

REAKTIONEN DER HYDRYLANIONEN II. REAKTIONEN DES SILYLANIONS SiH_3^- UND GERMYLANIONS GeH_3^- MIT MONOHALOGENORGANYLVERBINDUNGEN DER 4. HAUPT- GRUPPE

EBERHARD AMBERGER UND ERNST MÜHLHOFER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 13. Oktober 1967)

SUMMARY

The compounds CH_3SiH_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{SiSiH}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{GeSiH}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{SnSiH}_3$, CH_3GeH_3 and $(\text{CH}_3)_3\text{SiGeH}_3$ are formed by a coupling reaction between SiH_3K or GeH_3K and CH_3I , $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)_3\text{GeBr}$ or $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$. In addition the compounds $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{SiH}_2$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{SiH}$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{SiH}$ and $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_4\text{Si}$ are obtained by a metal exchange reaction followed by coupling with the above halogen compounds. The reaction mechanism is discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsetzung von SiH_3K oder GeH_3K mit CH_3I , $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)_3\text{GeBr}$ oder $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ werden durch eine Kupplungsreaktion CH_3SiH_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{SiSiH}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{GeSiH}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{SnSiH}_3$, CH_3GeH_3 und $(\text{CH}_3)_3\text{SiGeH}_3$ dargestellt. Daneben bilden sich durch Ummetallierung und anschließende Kupplung mit Halogenverbindungen $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{SiH}_2$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{SiH}$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{SiH}$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_4\text{Si}$. Der Reaktionsmechanismus wird diskutiert.

EINLEITUNG

Ähnlich wie Metallorganyle in der organischen Chemie zur Einführung von organischen Gruppen benutzt werden, können Silyl- oder Germylgruppen eingeführt werden, indem die anorganischen Metallorganyl-Analoga Silylkalium SiH_3K und Germylkalium GeH_3K mit anorganischen Halogenverbindungen umgesetzt werden. Anders als bei der Umsetzung von Monosilan oder Monogerman mit Hydriden der 4. oder 5. Hauptgruppe unter Zufuhr von Energie (stille elektrische Entladung oder thermische Energie)¹⁻⁶, die (wenig steuerbar) zu einer Vielzahl von Verbindungen führt, lassen sich mittels Kupplungsreaktionen mit Alkalimetallhydriden (M^+ , SiH_3^- , GeH_3^-) gezielte Synthesen durchführen. Dieser Bericht beschäftigt sich mit der Umsetzung von SiH_3K bzw. GeH_3K mit Halogenverbindungen der 4. Hauptgruppe.

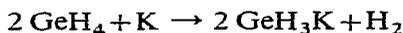
Voraussetzung für eine präparative Anwendung ist die in der ersten Mitteilung⁷ berichtete einfache Darstellung großer Mengen SiH_3K in organischen Lösungsmitteln. Auf ähnliche Weise gelingt es GeH_3K darzustellen. Flüssiges Ammoniak, in welchem sich Alkalimetallgermyl bei der Umsetzung von Monogerman mit dem gelösten Alkalimetall rasch bilden⁸, empfiehlt sich als Lösungsmittel nicht; denn

NH₃ läßt sich nur sehr schwierig, meist nur unvollständig, von den sehr stabile Ammoniakate bildenden Alkalimetallgermylen entfernen. Bei den Kupplungsreaktionen von GeH₃K mit ammonolysierenden Halogenverbindungen stören selbst kleine Mengen Ammoniak.

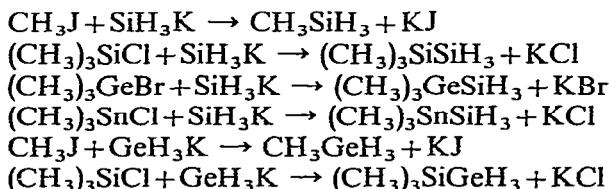
Germlykalium bildet sich noch rascher als das analoge Silylkalium bei der Umsetzung von Monogerman GeH₄ mit überschüssigem Kalium in Form einer flüssigen K/Na-Legierung (80 : 20 Gewichts-%) bei 20° in scharf getrocknetem Monoglyme (CH₃OC₂H₄OCH₃) oder Diglyme (CH₃OC₂H₄OC₂H₄OCH₃). Anders als bei der Darstellung von SiH₃K, die ungefähr nach der Gleichung



unter Bildung geringfügig schwankender Mengen an Kaliumhydrid KH vor sich geht, verläuft die Darstellung von Germlykalium ohne Bildung von Kaliumhydrid quantitativ nach:



Läßt man die metallierten Hydride SiH₃K oder GeH₃K mit überschüssigen Halogenverbindungen CH₃J, (CH₃)₃SiCl, (CH₃)₃GeBr oder (CH₃)₃SnCl in Monoglyme oder Diglyme bei -60 bis 20° reagieren (Zutropfen der Lösung des metallierten Hydrids zur Halogenverbindung), so bilden sich die entsprechenden Silyl- bzw. Germlyderivate:



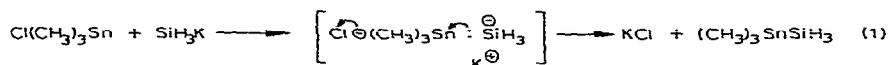
Daneben bilden sich noch Folgeprodukte, beispielsweise bei der Umsetzung von SiH₃K mit (CH₃)₃SiCl noch [(CH₃)₃Si]₂SiH₂ und [(CH₃)₃Si]₃SiH und bei der Umsetzung von SiH₃K mit (CH₃)₃SnCl noch [(CH₃)₃Sn]₃SiH und [(CH₃)₃Sn]₄Si.

Läßt man dagegen die metallierten Hydride mit unterschüssigen Halogenverbindungen reagieren (Zutropfen der Halogenverbindung zum metallierten Hydrid oder gemeinsames Erwärmen von -196° bis zur Reaktionstemperatur), so fällt die Ausbeute an primären Kupplungsprodukten, während die Menge an Folgeprodukten stark ansteigt.

Methylsilan CH₃SiH₃ und Methylgerman CH₃GeH₃ wurden zur Prüfung der Reaktionsfähigkeit von SiH₃K bzw. GeH₃K dargestellt. Die neuen, durch gezielte Synthese dargestellten Hydride (Trimethylsilyl)silan (CH₃)₃SiSiH₃, (Trimethylgermyl)silan (CH₃)₃GeSiH₃, (Trimethylstannyl)silan (CH₃)₃SnSiH₃ und (Trimethylsilyl)german (CH₃)₃SiGeH₃ sowie die durch Folgereaktionen gebildeten Hydride Bis(trimethylsilyl)silan [(CH₃)₃Si]₂SiH₂, Tris(trimethylsilyl)silan [(CH₃)₃Si]₃SiH und Tris(trimethylstannyl)silan [(CH₃)₃Sn]₃SiH sind bei 20° farblose, sauerstoffempfindliche, in reinem Zustand thermisch sehr beständige Flüssigkeiten. Bei Anwesenheit von Donoren, wie etwa SiH₃⁻ oder Cl⁻, sind sie wesentlich unbeständiger. Die Hydride hydrolysieren in wässriger 2N HCl mit Ausnahme des schwer hydrolysierenden (CH₃)₃SiGeH₃ rasch unter Wasserstoffentwicklung.

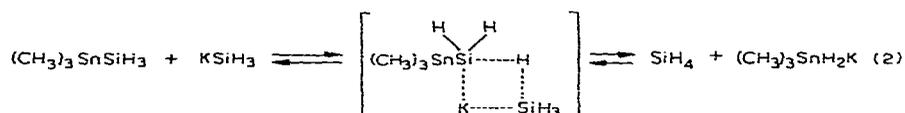
REAKTIONSMCHANISMUS

Die Umsetzungen von SiH_3K oder GeH_3K mit Monohalogenverbindungen der 4. Hauptgruppe CH_3J , $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)_3\text{GeBr}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ gleichen im Primärschritt organischen Kupplungsreaktionen. Sie verlaufen nach einer nucleophilen Substitution, beispielsweise:

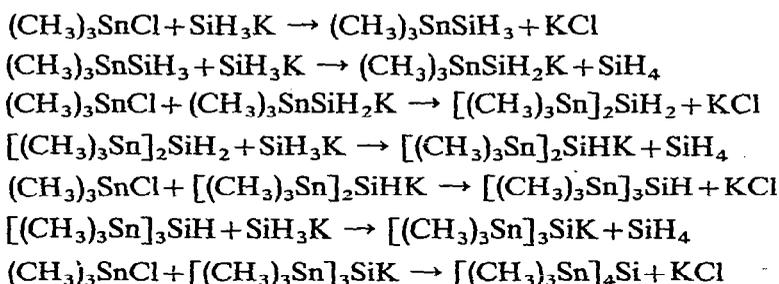


Ein radikalischer Reaktionsmechanismus ist wenig wahrscheinlich, denn alle Umsetzungen waren gegen Licht unempfindlich, jedoch stark von verschiedenen Donorstärken der Lösungsmittel abhängig.

Ähnlich wie bei den organischen Analogreaktionen, jedoch stärker ausgeprägt, trat noch eine Ummetallierung auf. Sie verläuft wahrscheinlich über einen polaren 4-Zentrenmechanismus mit gleitendem Austausch von Wasserstoff gegen Metall, beispielsweise:



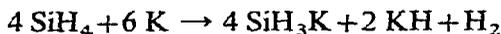
Die treibende Kraft dieser Ummetallierung ist das Aciditätsgefälle des Wasserstoffs in beiden Hydriden ("Säuren"): substituiertes Hydrid-unsubstituiertes Hydrid. Die Ummetallierung ist eine Gleichgewichtsreaktion. Wird das leichtflüchtige SiH_4 (oder analog GeH_4) laufend abgepumpt und/oder SiH_3K (oder analog GeH_3K) nach Gleichung (2) und demzufolge auch bei der Umsetzung nach Gleichung (1) im Überschuß gehalten, so verschiebt es sich nach rechts. Demnach können nicht mehr allein das Primärprodukt der Kupplungsreaktion (1) [im Beispiel $(\text{CH}_3)_3\text{SnSiH}_3$], sondern noch Folgeprodukte isoliert werden, beispielsweise:



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Silylkalium (SiH_3K)

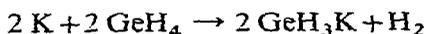
Nach E. Amberger und R. Römer⁷ wurde SiH_3K durch 3 bis 14-tägige Umsetzung von SiH_4 mit 20 bis 150 mMol Kalium in Form einer K/Na-Legierung (80:20 Gewichts-%) in 50 ml Monoglyme (Äthylenglycoldimethyläther) oder Diglyme (Diäthylenglycoldimethyläther) bei 0 bis 20° ungefähr nach der Gleichung



dargestellt. Die Lösung ist bei 20° über viele Monate hinweg ohne Veränderung haltbar. Ausbeute 100% bez. auf SiH₄.

Germaniumkalium (GeH₃K)

In ein mit leuchtender Flamme ausgeheiztes Reaktionsgefäß⁷ wurden nach dem Abkühlen im Stickstoff-Strom mit einer medizinischen Injektionsspritze mit starker Injektionsnadel 2 bis 5 ml flüssige K/Na-Legierung (80:20 Gewichts-%) gespritzt. Dazu wurde aus einem Vorratskolben, der über Na/K-Legierung scharf getrocknetes, durch Kaliumketyl blau gefärbtes Monoglyme oder Diglyme enthielt, 50 ml Lösungsmittel destilliert. Das flüssige Lösungsmittel über der Legierung muß sich dabei blau färben, ein Zeichen für Reinheit. Auf das Lösungsmittel wurden 672 ml NTP (30 mMol) bis 1008 ml NTP (45 mMol) Monogerman GeH₄ destilliert, dann das Reaktionsgefäß abgeschmolzen. Nach 12-stündigem Stehen im Dunkeln bei 20° ist die Umsetzung genau nach



(ohne KH-Bildung!) beendet. Man filtriert die GeH₃K-Lösung durch Quarzwolle von der überschüssigen K/Na-Legierung. Die Lösung ist im Dunkeln bei 20° einige Tage, bei -78° über Wochen beständig. Ausbeute 100% bez. auf GeH₄.

Methylsilan (CH₃SiH₃)

Zu einer Lösung von 0.35 g (5.0 mMol) SiH₃K (dargestellt aus 112 ml NTP SiH₄) in 15 ml Monoglyme wurden 2.13 g (15 mMol) über P₂O₅ getrocknetes CH₃J kondensiert, dann 4 Std. auf -60° gehalten. Dabei entwickelte sich ein kondensierbares Gas. Alle Reaktionsprodukte wurden anschließend fraktioniert kondensiert.

Fraktionierung A. Reaktionsgefäß, 20°; Falle 1, -76° (Monoglyme); Falle 2, -167° (CH₃SiH₃, wenig Monoglyme, wenig SiH₄); Falle 3, -196° (157 ml NTP = 0.7 mMol SiH₄, 14% bez. auf SiH₃K).

Fraktionierung B. Falle 1 (Inhalt A2), -65°; Falle 2, -113° (CH₃SiH₃, Monoglyme); Falle 3, -196° (1.8 mMol CH₃SiH₃, 32% bez. auf SiH₃K).

(Trimethylsilyl)silan [(CH₃)₃SiSiH₃]

Zu einer Lösung von 4.9 g (45 mMol) (CH₃)₃SiCl in 10 ml Diglyme wurden bei 20° unter magnetischem Rühren innerhalb von 35 Min 2.13 g (30 mMol) SiH₃K (dargestellt aus 672 ml NTP SiH₄) in 50 ml Diglyme getropft. Danach wurde 30 Min weiter gerührt, sodann fraktioniert kondensiert.

Fraktionierung A. Reaktionsgefäß, 20°; Falle 1, -40° (Diglyme, höher siedende Folgeprodukte der Ummetallierung); Falle 2, -196° [SiH₄, (CH₃)₃SiCl, (CH₃)₃-SiSiH₃].

Fraktionierung B. Falle 1 (Inhalt A2), 20°; Falle 2, -165° [(CH₃)₃SiCl, (CH₃)₃SiSiH₃]; Falle 3, -196° (SiH₄).

Fraktionierung C. Falle 1 (Inhalt B2), -80° [(CH₃)₃SiCl]; Falle 2, -196° [tensionsreines (CH₃)₃SiSiH₃]. Ausbeute: 1.01 g (9.7 mMol) (CH₃)₃SiSiH₃, 32% bez. auf SiH₃K.

Beim Erwärmen von -196° auf -40° reagieren äquimolare Mischungen

(30 mMol) von SiH_3K und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ in Monoglyme unter Bildung von SiH_4 , $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{SiH}_2$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{SiH}$ und relativ wenig $(\text{CH}_3)_3\text{SiSiH}_3$. Ähnliches gilt beim Erwärmen einer Mischung von überschüssigem SiH_3K (2.60 g, 37 mMol) mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (2.94 g, 27 mMol) in 10 ml Diglyme von -196° auf 20° oder beim Erwärmen in 70 ml Dimethyläther von -196° auf -78° . Ohne Lösungsmittel reagiert bei 20° SiH_3K mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ nicht. Zwischen -54 und $+14^\circ$ gilt die Tensionsgleichung $\log P$ (mm) = $-1204.70/T + 6.39840$ (siehe Tabelle 1).

TABELLE 1

TENSIONEN VON $(\text{CH}_3)_3\text{SiSiH}_3$

Temp. (°C)	T (°K)	$P_{\text{gef.}}$ (mm)	$P_{\text{ber.}}$ (mm)
-54.0	219.2	7.9	7.9
-36.8	236.4	19.0	20.0
-26.1	247.1	33.5	33.4
+14.2	287.4	161.0	161.0

TABELLE 2

TENSIONEN VON $(\text{CH}_3)_3\text{GeSiH}_3$

Temp. (°C)	T (°K)	$P_{\text{gef.}}$ (mm)	$P_{\text{ber.}}$ (mm)
-10.9	262.3	24.5	24.6
0.0	273.2	44.5	44.5
+12.7	285.9	83.5	82.2

Molekulargewicht aus der Gasdichte 104.4. ($(\text{CH}_3)_3\text{SiSiH}_3$ ber.: 104.30). 15.68 ml NTP (0.70 mMol) bilden bei der Hydrolyse bei 20° mit $\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$ 60.48 ml NTP (2.70 mMol) H_2 . Ber.: 2.80 mMol nach



PMR-Spektrum in Benzol-Lösung bei 32° , äußerer Standard TMS, Varian A 60: $\delta(\text{HC})$ 10.402; $\delta(\text{HSi})$ 7.411 ppm; Integral-Verhältnis 3.01 : 1.

Infrarotspektren (st stark, m mittel, s schwach): 2979.7 st, 2922.9 s, 2139.5 st, 1409.3 m, 1253.3 st, 1062.0 m, 903.3 st, 836.8 st, 702.6 m, 617.5 m, 498.2 m (cm^{-1}).

Bis(trimethylsilyl)silan $\{[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{SiH}_2\}$ und *Tris(trimethylsilyl)silan* $\{[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{SiH}\}$

Zu einer Lösung von 2.17 g (20 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ in 20 ml Monoglyme wurden bei 20° unter magnetischem Rühren innerhalb von 30 Min 1.65 g (22.1 mMol) SiH_3K (dargestellt aus 495 ml NTP SiH_4) in 50 ml Monoglyme getropft. Danach wurde 120 Min weiter gerührt, sodann fraktioniert kondensiert.

Fraktionierung A. Reaktionsgefäß, 20° ; Falle 1, -78° {Monoglyme, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{SiH}_2$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{SiH}$ }; Falle 2, -170° [wenig $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiSiH}_3$]; Falle 3, -196° (SiH_4).

Fraktionierung B. Falle 1 (Inhalt A 2), 20° ; Falle 2, -78° [$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$]; Falle 3, -196° [wenig $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiSiH}_3$].

Fraktionierung C. Falle 1 (Inhalt B 3), -60° ; Falle 2, -78° [$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$]; Falle 3, -196° [0.8 mMol tensionsreines $(\text{CH}_3)_3\text{SiSiH}_3$].

Fraktionierung D. Falle 1. (Inhalt A 1). -40° {destillativ nicht trennbares Gemisch aus $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{SiH}_2$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{SiH}$ }; Falle 2, -196° {Monoglyme, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{SiH}_2$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{SiH}$ }.

Die Integrale der PMR-Banden von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiH}_2$ verhalten sich wie 9 : 1, die von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ wie 27 : 1.

(Trimethylgermyl)silan $[(\text{CH}_3)_3\text{GeSiH}_3]$

Zu einer Lösung von 9.9 g (50 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{GeBr}$ wurden unter magnetischem Rühren bei 20° innerhalb von 50 Min 1.6 g (23 mMol) SiH_3K (dargestellt aus 515 ml NTP SiH_4) in 50 ml Diglyme getropft, sodann wurde unter weiterem Rühren fraktioniert kondensiert.

Fraktionierung A. Reaktionsgefäß, 20°; Falle 1, -40° (Diglyme); Falle 2, -70° (leer); Falle 3, -196° [SiH_4 , CH_3SiH_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{GeH}$, Si_2H_6 , $(\text{CH}_3)_3\text{GeSiH}_3$].

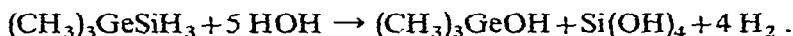
Fraktionierung B. Falle 1 (Inhalt A 3). -165° [CH_3SiH_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{GeH}$, Si_2H_6 , $(\text{CH}_3)_3\text{GeSiH}_3$]; Falle 2, -196° (SiH_4).

Fraktionierung C. Falle 1 (Inhalt B 1), -78° (leer); Falle 2, -110° [$(\text{CH}_3)_3\text{GeH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{GeSiH}_3$]; Falle 3, -196° (2.0 mMol $\text{CH}_3\text{SiH}_3 + \text{Si}_2\text{H}_6$).

Fraktionierung D. Falle 1 (Inhalt C 2), -78°; Falle 2, -78° [tensions- und spektralreines $(\text{CH}_3)_3\text{GeSiH}_3$]; Falle 3, -196° [$(\text{CH}_3)_3\text{GeH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{GeSiH}_3$]. Ausbeute: 0.34 g (2.3 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{GeSiH}_3$, 10% bez. auf SiH_3K .

Bei der Umsetzung von SiH_3K und $(\text{CH}_3)_3\text{GeBr}$ in Monoglyme bildet sich ebenfalls $(\text{CH}_3)_3\text{GeSiH}_3$. Monoglyme läßt sich wegen des noch geringeren Dampfdruckunterschiedes noch schwerer abtrennen als Diglyme. Zwischen -11 und +13° gilt die Tensionsgleichung $\log P$ (mm) = $-1644.56/T + 7.66734$ (siehe Tabelle 2).

Molekulargewicht aus der Gasdichte 145.8. ($(\text{CH}_3)_3\text{GeSiH}_3$ ber.: 148.8). (Gef.: Si, 17.9. $\text{C}_3\text{H}_{12}\text{GeSi}$ ber.: Si, 18.88). 35.85 ml NTP (1.60 mMol) bilden bei der Hydrolyse bei 20° mit $\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$ 131.12 ml NTP (6.30 mMol) H_2 . Ber. 6.40 mMol nach



PMR-Spektrum in Benzol-Lösung bei 32°, äußerer Standard TMS, Varian A 60: $\delta(\text{HC})$ 10.290, $\delta(\text{HSi})$ 7.300 ppm; Integral-Verhältnis 3.02 : 1.

Infrarotspektren (st stark, m mittel, s schwach): 2987.3 st, 2980.7 m, 2152.4 st, 1410.4 m, 1239.2 m, 1006.0 s, 929.5 st, 883.1 st, 822.1 st, 756.4 s, 672.1 m (cm^{-1}).

(Trimethylstannyl)silan $[(\text{CH}_3)_3\text{SnSiH}_3]$

Zu einer Lösung von 10.0 g (65 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ wurden bei 20° unter magnetischem Rühren innerhalb von 60 Min 2.13 g (30 mMol) SiH_3K (dargestellt aus 672 ml NTP SiH_4) in 50 ml Diglyme getropft, sodann fraktioniert kondensiert.

Fraktionierung A. Reaktionsgefäß, 20°; Falle 1, -20° [Diglyme, viel $(\text{CH}_3)_3\text{SnSiH}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{SnH}$, Si_2H_6]; Falle 2, -196° [wenig $(\text{CH}_3)_3\text{SnSiH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SnH}$, Si_2H_6 , SiH_4].

Fraktionierung B. Falle 1 (Inhalt A2), -45° [wenig $(\text{CH}_3)_3\text{SnSiH}_3$]; Falle 2, -196° [$(\text{CH}_3)_3\text{SnH}$, Si_2H_6 , 10.7 mMol SiH_4].

PMR-Spektrum in Benzol-Lösung bei 32°, äußerer Standard TMS Varian A 60: $\delta(\text{HC})$ 10.302, $\delta(\text{HSi})$ 7.077 ppm. $J(\text{H}-\text{C}-^{119}\text{Sn})$ 52.2; $J(\text{H}-\text{C}-^{117}\text{Sn})$ 50.6; $J(\text{H}-\text{Si}-^{119}\text{Sn})$ 52.9; $J(\text{H}-\text{Si}-^{117}\text{Sn})$ 51.6 Hz.

Tris(trimethylstannyl)silan $\{[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{SiH}\}$ und *Tetrakis(trimethylstannyl)silan* $\{[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_4\text{Si}\}$

Auf 2.13 g (30 mMol) SiH_3K (dargestellt aus 672 ml NTP SiH_4) in 40 ml Monoglyme wurden 4.3 g (21.5 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ kondensiert, 10 Stunden auf 20° gehalten, dann fraktioniert kondensiert.

Fraktionierung A. Reaktionsgefäß, 20°; Falle 1, -40° {[$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$] $_4\text{Si}$, [$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$] $_3\text{SiH}$ }; Falle 2, -165° {Monoglyme, [$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$] $_4\text{Si}$, [$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$] $_3\text{SiH}$ }; Falle 3, -196° [Si_2H_6 , $(\text{CH}_3)_3\text{SnH}$, SiH_4].

Fraktionierung B. Falle 1 (Inhalt A 3), -165° [Si_2H_6 , $(\text{CH}_3)_3\text{SnH}$]; Falle 2, -196° (13.0 mMol SiH_4).

Fraktionierung C. Falle 1 (Inhalt A 2), -50° {[$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$] $_4\text{Si}$, [$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$] $_3\text{SiH}$ }; Falle 2, -196° (Monoglyme).

Mehrmals Fraktionierung D (Inhalt C 1). -78° {[$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$] $_4\text{Si}$ -reiche Fraktion; -196° [$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$] $_3\text{SnH}$ -reiche Fraktion}.

[$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$] $_3\text{SiH}$. PMR-Spektrum in Benzol bei 20°. äußerer Standard TMS, Varian A 60: $\delta(\text{HC})$ 9.740 ppm (Dupletttaufspaltung 15.8 Hz); $J(\text{H}-\text{C}-^{119}\text{Sn})$ 47.2 Hz; $J(\text{H}-\text{C}-^{117}\text{Sn})$ verschwindet im Untergrund. Wegen des geringen Anteils an ^1H -Si-Protonen [(1/28) · Gesamtprotonen im Molekül] konnte das HSi-Signal nicht beobachtet werden. Die Si-H-Valenzbande im Infrarotspektrum liegt bei 2147.4 cm^{-1} .

[$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$] $_4\text{Sn}$. PMR-Spektrum in Benzol bei 32°, äußerer Standard TMS: $\delta(\text{HC})$ 9.737 ppm; $J(\text{H}-\text{C}-^{119}\text{Sn})$ 48.6; $J(\text{H}-\text{C}-^{117}\text{Sn})$ 45.2 Hz.

Methylgerman (CH_3GeH_3)

Auf eine Lösung von 0.90 g (7.9 mMol) GeH_3K (dargestellt aus 177 ml NTP GeH_4) in 15 ml Monoglyme wurden 2.13 g (15.0 mMol) CH_3J destilliert, sodann 2.5 Stdn. lang auf 20° erwärmt, dann fraktioniert kondensiert.

Fraktionierung A. Reaktionsgefäß, 20°; Falle 1, -153° (Monoglyme, CH_3GeH_3 , Spuren GeH_4); Falle 2, -196° (0.1 mMol GeH_4).

Fraktionierung B. Falle 1 (Inhalt A 1), 20°; Falle 2, -60° (Monoglyme); Falle 3, -122° (wenig Monoglyme); Falle 4, -196° (123 ml NTP, 5.5 mMol CH_3GeH_3). Die Tensionen stimmen innerhalb der Meßfehlergrenze mit der Tensionsgleichung⁹ für CH_3GeH_3 überein. Ausbeute 70% bez. auf GeH_3K .

(Trimethylsilyl)german [$(\text{CH}_3)_3\text{SiGeH}_3$]

3.26 (30.0 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und 4.02 g (35 mMol) GeH_3K (dargestellt aus 783 ml NTP GeH_4) wurden in 60 ml Diglyme gemeinsam von -196 auf 20° erwärmt, 30 Min magnetisch gerührt und anschließend fraktioniert kondensiert.

Fraktionierung A. Reaktionsgefäß, 20°; Falle 1, -40° (Diglyme, $(\text{CH}_3)_3\text{SiGeH}_3$); Falle 2, -196° [GeH_4 , $(\text{CH}_3)_3\text{SiGeH}_3$]; Falle 3, -196° (GeH_4).

Fraktionierung B. Falle 1 (Inhalt A2 und A3), -145° ($(\text{CH}_3)_3\text{SiGeH}_3$); Falle 2, -196° (15.3 mMol GeH_4). Ausbeute: 0.95 g (6.4 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiGeH}_3$, 18% bez. auf GeH_3K .

Läßt man in Abänderung der obigen Vorschrift $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und GeH_3K in äquimolarem Verhältnis reagieren, so verbleibt bei Reaktionsende in der Reaktionsmischung nicht umgesetztes $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. Durch fraktionierte Kondensation läßt sich $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiGeH}_3$ nicht trennen.

PMR-Spektrum in Benzol-Lösung bei 32°, äußerer Standard TMS, Varian A 60: $\delta(\text{HC})$ 10.483, $\delta(\text{HGe})$ 7.558; Integral-Verhältnis 2,96:1.

Infrarotspektren (st stark, m mittel, s schwach): 2965.6 st, 2898.5 m, 2053.4 st, 1404.5 s, 1256.3 st, 1072.5 m, 902.2 m, 861.0 st, 843.5 st, 788.5 st, 696.2 m (cm^{-1}).

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit, dem Organisch Chemisch Institut T.N.O. Utrecht für die lebenswürdige Überlassung wertvoller Zinnverbindungen.

LITERATUR

- 1 E. J. SPANIER UND A. G. MACDIARMID, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 215.
- 2 P. L. TIMMS, C. C. SIMPSON UND C. S. G. PHILLIPS, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1467.
- 3 S. D. GOKHALE UND W. L. JOLLY, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1141.
- 4 S. D. GOKHALE UND W. L. JOLLY, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 596.
- 5 G. A. GIBBON, Y. ROUSSEAU, C. H. VAN DYKE UND G. J. MAINS, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 114.
- 6 T. D. ANDREWS UND C. S. G. PHILLIPS, *J. Chem. Soc. Ser. A*, (1966) 46.
- 7 E. AMBERGER UND R. RÖMER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 345 (1966) 1.
- 8 H. J. EMELÉUS UND K. M. MACKAY, *J. Chem. Soc.*, (1961) 2676.
- 9 E. AMBERGER UND H. BOETERS, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 114.

J. Organometal. Chem., 12 (1968) 55-62