

Bildung siliciumorganischer Verbindungen. XI¹⁾

Zur Bildung von Siliciummethylen-Verbindungen aus CH_2Cl_2 und Silicium

Von G. FRITZ und H. THIELKING

Mit 11 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die Reaktionsprodukte der Umsetzung von CH_2Cl_2 mit Silicium (Cu als Katalysator) wurden untersucht um festzustellen, wie weit dabei ringförmige Siliciummethylen-Verbindungen entstehen. Es ließen sich die Verbindungen SiCl_4 , CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ gaschromatographisch identifizieren, und es wurde die Bildung von $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{SiCl}_3$ und $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{SiHCl}_2$ bewiesen. Die ringförmige Struktur des kristallinen $(\text{SiCl}_2\text{CH}_2)_3$ aus dieser Reaktion wurde gesichert. Die Verbindung ist identisch mit dem $\text{Si}_3\text{Cl}_6\text{C}_3\text{H}_6$ (Si-hexachlorocyclocarbosilan) aus der Pyrolyse des CH_3SiCl_3 oder $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$. Daneben bilden sich lineare Siliciummethylen-Verbindungen mit drei Si-Atomen [$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2-\text{CH}_2-\text{SiHCl}_2$ und $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2-\text{CH}_2-\text{SiH}_2\text{Cl}$], wie sich aus der Überführung in das $\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ (mit LiAlH_4) und der gaschromatographischen Untersuchung ergibt. Die höhermolekularen Verbindungen (10 Vol.-%) unterscheiden sich von den Pyrolyseprodukten der Methylchlorosilane.

Summary

The products of the reaction of CH_2Cl_2 with silicon in the presence of copper have been investigated in regard to the possible formation of cyclic silicon-methylene-compounds. The compounds SiCl_4 , CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, and $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ have been identified by gas-chromatography; the formation of $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{SiCl}_3$ and $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{SiHCl}_2$ as well as the cyclic structure of the crystalline $(\text{SiCl}_2\text{CH}_2)_3$ formed by the above reaction has been proved. The latter compound is identical with the $\text{Si}_3\text{Cl}_6\text{C}_3\text{H}_6$ (Si-hexachloro-cyclocarbosilane) formed by pyrolysis of CH_3SiCl_3 or $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$. Furthermore the linear silicone-methylene compounds $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{SiCl}_2\text{CH}_2\text{SiHCl}_2$ and $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2-\text{CH}_2-\text{SiH}_2\text{Cl}$ are formed as it was confirmed by conversion into $\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ by means of LiAlH_4 and investigation by gas chromatography. The products of higher molecular weight of the above mentioned reaction differ from those being formed by pyrolysis of the methylchlorosilanes.

¹⁾ Mitteilg. X: G. FRITZ, D. HABEL u. G. TEICHMANN, Z. anorg. allg. Chem. **303**, 85 (1960).

In der Patentliteratur²⁾ wird die Umsetzung von CH_2Cl_2 mit Silicium in Anwesenheit von Kupfer beschrieben, bei der sich lineare Reaktionsprodukte der Formel $\text{X}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{SiX}_2\text{Y}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, $\text{Y} = \text{H}$ oder Cl , $n = 1$ bis 4) und „cyclische organo-silicium-Verbindungen der Formel $(\text{SiCl}_2\text{CH}_2)_x$ “ bilden sollen ($x = 3$ oder größer). Die Identifizierung der Verbindungen beruht im wesentlichen auf der Bestimmung des Si und Cl Gehaltes der Verbindung (das gesamte Chlor ist in saurer Lösung hydrolytisch abzuspalten und folglich am Silicium gebunden), sowie dem ermittelten Molekulargewicht. Bekanntlich ist die Trennung von hochchlorierten Siliciumverbindungen schwierig und die analytischen Daten sind nicht immer mit ausreichender Genauigkeit zu ermitteln, um ohne zusätzliche Untersuchungen zwischen einer Ketten- und einer Ringstruktur mit gleicher Anzahl von Si-Atomen zu unterscheiden. Nachdem wir über die Pyrolyse des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ³⁾ und der Methylchlorsilane⁴⁾ mit einer Anzahl verschieden substituierter Cyclocarbosilane bekannt geworden sind, haben wir ein besonderes Interesse an den Reaktionsprodukten aus der Umsetzung von CH_2Cl_2 mit Silicium. Deshalb wurde eine eingehende Untersuchung zu ihrer Identifizierung vorgenommen um festzustellen, wie weit sie mit den Pyrolyseprodukten des CH_3SiCl_3 identisch sind.

I. Durchführung der Umsetzung von CH_2Cl_2 mit Silicium

Die Umsetzung von CH_2Cl_2 erfolgte im wesentlichen nach den Angaben von PATNODE und SCHIESSLER²⁾.

Das Reaktionsrohr (100 cm lang, Durchmesser 4 cm) war mit Tabletten (Quader $10 \cdot 25 \cdot 7$ mm) aus 9 Teilen Silicium (98%) und einem Teil Cu gefüllt, die in einem Polster aus Quarzwolle so eingebettet waren, daß sie sich gleichmäßig über den gesamten Rohrquerschnitt verteilten und die Berührung mit dem durchströmenden CH_2Cl_2 während der gesamten Reaktionszeit möglichst groß blieb. Das feinpulvrige Gemisch aus Silicium und Kupfer wurde mit $\frac{1}{3}$ Gewichtsteilen Ammoniumformiat versetzt, mit H_2O angefeuchtet und die geformten Quader im H_2 -Strom zwei Stunden bei 1050°C gesintert. Nachdem Luft und Feuchtigkeit mit Hilfe eines N_2 -Stromes (O_2 -frei, sorgfältig getrocknet) aus der Apparatur verdrängt waren, wurde das Reaktionsgefäß auf 280°C erhitzt und der N_2 -Strom so geleitet, daß er durch das Vorratsgefäß mit CH_2Cl_2 (Zimmertemperatur) perlte und CH_2Cl_2 durch das Reaktionsrohr transportierte (Strömungsgeschwindigkeit des N_2 -Stromes 200 ml/min). Die am Ausgang des Reaktionsgefäßes auftretenden weißen Nebel zeigten den Beginn der Umsetzung. Die Reaktionsprodukte wurden in eisgekühlten Fallen

²⁾ US Pat. 2381000 u. 2381002; PATNODE u. SCHIESSLER, Chem. Abstr. **39**, 4888, 4889 (1945).

³⁾ G. FRITZ u. B. RAABE, Z. anorg. allg. Chem. **286**, 149 (1956); **299**, 232 (1959).

⁴⁾ G. FRITZ, D. HABEL, D. KUMMER u. G. TEICHMANN, Z. anorg. allg. Chem. **302**, 60 (1959).

kondensiert. Die gebildeten Substanzen, die sich zusammen mit nicht umgesetzten CH_2Cl_2 in den Fallen hinter dem Reaktionsgefäß sammelten, wurden durch Destillation in die in Tab. 1 angegebenen Fraktionen aufgetrennt.

Tabelle 1

Zusammenstellung der Reaktionsprodukte aus CH_2Cl_2 und Silicium (gewonnen aus 300 g der Kontaktmasse mit 1000 ml CH_2Cl_2 ; Reaktionszeit 100 Std.; Reaktionstemp. 280 °C)

Fr.	Siedepunkt °C	Druck mm Hg	Vol ml	Vol %	Bemerkungen
1	34—37	760	70	14	farblos, flüssig
2	51—54	760	40	8	farblos, flüssig
3	150—175	760	285	57	farblos, flüssig
4	133—134	14	15	3	farblos, flüssig mit farblosen Kristallen
5	182—185	1	15	3	gelb, viskos
6	193—195	1	5	1	braungelb, viskos
7	280—285	1	5	1	dunkelrot, viskos
8	Rückstand		25	5	braunschwarz, zähflüssig

II. Untersuchung der Reaktionsprodukte

1. Verbindungen mit einem Si-Atom

Wie aus den chemischen Eigenschaften zu erkennen ist, enthalten die Fraktionen 1 und 2 Tab. 1 Chlorsilane und nicht umgesetztes CH_2Cl_2 . Nach der gaschromatographischen Untersuchung (Abb. 1) [durchgeführt nach ⁵⁾] sind es SiCl_4 , CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$.

2. Verbindungen mit zwei Si-Atomen

In der Fraktion 3 sind nach dem Siedediagramm die Verbindungen mit zwei Si-Atomen in der Molekel zu erwarten. Die gaschromatographische Untersuchung gibt zu erkennen (Abb. 2), daß insgesamt drei Verbindungen vorliegen. Eine wiederholte Destillation (Füllkörperkolonne mit Braunschweiger Wendel, Kolonnenhöhe 15 cm) ermöglicht die Abtrennung zweier Fraktionen (152—154 °C und 171—172 °C bei Normaldruck), die nach der gaschromatographischen Untersuchung genügend rein

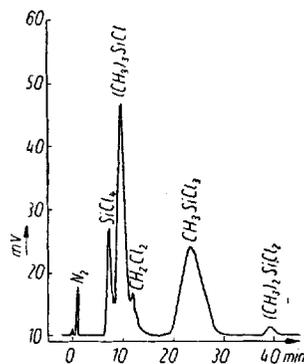


Abb. 1. Gaschromatogramm von Fraktion 1 und 2, Tab. 1. Säule: Diäthylphthalat/Siliconöl D 200/350/Kieselgur 60:20:100, Länge 240 cm; Strömungsgeschwindigkeit 45 ml H_2 /min; T = 60 °C

⁵⁾ G. FRITZ u. D. KSINSIK, Z. anorg. allg. Chem. **304**, 241 (1959).

sind (Abb. 3 a, b). Die höchstsiedende der Verbindungen ist $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{SiCl}_3$, wie sich aus folgender Untersuchung ergibt: Analytische Daten: $\text{Si}_{\text{grav.}} = 19,4; 19,5\%$; $\text{Cl} = 74,6; 74,4\%$; MG (in Cyclohexan) = 270; ber. $\text{Si} = 19,8$; $\text{Cl} = 75,3$; MG = 283. Das gesamte Chlor der Verbindung ist in saurer Lösung hydrolytisch abzuspalten. Das IR-Spektrum, Abb. 4 zeigt die CH_2 -Gruppe und keine Andeutung einer CH_3 -Gruppe, wie beim Vergleich mit dem Spektrum des $(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2\text{SiCH}_2\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$, Abb. 8 zu sehen ist⁴).

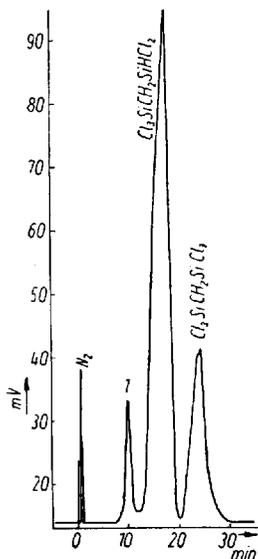


Abb. 2. Gaschromatogramm von Fraktion 3, Tab. 1. Säule: Siliconöl DC 200/350/Kieselgur 20:100; Länge 120 cm; Strömungsgeschwindigkeit 35 ml H_2 /min; T = 150 °C

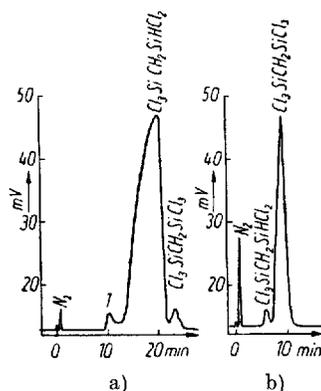


Abb. 3. Gaschromatogramme a) der Fraktion Sdp. 152–154 °C; b) der Fraktion Sdp. 171–172 °C. Säule: Siliconöl DC 200/350/Kieselgur 20:100, Länge 120 cm; Strömungsgeschwindigkeit 35 ml H_2 /min; T: bei a) 150 °C; bei b) 180 °C

der Verbindung etwa ein Mol. H_2 (Einw. = 667 mg; 387,8 mg; H_2 gef. 58,9; 32,5 ml; H_2 ber. 60,1; 33,7 ml). Diese Daten ermöglichen noch nicht die Entscheidung zwischen den isomeren $(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Si}-\text{SiCl}_3$ und $\text{Cl}_2\text{HSiCH}_2\text{SiCl}_3$. Diese ist jedoch mit Hilfe des IR-Spektrums Abb. 5, möglich. (SiH Bande bei 2230 cm^{-1} und die beiden Banden der CH_2 -Gruppe). Damit ist die Strukturformel $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{SiHCl}_2$ erwiesen.

Die dritte im Gaschromatogramm sichtbare Verbindung konnten wir durch Destillation nicht rein abtrennen. Im IR-Spektrum ist eine verstärkte SiH -Bande sowie die CH_2 -Bande entsprechend Abb. 5 zu erkennen, so daß aus diesen Ergebnissen und dem Gaschromatogramm (relative Retentionsvolumen) anzunehmen ist, daß es sich um die Verbindungen $\text{Si}_2\text{Cl}_4\text{H}_2\text{CH}_2$ [$\text{HCl}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2\text{H}$ oder $\text{H}_2\text{ClSiCH}_2\text{SiCl}_3$] handelt.

Verbindung in dem Gemisch durch Zugabe von $\text{Cl}_3\text{SiCH}_3\text{SiCl}_3$ gaschromatographisch identifiziert. Die zweite Verbindung ist das $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{SiHCl}_2$. Analytische Daten: $\text{Si}_{\text{grav.}} = 22,7\%$; $\text{Cl} = 70,3\%$; MG. = 243; ber. 22,6%; 71,3%; MG. = 248. Das gesamte Chlor ist in saurer Lösung hydrolytisch abzuspalten. Die Hydrolyse mit Alkali ergibt für ein Mol.

3. Verbindungen mit drei Si-Atomen

Die Fraktion Nr. 4 in Tab. 1 enthält die Verbindungen mit drei Si-Atomen in der Molekel. Schon während der Destillation kristallisiert im Destillat eine farblose Substanz aus, die durch Abfiltrieren unter

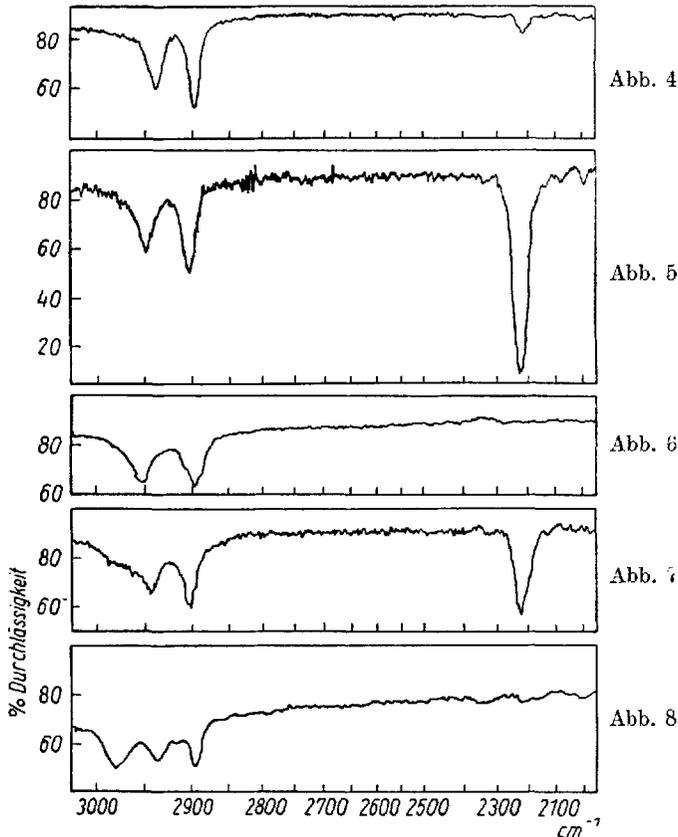


Abb. 4 bis 8. IR-Spektren zwischen 3000 und 2000 cm^{-1} . Aufgenommen mit LiF Prisma.
 Abb. 4 $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{SiCl}_3$; Abb. 5 $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{SiHCl}_2$; Abb. 6 $\text{Si}_3\text{Cl}_8\text{C}_3\text{H}_6$; Abb. 7 Filtrat der
 Kristalle Frakt. 4 Tab. 1; Abb. 8 $(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2\text{SiCH}_2\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$ (gelöst in CCl_4)

Luft- und Feuchtigkeits-Ausschluß von den flüssigen Anteilen zu trennen ist⁶⁾. Diese Substanz ist offenbar identisch mit der von PATRODE und SCHIESSLER beobachteten Verbindung²⁾, für die sie aus der Silicium- und Chlor-Bestimmung, den chemischen Eigenschaften und dem Molekulargewicht eine ringförmige Strukturformel $(\text{SiCl}_2\text{CH}_2)_3$ annehmen. Da

⁶⁾ Isolierung und Reinigung nach unseren Angaben, Z. anorg. allg. Chem. **302**, 60 (1959).

uns die bisherigen Unterlagen dafür nicht ausreichend erschienen, wurde die Strukturformel durch weitere Untersuchungen sichergestellt. Es war festzustellen, ob diese Substanz mit dem aus CH_3SiCl_3 und $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ von uns gewonnenem kristallinen $\text{Si}_3\text{Cl}_6\text{C}_3\text{H}_6$ identisch ist⁴⁾, dessen Ringstruktur (der Sechsring besteht aus 3 Si- und 3 C-Atomen, die abwechselnd angeordnet sind) wir durch eine Abbaureaktion beweisen konnten⁷⁾. Die analytische Untersuchung der kristallinen Verbindung aus CH_2Cl_2 und Silicium ergab: $\text{Si}_{\text{grav.}} = 23,9; 24\%$; $\text{Cl} = 62; 62,4\%$; $\text{C} = 9,9$, $\text{H} = 1,9$; MolGew.: = 336 (Gefrierpunktserniedrigung in Cyclohexan). Das gesamte Chlor ist in saurer Lösung hydrolytisch abzuspalten, so daß es am Silicium gebunden ist (ber. für $\text{Si}_3\text{Cl}_6\text{C}_3\text{H}_6$: $\text{Si} = 24,8$; $\text{Cl} = 62,8$; $\text{C} = 10,6$; $\text{H} = 1,8$; MG. = 339). Ihre Lösungen (Benzol, Cyclohexan, Pentan, Alkohol) geben keine Reduktion von AgNO_3 , so daß SiH und Si-Si Bindungen auszuschließen sind. Das IR-Spektrum

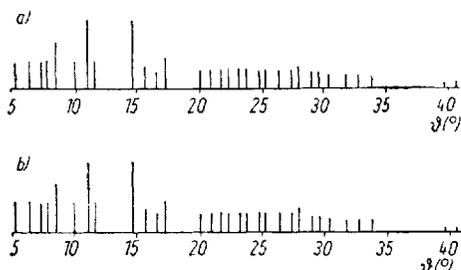


Abb. 9. Debyeogramm des $\text{Si}_3\text{Cl}_6\text{C}_3\text{Cl}_6$ a) aus CH_2Cl_2 und Silicium; b) aus der Pyrolyse von CH_3SiCl_3 oder $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ (CuK α -Strahlung)

Abb. 6, zeigt die Banden der CH_2 -Gruppe und es fehlen die der CH_3 -Gruppe. Das Pulverdiagramm ist mit dem des $\text{Si}_3\text{Cl}_6\text{C}_3\text{H}_6$ aus CH_3SiCl_3 oder $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ identisch, wie aus Abb. 9 zu ersehen ist. Die Photochlorierung der kristallinen Verbindung aus Silicium und CH_2Cl_2 führt zum $\text{Si}_3\text{Cl}_6\text{C}_3\text{Cl}_6$, das nach den analytischen Daten und der Abbaureaktion in alkalischer Lösung ($\text{Si}_3\text{Cl}_6\text{C}_3\text{Cl}_6 + 12 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{Si}(\text{OH})_4 + 6 \text{HCl} + 3 \text{CH}_2\text{Cl}_2$) mit dem $\text{Si}_3\text{Cl}_6\text{C}_3\text{Cl}_6$ identisch ist, das durch Photochlorierung⁷⁾ des $\text{Si}_3\text{Cl}_6\text{C}_3\text{H}_6$ aus $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ und CH_3SiCl_3 gewonnen wurde. Damit ist die Identität der beiden Substanzen und ihre ringförmige Struktur (Si-hexachlorcyclocarbosilan) erwiesen.

Die flüssige Fraktion, die zusammen mit der kristallinen destillierte, besteht etwa zu gleichen Teilen aus zwei Verbindungen, wie aus dem Gaschromatogramm Abb. 10a zu ersehen ist. Eine Auftrennung durch Destillation war nicht möglich. Deshalb mußte zunächst festgestellt werden, ob eine dieser Verbindungen mit dem kristallinen $\text{Si}_3\text{Cl}_6\text{C}_3\text{H}_6$ identisch ist. Dies erfolgte gaschromatographisch, indem der flüssigen Fraktion eine bekannte Menge des kristallinen $\text{Si}_3\text{Cl}_6\text{C}_3\text{H}_6$ zugesetzt

⁷⁾ G. FRITZ, D. HABEL u. G. TEICHMANN, Z. anorg. allg. Chem. **303**, 85 (1960).

wurde. Das Gaschromatogramm des kristallinen $\text{Si}_3\text{Cl}_6\text{C}_3\text{H}_6$ (gelöst in Tetrachloräthan) ist in Abb. 10b wiedergegeben. Sein relatives Retentionsvolumen liegt zwischen dem der beiden Verbindungen in 10a. In Abb. 10c ist das Chromatogramm des Gemisches (die flüssige Fraktion 10a mit dem kristallinen $\text{Si}_3\text{Cl}_6\text{C}_3\text{H}_6$) dargestellt. Es ist zu sehen, daß

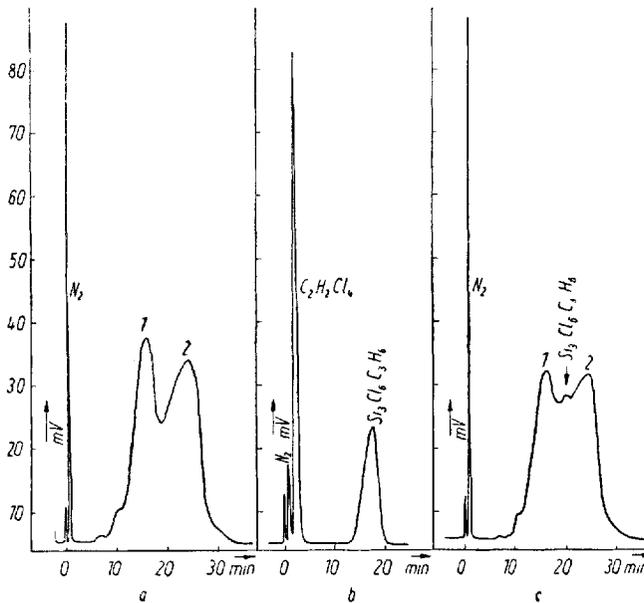


Abb. 10. Gaschromatogramm von Fraktion 4, Tab. 1: a) Filtrat der Kristalle; b) die Kristalle $\text{Si}_3\text{Cl}_6\text{C}_3\text{H}_6$; c) Filtrat mit Kristallen $\text{Si}_3\text{Cl}_6\text{C}_3\text{H}_6$; Säule: Siliconöl D 200/350/Kieselgur 20:100; Länge 120 cm Strömungsgeschwindigkeit 35 ml H_2 /min; T = 230° C

nun ein zusätzliches Maximum auftritt, das dem zugesetzten $\text{Si}_3\text{Cl}_6\text{C}_3\text{H}_6$ zuzuschreiben ist. Damit ist erwiesen- daß die kristalline Verbindung keine Komponente der flüssigen Fraktion (10a) ist. Nach den analytischen Daten (Si = 22,5; 22,4%; Cl = 66,8; 66,5; C = 9,0; 8,9; H = 1,9; 1,8; MG. = 336; 338; Gefrierpunktniedrigung in Benzol und Cyclohexan) und dem Siedepunkt (133–134 °C 14 mmHg) ist anzunehmen, daß es sich um Verbindungen mit je drei Si-Atomen in der Molekel handelt.

Das gesamte Chlor ist am Silicium gebunden. In Abb. 7 ist die IR-Aufnahme des Gemisches dargestellt. Darin sind die SiH-Bande sowie die CH_2 -Banden zu erkennen, es fehlt jedoch die CH_3 -Gruppe. Danach sind die Si-Atome über je eine CH_2 -Gruppe verbunden. Es ist wichtig zu entscheiden, ob den Verbindungen eine ringförmige oder eine lineare

Strukturformel zukommt, da bei der Pyrolyse des CH_3SiCl_3 wahrscheinlich auch eine flüssige Verbindung $\text{Si}_3\text{Cl}_6\text{C}_3\text{H}_6$ mit dieser Ringstruktur beobachtet wurde^{4) 8)}. Aus den analytischen Daten allein ist nicht sicher anzugeben, welche Verbindungen im Gemisch vorliegen. Daß es jedoch zwei ringförmige Verbindungen $\text{Si}_3\text{Cl}_6\text{C}_3\text{H}_6$ (flüssig) und $\text{Si}_3\text{HCl}_5\text{C}_3\text{H}_6$ enthält, kann ausgeschlossen werden.

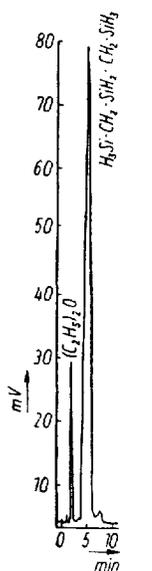


Abb. 11. Gaschromatogramm des $\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$. Säule: Siliconöl D 200/350/Kieselgur 20:100; Länge 120 cm; Strömungsgeschwindigkeit $35 \text{ ml H}_2/\text{Min}$; $T = 100^\circ \text{C}$

Ebenso kann aus den gleichen Gründen das $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$ nicht als Komponente auftreten. Dagegen läßt sich so nicht entscheiden, ob das Gemisch aus der linearen Verbindung $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2-\text{CH}_2-\text{SiHCl}_2$ und dem Ring $\text{Si}_3\text{Cl}_6\text{C}_3\text{H}_6$ (flüssig) (Fall I) oder aus den linearen Verbindungen $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2-\text{CH}_2-\text{SiHCl}_2$ und $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2-\text{CH}_2-\text{SiH}_2\text{Cl}$ (Fall II) besteht. Diese Unterscheidung wird aber möglich, wenn man in dem Gemisch alle SiCl -Gruppen in SiH -Gruppen überführt. Dadurch werden alle nicht im Molekelgerüst festgelegten Valenzen des Siliciums mit H-Atomen besetzt. Im Falle I müßten zwei Verbindungen, nämlich $\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ (linear) und $\text{Si}_3\text{H}_6\text{C}_3\text{H}_6$ (ringförmig) entstehen, im Falle II dagegen nur eine, das $\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$. Die Durchführung der Reduktion des Gemisches führt zur linearen Verbindung $\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$, wie aus folgendem hervorgeht: Die Reduktion des Gemisches erfolgt mit LiAlH_4 in Diäthyläther⁹⁾. Bei wiederholter sorgfältiger Destillation (Normaldruck) wird eine Fraktion erhalten, die bei 96°C siedet. Abb. 11 zeigt das Gaschromatogramm. Durch Vergleich wurde festgestellt, daß Peak 1 noch anhaftendem Diäthyläther zuzuordnen ist. Entsprechend Peak 2 enthält das Reduktionsprodukt nur eine Siliciumverbindung. Ihre Lösungen geben keine Reaktion auf Chlorionen. Da bei der

Reduktion mit LiAlH_4 erfahrungsgemäß die $\text{Si}-\text{C}$ Bindung nicht angegriffen wird, muß nach den obigen Überlegungen die Verbindung $\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ (1) vorliegen. Die isomere Verbindung $(\text{H}_3\text{Si})(\text{CH}_3\text{SiH}_2)\text{CH}-\text{SiH}_3$ ist auszuschließen, da im IR-Spektrum des

⁸⁾ G. FRITZ u. G. TEICHMANN, *Angew. Chem.* **70**, 701 (1958).

⁹⁾ Nach Eintropfen der Siliciumverbindung in die ätherische Lösung von LiAlH_4 4 Stunden am Rückfluß kochen, anschließend die flüssigen von den festen Bestandteilen durch Destillation in Ölpumpenvakuum abtrennen.

Ausgangsproduktes Abb. 7 die Bande der CH_3 -Gruppe fehlt. Die analytische Untersuchung liefert die Bestätigung. So ergibt die alkalische Hydrolyse ($\geq\text{SiH} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{OH}^-} \geq\text{SiOH} + \text{H}_2$) pro Mol der Verbindung acht Mol $\cdot \text{H}_2$, wie nach Formel (1) zu fordern ist. (Einw. 36,4 mg; H_2 gef. 53,8 ml Normalbedingungen, ber. $\text{H}_2 = 53,5$ ml). Die Molekularbestimmung ergibt 117, ber. 120. (Gefrierpunktserniedrigung in Cyclohexan¹⁰).

Damit ist erwiesen, daß bei der Umsetzung von CH_2Cl_2 mit Silicium die linearen Verbindungen $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2-\text{CH}_2-\text{SiHCl}_2$ und $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2-\text{CH}_2-\text{SiH}_2\text{Cl}$ entstehen (die Stellung der SiH-Gruppe innerhalb der Molekel kann noch nicht festgelegt werden).

4. Die höhermolekularen Verbindungen

In Tab. 1 enthalten die Fraktionen 5 bis 7 und der Destillationsrückstand die höhermolekularen Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von CH_2Cl_2 mit Silicium (insgesamt 10 Vol.-% der gebildeten Stoffe). Die durch Destillation abgetrennten Fraktionen 5 und 6 bestehen nach den analytischen Untersuchungen und den Eigenschaften mit großer Wahrscheinlichkeit aus einer weitgehend chlosubstituierten Kette mit vier Siliciumatomen, in der die Si-Atome durch CH_2 -Gruppen verbunden sind. Die noch höheren Substanzen unterscheiden sich deutlich von den Verbindungen, die wir durch Pyrolyse von CH_3SiCl_3 ⁴) erhalten konnten. Sie sind zwar auch gelb oder rötlich, aber sie zeigen nicht die bei den Cyclocarbosilanen beobachtete Fluoreszenz und die Färbung der Lösungen (Benzol, Cyclohexan) verschwindet bei Zusatz von Wasser oder Alkohol umgehend, was bei den Pyrolyseprodukten des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ und der Methylchlorsilane nicht der Fall ist. In den farbigen Reaktionsprodukten aus CH_2Cl_2 und Silicium läßt sich Kupfer nachweisen. Wir werden bei späterer Gelegenheit eingehend über Untersuchungen an diesen Verbindungen berichten.

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Untersuchung.

Die Gaschromatogramme wurden von Herrn Dipl. Chem. D. KSINSIK, die IR-Aufnahmen von Herrn Dipl. Chem. M. ROCHOLL aufgenommen.

¹⁰) Bei den Bestimmungen wurde der aus dem Chromatogramm durch Ausmessen bestimmte Anteil des Äthers (9%) berücksichtigt.

Münster, Anorganisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Januar 1960.