

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 365

Februar 1969

Heft 1-2, S. 1-112

Bildung siliciumhaltiger Verbindungen. XXVII *)¹⁾

Carbosilane mit vier Si-Atomen

Von G. FRITZ, R. HAASE und D. KUMMER

Mit 7 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es werden Carbosilane mit vier Si-Atomen isoliert und ihre Reaktionen untersucht. Aus den Pyrolyseprodukten von CH_3SiCl_3 wurde 2,2,4,4,6,6,8,8-octachlor-2,4,6,8-tetrasilabicyclo[3.3.0]oct-1(5)en (1) isoliert. Es bildet mit CH_3MgJ 2,2,4,4,6,6,8,8-octamethyl-2,4,6,8-tetrasilabicyclo[3.3.0]oct-1(5)en (2), das mit Brom zu 1,5-dibrom-2,2,4,4,6,6,8,8-octamethyl-2,4,6,8-tetrasilabicyclo[3.3.0]octan (3) reagiert. Mit LiAlH_4 wird aus (3) Verbindung (2) zurückgebildet. (3) spaltet um 130°C zu (2) und $\text{Br}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ (4). Aus dem Umsetzungsprodukt von CH_2Cl_2 mit Silicium wurde $[\text{SiCl}_2-\text{CH}_2]_4$ (5) isoliert, deren SiCl -Gruppen mit CH_3MgJ zu $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2]_4$ (6) reagieren, mit LiAlH_4 die Verbindung $[\text{SiH}_2-\text{CH}_2]_4$ (7) bilden. Das zu Verbindung (5) isomere 1-trichlor-silylmethylen-1,3,3,5,5-pentachlor-1,3,5-trisilacyclohexan (8) tritt zusammen mit (5) auf. (8) bildet mit LiAlH_4 das 1-silylmethylen-1,3,5-trisilacyclohexan (9). Es werden die PMR-Spektren der Verbindungen angegeben. Zu den Verbindungen vgl. noch Tab. 1 im Text.

Summary

Carbosilanes with four Si-atoms per molecule are isolated and their chemical reactions investigated. Compound (1) (compare Inhaltsübersicht) was isolated from the pyrolysis products of CH_3SiCl_3 . Methylation of (1) with CH_3MgJ yields (2), which can be brominated with Br_2 to yield (3). Reaction of (3) with LiAlH_4 gives (2). At 130°C (3) rearranges to (2) and (4).

Compound (5) was isolated from the reaction products of silicon and CH_2Cl_2 . Methylation of (5) with CH_3MgJ gives (6), hydration with LiAlH_4 gives (7). Besides (5) the isomeric compound (8) can be isolated from the same reaction products. Reaction of (8) with LiAlH_4 yields (9).

The PMR spectra of the described compounds are recorded.

Die thermische Zersetzung von $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ und den Methylchloresilanen um 700°C in der Gasphase brachte den Zugang zu einer Vielzahl von Silicium-Kohlenstoff-Verbindungen²⁾. Ihre Untersuchung ist jedoch recht schwierig

*) Vorbericht: Z. anorg. allg. Chem. **360**, 317 (1968).

¹⁾ G. FRITZ, H. FRÖHLICH u. D. KUMMER, Z. anorg. allg. Chem. **353**, 34 (1967).

²⁾ G. FRITZ, Fortschr. chem. Forsch. **4**, 459 (1963); G. FRITZ, J. GROBE u. D. KUMMER, Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry **7**, 349 (1965).

und steht zum Teil noch aus. Bei den in ihren chemischen Eigenschaften oft sehr ähnlichen Substanzen war die Aufklärung zahlreicher Verbindungen erst unter Verwendung der PMR-Spektroskopie möglich, zumal ihre schrittweise Synthese teilweise noch nicht bekannt ist. Die Carbosilane mit 2 und 3 Si-Atomen konnten aufgeklärt werden³⁾.

Aus den Pyrolyseprodukten von CH_3SiCl_3 war schon relativ früh eine kristalline Verbindung mit 4 Si-Atomen zu isolieren⁴⁾, für die nach den analytischen Unterlagen der 8-Ring $[\text{SiCl}_2-\text{CH}_2]_4$ vorzuschlagen war. Die Gruppenbestimmung ermöglichte keine voll befriedigende Aussage⁴⁾. Die Achtringstruktur erschien fraglich, als sich das Methylierungsprodukt nicht mit dem $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2]_4$ identisch erwies⁵⁾, das über eine metallorganische Synthese zugänglich wurde. Es blieb zunächst ungeklärt, ob bei der Methylierung der chlorhaltigen Verbindung die Strukturänderung erfolgte oder bereits in der SiCl -haltigen Ausgangsverbindung eine andere Struktur vorlag. Damit stand zunächst die Aufklärung des Siliciumchlorids und seines Methylierungsproduktes im Vordergrund. Mit der Untersuchung ihrer Reaktionsmöglichkeiten in Verbindung mit PMR- und massenspektrometrischen Methoden, sowie der Kristallstrukturuntersuchung⁶⁾, wurde dieses Problem erneut aufgenommen.

Ergebnis der Untersuchung. Die massenspektrometrische Untersuchung⁷⁾ ergab die Formel $\text{Si}_4\text{Cl}_8\text{C}_4\text{H}_4$ und nicht wie früher aus Elementaranalysen, $\text{Si}_4\text{Cl}_8\text{C}_4\text{H}_8$. Das PMR-Spektrum enthält nur 4 Protonen der gleichen Art, so daß daraus Strukturformel (1) resultiert (Tab. 1 und 2).

Bei der Umsetzung mit CH_3MgJ bildet sich aus (1) Verbindung (2), die in entsprechender Weise durch das Massenspektrum, die Kernresonanzuntersuchung und zusätzlich durch eine Kristallstrukturuntersuchung⁶⁾ aufgeklärt wurde. Für (2) zeigt das PMR-Spektrum 2 Protonenarten im Verhältnis 1:6. Damit ist erwiesen, daß in der Ausgangsverbindung bereits das Molekülgerüst vorhanden ist und daß bei der Methylierung keine Veränderung außer der Substitution der SiCl -Gruppen stattfindet. Verbindung (2) reagiert mit Brom unter Bildung von (3). Mit LiAlH_4 reagiert (3) unter Enthalogenierung und Rückbildung der Doppelbindung, so daß Verbindung (2) wieder entsteht. Das Bromierungsprodukt (3) zersetzt sich um 130°C , teils unter Rückbildung von (2) teils unter Sprengung des bicyclischen Systems unter Bildung von (4). Verbindung (4) wurde sowohl über die spektroskopi-

³⁾ G. FRITZ u. D. KSINSIK, Z. anorg. allg. Chem. **322**, 46 (1963); G. FRITZ, H. J. BUHL u. D. KUMMER, Z. anorg. allg. Chem. **327**, 165 (1964).

⁴⁾ G. FRITZ u. G. TEICHMANN, Chem. Ber. **95**, 2361 (1962).

⁵⁾ G. FRITZ u. H. BURDT, Z. anorg. allg. Chem. **314**, 35 (1962).

⁶⁾ H. G. v. SCHNERING, E. KRAHÉ u. G. FRITZ, Z. anorg. allg. Chem. **365**, 113 (1969).

⁷⁾ G. FRITZ u. H. SCHEER, unveröffentlicht.

Tabelle 1

Strukturformeln und Reaktionen von Carbosilanen mit vier Si-Atomen

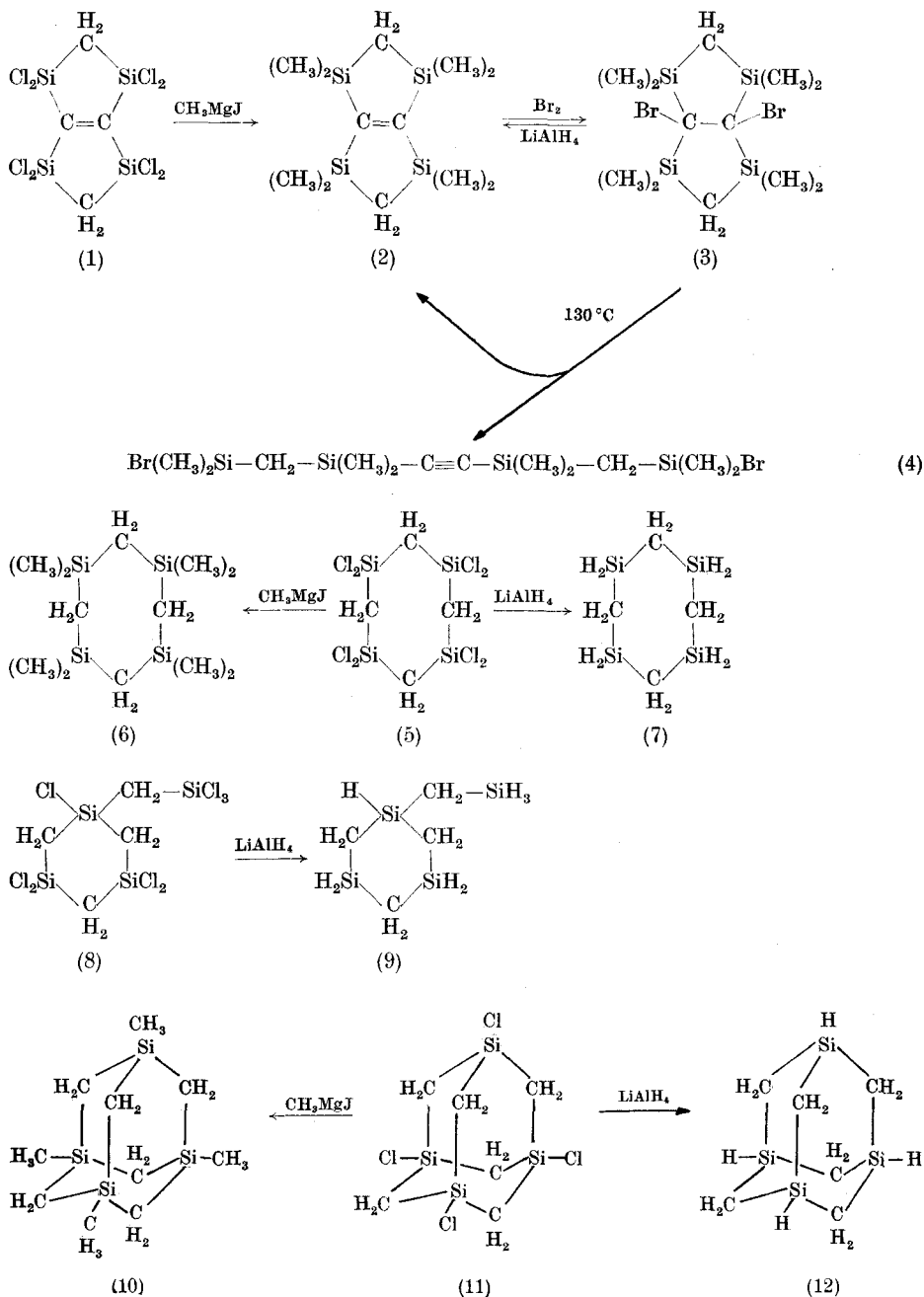
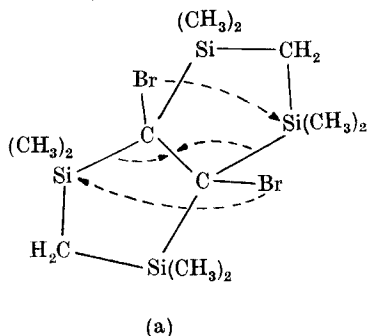


Tabelle 2
Carbosilane mit vier Si-Atomen
PMR-Spektren der Verbindungen (1)–(12) (CCl_4 , Tetramethylsilan als innerer Standard $\tau = 10,00$) Massenbestimmung der Verbindungen (1), (2), (5), (6), (7), (8), (9), (12)

Verb. Nr. Tab. 1	PMR-Spektren, τ -Werte			Inten- sitäts- verhältnis	Massenbestimmung		Summenformel	Schmelz- punkte Fp. °C
	CH_2	CH_3	SiH		exakte Masse M	chem Molgewicht ber. aus exakter Masse		
(1)	8,65				443, 68784	448	$\text{Si}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_8$	240
(2)	10,27	9,86		1:6	284, 126368	284	$\text{Si}_4\text{C}_{12}\text{H}_{28}$	141
(3)	9,85	9,62; 9,54		1:3:3		444	$\text{Si}_4\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{Br}_2$	130 ⁺⁺
(4)	9,58	9,75; 9,35		1:3:3		444	$\text{Si}_4\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{Br}_2$	—
(5)	8,47	$(-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Br})$			451, 716909 $(\text{Si}_4\text{C}_4\text{H}_8^{35}\text{Cl}_6^{37}\text{Cl}_2)$	452	$\text{Si}_4\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_8$	135
(6)	10,19	9,96		1:3	273, 134092 $(\text{M}-\text{CH}_3)$	288	$\text{Si}_4\text{C}_{12}\text{H}_{32}$	81
(7)	9,94*		5,98* (SiH)	1:1	175, 02518 $(\text{M}-\text{H})$	176	$\text{Si}_4\text{C}_4\text{H}_{16}$	Kp. ₇₆₀ 204–208
(8)	8,78; 8,60			1:1	451, 712224 $\text{Si}_4\text{C}_4\text{H}_8^{35}\text{Cl}_6^{37}\text{Cl}_2$	452	$\text{Si}_4\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_8$	82
(9)	10,00*+		5,88* $(\text{SiH}_2+\text{SiH})$ 6,38 (3) (SiH_3)	8:5:3	175, 02508 $(\text{M}-\text{H})$	176	$\text{Si}_4\text{C}_4\text{H}_{16}$	Kp. ₇₆₀ 200–205
(10)	10,28	9,91		1:1		256	$\text{Si}_4\text{C}_{10}\text{H}_{24}$	122
(12)	9,92		5,32 (SiH)		200, 03245	200	$\text{Si}_4\text{C}_6\text{H}_{16}$	244 (Sub. p ₀ 1, 55)

* komplexe Multipletts; τ -Wert bezieht sich auf das Maximum.
+ ohne Lösungsmittel; ++ unter Zersetzung.

schen Daten als auch durch eine Synthese gesichert⁸⁾. Die Bildung von (4) aus (3) ist über eine β -Eliminierung⁹⁾ zu verstehen und wird durch Formel (a) veranschaulicht. Reaktionsbestimmend erscheint dabei die Bildung der SiBr- aus der CBr-Gruppe. (4) wird mit überschüssigem Brom weitergespalten und es entsteht $\text{Br}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$.



Der ursprünglich an Stelle von (1) vermutete 8-Ring (5) $(\text{SiCl}_2-\text{CH}_2)_4$ wurde aus den Reaktionsprodukten von CH_2Cl_2 mit Silicium¹⁰⁾ isoliert. Nach dem PMR-Spektrum enthält die Verbindung (5) 8 gleichwertige Protonen. Mit CH_3MgJ ist (5) in das Methylierungsprodukt (6) zu überführen, das mit der über die metallorganische Synthese⁵⁾ erhaltenen Verbindung (6) identisch ist. Aus (5) wird mit LiAlH_4 die vollhydrierte Verbindung (7) gebildet. Unter den Reaktionsprodukten von CH_2Cl_2 mit Silicium wurde die zu (5) isomere Verbindung (8) aufgefunden, die mit LiAlH_4 in Verbindung (9) zu überführen ist. Aus den Pyrolyseprodukten des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ist Verbindung (10) bekannt¹¹⁾ und aus den Pyrolyseprodukten $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ließ sich die Verbindung (11) isolieren, die mit LiAlH_4 in Verbindung (12) zu überführen ist¹²⁾. Die Verbindungen (1), (5), (8) treten in den Reaktionsprodukten nur in geringen Anteilen (bis zu 1%) auf. Es sind hydrolyseempfindliche, aber sonst beständige Verbindungen. Ihre wichtigsten Daten sind in Tab. 2 zusammengestellt.

⁸⁾ G. FRITZ u. P. SCHÖBER, unveröffentlicht.

⁹⁾ L. H. SOMMER, D. L. BAILEY, W. A. STRONG u. F. C. WHITMORE, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2869 (1948). M. J. BATUER, A. D. PETROV, V. A. PONOMARENKO, u. A. D. MATVEEVA, Ž. obšč. Chim. (J. allg. Chem. [UdSSR]) **26**, 2336 (1956); C. A. **51**, 4979 (1957).

¹⁰⁾ W. I. PATNODE u. R. W. SCHIESSLER, C. A. **39**, 4888, 4889 (1945); US Pat. 2381000 u. 2381002; G. FRITZ u. H. THIELKING, Z. anorg. allg. Chem. **306**, 39 (1960).

¹¹⁾ G. FRITZ u. J. GROBE, Z. anorg. allg. Chem. **315**, 157 (1962).

¹²⁾ G. FRITZ u. W. KÖNIG, unveröffentlicht; (11) wurde auch aus SiCl_4 , $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ mit AlCl_3 bei 500°C erhalten; A. L. SMITH u. K. A. CLARK, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3345 (1961).

Durchführung der Untersuchungen

a) Isolierung von Verbindung (1), $\text{Si}_4\text{Cl}_8\text{C}_4\text{H}_4$. Bei der thermischen Zersetzung von CH_3SiCl_3 in der Gasphase bei 700°C bilden sich nieder- und höhermolekulare Silicium-Verbindungen. Aus dem Pyrolysegemisch wurden bei Ölpumpenvakuum alle bis 110°C flüchtigen Substanzen abdestilliert. Die Temperatur wurde nicht weiter erhöht, um Folgereaktionen auszuschließen, die an den höhersiedenden Pyrolyseprodukten beobachtet wurden¹³). Die so abdestillierten Fraktionen enthalten die Verbindungen mit ein bis drei Si-Atomen, die bereits früher untersucht wurden³). Der verbleibende Destillationsrückstand (etwa 5–10% der ursprünglichen Pyrolyseprodukte) ist ein viskoses Öl, aus dem sich im Laufe von 3–4 Wochen weiße Kristalle abscheiden.

Diese lassen sich durch Filtrieren abtrennen und anschließend durch Waschen mit CCl_4 von den anhaftenden öligen Bestandteilen befreien. Es verbleibt eine weiße kristalline Substanz — bis 0,5% des gesamten Zersetzungsproduktes — die ein Gemisch verschiedener Verbindungen darstellt, unter denen sich als Hauptanteil das $\text{Si}_4\text{Cl}_8\text{C}_4\text{H}_4$, Verbindung (1), befindet. Die Trennung des Substanzgemisches war jeweils über das PMR-Spektrum zu kontrollieren.

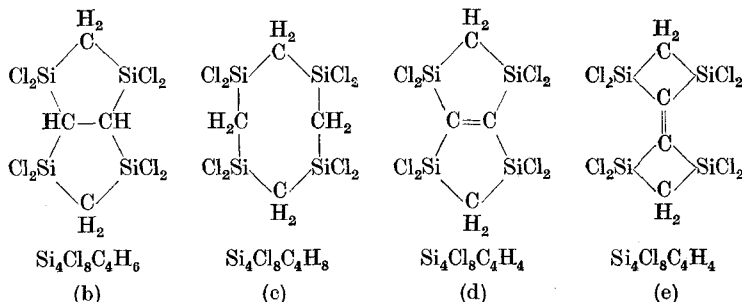


Abb. 1. Charakteristisches PMR-Spektrum des kristallinen Substanzgemisches aus der Pyrolyse des CH_3SiCl_3 ; Lösungsmittel CCl_4 ; 60 MHz

Abb. 1 gibt das charakteristische Spektrum des Kristallgemisches wieder. Alle PMR-Spektren wurden bei 60 MHz aufgenommen. Aus Vorversuchen war bekannt, daß das Signal bei 81 Hz (innerer Standard Tetramethylsilan (TMS) = 0 Hz) Verbindung (1) zuzuordnen ist. Daneben treten Signale bei 115; 94; 79; 63 und 51 Hz auf, sowie häufig ein Signal bei 86 Hz. Das Signal bei 86 Hz ist das des $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$. Durch Auswaschen des kristallinen Gemisches mit kaltem Benzol läßt sich diese Verbindung entfernen. Dagegen ist die Abtrennung der übrigen Produkte sehr viel schwieriger. Weder durch fraktionierte Sublimation noch durch Umkristallisieren in CCl_4 war eine vollkommene Reinigung zu erzielen, ebenso war eine befriedigende Abtrennung mit CHCl_3 , Benzol, Pentan, SiCl_4 , $(\text{SiCl}_3)_2\text{CH}_2$, CCl_3CN und Dioxan nicht zu erreichen. Auch eine fraktionierte Kristallisation in $(\text{SiCl}_3)_2\text{CH}_2$ führte zu keiner Auftrennung. Wurde jedoch eine Lösung des Kristallgemisches in $(\text{SiCl}_3)_2\text{CH}_2$ über Aktivkohle chromatographiert, so zeigten die nach Abdampfen des Lösungsmittels isolierten Kristalle nicht mehr die Signale bei 94 und 115 Hz. So waren weitgehend reine Kristalle mit dem Signal bei 81 Hz zu erhalten, während aber die Substanz mit den Signalen bei 94 und 115 Hz aus der Aktivkohle nicht wieder zu eluieren war. Die weitere Untersuchung ergab eine einfachere Möglichkeit der Abtrennung. Wird auf das kristalline Gemisch Diäthyläther gegeben, so bleibt auf Grund der geringen

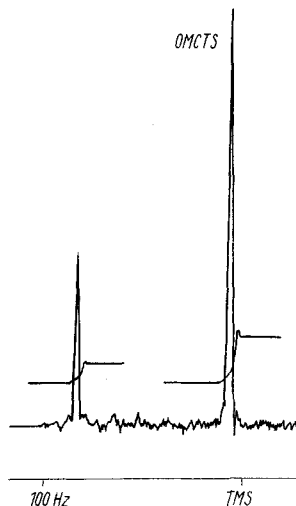
¹³) G. FRITZ u. D. WICK, Z. anorg. allg. Chem. **342**, 130 (1966).

Löslichkeit die Substanz mit den Signalen 94 und 115 Hz zurück. Es ist die Verbindung $\text{Si}_6\text{Cl}_8\text{C}_6\text{H}_8$ ¹⁴). Im Diäthyläther reichert sich dagegen die Verbindung (1) an. Wird jeweils so viel Diäthyläther zugegeben, daß etwa 10% der Kristalle ungelöst zurückbleiben, so bestehen diese weitgehend aus $\text{Si}_6\text{Cl}_8\text{C}_6\text{H}_8$. Die in der ätherischen Lösung angereicherte Verbindung (1) ist noch nicht ganz frei von $\text{Si}_6\text{Cl}_8\text{C}_6\text{H}_8$. Deshalb muß dieser Prozeß mehrfach wiederholt werden; Reinheitskontrolle über das PMR-Spektrum. Die Elementaranalyse ergab für die gereinigten Kristalle — Verbindung (1): Si 26,2; 26,8; Cl 63,3; 67,6% — ber. für (1) — $\text{Si}_4\text{Cl}_8\text{C}_4\text{H}_4$ Si 25,0; Cl 63,3%; Molgewicht 448; ber. für $\text{Si}_4\text{Cl}_8\text{C}_4\text{H}_6$ Si 24,9; Cl 63,1; Molgewicht 450; ber. für $\text{Si}_4\text{Cl}_8\text{C}_4\text{H}_8$ Si 24,8; Cl 62,8; Molgewicht 452. Eine Entscheidung zwischen diesen einzelnen Verbindungen ist demnach über die Elementaranalyse ausgeschlossen. Da das PMR-Spektrum der Verbindung nur eine Protonenart zeigt, schied damit die Formel (b) aus, für die 2 unterschiedliche Protonenarten im Intensitätsverhältnis 2:1 zu erwarten sind. Damit konzentriert sich die Frage nach der Struktur von (1) auf die Formel c, d, e



Für diese Formeln ist nur ein Signal der Protonenresonanz zu erwarten. Die Entscheidung zwischen (c) und (d) bzw. (e) wurde über die quantitative Bestimmung der Protonen in Verbindung (1) mit Hilfe des PMR-Spektrums unter Verwendung einer Vergleichssubstanz ermöglicht.

Abb. 2. Quantitative Bestimmung der Protonen in 2,2,4,4,6,6,8,8-octachlor-2,4,6,8-tetrasilabicyclo[3.3.0]oct-1(5)en durch Vergleich mit $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_4$; molares Verhältnis 3:1; Lösungsmittel CCl_4 ; 60 MHz



¹⁴) G. FRITZ, R. HAASE u. H. SCHEER, Angew. Chem. **80**, 397 (1968); Angew. Chem., int. Edit. **7**, 383 (1968).

Als Vergleichssubstanz diente das Octamethyleyclotetrasiloxan $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}]_4$ (OMCTS). Das Mengenverhältnis zwischen (1) und OMCTS war so gewählt, daß das Verhältnis der Flächen unter den Signalen im Spektrum 1:1 sein mußte, wenn Formel (c) für die Verbindung zutrifft. Es war daher eine Lösung aus der Verbindung und OMCTS im Molverhältnis 3:1 herzustellen, da (c) 8 Protonen, OMCTS 24 Protonen enthält. Zur Erleichterung der Einwaage wurden 100 ml einer Lösung von OMCTS in CCl_4 hergestellt und davon ein bekanntes Volumen in ein Röhrchen für die PMR-Messung pipettiert, in das vorher die Kristalle eingewogen worden waren. Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Substanz waren Lösungsmittel und Geräte sorgfältig getrocknet und es wurde unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit gearbeitet. So wurde z. B. eine Lösung aus 19,9 mg Verbindung (1) und 4,34 mg OMCTS in CCl_4 vermessen. Abb. 2 gibt das Ergebnis wieder. Es wird nicht das Protonenverhältnis 1:1 für den Fall (c) beobachtet, sondern 1:2, wie es für Formel d bzw. e zutrifft. (Meßwerte 0,96:2; 0,92:2). Die massenspektrometrische Bestimmung der Molekelmasse bestätigt dieses Ergebnis, da sie für Verbindung (1) die Formel $\text{Si}_4\text{Cl}_8\text{C}_4\text{H}_4$ ergibt. Formel c kann nach den Reaktionen von Verbindung (1) ausgeschlossen werden, zumal sich (1) mit CH_3MgCl in (2) überführen läßt, dessen Formel u. a. auch durch die Kristallstrukturanalyse⁶⁾ gesichert ist.

b) Methylierung von Verbindung (1). Zur Methylierung wurde (1) in Äther gelöst, zur Verbesserung der Löslichkeit etwas Benzol zugesetzt und das GRIGNARD-Reagenz aus Mg und Methyljodid im 2- bis 3-fachen Überschuß (errechnet auf die SiCl -Gruppen) zugetropft. Anschließend wurde das Gemisch 10 Stunden am Rückfluß gekocht (35°C), danach weitere 48 Stunden gerührt, dann der größte Teil des Lösungsmittels abgedampft und der Rückstand etwa eine Stunde bei 190°C erwärmt. Dabei sublimieren Kristalle an die obere Kolbenwandung. Nach ihrem PMR-Spektrum sind sie vollständig methyliert. Der Reaktionsrückstand wurde in H_2SO_4 -haltiges Eiswasser gegeben, das Methylierungsprodukt mit Äther ausgeschüttelt, das Jod durch Ausschütteln mit einer ätherischen Lösung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entfernt, nach Abdampfen des Lösungsmittels die Kristalle durch Sublimation bei 50–80°C im Ölpumpenvakuum gereinigt und anschließend in Pentan umkristallisiert. So war Verb. (2) spektroskopisch rein zu erhalten. Das Methylierungsprodukt, Verbindung (2), zeigt im PMR-Spektrum 2 scharfe Signale bei 8,4 Hz und –16,3 Hz, deren Flächen sich wie 6:1 verhalten. Die Verbindung enthält 2 Arten von Protonen mit unterschiedlicher Umgebung. Aus dem Vergleich mit den Verschiebungswerten anderer methylierter Carbosilane²⁾ kann die Resonanz bei 8,4 Hz den SiCH_3 -Protonen und die –16,3 Hz den Protonen der $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ -Gruppierung zugeordnet werden. Die massenspektrometrische Untersuchung von Verbindung₂ (2) ergibt das Molekulargewicht 284; Summenformel $\text{Si}_4\text{C}_{12}\text{H}_{28}$.

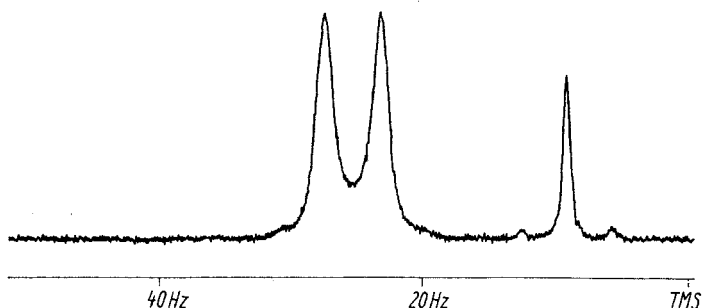


Abb. 3. PMR-Spektrum des 1,5-dibrom-2,2,4,4,6,6,8,8-octamethyl-2,4,6,8-tetrasilabicyclo-[3.3.0]octan. Lösungsmittel CCl_4 ; 60 MHz

c) Die Umsetzung von Verbindung (2) mit Brom zu (3). Eine Lösung von (2) in CCl_4 setzt sich bei Zimmertemperatur spontan mit Brom um. Im PMR-Spektrum erscheinen 3 unaufgespaltene Singulett (9, 23, 27,5 Hz), deren Flächen sich wie 1:3:3 verhalten; Abb. 3. Das Resonanzsignal bei 9 Hz ist einer SiCH_2Si -Gruppe zuzuordnen, während die 2 anderen Signale zwei Arten von $\text{Si}-\text{CH}_3$ -Protonen entsprechen, die im gleichen Verhältnis in der Verbindung vorhanden sind. Dieses Spektrum entspricht Verbindung (3). Wird (2) in CCl_4 gelöst, mit Brom versetzt, das überschüssige Brom und der Tetrachlorkohlenstoff anschließend bei Unterdruck abdestilliert, so wird (3) in schönen weißen Kristallen erhalten, die sich durch Auswaschen mit wenig CCl_4 vom anhaftenden Brom befreien lassen. An der Doppelbindung von (2) wurde 1 Mol Brom addiert $\text{Si}_4\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{Br}_2$; Molgewicht gem. in Benzol 459; ber. 444. (3) löst sich in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol, Cyclohexan, Pentan und ist an der Luft beständig.

d) Umsetzung von (3) mit LiAlH_4 . Wird die ätherische Lösung von (3) zu einer Lösung von LiAlH_4 in Diäthyläther getropft (etwa 1 Mol LiAlH_4 auf 1 Mol Brom), das Reaktionsprodukt 48 Stunden am Rückfluß gekocht, nach Abdestillieren des Äthers der feste Rückstand mit Pentan ausgezogen und die so erhaltene Lösung vorsichtig in verdünnte Schwefelsäure mit Eis eingerührt, so isoliert man nach weiterem Aufarbeiten die Verbindung (2). Auf Grund des PMR-Spektrums und der übrigen Eigenschaften ist die Identifizierung einfach durchzuführen. Zum gleichen Ergebnis führt die Umsetzung, wenn der Reaktionsrückstand nicht hydrolytisch aufgearbeitet wird. Es erfolgt also eine Enthalogenie unter Rückbildung der Doppelbindung und es tritt kein Ersatz des Broms durch Wasserstoff auf. Diese Reaktion ist gleichzeitig ein Beweis für die Formel des Bromierungsproduktes (3), denn nur aus (3) ist die Doppelbindung so einfach zurückzubilden. Bei der Umsetzung von (3) mit NaBH_4 in Diäthyläther erfolgt die gleiche Reaktion, jedoch erheblich langsamer, so daß im Endprodukt neben (2) auch Verbindung (3) noch vorhanden ist. Mit LiH ist ebenfalls in geringem Maße die Rückbildung von (2) zu beobachten.

e) Die thermische Spaltung von Verbindung (3). Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes von (3) erfolgte bei 130°C unter Schmelzen eine Veränderung. Bei Zimmertemperatur ist anschließend eine wachsartige Substanz mit geringem kristallinen Anteil vorhanden. Das PMR-Spektrum dieses Zersetzungsproduktes enthält 4 Signale (8,4; 15; 25,2; 38,7 Hz; TMS = 0 Hz) im Intensitätsverhältnis 1:3:1:3; Abb. 4. Das PMR-Spektrum läßt noch die Andeu-

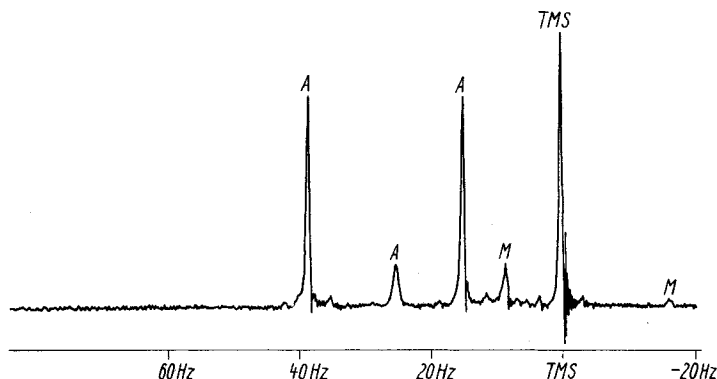


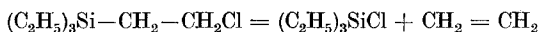
Abb. 4. PMR-Spektrum des Zersetzungsproduktes von 1,5-dibrom-2,2,4,4,6,6,8,8-octamethyl-2,4,6,8-tetrasilabicyclo[3.3.0]octan, Lösungsmittel CCl_4 ; 60 MHz. A Signale des $\text{Br}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$; M Signale von Verbindung (2)

tung des Signales bei $-16,3$ Hz erkennen, welches in Kombination mit dem Signal bei $+8,4$ Hz Verbindung (2) zuzuordnen ist. Tatsächlich war es möglich, aus den Zersetzungsprodukten Verbindung (2) zu isolieren und durch Vergleich zu identifizieren. Die drei Resonanzsignale bei 15; 25,2 und 38,7 Hz (Intensitäten 3:1:3) sind wahrscheinlich einer Verbindung und nicht einem Gemisch zuzuordnen. Die 2 Resonanzfrequenzen bei 15 und 38,7 Hz (Intensitätsverhältnis 1:1) sind zwei unterschiedlichen $\text{Si}-\text{CH}_3$ -Protonen zuzuordnen, wobei das bei niederem Feld auftretende Signal den $\text{BrSi}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2$ -Protonen und das bei höherem Feld den $\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2$ -Protonen entspricht. Das Signal bei 25,2 Hz (jeweils $1/3$ der Intensität der Signale bei 15 und 38,7 Hz) ist $\text{Si}-\text{CH}_2$ -Protonen zuzuordnen. Dieses Spektrum entspricht Verbindung (4).

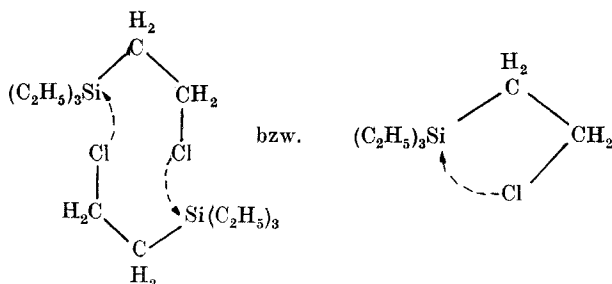
Zur Sicherung wurde Verbindung (4) synthetisiert⁸⁾. Das PMR-Spektrum des Syntheseproduktes zeigt die gleichen Resonanzen wie Verbindung (4), wobei noch zusätzliche Frequenzen auftreten, die von Verunreinigungen herrühren. Wird Verbindung (3) thermisch zersetzt (130°C) und das Reaktionsgemisch der aus der Synthese isolierten Substanz zugesetzt, so verstärken sich erwartungsgemäß die entsprechenden Signale im Spektrum. Beim Erwärmen des Zersetzungsproduktes von Verbindung (3) über 12 Stunden auf 130°C verschwinden allmählich die charakteristischen Signale von Verbindung (4) und es entstehen drei neue Signale bei $-3,3$; 8,5 und $10,4$ Hz, die im Vergleich zu (4) zu höherem Feld verschoben sind. Schließlich verschwinden die Signale von (4) vollständig. Die Umlagerung von Verbindung (3) ist in CCl_4 -Lösung durch die Wirkung eines Siedesteines beim längeren Erwärmen im Ölbad auf 100°C ebenfalls zu bewirken. Nach dem PMR-Spektrum bildet sich auch hier Verbindung (2) neben der Acetylen-Verbindung (4). Es ist hervorzuheben, daß der Anteil von Verbindung (2) bei der Zersetzung in CCl_4 -Lösung erheblich größer ist als in der bei 130°C erhaltenen Schmelze.

Bei der Umsetzung von (2) mit einem Überschuß Brom in CCl_4 -Lösung wird zunächst Verbindung (3) gebildet, bei weiterem Bromüberschuß sowie bei zeitweiligem Erhitzen im Ölbad auf etwa 100°C entsteht neben noch nicht näher festgelegten Zwischenverbindungen das $\text{BrSi}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$.

Die Spaltung von (3) ist als β -Eliminierung zu deuten. Es ist bekannt, daß β -Chloräthyltriäthylsilan beim Erwärmen nach



gespalten wird. Dieser Vorgang wird gedeutet nach



wobei der intermolekularen Reaktion der Vorzug gegeben wird⁹⁾. Die thermische Zersetzung von (3) scheint sich nach einem ähnlichen Mechanismus zu vollziehen, wobei es durch „doppelte β -Eliminierung“ zur Ausbildung der Acetylengruppe kommt. Auch die Umsetzung von (4) mit Brom und die anschließende Bildung von $[\text{BrSi}(\text{CH}_3)_2]_2\text{CH}_2$ läßt sich über eine β -Eliminierung verstehen.

f) Verbindung (5); $(\text{SiCl}_2-\text{CH}_2)_4$. Verbindung (5) wurde aus den Umsetzungsprodukten von CH_2Cl_2 mit Silicium isoliert. Die niedersiedenden Teile der Reaktionsprodukte wurden

weitgehend abdestilliert und (5) aus der zwischen 110 und 135 °C (Ölpumpenvakuum) destillierenden Fraktion gewonnen. Durch Kühlen mit Trockeneis über 3 Wochen konnte aus der leicht viskosen Flüssigkeit die Bildung weißer Kristalle erreicht werden, die in einer Filterapparatur von den ölartigen Bestandteilen zu trennen waren. Durch Waschen mit Pentan und anschließendem Umkristallisieren aus Pentan ließ sich die Substanz rein erhalten. Das PMR-Spektrum dieser Kristalle zeigt ein Signal bei 91,5 Hz. Dieses war in den vorher vorhandenen Substanzgemischen kaum zu erkennen. Für die Kristalle [Verbindung (5)] ergab die Elementaranalyse die Werte Si 24,2; Cl 65,3%; die Molgewichtsbestimmung eine Molekel mit vier Si-Atomen. Beim Vorliegen eines Signals im PMR-Spektrum ist nur mit einer Protonenart zu rechnen, so daß neben der Strukturformel von Verbindung (5) die Formel $(\text{CH}_3\text{SiCH}_2)_3\text{SiCl}$ in Betracht zu ziehen war. Zwischen beiden Formeln ermöglichte die Analyse im Vergleich mit den jeweils errechneten Werten keine Aussage. Eine Entscheidung war über die Bestimmung der Protonenzahl aus der PMR-Messung mit Hilfe einer Vergleichssubstanz zu erwarten, da Verbindung (5) 8 Protonen und das $(\text{Cl}_3\text{SiCH}_2)_3\text{SiCl}$ 6 Protonen enthält. Der Vergleich einer Lösung bekannten Gehaltes der Kristalle mit OMCTS entsprechend Abschnitt a ergab 8 Protonen in der Formeleinheit und sichert damit die Formel von Verbindung (5). Die massenspektrometrische Untersuchung⁷⁾ ergab die Zusammensetzung $\text{Si}_4\text{Cl}_8\text{C}_4\text{H}_8$.

g) Die Methylierung von (5) zu $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2]_4$ (6). Zur Sicherung der Struktur (5) wurde die Methylierung der SiCl-Gruppe vorgenommen, da der 8 Ring $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2]_4$ aus einer früheren Synthese vorlag⁵⁾. Zur Methylierung wurden 1,6 g von Verbindung (5) mit 11,2 g CH_3J und 2,0 g Magnesium in Diäthyläther umgesetzt. Die Methylierung erfolgte entsprechend Abschnitt b. Vom Reaktionsprodukt wurde der Äther abdestilliert, der Rücks. and mit Pentan ausgelaugt, die Pentanlösung zu Eiswasser mit Schwefelsäure gegeben, anschließend mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ geschüttelt und über CaCl_2 getrocknet. Beim Abkondensieren des Pentans fiel das kristalline Reaktionsprodukt aus, das durch mehrmaliges Umkristallisieren im Pentan zu reinigen ist. Die Reinigung war aber nicht befriedigend, so daß die Kristalle mehrmals zwischen 60 und 80 °C im Ölpumpenvakuum sublimiert wurden, bis im PMR-Spektrum nur noch geringe Verunreinigungen festzustellen waren. Das PMR-Spektrum des Methylierungsproduktes stimmt mit dem der synthetisierten Verbindung überein, ebenso das Massenspektrum²⁾. Verbindung (6) schmilzt bei 81 °C, der Mischschmelzpunkt mit dem synthetisierten Präparat ist unverändert.

h) Bildung des $[\text{SiH}_2-\text{CH}_2]_4$ (7) aus Verbindung (5). Nach Festlegung der Struktur von Verbindung (5) bestand die Möglichkeit, den voll hydrierten Achtring (7) darzustellen. Dazu wurde eine ätherische Lösung von 2,2 g der Verbindung (5) zu einer Suspension von LiAlH_4 in Diäthyläther getropft, 2 Tage unter Rühren am Rückfluß gekocht, anschließend der Äther abkondensiert, der Rückstand mit Pentan versetzt, Schwebestoffe abfiltriert und danach das Pentan abkondensiert. Es verbleibt ein öliges Produkt, das nach Abziehen des Lösungsmittels bei Unterdruck als reine Substanz zwischen 204–208 °C bei Normaldruck destilliert. Das PMR-Spektrum, Abb. 5 besteht aus zwei intensitätsgleichen Signalgruppen, die andeutungsweise Quintettstruktur haben. Das Multiplett bei 3,6 Hz ist den CH-Protonen, das Multiplett bei 241 Hz den SiH-Protonen zuzuordnen. Der Aufbau dieses Spektrums ähnelt dem der Verbindung $(\text{SiH}_2-\text{CH}_2)_3$. Infolge von Fernkopplungen liegen in beiden Fällen sehr komplexe Verhältnisse vor. Die ^{29}SiH -Kopplungskonstante des $(\text{SiH}_2-\text{CH}_2)_4$ ist etwa 3 Hz kleiner als die des $(\text{SiH}_2-\text{CH}_2)_3$:

$$(\text{SiH}_2-\text{CH}_2)_4 \text{ } ^{29}\text{SiH} = 194 \pm 1 \text{ Hz; } (\text{SiH}_2-\text{CH}_2)_3 \text{ } ^{29}\text{SiH} = 197 \pm 1 \text{ Hz.}$$

Die massenspektrometrische Bestimmung⁷⁾ ergibt das Molekulargewicht 176, wie es sich für die Formeleinheit (7) errechnet.

i) Isolierung der Verbindung (8). Im Filtrat, aus dem Verbindung (5) isoliert wurde, bilden sich bei -78°C innerhalb von einigen Wochen erneut Kristalle, die sich bei Raumtemperatur wieder weitgehend in dem Substanzgemisch lösen, von dem sie abzutrennen sind. Deshalb ist es zweckmäßig, das gekühlte Substanzgemisch auf eine Filterapparatur zu bringen, die oberhalb der Filterplatte mit einem Kühlmantel versehen ist. Das Substanzgemisch wird

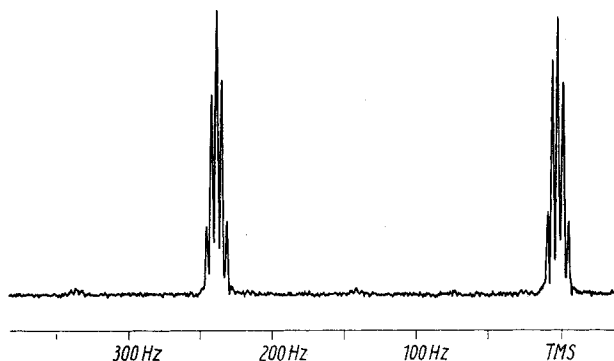
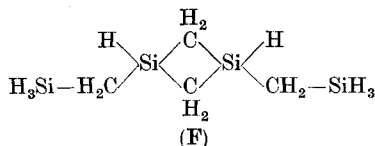


Abb. 5. PMR-Spektrum des $[\text{SiH}_2\text{---CH}_2]_4$ in CCl_4 ; 60 MHz

auf -20 bis -10°C erwärmt und dabei der ölige Bestandteil durch Absaugen weitgehend entfernt. Auf dem Filterteller verbleibt eine klebrige Substanz, die auch bei Zimmertemperatur nicht wieder flüssig wird. Waschen und Umkristallisieren mit CCl_4 ermöglicht die Isolierung einer Kristallart, deren PMR-Spektrum bei 72,5 und 84 Hz Resonanzsignale im Flächenverhältnis 1:1 zeigt. Es ist die zu (5) isomere Verbindung (8). Um auszuschließen, daß das Signal bei 84 Hz von der Verbindung $(\text{SiCl}_2\text{---CH}_2)_3$ herrührt — deren Signal wird üblicherweise bei 86 Hz gemessen — wurde der Sechsering den isolierten Kristallen zugesetzt. Es werden nun 3 Signale im Spektrum gemessen, so daß $(\text{SiCl}_2\text{---CH}_2)_3$ in der isolierten Substanz nicht vorliegt. Für Verbindung (8) ergab die Elementaranalyse Si 24,9; Cl 63,2%; ber. Si 24,8; Cl 62,8%. Die quantitative Bestimmung der Protonen erfolgte über das PMR-Spektrum mit OMCTS als Vergleichssubstanz. Die Einwaagen wurden so gewählt, daß unter der Voraussetzung des Molekulargewichtes 452 — Verbindung (8) — das Intensitätsverhältnis der Signale 1:1:1 sein muß. Die Messung bestätigt dies. Das Auftreten von zwei Signalen anstatt der drei erwarteten muß man darauf zurückführen, daß zwei Protonenarten zufällig die gleiche chemische Verschiebung haben.

j) Bildung von Verbindung (9). Zur Stützung von Formel (8) wurde die entsprechende SiH-haltige Substanz hergestellt. Durch Umsetzung von (8) mit LiAlH_4 ließ sich die zwischen 200 und 205°C siedende Verbindung (9) erhalten. Das PMR-Spektrum enthält zwei Signalgruppen im SiH-Bereich und eine im CH_2 -Bereich. Bei 217 Hz liegt ein aus scharfen Linien bestehendes Triplett, dessen einzelne Linien 4,7 Hz Abstand zueinander haben $J(\text{H}_2\text{---SiH}_3) = 4,7$ Hz. Bei 247 Hz (SiH-Region) und bei 4,5 Hz (CH_2 -Bereich) tritt je ein komplexes Multiplett auf (Abb. 6 u. 7). Das Triplett im SiH-Bereich läßt sich durch Spin—Spin-Wechselwirkung der endständigen SiH_3 -Protonen mit den Protonen der CH_2 -Gruppe verstehen. Die zwei unterschiedlichen SiH-Protonenarten verhalten sich wie 5:3, wobei dem komplexen Multiplett 5 und dem Triplett 3 Protonen zuzuordnen sind. Damit scheidet die Vierring-Struktur (f) aus.



Für das Hydrierungsprodukt wurde massenspektrometrisch das Molekulargewicht 176 und die Summenformel $\text{Si}_4\text{H}_8\text{C}_4\text{H}_8$ ermittelt. Die Ergebnisse der PMR-Messung stehen mit Formel (9) in Einklang.

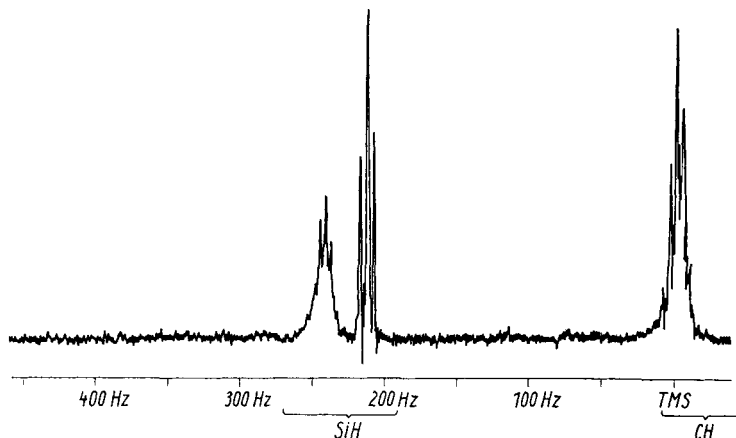
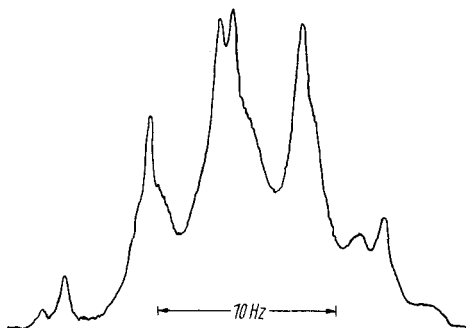


Abb. 6. PMR-Spektrum des 1-Silylmethylen-1,3,5-trisilacyclohexans (ohne Lösungsmittel); 60 MHz

Abb. 7. PMR-Spektrum des 1-Silylmethylen-1,3,5-trisilacyclohexans (ohne Lösungsmittel) im CH-Bereich; 60 MHz



Das Verhältnis der SiH:CH-Protonen ist 1:1, Flächenverhältnis SiH-Multiplett: SiH-Triplett = 5:3, Kopplungskonstante $J(\text{H}_2\text{C}-\text{SiH}_3) = 4,7 \text{ Hz}$. Die Spin-Spin-Aufspaltungen werden durch Fernkopplung kompliziert²⁾, stehen jedoch in erster Näherung in Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur.

k) PMR-Spektren. Alle PMR-Spektren wurden mit dem VARIAN A 60 bei 60 MHz aufgenommen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Stiftung des Volkswagenwerkes und den Farbenfabriken Bayer danken wir für die Förderung unserer Arbeit.

Die sich an diese Ausarbeitungen unmittelbar anschließende Arbeit „Bildung siliciumhaltiger Verbindungen XXVIII“ kann aus technischen Gründen erst in Band 365, H. 3/4, S. 113 zum Abdruck kommen.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 16. April 1968.