

ZUR ADDITION VON DIMETHYLAMIN UND DIMETHYLPHOSPHIN AN VINYLSILANE

J. GROBE UND U. MÖLLER

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

(Eingegangen den 3. Februar 1969)

SUMMARY

The addition of dimethylamine and dimethylphosphine, respectively, to $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$, and $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ in the presence of $\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$ or $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$ as catalyst has been investigated. The addition to the methylvinylsilanes gives the 2-amino-, and 2-phosphinoethyl derivatives in high yields ($> 80\%$), while with $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ a vigorous polymerization occurs. The methylvinylsilanes can be polymerized at a lower rate in the presence of catalytic amounts of $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$, $\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$ or $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$. The products obtained were identified by analytical and spectroscopic (PMR and IR) methods.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die durch $\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$ bzw. $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$ katalysierte Addition von Dimethylamin bzw. Dimethylphosphin an $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ untersucht. Die Addition erfolgt bei den Methylvinylsilanen in hoher Ausbeute ($> 80\%$) unter Bildung der 2-Amino- bzw. 2-Phosphinoäthyl-Derivate. Dagegen tritt beim $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ die Addition praktisch vollständig hinter einer stürmischen Polymerisation zurück. Eine langsamere Polymerisation wird bei den Methylvinylsilanen in Gegenwart katalytischer Mengen $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$, $\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$ beobachtet. Die erhaltenen Produkte wurden durch analytische und spektroskopische (PMR und IR) Untersuchungen identifiziert.

EINLEITUNG

Nucleophile Additionsreaktionen an $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen sind normalerweise nur bei konjugierten Olefinen möglich. Als Grund dafür wird die Stabilisierung des Übergangszustandes durch Delokalisierung der negativen Ladung angesehen¹. Unter drastischeren Bedingungen gelingen solche durch Basen katalysierte Additionen auch bei Vinylsilanen, z.B. mit Alkoholen, Mercaptanen, sekundären Aminen² und Dialkylphosphiten³. Zur Erklärung dieser Reaktionen wird ebenfalls eine Stabilisierung des Übergangszustandes durch Delokalisierung der negativen Ladung, hier unter Einbeziehung unbesetzter $3d$ -Orbitale des Siliciums, angenommen⁴.

Als Reaktionen, bei denen eine ähnliche durch $d_\pi\text{-}p_\pi$ -Bindung stabilisierte Zwischenstufe eine Rolle spielt, sind die Addition von Phenyllithium an Triphenyl-

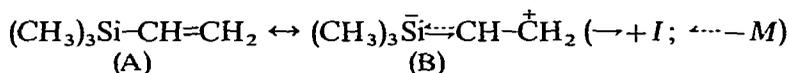
vinylsilan^{5,6} bzw. Triphenylvinylgerman⁷ und die Addition von Aminen an Vinylsilane in Gegenwart von Alkalimetallen⁸ oder Butyllithium⁹ anzusehen.

In der vorliegenden Arbeit interessierten im wesentlichen zwei Fragen:

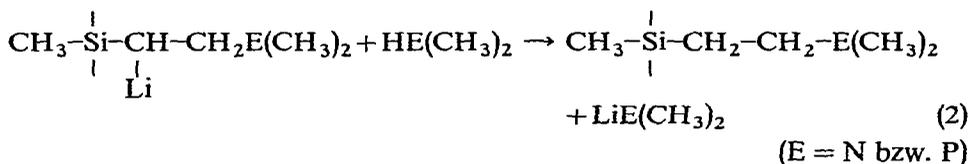
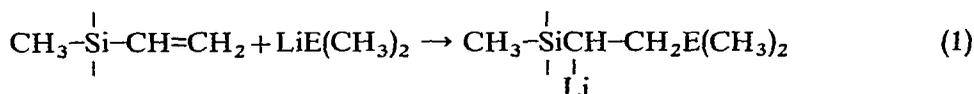
1. Ist die nucleophile Addition an Vinylsilane ein allgemein anwendbares Reaktionsprinzip zur Darstellung von β -Substitutionsprodukten?
2. In welcher Weise wird die Reaktion von der Art der Nicht-Vinyl-Substituenten am Silicium beeinflusst?

UMSETZUNG VON METHYLVINYLSILANEN MIT $\text{HE}(\text{CH}_3)_2$ IN GEGENWART VON $\text{LiE}(\text{CH}_3)_2$ (E = N bzw. P)

Der elektronische Einfluss der Trimethylsilyl-Gruppe auf Nachbargruppierungen setzt sich aus zwei entgegengesetzt gerichteten Effekten zusammen, einem $+I$ -Effekt, der in einer geringen Elektronenübertragung auf die Nachbargruppe zum Ausdruck kommt, und einem $-M$ -Effekt, der unter Beteiligung der unbesetzten $3d$ -Orbitale des Siliciums zu einem Elektronensog auf geeignete Substituenten führt. Bei den Methylvinylsilanen überwiegt nach allen experimentellen Unterlagen der $-M$ -Effekt, was sich durch folgende Grenzformeln wiedergeben lässt:



Die Beteiligung der Grenzformel (B) am mesomeren Gleichgewicht erklärt u.a., dass die Addition der Halogenwasserstoffe an Vinylsilane entgegen der Regel von Markownikoff erfolgt, und lässt für die hier interessierende nucleophile Addition folgenden Ablauf erwarten:



Dabei wird nach Gl. (2) die für die Addition (1) erforderliche Base immer wieder regeneriert. Die Umsetzung ist deshalb grundsätzlich mit katalytischen Mengen $\text{LiE}(\text{CH}_3)_2$ möglich, das sich in einfacher Weise aus $\text{HE}(\text{CH}_3)_2$ und Butyllithium gewinnen lässt.

(1). Addition von $\text{HE}(\text{CH}_3)_2$ (E = N, P) an $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$

Die Reaktionen von Trimethylvinylsilan mit Dimethylamin bzw. Dimethylphosphin in Gegenwart von $\text{LiE}(\text{CH}_3)_2$ (E = N bzw. P) laufen nach Auftauen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur unter Wärmeentwicklung in etwa 30 Minuten ab und liefern nach Abtrennung von kristallin ausgeschiedenem $\text{LiE}(\text{CH}_3)_2$ und Abkondensieren der leichtflüchtigen Anteile [Lösungsmittel des $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ und

überschüssiges $\text{HE}(\text{CH}_3)_2$] hellgelb gefärbte Flüssigkeiten. Die PMR-Spektren der Rohprodukte schliessen Verunreinigungen in grösseren Mengen aus. Die Umsetzungen verlaufen also praktisch quantitativ.

Die Reinigung der Additionsprodukte $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{E}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{E} = \text{N}, \text{P}$) erfolgte durch Vakuum-Kondensation (10^{-3} mm Hg), da bei der Destillation des $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ Zersetzung eintrat, die wegen der thermischen Beständigkeit des reinen Produktes wahrscheinlich der katalytischen Wirkung von im Rohprodukt gelöstem $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$ zuzuschreiben ist. Beide Verbindungen erwiesen sich in reiner Form bei thermischer Behandlung unter Luftausschluss als mindestens bis zu ihrem Siedepunkt stabil.

Zusammensetzung und Molekülgrösse wurden durch analytische und massenspektrometrische Untersuchungen bestimmt [$M = 145.1281$ (ber. 145.1287) für $\text{C}_7\text{H}_{19}\text{N}^{28}\text{Si}$, $M = 162.0984$ (ber. 162.0994) für $\text{C}_7\text{H}_{19}\text{P}^{28}\text{Si}$]. Die PMR-Spektren weisen die erhaltenen Verbindungen als β -Substitutionsprodukte der Formel $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{E}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{E} = \text{N}, \text{P}$) aus. Sie enthalten drei Signalgruppen (Fig. 1, Tabelle 3) im Intensitätsverhältnis

$$9[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]/4.2[\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}]/6.3[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$$

$$\text{bzw. } 9.1[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]/4[\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}]/6[\text{P}(\text{CH}_3)_2]$$

die sich auf Grund ihrer Lage (τ_{H}) und Struktur [$^2J(\text{PH})$, AA'BB' bzw. AA'BB'X] leicht zuordnen lassen.

$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ist eine an der Luft stabile Flüssigkeit von typisch aminartigem Geruch. Demgegenüber zeigt die P-analoge Verbindung die typischen Eigenschaften tertiärer Phosphine. Sie ist äusserst sauerstoffempfindlich und an der Luft unter geeigneten Bedingungen spontan entflammbar.

(2). Addition von $\text{HE}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{E} = \text{N}, \text{P}$) an $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$

Die Addition von $\text{HE}(\text{CH}_3)_2$ an Dimethyldivinylsilan in Gegenwart von $\text{LiE}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{E} = \text{N}$ bzw. P) als Katalysator läuft bei Raumtemperatur unter Selbsterwärmung innerhalb von ca. 45 Minuten ab. Die Reaktion des Phosphins ist deutlich schneller und stürmischer als die desamins. Die nach Abtrennung der kristallinen Niederschläge von $\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$ bzw. $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$ erhaltenen leicht gelb gefärbten Flüssigkeiten wurden durch Vakuum-Kondensation (10^{-3} mm) von den leichtflüchtigen Anteilen [Lösungsmittel des LiC_4H_9 , überschüssiges $\text{HE}(\text{CH}_3)_2$] befreit. Sie zeigten im PMR-Spektrum nur geringfügige Verunreinigungen. Bei der zur Reinigung durchgeführten Vakuumdestillation zeigte das Additionsprodukt aus $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ und $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ ein ungewöhnliches Siedeverhalten, das auf katalytische Zersetzung schliessen liess. Die Untersuchung des wasserklaren Destillats durch PMR-Messung ergab, dass eine thermische Abspaltung von $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ erfolgt war. Das Protonenverhältnis entsprach der Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Die Reinigung des Rohproduktes gelang durch Umkondensieren im Vakuum (10^{-3} mm) bei einem Temperaturgefälle von 20° auf -196° . Bei der P-haltigen Additionsverbindung war die Rektifikation bei 10^{-3} mm mit Hilfe einer Vigreux-Kolonnen (20 cm) ohne Schwierigkeiten möglich.

Die Charakterisierung der neuen Verbindungen erfolgte auf analytischem und spektroskopischem Wege. Eine exakte Bestätigung der Summenformeln $\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Si}$ bzw. $\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{P}_2\text{Si}$ und des Molekulargewichtes lieferte das Massenspektrum:

$M = 202.1866$ (ber. 202.1865) für $C_{10}H_{26}N_2^{28}Si$

$M = 236.1271$ (ber. 236.1279) für $C_{10}H_{26}P_2^{28}Si$

Die PMR-Spektren (Tabelle 3) enthalten drei Signalgruppen im Intensitätsverhältnis $6[(CH_3)_2Si]/8.3[Si(CH_2CH_2N)_2]/11.8[N(CH_3)_2]_2$

bzw. $6[(CH_3)_2Si]/7.8[Si(CH_2CH_2P)_2]/12.2[P(CH_3)_2]_2$

die sich auf Grund der τ_H -Werte und der Struktur [$^2J(PH)$, AA'BB', AA'BB'X] leicht zuordnen lassen und die Verbindungen als β -Substitutionsprodukte der Formel $(CH_3)_2Si[CH_2CH_2E(CH_3)_2]_2$ ausweisen. Die Eigenschaften der Additionsprodukte werden im wesentlichen durch die $E(CH_3)_2$ -Gruppierungen bestimmt. Das N-Derivat ist demnach als ditertiäres Amin, das P-Derivat als ditertiäres Phosphin zu charakterisieren.

TABELLE 1

ERGEBNISSE DER DAMPFDRUCKMESSUNGEN UND SIEDEPUNKTE BEI ATMOSPHÄRENDRUCK

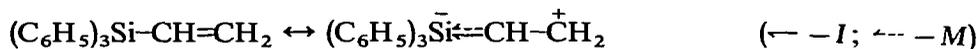
(Me = CH₃)

Verbindung	$\log p$ (mm) = $A - (B/T)$		H_v (Kcal/Mol)	S_v (cal/Mol · Grad)	Sdp _{extr} (°C)	Sdp. (°C)
	A	B				
Me ₃ SiCH ₂ CH ₂ NMe ₂	7.29	1.78×10^3	8.16	20.2	131	128
Me ₂ Si(CH ₂ CH ₂ NMe ₂) ₂	7.55	2.29×10^3	10.4	21.4	214	211
Me ₃ SiCH ₂ CH ₂ PMe ₂	7.02	1.86×10^3	8.47	18.9	174	166
Me ₂ Si(CH ₂ CH ₂ PMe ₂) ₂	8.76	3.1×10^3	14.1	26.7	256	260

Die bei der Destillation des rohen $(CH_3)_3SiCH_2CH_2P(CH_3)_2$ und des rohen $(CH_3)_2Si[CH_2CH_2N(CH_3)_2]_2$ beobachtete Zersetzung legte die Untersuchung des thermischen Verhaltens der Verbindungen nahe. Zu diesem Zweck wurden Dampfdruckmessungen durchgeführt, die Siedepunkte unter Atmosphärendruck bestimmt und Substanzproben in KMR-Röhrchen längere Zeit (10–20 Stunden) bis auf 15–20° unter den normalen Siedepunkt erhitzt. Bei keiner dieser Untersuchungen kam es zur Zersetzung der Verbindungen, ein Befund, der die Vermutung eines katalytischen Zerfalls bei der Destillation der Rohprodukte in Umkehrung der Bildungsreaktion bestätigt. Die bei den thermischen Untersuchungen erhaltenen physikalischen Daten der Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

UMSETZUNG VON DIPHENYLDIVINYLSILAN MIT $HE(CH_3)_2$ IN GEGENWART VON $LiE(CH_3)_2$ (E = N bzw. P)

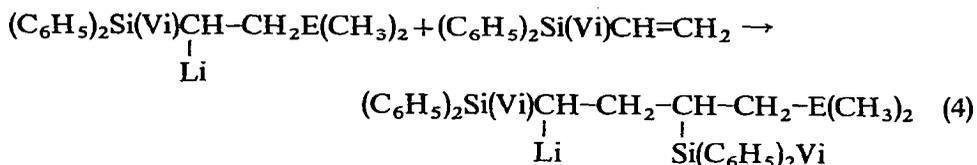
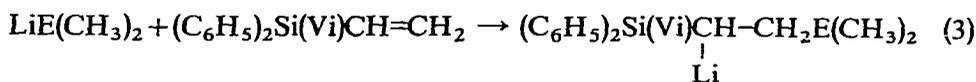
Das Ausmass der Beteiligung der 3d-Orbitale des Siliciums an der Mesomerie in Vinylsilanen wird von den übrigen Substituenten am Silicium stark beeinflusst. Während induktiver (+I) und mesomerer (–M) Effekt bei Methylvinylsilanen in entgegengesetzter Richtung wirksam sind und sich gegenseitig schwächen, wirken induktiver (–I) und mesomerer (–M) Effekt bei Phenylvinylsilanen¹¹ gleichsinnig als starker Elektronensog auf die Vinylgruppe



Die nucleophile Addition von $\text{HE}(\text{CH}_3)_2$ in Gegenwart von $\text{LiE}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{E} = \text{N}$ bzw. P) sollte bei Phenylvinylnsilanen also gegenüber den Methylvinylnsilanen erleichtert sein und in einer rascheren Reaktion zum Ausdruck kommen.

Aus diesem Grunde wurden die Umsetzungen des Diphenyldivinylnsilans untersucht, die zu folgenden überraschenden Ergebnissen führten:

1. Weder mit $\text{HN}(\text{CH}_3)_2/\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$ noch mit $\text{HP}(\text{CH}_3)_2/\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$ kommt es zu der erwarteten stürmischen Addition, sondern stattdessen zu einer unter beträchtlicher Wärmeentwicklung ablaufenden Polymerisation des Diphenyldivinylnsilans.
2. Die Polymerisation lässt sich durch geeignete Reaktionsführung, z.B. portionsweise Zugabe des $\text{HP}(\text{CH}_3)_2$ unter Kühlung, verlangsamen, aber nicht verhindern. Daraus lässt sich folgern, dass von den beiden konkurrierenden Reaktionen (2) und (4) die Polyaddition nach (4) mit grösserer Geschwindigkeit abläuft ($\text{Vi}=\text{CH}=\text{CH}_2$):



3. Selbst bei Gegenwart der zur Addition an beide Vinylgruppen ausreichenden Menge $\text{HP}(\text{CH}_3)_2$ kommt es nur in untergeordneter Masse zur Anlagerung, wie aus der Zusammensetzung des nach hydrolytischer Aufarbeitung erhaltenen Polymeren hervorgeht (Tabelle 5). Die Addition von $\text{LiE}(\text{CH}_3)_2$ kommt also offensichtlich nur als Kettenstart- und Kettenabbruchreaktion in Betracht.
4. Die Polymerisationsgeschwindigkeit zeigt qualitativ folgende Abhängigkeit von der Art des verwendeten Katalysators:



entsprechend der Abnahme der Basizität der Anionen.

In allen Fällen wurden hochpolymere Substanzen erhalten, die in praktisch allen organischen Lösungsmitteln unlöslich sind und sich auf Grund der analytischen Untersuchung in guter Näherung als $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\underset{\text{Li}}{\text{CH}}-\text{CH}_2)_2]_n$ formulieren lassen.

Für die Polymerisation reichen grundsätzlich katalytische Mengen aus, doch wurde normalerweise mit einem Molverhältnis $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2/\text{Katalysator} = 10/1$ gearbeitet.

Da auch bei den Methylvinylnsilanen die Möglichkeit einer entsprechenden Polyaddition besteht^{1,2}, haben wir diese Systeme erneut untersucht. Als Katalysator kam das am wenigsten wirksame Butyllithium zur Anwendung. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen: Setzt man $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ bzw. $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ mit Butyllithium im Molverhältnis 10/1 um, so läuft auch hier, allerdings wesentlich langsamer als beim $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$, eine Polyaddition ab.

TABELLE 2

LAGE, INTENSITÄT UND VERSUCHSWEISE ZUORDNUNG DER ABSORPTIONSBANDEN

(Me=CH₃, Vi=CH=CH₂); s=stark, m=mittel, w=schwach, ss=sehr stark.

Me ₃ Si- CH ₂ CH ₂ - NMe ₂	Me ₂ Si- (CH ₂ CH ₂ - NMe ₂) ₂	Me ₃ Si- CH ₂ CH ₂ - PMe ₂	Me ₂ Si- (CH ₂ CH ₂ - PMe ₂) ₂	(Me ₃ SiVi) ₁₂ Zuordnung
2950 ss	2950 s	2963 s	2954 s	2954 ss
2917 s		2919 m	2913 m	2919 ss
2899 m		2909 m	2904 s	2898 ss
2857 m	2865 m			} ν(CH)
2853 m	2853 s	2853 w	2853 m	
2770 s	2762 s			
2732 w				
2724 w	2724 m			
2717 w	2714 m			
2710 w				
				1602 w
1464 m	1464 m	1422 m	1426 m	1455 ss } δ _{as} (CH ₃)
				1402 w
1374 w	1372 m			1375 s } δ _{as} (CH ₂)
				1367 m
				1342 w } δ(CH)
1307 w	1305 w			
		1293 w	1292 w	
		1277 w	1277 w	
1264 m	1266 m			1261 s
1253 s	1252 m	1250 s	1252 m	1242 ss } δ _s (CH ₃) an Si gebunden
1198 m	1196 m			
1183 w	1183 m			
1152 m	1152 m	1152 m	1153 m	
1130 w	1130 m			
1120 w	1122 m			
1096 w	1096 w			
		1079 m	1080 m	1060 m
1055 m	1051 s			} ρ(CH ₃)(NCH ₃)
1042 m	1044 s			
1006 w	1005 w		1004 w	
980 w	981 m			
935 m	934 m			
		939 m	934 m	925 w
		916 m	914 m	914 w
			889 w	
865 ss		879 m	877 w	
852 ss	852 s	858 ss		} ρ(CH ₃)(SiCH ₃)- (PCH ₃)
		842 ss	841 ss	
833 s	833 m			
	815 m		814 m	
	775 m			
766 m		763 w		
754 m				} ρ(CH ₂)?
	738 w	747 m		
				746 s
				721 m

TABELLE 2 (Fortsetzung)

Me ₃ Si- CH ₂ CH ₂ - NMe ₂	Me ₂ Si- (CH ₂ CH ₂ - NMe ₂) ₂	Me ₃ Si- CH ₂ CH ₂ - PMe ₂	Me ₂ Si- (CH ₂ CH ₂ - PMe ₂) ₂	(Me ₃ SiVi) _{1,2} Zuordnung
711 w	714 w 711 w	712 m 701 m	707 m	
692 m 671 w	690 w	693 m 658 w		} ν(SiC ₃) 643 m 617 w
611 w	625 w 595 w			

Während beim (CH₃)₂Si(CH=CH₂)₂ ein unlösliches, hochpolymeres weisses Pulver erhalten wird, führt die Reaktion beim (CH₃)₃SiCH=CH₂ zu einem in organischen Lösungsmitteln löslichen Polymerisat, dessen mittleres Molekulargewicht sich in Benzol osmometrisch und kryoskopisch zu etwa 1250 ergab. Aufgrund der analytischen Zusammensetzung lassen sich die Produkte als [(CH₃)₂Si(CH-CH₂-)₂]_n bzw. [(CH₃)₃SiCH-CH₂]_{1,2} formulieren. Das Trimethylvinylsilan-Polymere stimmt in seinem IR-Spektrum und seiner Löslichkeit mit dem von Nametkin *et al.*¹² erhaltenen Produkt überein.

Methyl- und Phenylsubstituenten am Silicium wirken sich also auf das reaktive Verhalten der Vinylsilane unterschiedlich aus. Bei den Methylvinylsilanen ist die Addition von HE(CH₃)₂ in Gegenwart von LiE(CH₃)₂ (E = N bzw. P) eindeutig gegenüber der Polymerisation bevorzugt. Bei dem Phenylvinylsilan liegen die Verhältnisse umgekehrt.

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

Einen wesentlichen Anteil an der Charakterisierung der erhaltenen Verbindungen haben spektroskopische Untersuchungen (IR-, PMR- und Massenspektren). Die Ergebnisse dieser Messungen wurden z.T. schon zur Stützung der Zusammensetzung und Struktur der Verbindungen angeführt und seien an dieser Stelle zusammengefasst.

(1). Infrarot-Spektren

Die Absorptionsbanden der Verbindungen (CH₃)₃SiCH₂CH₂E(CH₃)₂ und (CH₃)₂Si[CH₂CH₂E(CH₃)₂]₂ (E = N, P) sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Die Spektren stimmen in Zahl, Lage und Intensität der Banden weitgehend überein. Tabelle 2 enthält eine versuchsweise Zuordnung der Frequenzen zu den Schwingungen der Moleküle.

(2). PMR-Spektren

Die Ergebnisse der Protonenresonanz-Untersuchung sind in Tabelle 3 zusammengestellt, die Spektren in Fig. 1 wiedergegeben. Die Gruppen (CH₃)₃Si-, (CH₃)₂Si- und -E(CH₃)₂ (E = N, P) führen erwartungsgemäss zu einfachen Signalen. Dagegen sind die Resonanzen der SiCH₂CH₂E-Gruppierungen Spektren höherer Ordnung vom AA'BB'- (E = N) bzw. AA'BB'X-Typ (E = P)¹³. Die Messungen be-

TABELLE 3

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN^a (τ_H) UND KOPPLUNGSKONSTANTEN [$^2J(\text{PH})$] DER VERBINDUNGEN
(Me = CH₃)

Verbindung	τ_H (ppm)				Signaltyp SiCH ₂ CH ₂ E	$^2J(\text{PH})$ (Hz)
	Me ₃ Si	Me ₂ Si	Me ₂ E	SiCH ₂ CH ₂ E ^b		
Me ₃ SiCH ₂ CH ₂ NMe ₂	10.0 (1)		7.88 (1)	7.70 9.28	AA'BB'	
Me ₂ Si(CH ₂ CH ₂ NMe ₂) ₂		10.0 (1)	7.88 (1)	7.72 9.27	AA'BB'	
Me ₃ SiCH ₂ CH ₂ PMe ₂	10.0 (1)		9.1 (2)	8.75 9.42	AA'BB'X	3.0
Me ₂ Si(CH ₂ CH ₂ PMe ₂) ₂		10.0 (1)	9.1 (2)	8.75 9.42	AA'BB'X	3.0
$\left[\begin{array}{c} \text{---CH---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{SiMe}_3 \end{array} \right]_{12}$	10.0		$\tau_H(\text{---CH---CH}_2\text{---}) \sim 8.9$			

^a Innerer Standard: Me₄Si: $\tau_H = 10.00$ ppm. Angaben in Klammern deuten auf Multiplizität der Signale.

^b Komplexe Signale mit Zentrum bei den angegebenen Werten.

stätigen in allen Einzelheiten die in den Verbindungen vorliegenden H-haltigen Gruppierungen und ihre Verknüpfung miteinander. Eine exakte oder auch nur näherungsweise Auswertung der Signale höherer Ordnung soll hier nicht erfolgen, da dadurch keine wesentlichen zusätzlichen Informationen gewonnen werden können.

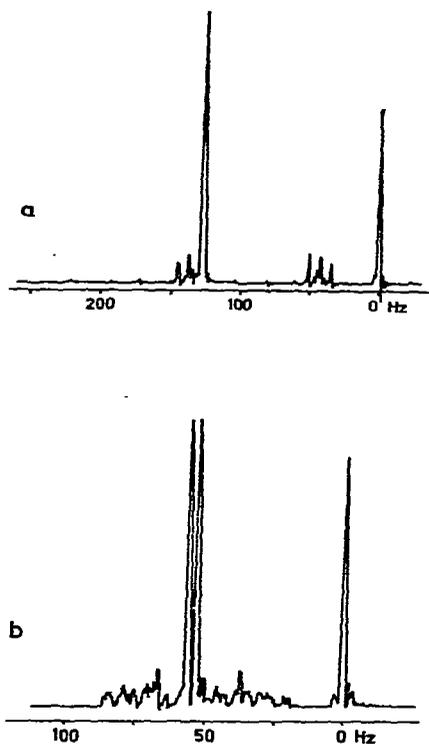


Fig. 1. PMR-Spektren der Verbindungen (CH₃)₂Si[CH₂CH₂N(CH₃)₂]₂ (a) und (CH₃)₂Si[CH₂CH₂P(CH₃)₂]₂ (b).

TABELLE 4

ERGEBNISSE DER MASSENSPEKTROMETRISCHEN UNTERSUCHUNG

Verbindung	Massenzahlen		Bruchstück	Summenformel
	Gef.	Ber.		
$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$	145.1286	145.1281	<i>M</i>	$\text{C}_7\text{H}_{19}\text{NSi}$
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$	202.1865	202.1866	<i>M</i>	$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Si}$
	157.1287	157.1291	<i>M</i> - NC_2H_6	$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{NSi}$
	130.1052	130.1051	<i>M</i> - NC_4H_{10}	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NSi}$
	128.0895	128.0895	<i>M</i> - NC_4H_{12}	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NSi}$
$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$	163.0999	163.0996	<i>M</i>	$\text{C}_7\text{H}_{19}\text{P}^{29}\text{Si}$
	162.0993	162.0984	<i>M</i>	$\text{C}_7\text{H}_{19}\text{PSi}$
	147.0758	147.0756	<i>M</i> - CH_3	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{PSi}$
	134.0680	134.0676	<i>M</i> - C_2H_4	$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{PSi}$
	236.1279	236.1271	<i>M</i>	$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{P}_2\text{Si}$
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2$	222.1078	222.1064	<i>M</i> - CH_3	$^{13}\text{C}^{12}\text{C}_8\text{H}_{23}\text{P}_2\text{Si}$
	221.1044	221.1048	<i>M</i> - CH_3	$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{P}_2\text{Si}$
	162.0994	162.0997	<i>M</i> - PC_3H_6	$\text{C}_7\text{H}_{19}\text{PSi}$

(3) Massenspektren

Die Massenspektren bestätigen Zusammensetzung und Struktur der neuen Verbindungen durch exakte Massenbestimmung des Molekelpicks und einiger Bruchstückionen. In Tabelle 4 sind die wichtigsten Ionen und ihre wahrscheinliche Zusammensetzung angegeben.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(1) Allgemeine Untersuchungsmethoden

Die Infrarot-Spektren der Reaktionsprodukte wurden mit dem Grubb-Parsons Gitterspektrographen Modell "Spectromaster", die PMR-Spektren mit einem Varian Associates A 56/60 KMR-Spektrometer registriert. Zur Aufnahme der Massenspektren diente das Massenspektrometer SM 1 der Fa. Varian MAT GmbH (Ionenbeschleunigungsspannung 8 KV, Elektronenbeschleunigungsspannung 70 V, Elektronenstrom 300 μA).

Die Elementaranalysen (Tabelle 5) wurden im Institut für Anorganische Chemie der Universität (T.H.) Karlsruhe und vom Mikroanalytischen Laboratorium Dr. F. Pascher, Bonn, ausgeführt.

(2) Ausgangsverbindungen

Dimethylphosphin wurde durch Reduktion von Tetramethyldiphosphindisulfid, $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{P}(\text{S})(\text{CH}_3)_2$, mit LiAlH_4 in Dibutyläther dargestellt¹⁴. $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ wurden durch Umsetzung der entsprechenden Chlorsilane $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ mit Vinylmagnesiumchlorid in THF erhalten¹⁵. Die Abtrennung der Methylvinylsilane vom THF bereitete anfangs grosse Schwierigkeiten. Eine vollkommene Abtrennung war selbst durch Rektifikation mit Hilfe einer 1-m-Kolonnen nicht möglich. Als gute Methode zur Abtrennung des Lösungsmittels erwies sich das Ausschütteln mit konz. Bromwasserstoffsäure. Nach zweimaligem Ausschütteln wurden

TABELLE 5

EINGESETZTE MENGEN UND AUSBEUTEN DER ADDITIONS- UND POLYMERISATIONSREAKTIONEN SOWIE ANALYSEN-DATEN DER PRODUKTE

(Me = CH₃, Bu = n-C₄H₉, Vi = CH=CH₂, Ph = C₆H₅)

Vinylsilan ^a (g)/(mMol)	HE(CH ₃) ₂ (g)/(mMol)	Produkt und Ausbeute (%)	Analysendaten, gef. (ber.) (%)			
			Si	C	H	N bzw. P
Me ₃ SiVi 11/110	HNMe ₂ 5.1/113	Me ₃ SiCH ₂ CH ₂ NMe ₂ 90	19.14 (19.32)	56.3 (57.85)	13.2 (13.17)	8.42 (9.60)
Me ₂ SiVi ₂ 13/116	HNMe ₂ 10.6/236	Me ₂ Si(CH ₂ CH ₂ NMe ₂) ₂ 87	13.87 (13.87)	59.7 (59.3)	12.6 (12.94)	13.67 (13.84)
Me ₃ SiVi 23/230	HPMe ₂ 14.4/232	Me ₃ SiCH ₂ CH ₂ PMe ₂ 83	17.4 (17.31)	52.0 (51.8)	11.81 (11.80)	19.04 (19.08)
Me ₂ SiVi ₂ 7.2/65	HPMe ₂ 8.3/134	Me ₂ Si(CH ₂ CH ₂ PMe ₂) ₂ 85	11.96 (11.88)	50.5 (50.81)	11.0 (11.08)	25.6 (26.21)
Ph ₂ SiVi ₂ 18.4/77	LiPMe ₂ 0.68/10	[Ph ₂ Si(CHCH ₂) ₂] _n >90	12.6 (11.88)	77.25 (81.29)	7.19 (6.82)	
Ph ₂ SiVi ₂ 10/42.4	LiNMe ₂ 0.51/10	[Ph ₂ Si(CHCH ₂) ₂] _n >90	12.85 (11.88)	77.25 (81.29)	7.00 (6.82)	
Ph ₂ SiVi ₂ 5/21.2	BuLi 0.29/4.6	[Ph ₂ Si(CHCH ₂) ₂] _n >90	12.56 (11.88)	77.34 (81.29)	7.29 (6.82)	
Me ₂ SiVi ₂ 7/70	BuLi 0.50/7.8	[Me ₂ Si(CHCH ₂) ₂] _n >90		62.1 (64.2)	10.76 (10.77)	
Me ₃ SiVi 5/42	BuLi 0.50/7.8	[$\begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{SiMe}_3 \end{array}$] ₁₂ >90	26.32 (28.02)	61.24 (59.91)	12.50 (12.06)	

^a Katalysatormenge etwa 1 mVal/10 mVal Vinylgruppen.

die Methylvinylsilane (CH₃)₃SiCH=CH₂ und (CH₃)₂Si(CH=CH₂)₂ weitgehend rein erhalten.

(3) Additionsreaktionen

Die Umsetzung der Vinylsilane mit Dimethylamin bzw. Dimethylphosphin in Gegenwart von LiE(CH₃)₂ (E = N, P) erfolgte wegen des niedrigen Siedepunktes der HE(CH₃)₂ und der Luft- und/oder Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Katalysatoren und des Dimethylphosphins in einem abgeschlossenen Mehrarm-Reaktionsgefäß (Fig. 2). Die Dimensionen des Gefäßes sind so zu wählen, dass die Butanentwicklung bei der Bildung des Katalysators aus Butyllithium und HE(CH₃)₂ nicht zu einem zu grossen Überdruck führt.

Das Reaktionsgefäß wird an einer Standard-Vakuumpappatur ausgeheizt, evakuiert und mit trockenem und sauerstofffreiem Stickstoff gefüllt. Unter Stickstoff werden 7 ml einer 1.56 molaren Butyllithium-Lösung in Hexan (~10 mMol) eingefüllt. Das Gefäß wird erneut evakuiert, und durch Kühlen auf -196° werden 10 mMol HE(CH₃)₂ einkondensiert. Nach Verschiessen des Gefäßes bei C₁ durch Abschmelzen bildet sich beim Auftauen des Reaktionsgemisches nach

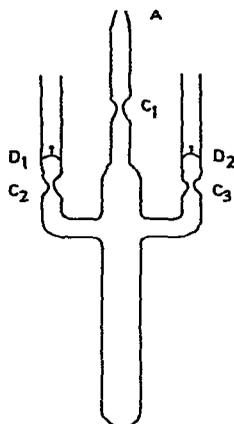
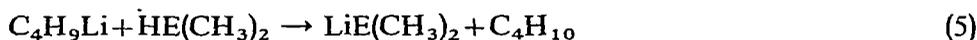


Fig. 2. Apparat zur Durchführung der Additions- und Polymerisationsreaktionen.



der eigentliche Additions-katalysator als weisser Niederschlag. Über das Zerschlagventil D_1 wird das gebildete Butan bei -78° abgepumpt. Dann kondensiert man nacheinander die Hauptmenge $\text{HE}(\text{CH}_3)_2$ und das gewünschte Methylvinylsilan ein und verschliesst bei C_2 durch Abschmelzen. [Das schwerer flüchtige $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ bringt man zweckmässiger unter N_2 mit Hilfe einer Pipette oder aus einem seitlich angesetzten Vorratsgefäss ein].

Beim Auftauen des Gemisches entsteht eine hellgelb gefärbte Lösung, die unter Selbsterwärmung und bei $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ unter Ausscheidung nadelförmiger Kristalle, bei $\text{HP}(\text{CH}_3)_2$ unter Ausscheidung eines weissen, schleimigen Niederschlages reagiert. Durch zeitweilige Kühlung mit Eis kann die Reaktion unter Kontrolle gehalten werden (Reaktionsdauer: 1/2–1 Stunde). Man öffnet das Gefäss bei D_2 und filtriert den Niederschlag unter Stickstoffatmosphäre ab (Die Filtration des schleimigen $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$ -Niederschlages erfolgt am besten über mit Asbestwolle abgedichtete Fritten). Das klare, gelbe Filtrat liefert nach Abtrennung der leichtflüchtigen Anteile [Lösungsmittel des Butyllithiums und $\text{HE}(\text{CH}_3)_2$ -Überschuss] durch Destillation oder Vakuum-Kondensation die reinen Verbindungen als farblose Flüssigkeiten.

Einen Überblick über eingesetzte Mengen, Ausbeuten und Analysendaten gibt Tabelle 5.

(4) Polymerisationsreaktionen

Die Polymerisation der Vinylsilane erfolgte in Gegenwart von $\text{LiE}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{E} = \text{N}, \text{P}$) oder $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ in einem abgeschlossenen Gefäss wie bei den Additionsreaktionen. Zu dem nach der unter (3) beschriebenen Methode hergestellten $\text{LiE}(\text{CH}_3)_2$ wurde unter N_2 -Atmosphäre $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ einpipettiert und dann das Gefäss unter Vakuum abgeschmolzen. Die Polymerisation läuft nach Erwärmen auf Raumtemperatur als exotherme Reaktion innerhalb kurzer Zeit ab. Das Substanzgemisch färbt sich dabei dunkelrot.

Bei der Katalyse mit LiC_4H_9 wurde eine bestimmte Menge in Pentan ge-

löstes Butyllithium unter N_2 in das Mehrarmgefäß eingefüllt. $(C_6H_5)_2Si(CH=CH_2)_2$ wurde mit der Pipette eingebracht, die leichtflüchtigen Methylvinylsilane wurden einkondensiert. Danach wurde das Gefäß unter Vakuum abgeschmolzen. Die Polymerisation setzt beim Stehen bei Raumtemperatur nach ca. 30 Min. ein und läuft unter grosser Wärmeentwicklung ab. Es wird ein gelbes Polymerisat erhalten.

Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wird durch ein geöffnetes Zerschlagventil feuchter Äther zur Hydrolyse des Katalysators zugegeben. Die Polymeren von $(C_6H_5)_2Si(CH=CH_2)_2$ und $(CH_3)_2Si(CH=CH_2)_2$ werden abfiltriert und zur Entfernung alkalischer Anteile mit 0.5 N Salzsäure gewaschen. Die Produkte werden dann mit Wasser säurefrei gewaschen, über P_2O_5 getrocknet und fallen als spröde weisse bis leichtgelbe Pulver an.

Das Polymerisat des $(CH_3)_3SiCH=CH_2$ löst sich bei der Ätherzugabe. Nach Ausschütteln mit wässriger Salzsäure und Wasser wird die Ätherphase abgetrennt und das Lösungsmittel abkondensiert. Man erhält ein weisses, in organischen Lösungsmitteln [CH_2Cl_2 , $(C_2H_5)_2O$, $CHCl_3$, CCl_4 , C_6H_6] leicht lösliches, amorphes Pulver. Angaben über eingesetzte Mengen und analytische Zusammensetzung der Polymeren enthält Tabelle 5.

(5) Dampfdruckmessungen

Die Aufnahme der Dampfdruckkurven erfolgte mit Hilfe des Isoteniskops nach Stock¹⁶, wobei der Dampfdruck der Substanz durch den Druck einer "künstlichen Atmosphäre" kompensiert wird. Zur Druckmessung diente ein empfindliches Spiralglas-Manometer als Nullinstrument in Kombination mit einem normalen Quecksilbermanometer. Die Messung erfolgte bei mindestens acht verschiedenen Temperaturen bis etwa 40° unterhalb des Siedepunktes.

Von den Substanzen wurde jeweils nach der Dampfdruckmessung ein PMR-Spektrum aufgenommen und mit dem der Ausgangsverbindung verglichen. In keinem Fall konnten Veränderungen als Folge der thermischen Behandlung nachgewiesen werden.

DANK

Herrn Professor Dr. G. Fritz danken wir für die Unterstützung der Untersuchungen, Herrn Dr. H. Scheer für die Aufnahme der Massenspektren, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die grosszügige finanzielle Hilfe.

LITERATUR

- 1 J. HINE, *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1956, S. 221 f.
- 2 M. PROBER, *U.S. Pat.* 2.835.690 (1958); *Chem. Abstr.*, 52 (1958) 18216.
- 3 R. G. LINVILLE, *U.S. Pat.* 2.843.615 (1958); *Chem. Abstr.*, 53 (1959) 1147.
- 4 D. SEYFERTH, *Vinyl Compounds of Metals*, in F. A. COTTON (Herausgeber), *Progress in Inorganic Chemistry*, Band 3, Interscience New York, 1962, S. 138 ff.
- 5 L. F. CASON UND H. G. BROOKS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 4582.
- 6 L. F. CASON UND H. G. BROOKS, *J. Org. Chem.*, 19 (1954) 1278.
- 7 D. SEYFERTH UND M. A. WEINER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 361.
- 8 N. S. NAMETKIN, V. N. PERCHENKO UND I. A. GRUSHEVENKO, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 158 (1964) 404.

- 9 N. S. NAMETKIN, V. N. PERCHENKO, I. A. GRUSHEVENKO UND G. L. KAMNEVA, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 167 (1966) 106.
- 10 C. EABORN, *Organosilicon Compounds*, Butterworths, London, 1960, S. 98 ff.
- 11 Ref. 10, S. 101 f.
- 12 N. S. NAMETKIN, V. S. KHOTIMSKII UND S. G. DURGAR'YAN, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 166 (1966) 1118.
- 13 J. W. EMSLEY, J. FEENEY UND L. H. SUTCLIFFE, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Band 1, Pergamon Press, Oxford, 1966, S. 399 ff. S. 566, S. 416 ff.
- 14 K. ISSLEIB UND A. TZSCHACH, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 704.
- 15 H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 24 (1957) 728.
- 16 A. STOCK UND E. KUSS, *Chem. Ber.*, 47 (1914) 3113.

J. Organometal. Chem., 17 (1969) 263-275