

Die τ -Werte der CH_3 -Protonen in den Verbindungen [9], [4], [3], [2] ändern sich linear zu niedrigeren Werten.

Abstract. 1. Further separation of the pyrolysis products of $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ can be achieved by reaction with $\text{LiAlH}_4/\text{LiH}$ (transfer of SiCl to SiH groups). By means of adsorptions chromatography a separation is obtained into 4 groups of components. By application of gel chromatography (sephadex LH 20) separation is improved, thus fractions of carbosilanes are found with average molecular weights between 5000 and 200. A given mixture of the compounds [5], [9], [10] has been separated by means of gel chromatography so that pure compounds were obtained.

2. The mixture of the 1,3,5,7-Tetrasila-adamantanes, which are formed in the pyrolysis of $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, is separated by gel chromatography (efficiency control of separation is performed by NMR and mass spectrography of the different fractions), a concentration of some compounds is obtained, some of them are isolated purely by further operations. The ratio of the compounds [1], [2], [3], [4], found in the pyrolysis products, is 170:26:3:1. Derivatives are formed with SiH , SiCl , and SiCH_3 groups by complete or respectively partial hydrogenation. Comparing the values of the chemical shift of the CH_3 -protones [measured in τ] a linear decrease is found in the compounds [9], [4], [3], [2].

In vorausgehenden Untersuchungen konnten die bei der Pyrolyse der Methylchlorsilane entstehenden Verbindungen mit zwei Si-Atomen gaschromatographisch isoliert und identifiziert werden¹⁾²⁾³⁾. Das Gemisch der linearen und cyclischen Verbindungen mit 3 Si-Atomen ließ sich einer weiteren Trennung und Aufklärung erst zuführen, nachdem die SiCl - in die SiH -Gruppen überführt waren. (Erhöhung der Dampfdrucke; Anwendung der PMR-Spektroskopie)⁴⁾⁵⁾. Nach diesen Untersuchungen sind die Pyrolyseprodukte der drei Methylchlorsilane sehr unterschiedlich zusammengesetzt⁴⁾, und aus den verschiedenen Methylchlorsilanen entstehen Carbosilane mit unterschiedlichem Molekülgerüst, wie aus dem Aufbau der Verbindungen mit vier Si-Atomen hervorgeht⁶⁾⁷⁾. Damit erhält die weitere Auftrennung der Pyrolyseprodukte der Methylchlorsilane zusätzliche Bedeutung.

I. Auftrennung der Pyrolyseprodukte

Die Untersuchung wurde zunächst an den Produkten aus me_3SiCl ($\text{me} = \text{CH}_3$) weitergeführt. Dazu waren die Pyrolyseprodukte der mittleren

¹⁾ G. FRITZ, D. HABEL, D. KUMMER u. G. TEICHMANN, Z. anorg. allg. Chem. **302**, 60 (1959).

²⁾ G. FRITZ, D. HABEL u. G. TEICHMANN, Z. anorg. allg. Chem. **303**, 85 (1960).

³⁾ G. FRITZ u. D. KSINSIK, Z. anorg. allg. Chem. **322**, 46 (1963).

⁴⁾ G. FRITZ, H. J. BUHL u. D. KUMMER, Z. anorg. allg. Chem. **327**, 165 (1964).

⁵⁾ G. FRITZ, Angew. Chem. **79**, 657 (1967).

⁶⁾ G. FRITZ, R. HAASE u. D. KUMMER, Z. anorg. allg. Chem. **365**, 1 (1969).

⁷⁾ G. FRITZ, R. HAASE u. H. SCHEER, Angew. Chem. **80**, 397 (1968).

und höheren Molekulargewichte chemisch so zu variieren, daß sie ohne Gerüständerung und Blockierung funktioneller Gruppen eine höhere Hydrolysebeständigkeit erhalten und das Molgewicht erniedrigt wird, um die Verbindungen einer destillativen und chromatographischen Trennung zuzuführen. Für die mittleren und höheren SiCl-haltigen Carbosilane erwies sich die Hydrierung (Überführung von >SiCl in >SiH) mit einem Gemisch aus LiAlH_4 und LiH als geeignet.

Das bei der Reaktion der SiCl-Gruppen mit LiAlH_4 gebildete AlCl_3 sublimiert bei der Aufarbeitung mit den Hydrierungsprodukten und ist außerdem ein Katalysator für Umlagerungen von Si-Verbindungen⁸⁾, so daß die Anwesenheit von AlCl_3 zu unerwünschten Nebenerscheinungen führt. Diese Schwierigkeiten werden weitgehend durch Verwendung einer ätherischen Suspension von LiH mit geringem Anteil LiAlH_4 umgangen. Das zunächst mit den SiCl-Gruppen reagierende LiAlH_4 führt zum AlCl_3 , das mit überschüssigem LiH wieder LiAlH_4 bildet und weiter reagiert, so daß am Ende der Reaktion fast kein AlCl_3 vorliegt. Reines LiH als Hydrierungsmittel ist wegen seiner geringen Löslichkeit nicht zu verwenden.

Die mit der Hydrierung verbundene Erniedrigung der Siedepunkte ermöglicht in erweitertem Umfange eine Vortrennung durch fraktionierte Destillation und Kondensation. Aber auch die hydrierten Pyrolyseprodukte sind nur zu etwa 75% thermischen Trennverfahren (Destillation, Gaschromatographie) zugänglich. Für die restlichen höheren Anteile werden Trennverfahren ausgearbeitet (Säulenchromatographie, Gelfiltration). In Abb. 1 sind die verschiedenen Schritte der Auftrennung der Pyrolyseprodukte des me_3SiCl zusammengestellt. Der Kondensationsrückstand I (Cl-Gehalt 35 bis 38%; mittleres Molgewicht ~ 450) läßt sich nach der Hydrierung ohne Substanzverlust aufarbeiten; „hydrierter Kondensationsrückstand I“ Abb. 1 (Cl-Gehalt 0,3%; mittleres Molgewicht 350). Er enthält alle Pyrolyseprodukte mit drei und mehr Si-Atomen. Es ist nun wieder durch Destillation und Kondensation eine Anzahl Verbindungen abzutrennen, ohne die Zersetzungstemperatur zu überschreiten. Die im Ölpumpenvakuum in die mit flüssigem N_2 gekühlte Vorlage übergehenden Anteile (Kondensat II, Abb. 1) enthalten die restlichen Verbindungen mit 3, alle Verbindungen mit 4 und 5 Si-Atomen und einen Teil der Verbindungen mit 6 und 7 Si-Atomen. Alle höheren Verbindungen bleiben im Kondensationsrückstand II (mittleres Molekulargewicht ~ 600 ; etwa 20% des gesamten Pyrolyseproduktes). Kühlt man das Kondensat II (oder bestimmte daraus durch Destillation im Vakuum erhaltene Fraktionen) auf -78°C , so wird die Flüssigkeit zäh und es scheiden sich langsam kristalline Anteile ab. Diese lösen sich wieder beim Erwärmen auf Raumtemperatur, sind aber durch Abhebern der flüssigen Phase, Auswaschen der Kristalle mit Pentan (0°C) und anschließende Sub-

⁸⁾ M. KUMADA, J. org. Chemistry **23**, 292 (1964).

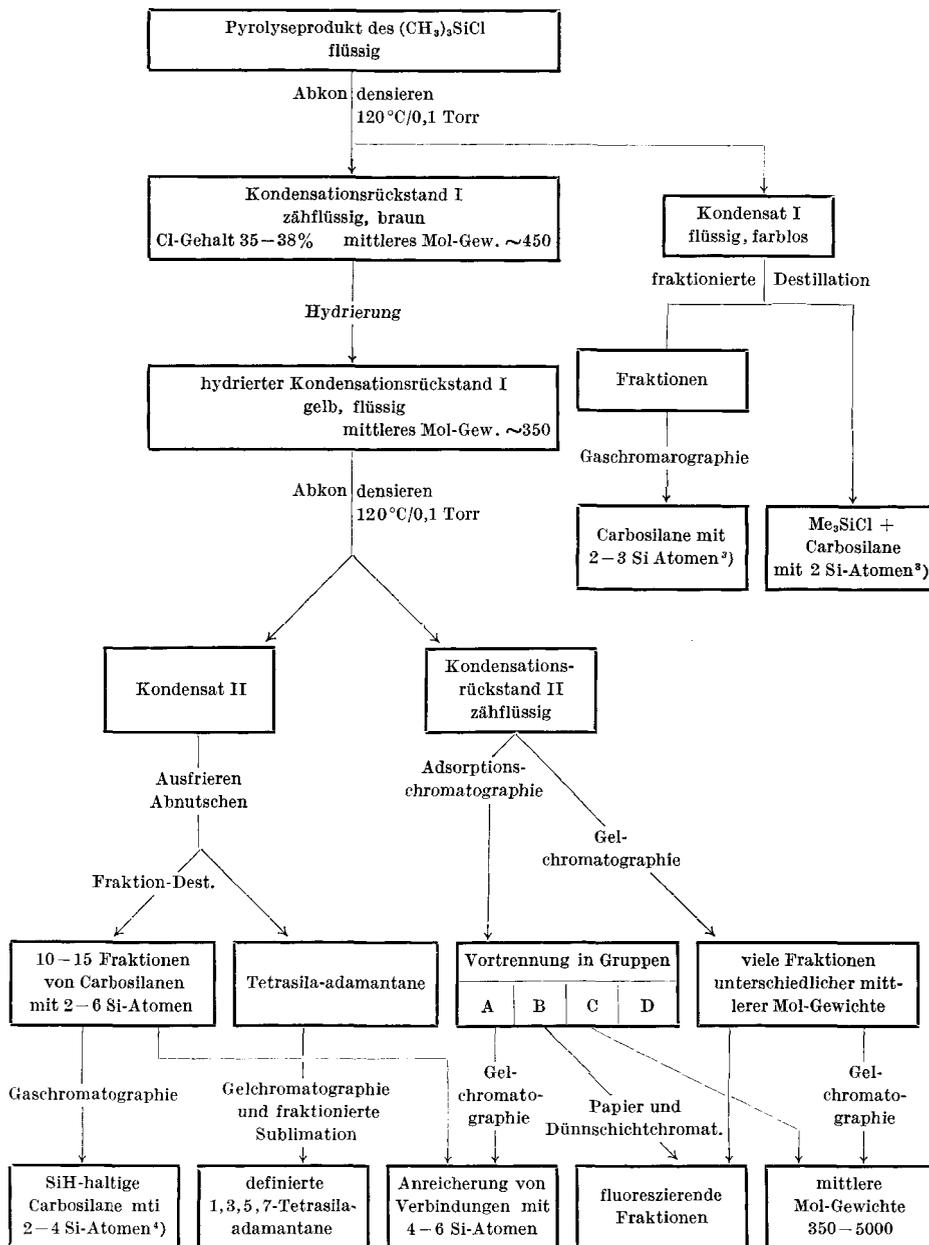
Auftrennung der Pyrolyseprodukte des Me_3SiCl 

Abb. 1. Auftrennungsschema der Pyrolyseprodukte des $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. Zum Abkondensieren wird die Vorlage mit fl. N_2 gekühlt, das gesamte Destillationsgefäß evakuiert und das Substanzgemisch langsam erwärmt, um unter schonenden Bedingungen eine Abtrennung der destillierbaren Verbindungen zu erreichen

limation im Vakuum rein zu erhalten (Gruppe der 1,3,5,7-Tetrasila-adamantane).

Die weitere Trennung des Kondensationsrückstandes II erfolgt säulenchromatographisch, wobei vier Substanzgruppen abgetrennt werden können:

Gruppe A wird mit dem Lösungsmittel (Benzol) sofort mit der Lösungsmittelfront eluiert; Gruppe B läßt sich mit Benzol, Gruppe C mit Benzol-Methanolgemischen aus der Säule eluieren und der Rest der Substanz, (Gruppe D) wird auf dem Säulenmaterial so festgehalten, daß er mit den angewandten Laufmitteln nicht mehr eluiert werden kann. Dabei spielt das Adsorbens naturgemäß eine wichtige Rolle. In Tab. 1 ist die prozentuale Verteilung der einzelnen Substanzgruppen bei verschiedenen Adsorbentien angegeben. Die Summe der getrennt eluierbaren Substanzmengen (Gruppe B u. C) ist bei CaCO_3 und CaSO_4 sehr klein. Al_2O_3 ergibt einen zu großen nicht eluierbaren Anteil D und ist somit nur für die Trennung der niedermolekularen Anteile geeignet.

Tabelle 1

Einfluß des Adsorbens bei der säulenchromatographischen Auftrennung des Kondensationsrückstandes II (Abb.1) in vier Substanzgruppen (Säule: Länge 1 m; \varnothing 3 cm; Substanzmenge 3 g)

Adsorbens	Substanzgruppe (Anteil in %)				
	A	B	C	D	B + C
Al_2O_3	13	1,2	12	73,2	14
Cellulose	75	5	10	9,7	15
$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	69	8,3	1,2	21,6	9,5
CaCO_3	90,5	1,5	3,7	4,3	5,2
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cellulose}$ 2:1	50	10,7	3	39,6	11,1
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cellulose}$ 1:1	61,7	8,1	14,0	16,2	22,1

Abb. 2 zeigt ein charakteristisches Adsorptionschromatogramm. Bei der Trennung der hydrierten Pyrolyseprodukte aus me_3SiCl ist der auf der Al_2O_3 -Säule haftende Anteil (Gruppe C) sehr hoch ($\sim 73\%$). Die Methode der Adsorptionschromatographie eignet sich in der Kombination der Adsorbentien (Tab.1) zur Vortrennung bestimmter Fraktionen, führt jedoch nicht zu reinen Verbindungen.

Einen weiteren Schritt in der Auftrennung ergibt die Anwendung der Gelchromatographie. In Tab.2 sind die Ergebnisse einer charakteristischen Trennung zusammengestellt.

Die Elutionskurve ist in Abb.3 wiedergegeben.

Die Fraktionen 42–54 enthalten Kristalle. Bis zur Fraktion 50 sind 85% der aufgegebenen Substanz eluiert, und der Rest wird durch Extraktion mit 3,2 l HCCl_3 erhalten.

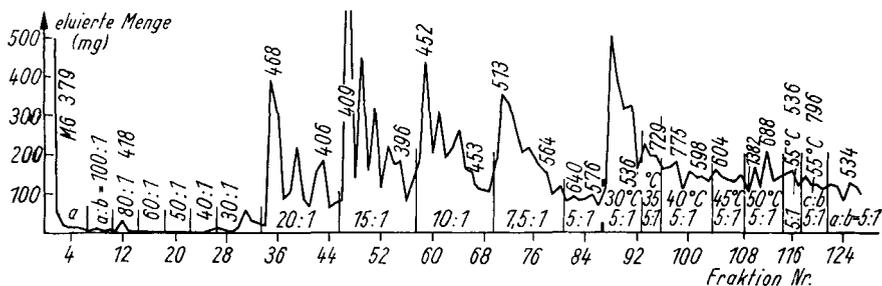


Abb. 2. Chromatographische Trennung des Kondensationsrückstandes II (Abb. 1). Säule: Länge 180 cm; \varnothing 4,5 cm (Säule schließt unten mit G 3 Fritte ab); Al_2O_3 Aktivitätsstufe I; aufgegebene Substanzmenge 39 g; Fraktionsvolumen 2 l. Die senkrecht über der Kurve stehenden Zahlen geben das mittlerer Molgewicht der Fraktionen, die Verhältniszahlen die Zusammensetzung des Elutionsmittels und die $^{\circ}\text{C}$ Angaben (ab Fraktion 86) die Temperatur der geheizten Säule an [doppelwandige Säule, Umlaufthermostat]. Beim Methanolgehalt über 20% wird etwas Al_2O_3 mit eluiert (mit 2 l Methanol \sim 30 mg). a = Benzol; b = Methanol; c = Chloroform

Tabelle 2

Gelchromatographische Trennung des hydrierten Kondensationsrückstands I (Abb. 1). Substanzmenge: 2,38 g in 3 ml HCCl_3 . Säule: 250 cm \times 2,5 cm; Sephadex LH 20, Quellmittel HCCl_3 , Fraktionsvolumen 8 ml; Elutionsgeschwindigkeit 8 ml/h

Fraktionen	Mol-Gewichts-Bereich	% Anteil der eingesetzten Menge
1–11	\sim 5000–3000	17,5
12–15	3000–2000	4,3
16–17	2000–1500	2,1
18–20	1500–1000	3,6
19–26	1000–600	6,0
27–30	600–450	5,3
31–34	450–350	7,5
35–36	350–300	5,4
37–41	300–250	18,0
42–54	250–200	14,8
		(15,5% unter der Ausschluß- grenze bzw. SiOH- haltige Anteile)

In Tab. 3 sind die Ergebnisse der Auftrennung des Kondensationsrückstandes II wiedergegeben.

Die Elutionskurve hat Maxima bei Molgew. 4200 und 430. Substanzen mit Molgewichten zwischen 600–350 bilden den Hauptanteil am Kondensationsrückstand II. Nach Abdampfen des Lösungsmittels liegen die einzelnen Fraktionen als gelblich bis dunkelbraune Öle bzw. Harze vor.

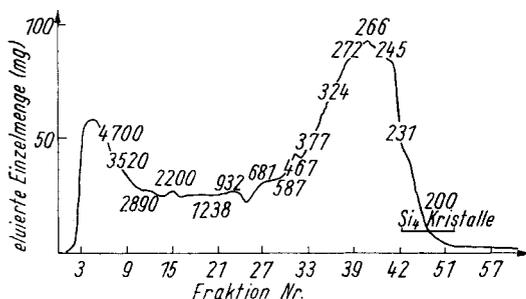


Abb. 3. Gelchromatographische Trennung des hydrierten Kondensationsrückstandes I (Abb. 1) Säule: Tab. 2, Sephadex LH 20, Quellmittel HCCl_3 , Fraktionsvolumen 8 ml; Elutionsgeschwindigkeit 8 ml/h. Zahlen über der Kurve geben die mittleren Molgewichte der Fraktionen an

Tabelle 3

Gelchromatographische Trennung des Kondensationsrückstands II (Abb. 1).

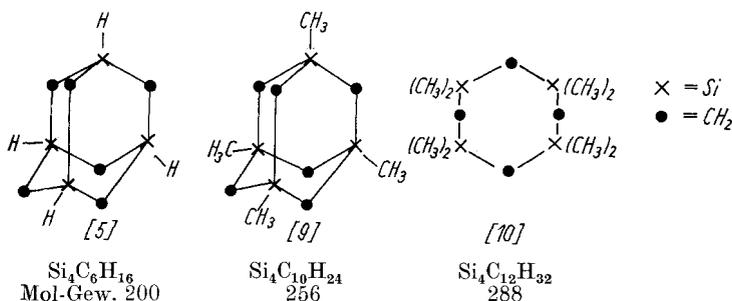
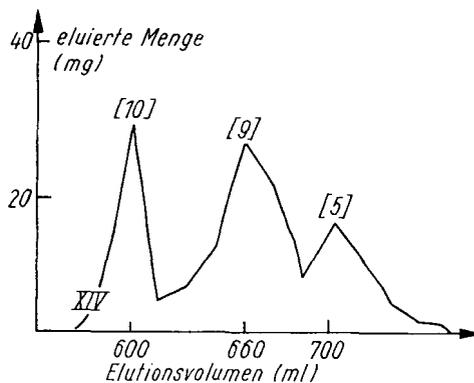
Substanzmenge: 3,37 g in 10 ml HCCl_3 , Säule: 2,5 m \times 2,5 cm; Sephadex LH 20, Quellmittel HCCl_3 ; Fraktionsvolumen 8 ml; Elutionsgeschwindigkeit 7 ml/h

Fraktionen	Mol-Gewichts-Bereich	% Anteil der eingesetzten Menge
1–4	4 900–3 000	3,4
5–9	3 000–2 000	5,25
10–20	2 000–1 500	13,2
21–24	1 500–1 000	7,4
25–30	1 000–600	17,1
31–33	600–450	24,5
34–44	450–350	24,6
		(2,7% Nachlauf mit SiOH -haltigen Anteilen)

Die Vorteile dieser Auftrennung im Vergleich zur Adsorptionschromatographie liegen im Separieren weiterer Molekulargewichtsbereiche, der Eluierbarkeit der gesamten aufgesetzten Substanz und in der Zeitersparnis. Ein Vergleich der %-Anteile in Tab. 2 und 3 bestätigt die Anreicherung der Verbindungen mit höherem Molgewicht im hydrierten Kondensationsrückstand I und die der niederen im Kondensat II. Auch die gelchromatographische Trennung des Kondensationsrückstandes II und der verschiedenen Fraktionen des Kondensats II (Abb. 1) ergibt nur eine weitere Auftrennung, aber noch nicht die Isolierung reiner Verbindungen. Es sollte deshalb zunächst untersucht werden, wie weit durch gelchromatographische Trennung überhaupt Carbosilane mit vier Si-Atomen rein zu isolieren sind.

Dazu wurde aus den rein verfügbaren Verbindungen [5], [9], [10] ein Gemisch für die chromatographische Trennung hergestellt. Abb. 4 gibt das Ergebnis wieder.

Abb. 4. Gelchromatographische Auftrennung eines Gemisches der Verbindungen [5], [9], [10]. [5] = 59,4 mg; [9] = 61,6 mg; [10] = 83,5 mg. Säule: 2,5 m × 2,5 cm; Sephadex LH 20; Quellmittel HCl_3



Die Trennung ist möglich, aber das Beispiel zeigt, daß die Anzahl der Verbindungen in einem auftrennbaren Gemisch relativ beschränkt bleibt, weil das Separationsvolumen der einzelnen Verbindungen relativ groß ist (für Verbindung [a] 40 ml; bestimmt an der reinen Verbindung).

II. Die 1,3,5,7-Tetrasila-adamantane

Die Auftrennung des Pyrolysegemisches nach Abb.1 führt je nach den Hydrierungsbedingungen zu Gemischen von 1,3,5,7-Tetrasila-adamantanen, die teilweise noch SiCl -Gruppen enthalten, während die Hydrierung der übrigen Substanzen schon weit gehend abgelaufen ist. An einem derartigen Gemisch soll die weitere Auftrennung dargestellt werden. Nach der massenspektrometrischen Untersuchung des Ausgangsgemisches für die gelchromatographische Trennung enthielt dieses die Verbindungen [1], [2], [3], [4], [6], [7] (Formeln der Verbindungen Tab.5). Die gelchromatographische Auftrennung erfolgte an einer Säule: 2,5 m × 2,5 cm. Sephadex LH 20. Quellmittel: HCl_3 mit 1% Äthanol. Der Trennvorgang wurde sowohl mit Hilfe der PMR-Spektren von Ausgangsgemisch und der jeweils folgenden Fraktion, als auch über das Massenspektrum der erhaltenen Fraktionen verfolgt. In Tab. 4 sind die Ergebnisse der gelchromatographischen Trennung

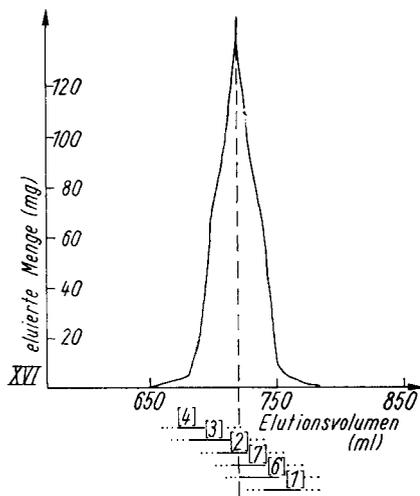


Abb.5. Elutionsdiagramm des Gemisches der 1,3,5,7-Tetrasila-adamantane. Säule: 2,5 m × 2,5 cm; Sephadex LH 20, Quellmittel HCCl_3 mit 1% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

zusammengestellt. In Abb.5 ist die Verteilung der 1,3,5,7-Tetrasila-adamantane im Chromatogramm dargestellt. Die Reihenfolge der 6 Verbindungen bei der Elution ergibt sich aus der Molekülgröße. Da alle das gleiche Grundgerüst haben und sich nur durch die Gruppen SiCH_3 , SiCl und SiH

Tabelle 4

Gelchromatographische Trennung eines Gemisches der 1,3,5,7-Tetrasila-adamantane (Abb.1). Ausgangsprodukt: 620 mg in 5 ml HCCl_3 , Säule: 2,5 m × 2,5 cm; Sephadex LH 20, Quellmittel HCCl_3 mit 1% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; Fraktionsvolumen 10 ml; Elutionsgeschwindigkeit 6 ml/h

Fraktion Nr.	eluierte Menge mg	eluierte Gesamtmenge mg	Verbindungen Nr. [] (Formeln Tab. 5)
34	1,0	10,0	
35	2,2	12,2	
36	3,8	16,0	
37	4,0	20,0	
38	5,8	25,8	[4], [3]
39	24,3	51,3	[3], [4]
40	67,2	118,5	[3], [2]
41	92,7	211,2	[2], [3]
42	135,8	347,0	[2], [3], [6]
43	89,3	436,3	[6], [2], [7]
44	61,5	497,8	[6], [1], [7]
45	8,0	505,8	[6], [1]
46	5,1	510,9	[1], [6]
47	2,4	513,3	
48	0,8	514,1	
	80,6	594,7	

Nachlauf mit 1800 ml, SiOH-haltige Substanz.

unterscheiden ist folgende Reihenfolge zu erwarten: [4], [3], [2], [1], [7], [6]. Tab. 4 und Abb. 5 bestätigen diese mit Ausnahme von Verbindung [1], die als letzte eluiert wird. Bestimmte Verbindungen werden in den einzelnen Fraktionen angereichert. Verbindung [2] und [7] sind die Hauptbestandteile des getrennten Gemisches.

Da Verbindung [1] von allen Derivaten der Tab. 5 am schwersten flüchtig ist, kann der größte Teil der übrigen 1,3,5,7-Tetrasiladamantane zwischen 75–87°C/0,1 Torr absublimiert werden. Nach etwa 3 Wochen ist die verbleibende Substanz die nahezu reine Verbindung [1], die bei 120°C/0,1 Torr durch Sublimation vollständig gereinigt werden kann, Smp. 260°C. Verbindung [5] wird aus [1] durch Umsetzung mit $\text{LiAlH}_4/\text{LiH}$ gewonnen und ist gelochromatographisch aus dem vollhydrierten Pyrolyseprodukt zu isolieren, Smp. 210°C. Verbindung [6] wird zu 90% in Fraktion 44 der gelochromatographischen Trennung (Tab. 4) neben [1] und Resten an [7] erhalten. [7] kann mit Äther aus dem Gemisch weitgehend herausgelöst werden. In Fraktion 43 findet sich Verbindung [7], die durch Herauslösen mit Äther weiter angereichert werden kann. Verbindung [3] ist mit etwa 90% der Hauptbestandteil der Fraktion 39, Tab. 4. Verbindung [4] wurde zunächst massenspektrometrisch nachgewiesen und das PMR-Spektrum entspricht der Struktur. Verbindung [8] wurde durch Hydrierung der angereicherten Verbindung [2] erhalten und konnte auch aus den vollhydrierten Hydrolyseprodukten gelochromatographisch abgetrennt werden. [8] ist schwer von [5] zu trennen.

In dem Pyrolyseprodukt des me_3SiCl befinden sich die 1,3,5,7-Tetrasiladamantane [1], [2], [3], [4] etwa im Verhältnis 170:26:3:1. Weitere kristalline Verbindungen mit vier Si-Atomen wurden nicht beobachtet.

Die Verbindungen [5], [6], [7] und [8] wurden durch Hydrierung erhalten; [5] durch vollständige Hydrierung von [1], [6] durch teilweise Hydrierung von [1], [7] durch teilweise Hydrierung von [2]. Von [4] konnte das hydrierte Derivat nicht erhalten werden. Die geringe Hydrolyseempfindlichkeit der SiCl-Gruppen in [1] wurde schon früher erwähnt⁹⁾. In verdünnten Mineralsäuren wird die SiCl-Gruppe von [1] nicht angegriffen, mit alkoholischer Natronlauge erfolgt jedoch die hydrolytische Spaltung. Die Methylierungsreaktionen der SiCl-Gruppe in den Verbindungen [1] bis [4] ist außerordentlich erschwert; [1] läßt sich in einem zehnfachen Überschuß von LiCH_3 innerhalb 14 Tagen in siedendem Äther vollständig zu Verbindung [9] methylieren. Diese Erscheinungen sind aus der Struktur dieser Verbindungen zu erklären. Die SiH-Gruppen in [5] lassen sich bei –25°C ([5] gelöst in CCl_4) mit einem Gemisch von Chlor und Stickstoff (Verhältnis 1:4) quantitativ zu Verbindung [1] chlorieren. In siedendem CCl_4 erfolgen weitergehende Umsetzungen.

In Tab. 6 sind die PMR- und massenspektrometrischen Daten der Verbindungen [1] bis [9] zusammengestellt.

Im PMR-Spektrum (60 MHz-Gerät) der SiH-haltigen 1,3,5,7-Tetrasiladamantane ist eine Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen den Protonen der SiH- und CH_2 -Gruppe zu beobachten, die sich in einer Linienverbreiterung der Signale ausdrückt. Eine Signalaufspaltung war nicht festzustellen. Beim Doppelresonanzexperiment [Einstrahlen der Frequenz des SiH-Signals (bzw. die des CH_2 -Signals)] geht das CH_2 -Signal (bzw. das SiH-Signal) auf

⁹⁾ G. FRITZ u. D. WICK, Z. anorg. allg. Chem. **342**, 130 (1966).

¹⁰⁾ A. L. SMITH u. K. A. CLARK, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3345 (1961).

Tabelle 5. 1,3,5,7-Tetrasila-adamantane

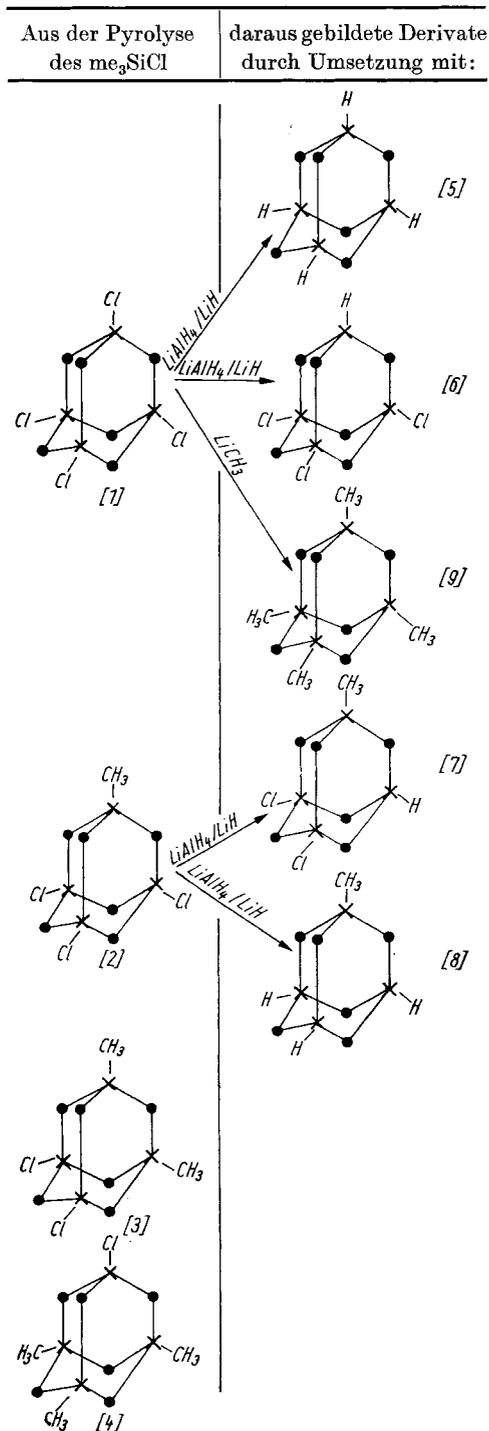


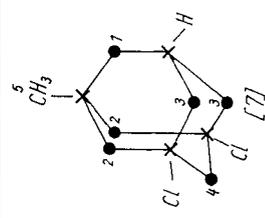
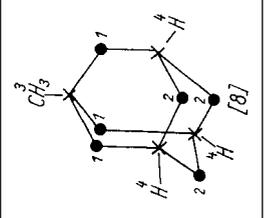
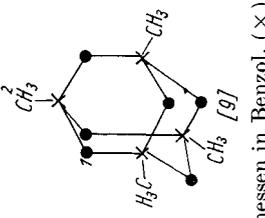
Tabelle 6
 1,3,5,7-Tetrasila-adamantane
 PMR-Spektren der Verbindungen [1] bis [9] (CCl₄, Tetramethylsilan als innerer Standard $\tau = 10,00$)
 Massenbestimmung der Verbindungen [1] bis [8] $\times = \text{Si}$; $\bullet = \text{CH}_3$

Nr.	Verbindung	PMR-Spektren, τ -Werte			Intensitäts- verhältnis	Summenformel	Massenbestimmung		
		CH ₃	CH ₂	SiH			exakte Masse	gem.	ber.
[1]		9,10 9,62*	— —	— —		Si ₄ C ₈ H ₁₂ Cl ₄	Si ²⁸ Cl ₄ C ₈ H ₁₂ Si ²⁹ Cl ₃ ²⁷ ClC ₈ H ₁₂ Si ³⁰ Cl ₂ ²⁷ Cl ₂ C ₈ H ₁₂ ²⁸ Si ₂ ²⁹ Si ³⁰ Cl ₂ ²⁷ Cl ₂ C ₈ H ₁₂ M ^a) - Cl Si ²⁸ Cl ³⁷ Cl ₃ C ₈ H ₁₂	335,8766 337,8749 339,8706 340,8704 304,9023	335,8750 337,8725 339,8701 340,8696 304,9017
[2]		$\tau_1 = 9,62$ $\tau_2 = 9,15$ $\tau_1 = 9,56^*$ $\tau_2 = 9,81^*$	$\tau_2 = 9,71$ $\tau_3 = 9,80^*$	—	2:2:1	Si ₄ C ₈ H ₁₆	Si ₄ Cl ₈ C ₈ H ₁₆ Si ²⁸ Cl ₃ ²⁷ ClC ₇ H ₁₅ M - CH ₃ Si ₄ Cl ₂ C ₈ H ₁₂ Si ²⁸ Cl ₂ ²⁷ ClC ₈ H ₁₂	315,9320 317,9287 300,9085 302,9049	315,9301 317,9276 300,9066 302,9042
[3]		$\tau_1 = 10,17$ $\tau_2 = 9,68$ $\tau_3 = 9,22$	$\tau_4 = 9,77$	—	1:4:1:3	Si ₄ C ₈ H ₁₆ Cl ₂	Si ₄ Cl ₈ C ₈ H ₁₆ Si ²⁸ Cl ³⁷ ClC ₈ H ₁₆ M - CH ₃ Si ²⁸ Cl ₂ C ₈ H ₁₂ Si ²⁸ Cl ³⁷ ClC ₈ H ₁₆	295,9355 297,9329 280,9627 282,9602	295,9352 297,9328 280,9617 282,9593

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	PMR-Spektren, τ -Werte		Intensitäts- verhältnis	Summenformel	exakte Masse	Massenbestimmung		ber.
		CH ₂	CH ₃				SiH	ng gel.	
[4]		$\tau_1 \sim 10,22$ $\tau_2 = 9,75$	$\tau_3 = 9,84$	—	Si ₄ C ₆ H ₂₁ Cl	Si ₄ C ₆ H ₂₁ M - CH ₂ Si ₄ C ₆ H ₁₈ Si ₄ ³⁷ ClC ₆ H ₁₈	276,0 93 261,0 70 263,0 48	276,0403 261,0169 263,0144	
[5]		$\tau_1 = 9,92(7)$	—	$\tau_2 = 5,82(7)$	Si ₄ C ₆ H ₁₀	Si ₄ C ₆ H ₁₀	200,0 24	200,0329	
[6]		$\tau_1 = 9,53$ $\tau_2 = 9,11$	—	$\tau_3 = 5,31(X)$	Si ₄ C ₆ H ₉ Cl ₃	Si ₄ C ₆ H ₉ Si ₄ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ ClC ₆ H ₁₃ Si ₄ ³⁵ Cl ³⁷ Cl ₂ C ₆ H ₁₃ M - H Si ₄ ³⁵ Cl ₂ C ₆ H ₁₃	301,9 43 303,9 26 305,91 89 300,91 72	301,9144 303,9120 305,9095 300,9066	

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	PMR-Spektren, τ -Werte		Intensitätsverhältnis	Summenformel	Massenbestimmung		
		CH ₂	CH ₃			exakte Masse	gsm.	ber.
[7]		$\tau_1 = 10,09$ $\tau_2 = 9,63$ $\tau_3 = 9,53$ $\tau_4 = ?$	$\tau_5 = 9,75$	$\tau_6 = 5,33$	Si ₄ C ₇ H ₁₄ Cl ₄	Si ₄ C ₇ H ₁₄ M-H Si ₄ ³⁵ Cl ³⁷ C ₇ H ₁₃ M-CH ₃ Si ₄ C ₇ H ₁₃ Si ₄ ³⁵ Cl ³⁷ C ₇ H ₁₃	251,9699 282,9593 266,9474 268,9444	281,9696 282,9593 266,9461 268,9438
[8]		$\tau_1 = 10,04$ $\tau_2 = 10,0$	$\tau_3 = 9,85$	$\tau_4 = 5,32$	Si ₄ C ₇ H ₁₈	Si ₄ C ₇ H ₁₈ M-H Si ₄ C ₇ H ₁₇ M-CH ₃ Si ₄ C ₈ H ₁₆	214,0480 213,0403 199,0343	214,0485 213,0407 199,0250
[9]		$\tau_1 = 10,28$	$\tau_2 = 9,91$	1:1	Si ₄ C ₁₀ H ₂₄	Si ₄ C ₁₀ H ₂₄ M-CH ₃ Si ₄ C ₈ H ₂₁ (M-2 CH ₃) ²⁺ 1/2 (Si ₄ C ₈ H ₁₈)	256,0947 241,0721 113,0240	256,0955 241,0720 226,0485/2

*) gemessen in Benzol. (×) Multiplett. Zahl in Klammer () gibt die Multiplizität der Signale an. a) M = Molekelmasse.

die übliche Linienbreite zurück. Die CH_3 -Signale haben die normale Linienbreite.

Bei den Cl- und CH_3 -substituierten 1, 3, 5, 7-Tetrasila-adamantanen besteht eine lineare Änderung der τ -Werte der Methylprotonen mit der Anzahl der Si—Cl-Gruppen, wie in der Reihe der Verbindungen [9], [4], [3], [2] in Abb. 6 sichtbar ist. Ein entsprechender Gang in Abhängigkeit von der Zahl der SiCl-Gruppen besteht auch bei den τ -Werten der CH_2 -Protonen in der Reihe der Verbindungen [9], [4], [3], [2], [1]; Abb. 7. Die bei allen Verbindungen beobachtete Verschiebung der τ -Werte in Abhängigkeit vom Lösungsmittel (CCl_4 ; Benzol) ist für die Verbindungen [1] und [2] in Tab. 6 angegeben.

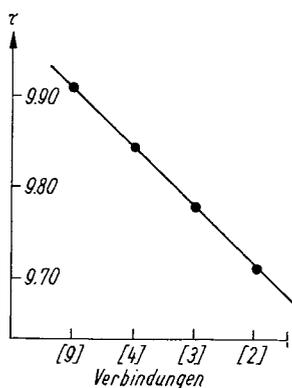


Abb. 6. Änderung der τ -Werte der CH_3 -Protonen in Abhängigkeit von der Anzahl der SiCl-Gruppen in den Verbindungen [9], [4], [3], [2]

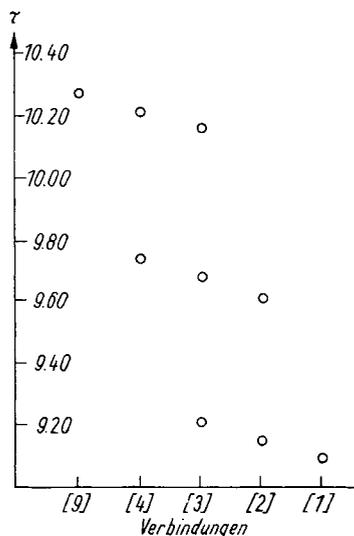


Abb. 7. Änderung der τ -Werte der CH_2 -Protonen in Abhängigkeit von der Anzahl der SiCl-Gruppen in den Verbindungen [9], [4], [3], [2], [1]

III. Experimentelle Einzelheiten

Die Pyrolyse des $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ erfolgte bei 700°C in der früher beschriebenen Weise¹⁾. Das Pyrolyseprodukt wird durch Abdekantieren von festen Bestandteilen (Si, SiC) getrennt. Anschließend folgt die Auftrennung nach Abb. 1. Alle Operationen werden in sorgfältig ausgeheizten Apparaturen unter Schutzgas bzw. im Vakuum vorgenommen.

Hydrierung. In einem Kolben mit Tropftrichter, Rührer, N_2 -Leitung wird $\text{LiAlH}_4/\text{LiH}$ in Äther suspensiert und die ätherische Lösung des Kondensationsrückstandes zuge tropft. Beispiel: Kondensationsrückstand I 203 g (mittleres Mol-Gew. 470), Cl (38,5%) 78,6 g (2,2 Mol); LiAlH_4 15 g (0,4 Mol); LiH 25 g (3,25 Mol); Äther insges. 1 l; Eintropf-

zeit 5 Std., erhitzt am Rückfluß 48 Std.; Ausbeute ber. 125,2 g (auf Cl = 0%), gef. 116,5 g (Cl = 0,4%); 93,2%; mittleres Mol-Gew. 340. Nach der Umsetzung wird der Äther bei Unterdruck weitgehend abdestilliert und das gesamte Reaktionsgemisch zum Entfernen der festen Bestandteile durch eine Fritte filtriert, deren Frittenplatte mit einer 1/2 cm hohen festgestampften Schicht getrockneter Infusorienerde bedeckt ist, um das Verstopfen der Poren zu vermeiden. Die Fritte wird mit Pentan ausgewaschen und die gesamte Lösung mit dem Pentanextrakt unter heftigem Rühren in eisgekühlte verdünnte HCl eingetropft, anschließend 24 Std. bei Raumtemperatur gehalten, dann die Pentanlösung von der wäßrigen Phase und unlöslichem Hydrolyseprodukt getrennt, die Pentanlösung mehrere Tage über Na_2SO_4 getrocknet, das Pentan abdestilliert um den hydrierten Kondensationsrückstand I (Abb. 1) zu erhalten.

Die PMR-Spektren wurden mit dem 60 MHz-Gerät der Firma Varian aufgenommen, die Massenspektren mit dem MAT-Varian SM 1. Für die gelchromatographische Untersuchung wurden die Säulenordnungen der Firma Pharmazia benutzt.

Dem Fonds der Chemischen Industrie, der Stiftung Volkswagenwerk und den Farnefabriken Bayer danken wir für die Förderung unserer Arbeit.

Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH).

Bei der Redaktion eingegangen am 27. April 1970.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. G. FRITZ, Dr. W. KÖNIG und Dr. H. SCHEER
Institut für Anorgan. Chemie der TH Karlsruhe
75 Karlsruhe, Englerstr. 11