

GERHARD FRITZ und GÜNTHER TEICHMANN

Bildung siliciumorganischer Verbindungen, XIV¹⁾

Cyclische Silicium-methylen-Verbindungen mit vier Si-Atomen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)

(Eingegangen am 29. Juli 1960)

Die Pyrolyse des CH_3SiCl_3 liefert um 800° neben anderen ringförmigen Silicium-methylen-Verbindungen (Cyclocarbosilane) das $\text{Si}_4\text{Cl}_8\text{C}_4\text{H}_8$, 1.1.3.3.5.5.7.7-Octachlor-1.3.5.7-tetrasilacyclooctan (I). Daraus entsteht bei der Photochlorierung bis zur Endstufe das $\text{Si}_4\text{Cl}_8\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_5$, 1.1.2.2.3.3.4.5.5.6.7.7.8-Tridecachlor-1.3.5.7-tetrasilacyclooctan (II), in dem drei CH-Gruppen aus sterischen Gründen nicht mehr zu chlorieren sind. Durch Methylierung von I mit CH_3MgCl entsteht aber nicht das $\text{Si}_4\text{C}_{12}\text{H}_{32}$, 1.1.3.3.5.5.7.7-Octamethyl-1.3.5.7-tetrasilacyclooctan (III), sondern eine cyclische Verbindung mit vier Si- und vier C-Atomen im Ring, die sich von III unterscheidet. Das Gerüst von I, II, III besteht aus einem Achtring, in dem abwechselnd vier Si- und vier C-Atome angeordnet sind. Das Methylierungsprodukt von I ist von dem $\text{Si}_4\text{C}_{11}\text{H}_{28}$, 1.3.3.5.7.7-Hexamethyl-1.3.5.7-tetrasilacyclo-[3.3.1]-nonan (IV) aus $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ und der Verbindung III im Gaschromatogramm und Debyeogramm leicht zu unterscheiden.

Die Pyrolyse des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ²⁾ und der drei Methylchlorosilane³⁾ führte zu einer Anzahl von Silicium-methylen-Verbindungen, von denen die mit mehr als zwei Si-Atomen bevorzugt ringförmig aufgebaut sind. Aus den Pyrolyseprodukten des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ wurde u. a. IV⁴⁾ isoliert, dessen Strukturformel auch durch eine röntgenographische Untersuchung (Elementarzelle und Symmetrieelemente) gestützt wird⁵⁾. Aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ bilden sich Derivate von IV mit SiCl-Gruppen ($\text{Si}_4\text{C}_7\text{H}_{16}\text{Cl}_4$, $\text{Si}_4\text{C}_8\text{H}_{19}\text{Cl}_3$), die sich mit CH_3MgCl in IV überführen lassen³⁾. Bei der Pyrolyse des CH_3SiCl_3 entstehen Verbindungen, die im allgemeinen im Aufbau mit denen aus den übrigen Methylsilanen übereinstimmen und sich nur durch eine vollständige Chlorierung aller im Gerüst der Molekeln nicht festgelegten Si-Valenzen unterscheiden. Diese Übereinstimmung ist nicht immer gegeben, wie die jetzt isolierte Verbindung I zeigt, über die hier berichtet wird.

Bei der Pyrolyse von 10 l CH_3SiCl_3 , die nach den früher angegebenen Methoden innerhalb vier Monaten durchgeführt wurde³⁾, bildet sich neben anderen Verbindungen in geringen Mengen (12 g) eine weiße kristalline Substanz, die bei der Destillation der Reaktionsprodukte nach Abdestillieren des $\text{Si}_3\text{Cl}_6\text{C}_3\text{H}_6$ bei $100^\circ/\sim 0.5$ Torr in den

¹⁾ XIII. Mittell.: G. FRITZ und J. GROBE, Z. anorg. allg. Chem. 309, 98 [1961].

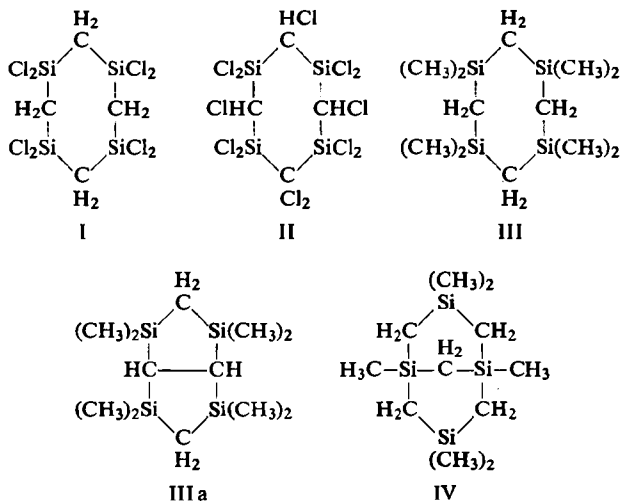
²⁾ G. FRITZ und B. RAABE, Z. anorg. allg. Chem. 286, 149 [1959]; 299, 232 [1959].

³⁾ G. FRITZ, D. HABEL, D. KUMMER und G. TEICHMANN, Z. anorg. allg. Chem. 302, 60 [1959].

⁴⁾ G. FRITZ, Angew. Chem. 70, 701 [1958].

⁵⁾ M. RENNIGER und W. RENNIGER, Acta crystallogr. [Copenhagen] 11, 564 [1958]; G. FRITZ und J. GROBE, Z. anorg. allg. Chem. 299, 302 [1959].

Kühler sublimiert bzw. im Destillat auskristallisiert. Die Kristalle sind in Pentan schwer löslich und lassen sich dadurch von den übrigen Produkten abtrennen und durch Umkristallisieren aus heißem Benzol reinigen. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung liefern die Formel $\text{Si}_4\text{Cl}_8\text{C}_4\text{H}_8$. Das gesamte Chlor ist am Silicium gebunden, da es sich in neutraler wäßrig-alkoholischer Lösung abspalten läßt. Die Verbindung zeigt keine Reduktion von AgNO_3 und keine H_2 -Entwicklung in Laugen, so daß sie keine SiH- oder Si-Si-Gruppen enthält (keine Si-H-Bande im IR-Spektrum). Die Si-Atome müssen demnach jeweils über ein C-Atom verbunden sein. So ergibt sich für das $\text{Si}_4\text{Cl}_8\text{C}_4\text{H}_8$ die ringförmige Strukturformel I.

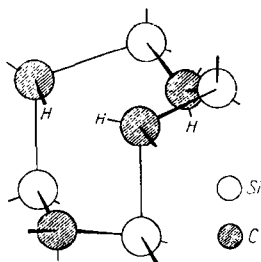


Näheren Aufschluß über die sterischen Verhältnisse in I erhält man durch eine Photochlorierung der CH-Gruppen bis zur sterisch möglichen Endstufe und einen anschließenden alkalischen Abbau. Silicium-methylen-Verbindungen lassen sich vollständig chlorieren, wie wir durch Photochlorierung des $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ zum $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ ⁶⁾ und des $\text{Si}_3\text{Cl}_6\text{C}_3\text{H}_6$ (*Si*-Hexachlor-cyclocarbosilan) zum $\text{Si}_3\text{Cl}_6\text{C}_3\text{Cl}_6$ (*Si*-Hexachlor-C-hexachlor-cyclocarbosilan)⁷⁾ zeigen konnten. Die C-chlorierten Verbindungen lassen sich durch alkalische Hydrolyse spalten, wobei aus der CCl_2 -Gruppe CH_2Cl_2 entsteht⁶⁾ und die CHCl -Gruppen unter Abspaltung von Cl-Ionen zerlegt werden. Die Photochlorierung von I führt unter Aufnahme von 5 Cl-Atomen zum $\text{Si}_4\text{Cl}_8\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_5$ (II), das sich isolieren und alkalisch abbauen läßt. Dabei bildet sich ein Mol. CH_2Cl_2 und drei Cl-Ionen (zusätzlich zu den acht aus den SiCl -Gruppen), so daß II eine CCl_2 -Gruppe und drei CHCl -Gruppen enthält. Nach dem Kalottenmodell von I gibt es nur eine Anordnung (*trans*-Form), in der aus sterischen Gründen eine CH_2 -Gruppe in CCl_2 übergeführt werden kann (Abbild. 1). Die übrigen drei CH_2 -Gruppen liegen dann so, daß jeweils nur ein H-Atom durch Cl zu ersetzen ist. Somit entspricht II einer sterisch maximalen Chlorierungsstufe von I.

⁶⁾ G. FRITZ, J. GROBE und D. KSINSIK, Z. anorg. allg. Chem. **302**, 175 [1959].

⁷⁾ G. FRITZ, D. HABEL und G. TEICHMANN, Z. anorg. allg. Chem. **303**, 85 [1960].

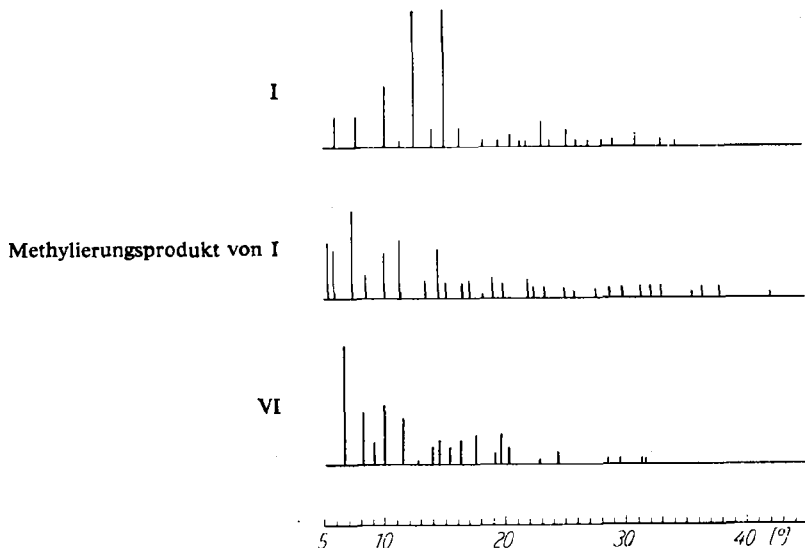
Das Auftreten einer CCl_2 -Gruppe legt die Konfiguration der Molekel fest und schließt für II die sterische Anordnung aus, in der alle vier CH_2 -Gruppen so liegen,



Abbild. 1. Räumliche Anordnung von II

daß in jeder nur ein H durch Cl zu ersetzen ist (Kalottenmodell). Abbild. 1 veranschaulicht die Gestalt von II. Es sind die H-Atome eingezeichnet, die aus sterischen Gründen nicht durch Chlor ersetzt werden können, wie man leicht sieht, wenn das Kalottenmodell nach dieser Form aufgebaut wird.

Nachtrag b. d. Korr. (2. 8. 1962): Mit CH_3MgCl läßt sich I methylieren. Dabei bildet sich eine weiße kristalline Verbindung (Schmp. 141°), in der das Verhältnis $\text{Si}:\text{C} = 1:3$ ist, so daß bei dem gemessenen Molekulargewicht von 277 die Molekel 4 Si- und 12 C-Atome enthält. Danach lag zunächst die Vermutung nahe, daß der



Abbild. 2. Debyeogramme ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) von $\text{Si}_4\text{Cl}_8(\text{CH}_2)_4$ (I), dem Methylierungsprodukt von I und $\text{Si}_4\text{C}_{11}\text{H}_{28}$ (IV)

vollmethylierte Ring III entstanden sei. Noch nicht völlig abgeschlossene kristallographische Untersuchungen an dieser Verbindung⁸⁾ lassen erkennen, daß im Ring sich Si- und C-Atome abwechseln, daß aber zwei gegenüberstehende C-Atome einen

⁸⁾ E. KRAHÉ, Diplomarb. Univ. Münster, 1961.

so geringen Abstand haben, daß eine C—C-Bindung anzunehmen ist, so daß für das Methylierungsprodukt Formel IIIa mit der Summenformel $\text{Si}_4\text{C}_{12}\text{H}_{30}$ diskutiert werden muß. Es wurde deshalb der Achtring III über eine übersichtliche stufenweise metallorganische Synthese aufgebaut⁹⁾ und mit dem Methylierungsprodukt von I verglichen. Dieser Vergleich (Gaschromatogramm, Drehkristallaufnahme) läßt eindeutig erkennen, daß zwei verschiedene Substanzen vorliegen und bei der Methylierung von I der einfache Ring III nicht gebildet wird.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Ausführung der Pyrolyse sowie die Isolierung und Reinigung der Verbindungen erfolgte nach unseren früheren Angaben³⁾.

I: Sdp.₂₈ 175°; Schmp. 247° (abgeschmolzenes Röhrchen unter 1 at N_2).

$\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_8\text{Si}_4$ (451.7) Ber. C 10.5 H 1.8 Cl 62.8 Si 24.8

Gef. C 10.4 H 1.7 Cl 62.2 Si 24.8 Mol.-Gew. 460 (kryoskop. in Benzol)

Chlorierung von I zu II: In die Suspension von 5 g I in 100ccm Tetrachlorkohlenstoff (I ist in CCl_4 schwer löslich) wurde unter UV-Bestrahlung und ständigem Rühren (siedender CCl_4) 30 Stdn. Chlor eingeleitet, bis keine Chloraufnahme mehr erfolgte. Das gebildete Chlorierungsprodukt (II) ist löslich in CCl_4 . Nach Abdestillieren des Lösungsmittels, Isolierung des langsam kristallisierenden II.

Mol.-Gew. ber. 624.4, gef. 623 (kryoskop. in Benzol)

Zur Bestimmung der CCl_2 -Gruppen wurde II mit 20-proz. Natronlauge hydrolysiert; CH_2Cl_2 wurde gaschromatographisch nach unseren früheren Angaben⁶⁾ bestimmt. Aus 162.9 mg II bildeten sich 6.2ccm CH_2Cl_2 , aus 491.2mg II 18.2ccm CH_2Cl_2 ; Mol II : $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 1 : 1.06$. Demnach enthält II eine CCl_2 - und drei CHCl -Gruppen.

Methylierung von I: Die Lösung von 2.7 g I in 80ccm Benzol ließ man in einen dreifachen Überschuß von CH_3MgJ in Diäthyläther eintropfen, erhitze 5 Stdn. unter Rückfluß, destillierte anschließend das Lösungsmittel ab, setzte 10ccm Diäthyläther zu und erhitze 12 Stdn. unter Rückfluß. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der trockene Rückstand noch 5 Stdn. auf 200° erwärmt. Dabei schieden sich an den kühleren Gefäßwänden weiße Kristalle ab. Der Rückstand wurde nach der Hydrolyse wie üblich aufgearbeitet. Reinigung der Kristalle durch Sublimation im Ölpumpenvakuum um 100°. Sdp.₇₆₀ 220°, Schmp. 141°.

$\text{Si}_4\text{C}_{12}\text{H}_{30}$ (286.7) Ber. C 50.35 H 10.49 Si 39.10

Gef. C 50.8 H 10.06 Si 38.95 Mol.-Gew. 277

⁹⁾ G. FRITZ und H. BURDT, Z. anorg. allg. Chem. 314, 35 [1962].