

## ALTERNATIV-LIGANDEN

### I. DARSTELLUNG VON CHELAT-LIGANDEN MIT $\text{Si-X}(\text{CH}_3)_2$ UND $\text{C-X}(\text{CH}_3)_2$ -DONOR-GRUPPIERUNGEN ( $\text{X}=\text{N}$ UND/ODER $\text{P}$ )

J. GROBE\* UND U. MÖLLER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität (T.H.), Karlsruhe (Deutschland)*

(Eingegangen den 5. Mai 1971)

#### SUMMARY

The addition of  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$  and  $\text{HP}(\text{CH}_3)_2$ , respectively, to  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$  (I) and  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$  (II) in the presence of  $\text{LiX}(\text{CH}_3)_2$  ( $\text{X}=\text{N}$  or  $\text{P}$ ) as catalyst affords chelating ligands of the type  $(\text{R}_2\text{X})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{X}'\text{R}_2$  and  $(\text{R}_2\text{X})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}'\text{R}_2)_2$  [ $\text{X}=\text{N}$ ;  $\text{X}'=\text{N}$  or  $\text{P}$ ;  $\text{R}=\text{CH}_3$ ] in good yield (>90%). The starting compounds (I) and (II) have been prepared by aminolysis of  $\text{Cl}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$  and  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ , respectively, with excess of  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$  in closed reaction vessels. The synthesis of the analogous compounds with  $\text{X}=\text{P}$ ;  $\text{X}'=\text{P}$  or  $\text{N}$  has not yet been possible. The new compounds were identified by analytical and spectroscopic (PMR, IR, mass spectra) methods.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die Addition von  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$  bzw.  $\text{HP}(\text{CH}_3)_2$  an  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$  (I) und  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$  (II) in Gegenwart von  $\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$  bzw.  $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$  als Katalysator führt in guter Ausbeute (>90%) zu Chelat-Liganden des Typs  $(\text{R}_2\text{X})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{X}'\text{R}_2$  und  $(\text{R}_2\text{X})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}'\text{R}_2)_2$  [ $\text{X}=\text{N}$ ;  $\text{X}'=\text{N}$  oder  $\text{P}$ ;  $\text{R}=\text{CH}_3$ ]. Die Ausgangsverbindungen (I) und (II) wurden durch Aminolyse von  $\text{Cl}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$  bzw.  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$  mit einem Überschuss an  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$  in geschlossenen Reaktionsgefäßen dargestellt. Die Synthese der analogen Verbindungen mit  $\text{X}=\text{P}$ ;  $\text{X}'=\text{P}$  oder  $\text{N}$  war bisher nicht möglich. Die neuen Verbindungen wurden durch analytische und spektroskopische (PMR, IR, Massenspektren) Untersuchungen identifiziert.

---

#### EINLEITUNG

Chelat-Liganden mit verschiedenen Donoratomen wurden in den letzten Jahren in zunehmendem Masse zur Untersuchung des Koordinationsvermögens<sup>1</sup> und seines Einflusses auf die Ligandenfeldaufspaltung<sup>2,3</sup> (Realisierung der Hoch- oder Niedrig-Spin-Konfiguration) herangezogen. Die Donoratome der bisher untersuchten Ligandentypen  $\text{DD}'$ ,  $\text{D}_2\text{D}'$ ,  $\text{DD}'\text{D}''$  und  $\text{D}_3\text{D}'$  gehören der V. und VI.

---

\* Neue Anschrift: Eduard Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt (Deutschland).

Hauptgruppe des Periodensystems an und sind im allgemeinen durch zweigliedrige Kohlenstoffketten miteinander verknüpft.

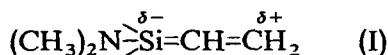
Ziel der mit der vorliegenden Mitteilung beginnenden Reihe ist die systematische Untersuchung des Einflusses von Bindungspartnern der IV. Hauptgruppe auf die Ligandeneigenschaften von N-, P- und As-Donatoren im Vergleich mit entsprechenden C-gebundenen Gruppen. An Chelatliganden des Typs  $(R_2X)_n(CH_3)_{3-n}M-(CH_2)_m-X'R_2$  ( $n=1-3$ ;  $m=1, 2$ ; M=Element der IV. Hauptgruppe; X und X'=Elemente N, P, As) sollen folgende Einflüsse auf das Koordinationsvermögen der Donoratome untersucht werden:

1. Abhängigkeit der Donorstärke von M,
2. Einfluss der Zahl  $n$  von Donorfunktionen auf die Komplexbildung,
3. Einfluss der Kettenlänge ( $m=1$  oder  $2$ ), d.h. der Grösse des Chelatringes,
4. Einfluss des Zentralatoms und seiner Ladungsstufe.

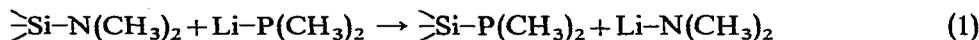
Wir wählen für diese Liganden die Bezeichnung "Alternativ-Liganden", um zum Ausdruck zu bringen, dass sie mindestens zwei Koordinationsmöglichkeiten besitzen. In der vorliegenden Mitteilung werden Versuche zur Synthese von Liganden der Zusammensetzung  $(R_2X)_3SiCH_2CH_2X'R_2$  und  $(R_2X)_2Si(CH_2CH_2X'R_2)_2$  [X=X'=N oder P; X=N, X'=P; R=CH<sub>3</sub>] beschrieben.

#### LIGANDEN DES TYPES $[(CH_3)_2N]_3SiCH_2CH_2X(CH_3)_2$ UND $[(CH_3)_2N]_2Si[CH_2CH_2X(CH_3)_2]_2$ (X=N, P)

Für die Darstellung dieser Liganden geeignete Ausgangsverbindungen sind  $Cl_3SiCH=CH_2$  und  $Cl_2Si(CH=CH_2)_2$ , die sich durch Aminolyse mit  $(CH_3)_2NH$  in die entsprechenden Dimethylamino-Derivate überführen lassen. Zur Addition der  $HX(CH_3)_2$ -Verbindungen (X=N, P) bietet sich die bei den Methyl-vinyl-silanen bewährte Methode mit  $LiX(CH_3)_2$  als Katalysator an<sup>4</sup>, wenn der Einfluss der  $(CH_3)_2N$ -Substituenten auf die Vinylgruppe weder zu einer bevorzugten Polymerisation noch zu einer der Markownikoffschen Regel entsprechenden Addition führt. Der Einfluss der  $(CH_3)_2N$ -Gruppen setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, einem  $-I$ -Effekt und einem  $+M$ -Effekt, weil das einsame Elektronenpaar am Stickstoff in gewissem Ausmass für eine  $(p \rightarrow d)\pi$ -Bindung<sup>5</sup> zum Silicium zur Verfügung steht. Wegen der hohen Elektronegativität des Stickstoffs wird der  $-I$ -Effekt überwiegen, so dass bei den möglichen mesomeren Formen die Formulierung (I) sicher beteiligt ist.



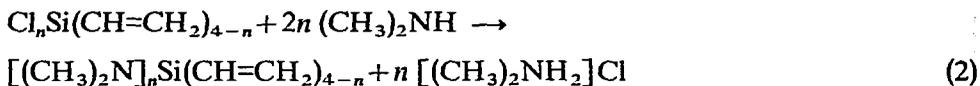
Infolgedessen wird die Addition von  $LiX(CH_3)_2$  (X=N, P) an die Vinylgruppe im erwarteten Sinn erfolgen. Komplikationen erscheinen nur bei der Synthese der P-haltigen Verbindungen möglich, wenn nach Gl. (1) Austauschreaktionen ablaufen.



Es tritt dann die Addition von  $LiN(CH_3)_2$  in Konkurrenz zur Addition von  $LiP(CH_3)_2$ , und es ist ein Gemisch von Verbindungen zu erwarten. Ob dieser Austausch in grösserem Masse am Reaktionsgeschehen beteiligt ist, kann nur experimentell geklärt werden.

(1). *Darstellung der Dimethylamino-vinyl-silane*

Die Darstellung von  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$  bzw.  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$  erfolgt durch Aminolyse<sup>6</sup> von  $\text{Cl}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$  bzw.  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$  mit Dimethylamin nach Gl. (2).



Führt man diese Reaktion in einer offenen Apparatur durch Einleiten von  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$  in eine Pentanlösung der Vinylchorsilane aus, so ist der Ersatz von Cl durch  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$  nicht vollständig. Deshalb erfolgte die Aminolyse in einer geschlossenen Apparatur mit einem Überschuss an Dimethylamin, d.h. unter erhöhtem  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ -Druck. Wegen des stark exothermen Ablaufs ist zur Kontrolle der Reaktion Aussenkühlung mit Eis erforderlich. Die gewünschten Produkte werden durch Filtration zur Abtrennung des Ammoniumsalzes, Abkondensieren des Lösungsmittels und des überschüssigen  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$  und fraktionierte Kondensation bei  $10^{-3}$  mm rein erhalten. Bei Darstellung grösserer Mengen empfiehlt sich eine Destillation zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches.

Die Dimethylamino-vinyl-silane zeigen die erwarteten PMR-Spektren: bei  $\tau$  7.5 ppm das Signal der  $(\text{CH}_3)_2\text{NSi}$ -Protonen, bei  $\tau$  4.3 ppm das für Si-Vinyl-Protonen charakteristische Multipllett. Ihre Zusammensetzung wurde ausser durch die Integration der Protonenresonanzen durch analytische und massenspektrometrische Untersuchung gesichert.

Die Kontrolle des hydrolytischen Verhaltens<sup>7</sup> bestätigte die Ergebnisse von Johannson<sup>8</sup>, nach denen Verbindungen mit mehreren Aminogruppen am Silicium bei Raumtemperatur nicht hydrolysierbar sind.

(2). *Addition von Dimethylamin an  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$  und  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$* 

Die Reaktionen von  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$  bzw.  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$  mit Dimethylamin in Gegenwart von  $\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$  als Katalysator laufen nach Auf-

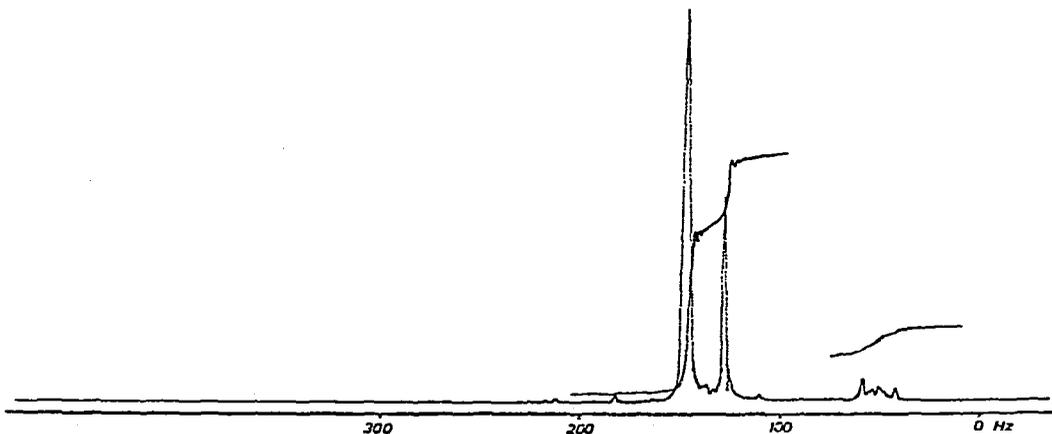


Fig. 1. PMR-Spektrum von  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ .

tauen des Reaktionsgemisches bei Raumtemperatur unter Selbsterwärmung in kurzer Zeit (~60 Min) ab. Nach Abtrennung des kristallin ausgeschiedenen  $\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$  und Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile [überschüssiges  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  und Lösungsmittel des zur Erzeugung des Katalysators verwendeten Butyllithiums] werden als Rohprodukte schwach gelb gefärbte Flüssigkeiten erhalten. Eine weitere Reinigung war nicht erforderlich, da die Addition nach Aussage der PMR-Spektren

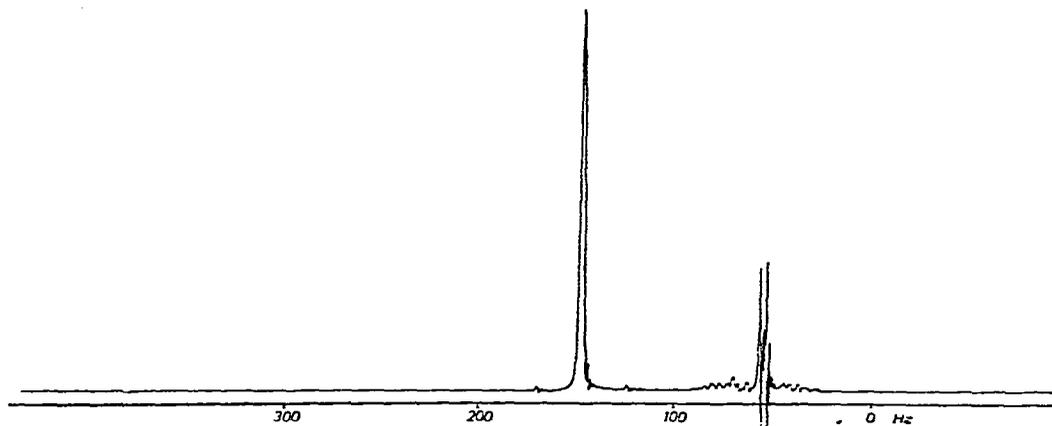


Fig. 2. PMR-Spektrum von  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ .

quantitativ zu den gewünschten Produkten führt. Die Zuordnung der drei im Spektrum (Fig. 1) beobachteten Signalgruppen ist beim  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  aus dem Intensitätsverhältnis leicht möglich (Tabelle 1). Im Fall des  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  mit je zwei Dimethylaminogruppen am Silicium und am Kohlenstoff erfolgte die Zuordnung der Resonanzen durch Vergleich mit dem Spektrum des  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  auf Grund der chemischen Verschiebung der Signale. Zusammensetzung und Molekülgröße wurden durch analytische und massenspektrometrische Untersuchungen gesichert.

TABELLE 1

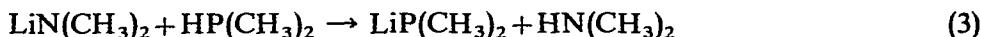
CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN<sup>a</sup>  $\tau$  UND KOPPLUNGSKONSTANTEN  $^2J(\text{PH})$  DER DIMETHYLAMINO-SILANE (X=N, P)

Verbindung	$\tau$ (ppm)			$^2J(\text{PH})$ (Hz)
	$(\text{CH}_3)_2\text{NSi}$	$(\text{CH}_3)_2\text{XC}$	$\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)$ $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{X}^b$	
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$	7.55		4.30	
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	7.51		4.10	
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	7.58	7.90	7.73/9.18	
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	7.56	7.90	7.78/9.22	
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$	7.56	9.10	8.83/9.40	2.9
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$	7.55	9.08	8.83/9.33	2.8

<sup>a</sup> Innerer Standard:  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  [ $\tau$  10.00 ppm]. <sup>b</sup> Komplexe Signale mit Zentrum bei den angegebenen Werten.

(3). Addition von Dimethylphosphin an  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$  und  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 

Bei den Umsetzungen der Dimethylamino-vinyl-silane mit  $\text{HP}(\text{CH}_3)_2$  in Gegenwart von  $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$  als Katalysator besteht grundsätzlich die Möglichkeit eines Austausches von  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  gegen  $\text{P}(\text{CH}_3)_2$  nach Gl. (1). Da jedoch das acidere  $\text{HP}(\text{CH}_3)_2$  im Überschuss vorliegt, ist damit zu rechnen, dass bei einem solchen Austausch gebildetes  $\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$  nach Gl. (3) unmittelbar für Folgereaktionen unschädlich gemacht wird.



Die experimentelle Untersuchung zeigt, dass die Addition von  $\text{HP}(\text{CH}_3)_2$  in Gegenwart von  $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$  unter starker Selbsterwärmung innerhalb von etwa 15 Minuten ausschliesslich die gewünschten Verbindungen liefert. Die nach Abfiltrieren des feinkristallin anfallenden  $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$  und Abkondensieren des überschüssigen Dimethylphosphins und des Lösungsmittels gewonnenen Rohprodukte, leicht gelb gefärbte Flüssigkeiten, enthalten keine Nebenprodukte mit einem Anteil  $> 0.5\%$ . Eine Reinigung der äusserst schwer flüchtigen Verbindungen war deshalb nicht erforderlich.

Die Charakterisierung der neuen Verbindungen erfolgte auf analytischem und spektroskopischem Weg. Die PMR-Spektren enthalten die für die Verbindungen  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$  (Fig. 2) und  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$  charakteristischen Signalgruppen bei  $\tau$  7.5 ppm  $[(\text{CH}_3)_2\text{NSi}]$ ,  $\tau$  8.8 und 9.4 ppm [AA'BB'X-Spektrum der Äthylengruppen] und  $\tau$  9.1 ppm [Dublett der  $(\text{CH}_3)_2\text{P}$ -Gruppe]. Die Zuordnung der Signale wird erleichtert durch das Auftreten der  $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$ -Kopplung. Die Integration liefert in beiden Fällen relativ ungenaue Protonenverhältnisse, weil das  $(\text{CH}_3)_2\text{P}$ -Dublett in den Bereich des AA'BB'X-Multipletts fällt.

Zusammensetzung und Molekülgrösse wurden durch analytische und massenspektrometrische Untersuchungen bestätigt.

LIGANDEN DES TYPES  $[(\text{CH}_3)_2\text{P}]_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{X}(\text{CH}_3)_2$  UND  $[(\text{CH}_3)_2\text{P}]_2\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}(\text{CH}_3)_2]_2$  (X = N, P).

Es bietet sich hier das gleiche Syntheseprinzip wie bei der Darstellung der entsprechenden Dimethylamino-silane an, wenn die Überführung der Vinylchlorsilane  $\text{Cl}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$  und  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$  in die Dimethylphosphino-Derivate  $[(\text{CH}_3)_2\text{P}]_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$  und  $[(\text{CH}_3)_2\text{P}]_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$  gelingt.

Wegen der geringen Basizität des Dimethylphosphins scheidet die Phosphinolyse der Si-Cl-Bindungen für den Ersatz von Chlor gegen  $(\text{CH}_3)_2\text{P}$  aus. Es wird hier nur die erste Stufe des Angriffs, nämlich die Bildung eines pentakoordinierten Addukts realisiert<sup>9</sup>. Um die Substitution von Cl gegen  $\text{P}(\text{CH}_3)_2$  zu erzwingen, nutzt man als treibende Kraft<sup>10</sup> die Salzbildung aus, indem man  $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$  als Reaktionspartner der Vinylchlorsilane einsetzt. Die Reaktion muss nach Erfahrungen aus der Si-P-Chemie<sup>11</sup> bei tiefer Temperatur ( $-65^\circ$ ) durchgeführt werden, um Nebenreaktionen, die zu roten polymeren Substanzen und Tetramethyldiphosphin führen, weitgehend auszuschalten. Im Fall der Vinylchlorsilane ist als Konkurrenzreaktion der Substitution die Addition von  $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$  an die C=C-Doppelbindung zu erwarten. Deshalb scheidet dieses Verfahren zur Darstellung der Derivate mit X=N aus. Der Syntheseweg für die Verbindungen mit X=P lässt sich durch die Gln. (4) bis (6) beschreiben:

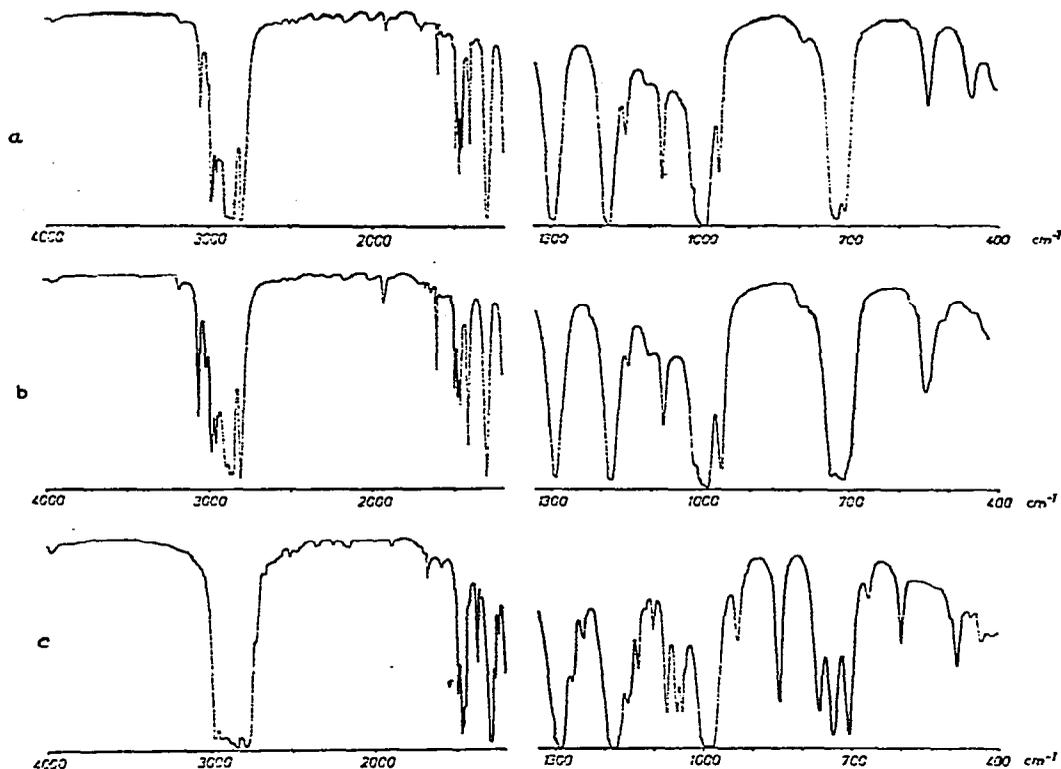
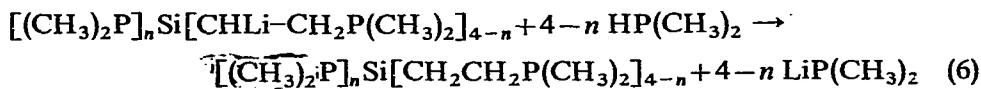
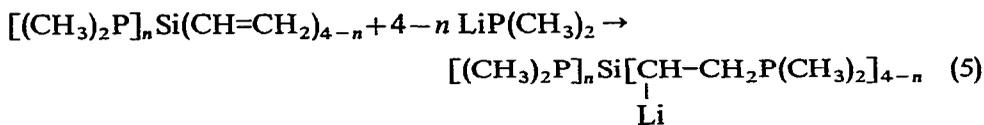
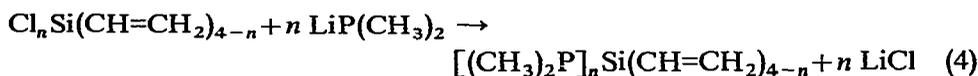
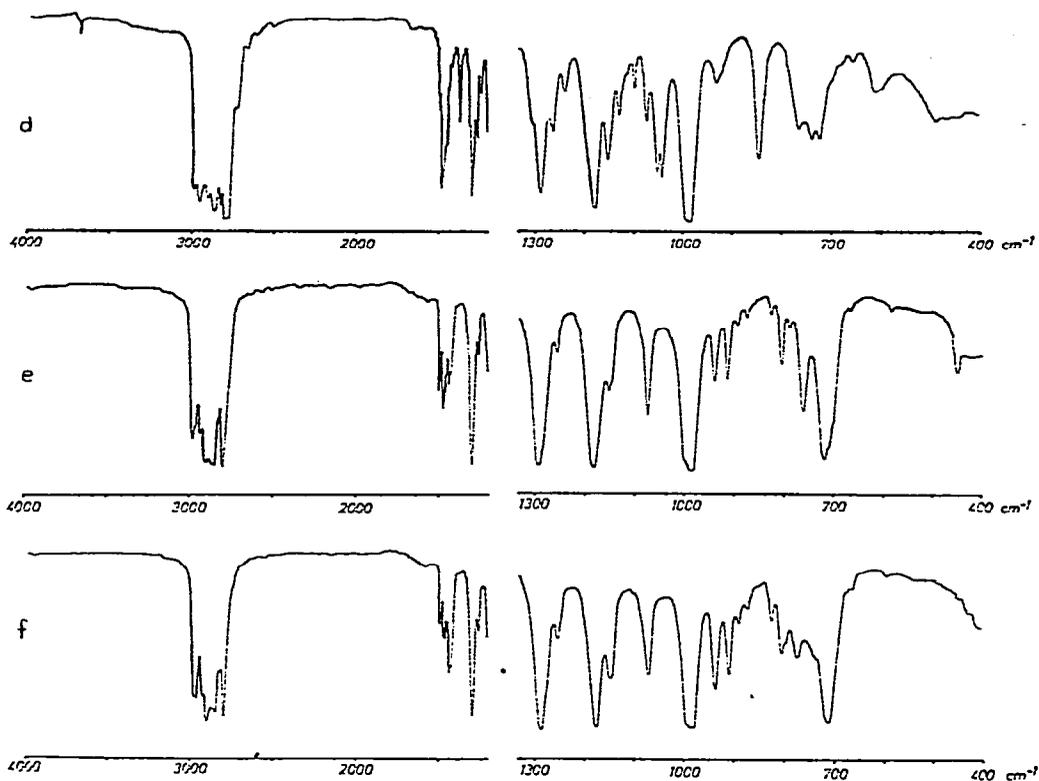


Fig. 3. IR-Spektren der Verbindungen: (a)  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ , (b)  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ , (c)  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , (d)  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ , (e)  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ , (f)  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ .



Trotz Einhaltung der für die Synthese von Si-P-Verbindungen angegebenen Reaktionsbedingungen<sup>11</sup> gelang die Darstellung des  $[(\text{CH}_3)_2\text{P}]_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$  aus  $\text{Cl}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$  und  $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$  in ätherischer Lösung nicht. Die bei der Umsetzung gebildete LiCl-Menge entsprach zwar dem durch die Gln. (4) bis (6) gegebenen Ablauf; als Produkt wurde jedoch nur ein orangeroter hochviskoser Stoff erhalten, in dem sich als einzige in Cyclohexan lösliche Komponente Tetramethyldiphosphin auf



Grund seines charakteristischen PMR-Spektrums<sup>12</sup> (Triplet mit  $J$  7.0 Hz bei  $\tau$  9.0 ppm) nachweisen liess. Wegen dieser Schwierigkeiten, die z.T. sicher auf die Schwerlöslichkeit des  $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$  in Äther zurückzuführen sind, wurden weitere Versuche zur Darstellung der Dimethylphosphino-silane vorerst zurückgestellt.

#### SPÉKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

##### (1). Infrarotspektren

Die Infrarotspektren der Dimethylamino-vinyl-silane und ihrer Additionsprodukte mit  $\text{HX}(\text{CH}_3)_2$  ( $\text{X} = \text{N}, \text{P}$ ) wurden im Bereich von 4000 bis  $400 \text{ cm}^{-1}$  registriert und sind in Fig. 3 wiedergegeben. Analoge Verbindungen zeigen in allen Bereichen gute Übereinstimmung bezüglich Zahl und Lage der Banden.

##### (2). Protonenresonanzspektren

Die Ergebnisse der Protonenresonanzmessung sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Sie bestätigen in allen Einzelheiten die in den Verbindungen vorliegenden Gruppierungen und ihre Verknüpfung. Typische Spektren sind in Fig. 1 und 2 dargestellt.

##### (3). Massenspektren

Aus den Massenspektren ergeben sich Zusammensetzung und Struktur der neuen Verbindungen auf Grund exakter Massenbestimmungen des Moleküliions und

TABELLE 2  
ERGEBNISSE DER MASSENSPEKTROMETRISCHEN UNTERSUCHUNG

Verbindung	Summenformel der pos. Ionen	Gemessene Masse	Differenz zum berech- neten Wert (ppm)	Bruchstück	Häufigkeit (%)
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N] <sub>3</sub> SiCH=CH <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> Si	187.150310	0.9	M	75
	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> Si	160.127190	1.2	M-CH=CH <sub>2</sub>	17
	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> Si	143.100499	0.3	M-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> NSi	72.027237	4.0	M-2N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	19
	1/2C <sub>7</sub> <sup>13</sup> CH <sub>18</sub> N <sub>3</sub> Si	171.126307	5.7	M	7
	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> Si	170.123544	2.2	M	50
	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> NSi	126.074121	1.7	M-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100
	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NSi	125.065806	2.1	M-HN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	50
	C <sub>10</sub> H <sub>28</sub> N <sub>3</sub> Si	232.208344	0.09	M	6
	C <sub>8</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> Si	188.158273	0.1	M-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	89
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N] <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> Si	187.150328	0.8	M-HN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	89
	C <sub>7</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> Si	172.125707	7.5	M-HN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	17
	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> Si	160.128089	6.8	M-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	83
	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> Si	144.108535	1.8	M-2N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	50
	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> Si	142.092904	2.0	M-2HN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	50
	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> Si	116.076236	6.4	M-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	89
	C <sub>10</sub> H <sub>28</sub> N <sub>3</sub> PSi	249.178717	1.2	M	70
	C <sub>9</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> PSi	234.155276	1.1	M-CH <sub>3</sub>	8
	C <sub>8</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> PSi	205.129129	0.7	M-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100
	C <sub>8</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> PSi	204.122177	5.0	M-HN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	70
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N] <sub>3</sub> Si[CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> PSi	189.097569	0.6	M-HN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	15
	C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> NPSi	161.078298	4.1	M-2N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	95
	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> Si	160.126694	1.9	M-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	95
	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> Si	143.100642	1.3	M-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -HP(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	45
	C <sub>12</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Si	294.180372	2.1	M	4
	C <sub>11</sub> H <sub>29</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Si	279.158184	2.3	M-CH <sub>3</sub>	100
	C <sub>10</sub> H <sub>26</sub> NP <sub>2</sub> Si	250.131075	0.4	M-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	23
	C <sub>9</sub> H <sub>22</sub> NP <sub>2</sub> Si	234.099609	0.3	M-HN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	9
	C <sub>8</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> PSi	205.128945	0.2	M-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	22
	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> NPSi	188.101986	2.4	M-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -HP(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	35
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> P	89.051352	7.4	M-[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N] <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6	

einiger Bruchstückionen. In Tabelle 2 sind die wichtigsten Ionen und die für sie ermittelten Zusammensetzungen angegeben.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

#### (i) Allgemeine Untersuchungsmethoden

Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Vinylchlorsilane, der Flüchtigkeit der  $\text{HX}(\text{CH}_3)_2$ -Verbindungen ( $\text{X}=\text{N}, \text{P}$ ) und der Sauerstoffempfindlichkeit von  $\text{HP}(\text{CH}_3)_2$ , Butyllithium und  $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$  wurden alle Operationen mit Hilfe einer Vakuumpappatur oder unter trockenem Stickstoff durchgeführt. Die IR-Spektren wurden an den reinen Verbindungen bei kapillarer Schichtdicke mit dem Modell 337 der Fa. Perkin-Elmer, die PMR-Spektren mit einem Varian Associates A 56/60 KMR-Spektrometer registriert. Zur Aufnahme der Massenspektren diente das Gerät SM 1 der Fa. Varian MAT GmbH (Ionenbeschleunigungsspannung 8 kV, Elektronenbeschleunigungsspannung 70 V, Elektronenstrom 300  $\mu\text{A}$ ).

Die Elementaranalysen (Tabelle 3) wurden im Institut für Anorganische Chemie der Universität (T.H.) Karlsruhe und vom Mikroanalytischen Laboratorium Dr. F. Pascher, Bonn, ausgeführt.

TABELLE 3

EINGESETZTE MENGEN<sup>a</sup> UND AUSBEUTEN DER ADDITIONSREAKTIONEN SOWIE ANALYSENDATEN DER PRODUKTE

Vinylsilan (g)/(mmol)	$\text{HX}(\text{CH}_3)_2$ (g)/(mmol)	Produkt und Ausbeute (%)	Analysendaten, gef. (ber.) (%)			
			Si	C	H	N
$\text{Cl}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ 10.3/63.7	$\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ 20/445	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ 70-80	14.60 (15.01)	50.81 (51.34)	11.35 (11.31)	22.47 (22.45)
$\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 9.2/60	$\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ 11.6/258	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 70-80	15.88 (16.51)	55.33 (56.48)	10.43 (10.66)	16.59 (16.47)
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ 8/42.8	$\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ 1.95/43	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 80-90	11.30 (12.09)	52.41 (51.73)	12.10 (12.15)	23.77 (24.13)
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ 8.4/44.8	$\text{HP}(\text{CH}_3)_2$ 3.0/48.4	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ 80-90		47.80 (48.20)	11.49 (11.33)	16.25 <sup>b</sup> (16.86)
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 7.7/45.3	$\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ 4.2/93.5	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ 80-90	10.67 (10.78)	55.17 (55.33)	11.99 (12.38)	19.76 (21.50)
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 10.1/59.4	$\text{HP}(\text{CH}_3)_2$ 7.5/121	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ 80-90		48.36 (48.99)	11.38 (10.96)	8.13 <sup>c</sup> (9.52)

<sup>a</sup> Katalysatormenge: jeweils 10 mmol  $\text{LiX}(\text{CH}_3)_2$ . <sup>b</sup> P 13.37 (12.43). <sup>c</sup> P 21.77 (21.06).

#### (2) Ausgangsverbindungen

Dimethylamin und Vinyltrichlorsilan sind im Handel erhältlich. Dimethylphosphin wurde durch Reduktion von  $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{P}(\text{S})(\text{CH}_3)_2$  mit  $\text{LiAlH}_4$  in Diäthyläther<sup>13</sup>,  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$  nach einer Methode von Niebergall<sup>14</sup> aus  $\text{Cl}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$  und Vinylmagnesiumchlorid dargestellt.

#### (3) Darstellung der Dimethylamino-vinyl-silane $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_n\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_{4-n}$ ( $n=2, 3$ )

Die Synthese erfolgt wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Vinylchlorsilane und der Flüchtigkeit des Dimethylamins in abgeschlossenen Gefäßen (Fig. 4). Das Reaktionsgefäß wird über den Schliff S an die Vakuumpappatur angeschlossen, aus-

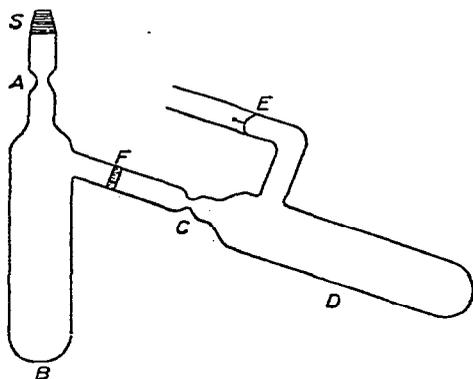


Fig. 4. Apparatur zur Darstellung der Dimethylamino-vinylsilane.

gepumpt und ausgeheizt. Durch Kühlen des Gefäßes bei B mit flüssigem Stickstoff werden nacheinander das Vinylchlorsilan, Pentan als Lösungsmittel und Dimethylamin einkondensiert. Dann wird bei A unter Vakuum abgeschmolzen. Beim langsamen Auftauen des Gemisches läuft unter beträchtlicher Wärmeentwicklung die Aminolysereaktion ab. Zur Kontrolle der Reaktion ist zeitweilige Kühlung mit Eiswasser erforderlich. Zur Vervollständigung der Umsetzung lässt man das Gemisch noch zwei Stunden bei Raumtemperatur stehen und schüttelt gelegentlich kräftig. Die Trennung von Ammoniumsalz und Lösung erfolgt durch Filtration über die DII-Fritte F. Zur Vermeidung von Verlusten wäscht man den Niederschlag mehrfach mit in das Reaktionsgefäß zurückkondensiertem Pentan. Schliesslich wird das Seitengefäß D nach Einfrieren des Filtrats bei C abgeschmolzen. Über das Zerschlagventil E werden das Lösungsmittel und überschüssiges Dimethylamin abkondensiert. Als Rückstand bleibt die gewünschte Verbindung in Form einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit. Die weitere Reinigung geschieht durch Umkondensieren im Vakuum, bei Darstellung grösserer Mengen zweckmässiger durch Destillation. Eingesetzte Mengen, Ausbeuten und Analysendaten der Produkte sind Tabelle 3 zu entnehmen.

#### (4) Additionsreaktionen

Zur Addition von Dimethylamin bzw. Dimethylphosphin an die Dimethylamino-vinylsilane  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$  und  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$  wird eine Variante des früher beschriebenen Verfahrens<sup>4</sup> verwendet. Die Vinylverbindungen werden in eine Ampulle mit Zerschlagventil abgefüllt. Diese Ampulle wird über das Zerschlagventil seitlich an das eigentliche Reaktionsgefäß angesetzt, in dem nach Evakuieren und Ausheizen in der üblichen Weise der Katalysator erzeugt und die zu addierende Komponente eingebracht wird. Nach Abschmelzen des Reaktionsgefäßes unter Vakuum wird durch Öffnen des Zerschlagventils die portionsweise Zugabe des Vinylsilans möglich.

Einen Überblick über eingesetzte Mengen, Ausbeuten und Analysendaten gibt Tabelle 3.

DANK

Herrn Professor Dr. G. Fritz danken wir für die Unterstützung der Arbeiten.

Herrn Dr. H. Scheer für die massenspektrometrische Untersuchung, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die grosszügige finanzielle Hilfe.

## LITERATUR

- 1 G. R. DOBSON, R. C. TAYLOR UND T. D. WALSH, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1921.
- 2 L. SACCONI, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 248; weitere Zitate dort.
- 3 M. O. WORKMAN, G. DYER UND D. W. MEEK, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1543; weitere Zitate dort.
- 4 J. GROBE UND U. MÖLLER, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 263.
- 5 C. EABORN, *Organosilicon Compounds*, Butterworths, London, 1960, S. 348.
- 6 S. S. WASHBURNE UND W. R. PETERSEN JR., *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 59.
- 7 C. EABORN, *Organosilicon Compounds*, Butterworths, London, 1960, S. 345 f.
- 8 O. K. JOHANNSON, *U.S. Pat.*, 2.429.883; *Chem. Abstr.*, 42 (1948) 922a.
- 9 G. FRITZ, R. WIEMERS UND U. PROTZER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 363 (1968) 225.
- 10 G. FRITZ, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 80.
- 11 G. FRITZ UND G. BECKER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 372 (1970) 171.
- 12 R. K. HARRIS UND R. G. HAYTER, *Can. J. Chem.*, 42 (1964) 2282.
- 13 K. ISSLEIB UND A. TZSCHACH, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 704.
- 14 H. NIEBERGALL, *Makromol. Chem.*, 52 (1962) 218.

*J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) 13-23