

Bildung siliciumorganischer Verbindungen. XXXIX

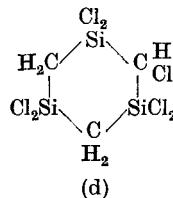
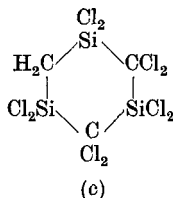
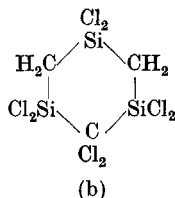
Teilechlorierte Carbosilane

Von G. FRITZ und H. FRÖHLICH

Mit 4 Abbildungen

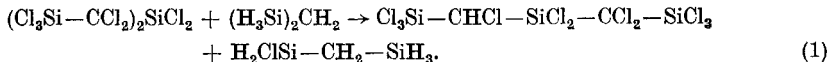
Professor Rudolf Scholder zum 75. Geburtstage am 15. Juni 1971 gewidmet

Inhaltsübersicht. 1. Die Photochlorierung der Si-chlorierten Carbosilane $(\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_2$ und $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$ führt in CCl_4 zu den vollchlorierten Verbindungen: z. B. $(\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CCl}_2)_2\text{SiCl}_2$. Die an einer CH_2 -Gruppe begonnene Chlorierung führt bevorzugt zur CCl_2 -Gruppe, bevor eine weitere in die Reaktion einbezogen wird. Dadurch wird die präparative Darstellung der Verbindungen a, b, c möglich. $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiCl}_2-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$ (a)

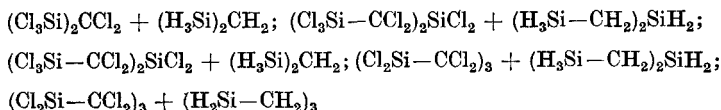


Die Chlorierung mit SO_2Cl_2 (Benzoylperoxid) verläuft langsamer und ermöglicht den Zugang zu CHCl -haltigen Carbosilanen wie (d), $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CHCl}-\text{SiCl}_2-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$ (e). Die Umsetzung der Verbindungen (a) bis (d) mit LiAlH_4 führt zu SiH -haltigen, C-teilechlorierten Carbosilanen.

2. Die hohe Reaktionsfähigkeit der $\equiv\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{Si}\equiv$ Gruppen ermöglicht den Austausch von Cl-Atomen der CCl -Gruppe in perchlorierten — mit H-Atomen der $\text{Si}-\text{H}$ -Gruppen in perhydrierten Carbosilanen und gibt damit den Zugang zu CHCl - und SiHCl -haltigen Verbindungen; z. B. nach



Es werden folgende Umsetzungen angegeben:



und die Umlagerung von $\text{H}_3\text{Si}-\text{CHCl}-\text{SiH}_3$ beschrieben.

Abstract. 1. Photochlorination in CCl_4 of the Si-chlorinated carbosilanes $(\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_2$ and $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$ leads to totally chlorinated compounds, e. g. $(\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CCl}_2)_2\text{SiCl}_2$. After chlorination has started at one CH_2 group, formation of a CCl_2 group is preferred before another CH_2 group is involved into the reaction. Thus preparation of compounds a, b, c is possible. $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiCl}_2-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$ (a) for (b) and (c) (see "Inhaltsübersicht").

SO_2Cl_2 (benzoyl peroxide) as chlorinating agent reacts more slowly, and opens an access to carbosilanes containing CHCl groups such as (d), $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CHCl}-\text{SiCl}_2-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$ (e). Reactions of compounds (a) to (d) with LiAlH_4 yields carbosilanes with SiH groups, and partially chlorinated C atoms.

2. By the high reactivity of $\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{Si}$ groups an exchange of Cl atoms of CCl groups in perchlorinated carbosilanes is possible for H atoms of $\text{Si}-\text{H}$ groups in perhydrogenated carbosilanes, thus allowing the preparation of compounds containing CHCl and SiHCl groups, e. g. according to Gl. (1) (Inhaltsübersicht).

Further reactions, formulated as the last equations in Inhaltsübersicht, are reported as well as the rearrangement of $\text{H}_3\text{Si}-\text{CHCl}-\text{SiH}_3$.

In der Chemie der Carbosilane ergeben sich beim Molekülgerüst des 1,3-Disilapropans durch Zuordnung der Cl- und H-Atome die Verbindungen 1–4, wobei die Teilchlorierung einer Gruppe ausgeschlossen wird.

1. $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$ 3. $\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$
2. $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiCl}_3$ 4. $\text{H}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiH}_3$

Diese Verbindungen sind bekannt¹⁾²⁾³⁾. Sie haben sehr unterschiedliche chemische Eigenschaften. Die Zahl der Verbindungen wird größer, wenn Teilchlorierungen an C- bzw. Si-Atom zugelassen werden; Beispiel 5, 6, 7.

5. $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CHCl}-\text{SiCl}_3$ 6. $\text{H}_3\text{Si}-\text{CHCl}-\text{SiH}_3$
7. $\text{H}_{3-n}\text{Cl}_n\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_{3-n}\text{Cl}_n$ ($n = 1-3$).

Entsprechendes gilt für die Derivate des $(\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_2$ und $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$.

Dazu kommt bei Derivaten mit drei und mehr Si-Atomen die Möglichkeit des unterschiedlichen Einbaues dieser Gruppen im Carbosilan-Gerüst, wie die Beispiele 8–11 zeigen, in denen noch von einer unterschiedlichen Substitution am Si-Atom (H bzw. Cl) abgesehen wird.

8. $\begin{array}{c} | \\ \equiv\text{Si}-\text{CHCl}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}\equiv \\ | \end{array}$ 10. $\begin{array}{c} | \\ \equiv\text{Si}-\text{CHCl}-\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{Si}\equiv \\ | \end{array}$
9. $\begin{array}{c} | \\ \equiv\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}\equiv \\ | \end{array}$ 11. $\begin{array}{c} | \\ \equiv\text{Si}-\text{CHCl}-\text{Si}-\text{CHCl}-\text{Si}\equiv \\ | \end{array}$

¹⁾ G. FRITZ, J. GROBE u. D. KUMMER, Adv. Inorg. Chem. and Radiochem. **7**, 349 (1965).

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

³⁾ G. FRITZ, H. FRÖHLICH u. D. KUMMER, Z. anorg. allg. Chem. **353**, 34 (1967).

Der Zugang zu Verbindungen dieser Typen ist von allgemeinerem Interesse, nachdem in letzter Zeit sehr komplexablaufende Umsetzungen perchlorierter Derivate wie $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$, $(\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CCl}_2)_2\text{SiCl}_2$ und $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$ mit CH_3MgCl beobachtet wurden⁴⁾⁵⁾⁶⁾. Für die weitere Untersuchung dieser Reaktionen ist der Zugang zu teilchlorierten Carbosilanen erforderlich. Es wird über deren Bildung berichtet⁶⁾.

Wie früher mitgeteilt, lassen sich die reaktionsträgen CH_2 -Gruppen in Carbosilanen durch Photochlorierung in CCl_2 -Gruppen überführen. Endprodukte dieser Umsetzung sind die perchlorierten Carbosilane²⁾⁷⁾. Die Bildung teilchlorierter Verbindungen mit Cl -Gruppen wird bei den Verbindungen $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$, $(\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_2$ und $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$ mit steigender Zahl der CH_2 -Gruppen schwieriger. Die Darstellung einer CHCl -haltigen Verbindung durch Photochlorierung in präparativem Maßstabe ist nur beim $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CHCl}$ möglich⁵⁾, weil hier die Reaktion in der Gasphase durchgeführt werden kann und eine nennbare Siedepunktsdifferenz zwischen der CH_2 - und CHCl -haltigen Verbindung besteht.

I. Die Bildung C-teilchlorierter, Si-chlorierter Carbosilane

1. Chlorierung des $(\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_2$ [2]. Die Photochlorierung von [2]⁸⁾ verläuft in CCl_4 schneller als ohne Lösungsmittel. Anhaltspunkte über die Bildung teilchlorierter Produkte und damit über den Chlorierungsablauf werden mit Hilfe der PMR-Spektren erhalten, die in bestimmten Zeitabständen vom Chlorierungsprodukt aufgenommen wurden. Die Untersuchung zeigt, daß die Verbindungen $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CHCl}-\text{SiCl}_2-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$ [5], $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiCl}_2-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$ [6] und $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiCl}_2-\text{CHCl}-\text{SiCl}_3$ [7] als Zwischenprodukte auftreten, von denen [5] nur am Anfang und [7] erst dann gebildet wird, wenn die Ausgangsverbindung [2] völlig verbraucht ist. Lediglich die Verbindung [6] ist bei der Chlorierung über einen größeren Zeitraum im Reaktionsgemisch vorhanden. Aus dem Fehlen von $(\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CHCl})_2\text{SiCl}_2$ [8] im Reaktionsgemisch und dem längeren Auftreten von [6] folgt, daß die Chlorierung über Verbindung [6] läuft. Eine bereits gebildete CHCl -Gruppe wird schneller weiterchloriert als eine intakte CH_2 -Gruppe angegriffen. Der absolute Anteil der Verbindungen [5], [6], [7] im

⁴⁾ G. FRITZ u. N. SZCZEPANSKI, *Angew. Chem.* **79**, 1067 (1967); *Z. anorg. allg. Chem.* **367**, 44 (1969); G. FRITZ u. J. GROBE, *Z. anorg. allg. Chem.* **309**, 77 (1961); G. FRITZ u. E. BOSCH, *Z. Naturforsch.* **25b**, 1313 (1970).

⁵⁾ G. FRITZ, P. BÖTTINGER, N. BRAUNAGEL, R. RIEKENS, T. GÜNTHER, u. P. HOFMANN, unveröffentlicht.

⁶⁾ G. FRITZ u. H. FRÖHLICH, *Z. Naturforsch.* **25b**, 1311 (1970).

⁷⁾ R. MÜLLER u. G. SEITZ, *Chem. Ber.* **91**, 22 (1958).

⁸⁾ Die Verbindungen haben im Text und in den Tab. jeweils die gleiche Nr. [].

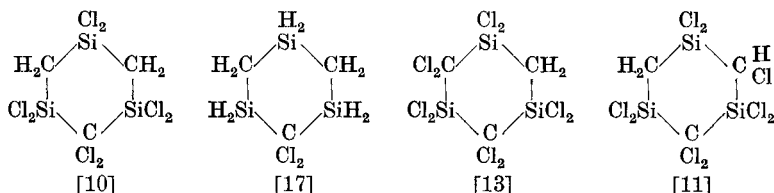
Reaktionsgemisch ist nicht anzugeben, da die vollchlorierte Verbindung $(\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CCl}_2)_2\text{SiCl}_2$ [9] kein Signal im PMR-Spektrum gibt. Aus der Integration des PMR-Spektrums ergibt sich jeweils das relative Verhältnis von [5]:[6]:[7], wobei [7] in geringster Menge auftritt. Bei dem rechtzeitigen Abbrechen der Chlorierungsreaktion ist Verbindung [6] präparativ faßbar. Die Photochlorierung in der Gasphase, die beim $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ [1] zur Teilchlorierung führt, ist beim $(\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_2$ [2] wegen des hohen Siedepunktes von [2] und der relativ geringen Siedepunkts-Unterschiede zu den Chlorierungsprodukten nicht mehr vorteilhaft.

Die teilweise Chlorierung von [2] mit SO_2Cl_2 unter Verwendung von Benzoylperoxid führte zur Bildung der Verbindungen [6] und [7]; etwa im gleichen Molverhältnis. Dabei wurden 60% der Ausgangsverbindung [2] umgesetzt. Verbindung [5] und [6] sind u. a. durch die PMR-Spektren in Tab. 6 charakterisiert.

2. Chlorierung des $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$ [3]. Durch das Vorliegen von 3 CH_2 -Gruppen in der Molekel werden die Möglichkeiten bei der Teilchlorierung erhöht. Der Ablauf der Chlorierung ist ebenfalls über das PMR-Spektrum kontrollierbar. Die Photochlorierung des $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$ in CCl_4 führt zum vollchlorierten Endprodukt $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$ [12].

Bei der Verfolgung der Photochlorierung über die PMR-Spektren ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei Verbindung [2]. Zu Beginn der Chlorierung entstehen neue Absorptionslinien zwischen 92,5 und 102 Hz, sowie zwischen 194 und 209 Hz neben den Signalen der Ausgangsverbindung [3] bei 86,5 Hz. Im weiteren Verlauf der Umsetzung nimmt das Signal bei 86,5 Hz ständig ab. Während alle anderen Resonanzlinien in der Intensität nahezu gleich bleiben, wächst das bei 96 Hz ständig an und bleibt als einzig intensive Linie im Chlorierungsgemisch erhalten, solange von der Ausgangsverbindung noch eine schwache Absorption zu erkennen ist. Wird zu diesem Zeitpunkt die Chlorierungsreaktion abgebrochen, so läßt sich die kristalline Verbindung [10] mit einer Ausbeute um 60% isolieren. Die Identifizierung erfolgt auch über die Umsetzung mit LiAlH_4 und Isolierung der Verbindung [17], deren PMR-Spektrum aussagefähiger ist.

Die Fortsetzung der Chlorierungsreaktion ermöglicht die Einführung einer weiteren CCl_2 -Gruppe in Verbindung [3], sodaß Verbindung [13] präparativ mit einer Ausbeute von 25% zugänglich wird⁹⁾.



Bei allen Photohalogenierungen wurden nie Signale der CHCl -Gruppe mit höherer Intensität beobachtet. Es ist daraus zu schließen, daß wie bei Verbindung [2] die einmal chlorierte CH_2 -Gruppe schneller weiterreagiert als die Chlorierung einer neuen CH_2 -Gruppe beginnt.

⁹⁾ G. FRITZ u. N. BRAUNAGEL, unveröffentlicht.

Um zu CHCl -haltigen Derivaten von [3] zu gelangen, muß die Chlorierung mit SO_2Cl_2 durchgeführt werden. Bei Umsetzung von [3] mit SO_2Cl_2 (SO_2Cl_2 -Menge entspricht nur 2 der insgesamt 6 H-Atome in [3]), werden im PMR-Spektrum des Chlorierungsgemisches neben dem Signal der Ausgangsverbindung (86 Hz) Resonanzlinien bei 96 Hz (Verbindung [10]), 92 und 192,5 Hz sichtbar. Das Signal bei 192,5 Hz entspricht einer CHCl -, das bei 92 Hz einer CH_2 -Gruppierung. Aus der Integration folgt ein $\text{CHCl}:\text{CH}_2$ -Verhältnis von 1:4 und die Isolierung der Verbindungen nach Umsetzung mit LiAlH_4 zeigt, daß bei der Chlorierungsreaktion mit SO_2Cl_2 die Verbindungen [10] und [11] gebildet wurden. Etwa 50% der eingesetzten Verbindung [3] wurden chloriert und die Chlorierungsprodukte bestanden zu 68% aus Verbindung [11] und zu 32% aus Verbindung [10].

II. Die Bildung C-teilchlorierter SiH-haltiger Carbosilane

Der Zugang zu C-teilchlorierten SiCl-haltigen Carbosilanen in Abschnitt I ermöglicht durch Umsetzung mit LiAlH_4 auch die Bildung der entsprechenden Si—H-haltigen, am Brücken-C-Atom teilchlorierten Carbosilane, wie es in Gl. (1) für Verbindung [4] angegeben wird. ([4] wurde aus $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ [1] durch Photochlorierung in der Gasphase erhalten).

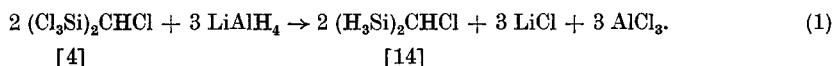
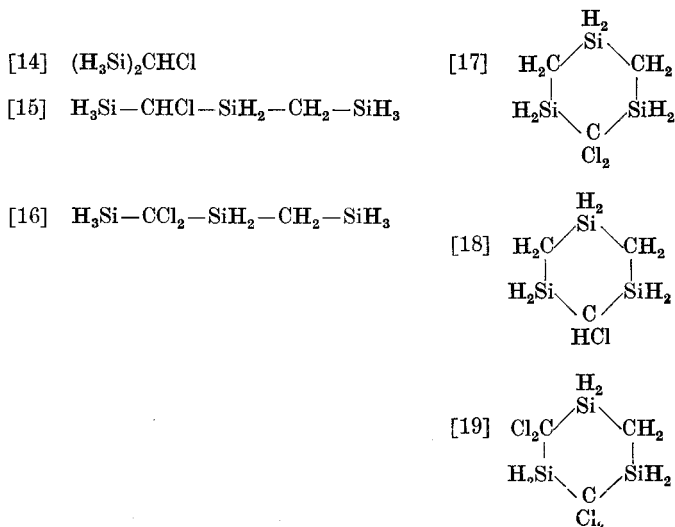


Tabelle 1
C-teilchlorierte SiH-haltige Carbosilane



Entsprechend den Angaben für die Bildung von $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{CCl}_2$ ¹⁰) wurde das $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CHCl}$ [14] mit einer Ausbeute von 71% rein zugänglich. Daneben bilden sich nur geringe Mengen SiH_4 und $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ [21]. In Tab. 1 sind die durch Umsetzung mit LiAlH_4 erhaltenen Carbosilane angegeben.

$(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CHCl}$ [14] ist eine farblose Flüssigkeit (Molgewicht: gef. 108,3; 110 (Dampfdichte); ber. 110,5; Sdp. 63°C (extrapoliert aus der Dampfdruckkurve zwischen -32 und +18°C).

Dampfdruckmessung:

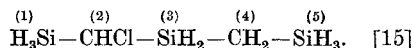
t°C	-22,8	-9	0	7	15,8	18
p Torr	18	37,5	63	82,5	124,5	141,5

Die Struktur von [14] folgt unmittelbar aus dem PMR-Spektrum.

Die beiden gleichwertigen SiH_3 -Gruppen werden durch die benachbarte CHCl -Gruppe zu einem Dublett ($J = 3,7$ Hz) aufgespalten, dessen Mittelpunkt bei 235 Hz liegt. Erwartungsgemäß liegt diese SiH -Absorption zwischen der von $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ [22] und $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ [21]. Das Zentrum des CHCl -Septetts ($J = 3,7$ Hz) liegt bei 169 Hz im charakteristischen SiCHCl -Bereich; relatives Intensitätsverhältnis $\text{SiH}:\text{CH} = 6:1$. Die ^{29}SiH -Satelliten zeigen eine Aufspaltung in 2 Dubletts ($J = 3,7$ Hz) mit einer Kopplungskonstante von 208,5 Hz. Bei höchster Auflösung wird eine Quartettstruktur sichtbar, die auf die Fernkopplung $^{29}\text{SiH}-\text{CHCl}-^{29}\text{SiH}$ zurückzuführen ist ($J = 0,45 \pm 0,1$ Hz).

$\text{H}_3\text{Si}-\text{CHCl}-\text{SiH}_2-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ [15] und $\text{H}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiH}_2-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ [16]. Die Bildung von [15] und [16] durch Umsetzung der Chlorierungsprodukte von [2] mit LiAlH_4 sichert die Struktur der Verbindungen [5] und [6]. Die Umsetzung der SiCl -haltigen Derivate [5] und [6] mit LiAlH_4 verläuft ohne Schwierigkeiten und die Ausbeute der SiH -haltigen Verbindungen [15], [16] beträgt etwa 85% bezogen auf die SiCl -haltigen Ausgangsprodukte. [15] und [16] sind farblose Flüssigkeiten, die im Ölpumpenvakuum bei 20°C noch gut in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage zu kondensieren sind. Eine vollständige Auftrennung des Gemisches durch fraktionierte Kondensation war nicht möglich; es gelang nur eine Anreicherung.

Abb. 1 zeigt das PMR-Spektrum des Verbindungsgemisches [15], [16]. In 1a ist das Gesamtspektrum, in 1b der SiH -Bereich wiedergegeben. Das Spektrum zeigt die erwarteten Aufspaltungen.



Charakteristisch für [15] ist das CHCl -Multiplett (2) und das Dublett der SiH_3 -Gruppe (1).

(1) wird durch (2) in ein Dublett ($J = 3,75$ Hz) aufgespalten (Abb. 1b, w). Beide Linien sind relativ breit (Halbwertsbreite 0,8 Hz). Es kann mit Aufspaltungen durch (3) gerechnet werden, die aber nicht mehr auflösbar sind.

(2) wird durch (1) in ein Quartett und dieses durch (3) weiter in ein Triplet aufgespalten. Wegen der nur wenig verschiedenen Kopplungskonstanten (3,75 und 3,5 Hz) ist (Abb. 1a, x)

¹⁰) G. FRITZ u. H. FRÖHLICH, Z. anorg. allg. Chem. **382**, 9 (1971).

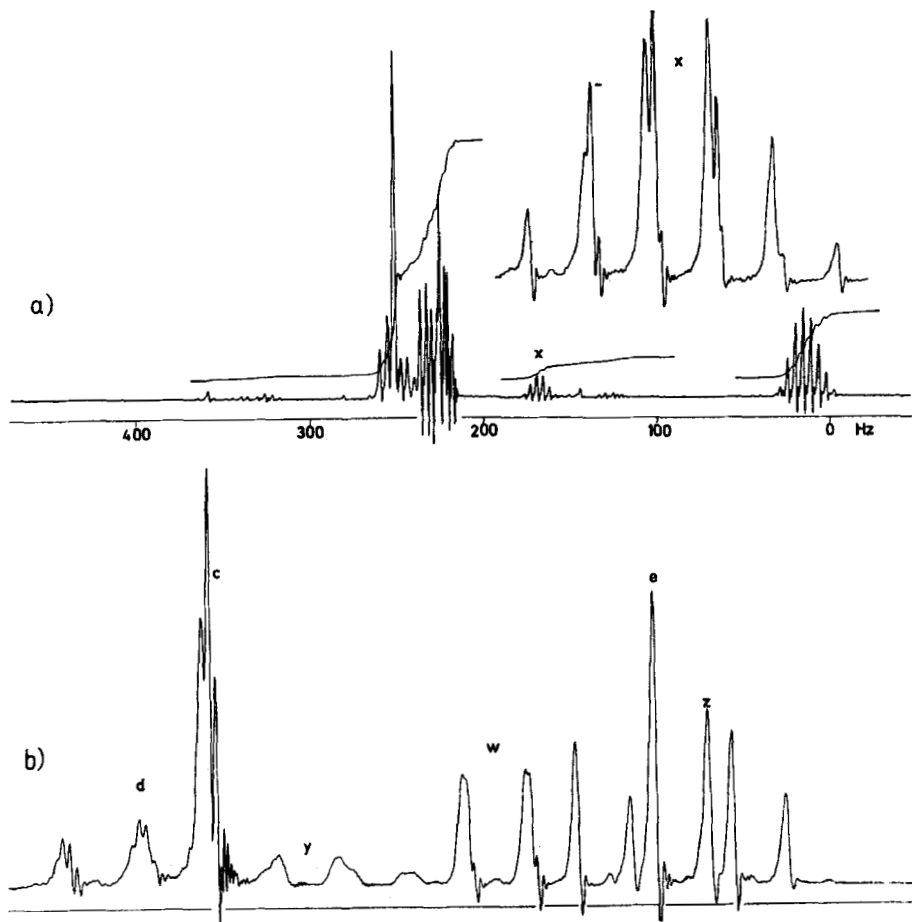


Abb. 1. PMR-Spektrum von $\text{H}_3\text{Si}-\text{CHCl}-\text{SiH}_2-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ [15] + $\text{H}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiH}_2-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ [16]. a) Übersichtsspektrum und CHCl -Bereich bei 50 Hz; b) SiH -Bereich bei 50 Hz, in CCl_4 : 60 MHz

ein 6-Linienmultiplett zu sehen, das bei höchster Auflösung weiter aufspaltet und sich mit einem aus beiden Kopplungskonstanten aufgezeichneten „Aufspaltungsschema“ deckt.

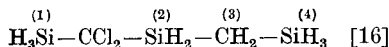
(3) wird durch (2) in ein Dublett und dessen beide Linien werden durch (4) weiter in ein Triplet aufgespalten, so daß ein 6-Linienmultiplett entsteht. Wie aus einem Aufspaltungsschema zu erkennen ist, fallen die 4 mittleren Linien zu zwei breiten Absorptionen zusammen, so daß ein 4 Linienmultiplett sichtbar wird (Abb. 1b, y; eine Absorption wird durch die SiH_3 -Gruppe von [16] verdeckt), aus dem die Kopplungskonstanten (2)–(3) zu 3,5 Hz und (3)–(4) zu 4,3 Hz entnehmbar sind.

(4) zeigt das aus (5) und (3) resultierende sichtbare 6-Linienmultiplett der $\text{SiH}_3-\text{CH}_2-\text{SiH}_2$ -Gruppierung.

(5) hat die durch (4) verursachte Tripletstruktur (Abb. 1b, z).

Die chemischen Verschiebungen der einzelnen Gruppen (Mittelpunkte der Multipletts) sind

- (1) 233,5 Hz; (2) 166,5 Hz; (3) 243,5 Hz; (4) 4,3 Hz; (5) 220,5 Hz.



Charakteristisch für [16] sind die Resonanzlinien von (1) und (2).

(1) zeigt das für die $\text{SiH}_3-\text{CCl}_2-\text{SiH}_2$ -Gruppierung typische Bild, das schon beim $\text{H}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiH}_2-\text{CH}_3^{10}$ und beim $\text{H}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiH}_2-\text{CCl}_2-\text{SiH}_3$ gefunden wurde. Die Absorptionslinie der SiH_3 -Gruppe erscheint bei höchster Auflösung als Triplett (Fernkopplung mit (2)); Abb. 1 b, c.

$$J_{\text{SiH}_3-\text{CCl}_2-\text{SiH}_2} = 0,4 \pm 0,1 \text{ Hz.}$$

(2) wird durch (3) in ein Triplett aufgespalten mit $J = 4,4 \text{ Hz}$, dessen eine Außenlinie mit (1) zusammenfällt. Die Fernkopplung über die CCl_2 -Gruppe mit (1) bewirkt eine weitere Aufspaltung der Triplettlinien in ein nicht mehr vollständig aufgelöstes Quartett ($J = 0,4 \text{ Hz}$, s. Abb. 1 b, d).

(3) Hier wird ein 6-Linienmultiplett gefunden, das für die $\text{SiH}_3-\text{CH}_2-\text{SiH}_2$ -Gruppierung erwartet wird.

(4) zeigt das durch (3) verursachte Triplett, $J = 4,5 \text{ Hz}$ (Abb. 1 b, e).

Die chemischen Verschiebungen:

- (1) 249,5 Hz; (2) 253,5 Hz; (3) 16,5 Hz; (4) 233 Hz.

(Es wurden die Zentren der Multipletts ausgemessen).

Die ^{29}SiH -Satelliten von (1) und (4) haben eine Kopplungskonstante von:

- (1) $J_{^{29}\text{SiH}_3} = 215 \text{ Hz}$; (4) $J_{^{29}\text{SiH}_3} = 201,5 \text{ Hz}$.

Die Summenformel von [16] wurde durch die massenspektrometrische Untersuchung bestätigt (Tab. 5).

Die Umsetzung von Verbindung [10] mit LiAlH_4 führt zu Verbindung [17], die bereits um 0°C auskristallisiert und mit einer Ausbeute von mehr als 60% erhalten werden kann. [17] ist durch das PMR-Spektrum (Tab. 6) und die massenspektrometrische Untersuchung gesichert. Das PMR-Spektrum Abb. 2 zeigt zwei Multipletts im SiH - und SiCH -Bereich, die bei höchster Auflösung nicht aus scharfen Einzellinien, sondern aus relativ breiten Absorptionsbanden bestehen, wie bei den ringförmigen Verbindungen beobachtet wird¹⁾; relatives Intensitätsverhältnis $\text{SiH}:\text{CH} = 6:4$. Die SiH -Protonen zeigen eine Aufteilung im relativen Intensitätsverhältnis 12,8:6,2, sodaß 4 Protonen bei niederem Feld (Triplettstruktur) und 2 Protonen bei höherem Feld (Quintettstruktur) erscheinen. Bei höchster Auflösung des Multipletts ist zu erkennen, daß neben der $\text{HSi}-\text{CH}$ -Kopplung der benachbarten Gruppen, die zu den erwarteten Quintett und Triplett-Strukturen führt, noch weitere Kopplungen in der ringförmigen Verbindung vorliegen. Die Multipletts bestehen nicht aus scharfen Einzellinien; sie setzen sich aus breiten Absorptionsbanden zusammen und besitzen teilweise eine noch nicht zu deutende Feinstruktur.

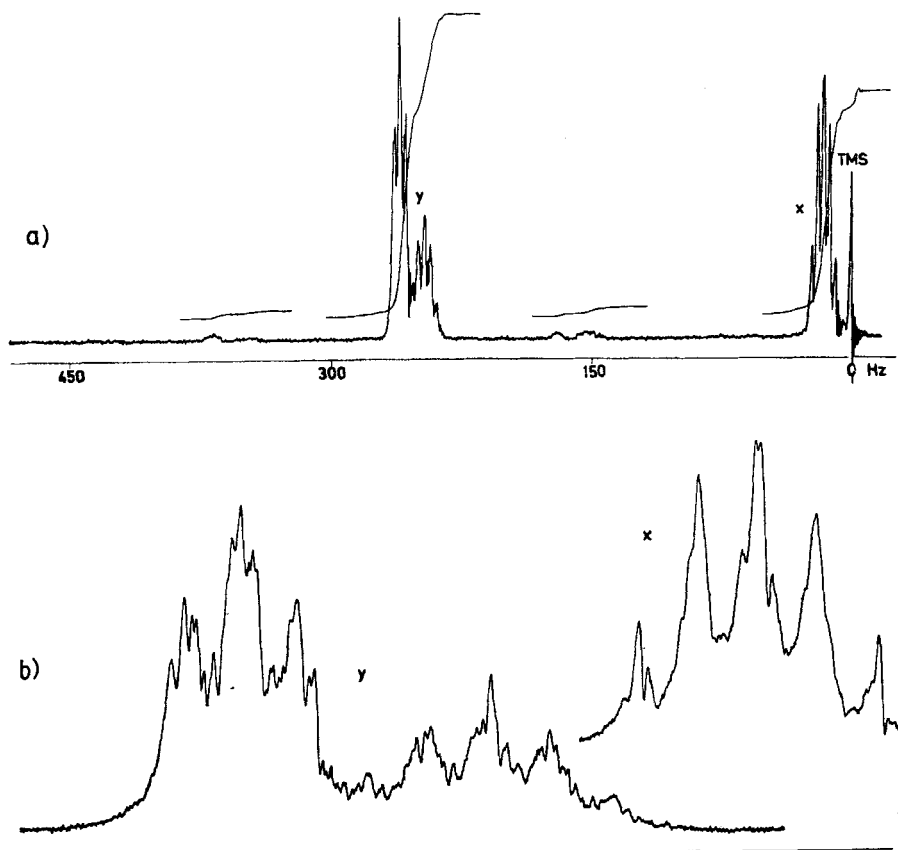


Abb. 2. PMR-Spektrum von Verbindung [17]. a) Übersichtsspektrum; b) SiH- und CH-Multipletts bei 50 Hz, in CCl_4 : 60 MHz

Die Chlorierung von $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$ [3] mit SO_2Cl_2 führt zum Gemisch der Verbindungen [10] und [11], bei deren Umsetzung mit LiAlH_4 neben $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$ die Verbindungen [17] und [18] entstehen.

Die Formeln $\text{Si}_3\text{C}_3\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ [17] und $\text{Si}_3\text{C}_3\text{H}_{11}\text{Cl}$ [18] werden durch massenspektrometrische Untersuchung gesichert. Die Strukturformeln werden durch das PMR-Spektrum bestätigt. Das PMR-Spektrum zeigt besonders auffällig ein nicht aufgelöstes breites Absorptionssignal bei 171 Hz im CHCl -Bereich (Halbwertsbreite 6 Hz) sowie zwei Multiplett im SiCH_2 - und ein weiteres im SiH_2 -Bereich. Das bei tieferem Feld gelegene CH_2 -Multiplett (Quintettstruktur) ist der Verbindung [17] zuzuordnen.

Die SiH-Resonanzen sind nicht auflösbar. Das Multiplett im CHCl -Bereich bei 171 Hz ist durch Verbindung [18] bedingt. Für die SiH_2 -Multipletts von [18] ist zu erwarten, daß sie bei etwas höherem Feld als die von Verbindung [17] liegen. Die Spitze des Multipletts

erscheint bei 253 Hz. Da das CHCl -Signal bei 171 Hz von einem Proton von [18] hervorgerufen wird, lassen sich die SiH - und CH -Intensitäten der anderen Protonen berechnen und von dem im Spektrum gefundenen Werten subtrahieren. Die Differenz ergibt ein $\text{SiH}:\text{CH}$ -Verhältnis von 6:4, das dem der Verbindung [17] entspricht.

Der Anteil der beiden Verbindungen im Gemisch läßt sich somit angeben zu [18] (60 Mol-%), [17] (40 Mol-%). Verbindung [19] (Smp. 20–22°C) wird mit einer Ausbeute vom 90% durch Umsetzung von [13] mit LiAlH_4 erhalten⁹⁾. Das PMR-Spektrum Tab. 6) bestätigt die Strukturformel.

III. Umsetzungen perchlorierter mit perhydrierten Carbosilanen zur Bildung teilchlorierter Derivate

Die hohe Reaktionsfähigkeit der CCl_2 -Gruppe in den perchlorierten Carbosilanen ermöglicht einen leichten Austausch der CCl - gegen die SiH -Gruppe entsprechend Gl. (2), der sich zur Darstellung teilchlorierter Carbosilane ausnutzen läßt.



Diese Austauschreaktion zwischen der SiH - und CCl -Gruppe wird auch in Lösungen von Silanen in CCl_4 beobachtet¹¹⁾, jedoch vollziehen sich diese Umsetzungen bei einfachen Triorganosilanen erst unter Zusatz von Katalysatoren¹²⁾ oder bei UV-Bestrahlung in der Gasphase^{13, 14)}. Beim Erwärmen einer benzolischen Lösung von $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$ und $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$ auf 100°C war eine vollständige Umsetzung der SiH -haltigen Verbindung zu beobachten. Dabei entstehen nach dem PMR-Spektrum Verbindungen mit SiHCl - und CHCl -Gruppen¹⁵⁾. Diese Austauschreaktion zwischen vollhydrierten und vollchlorierten Carbosilanen ist nicht auf die cyclischen Verbindungen beschränkt.

1. Reaktion zwischen $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ [20] und $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ [21]

Die Umsetzung zwischen den Verbindungen [20] und [21] im Molverhältnis 3:2 führt innerhalb von 15 Tagen zu einer 86proz. Chlorierung von [21]. SiH -haltige Zersetzungsprodukte wie SiH_4 werden nicht beobachtet; es erfolgt keine Spaltung der $\text{Si}-\text{C}$ -Bindung. In Tab. 2 sind die Reaktionsprodukte zusammengestellt.

¹¹⁾ H. GILMAN, W. H. ATWELL, P. K. SEN u. G. L. SMITH, J. organometallic Chem. [Amsterdam] **5**, 199 (1966).

¹²⁾ F. G. WHITMORE, E. W. PIETRUSZA u. L. H. SOMMER, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2108 (1947).

¹³⁾ B. N. DOLGOW, S. N. BORISOW u. M. G. WORONKOW, J. gen. Chem. Moskow, **27**, 716 (1957).

¹⁴⁾ J. A. KERR, B. A. SMITH, A. F. TROTMAN-DICHENSON u. J. G. YOUNG, Chem. Commun. 1966, 157.

¹⁵⁾ G. FRITZ u. R. HAASE, unveröffentlicht; Dissertation R. HAASE, Gießen 1967.

Tabelle 2

Verbindungen aus der Umsetzung von [20] mit [21]

$\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2\text{Cl}$ [23]	$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CHCl}-\text{SiCl}_3$ [4]
$\text{H}_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiClH}_2$ [24]	$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$ [1]
$\text{HCl}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ [25]	
$\text{HCl}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiClH}_2$ [26]	
$\text{HCl}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2\text{H}$ [27]	

Ein vollständiger Austausch aller SiH-Gruppen ist nicht zu beobachten. 56% des eingesetzten $\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ [21] wurden zu Verbindung [23] und 30% zu Verbindung [24] chloriert. Der Gesamtanteil der Verbindungen [25], [26], [27] beträgt etwa 14%.

Von der eingesetzten perchlorierten Verbindung [20] wurden 68% zum $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CHCl}$ [4] und 7,5% zu $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ [1] umgesetzt. Es konnten etwa 24% der unumgesetzten Ausgangsverbindung [20] wieder isoliert werden. Daraus ist zu ersehen, daß diese Austauschreaktion sowohl zur präparativen Darstellung der SiH-haltigen Verbindungen [23] und [24] als auch zur CH-teilchlorierten Verbindung [4] verwendet werden kann. Die Identifizierung der Verbindungen erfolgte über PMR-Spektrum Tab. 6 und Molgewichtsbestimmung.

$\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2\text{Cl}$ [23]: Die Molgewichtsbestimmung (Dampfdichte) liefert die Werte 107,5 und 111, ber. 110,5. Sdp. 67°C (extrapoliert aus der Dampfdruckkurve).

Dampfdruckmessung:

t °C	-22,9	-10,8	0	10	18,3
p Torr	15	30,5	54	84	124

Das PMR-Spektrum von [23] (Abb. 3) enthält die voneinander getrennten SiH_3 - und SiH_2Cl -Triplets mit den Kopplungskonstanten von 4,5 bzw. 3,65 Hz bei 219,5 und 286 Hz. Die CH_2 -Protonen zeigen das erwartete 12-Linienmultipl. aus einem Quartett ($J = 4,5$ Hz) von Triplets ($J = 3,65$ Hz); Zentrum des Multipl. bei 23,5 Hz. Die Integration ergibt das für die Verbindung charakteristische Protonenverhältnis.

$\text{H}_2\text{SiCl}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2\text{Cl}$ [24]: Die Verbindung liegt bei der Abtrennung im Gemisch mit den Verbindungen [25] und [26] vor und bildet in dieser Fraktion den Hauptanteil. Molgewichtsbestimmung (Dampfdichte) gef. 145 und 149, ber. 145. Das PMR-Spektrum von [24] enthält ein Triplett ($J = 3,5$ Hz) der SiH_2Cl -Protonen bei 288,5 Hz. Die beiden gleichwertigen SiH_2Cl -Gruppen spalten die CH_2 -Protonen in ein Quintett ($J = 3,5$ Hz) auf; Zentrum bei 48 Hz.

$\text{HCl}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ [25]: Die Verbindungen [25] und [26] wurden bei der Abtrennung sowohl im Gemisch mit [24] als auch mit [27] aufgefunden. Für [25] ist für die SiH_3 -Protonen ein Triplett ($J = 4,35$ Hz) bei 220,5 Hz und für das SiHCl_2 -Proton ein Triplett ($J = 2,15$ Hz) bei 335 Hz zu beobachten, die die mittelständige CH_2 -Gruppe in ein Quartett von Dubletts aufspalten, dessen 8 Linien in den geforderten Intensitäten zu erkennen sind; Zentrum bei 40 Hz.

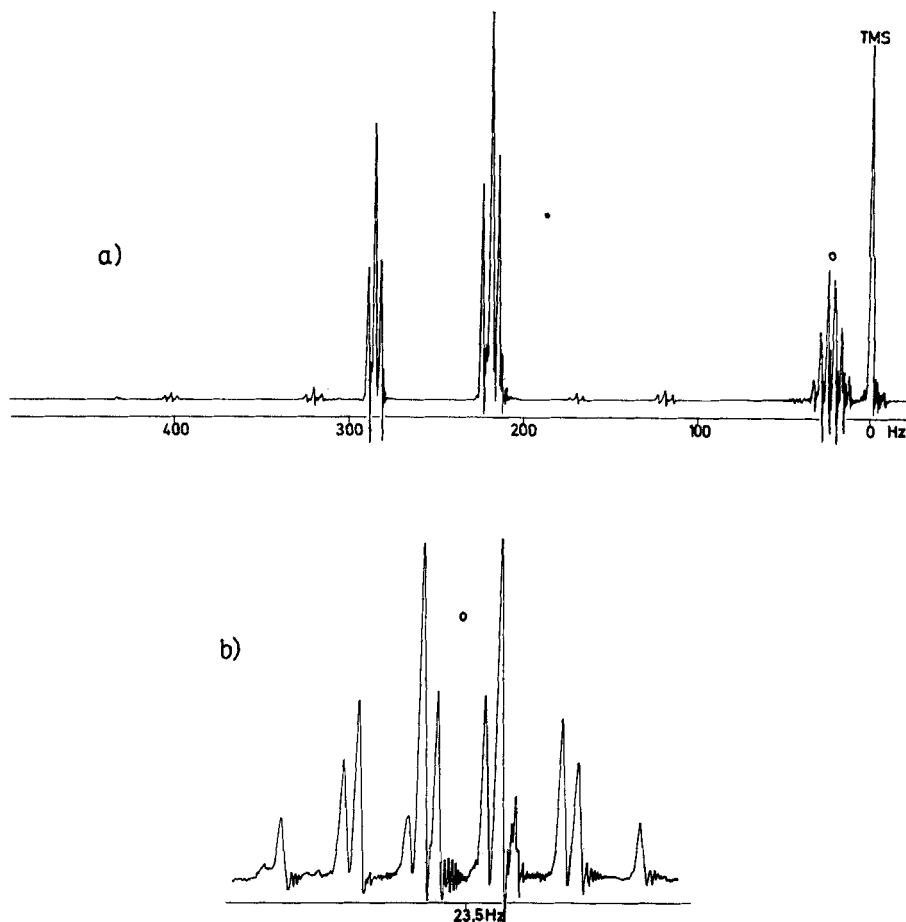


Abb. 3. PMR-Spektrum von $\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2\text{Cl}$ [23]. a) Übersichtsspektrum; b) CH_2 -Bereich bei 50 Hz, in CCl_4 : 60 MHz

$\text{HSiCl}_2-\text{CH}_2-\text{SiH}_2\text{Cl}$ [26]: Im PMR-Spektrum erscheinen die beiden SiH-Gruppen als Triplet: SiHCl_2 ($J = 2,1$ Hz) bei 335 Hz und SiH_2Cl ($J = 3,45$ Hz) bei 291 Hz. Die CH_2 -Protonen werden durch diese in ein Dublett von Triplets aufgespalten, Mittelpunkt bei 66 Hz.

$\text{HSiCl}_2-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2\text{H}$ [27]: Die Verbindung ist die schwerflüchtigste in dieser Gruppe. Im PMR-Spektrum liegt die SiHCl_2 -Gruppe (Triplet $J \sim 2,3$ Hz) bei 338 Hz und spaltet die CH_2 -Protonen in ein Triplet auf, das in dieser Verbindungsreihe auf tiefstem Feld liegt (82 Hz).

Nachdem die Verbindungen [23] bis [27] durch Abkondensieren aus dem Reaktionsgemisch entfernt waren, zeigte der Rückstand noch 2 Resonanzlinien bei 108 und 198 Hz, die den Verbindungen [1] und [4] zuzuordnen sind. Um die Anteile dieser Verbindungen neben dem im PMR-Spektrum nicht sichtbaren $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ [20] zu bestimmen, wurde der Rückstand mit LiAlH_4 umgesetzt, wobei erwartungsgemäß $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ [21], $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CHCl}$

[14] und $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ [22] gebildet werden, unter denen Verbindung [4] Hauptprodukt ist. Die drei SiH-haltigen Carbosilane wurden über ihre PMR-Spektren charakterisiert und bestätigen die Bildung von [1] und [4] bei der Umsetzung.

2. Umsetzung von $(\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CCl}_2)_2\text{SiCl}_2$ [9] mit $(\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2)_2\text{SiH}_2$ [28]

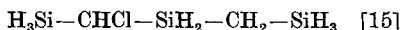
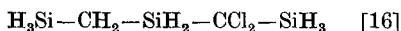
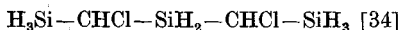
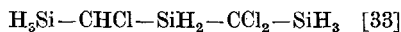
Die Austauschreaktionen führen auch bei der Umsetzung der Verbindung [9] mit [28] zur Bildung teilchlorierter Verbindungen. Bei einem Molverhältnis der Verbindung $[9]:[28] = 1:1$ werden innerhalb 10 Tagen bei 95°C die in Tab. 3 angegebenen Verbindungen gebildet. Dabei ist kein Abbau der Kette zu beobachten. Die Austauschreaktion entspr. Gl. (2) verläuft mit einer Ausbeute von 80%.

Tabelle 3

Umsetzungsprodukte $(\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CCl}_2)_2\text{SiCl}_2$ [9] mit $(\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2)_2\text{SiH}_2$ [28]

$\text{H}_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ [29]	$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CHCl}-\text{SiCl}_2-\text{CCl}_2-\text{SiCl}_3$ [7]
$\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiHCl}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ [30]	$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CHCl}-\text{SiCl}_2-\text{CHCl}-\text{SiCl}_3$ [8]
$\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiHCl}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2\text{Cl}$ [31]	$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2-\text{CCl}_2-\text{SiCl}_3$ [6]
$\text{H}_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2-\text{CH}_2-\text{SiH}_2\text{Cl}$ [32]	$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CHCl}-\text{SiCl}_2-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$ [5]

63% des eingesetzten $(\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2)_2\text{SiH}_2$ [28] wurden chloriert. Unter den Chlorierungsprodukten bestehen 70% aus den monochlorierten Verbindungen [29] und [30], die im Verhältnis 3:2 vorliegen und das Hauptprodukt der SiH-haltigen Anteile bilden. Die restlichen 30% der SiH-haltigen Umsetzungsprodukte bestehen aus den Verbindungen [31] und [32], wobei die unsymmetrische Verbindung [31] Hauptanteil ist. Die mit der Chlorierung der SiH-Bindung verbundene Hydrierung der CCl-Bindung führt bevorzugt zu Verbindung [7] und nur in geringen Mengen zu [8], [6] und [5]. Eine vollständige Überführung aller CCl_2 in CH_2 -Gruppen [zu Verbindung $(\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_2$ [2]] wird nicht beobachtet. Diese SiCl-haltigen Verbindungen [5] bis [8] wurden durch die Umsetzung mit LiAlH_4 in die Verbindungen [33], [34], [16], [15] überführt, die auf Grund ihrer charakteristischen Gruppierungen über das PMR-Spektrum und die massenspektrometrische Untersuchung identifiziert werden konnten.



Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von [9] mit [28] erfolgte durch fraktionierte Kondensation. Die noch flüchtigen Carbosilane [28] bis [32] gehen im

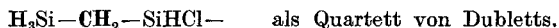
Ölpumpenvakuum bei 70°C in eine mit fl. N₂ gekühlte Vorlage. [5] bis [9] und der Restanteil von [31] und [32] bleiben im Rückstand. Aus dem abkondensierten Verbindungsgemisch läßt sich [28] (nicht umgesetzte Ausgangsverbindung) abtrennen. Eine vollständige Auftrennung der SiH-chlorierten Carbosilane [29] bis [32] gelingt nicht. Es lassen sich aber zwei Fraktionen gewinnen, die hauptsächlich [29] und [30] (Fraktion 1) und [31] und [32] (Fraktion 2) enthalten. Die Identifizierung der in den Gemischen vorliegenden Verbindungen erfolgte zunächst über das PMR-Spektrum. Die PMR-Spektren beider Fraktionen unterscheiden sich deutlich von der perhydrierten Verbindung [28]. Deutlich ist die Verschiebung der SiH-Multipletts zu niederem Feld und die Bildung neuer Multipletts im SiHCl-Bereich. Ausgangspunkt für die Zuordnung der Resonanzlinien werden damit die Multipletts im SiH-Bereich.

Gruppe der Verbindungen [29] und [30] (Fraktion 1): Aus der relativen Flüchtigkeit und aus dem Intensitätsverhältnis (PMR-Spektrum) der SiHCl- und SiH₂-Protonen ist anzunehmen, daß in dieser Fraktion die monochlorierten Verbindungen vorliegen.

Die Multipletts im SiHCl-Bereich bestehen aus einem intensitätsstarken Triplet bei 286 Hz und einem schwächeren Quintett bei 294 Hz, aus denen auf eine SiH₂Cl und eine mittelständige SiHCl-Gruppierung zu schließen ist. Der SiH-Bereich zeigt die zu Verbindung [29] und [30] gehörenden Multipletts; zwei Triplets und ein Quintett. Das nur wenig intensitätsstärkere bei etwas tieferem Feld liegende Triplet ist Verbindung [30] zuzuordnen, da deren SiH₃-Gruppen gleichwertig sind und stärker durch die SiHCl-Gruppe beeinflusst werden als die weiter entfernt liegende SiH₃-Gruppe in Verbindung [29]. Da die Intensität der 6 SiH-Protonen in [30] nur wenig größer ist als die der 3 Protonen der SiH₃-Gruppe in Verbindung [29], folgt daraus das Verhältnis der Verbindungen [29] und [30] im Verbindungsgemisch; Verhältnis 1,5:1. Aus den Kopplungskonstanten der Multipletts im SiHCl- und SiH-Bereich ergeben sich die geforderten Aufspaltungen für die zwei verschiedenen CH₂-Gruppen in [29] und [30]: Für [29]

- a) ClSiH₂—CH₂—SiH₂— als Triplet von Triplets und
 b) —SiH₂—CH₂—SiH₃ als Triplet von Quartetts;

für die beiden gleichwertigen CH₂-Gruppen in Verbindung [30]:



Alle anderen Kombinationen, wie z. B. ClSiH₂—CH₂—SiHCl- oder ClH₂Si—CH₂—SiCl₂— sind nicht mit den beobachteten Multipletts in Einklang zu bringen. PMR-Spektrum von [29] und [30] Tab. 6. Die massenspektrometrische Untersuchung bestätigt die Summenformel Si₃C₂H₁₁Cl. In Tab. 5 sind die Werte der exakten Massenbestimmung zusammengestellt.

Gruppe der Verbindungen [31] und [32]

In Fraktion 2 waren die dichlorierten Verbindungen zu erwarten. Da im PMR-Spektrum des Gemisches die Multipletts im SiHCl₂-Bereich fehlen, sind nur Verbindungen mit monochlorierten Si-Atomen vorhanden. Die auftretenden Resonanzlinien lassen sich den Verbindungen [31], [32] zuordnen. Verbindung [31] ist der Hauptanteil. Die PMR-Spektren von [31] und [32] sind in Tab. 6 wiedergegeben. Die massenspektrometrische Bestimmung ergibt die Summenformel Si₃C₂H₁₀Cl₂; exakte Massenbestimmung Tab. 5.

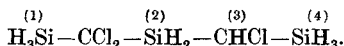
Der Reaktionsrückstand zeigt nach Abtrennen der SiHCl-Verbindungen im PMR-Spektrum neben geringen Anteilen der Verbindungen [31] und [32] hauptsächlich Resonanzlinien im CHCl- und in geringerer Intensität im CH₂-Bereich. Die Linie bei 219 Hz ist im

Vergleich zu allen anderen sehr intensivitätsstark. Ähnlich wie bei der Umsetzung von $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ können hier die am C-Atom halogenierten Verbindungen [5] bis [8] erwartet werden, wobei lediglich die nicht umgesetzte Ausgangsverbindung [9] im Spektrum nicht auftreten kann. Da die Verbindungen [6], [5] und [2] dieser Reihe bekannt sind, lassen sich ihre Resonanzlinien mit denen des Reaktionsrückstandes vergleichen. Danach sind [6] und [5] nur in geringem Anteil im Substanzgemisch und [2] fehlt vollkommen. Für die Verbindungen [7] und [8] ist je eine Resonanzlinie zu erwarten, wobei die von [7] bei niedrigerem Feld liegt. Ihr ist die Linie bei 219 Hz zuzuordnen, wie durch die anschließenden Umsetzungen des Reaktionsrückstandes mit LiAlH_4 bestätigt wird.

Im Spektrum werden noch 5 Linien im CHCl -Bereich beobachtet. Ähnliche Erscheinungen treten bei der Reaktion von $(\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CCl}_2)_2\text{SiCl}_2$ mit $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ auf. Diese überzähligen Resonanzlinien sind darauf zurückzuführen, daß Verbindung [9] noch einen geringen Anteil von $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{Cl})_3$ enthält. Da die Ringverbindungen $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$ leicht zu enthalogenieren ist, sind diese CHCl -Absorptionen diesen Derivaten zuzuordnen. Bei der Umsetzung mit LiAlH_4 können die linearen Anteile von diesen schwerer kondensierbaren Verbindungen abgetrennt werden.

Zur weiteren Identifizierung dieses Substanzgemisches, wurde die Umsetzung mit LiAlH_4 durchgeführt, um die SiCl -Gruppen in SiH -Gruppen zu überführen und damit aussagefähige PMR-Spektren zu erhalten. Nach den vorausgehenden Untersuchungen¹⁰⁾ waren in der Reihe der SiH -haltigen, C-teilchlorierten Verbindungen lediglich noch die Verbindungen [33] und [34] unbekannt, was die Identifizierung erheblich erleichtert. Die Umsetzung des Substanzgemisches mit LiAlH_4 wurde in Ablehnung an die Erfahrungen bei der Bildung von $(\text{H}_3\text{Si}-\text{CCl}_2)_2\text{SiH}_2$ vorgenommen¹⁰⁾. Auffallend ist, daß sich das Reaktionsgemisch ziegelrot färbt. Die Reduktion führt zu den bereits bekannten Verbindungen $(\text{H}_3\text{Si}-\text{CCl}_2)_2\text{SiH}_2$ [35], [16], [15] und $(\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2)_2\text{SiH}_2$ (aus [31] und [32]) neben geringen Mengen SiH_4 und $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ [22] (durch Spaltung von [35]⁹⁾). Hauptprodukt im Verbindungsgemisch ist $\text{H}_3\text{Si}-\text{CHCl}-\text{SiH}_2-\text{CCl}_2-\text{SiH}_3$ [33]. Als weitere Verbindung wurde $\text{H}_3\text{Si}-\text{CHCl}-\text{SiH}_2-\text{CHCl}-\text{SiH}_3$ [34] identifiziert, deren Flüchtigkeit der von Verbindung [16] gleichkommt.

PMR-Spektrum von [33]



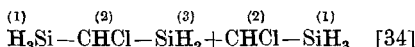
Für die SiH_3 -Gruppe (1) wird bei höchster Auflösung infolge Fernkopplung mit Proton (2) ein Triplett ($J_{\text{SiH}_3\text{CCl}_2-\text{SiH}_2} = 0,4 \pm 0,1 \text{ Hz}$) beobachtet, das bei 255,5 Hz zwischen den entsprechenden SiH_3 -Gruppen der Verbindung [35] und [16] (Tab. 6) liegt und das auch für eine $\text{H}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiH}_2$ -Anordnung zu erwarten ist.

Die SiH_2 -Gruppe (2) zeigt das durch (3) verursachte Dublett ($J = 3,55 \text{ Hz}$), das durch (1) weiter aufgespalten wird. Die doppelte Quartettstruktur wird nicht mehr aufgelöst, zumal weiterhin mit Fernkopplungen von (4) zu rechnen ist. Es treten zwei breite Absorptionsbanden auf; Zentrum 266,5 Hz.

Für das CHCl -Proton (3) wird ein 6-Linienmultipllett bei 182 Hz beobachtet. Das Aufspaltungsschema, das sich aus den Kopplungskonstanten von (2) und (4) ergibt, stimmt mit der Struktur des gefundenen Multiplletts überein.

Die SiH_2 -Gruppe (4) zeigt wie (2) ein Dublett, das bei höherem Feld als das von (2) zu erwarten ist. Es erscheint bei 241 Hz, Halbwertsbreite beider Linien 0,65 Hz. Die Kopplungskonstante beträgt 3,7 Hz.

PMR-Spektrum von Verbindung [34]:



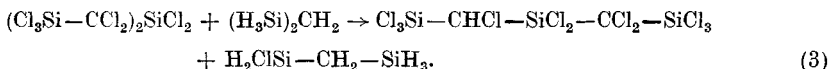
Die beiden gleichwertigen SiH_3 -Gruppen (1) werden durch das Proton (2) in ein Dublett ($J = 3,7 \text{ Hz}$) aufgespalten; Mittelpunkt bei $237,5 \text{ Hz}$; Halbwertsbreite der Linien $0,6 \text{ Hz}$. Die CHCl -Resonanzen der Protonen (2) zeigen das zu erwartende Multipllett bei 180 Hz und unterscheiden sich von den ähnlichen CHCl -Multipletts der Verbindungen [33] und [15] in ihrer Lage. Die Protonen (3) der SiH_2 -Gruppe werden durch die benachbarten CHCl -Gruppen in ein Triplet aufgespalten; wahrscheinlichste Werte: Kopplungskonstante $J = 3,5 \text{ Hz}$, bei 252 Hz . Die Verbindungen [16] und [34] (Isomere) haben etwa gleiche Flüchtigkeit und sind deshalb schwer zu trennen. Die genaue Zuordnung der SiH_2 -Resonanzen wird dadurch erschwert, daß die SiH_2 -Multipletts von [34] mit denen von [16] praktisch zusammenfallen. Aus der Integration des PMR-Spektrums des reduzierten Verbindungsgemisches nach Abtrennung von Verbindung [28] und geringer Anteile von [15] ergeben sich für die folgenden Anteile (Mol-%):

[35]	$\text{H}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiH}_2-\text{CCl}_2-\text{SiH}_3$	26%
[33]	$\text{H}_3\text{Si}-\text{CHCl}-\text{SiH}_2-\text{CCl}_2-\text{SiH}_3$	52%
[34]	$\text{H}_3\text{Si}-\text{CHCl}-\text{SiH}_3-\text{CHCl}-\text{SiH}_3$	10%
[16]	$\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2-\text{CCl}_2-\text{SiH}_3$	12%

Verbindung [15] wurde nicht bestimmt, da ihr Anteil sehr gering ist. Für die Bestimmung des prozentualen Anteils wurden die in den Verbindungen gekennzeichneten Multipletts herangezogen.

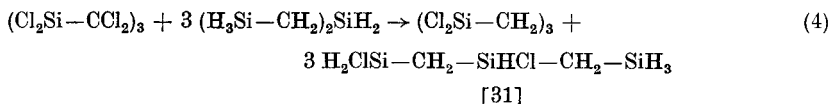
3. Umsetzung von $(\text{Cl}_3\text{SiCCl}_2)_2\text{SiCl}_2$ [9] mit $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ [28]

Bei der Umsetzung der Verbindung [9] mit [28] wird auf Seite der C-chlorierten Verbindungen als Hauptprodukt $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CHCl}-\text{SiCl}_2-\text{CCl}_2-\text{SiCl}_3$ [7] erhalten. Die Umsetzungen von $(\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CCl}_2)_2\text{SiCl}_2$ mit $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ im Molverhältnis 1:1,1 (Benzol als Lösungsmittel) wurde vorgenommen, um den Lösungsmiteleinfluß festzustellen und um zu überprüfen, ob bei schrittweiser Zugabe der perhydrierten Verbindung $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ der Anteil an C-teilechlorierten Derivaten von [9] größer wird. Die Untersuchung zeigt, daß an SiH -chlorierten Verbindungen fast ausschließlich $\text{H}_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ gebildet wird und daß selbst bei einem Überschuß der perhydrierten Verbindung im Verhältnis 1:2 [7] Hauptprodukt dieser Verbindungsklasse bleibt neben nur geringen Mengen von [6] und [8], die im gleichen Verhältnis auftreten. Die Identifizierung von [7], [6] und [8] erfolgt auch hier über die SiH -haltigen Verbindungen [33], [34] und [16]. Demnach ist eine weitere Enthalogenie von Verbindung [7] in zwei Richtungen möglich, wie es in der Bildung der Verbindungen [6] und [8] zum Ausdruck kommt. Aus der Umsetzung von $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ [21] zum $\text{H}_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ [23] ergibt sich, daß mehr als 58% von Ausgangsverbindung [9] am C-Atom hydriert wurden. Die Hauptreaktion des Wasserstoff-Chlor-Austausch wird durch Gl. (3) beschrieben.



4. Umsetzung des cyclischen $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$ [12] mit $(\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2)_2\text{SiH}_2$ [28]

Ähnlich wie die linearen Verbindungen zeigt auch die cyclische Verbindung [12] die Austauschreaktion. Orientierende Umsetzungen zwischen [12] und $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ [21] geben zu erkennen, daß auch hier an SiCl-haltigen Produkten bevorzugt $\text{H}_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ [23] gebildet wird und daß in der cyclischen Verbindung CHCl-Gruppen entstehen, wie aus den im PMR-Spektrum auftretenden Resonanzlinien bei 204 und 219 Hz zu ersehen ist und was durch die Umsetzung der cyclischen Verbindungen mit LiAlH_4 gesichert wird. Bei diesen Umsetzungen scheint es aus experimentellen Gründen zweckmäßig, das flüchtige $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ (Kp. 17°C) durch das schwerer flüchtige $(\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2)_2\text{SiH}_2$ [28] zu ersetzen. Die Umsetzung der beiden Verbindungen im Molverhältnis 1:3,1 führt zu einem Umsatz von über 90% nach Gl. (4).



Verbindung [31] ist Hauptprodukt der SiHCl-haltigen Verbindungen neben [32] und geringen Mengen an [19] und [30]. Die entsprechende Hydrierung der CCl_2 -Gruppen in [12] führt zum $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$ [3], das auch über die Umsetzung zum $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$ [36] gesichert wurde. Es ist demnach auch die vollständige Hydrierung der CCl_2 -Gruppen auf diesem Wege möglich. Die Austauschreaktionen zwischen $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$ [12] mit $(\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2)_2\text{SiH}_2$ [28] im Molverhältnis 1:1,5 führt zu einer nahezu vollständigen Umsetzung der perhydrierten Kette [28], wobei in dieser 3—5 SiCl-Gruppen eingeführt werden. Nach dem PMR-Spektrum liegen folgende Gruppierungen vor: $-\text{SiHCl}_2 \sim 340$ Hz (Triplets), $J \sim 2,2$ Hz; $-\text{SiHCl} \sim 306$ Hz (Quintetts); $-\text{SiH}_2\text{Cl} \sim 292$ Hz (Triplets); $-\text{CH}_2-$ 67—51 Hz. Daraus ist zuschließen, daß die Verbindungen $\text{HCl}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiHCl}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2\text{Cl}$ [37] und $(\text{HCl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2\text{SiHCl}$ [8] vorliegen. Hauptprodukt der SiHCl-haltigen Derivate ist Verbindung [37]. Der Anteil an mono- und dichlorierten Verbindungen ist gegenüber Verbindung [37] zu vernachlässigen. Die gleichzeitig damit erfolgende Hydrierung des $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$ führt zum CHCl-haltigen Ring [11], zur CH_2 enthaltenen Verbindung $(\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2)_3$ [3] und in geringem Umfang zu Verbindung [10] mit einer CCl_2 -Gruppe.

Der Austausch zwischen SiH- und CCl_2 -Gruppen wird auch zwischen $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ beobachtet. Dabei werden neben $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ Derivate des $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$ mit CHCl-Gruppen beobachtet, die sich jedoch nicht als reine Produkte abtrennen lassen, für die aber nach der Umsetzung mit LiAlH_4 sichere Anhaltspunkte aus dem PMR-Spektrum erhalten werden.

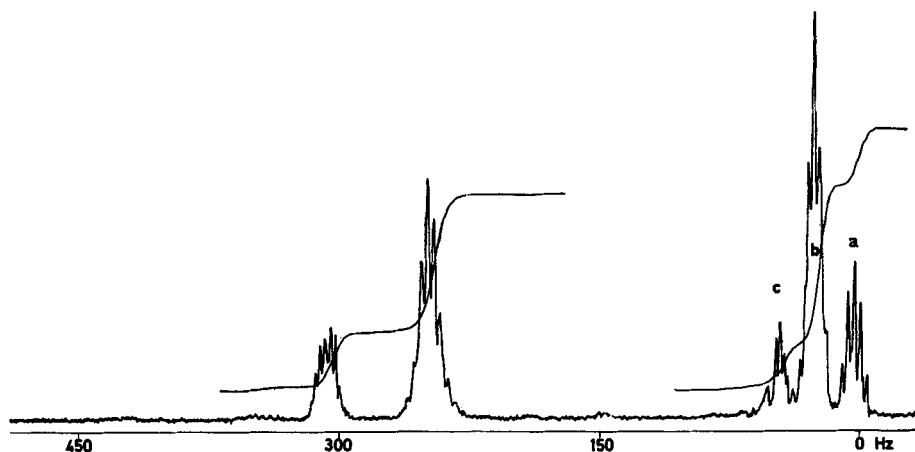


Abb. 4. PMR-Spektrum des Gemisches der Verbindungen [38] und [39], in CCl_4 : 60 MHz

Nachdem durch eine weitergehende Auftrennung des Verbindungsgemisches sichergestellt war, daß jeweils zwei der drei Multipletts zu einer Verbindung gehören, kommen nur die Strukturformeln von [38] und [39] in Betracht.

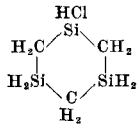
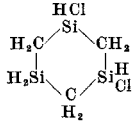
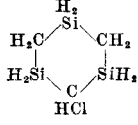
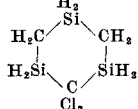
Das Multiplett bei höchstem Feld (a) kann nur der CH_2 -Gruppe (4) von [38] und das bei niedrigstem Feld gelegene Multiplett (c) der CH_2 -Gruppe (4) der Verbindung [39] zugeordnet sein. Anhand dieser Multipletts ist auch eine Bestimmung der Anteile von [38] und [39] im Gemisch durch Integration möglich. Das zwischen beiden liegende intensitätsstarke Multiplett (b) wird durch die jeweils gleichen CH_2 -Gruppen (2) und (6) von [38] und (2) und (6) von [39] verursacht.

Die Substanzproben für die PMR- und Massenspektren wurden den am leichtesten bzw. am schwersten flüchtigen Anteilen des Gemisches entnommen; PMR-Spektrum von [38], [39] Tab. 6. Die Formel $\text{Si}_3\text{C}_3\text{H}_9\text{Cl}_2$ (M—H) für [39] folgt aus der massenspektrometrischen Untersuchung; exakte Massenbestimmung Tab. 5.

Die Verbindungen [40], [41] und [42] waren nicht näher zu charakterisieren. Auf ihre Bildung ist aus dem Reaktionsablauf, der Isolierung der Verbindungen [38] und [39] und aus dem Auftreten der CHCl -Resonanzen im Gemisch des Reaktionsrückstandes nach Abtrennung von [38] und [39] zu schließen. Auch nach Umsetzung mit LiAlH_4 war keine weitere Auftrennung möglich.

Die Umsetzung von $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$ [12] mit $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$ [36] im Verhältnis 1:1,5 führt zur vollständigen Hydrierung der CCl_2 -Gruppen. Aus [12] bildet sich $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$ [3]. CHCl -haltige Verbindungen werden nicht beobachtet. Entsprechend werden in [36] 3–5 SiCl -Gruppen eingeführt, wie aus dem PMR-Spektrum zu entnehmen ist (SiCH_2 -Multipletts bei 52

Tabelle 5
Massenbestimmung

Nr.	Verbindung	exakte Massenbestimmung	gemessen	berechnet	Differenz in ppm
[29]	$\text{H}_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$	M-H $\text{Si}_3\text{C}_2\text{H}_{10}^{35}\text{Cl}$	152,97807	152,97738	4,5
[31]	$\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiHCl}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2\text{Cl}$	M-H $\text{Si}_3\text{C}_2\text{H}_9\text{Cl}_2$	186,93842	186,93791	2,7
[16]	$\text{H}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiH}_2-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$	$\text{Si}_3\text{C}_2\text{H}_{10}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ $\text{Si}_3\text{C}_2\text{H}_{10}\text{Cl}_2$	189,94316 187,94620	189,94328 187,94573	0,6 2,5
[39]		M-H $\text{Si}_3\text{C}_2\text{H}_{10}^{37}\text{Cl}$ $^{29}\text{Si}_2^{29}\text{SiC}_2\text{H}_{10}^{35}\text{Cl}$ $\text{Si}_3\text{C}_2\text{H}_{10}^{35}\text{Cl}$	166,97510 165,97773 164,97729	166,97492 165,97694 164,97738	1,1 4,7 0,5
[40]		M-H $^{29}\text{Si}_2^{29}\text{SiC}_2\text{H}_9^{35}\text{Cl}_2$ $\text{Si}_3\text{C}_2\text{H}_9^{35}\text{Cl}_2$	199,93847 198,93951	199,93747 198,93791	5,0 8,0
[18]		M-H $\text{Si}_3\text{C}_2\text{H}_{10}^{37}\text{Cl}$ $\text{Si}_3\text{C}_2\text{H}_{10}^{35}\text{Cl}$	166,97360 164,97744	166,97492 164,97738	7,9 0,4
[17]		$\text{Si}_3\text{C}_2\text{H}_{10}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ $\text{Si}_3\text{C}_2\text{H}_{10}^{35}\text{Cl}_2$	201,94413 199,94693	201,94328 199,94573	4,2 6,0

Gemessen mit SM1 Massenspektrometer Varian MAT GmbH; 8 kV; 70 eV, Elektronenstrom 300 μA .

und 67,5 Hz und SiHCl-Multipletts bei 314 Hz; SiH:CH-Verhältnis 1:3,8). Der Reaktionsablauf wird durch Gl. (5) wiedergegeben.



IV. Umlagerung von $\text{H}_3\text{Si}-\text{CHCl}-\text{SiH}_3$ [14]

[14] lagert sich bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Jahren um, wie den Veränderungen im PMR-Spektrum zu entnehmen ist. Es bilden sich $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ [21], $\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2\text{Cl}$ [23], $\text{H}_3\text{Si}-\text{CHCl}-\text{SiH}_2\text{Cl}$ [43] $\text{H}_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2\text{Cl}$ [24] und $\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiHCl}_2$ [25]. Wird die Substanzprobe 10 Tage auf 60°C erwärmt, so nimmt die Menge der Umlagerungsprodukte zu. $\text{H}_3\text{Si}-\text{CHCl}-\text{SiH}_2\text{Cl}$ [44] und $\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2\text{Cl}$ entstehen etwa im gleichen Verhältnis.

Tabelle 6

PMR-Spektren der Carbosilane

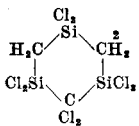
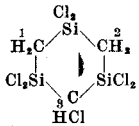
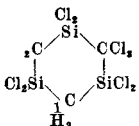
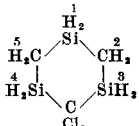
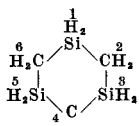
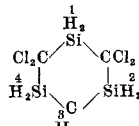
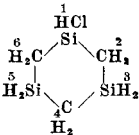
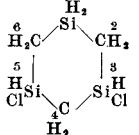
Nr. der Ver- bindung	Verbindung	τ -Werte ^a) ($\pm 0,02$); Kopplungskonstanten $J_{\text{SiH}-\text{CH}} \pm 0,2 \text{ Hz}$; $J_{\text{H-SiH}} \pm 1 \text{ Hz}$
[1]	$\text{Cl}_3\text{Si}-\overset{1}{\text{CH}_2}-\text{SiCl}_3$	$\tau_1: 8,17(1)$
[2]	$\text{Cl}_3\text{Si}-\overset{1}{\text{CH}_2}-\text{SiCl}_2-\overset{2}{\text{CH}_2}-\text{SiCl}_3$	$\tau_1 = \tau_2: 8,32(1)$
[3]	$(\text{Cl}_2\text{Si}-\overset{1}{\text{CH}_2})_3$	$\tau_1 = 8,55(1)$
[4]	$\text{Cl}_3\text{Si}-\overset{1}{\text{CHCl}}-\text{SiCl}_3$	$\tau_1 = 6,70(1)$
[5]	$\text{Cl}_3\text{Si}-\overset{1}{\text{CHCl}}-\text{SiCl}_2-\overset{2}{\text{CH}_2}-\text{SiCl}_3$	$\tau_1: 6,70(1); \tau_2: 8,21; 8,25$
[6]	$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiCl}_2-\overset{1}{\text{CH}_2}-\text{SiCl}_3$	$\tau_1: 8,15(1)$
[7]	$\text{Cl}_3\text{Si}-\overset{1}{\text{CHCl}}-\text{SiCl}_2-\text{CCl}_2-\text{SiCl}_3$	$\tau_1: 6,32(1)$
[10]		$\tau_1 = \tau_2: 8,40(1)$
[11]		$\tau_1 = \tau_2: 8,47(1); \tau_3: 6,79(1)$
[13]		$\tau_1: 8,25(1)$
[15]	$\overset{1}{\text{H}_3\text{Si}}-\overset{2}{\text{CHCl}}-\overset{3}{\text{SiH}_2}-\overset{4}{\text{CH}_2}-\overset{5}{\text{SiH}_3}$	$\tau_1: 6,11(2); \tau_2: 7,22(6); \tau_3: 5,94(4); \tau_4: 9,93(6); \tau_5: 6,32(3);$ $J_{1-2} = 3,75 \text{ Hz}; J_{3-2} = 3,5 \text{ Hz}; J_{3-4} = 4,3 \text{ Hz}; J_{5-4} = 4,5 \text{ Hz}$
[17]		$\tau_1: 5,90(5); J = 3,5 \text{ Hz}; \tau_2 = \tau_3: 9,74(5), J = 3,4 \text{ Hz};$ $\tau_4 = \tau_5: 5,67(3); J = 3,0 \text{ Hz}^b); J_{\text{SiH}_2(\text{3-4})} = 215 \text{ Hz}$
[18]		$\tau_1 = \tau_3 = \tau_5: 5,78 \text{ (nicht aufgelöstes Multiplett)}; \tau_2 = \tau_4:$ $9,93(5); J = 3,6 \text{ Hz}; \tau_6: 7,15 \text{ (nicht aufgelöst)}$
[19]		$\tau_1: 5,40(1) (J_{\text{SiH}_2-\text{CCl}_2-\text{SiH}_2} = 0,9 \text{ Hz}); \tau_2 = \tau_4: 5,60(3),$ $J = 3,3 \text{ Hz}; \tau_3: 9,50(5), J = 3,3 \text{ Hz}^b)$

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Nr. der Ver- bindung	Verbindung	τ -Werte ^a ($\pm 0,02$); Kopplungskonstanten $J_{\text{SiH}-\text{CH}} \pm 0,2 \text{ Hz}$; $J_{\text{SiSiH}} \pm 1 \text{ Hz}$
[23]	$\overset{1}{\text{H}_3\text{Si}}-\overset{2}{\text{CH}_2}-\overset{3}{\text{SiH}_2\text{Cl}}$	τ_1 : 6,34(3); τ_2 : 9,61(12); τ_3 : 5,23; $J_{1-2} = 4,5 \text{ Hz}$; $J_{1-3} = 3,65 \text{ Hz}$; $J_{2-3\text{SiH}_2} = 202 \text{ Hz}$; $J_{2-3\text{SiH}_2\text{Cl}} = 233 \text{ Hz}$
[24]	$\overset{1}{\text{ClH}_2\text{Si}}-\overset{2}{\text{CH}_2}-\overset{3}{\text{SiH}_2\text{Cl}}$	$\tau_1 = \tau_2$: 5,19(3); τ_3 : 9,20(5); $J_{\text{SiHCl}}-\text{CH} = 3,5 \text{ Hz}$; $J_{2-3\text{SiH}_2\text{Cl}} = 237 \text{ Hz}$
[25]	$\overset{1}{\text{H}_3\text{Si}}-\overset{2}{\text{CH}_2}-\overset{3}{\text{SiHCl}_2}$	τ_1 : 6,32(3); τ_2 : 9,33(8); τ_3 : 4,42(3); $J_{1-2} = 4,35 \text{ Hz}$; $J_{2-3} = 2,15 \text{ Hz}$
[26]	$\overset{1}{\text{ClH}_2\text{Si}}-\overset{2}{\text{CH}_2}-\overset{3}{\text{SiHCl}_2}$	τ_1 : 5,15(3); τ_2 : 8,90(6); τ_3 : 4,38(3); $J_{1-2} = 3,45 \text{ Hz}$; $J_{2-3} = 2,1 \text{ Hz}$
[27]	$\overset{1}{\text{Cl}_2\text{HSi}}-\overset{2}{\text{CH}_2}-\overset{3}{\text{SiHCl}_2}$	$\tau_1 = \tau_2$: 4,37(3) τ_3 : 8,63(3); $J_{\text{SiHCl}_2}-\text{CH}_2 \sim 2,3 \text{ Hz}$
[29]	$\overset{1}{\text{ClH}_2\text{Si}}-\overset{2}{\text{CH}_2}-\overset{3}{\text{SiH}_2}-\overset{4}{\text{CH}_2}-\overset{5}{\text{SiH}_3}$	τ_1 : 5,23(3); τ_2 : 9,58(9); τ_3 : 6,03(5); τ_4 : 9,97(6); τ_5 : 6,39(3); $J_{1-2} = 3,65 \text{ Hz}$; $J_{\text{SiH}_2}-\text{CH}_2 = 4,2 \text{ Hz}$; $J_{3-4} = 4,5 \text{ Hz}$
[30]	$\overset{1}{\text{H}_3\text{Si}}-\overset{2}{\text{CH}_2}-\overset{3}{\text{SiHCl}}-\overset{4}{\text{CH}_2}-\overset{5}{\text{SiH}_3}$	$\tau_1 = \tau_5$: 6,38(3); $\tau_3 = \tau_4$: 9,66(8); τ_2 : 5,10(5); $J_{\text{SiH}_3}-\text{CH}_2 = 4,5 \text{ Hz}$ $J_{\text{SiHCl}}-\text{CH}_2 = 3,15 \text{ Hz}$
[31]	$\overset{1}{\text{ClH}_2\text{Si}}-\overset{2}{\text{CH}_2}-\overset{3}{\text{SiHCl}}-\overset{4}{\text{CH}_2}-\overset{5}{\text{SiH}_3}$	τ_1 : 5,15(3); τ_2 : 9,22(4); τ_3 : 5,02(5); τ_4 : 9,59(8); τ_5 : 6,35(3); $J_{1-2} = 3,6 \text{ Hz}$; $J_{\text{SiHCl}}-\text{CH}_2 = 3,15 \text{ Hz}$ $J_{3-4} = 4,5 \text{ Hz}$
[32]	$\overset{1}{\text{ClH}_2\text{Si}}-\overset{2}{\text{CH}_2}-\overset{3}{\text{SiH}_2}-\overset{4}{\text{CH}_2}-\overset{5}{\text{SiH}_2\text{Cl}}$	$\tau_1 = \tau_5$: 5,22(3); $\tau_2 = \tau_4$: 9,53(9); τ_3 : 5,97(5) $J_{\text{SiH}_2\text{Cl}}-\text{CH}_2 = 3,6 \text{ Hz}$; $J_{\text{SiH}_2}-\text{CH}_2 = 4,2 \text{ Hz}$
[34]	$\overset{1}{\text{H}_3\text{Si}}-\overset{2}{\text{CHCl}}-\overset{3}{\text{SiH}_2}-\overset{4}{\text{CHCl}}-\overset{5}{\text{SiH}_3}$	$\tau_1 = \tau_5$: 6,04(2) $\tau_3 = \tau_4$: 7,00(6) $\tau_2 \sim 5,8$; $J_{\text{SiH}_3}-\text{CHCl} = 3,7 \text{ Hz}$; $J_{\text{SiH}_2}-\text{CHCl} = 3,5 \text{ Hz}$
[39]		τ_1 : 4,92(5), $J \sim 2,8 \text{ Hz}$; $\tau_2 = \tau_4$: 9,61(4); $\tau_3 = \tau_5$: 5,87(5), $J = 3,6 \text{ Hz}$; τ_4 : 9,96(5), $J = 3,6 \text{ Hz}$
[40]		τ_1 : 5,85(5), $J \sim 3,6 \text{ Hz}$; $\tau_2 = \tau_6$: 9,53; $\tau_3 = \tau_5$: 4,82(5); $J \sim 2,4 \text{ Hz}$ τ_4 : 9,25(3), $J \sim 2,4 \text{ Hz}$
[44]	$\overset{1}{\text{H}_3\text{Si}}-\overset{2}{\text{CHCl}}-\overset{3}{\text{SiH}_2\text{Cl}}$	τ_1 : 6,03(2); τ_2 : 7,08; τ_3 : 5,18(2); $J_{1-2} = 3,65 \text{ Hz}$; $J_{2-3} = 4,1 \text{ Hz}$

a) Gemessen mit TMS ($\tau = 10,00$) als innerer Standard in CCl_4 . [1], [3], [4], [10], [13], [17], [19], [23] als reine Substanz, die übrigen im Gemisch ihrer Reaktionspartner, Zahlen in den Klammern () geben die Multiplizität des Resonanzsignals an.

b) Bei höchster Auflösung weitere Aufspaltung durch Fernkopplung. PMR-Daten der Verbindungen [14] $(\text{H}_3\text{Si})_4\text{CHCl}$, [16] $\text{H}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiH}_2-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$, [21] $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$, [22] $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$, [28] $(\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2)_2\text{SiH}_2$, [33] $\text{H}_3\text{Si}-\text{CHCl}-\text{SiH}_2-\text{CCl}_2-\text{SiH}_3$, [35] $(\text{H}_3\text{Si}-\text{CCl}_2)_2\text{SiH}_2$, [36] $(\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2)_3$, Lit. ¹⁰⁾.

V. Experimentelle Einzelheiten

1. Chlorierungen

a) Die Photochlorierung der Verbindungen [1], [2] und [3] erfolgte in N_2 -Atmosphäre. Der Reaktionsablauf wurde über die PMR-Spektren kontrolliert und die Chlorierung so lange fortgesetzt, bis keine CH-Resonanzen mehr zu erkennen waren; Lösungsmittel CCl_4 .

$(Cl_3Si)_2CCl_2$ [20]: Sdp. 96–97°C, 13 Torr: 300 g von [1] wurden ohne Lösungsmittel durch UV-Bestrahlung und Einleiten von Chlor bei 80°C chloriert. Aufarbeitung des Reaktionsproduktes durch Destillation. Hauptfraktion 96–97°C, 13 Torr; isoliert 200 g von Verbindung [20].

$(Cl_3Si-CCl_2)_2SiCl_2$ [9]: 286 g von $(Cl_3Si-CH_2)_2SiCl_2$ [2] in 960 g CCl_4 wurden mit einer Hg-Lampe 135 Std. belichtet (Verschwinden aller CH-Protonen) und nach beendeter Chlorierung Lösungsmittel und alle flüchtigen Teile im Ölpumpenvakuum bis 70°C abgezogen. Die zähflüssige Verbindung [9] ist nicht unzersetzt destillierbar. Durch Umsetzung mit $LiAlH_4$ entsteht $(H_3Si-CCl_2)_2SiH_2$.

$(Cl_2Si-CCl_2)_3$ [12]: 56 g von $(Cl_2Si-CH_2)_3$ [3] in 500 ml CCl_4 werden unter UV-Bestrahlung bei 70°C chloriert. Nach 90 Std. ist die Chlor-Aufnahme beendet (keine CH-Protonen im PMR-Spektrum). Nach Entfernen des Lösungsmittels durch Destillation und Kondensation im Vakuum bleibt ein brauner kristalliner Rückstand, der in Pentan umzukristallisieren ist, wobei weiße Kristalle resultieren. Ausbeute an [12] 80%.

Der Ablauf der Chlorierungsreaktion läßt sich im PMR-Spektrum verfolgen und nach der Chlorierung einer CH_2 -Gruppe abbrechen (PMR-Spektrum Resonanzlinie bei 96 Hz). Es ist dann Verbindung [10] nach Umkristallisieren aus Pentan als weiße kristalline Substanz zu isolieren. 3,54 g von [10] werden in 26 ml Äther gelöst und mit 0,8 g $LiAlH_4$ in 20 ml Äther bei 0°C umgesetzt und anschließend 2 Std. im auftauenden Eisbad und 1 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden alle flüchtigen Produkte im Ölpumpenvakuum bei 20°C in eine mit fl. N_2 gekühlte Falle kondensiert und anschließend fraktioniert aufgetrennt (verschiedene Kühlbäder). Nach Entfernen des Äthers verbleibt bei einer Badtemperatur von –22,9°C (schmelzendes CCl_4) 1 g von [17] (reine Verbindung) in der Falle.

4,7 g (0,01 Mol) von [13] werden in 20 ml n-Butyläther vorgelegt und bei Eiskühlung 0,63 g (0,01 Mol) $LiAlH_4$ (gelöst in 20 ml n-Butyläther) innerhalb 2 Std. zugetropft. Nach Auftauen und Entfernen des Äthers (Abkondensieren) sublimiert [19] in der Apparatur¹⁰; Ausbeute 2,5 g (92%).

b) Chlorierung mit SO_2Cl_2

$(Cl_3Si-CH_2)_2SiCl_2$ [2] zu [5] und [6]: 14,4 g von [2] (36,4 mMol) wurden mit 20 g SO_2Cl_2 (148 mMol) in einem 100 ml Zweihalskolben (CaCl₂-Rohr, Magnetprüher, Ölbad, Stickstoff-Atmosphäre) bis zum Sieden des Chlorierungsmittels erwärmt und dann 100 ml Dibenzoylperoxid zugesetzt. Die Zugabe des Katalysators wurde nach 6 und weiteren 16 Std. wiederholt und anschließend das Gemisch weitere 9 Std. im Sieden gehalten.

Das unverbrauchte SO_2Cl_2 (6 g = 44,5 mMol) wurde im Vakuum bei 20°C abgezogen. Im Reaktionsgemisch waren die Verbindungen [2] mit 41%, [5] mit 25% und [6] mit 34% (ermittelt aus dem PMR-Spektrum) vorhanden. Bei der anschließenden Destillation im Ölpumpenvakuum war eine Anreicherung der einzelnen Verbindungen zu erreichen. Zwischen 67–74°C (Fraktion 1) ging ein Gemisch aus gleichen Anteilen von [5] und [6] mit geringen Mengen der Ausgangsverbindung [2] über, während Fraktion 2 (78–80°C) Verbindung [6] als Hauptanteil enthielt.

Fraktion 1 und 2 wurden zur Bildung der SiH-haltigen Verbindung [15] und [16] mit LiAlH_4 umgesetzt, wozu das in Äther gelöste Chlorsilan auf die ätherische Lösung von LiAlH_4 bei 0°C zugetropft, 3 Std. bei Eiskühlung und eine weitere Std. bei 20°C gerührt wurde. Alle flüchtigen Verbindungen ließen sich über Kondensationen abtrennen bzw. anreichern. Nach der Abtrennung des Äthers aus einem Bad bei -78°C erfolgte die von $(\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2)_2\text{SiH}_2$ [28] aus einem Chlorbenzol-Bad ($-45,2^\circ\text{C}$) in die mit flüssigem N_2 gekühlte Falle. Im Bad bei $-45,2^\circ\text{C}$ verblieben die Verbindungen [15] und [16], die nicht vollständig aufzutrennen waren, sondern lediglich durch Umfraktionierung weiter angereichert werden konnten. Ansätze: 1. Fraktion 1,7 g in 5 ml Diäthyläther mit 0,5 g LiAlH_4 in 10 ml Diäthyläther. Erhalten wurden 0,5 g des Gemisches der Verbindung [15] und [16].

2. Fraktion. 3,5 g in 6 ml Diäthyläther mit 0,8 g LiAlH_4 in 20 ml Diäthyläther; erhalten wurden 1,1 g des Gemisches der Verbindung [15] und [16].

$(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$ [3] zu [10] und [11]: 9,8 g (28,9 mMol) von [3] in 25 ml CCl_4 wurden mit 8,1 g (60 mMol) SO_2Cl_2 zum Sieden erhitzt und mit 100 g Dibenzoylperoxid versetzt, das Reaktionsgemisch 17 Std. auf dem Rückfluß gekocht und während dieser Zeit in Abständen von 6 und 12 Std. je 100 g des Katalysators zugesetzt. Nach Abdestillieren vom Lösungsmittel und restlichem SO_2Cl_2 (Vakuum) verblieb ein Kristallbrei, der sich vollständig in Pentan löst. Aus dem PMR-Spektrum des Reaktionsgemisches ergeben sich folgende Anteile in Gew.-%: Verbindung [3] (50%), [11] (34%), [10] (16%). Das Reaktionsgemisch wurde anschließend zur Bildung der Verbindungen [17] und [18] mit LiAlH_4 umgesetzt. Dazu wurden 9,7 g in 20 ml Diäthyläther zu 1,65 g LiAlH_4 in 20 ml Diäthyläther unter Eiskühlung zur Reaktion gebracht; die LiAlH_4 Menge reichte nicht zur vollständigen Reduktion der CCl -Gruppen aus. Nach 4-stündiger Umsetzungszeit im Eisbad wurden alle flüchtigen Verbindungen im Vakuum abdestilliert und die Reaktionsprodukte im Fraktionsteil der Apparatur¹⁰) aufgetrennt. Nach 48 Std. war aus dem Eis-Kochsalzbad (-18°C) in die mit flüssigem N_2 gefüllte Falle 1,6 g $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$ mit Anteilen von [18] übergegangen. Die im Bad verbleibende Substanz wurde bei 0°C weiter getrennt; nach 4 Std. waren weitere 1,6 g des Gemisches aus den Verbindungen [18] und [17] abdestilliert. Im Eisbad verblieben 0,7 g unvollständig reduzierte Derivate von [3] und [11] (2 SiCl_2 -, 1 SiH_2 -Gruppen) neben Verbindung [17]. Die beiden letzten Fraktionen wurden erneut mit LiAlH_4 umgesetzt, um die noch vorhandenen SiCl_2 -Gruppen zu hydrieren (2,1 g in 5 ml Diäthyläther kamen mit 135 mg LiAlH_4 in 5 ml Diäthyläther zur Reaktion). Die Aufarbeitung erfolgte wie im vorausgegangenen Fall. Es wurden 0,45 g von [36] und 1,0 g eines Gemisches von [18] und [17] im Molverhältnis 6:4 erhalten. Nach Abschätzen der Ausbeuten sind bei der Aufarbeitung 70–80% der SiCl -haltigen Verbindung erfaßt worden, so daß bei der Chlorierungsreaktion keine größeren Anteile der perchlorierten Verbindung $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$ [12] entstehen.

2. Austauschreaktionen

Die Umsetzungen wurden in Reaktionsgefäßen (110–170 ml; Magnetstäbchen zum Rühren) mit zwei Zerschlageventilen und einem Schliff (mit Abschmelzstelle) vorgenommen. Das schwer flüchtige, perchlorierte Carbosilan wurde über den Schliff eingefüllt (Glas-trichter, sauberhalten der Abschmelzstelle), das Gefäß anschließend über den Schliff mit der Vakuumapparatur verbunden, die Substanz eingefroren (fl. N_2), evakuiert, die berechnete Menge des perhydrierten Carbosilans aufkondensiert, das Reaktionsgefäß abgeschmolzen und die Umsetzung unter Rühren bei 20°C begonnen und im Ölbad weitergeführt. Die Umsetzungen laufen auch dann ab, wenn die bei dem folgenden Beispiel angegebenen Temperaturen und Reaktionszeiten nicht streng eingehalten werden. Nach Beendigung der Umsetzung wird das Verbindungsgemisch im fl. N_2 kondensiert, das Reaktionsgefäß über den

Ansatz am Zerschlageventil mit der Vakuumapparatur verschmolzen, das Ventil zerschlagen und das Reaktionsgemisch aufgetrennt. Der flüchtige und durch Destillation abzutrennende Anteil besteht aus den SiHCl -haltigen Verbindungen. Die im Rückstand verbleibenden Verbindungen sind die C -chlorierten, SiCl -haltigen Carbosilane, die zur Identifizierung mit LiAlH_4 eingesetzt werden ($\equiv\text{SiCl} \rightarrow \equiv\text{SiH}$).

$(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ [20] mit $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ [21]: Ansatz 9,92 g (28,2 mMol) von [20] mit 1,43 g (18,8 mMol) von [21], Reaktionszeit: 3 Tage bei 20°C; 5 Tage bei 42°C, 10 Tage bei 60°C stets unter Rühren.

SiHCl -haltige Derivate [23] bis [27]: Bei der Fraktionierung wurden 200 mg $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ [21] [Bad von -95°C (Toluol)] abgetrennt. Es waren keine weiteren flüchtigen Anteile vorhanden. Im Bad (-95°C) verblieb ein Gemisch, das bei $-63,5^\circ$ (Chloroform) getrennt wurde, wobei 1 g $\text{H}_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ [23] zu erhalten war.

Die bei $-63,5^\circ\text{C}$ im Bad verbleibende Substanz ließ sich nicht mehr weiter auftrennen (1 g). Sie besteht hauptsächlich aus $\text{H}_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2\text{Cl}$ [24]. Als weitere Produkte sind im PMR-Spektrum die Verbindungen $\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiHCl}_2$ [25], $\text{H}_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2\text{H}$ [26] und $\text{HCl}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2\text{H}$ [27] zu erkennen; Molgewichtsbest. über Dampfdichte ergab 145 und 149, ber. f. Verb. [24], 145, von der etwa 0,7 g im Gemisch vorhanden sind.

CCl -haltige Derivate:

Der nicht flüchtige Reaktionsrückstand enthielt $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CHCl}$ [4] als Hauptprodukt neben $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ [1] und nicht umgesetztem [20] und wurde mit LiAlH_4 reduziert. Ansatz: 6,9 g in 15 ml Dibutyläther mit 1,6 g LiAlH_4 in 25 ml Dibutyläther. Nach Zutropfen des Chlorsilans in die LiAlH_4 -Suspension (gekühlt mit Eiswasser) wurde $4\frac{1}{2}$ Std. bei Raumtemperatur gerührt, dann alle flüchtigen Produkte abkondensiert und entsprechend der Isolierung von $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ [22] fraktioniert¹⁰). Dabei verblieb der Dibutyläther im Kühlbad -35°C (Dichloräthan), 2,4 mg SiH_4 wurden abgetrennt und aus dem auf -95°C gekühlten Bad (Toluol) wurden 90 mg $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ [21] erhalten; es verblieben 1,75 g eines Gemisches aus $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CHCl}$ [14] (1,2 g) und $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ [22] (0,55 g) (Anteile bestimmt aus PMR-Spektrum).

$(\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CCl}_2)_2\text{SiCl}_2$ [9] mit $(\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2)_2\text{SiH}_2$ [28]: Ansatz: 11,4 g (21,4 mMol) [9] und 2,68 g (22,3 mMol) von [28], Reaktionszeiten: 10 Tage bei 95°C unter Rühren. 1,0 g nicht umgesetztes [28] waren aus dem Bad bei $-45,2^\circ\text{C}$ (Chlorbenzol) herauszudestillieren (Fraktion 1). Bei -22°C (CCl_4 -Bad) wurden 1,45 g des Gemisches der Verbindungen [29] und [30] abgetrennt. Im Bad verblieben etwa 0,5 g der Verbindung [31] und [32] (Fraktion 2). Für die PMR- und massenspektrometrische Untersuchung wurden aus Fraktion 1 die leichtflüchtigen und aus Fraktion 2 die schwerflüchtigen Anteile verwendet.

Die CCl -haltigen Derivate [5] bis [8].

Der nicht flüchtige Rückstand enthält [7] als Hauptprodukt neben [5], [6], [8] und nicht umgesetzter Ausgangsverbindung [9]. Um die Verbindungen zu identifizieren, wurde mit LiAlH_4 umgesetzt. Ansatz: 9,6 g in 15 ml Diäthyläther mit 1,76 g LiAlH_4 in 20 ml Diäthyläther, Reaktionstemperatur -4°C . Das Reduktionsgemisch (ziegelrot) wurde nach dem Eintropfen (innerhalb 35 Minuten) 3 Std. im langsam auftauenden Eisbad gerührt. Nach Abkondensieren der gebildeten flüchtigen Verbindungen verblieb ein gelber Rückstand. Aus den flüchtigen Verbindungen wurden Äther und gebildetes SiH_4 (56 mg) entfernt. Aus dem verbleibenden Substanzgemisch (gekühlt mit schmelzendem Chlorbenzol) wurden 0,2 g $(\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2)_2\text{SiH}_2$ [28] (aus [31] und [32] gebildet) und 0,15 g $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ [22] abkondensiert. Die weitere Fraktionierung erfolgte über ein Bad bei $-22,9^\circ\text{C}$, das 0,3 g eines Gemisches aus den Verbindungen [15], [16], [34] passieren ließ und in dem 1,43 g eines Gemisches der Verbindungen [33], [35], [34] und [16] verblieb. Aus der Integration der PMR-

Spektren ergeben sich für die Zusammensetzung folgende Mol.-%-Werte: [35] (26%), [33] (52%), [34] (10%), [16] (12%). Bei der weiteren Auftrennung verblieben im Eisbad Verbindung [35] und [33] im Verhältnis 1:1, im Bad von $-22,9^{\circ}\text{C}$ (CCl_4) [35] und [33] im Verhältnis 1:3 und aus dem Bad von $22,4^{\circ}\text{C}$ kondensierten hauptsächlich die Verbindungen [34] und [16].

$(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_2\text{SiCl}_2$ [9] mit $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ [21]. Ansatz: 5,18 g (9,7 mMol) von [9] mit 0,8 g (10,5 mMol) von [21] in 5 ml Benzol; Reaktionszeit 2 Tage unter Rühren bei Raumtemperatur; 5 Tage bei 53°C . Abgetrennte Verbindungen: 550 mg der Ausgangsverbindung [21] durch Destillation aus dem Kühlbad bei -95°C (Reinheit über PMR-Spektrum kontrolliert).

An Si-chlorierten Substanzen wurde nur $\text{HCl}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ [23] nachgewiesen (PMR-Spektrum, Molgewicht 107,5, gef., ber. 110,5). Die Trennung vom Lösungsmittel Benzol erfolgte über ein Bad bei $-63,5^{\circ}\text{C}$. Auf den Rückstand wurden nochmals 1,47 g $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ [21] (19,3 mMol) kondensiert. Die Reaktion wurde 21 Tage bei 70°C geführt. Dabei setzten sich nochmals 180 mg [21] um, die zu $\text{H}_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ [23] und in geringem Anteil zu $(\text{H}_2\text{ClSi})_2\text{CH}_2$ [24] chloriert wurden. Der nicht kondensierbare Rückstand enthält [7] als Hauptanteil und wurde mit LiAlH_4 umgesetzt; Ansatz 4,6 g in 7,5 ml Diäthyläther mit 0,8 g LiAlH_4 in 17 ml Diäthyläther. Während der Reaktion färbte sich das Gemisch ziegelrot. Bei der fraktionierten Kondensation verließen die Verbindungen $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ [22], [15], [16] und [34] die auf $-22,9^{\circ}\text{C}$ (CCl_4) gekühlte Falle (etwa 100 mg), während 1,2 g des Gemisches der Verbindungen [33] und [35] im Verhältnis 1:1 dort zurückgehalten wurden. Die Austauschreaktion ergibt einen Verbrauch von 430 mg $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$, das überwiegend zu $\text{H}_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ chloriert wurde.

$(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$ [12] mit $(\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2)_2\text{SiH}_2$ [28]. a) Ansatz: 7,02 g (12,85 mMol) von [12] mit 4,78 g (39,8 mMol) von [28]; Reaktionszeit 5 Tage bei 80°C und 18 Tage bei 85°C unter Rühren. Es wurden 0,25 g nicht umgesetztes [28] und 5,9 g Chlorierungsprodukt erhalten, das als Hauptbestandteil Verbindung [31] enthielt. Fraktionsrückstand bestand im wesentlichen aus dem kristallinen $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$ [3]. Die Reduktion mit LiAlH_4 (5,1 g Reaktionsrückstand, 18 ml Diäthyläther, 1 g LiAlH_4 in 10 ml Diäthyläther) ergab 1,85 g des reduzierten Gemisches, das aus $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$ [36] (90%) und $(\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2)_2\text{SiH}_2$ [28] 10% bestand.

b) Ansatz: 4,5 g (8,25 mMol) [12] mit 1,49 g (12,4 mMol) [28] ohne Lösungsmittel 1 Tag bei 45°C , anschließend 5 Tage bei $60-65^{\circ}\text{C}$, 1 Tag bei 80°C , 4 Tage bei $95-98^{\circ}\text{C}$ gerührt ([12] löst sich beim Erwärmen). Es entstehen keine gasförmigen Produkte. Trennung des Reaktionsgemisches durch Kondensation (Apparatur⁹); Kondensat: 2,85 g flüssiger und kristalliner Produkte: Verbindungen $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$ [3] und [11] sowie $\text{H}_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiHCl}-\text{CH}_2-\text{SiHCl}_2$ [37] und $(\text{HCl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2\text{SiHCl}$ [38].

Rückstand: 2,2 g; [11], [3], [10] sowie CHCl -haltige Derivate.

Bei der Umsetzung wird [28] fast vollständig verbraucht und 3–5 mal chloriert, wobei [37] Hauptprodukt wird. Aus [12] bilden sich [3], [11] und geringe Anteile [10].

$(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$ [12] mit $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$ [36]. a) Umsetzung im Molverhältnis 1:1,1, Ansatz: 10,0 g (18,3 mMol) von [12] mit 2,71 g (20,5 mMol) von [36], 20 ml Benzol; Reaktionszeit 1 Tag bei Raumtemperatur, 21 Tage bei $75-90^{\circ}\text{C}$ unter Rühren.

SiHCl -haltige Derivate [39] und [40].

Nach Abtrennung des Benzols wurden 0,1 g eines Gemisches aus [36] mit Anteilen von [39] aus einem Bad bei $-22,9^{\circ}\text{C}$ (CCl_4) abdestilliert; es verblieben die Verbindungen [39] und [40] sowie Reste von [36]; (2,5 g). 0,6 g von [40] verblieben im Rückstand. Aus der Interpretation der PMR-Spektren und dem Gewicht der Fraktionen ergibt sich für die Um-

setzung folgende Bilanz: [39] 1,8 g; [40] 1,25 g. 5,5% des eingesetzten $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$ [36] wurden zurückerhalten; 63% des umgesetzten [36] in [39] und 37% in [40] überführt.

CCl_2 -haltige Derivate [41] bis [43].

Der Reaktionsrückstand (zähflüssiger Kristallbrei) wurde zur Identifizierung mit LiAlH_4 umgesetzt. Ansatz: 9,2 g des Gemisches in 18 ml Diäthyläther mit 1,45 g LiAlH_4 in 15 ml Diäthyläther bei -5°C , Eintropfzeit 30 Min. und anschließend 4 Std. im auftauenden Eisbad gerührt. Aus dem Reaktionsgemisch wurden 0,4 g $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$ [36] (aus [40]) nach Abtrennen des Äthers direkt abkondensiert, das verbleibende Reaktionsgemisch mehrmals mit Pentan extrahiert; als Rückstand verblieben nicht umgesetztes LiAlH_4 , LiCl und Anteile des AlCl_3 -Ätherates. Die weitere Aufarbeitung erfolgte in der früher angegebenen Sublimationsapparatur¹⁰). Nach Entfernen des Pentans kondensieren an dem mit flüssigem N_2 gekühlten Glasfinger die SiH -haltigen Verbindungen mit Anteilen der AlCl_3 -Addukte. Im Kolben verbleiben im wesentlichen die AlCl_3 -Addukte. Nach 6-maliger Wiederholung des Reinigungsvorganges wurden 2,25 g eines Gemisches aus $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$ ¹⁰) mit weiteren SiH_2 -haltigen Derivaten mit CHCl und CH_2 -Gruppen isoliert. Aus diesen wurden durch weitere Kondensation im Vakuum Verbindungen mit CHCl - und CH_2 -Gruppen von dem wenigen $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$ und dem restlichen AlCl_3 -Äther-Addukten abgetrennt.

b) Umsetzung im Molverhältnis 1 : 1,5. Ansatz: 8 g (14,6 mMol) [12] mit 2,9 g (22 mMol) [36] werden 1 Tag bei 45°C , 3 Tage bei 60°C und 9 Tage bei 95°C gerührt ([12] löst sich vollständig beim Erwärmen). Es entstehen keine gasförmigen Verbindungen und es verbleiben etwa 0,5 g nicht umgesetztes [36]. Die Trennung des Reaktionsgemisches erfolgt durch Sublimation (Kühlfinger flüssiger N_2 ; Ölbad 45°C). Als Kondensat wurden 4,75 g eines teils flüssigen, teils kristallinen Gemisches aus $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$ [3] und Derivaten von [36] mit drei bis fünf SiCl -Gruppen erhalten. Als kristalliner Rückstand blieb hauptsächlich $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$ [3] (5,5 g) und keine CHCl -haltigen Verbindungen, so daß die Hydrierung der CCl_2 -Gruppen von [12] vollständig verlaufen ist.

Dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und den Farbenfabriken Bayer danken wir für die Unterstützung unserer Untersuchung, Herrn Dr. SCHEER für die massenspektrometrischen Messungen und Herrn DOMNICK für die PMR-Messungen.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Dezember 1970.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. G. FRITZ und Dr. H. FRÖHLICH
Inst. f. Anorgan. Chemie der Universität Karlsruhe
BRD-75 Karlsruhe, Englerstr. 11