

Bildung siliciumorganischer Verbindungen. XXVI<sup>1)</sup>

## **Bildung und Eigenschaften von $[\text{H}_2\text{Si}-\text{CCl}_2]_3$ und $(\text{SiH}_3)_2\text{CCl}_2$**

Von G. FRITZ, H. FRÖHLICH und D. KUMMER

Mit 2 Abbildungen

### **Inhaltsübersicht**

Durch Photochlorierung von  $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$  bzw.  $(\text{SiCl}_3)_2\text{CH}_2$  werden  $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$  und  $(\text{SiCl}_3)_2\text{CCl}_2$  gebildet, aus denen durch Umsetzung mit  $\text{LiAlH}_4$   $(\text{H}_3\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$  (I) und  $(\text{SiH}_3)_2\text{CCl}_2$  (II) zugänglich werden. (I) und (II) neigen zu Umlagerungen unter Ausbildung von SiCl- und CH-Gruppen. Sie sind die ersten Vertreter der C-chlorierten, SiH-haltigen Carbosilane. Zur Aufklärung werden die PMR-Spektren herangezogen.

### **Summary**

Photochlorination of  $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$  or  $(\text{SiCl}_3)_2\text{CH}_2$  yields  $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$  or  $(\text{SiCl}_3)_2\text{CCl}_2$  which react with  $\text{LiAlH}_4$  to give  $(\text{H}_3\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$  (I) or  $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$  (II). (II) and (I) tend to rearrange under formation of SiCl and CH bonds. They are the first representatives of the CCl- and SiH-containing carbosilanes. Their PMR spectra are discussed in connection with their structure.

Verbindungen mit alternierend angeordneten Si- und C-Atomen (Carbosilane) sind im allgemeinen durch die Beständigkeit des Molekelgerüsts ausgezeichnet. Photochlorierungsreaktionen führen zu vollchlorierten Verbindungen, z. B.  $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$  (III) zu  $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$ <sup>2)</sup> (IV) und  $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$  (V) zu  $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiCl}_3$ <sup>3)</sup> (VI). Die am Brücken-C-Atom chlorierten Verbindungen sind durch spezifische Reaktionen dieser CCl-Gruppen ausgezeichnet. So reagiert  $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiCl}_3$  mit  $\text{CH}_3\text{MgCl}$  nicht nur unter Methylierung der SiCl-Gruppen, sondern die  $\text{CCl}_2$ -Gruppe zwischen den beiden Si-Atomen wird über eine Reihe von Zwischenreaktionen in den Reaktionsablauf miteinbezogen<sup>4)</sup>. In diesem Zusammenhang erschien es

<sup>1)</sup> G. FRITZ u. D. WICK, Z. anorg. allg. Chem. **342**, 130 (1966).

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

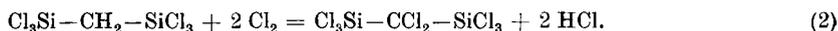
<sup>3)</sup> G. FRITZ, J. GROBE u. D. KSINSIK, Z. anorg. allg. Chem. **302**, 175 (1959).

<sup>4)</sup> G. FRITZ u. J. GROBE, Z. anorg. allg. Chem. **309**, 77 (1961).

wichtig, die zu (III) isomere Verbindung  $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$  (I) sowie  $(\text{SiH}_3)_2\text{CCl}_2$  (II) darzustellen und damit die einfachsten Vertreter der C-chlorierten Carbosilane in der Reihe der linearen und cyclischen Verbindungen zugänglich zu machen.

## I. Ausgangsverbindungen

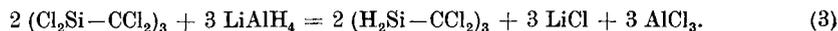
Über die Umsetzung von Silicium mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ <sup>5)</sup> werden unter anderen die Verbindungen  $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$  und  $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$  zugänglich. Die Reinheit des kristallinen  $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$  ist über das PMR-Spektrum gut zu überprüfen. Es besteht in Übereinstimmung mit den Erwartungen (gleiche chemische Verschiebungen für die Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen bei schnellem Übergang zwischen den einzelnen Konformeren) aus einer scharfen Absorptionslinie ( $\tau = 8,55$ ; Grenzwert in verdünnter  $\text{CCl}_4$ -Lösung<sup>7)</sup>). Das flüssige  $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$  siedet bei  $182-183^\circ\text{C}$  (760 mm Hg). Das PMR-Spektrum weist ebenfalls in Übereinstimmung mit der Erwartung nur eine scharfe Absorption auf ( $\tau = 8,17$ ; Grenzwert in verdünnter  $\text{CCl}_4$ -Lösung; reine Substanz = 8,25). Durch Einwirkung von Chlor unter UV-Bestrahlung lassen sich die CH-Gruppen in CCl-Gruppen überführen, wobei die perchlorierten Verbindungen entstehen.



Das Ende der Chloraufnahme läßt sich leicht mit Hilfe der PMR-Spektren feststellen, da beide Verbindungen keine Protonen mehr enthalten. Das  $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$  ist durch Umkristallisieren und Sublimation (Vakuum,  $100^\circ\text{C}$ , weiße Kristallnadeln) rein zu gewinnen. Das  $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiCl}_3$  ist durch Destillation ( $96-97^\circ\text{C}$ ; 13 mm Hg) aus dem Chlorierungsgemisch rein abzutrennen.

## II. Untersuchungen zur Bildung von $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$

Si-Cl-Gruppen lassen sich in Carbosilanen mit  $\text{LiAlH}_4$  in SiH-Gruppen überführen, ohne daß Änderungen im Molekelgerüst eintreten, z. B.  $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$  in  $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$ <sup>6)</sup>. Bei der Umsetzung von  $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$  sollten C-chlorierte, SiH-haltige Verbindungen entstehen und schließlich nach Gl. (3) das  $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$  gebildet werden.



Bei der Reaktionsfähigkeit derartiger  $\text{CCl}_2$ -Gruppen sind Umlagerungen mit den SiH-Gruppen zu erwarten, die durch das entstehende  $\text{AlCl}_3$  noch begünstigt werden. Solche Vorgänge können schon während der schrittweisen Umsetzung der SiCl-Gruppen, aber erst recht bei der Abtrennung des einmal gebildeten  $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$  durch Sublimation auftreten, wenn  $\text{AlCl}_3$  noch an-

<sup>5)</sup> US Pat. 2381000 u. 2381002; PATNODE u. SCHIESSLER, Chem. Abstr. **39**, 4888, 4889 (1945); G. FRITZ u. H. THIELKING, Z. anorg. allg. Chem. **306**, 39 (1960).

<sup>6)</sup> G. FRITZ, H. J. BUHL u. D. KUMMER, Z. anorg. allg. Chem. **327**, 165 (1964).

<sup>7)</sup> G. FRITZ, J. GROBE u. D. KUMMER, Advances of Inorganic Chemistry and Radiochemistry, New York, Vol. 7, 349 (1965).

wesend ist. Mit der Verwendung von LiH an Stelle von  $\text{LiAlH}_4$  ließe sich ein Teil der Schwierigkeiten umgehen, jedoch führten die darauf ausgerichteten Versuche wegen der zu geringen Löslichkeit des LiH noch zu keiner Umsetzung.

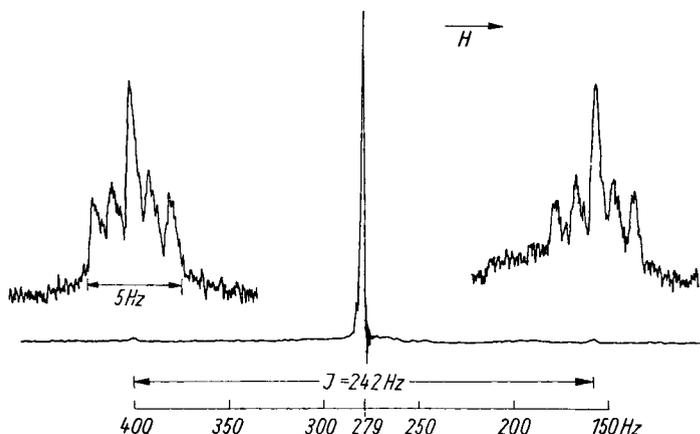
Bei diesen Untersuchungen ist die Protonenresonanz ein entscheidendes Hilfsmittel<sup>6)7)</sup>. Da die PMR-Spektren des  $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$  und des  $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$  aus jeweils nur einer Resonanzlinie bestehen (s. weiter unten), die durch Untersuchungen der  $\text{Si}^{29}\text{H}$ -Satellitenresonanzen eindeutig den Verbindungen zugeordnet werden können, lassen sich Veränderungen der Verbindungen bei der Aufarbeitung (Bildung von SiHCl-, CHCl- und  $\text{CH}_2$ -Gruppen) sowie Neben- und Folgeprodukte der Reaktion selbst durch das Auftreten von neuen Protonenresonanzen in charakteristischen Bereichen sofort erkennen. Bei Umsetzungen nach Gl. (3) mit einem Überschuß (20%) von  $\text{LiAlH}_4$  bilden sich Produkte, deren PMR-Spektren keinen Hinweis auf die Verbindung  $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$  gibt. Es besteht aus einem Multiplett im SiH-Bereich (hauptsächlich ein scharfes Triplett bei  $\tau \sim 6,34$  mit  $J = 5$  Hz) und unaufgelösten Multiplettsignalen im SiCH-Bereich ( $\tau \sim 10,0$ ). Die Größe der Kopplungskonstante des SiH-Tripletts legt eine Aufspaltung durch Spin-Kopplung mit direkt benachbarten CH-Gruppen nahe. Es sind in jedem Fall Umlagerungen eingetreten. Die Umsetzung nach Gl. (3) mit einer eingestellten  $\text{LiAlH}_4$ -Lösung führte bei schonenden Reaktionsbedingungen (Abs. IV) u. a. zum  $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$ . Aus dem PMR-Spektrum des Reaktionsgemisches geht hervor, daß bevorzugt die Verbindung I entstanden ist. Daneben treten weitere, meist unaufgelöste Protonensignale im SiH-, SiHCl-, CHCl- und  $\text{CH}_2$ -Bereich auf (insgesamt nicht mehr als 25% der Gesamtsignalfächen), die auf Nebenprodukte mit den entsprechenden Gruppen hinweisen. Die Reinigung des Substanzgemisches (löslich in  $\text{CCl}_4$ ) auf einer Säule aus Aktivkohle führt zur Abtrennung des kristallinen  $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$ .

Bei Ansätzen mit größeren Substanzmengen führte diese Reinigungsmethode nicht zu dem gewünschten Ziel, da die erwähnten Verunreinigungen sich auf diese Weise nicht völlig entfernen ließen. Die Reindarstellung gelang nach einer Vortrennung (Extraktion) durch Sublimation im Vakuum, wobei sich die Kristalle des  $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$  an einem mit Leitungswasser gekühlten Metallfinger abscheiden. So konnten 200 mg der reinen Verbindung als lange Nadeln am Kühlfinger isoliert werden, die um  $22^\circ\text{C}$  zu einem Kristallbrei schmelzen.

Das PMR-Spektrum der kristallinen Verbindung besteht aus einem scharfen Signal im charakteristischen SiH-Bereich bei  $\tau = 5,35$ , das auch bei hoher Auflösung ( $\sim 0,2$  Hz) keine Feinstruktur aufweist. Dieses Ergebnis entspricht den Erwartungen der Sechsringsformel, wobei aber zu beachten ist, daß die Protonen des Sechsrings auch unter der Annahme schneller Übergänge zwischen den Konformeren magnetisch nicht äquivalent sind, da die

freie Drehbarkeit der einzelnen SiH-Gruppen aufgehoben ist. Dagegen ist unter der Annahme schneller Übergänge symmetrische Äquivalenz und damit gleiche chemische Verschiebungen für alle Protonen gegeben, was zu der beobachteten scharfen Resonanzlinie führt. Ist in dem Ring ein  $\text{Si}^{29}$ -Atom durch ein  $\text{Si}^{29}$ -Isotop (5% natürliche Häufigkeit) ersetzt, so ist diese symmetrische Äquivalenz aufgehoben. In den  $\text{Si}^{29}\text{H}$ -Resonanzen, die als Satelliten zu beiden Seiten des Hauptsignals erscheinen, muß sich daher unter günstigen Umständen die Kopplung zwischen den einzelnen Gruppen in Aufspaltungen der Satelliten und die oben beschriebene magnetische Nichtäquivalenz in der charakteristischen Form der Aufspaltungen bemerkbar machen. Das ist tatsächlich der Fall. Zu beiden Seiten des Hauptsignals treten deutlich meßbare  $\text{Si}^{29}$ -Satelliten auf mit  $J_{\text{Si}^{29}\text{H}} = 242 \pm 1,5 \text{ Hz}$ . Eine Isotopieverschiebung konnte wegen der Linienbreite nicht mit Sicherheit gemessen werden. Bei großer Auflösung lassen sich die Satelliten in inter-

Abb. 1.  
PMR-Spektrum des  $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$  mit  $\text{Si}^{29}$ -Satelliten ( $\text{Si}^{29}$ -Satelliten zusätzlich bei hoher Auflösung im vergrößerten Maßstab)



essante symmetrische Multipletts aufspalten (Abb. 1). Da keine anderen Protonen vorhanden sind, muß die Aufspaltung durch eine  $\text{Si}^{29}\text{HCSi}^{28}\text{H}$ -Fernkopplung erfolgen. Wären die vier Protonen der beiden  $\text{Si}^{28}\text{H}_2$ -Gruppen untereinander und die beiden Protonen der  $\text{Si}^{29}\text{H}_2$ -Gruppen untereinander (mehr als eine solche Gruppe braucht wegen der geringen natürlichen Häufigkeit der  $\text{Si}^{29}$ -Kerne nicht berücksichtigt zu werden) magnetisch äquivalent, so wäre für die  $\text{Si}^{29}\text{H}_2$ -Resonanz ein typisches Quintett mit den relativen Intensitäten 1:4:6:4:1 zu erwarten. Man beobachtet statt dessen ein Multiplett, das zwar in erster Näherung aus fünf Linien besteht, dessen relative Intensitäten aber mit Sicherheit nicht den geforderten Werten entsprechen. Es handelt sich um das äußerst komplexe Spektrum des Sechsspinsystems des  $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$  (wenn man nur die Protonen berücksichtigt), das wahr-

scheinlich nur wegen der relativen Größen der Kopplungskonstanten die beobachtete Fünflinienstruktur aufweist. Mit diesem sichtbaren Nachweis der magnetischen Nichtäquivalenz der Protonen ist zugleich der eindeutige Nachweis für die Ringstruktur der Verbindung erbracht, da bei linearen Verbindungen eine solche Nichtäquivalenz bei Annahme freier Drehbarkeit der protonenträgenden Gruppen nicht auftritt. Eine Entscheidung über die Ringgröße läßt diese qualitative Betrachtung nicht zu. Es wäre eine vollständige Berechnung der Spektren der verschiedenen Ringe ( $[\text{H}_2\text{Si}-\text{CCl}_2]_n$ ;  $n = 2, 3, 4, 5, \dots$ ) nötig, die hier aber nicht von Interesse ist, da die Molgewichtsbestimmung in einfacher Weise die Sechsringsformel bestätigt.

Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches durch Sublimation kommt neben Umlagerungsprodukten das  $\text{AlCl}_3$  als Verunreinigung in Betracht. In den spektroskopisch untersuchten Proben war das  $\text{AlCl}_3$  höchstens noch in Spuren vorhanden. Die Ausgangsverbindung  $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$  tritt im sublimierten Produkt nicht mehr auf. Das einmal durch Sublimation abgetrennte  $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$  ist gegen die Wiederholung dieses Vorgangs (Erwärmen der Substanz im Kölbchen) nicht unempfindlich, wie sich aus dem Verbleiben von schwerer flüchtigen Rückständen zeigt. Es gehen dann auch ölige Bestandteile über, die nach der NMR-Untersuchung bereits  $\text{CHCl}$ -Gruppen enthalten. Versucht man das  $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$  direkt aus dem Reaktionsrückstand abzusublimieren, so bleibt der größte Teil als feste schwerlösliche Masse zurück. Die Abtrennung vom  $\text{AlCl}_3$  durch dessen Hydrolyse (Einrührung des Reaktionsproduktes in ein Gemisch Säure/Eis) scheitert an der Unbeständigkeit des Carbosilans; es konnte nur eine braune, feste Substanz isoliert werden, die sich kaum noch in Pentan oder  $\text{CCl}_4$  löst und polymeren Charakter zeigt.

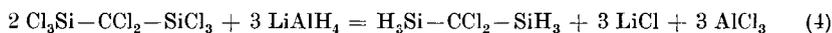
Das isolierte  $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$  reagiert beim Annähern an eine Flamme explosionsartig unter Bildung eines weißen Rauches und leichter gelbbrauner Produkte. Kleinste Substanzmengen explodieren bereits mit größter Brisanz. Die Lösungen in  $\text{CCl}_4$  und Äther erwiesen sich als ungefährlich, solange Überhitzungen vermieden werden.

Analytische Daten: Molgewichtsbestimmung (kryoskopisch in Benzol) gef. 342; ber. 339. Chlorbestimmung: ber. Cl 62,8; gef. 62,7%.

Neben der PMR-Untersuchung ist der Molgewichtsbestimmung besonderer Wert beizumessen.

### III. Bildung von $\text{H}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiH}_3$

$\text{H}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiH}_3$  wurde bereits früher nach der Umsetzung (4)

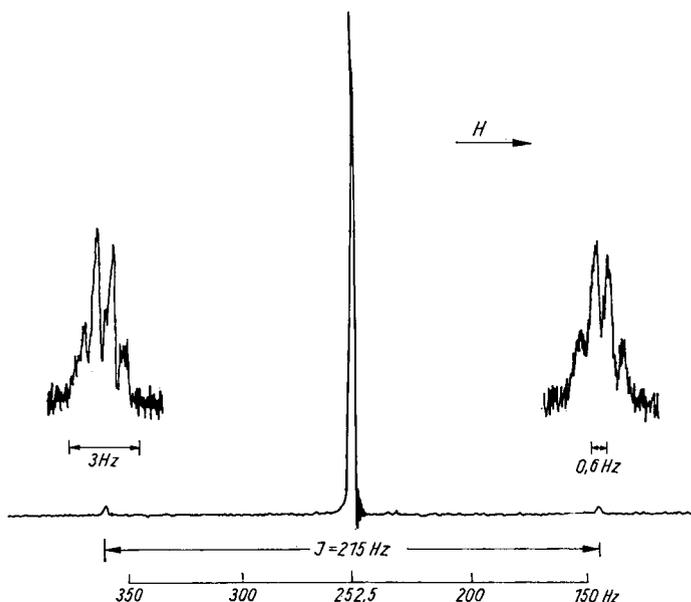


von FRITZ und TEICHMANN<sup>8)</sup> dargestellt. Wegen der damals beobachteten starken Explosionsgefahr wurde die Untersuchung mit geringen Substanzmengen in Verbindung mit PMR-Untersuchungen wiederholt. Die Reaktion nach Gl. (4) erfolgt ohne Heftigkeit. Bei der Aufarbeitung des Reaktions-

<sup>8)</sup> G. FRITZ, G. TEICHMANN u. H. THIELKING, *Angew. Chem.* **72**, 209 (1960).

gemisches wurde ein Erwärmen vermieden. Da die Explosionsneigung durch nicht umgesetztes  $\text{LiAlH}_4$  und gebildetes  $\text{AlCl}_3$  erhöht wird, wurde das Reaktionsgemisch in halbkonzentrierte Schwefelsäure und Eis eingerührt. Aus der ausgeätherten Lösung konnte das leicht flüchtige  $\text{H}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiH}_3$  (Kp.  $81^\circ\text{C}$ ) isoliert werden. Es besitzt einen sehr starken, charakteristischen Geruch. Kleine Substanzmengen explodieren bereits sehr heftig beim Annähern an eine Flamme. Die Verbindung reduziert Silbernitratlösung und entwickelt mit Laugen intensiv Wasserstoff entsprechend den vorliegenden  $\text{SiH}$ -Bindungen. Beim längeren Stehen finden Umlagerungen statt und bei wiederholter Destillation (Raumtemperatur, Vakuum) verbleiben Rückstände. Die Strukturformel folgt u. a. aus dem PMR-Spektrum. In Übereinstimmung mit der Erwartung besteht das Spektrum aus einer scharfen Linie, die den  $\text{SiH}_3$ -Protonen zugeordnet wird ( $\tau = 5,79$  Grenzwert in verdünnter  $\text{CCl}_4$ -Lösung). Nimmt man freie Drehbarkeit der  $\text{SiH}_3$ -Gruppen an, so sind in diesem Falle im Gegensatz zu der cyclischen Verbindung die Protonen auch magnetisch äquivalent. Der Nachweis gelingt ebenfalls über die Untersuchung der gut meßbaren  $\text{Si}^{29}\text{H}$ -Satelliten, die zu beiden Seiten der Hauptresonanz erscheinen ( $J_{\text{Si}^{29}\text{H}} = 215,0 \pm 0,5 \text{ Hz}$ ). Sie weisen eine geringe, aber deutliche Isotopieverschiebung ( $< 1 \text{ Hz}$ ) zum Hochfeld auf. Bei hoher Auflösung zeigen die  $\text{Si}^{29}\text{H}$ -Satelliten eine Quartettstruktur in den relativen Intensitäten, die für Spektren 1. Ordnung gefordert werden (1:3:3:1) (Abb. 2). Auch in diesem Falle muß die Multipllettstruktur auf

Abb. 2.  
PMR-Spektrum des  
 $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$  mit  $\text{Si}^{29}$ -  
Satelliten ( $\text{Si}^{29}$ -Sa-  
telliten zusätzlich  
bei hoher Auflösung  
im vergrößerten  
Maßstab)



eine  $\text{Si}^{29}\text{H C Si}^{28}\text{H}$ -Fernkopplung zurückgeführt werden ( $J = 0,6 \pm 0,2 \text{ Hz}$ ), wobei das Auftreten eines Quartetts die magnetische Äquivalenz der  $\text{SiH}_3$ -Protonen und gleichzeitig das Vorliegen des kettenförmigen  $\text{H}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiH}_3$  nachweist. Die kryoskopische Molgewichtsbestimmung bestätigt diesen Befund (gef. 144; ber. 145). In Tab. 1 sind die NMR-Parameter der Verb. (I) und (II) zusammengefaßt.

Tabelle 1

NMR-Parameter der Verbindungen I und II in verdünnten  $\text{CCl}_4$ -Lösungen (TMS als innerer Standard)

(I) $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$	$\text{SiH}_2 \tau = 5,35 \pm 0,01$	$J_{\text{Si}^{29}\text{H}} = 242 \pm 1,5 \text{ Hz}$	$J_{\text{HSi}^{29}\text{CSiH}} = 0,6 \pm 0,2 \text{ Hz}$
(II) $(\text{H}_2\text{Si})_3\text{CCl}_2$	$\text{SiH}_3 \tau = 5,79 \pm 0,01$	$J_{\text{Si}^{29}\text{H}} = 215,0 \pm 0,5 \text{ Hz}$	

#### IV. Experimentelle Einzelheiten zur Umsetzung von $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$ mit $\text{LiAlH}_4$

Die Umsetzung wurde in einer evakuierbaren Anlage unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre durchgeführt. Die eingesetzte Menge  $\text{LiAlH}_4$  entsprach in ihrem Gehalt Gl. (3).

Umsetzungsbedingungen: Langsames Zutropfen der ätherischen  $\text{LiAlH}_4$ -Lösung auf die in Äther gelöste und mit Eiswasser gekühlte Substanz; keine heftige Reaktion. In 3 Ansätzen wurden folgende Substanzmengen umgesetzt: Versuch a) 2,19 g  $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$  und 228 mg  $\text{LiAlH}_4$ , Versuch b) 6,78 g  $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$  und 706 mg  $\text{LiAlH}_4$ , Versuch c) 9,18 g  $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$  und 9,56 mg  $\text{LiAlH}_4$ . Die benutzte Äthermenge beträgt bei a) 100 mg, bei b) und c) 250 mg. Beim Zutropfen der  $\text{LiAlH}_4$ -Lösung unter Eiskühlung und starkem Rühren fiel sofort ein Niederschlag aus ( $\text{LiCl}$ ). Nach Ende der Zugabe wurde die Eiskühlung entfernt und das Reaktionsgemisch unter Rühren 12 Stunden bei Raumtemperatur gehalten. Danach wurde 3 Stunden unter Rückfluß des Äthers gekocht. Dabei verdichtet sich der Niederschlag, der anschließend abzufiltrieren ist.

Aus der abfiltrierten Lösung wurde der Äther abgedampft (10 mm Hg, Raumtemperatur). Die letzten Ätherreste mußten durch schwaches Erwärmen ( $30^\circ\text{C}$ ) entfernt werden. Als Rückstand blieb in allen 3 Versuchen eine ölige braungefärbte Flüssigkeit neben festen Produkten. Die weitere Aufarbeitung war unterschiedlich. Im Fall a) wurde der Rückstand mit Pentan aufgenommen, weil dieses auf Grund seines niedrigen Siedepunktes leicht zu entfernen ist und eine zufriedenstellende Löslichkeit des gebildeten Carbosilans erwarten ließ. Demgegenüber ist die Löslichkeit von  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{LiAlH}_4$  darin relativ gering. Von diesem Extrakt wurde das Lösungsmittel langsam abgezogen (Raumtemperatur, Unterdruck), wobei sich ein dunkelbraunes Öl abscheidet. Dieser Rückstand löst sich nicht wieder vollständig in Pentan. Nach einer Kernresonanzaufnahme wurde die Probe zur Reinigung über eine 5 cm hohe Säule mit Aktivkohle ( $\varnothing 1 \text{ cm}$ ) gegeben. Es resultierte eine farblose Lösung die im PMR-Spektrum nur noch das Resonanzsignal der  $\text{SiH}$ -Gruppe zeigt. Bei größeren Ansätzen, z. B. bei Versuch b) führt diese Methode nicht zum Erfolg. Bei Versuch c) wurde der Rückstand des Reaktionsgemisches mit Pentan ausgezogen und diese Lösung direkt einer fraktionierten Kondensation in einer Vakuumapparatur unterworfen. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur ging ein Teil des Gemisches an Reaktionsprodukten bei Raumtemperatur über, nach 8 Tagen wurde das Substanzgemisch unter Rühren auf  $80^\circ\text{C}$  erwärmt. Dabei sublimierte ein weiterer Anteil. Der verbleibende Rückstand (der größte Teil des Reaktionsproduktes) war fest und löste sich nicht mehr in Pentan oder  $\text{CCl}_4$ . Nach Entfernung der Lösungsmittelreste aus den abkondensierten Substanz-

anteilen wurde versucht, durch Umkristallisieren aus Pentan die gesuchte Verbindung zu gewinnen. Dabei wurde im wesentlichen nur Aluminiumchlorid erhalten. Nach dessen Abtrennung und Entfernen des Lösungsmittels wurde erneut versucht, durch Sublimation zum Ziel zu kommen. Dabei wurden zunächst 200 mg einer flüssigen Verbindung aufgefangen, deren PMR-Spektrum dem erwarteten weitgehend entsprach. Nach diesem Kondensat folgten etwa 250 mg des  $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$ , das bereits in der Glasapparatur kristallisierte und sich bei erneuter Sublimation am gekühlten Metallfinger in Form von 2–3 mm langen Kristallnadeln abschied. Diese Sublimation begann langsam bei Zimmertemperatur (Vakuum) und verlief beim Erwärmen des Substanzgemisches auf 80 °C mit genügender Geschwindigkeit. Auch unter diesen Bedingungen blieb ein nicht sublimierbarer Rückstand.

$(\text{H}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$  raucht nicht an der Luft und zeichnet sich durch einen schwachen, aber charakteristischen Geruch aus.

Die PMR-Spektren wurden mit einem VARIAN A 56/60 Gerät aufgenommen.

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung unserer Untersuchungen, den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, für die Bereitstellung von Chemikalien.

Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Dezember 1966.