

PRELIMINARY COMMUNICATION

DARSTELLUNG UNSYMMETRISCHER DISILANE MITTELS TRIMETHYLSILYL LITHIUM

E. HENGGE UND N. HOLTSCHEIDT

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule, Graz (Österreich)

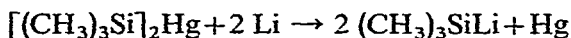
(Eingegangen den 22. Dezember 1967)

Die Existenz der Trialkylsilylalkaliverbindungen war seit längerer Zeit umstritten. Sicher bekannt sind lediglich arylierte Derivate¹. Kraus und Nelson² postulierten ein Triäthylsilyllithium bei der Spaltung des Triphenylgermyl-trimethylsilan. Gilman *et al.*^{3,4} nehmen ein Trialkylsilyllithium im Gemisch mit Triphenylsilyllithium bei der Spaltung des Trialkyl-triphenyldisilans (Alkyl = Methyl und Äthyl) an.

Um die bereits an polymeren Siliciumverbindungen^{5,6} und an Halogendisilanen⁷ festgestellte Bindungsverstärkung der Si-Si-Bindung (vermutlich über d_{π} - d_{π} -Bindungen) an weiteren Disilanen spektroskopisch untersuchen zu können, erschien es wünschenswert, asymmetrisch substituierte Disilane, speziell das 1,1,1-Trimethyl-2,2,2-trimethoxydisilan zu synthetisieren.

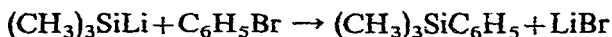
Versuche, die Verbindung aus den entsprechenden Halogensilanen durch Wurtz-Synthese zu erhalten, ergaben infolge Spaltung der Si-O-C-Bindung und Bildung von Tetramethylsilan neben polymeren Verbindungen keinen Erfolg. Ebenso lassen sich die drei Phenylgruppen eines 1,1,1-Triphenyl-2,2,2-Trimethyldisilans mit HJ nach Fritz⁸ nur teilweise abspalten. GaCl₃ spaltet nach Schmidbaur⁹ zwar die Phenylgruppen ab, jedoch erfolgt gleichzeitig eine Spaltung der Si-Si-Bindung.

Ausgehend von den Arbeiten von Vyazankin, Razuvaev, Gladyshev und Korneva¹⁰ über die Darstellung eines Triäthylsilyllithiums aus $[(C_2H_5)_3Si]_2Hg$ versuchten wir, Trimethylsilyllithium aus $[(CH_3)_3Si]_2Hg$ herzustellen. Bis(trimethylsilyl)quecksilber ist erstmalig von Wiberg *et al.*¹¹ dargestellt worden. Für präparative Zwecke konnte die dort angegebene Vorschrift so abgeändert werden, daß die Darstellung größerer Mengen möglich wird. Kocht man die erhaltene grüngelbe Verbindung mit Lithium, so entsteht bald eine rote Farbe, die sich nach einiger Zeit zu einer schokoladebraunen Suspension verdichtet:

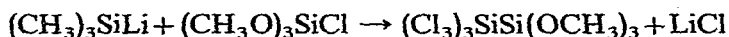


Nach Abdekantieren vom ausgeschiedenen Quecksilber und überschüssigem Lithium kann die Lösung des Trimethylsilyllithiums zu weiteren Umsetzungen benutzt werden:

a, Reaktion mit Brombenzol ergibt glatt Phenyltrimethylsilan:



b, Reaktion mit Trimethoxychlorsilan ergibt in etwa 15% Ausbeute das gesuchte 1,1,1-Trimethoxy-2,2,2-trimethyldisilan:



Damit ist erstmalig eine Darstellungsmethode für $(\text{CH}_3)_3\text{SiLi}$ gefunden worden, bei der es ohne andere begleitende Silyllithiumverbindungen entsteht, was für synthetische Zwecke sehr wertvoll ist. Trimethoxytrimethyldisilan zeigt ähnlich wie die inzwischen synthetisierten anderen Methoxymethyldisilane¹² aus den nach Kumada^{13,14} dargestellten Methylchlordisilanen gegenüber dem Hexamethyldisilan die erwartete bathochrome Verschiebung des UV-Absorptionsmaximums ($\lambda_{\text{max}} \approx 234 \text{ m}\mu$). Damit ist auch hier der Einfluß des Sauerstoffs auf die Stärke der Si-Si-Bindung, wie sie bereits bei den eingangs erwähnten Verbindungen gefunden wurde, gezeigt. Über weitere spektroskopische Untersuchungen wird demnächst berichtet.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Ausgangssubstanzen $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ und $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCl}$; werden nach den aus der Literatur bekannten Verfahren dargestellt¹⁵⁻¹⁷. Die verwendeten Lösungsmittel wurden jeweils frisch von LiAlH_4 abdestilliert.

Bis(trimethylsilyl)quecksilber (I)

Die von Wiberg *et al.*¹¹ und Staude¹⁸ angegebene Methode wurde in folgender Weise abgewandelt: Unter Stickstoff werden 75 g Trimethylbromsilan zu 1100 g eines flüssigen 0.61%igen Natriumamalgams gegossen. Der verschlossene Kolben wird geschüttelt. Nach zwei Tagen verfärbt sich der Kolbeninhalt leicht gelb. Nach fünf bis sieben Tagen wird aus der nun intensiv gelben Reaktionsmischung das Produkt durch zweistündiges Schütteln mit Benzol herausgelöst. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird die noch mit Quecksilber verunreinigte Substanz durch Sublimation im Hochvakuum bei 60–70° (0.05 mm) gereinigt. Die erhaltenen gelbgrünen, schwach fluoreszierenden Kristalle, die sich in 25–40%iger Ausbeute isolieren lassen, werden sofort unter trockenem Stickstoff in Ampullen eingeschmolzen.

Bereitung einer Lösung von Trimethylsilyllithium

Zu 0.7 g (0.1 mol) sauberem Li-Draht in THF unter Argon wird unter Rühren eine Lösung von 7.65 g (22 mmol) I in ca. 100 ml THF getropft. Nach Zugabe von etwa 10 ml färbt sich die Lösung tief kirschrot, während sich die Oberfläche des blanken Li-Drahtes dunkel überzieht. Nach beendeter Zugabe ($\frac{1}{2}$ Std.) wird die Lösung 3–4 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei sich die Farbe vertieft, bis sich eine dunkelbraune Aufschlammung gebildet hat. Diese wird von überschüssigem Li und gebildetem Hg in einen Tropftrichter dekantiert und zu den nachfolgenden Reaktionen verwendet. Bei der Hydrolyse zeigt sie keine Quecksilberausscheidung mehr.

Phenyltrimethylsilan

Die Metallierungslösung von 7.65 g (22 mmol) I wirdt unter Argon zu einem eisgekühlten Überschuß von Brombenzol (ca. 15 ml) in 20 ml THF getropft. Nach beendeter Zugabe (2 Stdn.) wird das Lösungsmittel weitgehend abgezogen, die Lösung filtriert und fraktioniert. Dabei werden 0.7 g (10.6%) Phenyltrimethylsilan mit

K.p. = 169–170° isoliert, die durch Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert werden können.

1,1,1-Trimethoxy-2,2,2-trimethyldisilan

Die aus 11.32 g (32.5 mmol) I mit Li erhaltene Aufschlämmung wird unter Argon zu einer gut gerührten und gekühlten Lösung von 15 g Trimethoxychlorsilan in 15 ml THF getropft, die Hauptmenge des Lösungsmittels abgesogen, der Rest filtriert und im Vakuum fraktioniert. K.p.(12 mm) = 64–67°C; K.p.(760 mm) = 165°, $n_D^{20} = 1.4259$, $d_4^{20} = 0.9388$, $R_M = 53.05$ (berechnet aus Bindungsrefraktionen $R_M = 53.35$). NMR: zwei Singuletts bei 0.13 und 3.49 ppm im Verhältnis 1 : 1. (TMS-Standard).

LITERATUR

- 1 R. A. BENKESER UND R. G. SEVERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 1424.
- 2 C. A. KRAUS UND W. R. NELSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56 (1934) 195.
- 3 H. GILMAN, R. K. INGHAM UND A. G. SMITH, *J. Org. Chem.*, 18 (1953) 1743.
- 4 H. GILMAN, G. D. LICHTENWALTER UND D. WITTENBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 5320.
- 5 E. HENGGE UND K. PRETZER, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 470.
- 6 E. HENGGE UND G. SCHEFFLER, *Monatsh. Chem.*, 95 (1964) 1461.
- 7 E. HENGGE, *Chemie-Dozententagung Mainz 1965*, unpubliziert.
- 8 G. FRITZ, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 308 (1961) 105.
- 9 H. SCHMIDBAUR UND W. FINDEISS, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 2187.
- 10 N. S. VYAZANKIN, G. A. RAZUVAEV, E. N. GLADYSHEV UND S. P. KORNEVA, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 353.
- 11 E. WIBERG, O. STECHER, H. J. ANDRASCHECK, L. KREUZBICHLER UND E. STAUDE, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 516.
- 12 E. HENGGE UND N. HOLTSCHMIDT, *Monatsh. Chem.*, in Erscheinen.
- 13 M. KUMADA, M. YAMAGUCHI, Y. YAMAMOTO, J. NAKAJIMA UND K. SHIINA, *J. Org. Chem.*, 21 (1956) 1264.
- 14 M. KUMADA, T. WATANABE UND A. SAKARAI, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) P15.
- 15 M. G. VORONKOV, B. N. DOLGOV UND N. A. DIMITRIEVA, *Doklady Akad. Nauk, SSSR*, 84 (1952) 959; *Chem. Abstr.*, 47 (1953) 3228.
- 16 J. GOUBEAU UND H. BEHR, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 272 (1953) 2.
- 17 K. A. ANDRIANOV UND A. A. KAZAKOVA, *Zh. Obshch. Khim.*, 29 (1959) 3754; *Chem. Abstr.*, 54 (1960) 19460.
- 18 E. STAUDE, *Dissertation München*, 1960.

J. Organometal. Chem., 12 (1968) P5–P7