

## Reaktionen subvalenter Verbindungen des Siliciums mit Benzol und mit Biphenyl

Frank Huppmann, Walter Maringele, Thomas Kottke und Anton Meller

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen (Deutschland)*

(Eingegangen den 16. Januar 1992)

### Abstract

Subvalent species of silicon have been generated by the dehalogenation of dichloro-bis(2,6-dimethylpiperidino)silane (I), dichloro-bis(diethylamino)silane and dichloro(diisopropylamino)methylsilane (VI) with Na/K alloy in hexane containing benzene or biphenyl. From the reaction mixtures products formed by insertion into CH bonds of the aromatic compounds, have been isolated or detected as the aryl substituted aminosilanes (II, IV, VII and IX) and the bis(aminosilanyl)phenylenes (V and VIII). Furthermore benzo[*d*]-1,3-dihydro-1,2,3-trisiloles (III, IX and XII) were formed upon 1,2-substitution of the aromatic rings. Additional products are tris(diethylamino)silane (B) and the 1,3-diphenyltrisilane derivative X. Compounds I, II, III, VI, XI and XII were characterized by their elemental analyses and spectroscopic data (MS, NMR:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ). Compounds IV, V, VII, VIII, IX and X have been detected by MS and in part characterized by NMR and IR data. An X-ray structure analysis has been performed of I.

### Zusammenfassung

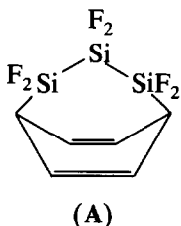
Subvalente Siliciumverbindungen wurden durch Enthalo-genierung von Dichlor-bis(2,6-dimethylpiperidino)silan (I), Dichlor-bis(diethylamino)silan und Dichlor(diisopropylamino)methylsilan (VI) mit Na/K-Legierung in Hexan in Gegenwart von Benzol oder Biphenyl erzeugt. Aus den Reaktionsgemischen konnten Produkte isoliert bzw. nachgewiesen werden, die durch Einschlebung in CH-Bindungen der Aromaten entstanden sind, wie die Aryl-substituierten Aminosilane (II, IV, VII und XI) sowie die Bis(aminosilanyl)phenylene (V und VIII). Ferner die durch 1,2-Substitution an den Aromaten gebildeten Benzo[*d*]-1,3-dihydro-1,2,3-trisilole (III, IX und XII). Weitere Produkte sind Tris(diethylamino)silan (B) und das 1,3-Diphenyl-trisilanderivat X. I, II, III, VI, XI und XII wurden elementaranalytisch und spektroskopisch (MS, NMR:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ) charakterisiert. IV, V, VII, VIII, IX, X (nicht analysenrein) wurden massenspektrometrisch nachgewiesen und teilweise durch NMR und IR-Daten charakterisiert. Von I wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

---

Correspondence to: Dr. A. Meller, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen, Deutschland.

## Einleitung

Die Reaktion von  $\text{SiF}_2$  mit Benzol führt nach Erwärmen des Cokondensates der Reaktionspartner hauptsächlich zum 1,4-Additionsprodukt von trimerem Difluorsilylen an Benzol, dem 2,2,3,3,4,4-Hexafluor-2,3,4-trisilabicyclo[3.2.2]nona-6,8-dien (A) [1]. Dimethylsilylen kann durch Enthalogenerierung von Dichlor(dime-



thylsilan) mit Na/K in einer Heliumatmosphäre erhalten werden [2]. Bei Versuchen, das Dodekamethylcyclohexasilan durch Enthalogenerierung von  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  mit Natrium in Benzol im Autoklaven herzustellen [3], werden nach [4,5] nur sehr geringe Ausbeuten erhalten, während bei der Umsetzung in THF weit höhere Ausbeuten erzielt werden [4,5]. Unabhängig von der Frage, ob in Lösung die Bildung des Dodekamethylcyclohexasilans über die Oligomerisierung von Dimethylsilylen oder die stufenweise Kondensation Carbenoid-analoger Silylradikale verläuft, deuten die vorbeschriebenen Ergebnisse auf eine mögliche Reaktion der gebildeten, subvalenten Siliciumverbindungen mit dem Benzol. Im Zusammenhang mit den von uns untersuchten Reaktionen von subvalenten Borverbindungen mit Aromaten [6–9] schien es von Interesse, mögliche Reaktionsprodukte von subvalenten Siliciumverbindungen (generiert durch Enthalogenerierung entsprechender Dichlorsilanderivate mit Na/K in flüssiger Phase) mit Aromaten zu untersuchen. Wie wir schon bei Germaniumverbindungen gezeigt haben [10], ist Stickstoff als Ligand dabei besonders geeignet, niedrige Koordinationsstufen durch Ausbildung zusätzlicher  $\pi$ -Bindungen zu stabilisieren, was einen übersichtlicheren Reaktionsverlauf erwarten läßt. Zugleich sollte durch die sterisch ziemlich anspruchsvollen Dialkylaminoreste der Eigenkondensation der Siliciumverbindungen entgegengewirkt werden.

## Ergebnisse und Diskussion

Bei der Aufarbeitung der Reaktionsgemische, die bei der Enthalogenerierung der Bis(dialkylamino)dichlorsilane bzw. von Dichlor(diisopropylamino)methylsilan durch Na/K-Legierung in Hexan mit Benzol und mit Diphenyl erhalten wurden, konnten vor allem zwei Gruppen von Reaktionsprodukten isoliert bzw. nachgewiesen werden, die auf nachfolgende Umsetzungen zurückzuführen sind:

(i) Addition von  $(\text{R}_2\text{N})_2\text{Si}$ - bzw.  $({}^i\text{Pr}_2\text{N})\text{MeSi}$ -Einheiten an den Aromaten unter Einschlebung in CH-Bindungen und

(ii) 1,2-Substitution am Aromaten unter Bildung der entsprechenden 1,2,3-Tris(dialkylamino)benzo[d]-1,3-dihydro-1,2,3-trisilole.

Produkte, die nach (i) und (ii) gebildet werden, lassen sich auch nebeneinander nachweisen. In allen Fällen blieb das aromatische System erhalten. Die Aufarbeitung durch fraktionierende Hochvakuumdestillation der zum Teil viskosen bis wachsartigen Produkte ist verlustreich, so daß die Ausbeuten an reinen bzw. stark angereicherten Produkten niedrig erscheinen.

Im einzelnen wurden die folgenden Verbindungen isoliert bzw. spektroskopisch (MS; NMR:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ; IR) nachgewiesen.

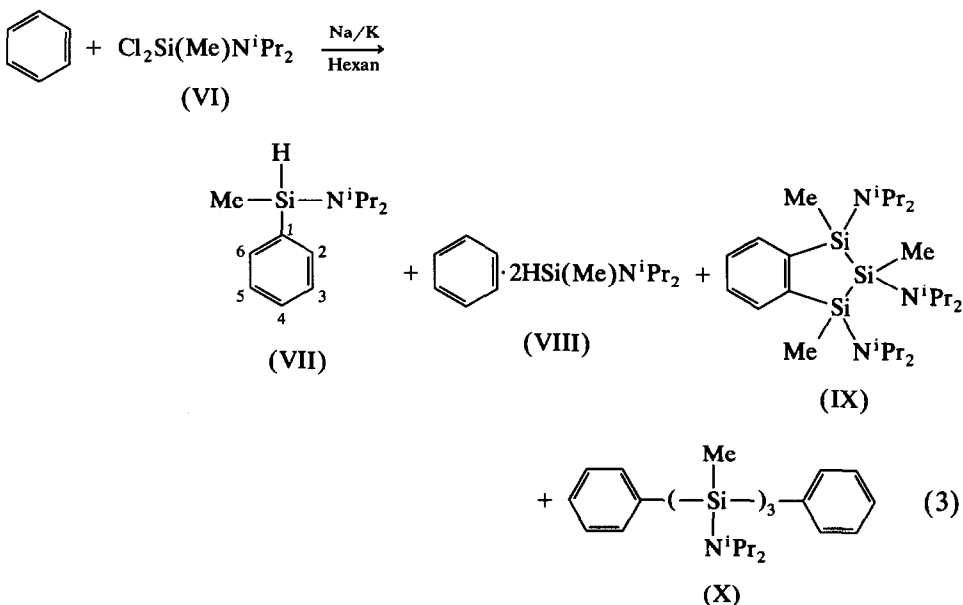
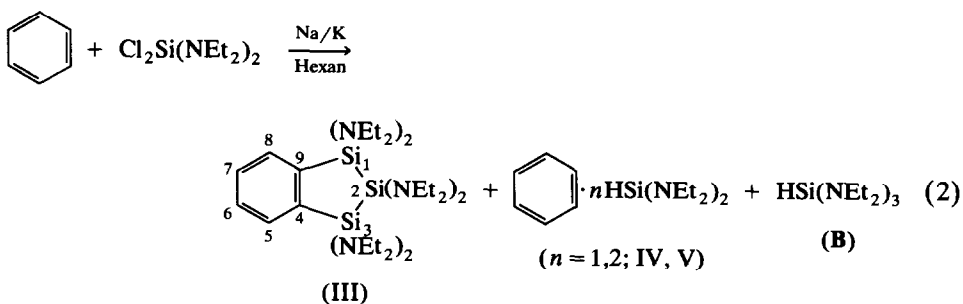
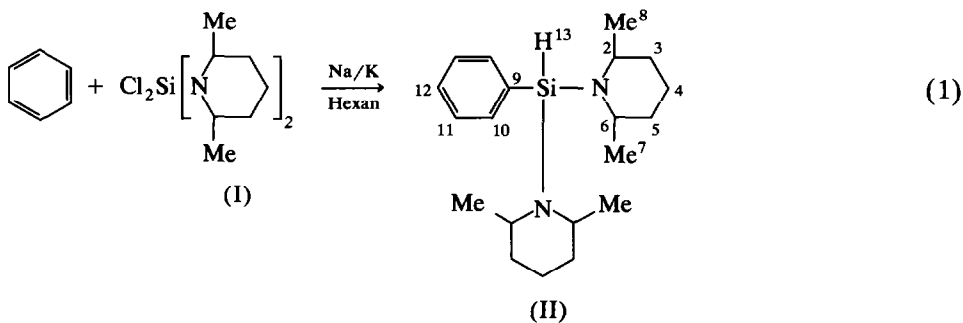
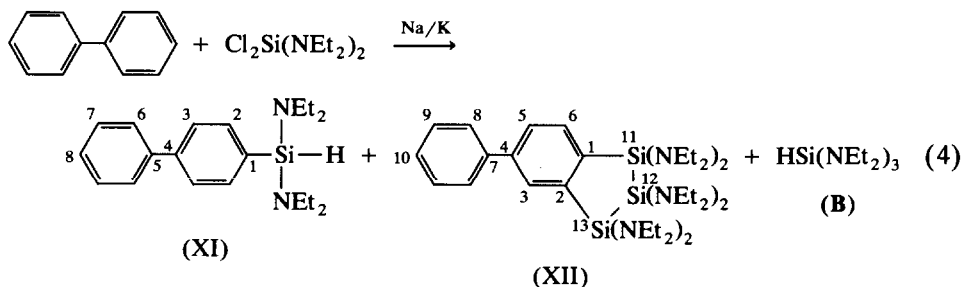


Tabelle 1

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ )

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a$
Si(1)	2638(1)	2039(1)	3420(1)	19(1)
Cl(1)	2030(1)	1043(1)	4409(1)	32(1)
Cl(2)	2443(1)	1165(1)	2037(1)	32(1)
N(1)	4242(2)	2307(1)	4033(1)	22(1)
C(1)	4736(2)	3370(2)	4325(2)	24(1)
C(2)	5475(2)	3444(2)	5549(2)	31(1)
C(3)	6523(2)	2612(2)	5950(2)	36(1)
C(4)	5905(2)	1552(2)	5656(2)	31(1)
C(5)	5174(2)	1436(2)	4430(2)	27(1)
C(6)	5526(2)	3784(2)	3626(2)	41(1)
C(7)	6103(2)	1265(2)	3779(2)	39(1)
N(2)	1613(2)	3057(1)	3098(1)	20(1)
C(8)	1358(2)	3614(2)	2047(2)	23(1)
C(9)	1580(2)	4771(2)	2233(2)	28(1)
C(10)	856(2)	5214(2)	2966(2)	32(1)
C(11)	1261(2)	4643(2)	4048(2)	29(1)
C(12)	1026(2)	3475(2)	3899(2)	22(1)
C(13)	3(2)	3371(2)	1217(2)	32(1)
C(14)	-428(2)	3200(2)	3633(2)	30(1)

<sup>a</sup> Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors.

Obwohl einzelne Vertreter der Dihydro- bzw. Tetrahydrotrisilole bekannt sind [11,12], sind die Verbindungen III, IX und XII unseres Wissens die ersten Trisilolderivate, die an aromatische Ringe ankondensiert sind. Einen möglichen Mechanismus für den Aufbau von Si-Triaden gibt [13] an. Dieser Mechanismus müßte für den hier vorliegenden Fall unter Einbeziehung von HCl-Eliminierungsstufen erweitert werden.

### Molekülstruktur von I \*

Die Atomkoordinaten sind in Tab. 1, Bindungsabstände und -winkel in Tab. 2 zusammengestellt. Das Grundgerüst des disubstituierten Chlorsilans ist ein

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56068, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 2

## Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel (°) von Verbindung I

Si(1)–Cl(1)	206.9(2)	Si(1)–Cl(2)	206.8(2)
Si(1)–N(1)	168.1(3)	Si(1)–N(2)	167.8(3)
N(1)–C(1)	147.6(3)	N(1)–C(5)	148.2(3)
C(1)–C(2)	152.3(3)	C(1)–C(6)	152.9(4)
C(2)–C(3)	151.9(3)	C(3)–C(4)	151.5(3)
C(4)–C(5)	152.8(3)	C(5)–C(7)	152.3(4)
N(2)–C(8)	148.3(3)	N(2)–C(12)	148.4(3)
C(8)–C(9)	152.0(3)	C(8)–C(13)	153.0(3)
C(9)–C(10)	152.6(4)	C(10)–C(11)	151.5(3)
C(11)–C(12)	153.0(3)	C(12)–C(14)	153.0(3)
Cl(1)–Si(1)–Cl(2)	103.6(1)	Cl(1)–Si(1)–N(1)	108.8(1)
Cl(2)–Si(1)–N(1)	108.4(1)	Cl(1)–Si(1)–N(2)	108.9(1)
Cl(2)–Si(1)–N(2)	110.1(1)	N(1)–Si(1)–N(2)	116.3(1)
Si(1)–N(1)–C(1)	122.7(1)	Si(1)–N(1)–C(5)	118.6(1)
C(1)–N(1)–C(5)	118.2(7)	N(1)–C(1)–C(2)	110.2(2)
N(1)–C(1)–C(6)	113.4(2)	C(2)–C(1)–C(6)	113.2(2)
C(1)–C(2)–C(3)	112.6(2)	C(2)–C(3)–C(4)	109.8(2)
C(3)–C(4)–C(5)	112.5(2)	N(1)–C(5)–C(4)	110.0(2)
N(1)–C(5)–C(7)	114.3(2)	C(4)–C(5)–C(7)	112.6(2)
Si(1)–N(2)–C(8)	121.0(1)	Si(1)–N(2)–C(12)	120.6(1)
C(8)–N(2)–C(12)	118.2(2)	N(2)–C(8)–C(9)	111.1(2)
N(2)–C(8)–C(13)	112.9(2)	C(9)–C(8)–C(13)	112.1(2)
C(8)–C(9)–C(10)	112.4(2)	C(9)–C(10)–C(11)	110.1(2)
C(10)–C(11)–C(12)	112.2(2)	N(2)–C(12)–C(11)	110.8(2)
N(2)–C(12)–C(14)	113.6(2)	C(11)–C(12)–C(14)	111.8(2)

Tetraeder, wobei aufgrund des sterischen Anspruchs der Piperidinogruppen der N1–Si1–N2-Winkel mit  $116.3(1)^\circ$  aufgeweitet und demzufolge der Cl1–Si1–Cl2-Winkel mit  $103.6(1)^\circ$  verengt ist. Beide Stickstoffatome zeigen trigonal planare Geometrie (Winkelsummen:  $359.5$  (N1) bzw.  $359.8^\circ$  (N2)), sämtliche Methylgruppen der beiden Ringe sind dem zentralen Si-Atom abgewandt.

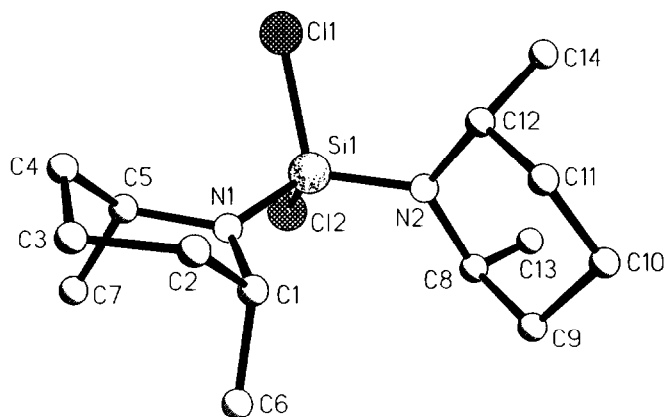


Fig. 1. Molekülstruktur von I.

### Kristallographische Daten von I

Ein farbloser Kristall der Größe  $0.3 \times 0.4 \times 0.5$  mm wurde auf einem Siemens-Stoe AED-Vierkreisdiffraktometer mit monochromatisierter Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å) bei  $-120^{\circ}\text{C}$  vermessen. I kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit den Zellkonstanten  $a$  1077.7(2),  $b$  1292.3(3),  $c$  1296.4(2) pm,  $\beta$   $109.33(2)^{\circ}$ ,  $V$   $1.704(1)$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}}$   $1264$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu$   $0.443$  mm<sup>-1</sup> und  $F(000) = 696$ . Es wurden 2987 Reflexe, davon 2205 unabhängige, in einem  $2\theta$ -Bereich von  $8$ – $45^{\circ}$  gemessen. Die Strukturlösung erfolgte mit Hilfe Direkter Methoden (G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 46 (1990) 467), die Verfeinerung nach dem Kleinste-Quadrate-Verfahren (SHELXTL PLUS) mit 2007 Reflexen ( $F > 3\sigma(F)$ ). Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell in die Verfeinerung mit einbezogen. Die isotropen Auslenkungsparameter geometrisch äquivalenter Wasserstoffatome wurden gemeinsam frei verfeinert. Die Anzahl der verfeinerten Parameter betrug 176. Das Gewichtungsschema war  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0001F^2$ ; die  $R$ -Faktoren sind  $R = 0.030$  und  $wR = 0.037$  bei einer maximalen Restelektronendichte von  $2.8 \times 10^2$  e nm<sup>-3</sup> und einem Minimum von  $-1.9 \times 10^2$  e nm<sup>-3</sup>.

### Beschreibung der Versuche

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit unter Stickstoffatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Elementaranalysen: Analytisches Laboratorium Beller, Göttingen. MS (EI 70 eV, FI): Varian MAT-CH5. Hochauflösung: Finnigan MAT 8230. Die  $m/z$ -Werte geben die höchsten Spitzen der Isotopenmuster an. NMR: <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si (TMS int., Lösungen in CDCl<sub>3</sub>): Bruker WP 80 SY und Bruker 250. Ausgangsverbindungen: Dichlorbis(diethylamino)silan [14].

### Dichlor-bis(2,6-dimethylpiperidino)silan (I)

Unter Rühren wurde zu 113 g (1.00 mol) 2,6-Dimethylpiperidin, gelöst in 300 ml Hexan, 1 mol n-Butyllithium (in Hexan) zugetropft und bis zum Ende der Gasentwicklung erwärmt. Dann wurde die viskose, rotbraune Lösung zu 84 g (0.50 mol) SiCl<sub>4</sub> in 100 ml Hexan unter Rühren zugetropft, das ausgefallene LiCl auf der Drucknutsche entfernt und das Hexan abdestilliert. Langsame Destillation über eine Kleindestille ergab bis  $100^{\circ}\text{C}/0.0005$  Torr einen Vorlauf von Cl<sub>3</sub>SiNC<sub>7</sub>H<sub>14</sub>. I hat eine Siedepunkt von  $115$ – $120^{\circ}\text{C}/5 \times 10^{-4}$  Torr und kristallisiert über Nacht zu farblosen Kristallen mit dem Schmp.  $43^{\circ}\text{C}$ . Die Ausbeute ist 40 g (25%), bezogen auf SiCl<sub>4</sub>. NMR:  $\delta(^1\text{H}) = 1.25$  (d, <sup>3</sup>J(HH) 2.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.35–2.00 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 3.72 (m, 2H, CH);  $\delta(^{13}\text{C}) = 23.3$  (CH<sub>3</sub>), 14.1 (*p*-CH<sub>2</sub>), 30.9 (*m*-CH<sub>2</sub>), 45.4 (CH);  $\delta(^{29}\text{Si}) = -33.6$ .

C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Si (323.37). MS (EI): 322 (5%) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 208(100); (FI): 322(100). Elementaranalyse: Ber. (Gef.) (%): C, 52.2 (52.6); H, 8.7 (8.4); N, 8.7 (8.6); Cl, 21.7 (21.9).

### Bis(2,6-dimethylpiperidino)phenylsilan (II)

Zur Legierung aus 15 g K und 5 g Na (0.3 mol), die in 400 ml Benzol suspendiert war, wurden unter Rühren 97 g (0.6 mol) I in 50 ml Hexan zugetropft.

Die blaugraue Suspension wurde 12 h bei 23°C gerührt und dann 24 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sie sich graubraun verfärbte. Der feste Rückstand wurde über eine Drucknutsche abfiltriert und aus dem Filtrat das Lösungsmittelgemisch abdestilliert. Die verbleibenden 60 ml rotbraunes Öl wurden im Hochvakuum über eine Kleindestille fraktionierend destilliert. Dabei wurden 15 g unumgesetztes I (Sdp. 115–120°C/0.0005 Torr) erhalten. Zwischen 125–140°C/0.0005 Torr fielen 25 g von wenig verunreinigtem II an, während von 150–180°C/0.0005 Torr ein nicht auftrennbares Substanzgemisch erhalten wurde. Nach Redestillation bei 125°C/0.0005 Torr betrug die Ausbeute an farblosem, öligem II 20 g (20.2%), bezogen auf I. NMR: Pos:  $\delta(^1\text{H}) + \delta(^{13}\text{C})$  (die Positionen ergeben sich aus dem Formelschema) = 3/5: 1.35–1.55 (m, 8H) + 31.5; 4: 1.42 (m, 2H) + 14.9; 4: 1.84 (m, 2H) + 14.9; 2/6: 3.40 (md,  $^3J(\text{HH}) = 6.4$  Hz, 2H) + 45.3; 2'/6': 3.46 (md,  $^3J(\text{HH}) = 6.4$  Hz, 2H) + 45.9; 7/8: 1.08 (d,  $^3J(\text{HH}) = 6.4$  Hz, 6H) + 24.0; 7'/8': 1.22 (d,  $^3J(\text{HH}) = 6.4$  Hz, 6H) + 24.4; 9:  $\delta(^{13}\text{C}) = 138.1$  (quartär); 11: 7.33 (m, 2H) + 127.6; 11: 7.63 (m, 2H) + 134.3; 12: 7.33 (m, 1H) + 129.0; 13:  $\delta(^1\text{H}) = 4.79$  (s, 1H).  $\delta(^{29}\text{Si}) = -20.0$ . Im IR-Spektrum liegt  $\nu(\text{SiH})$  bei 2084.5  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{Si}$  (330.25). MS  $m/z$  (%) EI: 330(18) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 217(100); FI: 330(100). Elementaranalyse: Ber. (Gef.) (%): C, 72.72 (72.62); H, 10.30 (10.23); N, 8.48 (8.56).

*1,1,2,2,3,3-Hexakis(diethylamino)benzo[d]-1,3-dihydro-1,2,3-trisilol (III), Bis(diethylamino)phenylsilan (IV), Bis[bis(diethylamino)silanyl]phenylen (V) und Tris(diethylamino)silan (B)*

wurden durch Zutropfen von 81 g (0.33 mol)  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{NEt}_2)_2$  zur gerührten Suspension von 18 g K und 6 g Na in 400 ml Hexan mit 100 g Benzol erhalten. Die Reaktion verlief bei 22°C ohne Temperaturerhöhung. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wurde 24 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sich das blaue Reaktionsgemisch nach schwarz verfärbte. Nach Abkühlen wurde der schwarze Rückstand über eine Drucknutsche entfernt und die Lösungsmittel aus dem Filtrat abdestilliert, wobei 70 ml eines grünbraunen Öls verblieben. Die fraktionierende Destillation im Hochvakuum über eine Kleindestille führte zu 23 g nicht umgesetztem  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{NEt}_2)_2$  (Sdp. 45–64°C/0.0005 Torr). Zwischen 115–130°C/0.0005 Torr geht eine Fraktion (6 g) über, die Anteile von IV enthält, das nicht von  $\text{HSi}(\text{NEt}_2)_3$  (B) getrennt werden konnte. Von 145–160°C/0.0005 Torr wurden 3 g an etwas verunreinigtem V gesammelt, während III (9 g) fast rein zwischen 170–175°C/0.0005 Torr überging. Redestillation im Drehkugelrohr ergab 4 g (0.0067 mol, 6%) an farblosem, wachsartigem III vom Sdp. 170°C/0.0005 Torr. NMR:  $\delta(^1\text{H}) + \delta(^{13}\text{C})$  (Zuordnung durch CH und HH Korrelationen, Pos. siehe Formelschema): 1/3: 0.95 (t,  $^3J(\text{HH})$  7.0 Hz, 24H) + 14.3; 2: 0.95 (t,  $^3J(\text{HH})$  7.0 Hz, 12H) + 14.7; 1/3: 2.88 (2 q,  $^3J(\text{HH})$  7.0 Hz, 8H) + 39.1; 1/3: 2.99 (q,  $^3J(\text{HH})$  7.0 Hz, 4H) + 39.1; 2: 3.01 (q,  $^3J(\text{HH})$  7.0 Hz, 4H) + 42.8; 4/9:  $\delta(^{13}\text{C}) = 150.4$  (quartär); 5/8: 7.60 (dd,  $J$  5.5, 3.2 Hz, 2H) + 132.8; 6/7: 7.24 (dd,  $J = 5.5, 3.2$  Hz, 2H) + 126.9.  $\delta(^{29}\text{Si}) = -20.2$  (1/3),  $-11.6$  (2), Int. 2/1.

$\text{C}_{30}\text{H}_{64}\text{N}_6\text{Si}_3$  (593.13). MS:  $m/z$  (%) EI: 592(7) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 44(100); FI = 592(100). Elementaranalyse: Ber. (Gef.) (%): C, 60.81 (61.17); H, 10.81 (11.81); N, 14.19 (13.73).

IV:  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Si}$  (250.46). MS:  $m/z$  (%) EI: 250(40) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 178(100); FI 250(100). Von B:  $\text{C}_{12}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{Si}$  (245.48) nicht sauber trennbar.

V:  $C_{22}H_{46}N_4Si_2$  (422.80). MS:  $m/z$  (%) EI: 422(5) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 249(100); FI: 422(100). NMR:  $\delta(^1H) = 4.30$  (SiH). NMR:  $\delta(^{29}Si) = -20.7$ . IR:  $\nu(SiH) 2091\text{ cm}^{-1}$ . Die NMR-Spektren zeigen noch Verunreinigungen an.

#### *Tris(diethylamino)silan (B)*

das erstmals 1962 hergestellt [15] und auch bei der Darstellung von XI (s. unten) isoliert wurde (Sdp.  $87^\circ\text{C}/0.0005\text{ Torr}$ ), zeigt folgende NMR-Daten:  $\delta(^1H) + \delta(^{13}C)$ : 1.00 (t,  $^3J(HH) 7.0\text{ Hz}$ , 18H) + 15.0, 2.85 (q,  $^3J(HH) 7.0\text{ Hz}$ , 12H) + 38.5, 4.25 (s, 1H für SiH).  $\delta(^{29}Si) = -28.5$ . IR:  $\nu(SiH) 2108\text{ cm}^{-1}$ .

$C_{12}H_{31}N_3Si$  (245.48). MS:  $m/z$  (%) EI: 245(80) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 173(100); FI: 245(100).

#### *Dichlor(diisopropylamino)methylsilan (VI)*

wurde unter Eiskühlung und Rühren durch Zutropfen einer Mischung von 101 g (1.0 mol) Diisopropylamin und 106 g (1.05 mol) Triethylamin zu 149.5 g (1.0 mol) Trichlormethylsilan in 600 ml  $CCl_4$  hergestellt. Es wurde noch 4 h bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt und nach langsamem Erwärmen 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfristen von Triethylammoniumchlorid wurde  $CCl_4$  abdestilliert. Die Vakuumdestillation des Rückstandes lieferte 169 g (79%) VI vom Sdp.  $80\text{--}85^\circ\text{C}/10\text{ Torr}$ . NMR-Daten:  $\delta(^1H) + \delta(^{13}C)$ : 0.88 (s, 3H) + 8.0, 1.19 (d,  $^3J(HH) 7.3\text{ Hz}$ , 12H) + 23.5, 3.48 (q,  $^3J(HH) 7.3\text{ Hz}$ , 2H) + 45.7.  $\delta(^{29}Si) = -4.0$ .

$C_7H_{17}Cl_2NSi$  (214.21). MS:  $m/z$  (%) EI: 213(1) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 43(100); FI: 213(100). Elementaranalyse: Ber. (Gef.) (%): C, 39.25 (39.20); H, 8.00 (7.91); Cl, 32.9 (33.0); N, 6.54 (6.64).

#### *Diisopropylamino(methyl)(phenyl)silan (VII)*

Unter Rühren wurden während 2 h 71.0 g (0.33 mol) VI zur Suspension der Legierung von 18 g K + 6 g Na (0.66 mol) in 400 ml Hexan und 100 ml Benzol getropft. Die stark exotherme Reaktion verlief unter Schwarzfärbung des Reaktionsgemisches. Es wurde noch 12 h bei  $23^\circ\text{C}$  und 24 h unter Rückfluß weitergerührt. Der gebildete dunkelblaue Feststoff wurde über eine Drucknutsche abfiltriert und Hexan und Benzol aus dem Filtrat abdestilliert. Die verbleibenden 60 ml eines rotbraunen Öls wurden in einer Kleindestille fraktioniert. Dabei gingen zwischen  $45\text{--}50^\circ\text{C}/0.0005\text{ Torr}$  12 g VI, von  $58\text{--}85^\circ\text{C}/0.0005\text{ Torr}$  7 g noch unreines VII, zwischen  $120\text{--}150^\circ\text{C}/0.0005\text{ Torr}$  9 g eines Substanzgemisches mit VII und VIII, von  $173\text{--}180^\circ\text{C}/0.0005\text{ Torr}$  3 g verunreinigtes IX und von  $205\text{--}210^\circ\text{C}/0.0005\text{ Torr}$  etwas verunreinigtes X über. Redestillation der zweiten Fraktion im 3-Kugelrohr ( $55^\circ\text{C}/0.0005\text{ Torr}$ , Luftbadtemp.) lieferte 3 g (4% Ausbeute) an nicht ganz analysenreinem, jedoch spektroskopisch vollständig charakterisierbarem VII als farblose Flüssigkeit.

VII: NMR:  $\delta(^1H) + \delta(^{13}C)$ : 0.44 (d,  $^3J(HH) 3.4\text{ Hz}$ , 3H,  $SiCH_3$ ) + (-2.3), 1.12 (d,  $^3J(HH) 6.7\text{ Hz}$ , 12H) + 24.2, 3.20 (qq,  $^3J(HH) 6.7\text{ Hz}$ , 2H) + 45.4, 5.01 (q,  $^3J(HH) 3.4\text{ Hz}$ , 1H, Si-H), 7.60 (m, 2H, Pos. 3/5) + 127.6, 7.60 (m, 2H, Pos. 2/6) + 134.3, 7.35 (m, 1H, Pos. 4) + 129.0.  $\delta(^{29}Si) = -23.8$ . IR:  $\nu(SiH) = 2137\text{ cm}^{-1}$ .

$C_{13}H_{23}NSi$  (221.41). MS:  $m/z$  (%) EI: 221(5) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 206(100); FI: 221(100).

Die stärker verunreinigten Verbindungen VIII–X, die massenspektrometrisch gut erfaßbar sind (die Isotopenverteilung entspricht jeweils vollkommen den angegebenen Formeln), konnten durch NMR nur teilweise charakterisiert werden.



*Bis[diisopropylamino(methyl)silanyl]phenylen (VIII)*. NMR:  $\delta(^1\text{H}) = 4.87$  (q,  $^3J(\text{HH})$  4.2 Hz, SiH).  $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{Si}_2$  (364.72). MS:  $m/z$  (%) EI: 364(5), 220(100); FI: 364(100).

*1,2,3-Tris[diisopropylamino(methyl)]benzo[d]-1,3-dihydro-1,2,3-trisilol (IX)*. NMR:  $\delta(^{29}\text{Si}) = -14.0$  und  $-21.2$  (Int. 2/1).  $\text{C}_{27}\text{H}_{55}\text{N}_3\text{Si}_3$  (506.00), MS:  $m/z$  (%) EI: 505(30) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 262(100); FI: 505(100).

*1,2,3-Tris[diisopropylamino(methyl)]-1,3-diphenyl-trisilan (X)*. NMR:  $\delta(^{13}\text{C})$  (für  $\text{SiCH}_3$ ) 2.6 und 3.0 (Int. 2/1).  $\delta(^{29}\text{Si}) = -21.9$  und  $-9.7$  (Int. 2/1).  $\text{C}_{33}\text{H}_{61}\text{N}_3\text{Si}_3$  (584.11), MS:  $m/z$  (%) EI: 583(1), 262 (100); FI: 583(100).

*Bis(diethylamino)-4-biphenylsilan (XI) und 1,1,2,2,3,3-Hexakis(diethylamino)-(4-phenylbenzo[d])-1,2-dihydro-1,2,3-trisilol (XII)*

Zu der Emulsion von 18 g K und 6 g Na (0.66 mol) in einer Lösung von 102 g (0.66 mol) Diphenyl in 400 ml Hexan wurden unter Rühren während 2 h 81.0 g (0.33 mol)  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{NEt}_2)_2$  getropft. Während der stark exothermen Reaktion färbte sich die Lösung tiefschwarz. Nach 12 h Rühren bei 23°C und 24 h unter Rückfluß wurde der feste Rückstand über eine Drucknutsche abfiltriert. Nach Abdestillieren von Hexan aus dem Filtrat verblieben 120 g Substanz, die über eine Kleindestille fraktioniert wurden. 15 g nicht umgesetztes  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{NEt}_2)_2$  (Sdp. 60–65°C/0.0005 Torr), 11 g B (Sdp. 87°C/0.0005 Torr), etwa 80 g Biphenyl (Sdp. 95–100°C/0.0005 Torr), 8 g einer stark mit XI angereicherten Fraktion (Sdp. 140–150°C/0.0005 Torr) und aus dem Rückstand durch Destillation im 3-Kugelrohr 4 g einer Rohfraktion von XII (Sdp. 230°C/0.0005 Torr, Luftbadtemp.) erhalten. Redestillation der beiden hochsiedenden Fraktionen im 3-Kugelrohr lieferte 6 g (5.6%) an reinem XI (Sdp. 150°C/0.0005 Torr, Luftbadtemp., farblose Flüssigkeit) und 3.5 g (4.7%) an reinem XII (Sdp. 205°C/0.0005 Torr, Luftbadtemp., bräunliche, hochviskose Schmelze).

XI: NMR:  $\delta(^1\text{H}) + \delta(^{13}\text{C})$ : 1.00 (t,  $^3J(\text{HH})$  7.0 Hz, 12H) + 15.2, 2.92 (t,  $^3J(\text{HH})$  7.0 Hz, 8H) + 39.6, 4.85 (s,  $^1\text{H}$ , SiH). Pos. 1:  $\delta(^{13}\text{C}) = 136.3$  (quartär), Pos. 2: 7.60 (dd,  $^3J = 8$  Hz,  $^5J$  nicht aufgel. 2H) + 135.2, Pos. 3: 7.60 (dd,  $^3J$  8,  $^4J$  1.8 Hz, 2H) + 126.5, Pos. 4/5:  $\delta(^{13}\text{C}) = 141.3, 142.0$  (quartär), Pos. 6: 7.65 (dd,  $^3J$  8.4,  $^4J$  1.6 Hz, 2H) + 127.2, Pos. 7: 7.42 (dd,  $^3J$  8.4 und 7.8 Hz, 2H) + 128.8, Pos. 8: 7.32 (dd,  $^3J$  7.8,  $^4J$  1.6 Hz, 1H) + 127.3.  $\delta(^{29}\text{Si}) = -19.6$ . IR:  $\nu(\text{SiH}) = 2094 \text{ cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Si}$  (326.68). MS:  $m/z$  (%) EI: 326(20) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 100(100), FI: 326(100). Elementaranalyse: Ber. (Gef.) (%): C, 73.6 (73.4); H, 9.2 (9.7); N, 8.6 (8.4).

XII: NMR:  $\delta(^1\text{H}) + \delta(^{13}\text{C})$ : 0.97 (d,  $^3J(\text{HH})$  7.0 Hz, 36H) + 14.3, +14.4, +14.7; 2.91–3.03 (q,  $^3J(\text{HH})$  7.0 Hz, 16H) + 39.1; 3.01 (q,  $^3J(\text{HH})$  7.0 Hz, 8H) + 42.8; Pos. 1/2:  $\delta(^{13}\text{C}) = 149.3/150.9$  (quartär); Pos. 3: 7.93 (dd,  $^4J$  2.0,  $^5J$  0.7 Hz, 1H) + 131.2; Pos. 4/7:  $\delta(^{13}\text{C}) = 139.0$  (quartär); Pos. 5: 7.50 (dd,  $^3J$  7.8,  $^4J$  2.0 Hz, 1H) + 125.7; Pos. 6: 7.72 (dd,  $^3J$  7.8,  $^5J$  0.7 Hz, 1H) + 133.2; Pos. 8: 7.64 (dd,  $^3J$  8.4,  $^4J$  1.6 Hz, 1H) + 127.0; Pos. 9: 7.43 (dd,  $^3J$  8.4,  $^3J$  7.8 Hz, 1H) + 128.7; Pos. 10: 7.31 (dd,  $^3J$  7.8,  $^4J$  1.6 Hz, 1H) + 126.8.  $\delta(^{29}\text{Si})$ : Pos. 11/13 =  $-19.9/-20.3$ ; Pos. 12 =  $-11.7$ .

$\text{C}_{36}\text{H}_{68}\text{Si}_3\text{N}_6$  (669.22). MS:  $m/z$  (%) EI: 668(1) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 100(100), FI: 668(100). Peak matching: Ber. (Gef.): 668.481333 (668.480390). Elementaranalyse: Ber. (Gef.) (%): C, 64.7 (65.5); H, 10.2 (10.3).

## Dank

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie.

## Literatur

- 1 P.L. Timms, D.D. Stump, R.A. Kent und J.L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 940.
- 2 P.S. Skell und E.J. Goldstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 1442.
- 3 C.A. Burkhard, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 963.
- 4 E. Hengge und H. Reuter, *Naturwissenschaften*, 49 (1962) 514.
- 5 U. Stolberg, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 206.
- 6 A. Meller, D. Bromm, W. Maringgele, D. Böhler und G. Elter, *J. Organomet. Chem.*, 347 (1988) 11.
- 7 A. Meller, *Pure Appl. Chem.*, 63 (1991) 395 und die dort zitierte Literatur.
- 8 A. Meller, Ch. Böker, U. Seebold, D. Bromm, W. Maringgele, A. Heine, R. Herbst-Irmer, E. Pohl, D. Stalke, M. Noltemeyer und G.M. Sheldrick, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 1907.
- 9 W. Maringgele, U. Seebold, A. Heine, D. Stalke, M. Noltemeyer, G.M. Sheldrick und A. Meller, *Organometallics*, 10 (1991) 2097.
- 10 A. Meller und C.P. Graebe, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 2020.
- 11 H. Sakurai, T. Kobayashi und Y. Nakadaira, *J. Organomet. Chem.*, 162 (1978) C43.
- 12 W. Ando, Y. Igarashi, Y. Kabe und N. Tokitoh, *Tetrahedron Lett.*, 31 (1990) 4185.
- 13 T. Tsumuraya, S.A. Batcheller und S. Masamune, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 916 (auf S. 933).
- 14 H. Breederveld und H.I. Waterman, *Research (London)*, 7 (1954) 5.
- 15 R.A. Pike und R.L. Schank, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 2190.