

ZUR DARSTELLUNG VON ÄTHINYLSILANEN

U. KRÜERKE

Union Carbide European Research Associates, Brüssel (Belgien)

(Eingegangen den 8. September 1969)

SUMMARY

Ethynylsilanes, $R_n\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_{4-n}$ ($n=0$ to 3), can be prepared in satisfactory yields from $R_n\text{SiCl}_{4-n}$ and $\text{HC}\equiv\text{CMgCl}$ in tetrahydrofuran. Losses occur through (a) polymerization under the influence of the cyclic ether and (b) metallation of the ethynylsilanes to $\text{>SiC}\equiv\text{CMgCl}$ which provokes the formation of sila-acetylene chains and rings. Some of these compounds of higher molecular weight have been isolated.

ZUSAMMENFASSUNG

Äthynylsilane, $R_n\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_{4-n}$ ($n=0$ bis 3), können mit befriedigenden Ausbeuten aus $R_n\text{SiCl}_{4-n}$ und $\text{HC}\equiv\text{CMgCl}$ in Tetrahydrofuran hergestellt werden. Verluste treten auf (a) durch Polymerisation unter dem Einfluss des cyclischen Äthers und (b) Metallierung der Äthynylsilane zu $\text{>SiC}\equiv\text{CMgCl}$, welche die Bildung von Sila-acetylen-Ketten und -Ringen zur Folge hat. Einige dieser höhermolekularen Verbindungen wurden isoliert.

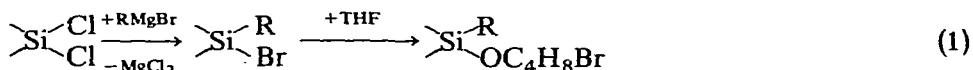
EINLEITUNG

Bei Arbeiten über Reaktionen von Alkinen mit Kobalt-carbonylen¹ standen wir u.a. vor der Frage nach einer geeigneten Darstellung verschiedener Typen von Alkynylsilanen, die bis dahin nicht bekannt waren. Verstreute Literatur-Angaben darüber und eine neuere Publikation über die Darstellung von Tetraäthynylsilan und Alkynylgermane² veranlassen mich, unsere eigenen präparativen Erfahrungen in der folgenden Notiz beizusteuern.

PRÄPARATIVE ERGEBNISSE

Wir versuchten anfangs, die Substitution an $R_n\text{SiCl}_{4-n}$ mit $\text{HC}\equiv\text{CMgBr}$ (I) in Tetrahydrofuran (THF)³ durchzuführen. Es stellte sich aber heraus, dass in THF-Lösung schon unter milden Bedingungen ein Halogenaustausch stattfinden kann, der eine Ätherspaltung des THF durch intermediäres Bromsilan [Gl. (1)] zur Folge hat⁴. Daher bevorzugten wir Äthynylmagnesiumchlorid (II), das nach Lit.³ ebensogut präpariert werden kann und sogar leichter in übersättigter THF-Lösung

zu halten ist als (I). Tabelle 1 zeigt die Resultate der Umsetzungen von (II) mit verschiedenen Chlorsilanen.



Die zu erwartende Hydrolyseempfindlichkeit der Äthynylsilane zwang zur Aufarbeitung der Reaktionsgemische unter Wasserausschluss. Dies erschwerte die quantitative Isolierung der näher bei THF siedenden (III) und (IV), da starke Brückenbindungen vom Wasserstoff der Äthynylgruppen zum THF-Sauerstoff bestehen. Man findet in den IR-Spektren der Gemische aus (III) oder (IV) mit THF neben der normalen Valenzfrequenz $\equiv\text{C-H}$ bei 3280 cm^{-1} eine zweite bis 3225 cm^{-1} verschobene Bande fast gleicher Intensität*.

Solche Gemische liessen sich durch fraktionierte Destillation kaum trennen: Beispielsweise enthielt die 10° oberhalb des Sdp. von (III) bei 63.5° übergehende Hauptfraktion noch ca. 50 Gew. % (III); hier konnte das THF durch Ausschütteln mit Eiswasser weitgehend entfernt werden, ohne merkbare Mengen des Silans zu zersetzen. Gemische aus (IV) und THF enthielten bei einer Siedetemperatur von $83\text{--}84^\circ$ noch ca. 30 Gew. % THF und zeigten ein Maximum im Brechungsindex. Mehrfache Destillationen der höher siedenden Fraktionen waren notwendig, um reines (IV) zu erhalten.

THF beeinflusst ferner die Polymerisation von Äthynylsilanen. Reines (IV) verändert sich bei längerem Aufbewahren nicht, Gemische mit THF zeigen jedoch bald tiefe Rotfärbung. Bei der Isolierung von (V) und (IX) durch Fraktionierung der THF-Lösungen bildeten sich infolge Polymerisation tiefrote Öle als Destillationsrückstände, während THF-freies (V) bei $97^\circ/760\text{ mm}$ ohne Anzeichen von Polymerisation destillierbar war. Das feste, aber schon bei Raumtemperatur flüchtige (X) polymerisiert auch in reiner Form langsam unter Lichteinwirkung. Die Phenyläthynylsilane (VI)–(VIII) zeigten geringere Polymerisationstendenz und konnten daher als gut kristallisierende Verbindungen mit besseren Ausbeuten isoliert werden. Für die Darstellung von Silanen mit mehreren Äthynylgruppen am gleichen Siliciumatom wäre es daher sicher vorteilhaft, in Lösungsmitteln mit möglichst schwachen Akzeptoreigenschaften zu arbeiten**.

Die Ausbeuten an (III)–(X) können sich neben Verlusten infolge Polymerisation weiter vermindern (a) durch Bildung von $\text{ClMgC}\equiv\text{CMgCl}$ in der ursprünglichen Grignardlösung und (b) durch Einstellung von Gleichgewichten nach erfolgter Substitution am Silicium [Gl. (2)] wegen der unterschiedlichen Aziditäten der Äthynylgruppen am Silicium und Magnesium.



Produkte dieser Nebenreaktionen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

In einem Ansatz, bei dem während der Präparation von (II) die Temperatur zu hoch gestiegen war, erhielten wir nach Umsetzung mit $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ nur 20% Ausbeute an (IV), dazu aber ein hochsiedendes Öl, aus dem (XI), (XV) und (XVI)

* Zur Bandenverschiebung von 1-Alkinen in Diäthyläther vgl. Ref. 5a; Messungen der relativen Protonendonor-Stärke von 1-Alkinen siehe Ref. 5b.

** Bei der Darstellung von Äthynylsilanen aus Mononatrium-acetylid und Chlorsilanen soll Nitrobenzol als Lösungsmittel die Ausbeuten erhöhen⁶.

TABELLE 1

PRODUKTE DER REAKTIONEN ZWISCHEN $R_n\text{SiCl}_{4-n}$ UND $\text{HC}\equiv\text{CMgCl}$ IN TETRAHYDROFURAN

Produkte	Ausb. (%)	Sdp. ($^{\circ}\text{C}/\text{mm}$), n_D ($^{\circ}\text{C}$)	Schmp ($^{\circ}\text{C}$)	Analyse gef. (ber.) (%)		
				C	H	Si
(III) $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$	64	53.5/762 1.3900 (21)				
(IV) $(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$	43	86.8/767 1.4210 (20)		66.67 (66.61)	7.54 (7.45)	25.11 (25.94)
(V) $\text{CH}_3\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_3$	25	43-45/41 1.4399 (25)		71.53 (71.14)	5.48 (5.12)	23.62 (23.74)
(VI) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$	75		50-52	84.70 (84.46)	5.76 (5.67)	
(VII) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$	46	121-122/1	48-49	82.65 (82.72)	5.18 (5.20)	12.40 (12.08)
(VIII) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_3$	63	^a	59-60	80.05 (79.96)	4.37 (4.47)	
(IX) $\text{HSi}(\text{C}\equiv\text{CH})_3$	20	ca. 100/760				
(X) $\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_4$	17	^b	98	74.58 (74.96)	3.24 (3.15)	22.00 (21.89)

^a Subl.: $50^{\circ}/1$ mm. ^b Subl.: $50^{\circ}/760$ mm.

isoliert wurden. Aus den Produkten der Reaktion von (II) mit CH_3SiCl_3 und SiCl_4 trennten wir neben (V) und (X) nur die Bissilylacetylene (XII) und (XIII) in reiner Form ab, doch waren zweifellos weitere höhermolekulare Verbindungen entstanden. Die bei der Darstellung von (X) mit den Magnesiumsalzen anfallenden amorphen Substanzen bestanden wahrscheinlich aus verzweigten Polysilaacetylenen vom

TABELLE 2

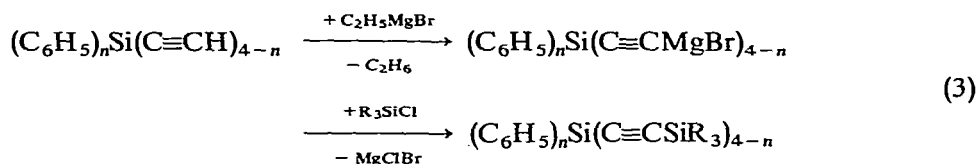
NEBENPRODUKTE DER GRIGNARDREAKTIONEN

Produkte	Schmp ($^{\circ}\text{C}$) Sdp. ($^{\circ}\text{C}/\text{mm}$)	Analyse gef. (ber.) (%)		
		C	H	Si
(XI) $(\text{CH}_3)_2(\text{HC}\equiv\text{C})\text{SiC}\equiv\text{CSi}(\text{C}\equiv\text{CH})(\text{CH}_3)_2$	59-60 $^{\circ}$	62.91 (63.10)	7.46 (7.42)	
(XII) $\text{CH}_3(\text{HC}\equiv\text{C})_2\text{SiC}\equiv\text{CSi}(\text{C}\equiv\text{CH})_2\text{CH}_3$	94-97 $^{\circ}$	68.19 (68.53)	4.78 (4.79)	27.28 (26.68)
(XIII) $(\text{HC}\equiv\text{C})_3\text{SiC}\equiv\text{CSi}(\text{C}\equiv\text{CH})_3$	162 $^{\circ}$ 90 $^{\circ}/1$	72.57 (73.01)	2.78 (2.62)	
(XIV) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{HC}\equiv\text{C})\text{SiC}\equiv\text{CSi}(\text{C}\equiv\text{CH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	118-119 $^{\circ}$	82.26 (82.15)	5.11 (5.05)	
(XV) $\text{HC}\equiv\text{C}-[(\text{CH}_3)_2\text{SiC}\equiv\text{C}]_4\text{H}$	37-39 $^{\circ}$ 80-81 $^{\circ}/1$	60.96 (60.95)	7.39 (7.29)	
(XVI) $[-(\text{CH}_3)_2\text{SiC}\equiv\text{C}]_5^{\text{a}}$	254-255 $^{\circ}$	58.28 (58.48)	7.15 (7.36)	
(XVII) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}[\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3]_2^{\text{b}}$	66 $^{\circ}$ 149-152 $^{\circ}/0.45$	70.70 (70.16)	7.28 (7.49)	
(XVIII) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}[\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3]_3^{\text{b}}$	96-98 $^{\circ}$	63.43 (63.58)	8.05 (8.13)	

^a Mol.-Gew. gef.: 435 und 423 (in Campher); ber.: 410.02. ^b Ausbeuten: (XVII) 56%, (XVIII) 91%.

Typ $\text{RSi}(\text{C}\equiv\text{CSiR})_3$ ($\text{R} = \text{HC}\equiv\text{C}$). Vermindert man die Möglichkeit eines Alkinaustausches nach Gl. (2), indem man beispielsweise SiCl_4 vorlegt und damit einen Überschuss an (II) im Reaktionsgemisch vermeidet, so erhöht sich deutlich die Ausbeute an monomerem (X).

In diesem Zusammenhang liess sich durch Reaktionen nach Gl. (3) ($n = 1$ und 2 ; $\text{R} = \text{CH}_3$) zeigen, dass am gleichen Siliciumatom mehrfache Grignardverbindungen gebildet werden können, die unabhängig voneinander mit Chlorsilan reagieren. (XVII) und (XVIII) wurden auf diesem Wege in guten Ausbeuten dargestellt.



Bei der Darstellung von (VI) fiel als unerwartetes Nebenprodukt Bis(triphenylsilyl)diacetylen (XIX) an, das sich offenbar aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiC}\equiv\text{CMgCl}$ [Gl. (2)] in einer oxidativen Kupplung mit Luftsauerstoff gebildet hatte.

Mehrere Äthynylsilane der Tabelle 1 sind inzwischen unter bevorzugter Verwendung von $\text{NaC}\equiv\text{CH}$ und verschiedenen Äthern als Lösungsmittel dargestellt worden^{2,7-13}. Die meistens sehr unbefriedigenden Ausbeuten haben ihre Ursache wahrscheinlich in der Polymerisation unter dem Einfluss der Äther und einer zu Gl. (2) analogen Metallierung der Äthynylsilane, da diese stärker sauer sind als Acetylen^{8,14}. Insgesamt scheint die Grignardreaktion zu besseren Ergebnissen zu führen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Äthynylmagnesium-chlorid

36.5 g (1.5 Mol) Magnesium werden in einem 1-Liter-Dreihalskolben mit Rührwerk, Rückflusskühler, Gaszuführungsrohr und Tropftrichter mit 150 ml THF überschichtet. Man leitet unter Rühren bei Raumtemperatur Methylchlorid in die Suspension. Wenn die manchmal heftige Startreaktion nachlässt, wird mit THF auf 400 ml aufgefüllt und die Reaktionstemperatur durch Kühlung und Regulierung des Gasstroms auf ca. 50° gehalten. Zur vollständigen Umsetzung des Magnesiums sind etwa 1.5 Stdn. erforderlich. Während dieser Reaktion werden in einem 2-Liter-Dreihalskolben mit der gleichen Ausstattung 200 ml THF mit Acetylen gesättigt. Bei anhaltend kräftigen Acetylenstrom lässt man unter Rühren die THF-Lösung von Methylmagnesium-chlorid so langsam eintropfen* (Dauer ca. 2.5 Stdn.), dass die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über 25° steigt. Nach der Zugabe wird weitere 30 Min Acetylen eingeleitet. Man erhält eine dunkle, viskose THF-Lösung von (II).

Trimethyläthynylsilan (III)

Die aus 36.5 g (1.5 Mol) Magnesium hergestellte THF-Lösung von (II) ver-

* CH_3MgCl kristallisiert bei Raumtemperatur nicht aus, der Tropftrichter braucht daher nicht warm gehalten zu werden, vgl. Lit. 3.

dünnt man mit 200 ml THF und gibt nach Aufsetzen eines Tiefkühlers unter Rühren in 1.5 Stdn. 130 g (1.2 Mol) Trimethylchlorsilan in 100 ml THF hinzu. Die Reaktionswärme hält das Gemisch auf *ca.* 25°, und es kristallisiert am Ende ein Teil der Magnesiumsalze aus. Anschliessend wird einige Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Vom Reaktionsgemisch destilliert man unter Rühren *ca.* 700 ml Flüssigkeit bis 66° ab und entfernt daraus das THF durch Ausschütteln mit *ca.* 3 l Eiswasser. Aus der organischen Phase gewinnt man durch Fraktionierung bei einem Sdp. von 53–55° 75 g (64%) (III).

Dimethyldiäthynylsilan (IV)

In eine Lösung von 1.5 Mol (II) in 700 ml THF wurden nach Verdünnen mit 250 ml THF unter Rühren 78 g (0.6 Mol) Dimethyldichlorsilan in 150 ml THF in 70 Min eingetrofft, so dass die Innentemperatur 25° nicht überstieg. Nach 15-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurden die ausgeschiedenen Salze abgesaugt, aus dem Filtrat unter Rühren *ca.* 750 ml Flüssigkeit abdestilliert und aus der erneut gebildeten Salzmasse und dem ersten Kristallinat weitere 250 ml Flüssigkeit bei *ca.* 1 mm in eine Falle von –75° kondensiert. Durch Destillation der vereinigten Kondensate durch eine Vigreux-Kolonnen liessen sich 700 ml reines THF (n_D^{21} 1.4080) abtrennen. Die aus zwei Ansätzen zurückbleibenden Gemische von (II) und THF wurden in einer Drehband-Kolonnen wiederholt fraktioniert und ergaben 55.4 g (42.5%) reines (IV).

Bildung von Nebenprodukten

Bei einem der Ansätze zur Darstellung von (IV) stieg bei der Herstellung von (II) die Temperatur des Reaktionsgemisches versehentlich auf über 30°. Das kurz darauf in grösserer Menge gallertig ausfallende Produkt bestand offenbar aus $\text{ClMgC}\equiv\text{C-MgCl}$. Nach Umsetzung mit Dimethyldichlorsilan und üblicher Aufarbeitung wurden dementsprechend nur *ca.* 20% Ausbeute an (IV) (Spd. 83–87°) erhalten. Eine Extraktion der Magnesiumsalze mit Äther ergab *ca.* 15 g schwerflüchtiges Öl, aus dem folgende Verbindungen isoliert wurden:

(a). Bei 80–90°/20 mm destillierte eine farblose, viskose Flüssigkeit, die beim Kühlen auf –10° kristallin erstarrte. Die Substanz besass nach Umkristallisieren aus Äther/Petroläther die Zusammensetzung eines 3,3,6,6-Tetramethyl-3,6-disila-1,4,7-octatriin (XI), Schmp. 59–60°.

(b). Ein bei 90–105°/1 mm übergehendes Öl enthielt eine geringe Menge farbloser Kristalle (XVI), die durch Dekantieren und Filtrieren abgetrennt wurden. Das Öl wurde bei 87–84°/1 mm erneut destilliert; eine bei 80–81°/1 mm destillierende Mittelfraktion kristallisierte aus Petroläther bei tiefer Kühlung und zeigte die Zusammensetzung eines 3,3,6,6,9,9,12,12-Octamethyl-3,6,9,12-tetrasila-1,4,7,10,13-tetradecapentain (XV); Schmp. 37–39°, sublimiert unter Normaldruck langsam schon bei Raumtemperatur unter Bildung langer Nadeln, sehr gut löslich in Petroläther.

(c). (XVI) liess sich aus Äther umkristallisieren und sublimierte bei *ca.* 250° ohne Schmelzen; Schmp. im geschlossenen Rohr 254–255°. Die Abwesenheit von $\equiv\text{C-H}$ -Banden im IR-Spektrum, der hohe Schmp. und die leichte Kristallisierbarkeit der Verbindung sprachen für das symmetrische, cyclische 1,1,4,4,7,7,10,10,13,13-Decamethyl-1,4,7,10,13-pentasila-2,5,8,11,14-cyclopentadecapentain (XVI).

Bei einem Versuch, (XVI) aus reinem $\text{ClMgC}\equiv\text{CMgCl}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ in

verdünnter THF-Lösung darzustellen, wurden nur hochmolekulare, nichtkristallisierende Öle isoliert.

Methyltriäthynylsilan (V)

1.5 Mol (II) in 950 ml THF wurden bei 25° in 1.5 Stdn. mit 60 g (0.4 Mol) Methyltrichlorsilan in 150 ml THF versetzt. Bei weiterem 15-stündigem Rühren bildete sich ein dicker Kristallbrei, der zur Filtration mit ca. 3 l absol. Äther aufgeschüttelt werden musste. Die in der Salzmasse festgehaltenen flüchtigen Produkte wurden i. Vak. bei schwachem Erwärmen in eine Kühlfalle von -75° kondensiert und mit dem Filtrat vereinigt. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel bei 350 und 50 mm destillierten aus dem roten Rückstand bei 42°/39 mm 8.3 (V). Durch Extraktion der Salze mit Äther und Petroläther liessen sich ca. 30 ml eines roten Öls abtrennen, aus dem weitere 3.5 g (V) bei 34°/35 mm als farblose, viskose Flüssigkeit herausdestilliert wurden; Gesamtausbeute: 11.8 g (25%).

Aus dem dunkelroten Rückstand destillierte bei ca. 75°/1.2 mm in geringer Menge eine farblose Flüssigkeit, die im Kühler kristallisierte. Das mit Äther herausgelöste feste Produkt bestand aus 3,6-Dimethyl-3,6-diäthynyl-3,6-disila-1,4,7-octatriin (XII), es bildet aus Äther/Petroläther bei -10° farblose, unregelmässige Blättchen vom Schmp. 94-97°.

Triphenyläthynylsilan (VI)

In die Lösung von 0.5 Mol (II) in 500 ml THF wurde bei Raumtemperatur in 2.5 Stdn. eine Lösung von 118 g (0.4 Mol) Triphenylchlorsilan in 350 ml THF eingetropt, das Reaktionsgemisch 15 Stdn. bei ca. 40° gehalten und anschliessend unter Rühren 500 ml Lösungsmittel abdestilliert. Das nach Absaugen der Salze erhaltene Filtrat ergab bei weiterem Konzentrieren i. Vak. ca. 100 ml einer viskosen Lösung, aus der sich durch Zusatz von 400 ml Petroläther (Sdp. 80-90°) der Rest MgCl₂ ausfällen liess. Das Filtrat wurde erneut bis auf ca. 200 ml i. Vak. konzentriert und an SiO₂ chromatographiert. Mit Petroläther und P.E./C₆H₆ (1%) wurden 84.5 g (75% Rohausbeute) (VI) eluiert, das aus Petroläther bei tiefer Kühlung in farblosen Prismen kristallisiert, Schmp. 50-52°; (VI) sublimiert im Hochvakuum ab 75° und kondensiert am Kühlfinger von -50° in Tröpfchen, die langsam erstarren.

Bei einem zweiten Ansatz eluierten bei der Chromatographie an Al₂O₃ (neutral) mit Benzol 3.5 g (XIX), Schmp. 298-300°.

Diphenyldiäthynylsilan (VII)

1.5 Mol (II) in 600 ml THF wurden unter Rühren bei Raumtemperatur in 2.5 Stdn. mit 152.5 g (0.6 Mol) Diphenyldichlorsilan in 200 ml THF versetzt. Da das Reaktionsgemisch beim Erwärmen auf 30-40° einen festen Kristallbrei bildete, mussten vor der Filtration 900 ml THF zugegeben werden. Durch Konzentrieren des Filtrats und Zusatz von Petroläther liess sich der Rest an Magnesiumchlorid ausfällen und abtrennen. Die gesamte Salzmasse wurde mit Äther extrahiert. Aus den vereinigten Filtraten destillierten bei 121-122°/ca. 1 mm 65.1 g (46.8%) rohes (VII); Sdp. bei erneuter Destillation: 95-97°/0.1 mm. (VII) kristallisierte aus Petroläther bei tiefer Kühlung in farblosen, flachen Prismen Schmp. 48-49°.

Der rote Destillationsrückstand wurde in wenig Benzol aufgenommen und an SiO₂ chromatographiert. Mit P.E./C₆H₆ (5%) wurden geringe Mengen 3,3,6,6-

Tetraphenyl-3,6-disila-1,4,7-octatriin (XIV) eluiert das aus Benzol/Petroläther farblose, quadratische Kristalle vom Schmp. 118–119° bildete.

Die Benzolfraction enthielt 15 g rote, polymere Produkte, aus denen sich durch erneute Chromatographie an Al_2O_3 ein weiterer Anteil von (XIV) isolieren liess.

Phenyltriäthynylsilan (VIII)

84.6 g (0.4 Mol) Phenyltrichlorsilan in 100 ml THF wurden bei Raumtemperatur in 3 Stdn. in die Lösung von ca. 1.3 Mol (II) in 900 ml THF eingetropt. Bei schwachem Erwärmen erstarrte das Reaktionsgemisch zu einem dicken Kristallbrei, der mit ca. 3 Liter Äther aufgeschüttelt und abgesaugt wurde. Das i. Vak. vom Lösungsmittel befreite Filtrat ergab ein Öl, aus dessen Petrolätherlösung beim Konzentrieren und Kühlen (VIII) kristallisierte. Weitere Extraktionen der Magnesiumsalze mit Petroläther waren notwendig, um das Silan quantitativ aus der Salzmasse herauszulösen; Ausbeute: 43.0 g (63.5%). Das als Rohprodukt rötlich gefärbte (VIII) wurde aus Petroläther umkristallisiert; es sublimierte bei 50°/ca. 1 mm unter Absehung farbloser Blättchen vom Schmp. 59–60°. (VIII) kan auch an Al_2O_3 (neutral) chromatographiert werden und lässt sich vollständig mit reinem Benzol eluieren.

Triäthynylsilan (IX)

Etwa 1.4 Mol (II) in 700 ml THF wurden bei Raumtemperatur in 3 Stdn. mit 54.3 g (0.4 Mol) Trichlorsilan in 200 ml THF zur Reaktion gebracht, 12 Stdn. bei 20° aufbewahrt und wie üblich unter Ausschluss von Feuchtigkeit aufgearbeitet. Der Hauptteil des Lösungsmittels wurde bei Normaldruck vorsichtig abdestilliert. Aus dem roten Rückstand destillierten bei 76–80°/360 mm ca. 10 ml einer Fraktion, die nach dem IR-Spektrum aus einem Gemisch von (IX) und THF bestand. Auch bei erneuter Destillation unter Normaldruck enthielten die bei 95–97° und 98–102° übergelenden Fraktionen (IX) noch Lösungsmittel. Die starke Wechselwirkung zwischen (IX) und THF kommt im IR-Spektrum im Auftreten einer zweiten Acetylenwasserstoff-Bande zum Ausdruck, die bis 3.14 μ verschoben sein kann. Eine vollständige Trennung durch Fraktionierung war bei den geringen Mengen nicht mehr möglich.

Aus dem Destillationsrückstand liess sich durch Sublimation bei 30°/1 mm am Kühlfinger von –70° ca. 1 g (X) isolieren. Bekanntlich kann auch der Silanwasserstoff bei Grignardreaktionen substituiert werden. Aus der Salzmasse sublimierten bei 160°/1 mm geringe Mengen an (XIII).

Tetraäthynylsilan (X)

34 g (0.2 Mol) Siliciumtetrachlorid wurden in 250 ml THF vorgelegt und bei Raumtemperatur langsam (ca. 3 Stdn.) mit der THF-Lösung von 0.9 Mol (II) versetzt. Aus der nach 15-stdg. Rühren bei Raumtemperatur von den Salzen filtrierten THF-Lösung liessen sich nur 0.81 g (X) isolieren. Die Hauptmenge der Reaktionsprodukte destillierte zusammen mit THF aus der Salzmasse beim Erhitzen auf 150–170° bei ca. 1 mm in eine Falle von –75° und bildete nach dem Abziehen des THF bei 0° i. Vak. einen kristallinen Rückstand. Aus diesem wurden bei 50–60° unter Normaldruck 4.4 g (17%) (X) heraussublimiert. Der rotbraune Rückstand ergab durch Sublimation bei 85–95°/1 mm 0.32 g (1.4%) 3,3,6,6-Tetraäthynyl-3,6-disila-1,4,7-octatriin (XIII) in farblosen Prismen.

(X) bildet bei langsamer Sublimation oder beim Kristallisieren aus Petroläther bei tiefer Temperatur gut ausgebildete, stark lichtbrechende Oktaeder vom Schmp. 98°. Es zeigt im IR-Spectrum nur 4 Banden bei 3290, 2048, 1363 und 702 cm^{-1} . Die 1363 cm^{-1} Bande ist ein Oberton der $\equiv\text{C}-\text{H}$ Deformationsschwingung; sie erreicht in (X) die Intensität der übrigen Banden. (XIII) besitzt eine weitere Bande bei 820 cm^{-1} , die der asym. Si-C-Schwingung von $\text{>Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}<$ zuzuordnen ist.

2,2,8,8-Tetramethyl-5,5-diphenyl-2,5,8-trisila-3,6-nonadiin (XVII)

Bei Zusatz von 4.65 g (20 mMol) (VII) in 10 ml Äther zu $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ (40 mMol) in 15 ml Äther fiel $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CMgBr})_2 \cdot x \text{ THF}$ als kristalline Masse aus, die sich mit 10 ml THF in Lösung bringen liess und dann bei Raumtemperatur mit 4.35 g (40 mMol) Trimethylchlorsilan versetzt wurde. Nach einstündigem Erhitzen zum Sieden und Ausfällung der Mg-Salze mit Petroläther wurden aus dem Filtrat durch Destillation bei 149–152°/0.45 mm 4.25 g (56.3%) (XVII) als viskoses Öl erhalten, das beim Kühlen erstarrte. (17) bildete aus Petroläther farblose Prismen vom Schmp. 66°.

2.2.8.8-Tetramethyl-5-phenyl-5-(trimethylsilyläthiny)-2,5,8-trisila-3,6-nonadiin (XVIII)

In gleicher Weise wurden 9.01 g (50 mMol) (VIII) in 7 ml THF mit 170 mMol CH_3MgCl in 150 ml THF durch 2-stündiges Erwärmen auf 50° in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CMgCl})_3$ übergeführt. Nach Zugabe von 16.3 g (150 mMol) Trimethylchlorsilan in 75 ml THF und 2-stündigem Erhitzen zum Sieden wurde das Reaktionsgemisch wie üblich unter Ausschluss von Feuchtigkeit aufgearbeitet und ergab als Rohprodukt 17.96 g (91%) (XVIII), das aus Petroläther in Prismen vom Schmp. 96–98° kristallisierte.

DANK

Den Herren G. Vanhee und E. Wittouck danke ich für ihre Mitarbeit.

LITERATUR

- 1 U. KRÜERKE UND W. HÜBEL, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 2829.
W. HÜBEL UND C. HOOZAND, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 103.
 - 2 W. DAVIDSOHN UND M. C. HENRY, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 29.
 - 3 E. R. H. JONES, L. SKATTEBÖL UND M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, (1956) 4765.
 - 4 U. KRÜERKE, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 174.
 - 5 (a) J. D. C. BRAND, G. EGLINGTON UND J. F. MORMAN, *J. Chem. Soc.*, (1960) 2526;
(b) R. WEST UND C. S. KRAIHANZEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 765.
 - 6 N. V. KOMAROV UND O. G. YAROSH, *USSR Pat.*, 174186 (1965); *Chem. Abstr.*, 64 (1966) 755f.
 - 7 H. JENKNER, *D. Pat.* 1115735 (1961); *Chem. Abstr.*, 57 (1962) 2255e.
 - 8 R. WEST UND C. S. KRAIHANZEL, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 966.
 - 9 H. BUCHERT UND W. ZEIL, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)*, 29 (1961) 317.
 - 10 H. BUCHERT, B. HAAS UND W. ZEIL, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 379.
 - 11 H. GILMAN UND D. AOKI, *Chem. Ind. (London)*, (1961) 1619.
 - 12 V. V. KORSHAK, A. M. SLADKOV UND K. LUNOVA, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, (1962) 2251, *Chem. Abstr.*, 58 (1963) 12685d.
 - 13 M. F. SHOSTAKOVISKII, N. V. KOMAROV UND O. G. YAROSH, *Zh. Prikl. Khim*, 38 (2) (1965) 435, *Chem. Abstr.*, 62 (1965) 13172.
 - 14 R. E. DESSY, Y. OKUZUMI UND A. CHEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2899.
- J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 83–90