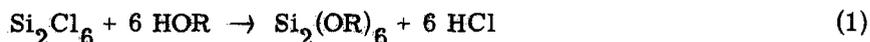


ÜBER EINE NEUE METHODE ZUR DARSTELLUNG
 VON HEXAALKOXY-DISILANEN $\text{Si}_2(\text{OR})_6$

Egon Wiberg, Oskar Stecher und Alfons Neumaier

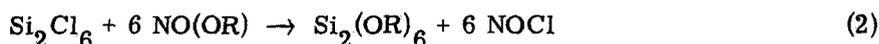
Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Germany

DIE IN DER LITERATUR bisher vorwiegend beschriebene Darstellung von Hexaalkoxy-disilanen $\text{Si}_2(\text{OR})_6$ durch mehrstündige Umsetzung von Hexachlor-disilan Si_2Cl_6 mit Alkoholen ROH bei erhöhter Temperatur gemäss



führt nur zu 25%igen $\text{Si}_2(\text{OR})_6$ -Ausbeuten, ¹ da sich infolge von Sekundärreaktionen (z. B. Bildung höhermolekularer Produkte durch Kondensation teilsubstituierter Zwischenstufen $\text{Si}_2\text{Cl}_{6-n}(\text{OR})_n$, Bildung von Tetraalkoxy-monosilanen $\text{Si}(\text{OR})_4$ infolge asymmetrischer Spaltung des Disilan-Moleküls) ein grosser Teil des Si_2Cl_6 der Umwandlung in $\text{Si}_2(\text{OR})_6$ entzieht.

In Analogie zur Veresterung von Tetrachlor-silan SiCl_4 und Trichlorsilan HSiCl_3 mit Alkylnitriten wurde daher versucht, durch Alkoxylierung von Si_2Cl_6 mit Estern der salpetrigen Säure gemäss

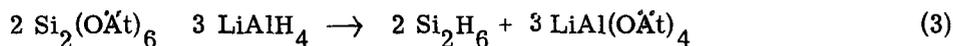


die Ausbeuten an den Verbindungen $\text{Si}_2(\text{OR})_6$ zu steigern.

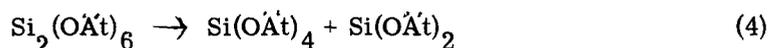
In der Tat gelang so die Darstellung von Hexamethoxy-disilan $\text{Si}_2(\text{OMe})_6$ und von Hexaäthoxy-disilan $\text{Si}_2(\text{OÄt})_6$ leicht mit 90-95%iger Ausbeute. Es ist zu diesem Zwecke nur erforderlich, Si_2Cl_6 mit Methylnitrit $\text{NO}(\text{OMe})$ bzw. Äthylnitrit $\text{NO}(\text{OÄt})$ zusammenzukondensieren und 2 Stunden bei -60 bis -50° stehen zu lassen. Die unter Rotfärbung (NOCl -Bildung) nach (2) entstehenden beiden öligen, farblosen, esterartig riechenden, an feuchter Luft langsam hydrolysierenden Verbindungen $\text{Si}_2(\text{OR})_6$ liessen sich dann nach Abdestillieren (-20°) der flüchtigen Reaktionskomponenten (NOCl , NOOR) im Vakuum leicht bei $73^\circ/8$ Torr ($\text{R} = \text{Me}$) bzw. $97^\circ/2$ Torr ($\text{R} = \text{Ät}$) überdestillieren.

Bei der Hydrierung von $\text{Si}_2(\text{OÄt})_6$ mit LiAlH_4 in Äther bei Raumtemperatur

entstand neben $(\text{SiH}_2)_x$ ein Gemisch von SiH_4 und Si_2H_6 , in welchem das Monosilan SiH_4 überwog. In Analogie zur Umsetzung von Si_2Cl_6 ² mit LiAlH_4 mass demnach annehmen, dass $\text{Si}_2(\text{O}^{\text{A}t})_6$ nur zum kleineren Teil gemäss



zu Si_2H_6 hydriert wird, während sich der grössere Teil unter dem katalytischen Einfluss des LiAlH_4 gemäss



in $\text{Si}(\text{O}^{\text{A}t})_4$ und $\text{Si}(\text{O}^{\text{A}t})_2$ spaltet, die ihrerseits vom LiAlH_4 zu SiH_4 und SiH_2 hydriert werden.

Das im Vergleich zu LiAlH_4 schwächer hydrierend wirkende Diboran $(\text{BH}_3)_2$ tritt mit $\text{Si}_2(\text{O}^{\text{A}t})_6$ bei Raumtemperatur weder in Tetrahydrofuran noch in Abwesenheit eines Lösungsmittels spaltend oder hydrierend in Reaktion.

Referenzen

1. $\text{Si}_2(\text{O}^{\text{A}t})_6$: ABRAHAMSON E. W., JOFFE I. und POST. H. W., J. Org. Chem. 13, 275 (1948).
 $\text{Si}_2(\text{OMe})_6$: OKAWARA R. und TANAKA T., Bull. Chem. Soc. Japan 27, 119 (1954).
2. WIBERG E. und NEUMAIER A., noch unveröffentlicht.