

## Darstellung und Eigenschaften von Methyl-methoxydisilanen

Von

**E. Hengge und N. Holtschmidt**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

(Eingegangen am 7. Dezember 1967)

Methoxymethylidisilane werden durch Alkoholyse von Chlor-methylidisilanen, bzw. durch Reaktion von Methoxychlorosilanen mit Trimethylsilyllithium hergestellt und näher charakterisiert. Auch bei diesen Verbindungen zeigt sich der schon früher beschriebene Einfluß des Sauerstoffs auf die Si—Si-Bindung, die durch die zusätzliche Elektronenbelastung des Siliciums durch die Elektronen des Sauerstoffs verstärkt wird.

Methoxy methyl disilanes were prepared by means of alcoholysis of chloromethyl disilanes, or by reaction of methoxy chlorosilanes with trimethyl silyl lithium. These compounds also exhibit the already described influence of the oxygen upon the Si—Si bonding, which results in a strengthening of the bond by the electrons made available through the oxygen.

### Einleitung

Verbindungen mit Si—Si-Bindungen sind seit einiger Zeit im Hinblick auf die Bindungseigenschaften von Interesse. Während beim Kohlenstoff Mehrfachbindungen zwischen zwei C-Atomen wohlbekannt sind, sind sie beim Silicium nicht zu erwarten, da bekanntlich bei Elementen höherer Perioden keine Überlappung von p-Orbitalen zu  $\pi$ -Bindungen auftritt. Trotzdem ergab sich bei polymeren Verbindungen mit Si—Si-Bindungen, wie beim Siloxen<sup>1</sup> oder bei Si-Subverbindungen mit Schichtstruktur<sup>2</sup>, daß die Farbe dieser Verbindungen nur über Bindungsverstärkungen der

<sup>1</sup> E. Hengge und K. Pretzer, Chem. Ber. **96**, 470 (1963); s. a. Angew. Chem. **74**, 501 (1962).

<sup>2</sup> E. Hengge und G. Scheffler, Mh. Chem. **95**, 1450, 1462 (1964); s. a. Angew. Chem. **73**, 539 (1961).

Si—Si-Bindung erklärt werden kann<sup>3</sup>. Bei der näheren spektroskopischen Untersuchung fanden wir, daß Substituenten mit freien Elektronenpaaren, wie OH, OR, NH<sub>2</sub> usw., über d $\pi$ -p $\pi$ -Bindungen die Elektronendichte am Silicium erhöhen, und damit zwischen den Siliciumatomen zusätzliche  $\pi$ -Bindungen auftreten, die vermutlich über d-Orbitale (d $\pi$ -d $\pi$ ) wirksam werden. Inzwischen ist dieser Effekt auch durch andere Untersuchungsmethoden bestätigt worden<sup>4</sup>.

Um diese Bindungsverhältnisse näher zu studieren, haben wir begonnen, die Kraftkonstanten der Si—Si-Bindung an einfachen Disilanen zu messen<sup>5</sup>.

Es ergibt sich ein klarer Anstieg der Kraftkonstanten  $f_{\text{SiSi}}$  mit steigender Elektronenbelastung am Silicium, z. B. bei den Halogendisilanen vom Chlor zum Jod (fallende Elektronegativität) oder beim Hexamethoxydisilan im Vergleich zum Hexamethylidisilan.

Von besonderem Interesse wäre natürlich die Verfolgung dieses Effektes durch systematischen Substituentenaustausch von wirksamen Substituenten, wie der Methoxygruppe, gegen unwirksame Substituenten, wie die Methylgruppe, an einem einfachen Disilan. In der Reihe der Methoxy-methylidisilane sind bisher nur die symmetrischen Vertreter 1,2-Dimethoxytetramethylidisilan<sup>6</sup> und 1,1,2,2-Tetramethoxydimethylidisilan<sup>7, 8</sup> und das Pentamethoxymethylidisilan<sup>8</sup> bekannt. Andere unsymmetrische Vertreter sind noch nicht beschrieben. Mit ihrer Darstellung und ihren Eigenschaften beschäftigt sich die vorliegende Arbeit.

### Synthese der Methoxymethylidisilane

Zur Darstellung der Verbindungen sind prinzipiell zwei Wege möglich. Entweder geht man vom Disilan aus und tauscht die Substituenten entsprechend aus, oder man knüpft die Si—Si-Bindungen aus 2 Molekülen mit den vorgesehenen Substituenten.

Die erste Methode geht zweckmäßigerweise von den entsprechenden Halogenmethylidisilanen aus. Versuche, diese Halogenmethylidisilane durch Abspaltung von Phenylgruppen mit HJ nach Fritz<sup>9</sup> oder mit GaCl<sub>3</sub> nach Schmidbauer<sup>10</sup> zu erhalten, führen entweder nur zu teilweisem Erfolg, oder die Si—Si-Bindung wird gespalten. Als wesentlich geeigneter

<sup>3</sup> E. Hengge, Fortschr. chem. Forsch. **9**, 145 (1967).

<sup>4</sup> H. A. Brune und D. Schulte, Chem. Ber. **100**, 3438 (1967).

<sup>5</sup> E. Hengge, Chemie Doz. Tagung Mainz 1965 (noch unpubliziert).

<sup>6</sup> W. H. Atwell und D. R. Weyenberg, J. Organometal. Chem. **7**, 71 (1967).

<sup>7</sup> J. W. Ryan, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 4730 (1962).

<sup>8</sup> M. Kumada, K. Tarama und A. Taketa, J. Chem. Soc. Jap., ind. Chem. Sect. **60**, 201 (1957); Chem. Zbl. **1957**, 12 125.

<sup>9</sup> H. Fritz, Z. anorg. allgem. Chem. **308**, 105 (1961).

<sup>10</sup> H. Schmidbauer und W. Findeiss, Chem. Ber. **99**, 2187 (1966).

für diesen Zweck erweist sich die Abspaltung der Methylgruppen nach *Kumada*<sup>11, 12</sup>. Nach dieser Methode spalten sich, je nach Reaktionsbedingungen, eine bzw. zwei Methylgruppen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{Cl}$  ab, wobei 1-Chlorpentamethyldisilan bzw. 1,2-Dichlortetramethyldisilan entsteht. Chloriert man stärker mit  $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$ , so lassen sich 3 bzw. 4 Methylgruppen abspalten, und man erhält 1,1,2-Trichlortrimethyldisilan bzw. 1,1,2,2-Tetrachlordimethyldisilan. Durch Alkohololyse mit absol. Methanol bei Gegenwart von trockenem Pyridin als Protonenacceptor gelingt es, aus den so dargestellten Chlormethyldisilanen die entsprechenden Methylmethoxydisilane herzustellen. Nach dieser Methode nicht darstellbar sind das unsymmetrische 1,1,1-Trimethoxy-2,2,2-trimethylsilan und unsymmetrische Di- und Tetramethoxyprodukte. Hier versagt die Methode der Abspaltung von Methylgruppen, die immer das möglichst symmetrische Produkt liefert.

Für diese asymmetrischen Vertreter führt die zweite prinzipielle Methode, die Kopplung entsprechender Silane, zum Ziel. Wie wir kürzlich zeigen konnten<sup>13</sup>, bildet sich aus Bis(trimethylsilyl)quecksilber beim Kochen mit Lithium das Trimethylsilyllithium, das mit Trimethoxychlorisilan in glatter Reaktion zum 1,1,1-Trimethyl-2,2,2-trimethoxysilan reagiert.

Damit sind mit den bereits bekannten Endgliedern Hexamethoxydisilan und Hexamethylsilan acht von den zehn möglichen Methylmethoxydisilanen bekannt.

### Eigenschaften

Sämtlich dargestellten Methylmethoxydisilane erweisen sich als farblose, beständige Flüssigkeiten mit aromatischem charakteristischen Geruch. An feuchter Luft hydrolysieren sie zu polymeren Produkten. Ihre Analysendaten, Molekulargewichte und physikalischen Konstanten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Molrefraktionen sind nach der Methode von *Denbigh*<sup>14</sup> und *Warrick*<sup>15</sup> aus den Bindungsrefraktionen errechnet und stimmen gut mit den experimentellen Werten überein. Die Siedepunkte zeigen den zu erwartenden Anstieg. Interessanterweise steigen die Siedepunkte auch mit zunehmender Asymmetrie des Moleküls.

Die Daten der chemischen Verschiebung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind in Tab. 2 angegeben und zeigen einen charakteristischen Gang mit stei-

<sup>11</sup> *M. Kumada, M. Yamaguchi, Y. Yamamoto, J. Nakajima und K. Shiina, J. Org. Chem.* **21**, 1264 (1956).

<sup>12</sup> *M. Kumada, T. Watanabe und A. Sakurai, J. Organometal. Chem.* **7**, P 15 (1967).

<sup>13</sup> *E. Hengge und N. Holtschmidt, J. Organometal. Chem.* (im Erscheinen).

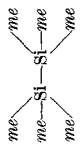
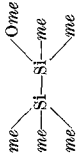
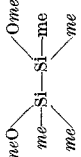
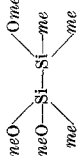
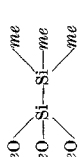
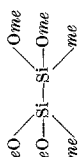
<sup>14</sup> *K. G. Denbigh, Trans. Faraday Soc.* **36**, 936 (1940).

<sup>15</sup> *E. L. Warrick, J. Amer. Chem. Soc.* **68**, 2455 (1946).

Tabelle I. Darstellung der Methoxymethylidisilane aus Methylchloridisilanen

	Eingesetzte Mengen		Analyse			Physikalische Konstanten				
	Chlor- disilan g	Pyridin meOH g ml	Aus- beute	C	H	MG	$R_M$	Sdp. °C/mm	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$
$me_3Si_2Ome$	33,36	16,59 30	13,1 g (40,2%) gef. ber.	43,81 44,38	10,70 11,17	161,0 162,4	51,836 51,83	129/760 28/15	0,7994	1,4240
$me_4Si(Ome)_2$	37,44	33,18 55	16,0 g (44,8%) gef. ber.	40,47 40,40	10,20 10,17	180,5 178,4	52,54 52,50	138/760 43/15	0,8683	1,4250
$me_3Si_2(Ome)_3$	41,54	49,77 100	12,75 g (32,8%) gef. ber.	36,08 37,07	9,04 9,33	196,9 194,4	53,21 53,35	155,5/700 55—57/15	0,9305	1,4230
$me_3Si_2(Ome)_4$	45,62	66,36 170	17,1 g (40,7%) gef. ber.	—	—	212,3 210,4	54,102 54,11	163,4/760 65—66/15	0,9930	1,4194
$me_3SiSi(Ome)_3$	andere	Darstellungs- weise <sup>13</sup>	ber. ber.	36,13 37,07	9,02 9,33	197,5 194,4	53,05 53,35	165/760 64—67/15	0,9388	1,4259

Tabelle II. IR-, NMR- und UV-Daten der Methoxymethyltrisilane

						
IR-Banden in $\text{cm}^{-1}$	2951 s 2892 m 2825 Sch 1442 s 1406 m 1241 s	2949 s 2892 s 2825 s 1435 m 1392 m 1242 s	2952 s 2893 m 2826 s 1450 w 1394 w 1243 s	2955 s 2900 Sch 2832 s 1451 w 1390 m 1245 s	2953 s 2899 m 2838 s 1451 w 1390 w 1238 m	2955 s 2910 Sch 2834 s 1457 m 1392 w 1248 s
$^1\text{H-NMR}$ in ppm	3 Singulettis 3:2:1 0,08, 0,15, 3,35	2 Singulettis 2:1 0,19, 3,37	4 Singulettis 1:2:1:2 0,117, 0,208, 3,39, 3,48	2 Singulettis 1:1:1 0,13, 3,49	2 Singulettis 1:1,8 0,15, 3,46	2 Singulettis 1:1,8 0,15, 3,46
UV-Maxima in nm	206	203	207	234	202	

gender Methoxysubstitution. Sowohl die Signalanzahl als auch die Intensitätsverhältnisse wurden in der theoretisch geforderten Weise gefunden. Besonders interessant erschienen die UV-Spektren im Hinblick auf unsere früheren Untersuchungen und auf die von *Gilman* und Mitarbeitern gefundenen Werte an Silanketten. Auch hier ist die bathochrome Verschiebung mit steigender Anzahl der  $\text{OCH}_3$ -Gruppen deutlich. Bemerkenswert ist die starke bathochrome Verschiebung bei unsymmetrisch substituierten Verbindungen und damit bei einseitiger Belastung der Si—Si-Bindung durch die Elektronen des Sauerstoffs über  $d\pi$ - $p\pi$ -Bindungen. Bevor die auch hier zweifellos vorhandenen Bindungsverstärkungen der Si—Si-Bindung ( $d\pi$ - $d\pi$ ) näher diskutiert werden sollen, erscheint es sinnvoll, die sich derzeit in Arbeit befindlichen Bestimmungen der Kraftkonstanten  $f_{\text{SiSi}}$  aus den Schwingungsspektren abzuwarten.

Der Firma Wacker-Chemie, Burghausen, sei für die Überlassung von Organochlorsilanen herzlich gedankt.

### Experimenteller Teil

*Hexamethyldisilan*: Für seine Darstellung wurde die Vorschrift von *Stolberg*<sup>16</sup> dahingehend abgewandelt, daß die Na/K-Legierung vorgelegt und nach schneller Zugabe von Trimethylchlorsilan mit starkem Rühren begonnen wird. Nur so konnten die angegebenen Ausbeuten (40%) bestätigt oder übertraffen werden.

Pentamethylchlorsilan und 1,1-Dichlortetramethyldisilan wurden aus Hexamethyldisilan durch Reaktion mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nach *Kumada*<sup>11</sup> dargestellt, 1,1,2-Trichlortrimethyl- und 1,1,2,2-Tetrachlordimethyldisilan durch Umsetzung von Hexamethyldisilan mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid, ebenfalls nach *Kumada*<sup>12</sup>.

*Darstellung der Methylmethoxydisilane*: 0,2 Mol des Methylchlorsilans werden gleichzeitig mit wasserfr. Methanol in einen Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Magnetührer getropft, der pro Chloratom 0,21 Mol eisgekühltes Pyridin enthält. Über die stöchiometrische Menge hinaus wird noch so lange Methanol zugegeben, bis sich das Pyridiniumchlorid gelöst hat und sich zwei Schichten bilden. Die obere Phase besteht nur aus Methanol und dem gebildeten Methoxymethyldisilan, das durch Destillation (15 mm Hg) sauber erhalten wird.

Die Ausbeuten, Analysendaten und physikalischen Konstanten zeigt Tab. 1.

*Bis(trimethylsilyl)quecksilber* (I) wurde in Anlehnung an *Wiberg*<sup>17</sup> und *Staude*<sup>18</sup> folgendermaßen dargestellt:

<sup>16</sup> U. G. Stolberg, Chem. Ber. **96**, 2798 (1963).

<sup>17</sup> E. Wiberg, O. Stecher, H. J. Andraschek, L. Kreuzbichler und E. Staude, Angew. Chem. **75**, 516 (1963).

<sup>18</sup> E. Staude, Dissert. Univ. München 1960.

75 g Trimethylbromsilan und 1100 g flüssiges 0,61proz. Natriumamalgam werden in einem verschlossenen Kolben 5—7 Tage kräftig geschüttelt. Das intensiv gelbgrüne Produkt wird durch 2stdg. Schütteln mit Benzol herausgelöst und nach Abziehen des Lösungsmittels bei 60—70° (0,05 Torr) sublimiert. Die Ausb. schwanken zwischen 25 und 40%.

*Trimethylsilyllithium* (II) wird durch Zutropfen von 7,65 g (22 mMol) I in 100 ml *THF* zu 0,7 g (0,1 Mol) Li-Draht unter Argon und anschließendes 4stdg. Kochen unter Rückfluß als dunkelbraune Aufschlämmung in *THF* erhalten.

*1,1,1-Trimethoxytrimethylidisilan* bildet sich durch Umsetzung von II mit Trimethoxychlorsilan unter Argon in etwa 15% Ausb.<sup>13</sup>.