Mol) $HCBBr_3$ werden unter Rühren 1 Std. auf 50° erhitzt und wie bei (III) beschrieben, aufgearbeitet. Ausbeute 44 g (78%) (IV). (Gef. V, 48.3; H, 9.8; Br, 18.0. $C_{18}H_{30}BrSi_4$ ber.: C, 47.64; H, 10.00; Br, 17.61%.)

Tris(triäthylsilyl)jodsilan (V). 15.5 g (0.041 Mol) (I) und 16.3 g (0.041 Mol) HCJ_3 werden in 10 ml Benzol 1 Std. unter Rückfluss erhitzt und anschliessend wie bei (III) beschrieben aufgearbeitet. Ausbeute 10.5 g bis 12 g (50 bis 65%) (V). (Gef. C, 42.1; H, 8.7; J, 24.9. $C_{18}H_{30}JSi_4$ ber.: C, 43.18; H, 9.06; J, 25.34%.)

Tris(triäthylsilyl)fluorsilan (II). 13.8 g (0.034 Mol) (I) in 4 ml Benzol und 2 ml CH_3CN werden mit 2 g (0.0112 Mol) SbF_3 3 Stdn. unter Rückfluss erhitzt, dann der Niederschlag abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen, mit Petroläther aufgenommen und nochmals filtriert, der Petroläther abgezogen und über eine Drehbandkolonne fraktioniert. Zur Bestimmung der physikalischen Eigenschaften sowie zur Analyse wurde eine mittlere Fraktion von ~ 2 g ($\sim 20\%$ Ausbeute) verwendet. [Gef. C, 53.9; H, 10.7; F (nach Seel), 4.7. $C_{18}H_{30}FSi_4$ ber.: C, 55.02; H, 11.54; F, 4.84%.]

Spektren

Das 1H -KMR-Spektrum von (I) wurde an 50-%igen Lösungen in C_6D_6 mit TMS als innerem Standard mit den Varian-Geräten HA 60, A 100 und 220 MHz aufgenommen. Die ^{19}F -KMR-Spektren von (II) und Et_3SiF (Reinsubstanzen mit 20% $CFCl_3$ als innerem Standard) registrierte ein Varian-Gerät HA/HR 60 bei 56.45 MHz; chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten wurden nach der Seitenbandmethode ermittelt.

Die IR-Spektren im Bereich von $200\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ wurden an den reinen Flüssigkeiten mit einem Beckman IR 12 aufgenommen; Wellenzahlgenauigkeit $< 3\text{ cm}^{-1}$. Die Raman-Spektren registrierte ein Cary 81-Gerät an Proben in 7 mm Standard-Küvetten; Wellenzahlgenauigkeit $\pm 3\text{ cm}^{-1}$. Die UV-Spektren wurden an Lösungen in n-Hexan mit einem Perkin-Elmer 124 Spektralphotometer vermessen.

DANK

Wir danken Herrn Dr. D. Wendisch, Farbenfabriken Bayer, für die Aufnahme eines 220 MHz-Spektrums, der Dynamit-Nobel AG für die Überlassung von $Si(OEt)_4$ sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der Spektrographen und die Überlassung von Sachmitteln.

LITERATUR

- 1 H. BÜRGER UND W. KILIAN, *J. Organometal. Chem.*, 18 (1969) 299.
- 2 H. BÜRGER, W. KILIAN UND K. BURCZYK, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 291.
- 3 K. M. MACKAY UND R. WATT, *Organometal. Chem. Rev. A*, 4 (1969) 137.

- 4 H. GILMAN, *Advan. Organometal. Chem.*, 7 (1968) 35.
- 5 H. GILMAN UND C. L. SMITH, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 91.
- 6 B. BEAGLEY, A. G. ROBIETTE UND G. M. SHELDRIK, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 3002.
- 7 H. BÜRGER, U. GOETZE UND W. SAWODNY, *Spectrochim. Acta, Part A*, 26 (1970) 671.
- 8 S. W. BENNETT, C. EABORN, A. HUDSON, R. A. JACKSON UND K. D. J. ROOT, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 348.
- 9 H. GILMAN UND R. L. HARRELL, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 199.
- 10 H. GILMAN UND R. L. HARRELL, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 67.
- 11 P. L. CORIO, *Structure of High-Resolution NMR Spectra*, Academic Press, New York, 1966.
- 12 S. D. GOKHALE UND W. L. JOLLY, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 946.
- 13 H. GILMAN, W. H. ATWELL, P. K. SEN UND C. L. SMITH, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 163.
- 14 H. SCHMIDBAUR UND F. SCHINDLER, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 466.
- 15 M. A. JENSEN, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 423.
- 16 D. E. WEBSTER, *J. Chem. Soc.*, (1960) 5132.
- 17 E. A. V. EBSWORTH UND J. J. TURNER, *Trans. Faraday Soc.*, 60 (1964) 256.
- 18 O. YAMAMOTO UND K. HAYAMIZU, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 38 (1965) 537.
- 19 E. SCHNELL UND E. G. ROCHOW, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 4178; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 6 (1958) 303.
- 20 K. M. MACKAY, A. E. WATT UND R. WATT, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 49.
- 21 S. G. FRANKISS, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 3418.
- 22 P. JOUVE, *C.R. Acad. Sci.*, 262 (1966) 815.
- 23 W. E. NEWTON UND E. G. ROCHOW, *Inorg. Chim. Acta*, 4 (1970) 133.
- 24 H. SPIESECKE UND W. G. SCHNEIDER, *J. Chem. Phys.*, 35 (1961) 722.
- 25 S. S. DANYLUK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 4504.
- 26 W. MCFARLANE, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1275.
- 27 H. GILMAN UND D. R. CHAPMAN, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 392.
- 28 C. E. PITT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 6613.
- 29 H. MURATA, *J. Chem. Soc. Jap., Pure Chem. Sec.*, 73 (1952) 465.
- 30 T. TANAKA UND S. MURAKAMI, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 38 (1965) 1465.
- 31 A. L. SMITH UND N. C. ANGELOTTI, *Spectrochim. Acta*, 15 (1959) 412.
- 32 H. W. THOMPSON, *Spectrochim. Acta*, 16 (1960) 238.
- 33 C. J. ATTRIDGE, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 259.
- 34 G. A. RAZUVAEV, A. N. EGOROCHKIN, S. YA. KHORSHEV, N. S. VYAZANKIN UND V. F. MIRONOV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 185 (1969) 100.
- 35 H. KRIEGSMANN, R. HEESS, P. REICH UND O. NILLIUS, *Z. Chem.*, 7 (1967) 449.
- 36 P. A. DIGIORGIO, W. A. STRONG, L. H. SOMMER UND F. C. WHITMORE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68 (1946) 1380.
- 37 L. H. SOMMER UND G. R. ANSUL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 2482.