

## Darstellung und Eigenschaften von Aminodisilanen

Von

E. Hengge, H. D. Pletka und F. Höfler

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

(Eingegangen am 22. November 1969)

Aus der Klasse der teilweise substituierten Aminodisilane wurden vier Vertreter der Dimethylaminomethylidisilane erstmals hergestellt und durch Analyse, Molrefraktion, UV-,  $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und Ramanspektren charakterisiert.

### *Preparation and Properties of Amino Disilanes*

Four dimethylamino-methylidisilanes have been prepared and characterized by analysis, molar refraction, UV,  $^1\text{H-NMR}$ , IR and Raman spectra.

Im Verlauf von Untersuchungen über die Bindungsstärke und die Eigenschaften der Si—Si-Bindung<sup>1-3</sup> stellten wir fest, daß die Stärke der Si—Si-Bindung in Disilanen von den Substituenten abhängig ist. Besonders Substituenten mit freien Elektronenpaaren und guter  $d\pi$   $p\pi$ -Überlappung mit dem Si-Atom scheinen wirksam zu sein. Nach Darstellung der Methoxymethylidisilane<sup>4</sup> waren daher einfache Aminomethylidisilane von Interesse.

Da Derivate des Disilans mit freier  $\text{NH}_2$ -Gruppe äußerst instabil sind<sup>5</sup>, kam vor allem die Dimethylaminogruppe als Substituent in Betracht.

In der Literatur waren bisher Dimethylaminodisilan und Bis(dimethylamino)disilan als thermisch wenig stabile Verbindungen<sup>6</sup> sowie das vollsubstituierte Hexakis(dimethylamino)disilan<sup>7</sup> beschrieben worden, nicht aber Dimethylaminomethylidisilane. Wir

<sup>1</sup> E. Hengge, Fortschr. chem. Forsch. **9**, 145 (1967).

<sup>2</sup> E. Hengge und G. Scheffler, Mh. Chem. **95**, 1461 (1964).

<sup>3</sup> F. Höfler, W. Sawodny und E. Hengge, Spectrochim. Acta im Druck.

<sup>4</sup> E. Hengge und N. Holtschmidt, Mh. Chem. **99**, 340 (1968); J. Organomet. Chem. **12**, P 5 (1968).

<sup>5</sup> R. Schwarz und W. Sexauer, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 333 (1926).

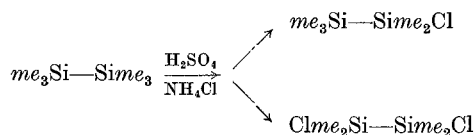
<sup>6</sup> M. Abedini und A. G. MacDiarmid, Inorg. Chem. **2**, 608 (1963).

<sup>7</sup> E. Wiberg, O. Stecher und A. Neumaier, Inorg. Nucl. Chem. Letters **1**, 33 (1965).

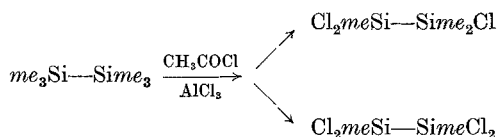
berichten im folgenden über Darstellung und Eigenschaften von 4 der 8 möglichen Vertreter dieser Substanzklasse; mit der Interpretation der Schwingungsspektren im Vergleich mit Chlormethyldisilanen und Methoxymethyldisilanen wird sich eine weitere Arbeit beschäftigen.

### Darstellung der Substanzen

Die Darstellung der Dimethylaminomethyldisilane erfolgte durch Reaktion der Chlormethyldisilane mit Dimethylamin. Die benötigten Chlormethyldisilane entstehen aus Hexamethyldisilan durch partielle Abspaltung von Methylgruppen. Nach *Kumada* et al.<sup>8</sup> lassen sich Methylgruppen von Hexamethyldisilan entweder mit  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{Cl}$ :



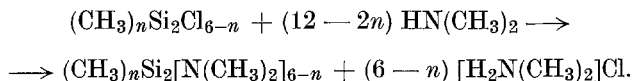
oder mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid<sup>9</sup>:



abspalten.

Während im ersteren Fall die Reaktion je nach Bedingungen zum Monochlorderivat, höchstens bis zum Dichlortetramethyldisilan führt, läßt sich mit der zweiten Methode Chlorierung bis zum symmetrischen Tetrachlordimethyldisilan erreichen.

Die so dargestellten, durch Destillation gereinigten Chlormethyldisilane lassen sich durch Einleiten von Dimethylamin glatt in die entsprechenden Dimethylamino-methyl-disilane überführen.



Zugabe einer weiteren Base als Protonenacceptor ist nicht erforderlich, das sich bildende Dimethylammoniumchlorid fällt im verwendeten Petroläther als unlöslicher Niederschlag aus. Die Reinigung der Amino-

<sup>8</sup> *M. Kumada, M. Yamaguchi, M. Yamamoto, J. Nakajima* und *K. Shiina*, *J. org. Chem.* **21**, 1264 (1956).

<sup>9</sup> *M. Kumada, T. Watanabe* und *A. Sakurai*, *J. Organomet. Chem.* **7**, P 15 (1967).

disilane erfolgte durch fraktionierte Destillation, zur Bestimmung der physikalischen Eigenschaften wurde gaschromatographisch nachgereinigt.

### Eigenschaften und Charakterisierung

Die erstmals dargestellten 4 Dimethylamino-methyl-disilane 1—4 sind bei Raumtemperatur farblose Flüssigkeiten bzw. Festkörper von charakteristischem Geruch, die bereits mit Spuren von Luftfeuchtigkeit Dimethylamin abstoßen und sich zu Polymeren kondensieren. In indifferenten organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Petroläther, Äther usw., sind sie sehr gut löslich. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird sofort reduziert, mit Lauge entwickelt die Si—Si-Bindung Wasserstoff. Die Benetzung mit Wasser ist allerdings sehr schlecht, so daß Reaktionsverzögerungen von einigen Minuten zu beobachten sind. Alkohole reagieren heftig. Die Siedepunkte steigen mit zunehmendem Substitutionsgrad stark an (Tab. 1).

Die Analysendaten sind ebenfalls in Tab. 1 angegeben; zur weiteren Charakterisierung wurde die Molekularrefraktion herangezogen. Das Verfahren der Addition von Atomrefraktionen läßt sich jedoch bei Si-Verbindungen nicht anwenden, da die Bindungsverhältnisse in den einzelnen Substanzklassen zu verschieden sind. Dagegen führt das von *Denbigh*<sup>10</sup> eingeführte Verfahren der Bindungsrefraktion gut zum Ziel. Unter Benutzung der von *Warrick*<sup>11</sup> und *Vogel*<sup>12</sup> angegebenen Bindungsrefraktionen ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den gefundenen Werten (s. Tab. 1).

Im UV-Spektrum zeigen die Substanzen das bei allen Disilanen auftretende Maximum bei 200—210 nm, daneben aber noch ein zweites schwächeres Maximum, bzw. eine Schulter, deren Wellenlänge hier deutlich mit steigender Dimethylaminsubstitution zunimmt. Hexakis-(dimethylamino)disilan besitzt als Endglied der Reihe ein Hauptmaximum bei 208 nm und eine Schulter bei 240 nm.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum tritt die erwartete Anzahl von Signalen in den richtigen Intensitätsverhältnissen auf. Die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten  $J(^{13}\text{C}-\text{H})$  wurden an ca. 30proz. Lösungen in Cyclohexan — Hexakisdimethylaminodisilan ca. 20% in CCl<sub>4</sub> — gemessen und sind in Tab. 2 angegeben. Die chemischen Verschiebungen sind in allen Fällen sehr ähnlich, mit steigender Substitu-

<sup>10</sup> *K. G. Denbigh*, *Trans. Faraday Soc.* **36**, 936 (1940).

<sup>11</sup> *E. L. Warrick*, *J. Amer. Chem. Soc.* **68**, 2455 (1946).

<sup>12</sup> *A. J. Vogel*, *W. T. Cresswell* und *J. Leicester*, *J. Physic. Chem.* **58**, 174 (1954).

<sup>13</sup> *U. G. Stolberg*, *Chem. Ber.* **96**, 2798 (1963).

Tabelle 1. Analysen und physikalische Daten von Dimethylaminomethyldisilanen

Verbindung	% C	% H	% N	Sdp. bzw. Schmp., °C	$n_{20}^D$	$d_4^{20}$	Mole- fraktion	UV-Maxima (Nebenmaxima bzw. Schulter)
1								
$Nme_2$	ber. 47,93	12,06	7,98				59,07	
$me_3Si-Sime_2$	gef. 47,80	12,23	7,77	154	1,4413	0,7857	58,99	204 (227)
2								
$me_2N-Nme_2$	ber. 46,99	11,83	13,30				66,79	
$me_2Si-Sime_2$	gef. 46,52	11,50	13,70	194	1,4585	0,8342	66,89	204 (233 sh)
3								
$me-Nme_2$	ber. 46,30	11,60	18,12				74,48	
$(me_2N)_2Si-Sime_2$	gef. 46,29	11,55	18,00	207	1,4631	0,8663	74,31	205 (235 sh)
4								
$(me_2N)_3Si-Si(Nme_2)_2$	ber. 45,75	11,52	21,33					
$me-me$	gef. 45,59	11,58	21,36	Schmp. 76				207 (237 sh)

Tabelle 2.  
Chemische Verschiebung und Kopplungskonstante  $J$  ( $^{13}\text{C}$ —H) einiger Dimethylamino-methylidisilane

Verbindung	Chemische Verschiebung ( $\tau$ ) [ppm]				Intensi- tätsverh.	Kopplungskonstante	
	$me_3\text{Si}$	$(me_2\text{N})me_2\text{Si}$	$(me_2\text{N})_2me\text{Si}$	$(me_2\text{N})_3\text{Si}$		$\text{Si}-me$ [Hz]	$\text{Si}-Nme_2$ [Hz]
<b>1</b>	9,95	9,93 7,58	—	—	3:2:2	120	132
<b>2</b>	—	9,92 7,58	—	—	1:1	118	133
<b>3</b>	—	9,87 7,54	9,93 7,52	—	1:2:2:4	118	135
<b>4</b>	—	—	9,92 7,53	—	1:4	118	133
<b>6</b>	—	—	—	7,44	—	—	134

Tabelle 3. Infrarot- und Raman-

1		2		3	
$(me_2N)(CH_3)_2Si-Si(CH_3)_3$		$(me_2N)(CH_3)_2Si-Si(CH_3)_2(Nme_2)$		$(me_2N)_2(CH_3)Si-Si(CH_3)_2(Nme_2)$	
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
2947 vs	2956 w	2952 s	2956 w	2953 m	2966 vw
2887 s	2894 m	2888 s	2892 w	2883 m	2892 w
2850 m	2842 w	2852 s		2850 sh	2846 vw
2831 m		2835 s	2842 w	2834 m	
2783 s	2788 w	2786 vs	2787 m	2783 m	2789 m
1480 sh	1484 w	1480 w	1484 w	1482 m	1485 w
1462 m		1466 m		1467 m	
				1461 m	
1448 m	1446 w	1449 m	1440 w	1449 m	1450 w
1405 m	1408 w	1406 w	1406 w	1410 w	1415 w
1275 s		1280 s	1280 w	1281 s	1286 vw
1249 vs	1250 m	1248 s	1246 w	1250 s	1247 vw
1176 s		1176 s		1175 s	
1142 w		1143 w		1140 m	
1062 s, b		1072 m	1074 vw	1071 s	1076 vw
984 vs	985 w	982 vs	982 vw	981 vs	983 w
930 w		903 vw	900 vw	904 w	
874 m	873 w				
835 vs	837 w	848 sh	855 w	838 m	834 vw
		824 s		817 m	
800 vs	799 w	789 vs		783 sh	
750 sh					
735 m	737 vw				
768 s	767 w	761 s	765 m	765 s	767 w
714 m		716 w		710 m	711 w
687 s	683 s, tp	680 s	682 s, tp	679 m	682 m
				665 m	668 sh
635 w	633 vs, p		625 vs, p		629 vs, p
600 s	600 w	594 s	593 w	593 s	
422 m	425 s, p		436 s, p	460 w	463 s, p
	400 w		415 sh		
			391 m	385 sh	386 m
370 w	369 m, p	373 m	369 m	354 vw	
				321 vw	324 w
			280 w		
	240 m, sh		227 m		244 sh
	180 vs, p		184 vs, p		184 m
			157 s, sh		
	111 w				116 w
			85 m		

## spektren der Disilane 1—4 und 6

4		6		Zuordnung
$(me_2N)_2(CH_3)Si-Si(CH_3)(Nme_2)_2$ IR	Raman *	$(me_2N)_2Si-Si(me_2N)_2$ IR	Raman *	
2963 m	2964 vw	2973 w		—
2882 m	2886 w	2882 sh		$\nu_{as}(Si)CH_3$
2838 m		2860 m	2870 sh	$\nu_s(Si)CH_3$
		2837 m	2834 w	$\nu_{as}(N)CH_3$
2788 m	2790 w	2785 m	2788 w	$\nu_s(N)CH_3$
1482 w	1484 m		1484 m	
1462 w				
1450 w	1443 m		1438 m	$\delta_{as}(N)CH_3$
1411 vw	1417 w			$\delta_{as}(Si)CH_3$
1282 s	1286 m	1279 s	1285 w	$\delta_s(N)CH_3$
1248 m	1247 w			$\delta_s(Si)CH_3$
1177 s		1175 s		$\rho(N)CH_3$
1141 w	1147 vw	1140 m	1144 w	
		1096 m		
1071 m	1073 m	1068 s	1069 w	$\nu_{as}NC_2$
980 vs	987 m	981 vs	978 m, p	$\nu_sNC_2$
				$\rho(Si)CH_3$
884 vw				
783 m	793 vw			
755 m	754 vw	756 m	754 m, dp	$\nu SiC$
710 m	713 m, dp	722 sh	739 w	und
		688 s	684 vs, p	$\nu SiN$
663 m	666 w			
	633 vs, p			
590 m		595 s		(vgl. Tab. 4)
	475 s, p		511 s, p	$\nu SiSi$
		438 s		
		414 sh	412 vw	$\delta NC_2$
393 w	395 m			$\rho NC_2$
368 w	376 m			
	328 w	326 m	324 m	$\gamma NC_2$
		265 m		$\delta_{as}SiN_3$
	249 m		244 m, p	$\delta_sSiN_3, \delta SiN_2$
	184 m			$\delta SiC_3, \delta SiC_2$
			111 s	$\delta NSiC$
	76 m		80 m	$\delta NSiSi, \delta CSiSi$
			63 s	$\tau$

\* Polarisationsmessungen an benzol. Lösungen.

tion zeigt sich eine kleine Verschiebung zu tieferem Feld, doch lassen sich daraus keinerlei Rückschlüsse auf irgendwelche Bindungsveränderungen ziehen, da die Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebung in der gleichen Größenordnung liegt.

### Schwingungsspektren

Die Infrarot- (4000—320  $\text{cm}^{-1}$ ) und Raman-Spektren der beschriebenen Dimethylamino-methyldisilane **1**—**4** und von Hexakis(dimethylamino)disilan (**6**, IR: 4000—200  $\text{cm}^{-1}$ ) sind in Tab. 3 wiedergegeben und zugeordnet. Die Zuordnung der lagekonstanten Valenz-, Deformations- und Rockingschwingungen der an Si und N gebundenen  $\text{CH}_3$ -Gruppen ergibt sich in eindeutiger Weise durch Vergleich mit Literaturdaten<sup>14, 15</sup>. Ebenso sollen die NC-Valenzschwingungen, von denen  $\nu_{\text{as}}\text{NC}_2$  mit  $\rho(\text{N})\text{CH}_3$  koppelt<sup>15, 16</sup>, nicht näher betrachtet werden. Die Beobachtbarkeit der SiSi-, SiC- und SiN-Valenzschwingungen im IR bzw. Raman-Effekt läßt einige Schlußfolgerungen über Symmetrieeigenschaften zu\*.

Das Molekülgerüst  $\text{Si}_2\text{C}_{6-n}\text{N}_n$  besitzt bei  $n = 1$  (**1**),  $n = 3$  (**3**) und  $n = 5$  höchstens die Symmetrie  $\text{C}_s$ , bei  $n = 2$  (**2**) und  $n = 4$  (**4**) höchstens die Symmetrie  $\text{C}_{2h}$ . Die Punktgruppe  $\text{C}_{2h}$  weist ein Symmetriezentrum auf, d. h., die beiden N- bzw. C-Atome würden sich in *trans*-Stellung befinden. In diesem Falle gilt das Alternativverbot für die Si—Si-Valenzschwingung sowie für die Gleich- und Gegentaktschwingungen der  $\text{SiC}_2$ - und  $\text{SiN}_2$ -Gruppen. Es ist in den Spektren zwar nicht streng (Koinzidenzen: 593  $\text{cm}^{-1}$  in **2** und 666  $\text{cm}^{-1}$  in **4**), doch weitgehend erfüllt, wenn man annimmt, daß in **2** bei 680/682  $\text{cm}^{-1}$  und in **4** bei 755/754  $\text{cm}^{-1}$  gleich- (Raman) und gegenphasige SiC-Schwingungen (IR) zusammenfallen. Diese Zuordnung wird durch eine Modellrechnung gestützt. Im Gegensatz dazu scheidet für das  $\text{Si}_2\text{N}_6$ -Gerüst in **6** ( $n = 6$ ) wegen des Auftretens der gegenphasigen  $\nu_{\text{as}}\text{SiN}_3$ -Valenzschwingung (754  $\text{cm}^{-1}$ ) im Raman-Spektrum  $\text{D}_{3d}$ -Symmetrie (Stellung der N-Atome „auf Lücke“) aus. In Frage kommen nur die Symmetrien  $\text{D}_{3h}$  (Stellung „auf Deckung“) bzw.  $\text{D}'_{3h}$  (bei freier Rotation). Geringe Verzerrungen der diskutierten Symmetrien können jedenfalls durch die sperrigen Dimethylaminogruppen verursacht werden, in denen das N-Atom planare Konfiguration besitzt<sup>17</sup>.

\* Auf eine diesbezügliche Diskussion der Deformationsschwingungen soll in Hinblick auf die fehlenden Meßdaten und mehrfachen Zuordnungsmöglichkeiten verzichtet werden.

<sup>14</sup> H. Bürger, Organomet. Chem. Rev. A **3**, 425 (1968).

<sup>15</sup> M. J. Butler und D. C. McKean, Spectrochim. Acta **21**, 465 (1965).

<sup>16</sup> H. Bürger und W. Sawodny, Spectrochim. Acta **23 A**, 2827 (1967).

<sup>17</sup> L. V. Vil'kov und N. A. Tarasenko, Chem. Comm. **1969**, 1176.



Von den „Gerüstvalenzschwingungen“ in 1—4 sind  $\nu_{as}SiC_3$ ,  $\nu_{as}SiC_2$  und  $\nu_{as}SiN_2$  leicht auszusondern. Der Frequenzgang der übrigen Banden wird durch Schwingungskopplungen beeinflusst, die durch Modellrechnungen mit effektiven Punktmassen  $m_N = 21$  und  $m_C = 15$  erfaßt werden können. Die verwendeten Kraftkonstanten lassen sich dabei weitgehend von analogen Rechnungen an  $(CH_3)_{4-n}Si(Nme_2)_n$  und verwandten Verbindungen übernehmen. Die detaillierte Zuordnung in Tab. 4, die nur die jeweils am stärksten beteiligte Schwingungsform anführt, gründet sich in Zweifelsfällen auf solche Schwingungsberechnungen.

Die aus diesen Modellrechnungen erhaltenen SiC-Kraftkonstanten sowie Abschätzungen der SiSi-Kraftkonstanten zeigen eine Zunahme der beiden Größen mit zunehmender Dimethylaminosubstitution. Der Gang in den SiC-Kraftkonstanten (Zunahme von  $Si_2me_6$  zu **6** um etwa 15%) entspricht der von Bürger mit Hilfe des Kopplungsstufenverfahrens an dimethylaminosubstituierten Methylsilanen errechneten Abstufung.

Der Anstieg der SiSi-Kraftkonstanten wird besonders deutlich im weitgehend regelmäßigen Anstieg der SiSi-Valenzschwingung von  $404\text{ cm}^{-1}$  in  $Si_2me_6$  auf  $511\text{ cm}^{-1}$  in **6**.

Bei einer Diskussion der  $\nu SiSi$  darf jedoch nicht übersehen werden, daß diese Schwingung Kopplungsbeeinflussungen von tiefer gelegenen  $\delta SiN_n$ - und  $\rho NC_2$ -Schwingungen geeigneter Symmetrie unterliegt. So wird ihre hohe Lage in **6** sicherlich zu einem kleinen Teil durch Kopplung

Tabellc 4. Zuordnung der SiSi-, SiC- und SiN-Valenzschwingungen [ $\text{cm}^{-1}$ ]

	1	2	3	4	6
$\nu_{as}SiC_3$	687	$\nu_{as}SiC_2(i, ph. + o, ph.)$	765	$\nu SiC(i, ph. + o, ph.)$	$\nu_3SiN_3$ i. ph.
$\nu_3SiC_3$	633	$\nu_3SiC_2(i, ph. + o, ph.)$	668	$\nu_3SiN_2$ i. ph.	$\nu_3SiN_3$ o. ph.
$\nu_{as}SiC_2$	768	$\nu SiN$ i. ph.	710	$\nu_3SiN_2$ o. ph.	$\nu_{as}SiN_3$ i. ph.
$\nu_3SiC_2$	683	$\nu SiN$ o. ph.	629	$\nu_{as}SiN_2$ i. ph.	$\nu_{as}SiN_3$ o. ph.
$\nu SiN$	600		593	$\nu_{as}SiN_3$ o. ph.	663
			$\nu_{as}SiN_2$ 680		
$\nu SiSi$	425	$\nu SiSi$	$\nu SiSi$ 463	$\nu SiSi$	$\nu SiSi$ 475
			436		511
					755
					633
					590
					710
					688
					755

mit der gegenüber  $\delta_s\text{SiC}_3$  ( $180\text{ cm}^{-1}$ ) höher gelegenen  $\delta_s\text{SiN}_3$  ( $244\text{ cm}^{-1}$ ) verursacht; der schwer abzuschätzende Einfluß von  $\text{NC}_2$ -Deformationschwingungen, die ihrerseits mit Gerüstdeformationsschwingungen gekoppelt sind, sollte aus Symmetriegründen ebenfalls bei **6** am stärksten ins Gewicht fallen. Aber auch unter Berücksichtigung dieser Kopplungseffekte verbleibt ein beträchtlicher Anstieg der SiSi-Valenzkraftkonstante mit zunehmender Anzahl der Dimethylaminogruppen. Die Taftsche induktive Substituentenkonstante  $\sigma^{*18}$  wie auch die effektive Elektronegativität der Dimethylaminogruppe ( $\alpha_x$ )<sup>19</sup> lassen keine so starke Zunahme des s-Charakters der SiSi-Bindung erwarten. Andererseits sind gerade in SiN-Bindungen ( $p \rightarrow d$ ) $\pi$ -Bindungsanteile besonders ausgeprägt, so daß in aminosubstituierten Disilanen ein Mechanismus der Bindungsverstärkung über (p, d)-Molekülorbitale vermutet werden kann.

Dem Fonds der wissenschaftlichen Forschung, Wien, sei für die Bereitstellung apparativer und personeller Mittel zur Durchführung dieser Arbeit gedankt.

Ebenso danken wir der deutschen Forschungsgemeinschaft für apparative Mittel, Herrn Doz. Dr. H. Bürger, Braunschweig, für die Aufnahme eines IR-Spektrums im langwelligen Bereich und der Fa. Wacker-Chemie, Burghausen, für die Überlassung von Trimethylchlorsilan.

### Experimenteller Teil

*Hexamethyldisilan* (Vorschrift nach Stolberg<sup>13</sup>, modifiziert)

150 g einer Na/K-Legierung (1 : 5) werden mit einer Kolbenpipette in einen 3-l-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler gegeben. Darauf werden 700 g (875 ml) frisch destill. Trimethylchlorsilan so schnell wie möglich zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die am Boden des Kolbens befindliche Legierung durch intensives Rühren fein verteilt. Die Reaktionsmischung wird etwa 20 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und anschließend die Flüssigkeit im Wasserstrahlpumpenvakuum vollständig abgezogen. Fraktionierung des Destillates bei Normaldruck ergibt 195—215 g (Ausb. 38—48%) Hexamethyldisilan, Sdp. 112—113° C.

*Pentamethylchlordisilan*

60 g Hexamethyldisilan werden mit 208 g konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in einem Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Gasableitungsröhr schnell gerührt (22—24° C). Das entstehende Methan wird in einer pneumatischen Wanne aufgefangen. Nach etwa 4,5 Stdn. haben sich 10 l  $\text{CH}_4$  entwickelt. Die Lösung wird mit 32 g trockenem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  versetzt und  $\frac{1}{2}$  Stde. gerührt. Die entstandenen 2 Schichten werden im Scheidetrichter

<sup>18</sup> C. J. Attridge, J. Organomet. Chem. **13**, 259 (1968).

<sup>19</sup> M. A. Jensen, J. Organomet. Chem. **11**, 423 (1968).

getrennt, die obere liefert bei der Destillation 45 g (Ausb. 66%) Pentamethylchloridisilan, Sdp. 133—135° C.

#### *1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-dichloridisilan*

58,6 g Hexamethyldisilan werden mit 380 g konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wie oben beschrieben, umgesetzt. Nach schneller Entwicklung von 9,8 l CH<sub>4</sub> entwickeln sich weitere 9,6 l im Verlaufe eines Tages. Zugabe von 62,5 g trockenem NH<sub>4</sub>Cl führt zur Ausbildung von 2 Schichten. Die obere Schicht ergibt bei der Destillation 41,2 g (Ausb. 55%) reine Substanz, Sdp. 148° C. Bei der Destillation besteht Explosionsgefahr!

In beiden Fällen ist auf strengsten Feuchtigkeitsabschluß zu achten (Trockenrohre vor pneumatischer Wanne).

#### *1,1,2-Trimethyl-1,2,2-trichlorisilan*

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rührer und Rückflußkühler werden zu 80 g wasserfr. AlCl<sub>3</sub> und 29,2 g (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> langsam 50 ml Acetylchlorid zugetropft. Die stark exotherme Reaktion liefert eine homogene Lösung, die nach Beendigung des Zutropfens noch 14 Stdn. bei 125° C gerührt wird. Das anschließend im Wasserstrahlpumpenvakuum abgezogene Produkt liefert bei der fraktionierten Destillation bei 144 bis 145° C 31 g (Ausb. 73%) des erwarteten Disilans.

#### *1,2-Dimethyl-1,1,2,2-tetrachloridisilan*

Analog der obigen Vorschrift werden aus 29,2 g Hexamethyldisilan, 110 g AlCl<sub>3</sub> und 68 ml Acetylchlorid 25,5 g (Ausb. 57%) 1,2-Dimethyl-tetrachloridisilan, Sdp. 153,5° C, erhalten.

#### *Aminolyse (allgemeine Vorschrift)*

In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Gaseinleitungsrohr und Rührer wird zu dem entsprechenden Chlordisilan in 500 ml trockenem Petroläther (*PÄ*, 40—60°) unter Rühren und nach anfänglichem Kühlen mit Eiswasser solange Dimethylamin (etwa 5 Blasen/Sec.) eingeleitet, bis es im Stickstoffstrom austritt (Geruch!). Nach ½stdg. Kochen wird über eine Umkehrfritte filtriert, der Niederschlag mit *PÄ* ausgewaschen, das Filtrat eingengt und im Vak. fraktioniert.

#### *(Dimethylamino)-pentamethyldisilan (1)*

Aus 15 g Chlorpentamethyldisilan entstehen 6,4 g **1** (Ausb. 41%).

#### *1,2-Bis(dimethylamino)-tetramethyldisilan (2)*

Aus 12,5 g 1,2-Dichlortetramethyldisilan entstehen 3,5 g **2** (Ausb. 26%).

#### *1,1,2-Tris(dimethylamino)-trimethyldisilan (3)*

Aus 13,8 g 1,1,2-Trichlor-trimethyldisilan entstehen 5 g **3** (Ausb. 22%).

#### *1,1,2,2-Tetrakis(dimethylamino)-dimethyldisilan (4)*

Aus 10,3 g 1,1,2,2-Tetrachlor-dimethyldisilan entstehen 3,3 g **4** (Ausb. 26%).

Alle Umsetzungen wurden in nachgereinigter  $N_2$ -Atmosphäre durchgeführt. Für Analysen, physikalische Konstanten und Spektren wurden die Substanzen in einem Gaschromatographen Autoprep A 700 (Säule Chromosorb SE/W 30) gereinigt.

$^1H$ -NMR-Spektren wurden mit einem Jeol JNM C-60 H, IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer 221 und die Ramanspektren mit dem Ramalog der Firma Spex gemessen.