

Bildung siliciumorganischer Verbindungen. XXIV¹⁾**Reaktionen des 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disilacyclopenten mit HBr, HCl, Brom und Chlor**Von G. FRITZ²⁾, D. KUMMER und G. SONNTAG**Inhaltsübersicht**

Tetramethyl-1,3-disilapenten (II)³⁾ reagiert leicht mit Halogenwasserstoffen und Halogenen. Die dabei eintretenden Umsetzungen werden mit PMR-Messungen untersucht und aufgeklärt. Bei der Reaktion mit HBr bilden sich je nach Bedingungen und Mengenverhältnissen die cyclische Additionsverbindung (III), $\text{BrMe}_2\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (IV) und deren Anlagerungs- und Spaltungsverbindungen $\text{BrMe}_2\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (VII), $\text{BrMe}_2\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{Br}$ (VI) sowie Äthylen. HCl reagiert langsamer unter Bildung von $\text{ClMe}_2\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$. Mit Brom bilden sich die cyclische Dibromanlagerungsverbindung (XIII), die Spaltprodukte $\text{BrMe}_2\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}=\text{CHBr}$ (XVI), $\text{trans-CHBr}=\text{CHBr}$ und (VI), (abhängig von den Reaktionsbedingungen). (XIII) lagert sich leicht in (XVI) um. Chlor reagiert in CCl_4 unter Bildung der cyclischen Dichloranlagerungsverbindung XX.

Summary

Tetramethyl-1,3-disilapentene (II)³⁾ easily reacts with hydrogen halides and the halogens. These reactions are investigated by p. m. r. methods. Depending on the conditions and quantities applied, the reaction of (II) and HBr yields the cyclic addition compound (III), the linear cleavage product (IV) and its addition and cleavage compounds (VII) and (VI) and ethylene. The reaction with HCl occurs more slowly under formation of $\text{ClMe}_2\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$. Depending on the conditions applied the reaction with bromine leads to the cyclic addition compound (XIII) and the cleavage products (XVI) and $\text{trans-CHBr}=\text{CHBr}$ and (VI). (XIII) easily rearranges to (XVI). Reaction of (II) and chlorine in CCl_4 yields the cyclic addition compound (XX).

Das chemische Verhalten kleingliedriger Si-C-Ringsysteme ($n \leq 4-5$) unterscheidet sich häufig von den Eigenschaften der entsprechenden Cycloalkane und der höhergliedrigeren Si-C-Ringe ($n > 5$)⁴⁾. Als Gründe werden

¹⁾ G. FRITZ, D. KUMMER u. G. SONNTAG, Z. anorg. allg. Chem. **342**, 113 (1966).

²⁾ Neue Anschrift: Institut für Anorganische Chemie der TH Karlsruhe.

³⁾ Numerierung der Verbindungen (röm. Ziffern) ist identisch mit Lit.¹⁾

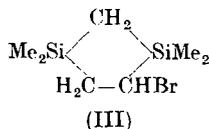
⁴⁾ C. EABORN, Organosilicon Compounds, Academic Press, N. Y. 1960, Kap. 13; H. GILMAN u. W. H. ATWELL, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2687 (1964) dort weitere Literaturhinweise.

die Ringspannung, die größere Deformierbarkeit des Siliciums und die Annahme eines pentakovalenten Zwischenzustandes beim Silicium diskutiert. Die Lösung dieser Fragen, die für das Verständnis der Unterschiede in der Chemie des Kohlenstoffs und Siliciums wichtig ist, erscheint auf Grund der wenigen vorliegenden Untersuchungen noch nicht möglich. Deshalb findet die Chemie dieser Ringsysteme in letzter Zeit erhöhtes Interesse⁴⁾⁵⁾⁶⁾.

Bei der Pyrolyse des SiMe_4 entstehen in geringen Mengen auch kleingliedrige Si—C-Ringverbindungen, deren genauere Kenntnis zu einer Aufklärung der obigen Probleme beitragen kann. Nach der Isolierung, Struktur-aufklärung und Charakterisierung der chemischen Eigenschaften des Si—C-Vieringes $\text{Si}_2\text{C}_6\text{H}_{16}$ ⁵⁾ (Disilacyclobutangerüst) gelang uns jetzt die Struktur-aufklärung des schon früher isolierten $\text{Si}_2\text{C}_7\text{H}_{16}$ ⁷⁾, die in der vorangehenden Arbeit beschrieben ist¹⁾. Dabei hatte sich die große Reaktivität dieses 1,3-Disilacyclopentens gegenüber Halogenen und Halogenwasserstoffen gezeigt, auf die im folgenden näher eingegangen wird. Wegen der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen blieben die Reaktionen mit anderen Reagenzien, wie LiAlH_4 , metallorganischen Verbindungen usw. zunächst unberücksichtigt. Die Reaktionen mit Halogenen und Halogenwasserstoffen wurden mit Hilfe von PMR-Untersuchungen aufgeklärt. Neben der kontinuierlichen Verfolgung der Reaktionsabläufe ohne Eingriffe in das Reaktionsgeschehen hat diese Methode den Vorteil geringen Substanzbedarfes.

Ergebnisse

1. Die Umsetzung mit HBr. Je nach Reaktionsbedingungen sind verschiedene Umsetzungsprodukte zu beobachten. Durch Aufkondensieren von HBr auf $\text{Si}_2\text{C}_7\text{H}_{16}$ (II) im Molverhältnis 1:1 und Reaktion bei -80 bis -30°C entstehen das HBr-Spaltprodukt $\text{BrMe}_2\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (IV) (80% Ausbeute) sowie die Anlagerungsverbindung (III)



⁵⁾ G. FRITZ, H. J. BECHER, E. A. V. EBSWORTH, J. GROBE, W. KEMMERLING u. G. SONNTAG, Z. anorg. allg. Chem. **321**, 10 (1963).

⁶⁾ R. A. BENKESER, J. L. NOE u. Y. NAGAI, J. org. Chemistry **30**, 378 (1965); H. GILMAN u. W. H. ATWELL, J. Organometal. Chem. **2**, 277, 291 (1964); J. Amer. chem. Soc. **86**, 5589 (1964). N. S. NAMETRIN, V. M. VDOVIN u. P. L. GRINBERG, Dokl. Akad. Nauk S.S.R. **155**, 849 (1964); R. MÜLLER u. W. MÜLLER, Chem. Ber. **97**, 1111 (1964); dort weitere Literaturhinweise.

⁷⁾ G. FRITZ u. J. GROBE, Z. anorg. allg. Chem. **315**, 157 (1962).

(20% Ausbeute). Die HBr-Anlagerungsverbindung von (IV), $\text{BrMe}_2\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (VII) bildet sich nicht.

Bei der Reaktion mit zwei Mol HBr pro Mol (II) bilden sich unter gleichen Bedingungen Verbindung (VII) (80% Ausbeute) und $\text{BrMe}_2\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{Br}$ (VI) + $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (20% Ausbeute bezogen auf II).

Ähnliche Ergebnisse werden bei Verwendung von Lösungsmitteln erhalten.

Beim Durchleiten von einer HBr/ N_2 -Mischung (1:2) durch eine CCl_4 -Lösung von II entstehen Anlagerungsverbindung (III) und Spaltprodukt (IV) nebeneinander, wobei in diesem Fall die Bildung von (III) bevorzugt ist (Molverhältnis 2 (III):1 (IV)). Solange nicht umgesetztes $\text{Si}_2\text{C}_7\text{H}_{16}$ vorhanden ist, bleibt dieses Verhältnis erhalten. Weitere Verbindungen bilden sich nicht. Allerdings entstehen anfänglich in geringen Mengen (etwa 5% der Gesamtmenge der Reaktionsteilnehmer) Produkte ungeklärter Struktur, die sich durch ihre Signale im PMR-Spektrum zu erkennen geben. Sie verschwinden im weiteren Verlauf der Reaktion wieder. Da es sich bei ihnen offensichtlich um Zwischenprodukte handelt, deren Kenntnis eventuell Rückschlüsse auf den Mechanismus der Reaktion zuläßt, wird ihre Klärung angestrebt.

Nach Verbrauch des $\text{Si}_2\text{C}_7\text{H}_{16}$ bildet sich durch Umsetzung von (IV) mit HBr die Verbindung (VII) und gleichzeitig das Verbindungspaar (VI) + $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. Schließlich wird auch die Ringanlagerungsverbindung verbraucht und die einzigen Reaktionsprodukte bei Verwendung eines Überschusses von HBr sind (VII), (VI) und $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. Eine Reaktion von (VII) und (VI) mit HBr findet nicht statt. Es sind auch keine Hinweise für die Verbindung $\text{BrMe}_2\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{CHBrCH}_3$ vorhanden, die durch die Spaltung von (III) an der Si-C-Bindung der $-\text{SiCH}_2\text{CHBr}$ -Gruppe entstehen würde.

Bei der Reaktion von HBr und $\text{Si}_2\text{C}_7\text{H}_{16}$ (Molverhältnis 1:1) in CCl_4 bei -70°C bis -30°C entsteht neben wenig (III) (11%) in der Hauptsache das Spaltprodukt (IV) (55%). (IV) reagiert bei dieser Umsetzung mit HBr schneller zu (VII) (17%) weiter als (II) mit HBr zu (IV), so daß ein Teil des $\text{Si}_2\text{C}_7\text{H}_{16}$ (17%) nicht verbraucht wird.

Die Polarität des Lösungsmittels übt offensichtlich keinen großen Einfluß auf den Reaktionsgang aus. Beim Einleiten von HBr in eine Lösung von (II) in Diäthyläther bilden sich die gleichen Produkte, wobei die relative Ausbeute an der Spaltungsverbindung (IV) größer ist als an (III).

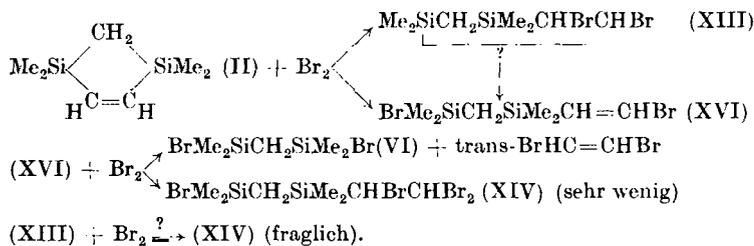
2. Die Umsetzung des $\text{Si}_2\text{C}_7\text{H}_{16}$ mit HCl. Die Reaktion von (II) mit HCl verläuft schwieriger als die Umsetzung mit HBr. Durch Einleiten von HCl in eine Lösung von (II) in CCl_4 oder in reines (II) bei 20°C ist auch nach mehrstündiger Dauer nur eine sehr geringe Umsetzung zu erzielen. Durch Aufkondensieren von HCl auf reines (II) (Molverhältnis 1:1) und anschließendes Auftauen wird das Spaltprodukt $\text{ClMe}_2\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ neben sehr geringen Mengen nicht identifizierter Produkte (<5%) erhalten. Dieses Ergebnis deckt sich mit der entsprechenden Umsetzung von HBr.

3. Die Umsetzung mit Brom. Auch bei den Umsetzungen mit Brom ist der Reaktionsablauf von den angewandten Bedingungen abhängig. Werden reines $\text{Si}_2\text{C}_7\text{H}_{16}$ und Br_2 im Molverhältnis 1:2 zwischen -20°C bis 30°C umgesetzt, so bilden sich $\text{BrMe}_2\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{Br}$ (VI) und trans-Dibromäthylen neben geringen Mengen $\text{Br}_2\text{HCCHBr}_2$ ($\sim 20\%$ der BrHCCHBr -Menge). Diese einfachen Endprodukte entstehen über eine Reihe Zwischenstufen, die bei langsamer Zugabe des Broms zu der Reaktionslösung im PMR-Spektrum identifiziert werden können. Zunächst entsteht die Anlagerungsverbindung (XIII) neben wenig $\text{BrMe}_2\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}=\text{CHBr}$ (XVI). Verbindung (XVI) reagiert mit weiterem Brom schneller als (XIII). Dabei bilden sich (VI) und trans-1,2-Dibromäthen. (XIII) setzt sich im weiteren Verlauf der Reaktion langsam in noch unbekannter Weise um.

Es ist wahrscheinlich, daß im Reaktionsgemisch eine Umlagerung von (XIII) in (XVI) stattfindet. Die Spaltung von (XIII) mit Brom würde zu der Verbindung (XIV) als Zwischenprodukt führen. Diese Verbindung tritt jedoch nur in ganz untergeordnetem Maße am Ende der Reaktionen auf und zeigt eine bemerkenswerte Stabilität gegenüber der β -Elimination und dem Angriff von weiterem Brom. Nur langsam spaltet sie in (VI) und $\text{Br}_2\text{HC}-\text{CHBr}_2$ auf. Dieses Verhalten spricht gegen ihre intermediäre Bildung und schnelle weitere Umsetzung unter Bildung von (VI) und Dibromäthen oder (VI) und $\text{Br}_2\text{HC}-\text{CHBr}_2$. Die in den Reaktionsprodukten gefundenen Verbindungen Tetrabromäthan und (XIV) werden hauptsächlich durch direkte Bromierung von $\text{BrHC}=\text{CHBr}$ und von (XVI) entstanden sein.

Für die Umlagerung von (XIII) in (XVI) spricht auch die Tatsache, daß in CCl_4 gelöstes (XIII) mit Brom kaum reagiert. Erst nach mehrtägigem Stehen der Reaktionslösung tritt ein undefinierter Abbau der Molekel unter Bildung nicht identifizierbarer Produkte ein. Alle oben beschriebenen Spalt- und Anlagerungsverbindungen fehlen in dem Gemisch. In Anbetracht dieser Reaktionsträgheit ist auch die oben vermutete Umlagerung von (XIII) schwer verständlich. Man muß daher annehmen, daß sie durch die Vorgänge in der Reaktionsmischung katalysiert wird.

Die Reaktion mit Brom ohne Lösungsmittel läßt sich in dem folgenden Schema zusammenfassen:



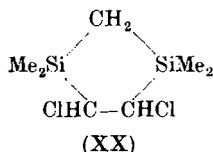
Durch Reaktion von (II) mit Brom im Molverhältnis 1:1 (Aufkondensieren des Broms und Erwärmen auf 0°) entsteht ebenfalls ein Gemisch der oben beschriebenen Verbindungen.

Die Bildung von Silylverbindungen mit einer $-\text{CHCH}_2$ -Gruppe, die bei allen Umsetzungen mit Brom ohne Lösungsmittel in geringem Maße entstehen, ist nicht geklärt und

wird daher später behandelt werden. Die PMR-Daten dieser Verbindungen sind zu Vergleichszwecken in Tab. 1 angegeben.

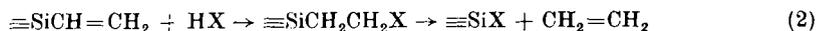
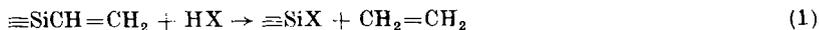
Bei Verwendung von CCl_4 bildet sich aus (II) und Brom in glatter Reaktion die Anlagerungsverbindung (XIII). Eine Spaltung bleibt ganz aus. (XIII) läßt sich in Form farbloser Kristalle isolieren. In Gegenwart von Katalysatoren (es genügen z. B. Siedesteinchen) lagert sich (XIII) in das flüssige $\text{BrMe}_2\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}=\text{CHBr}$ (XVI) um. Dieser Vorgang ist als intramolekulare β -Elimination aufzufassen. Überschüssiges Brom, Chlor, HBr und HCl wirken auf eine CCl_4 -Lösung von (XIII) nicht merkbar ein. Längeres Stehen mit Brom führt zu den erwähnten Zersetzungsprodukten.

4. Die Umsetzung mit Chlor. Die Reaktion von (II) mit aufkondensiertem Chlor führt schon bei -80°C zu einer heftigen Explosion. Durch Einleiten von Chlor in eine CCl_4 -Lösung von (II) bei Raumtemperatur bildet sich dagegen ohne nennenswerte Nebenreaktionen ($<5\%$) die Dichloranlagerungsverbindung (XX)

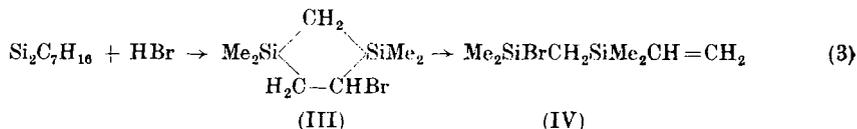


Eine Spaltung des Rings tritt nicht ein. Ebenso erfolgt keine Reaktion mit überschüssigem Chlor und mit HBr. Brom greift (XX) erst nach längerem Stehen unter Zerstörung der Molekel und Bildung undefinierter Produkte an. (XX) kann in Form farbloser Kristalle isoliert werden.

5. Diskussion der Umsetzungen von 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disilacyclopenten mit Halogenwasserstoff und Halogenen. Bei der Reaktion mit HBr und HCl tritt ein Angriff stets an der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung oder an der $\text{Si}-\text{C}$ -Bindung der $\text{Si}-\text{C}=\text{C}$ -Gruppe ein. Die $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ -Gruppe bleibt unberührt. Die Reaktion kann durch Variation der Bedingungen fast vollständig in Richtung auf die Bildung der Spaltverbindung (IV) gelenkt werden. Eine ausschließliche oder stark begünstigte Bildung der Anlagerungsverbindung (III) ist dagegen nicht zu erzielen. Die Frage nach dem Mechanismus dieser Reaktionen führt zu einem allgemein bei der Spaltung von Vinylsilanen auftretenden Problem. Es ist nicht bekannt, ob die Spaltung der Vinylgruppe mit Halogenwasserstoffen und Halogenen direkt (1) oder über eine Anlagerung des HX an die Doppelbindung unter Bildung einer β -Halogenverbindung und anschließender sofortiger β -Elimination⁸⁾ unter Bildung der ungesättigten Verbindung erfolgt⁹⁾ (2).



Diese Reaktionsmöglichkeiten bestehen auch für die Bildung von (IV) aus dem $\text{Si}_2\text{C}_7\text{H}_{16}$. Der Reaktionsweg (2) verläuft über die Anlagerungsverbindung (III) und deren anschließende Umlagerung in die Vinylverbindung (IV):



Die gleichen Fragen treten bei der Bildung des Reaktionspaares $\text{BrMe}_2\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{Br} + \text{CH}_2=\text{CH}_2$ auf, das sich neben $\text{BrMe}_2\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ während der Umsetzung von (IV) oder (II) mit HBr bildet.

Die Versuchsergebnisse gestatten jedoch auch in diesen Fällen keine endgültige Klärung des für die Kenntnis der Reaktionsmechanismen wichtigen Reaktionsablaufs. Ein sicherer Rückschluß auf die Abhängigkeit der Reaktionsprodukte von den Reaktionsbedingungen ist ebenfalls nicht möglich.

Die Reaktionen mit Halogenen verlaufen im Prinzip ähnlich wie die Umsetzungen mit Halogenwasserstoffen. Die $-\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2-$ Gruppierung bleibt bei allen Reaktionen unberührt. Die Addition von Brom an die Doppelbindung erfolgt bevorzugter als beim HBr. Es läßt sich nicht entscheiden, ob dieser Unterschied auf einer größeren Stabilität der Dibromverbindung gegenüber der β -Elimination (hervorgerufen durch das zweite Brom) oder auf einer schwieriger verlaufenden direkten Spaltung der SiC-Bindung mit Brom beruht. Auch für die übrigen Reaktionsfolgen ist zwischen den beiden Möglichkeiten Addition und Umlagerung bzw. Elimination oder direkte Abspaltung (Substitution) auf Grund der Ergebnisse keine Entscheidung herbeizuführen.

Es ist bemerkenswert, daß sich als Endprodukt der ursprünglichen $\text{C}=\text{C}$ -Gruppe des $\text{Si}_2\text{C}_7\text{H}_{16}$ trotz der verschiedenen Zwischenprodukte fast ausschließlich das Trans-Isomere des 1,2-Dibromäthens bildet. Dieser Vorgang ist sehr empfindlich über die Analyse der PMR-Spektren bei kontinuierlicher Zugabe von Brom zu dem $\text{Si}_2\text{C}_7\text{H}_{16}$ nachzuweisen. Cis- und Trans-Isomere haben verschiedene chemische Verschiebungen. Das anfänglich gebildete Trans-Isomere isomerisiert sich beim Stehen in bekannter Weise, so daß schließlich das cis/trans-Gleichgewichtsgemisch vorliegt¹⁰⁾. Dieses Ergebnis

⁹⁾ L. H. SOMMER, G. M. GOLDBERG, E. DOREMAN u. F. C. WHITMORE, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1083 (1946); L. H. SOMMER, D. L. BAILEY u. F. C. WHITMORE, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2869 (1948).

⁹⁾ C. EABORN, Organosilicon Compounds, Kap. 4 Academic Press, N. Y. 1960.

¹⁰⁾ A. R. OLSON u. W. MARONEY, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1320 (1934); R. M. NOYES u. R. G. DICKINSON, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1428 (1943).

deutet darauf hin, daß die Reaktionen nach einem einheitlichen Mechanismus und stereospezifisch verlaufen. Es ist daher anzunehmen, daß auch von der Anlagerungsverbindung (XIII) und dem Spaltprodukt (XVI), aus denen das Dibromäthen gebildet wird, jeweils nur eine Form der verschiedenen möglichen Isomeren entsteht [bei (XVI) cis- und trans-Isomere, bei (XIII) mit zwei asymmetrischen C-Atomen d und l (beide trans und identisch im PMR-Spektrum) und meso (cis) Formen]. Im PMR-Spektrum treten tatsächlich Signale für jeweils nur ein Isomeres auf. Dieser Befund allein ist aber nicht schlüssig, da die Isomeren zufällig gleiche chemische Verschiebungen aufweisen können. Es ist bisher unbekannt, ob es sich bei diesen Verbindungen um die cis- oder um die trans-Isomeren handelt. Eine Klärung dieser Frage kann weiteren Aufschluß über den Mechanismus der Umsetzungen geben. Sie wurde deshalb über die Untersuchung der ^{13}C H-Satelliten der CH—CH-Gruppe im PMR-Spektrum (Winkelabhängigkeit der $J(\text{H}^{13}\text{CCH}^{11})$) angestrebt. Wegen ihrer zu schwachen Intensitäten konnten die Satellitensignale jedoch nicht mit Sicherheit festgelegt werden. Eingehendere Aussagen über den Mechanismus müssen bis zur Lösung dieser Frage zurückgestellt werden.

Aus den Untersuchungen kann geschlossen werden, daß die Reaktivität des $\text{Si}_2\text{C}_7\text{H}_{16}$ weniger auf die Ringstruktur als auf bei Vinylsilanen allgemein zu beobachtende chemische Eigenschaften zurückgeht.

6. Spektroskopische Untersuchungen. Alle Umsetzungen wurden über die PMR-Spektren bei 60 MHz (Varian A 60 Spektrometer) kontrolliert und in ihrem Verlauf aufgeklärt. Die Identifizierung der den einzelnen vorher unbekanntem Verbindungen zugehörigen Signale erfolgte über die quantitative Auswertung der Veränderung der relativen Signalintensitäten bei langsamer Zugabe von Brom, HBr und HCl. Im SiCH-Protonenbereich (9–11 τ) wurde die Zuordnung durch die Tatsache erleichtert, daß sich die zu einer Verbindung gehörenden Signale stets wie 3:3:1 verhalten müssen (entsprechend dem $-\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2$ -Rest, der nicht weiter abgebaut wird. Die Äthan bzw. Äthen-Derivate wurden durch ihre charakteristische chemische Verschiebung identifiziert (CHBr=CHBr 3,00 (cis), 3,38 (trans); CHBr₂-CHBr₂ 3,90; CH₂=CHBr₂ 3,72 τ ; reine Lösungen). Die Zuordnung einer Reihe der beschriebenen Verbindungen wurde durch anschließende Reindarstellung und Aufnahme der PMR-Spektren bestätigt.

Die PMR-Daten sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Bei Verbindung (XVI) sind die chemischen Verschiebungen der beiden Äthylenprotonen trotz der verschiedenen Substituenten (Br und Si) zufällig gleich, so daß nur ein scharfes Signal in der Vinylregion auftritt. Auch das cis-Dibromäthen hat zufällig die gleiche chemische Verschiebung wie die Vinylprotonen des $\text{Si}_2\text{C}_7\text{H}_{16}$. Über das Intensitätsverhältnis des Hauptsignals und der ^{29}Si CH-Satellitensignale der Vinylprotonen läßt sich jedoch die Anwesenheit der Dibromäthenresonanz leicht und quantitativ ermitteln.

¹¹⁾ M. KARPLUS, J. chem. Physics **30**, 11 (1959).

Tabelle 1
PMR-Spektren der verschiedenen Silanverbindungen
 τ -Werte^{a)} ($\pm 0,01$)

	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅
(II) ¹⁾	(CH ₃) ₂ SiCH ₂ ³ Si(CH ₃) ₂ CH ⁴ =CH ⁵ (c)	9,86	10,38	9,86	3,02
(XIII)	(CH ₃) ₂ SiCH ₂ ³ Si(CH ₃) ₂ CHBr ⁴ CHBr ⁵ (c) ¹⁾	9,71 ^{g)} 9,74 ^{h)}	10,10	9,71 ^{g)} 9,74 ^{h)}	6,58
(XX)	(CH ₃) ₂ SiCH ₂ ³ Si(CH ₃) ₂ CHCl ⁴ CHCl ⁵ (c) ¹⁾	9,72 ^{g)} 9,78 ^{h)}	10,10	9,72 ^{g)} 9,78 ^{h)}	6,53
(III) ¹⁾	(CH ₃) ₂ SiCH ₂ ³ Si(CH ₃) ₂ CH ₂ ⁴ CHBr ⁵ (b)	?	?	?	8,78 8,48
(IV)	Br(CH ₃) ₂ SiCH ₂ ³ Si(CH ₃) ₂ CH ⁴ =CH ⁵ (b)	9,43	9,64	9,82	4,04 ^{d)}
(XVI)	Br(CH ₃) ₂ SiCH ₂ ³ Si(CH ₃) ₂ CH ⁴ =CHBr ⁵ (c) ¹⁾	9,41	9,62	9,79	3,50
(VII)	Br(CH ₃) ₂ SiCH ₂ ³ Si(CH ₃) ₂ CH ₂ ⁴ Br ⁵ (c)	9,42	9,66	9,86	8,61
(XIV)	Br(CH ₃) ₂ SiCH ₂ ³ Si(CH ₃) ₂ CHBr ⁴ CHBr ⁵ (b)	9,39	?	9,62	5,95 (2) 3,83 (2) ^{k)}
(XXI)	Br(CH ₃) ₂ SiCH ₂ ³ Si(CH ₃) ₂ CHBr ⁴ CH ₂ Br ⁵ (b)	9,39	9,47	9,69	6,42 (ABC) ^{d)}
(VI)	Br(CH ₃) ₂ SiCH ₂ ³ Si(CH ₃) ₂ Br ⁵ (c)	9,36	9,14	9,36	—

^{a)} Gemessen mit SiMe₄ (TMS: $\tau = 10,00$) als innerem Standard.

^{b)} Gemessen im Reaktionsgemisch.

^{c)} Gemessen als reine Substanz in CCl₄-Lösung.

^{d)} komplexe Multipletts, höchstes Signal als Meßpunkt benutzt.

^{f)} unbekannt, ob cis- oder trans-Verbindung.

^{g)} Methylgruppe in cis-Stellung zum Brom.

^{h)} Methylgruppe in trans-Stellung zum Brom.

^{k)} J(CHOH) = 3,6 Hz.

Bei allen Verbindungen entsprechen die Flächenverhältnisse der Signale den Zuordnungen zu den verschiedenen Protonen. Die Zahlen in den Klammern geben die Multiplizität der Signale an.

Experimentelle Einzelheiten

Umsetzungen von (II) mit Halogen und HBr

a) Aufkondensieren von HBr bzw. Br_2 , Cl_2 . (II) wurde in ein kleines, einseitig geschlossenes Rohr mit Schliff oder direkt in NMR-Meßröhrchen mit angesetztem Schliff eingewogen. Die Mengen betragen bei Umsetzungen des unverdünnten (II) zwischen 230 und 450 mg; wenn die Reaktion in Verdünnung vorgenommen wurde, zwischen 60 und 90 mg plus 500 bis 600 mg Lösungsmittel.

Die Röhrchen wurden an eine Vakuumapparatur angeschlossen, mit flüssiger Luft gekühlt und evakuiert. Der Halogenwasserstoff bzw. das Halogen wurden in ein Glaskölbchen eingewogen und auf (II) kondensiert.

Die mit flüssiger Luft gekühlten Röhrchen wurden an der Verengung unterhalb des Schliffes unter Vakuum abgeschmolzen und die Reaktionen entweder bei -78°C (Methanol/ CO_2) 0°C bis -25°C (Eis- bzw. Kochsalzbad) oder bei Zimmertemperatur durchgeführt. Vom Inhalt wurde dann ein PMR-Spektrum aufgenommen. Bei Raumtemperatur verlaufen die Reaktionen so schnell, daß eine zeitliche Verfolgung des Reaktionsablaufs über die PMR-Spektren nicht möglich ist. Bei der kontinuierlichen Umsetzung mit Brom wurde jeweils eine geringe Menge Brom bei Raumtemperatur in das Röhrchen gebracht, gewogen und anschließend sofort das PMR-Spektrum aufgenommen.

b) Einleiten von HBr bzw. Cl_2 in die Lösung von (II) in CCl_4 . Zum Einleiten von HBr oder HCl diente eine Anordnung, die wasserfreien Halogenwasserstoff bzw. Halogenwasserstoff und trockenen N_2 (1:2) enthielt und aus der durch Heben eines Niveau-Gefäßes das Gas durch eine Kapillare herausgedrückt und in das Meßröhrchen eingeleitet werden konnte (Kapillare reicht bis auf den Boden des NMR-Röhrchens). Zum Ausschluß der Luftfeuchtigkeit wurde dabei das Kernresonanzröhrchen in ein Schutzrohr gebracht (N_2 -Atmosphäre). (II) (und eventuell CCl_4 als Verdünnung) wurde direkt in ein PMR-Röhrchen eingewogen. Der Ablauf der Reaktionen wurde durch die Aufnahme von PMR-Spektren kontrolliert, wozu das Röhrchen je nach der Art der Umsetzung in Abständen zwischen einigen Minuten bis zu drei Stunden aus der Anordnung herausgenommen und sofort mit einem Gummistopfen verschlossen wurde. Cl_2 wurde in entsprechender Weise direkt eingeleitet.

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

Gießen, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Juni 1965.