

## RICHARD MÜLLER und WINFRIED MÜLLER

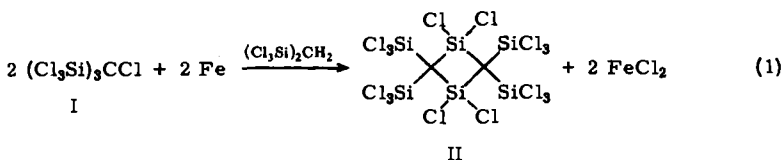
Über Silikone, LXXXII<sup>1)</sup>Über Trichlorsilylgruppen enthaltende 1.3-Disilacyclobutane<sup>2)</sup>

Aus dem Institut für Silikon- und Fluorkarbon-Chemie, Radebeul-Dresden

(Eingegangen am 21. November 1963)

Es wurden zwei, Trichlorsilylgruppen enthaltende, 1.3-Disilacyclobutane durch Dechlorieren von Tris-trichlorsilyl-chlormethan (I) bzw. Bis-trichlorsilyl-chlormethan (III) dargestellt. Die aus III gewonnene Verbindung ist identisch mit einem Produkt, das bei der Umsetzung von Chloroform mit Silicium erhalten wurde. Ihre Kennzeichnung erfolgte einerseits durch Spaltung des Ringes, andererseits durch das IR-Spektrum.

Kürzlich berichteten wir<sup>3)</sup> über die Bildung von 1.1.3.3-Tetrachlor-2.2.4.4-tetrakis-trichlorsilyl-1.3-disilacyclobutan (II) und Tetrakis-trichlorsilyl-methan  $(Cl_3Si)_4C$  bei der Umsetzung von Tris-trichlorsilyl-chlormethan (I) mit Silicium-Kupfer-Gemischen. Es wurde vermutet, daß II durch Dechlorierung von I entstanden war, da zum Aufbau der vierten Trichlorsilylgruppe im  $(Cl_3Si)_4C$  während der direkten Synthese mehrere Molekeln I in dieser Weise reagiert haben müssen. Die Dechlorierung sollte infolgedessen auch ohne Silicium möglich sein. Zunächst wurde die Umsetzung von I mit Kupfer versucht. Zwischen 300 und 600° entstand II jedoch nicht. Mit anderen Halogenacceptoren ergab sich folgendes: Sowohl Eisen als auch säuregereinigtes eisenfreies Silicium lieferten mit I bei 400 bzw. 500° II. Zusatz geringer Mengen Kupfer erhöhte die Ausbeute und setzte außerdem z. B. beim Eisen die Umsetzungstemperatur so weit herab, daß bereits in einem hochsiedenden Lösungsmittel wie Bis-trichlorsilyl-methan (VI) bei etwa 190° gearbeitet werden konnte.



Nach Gl. (1) wurde in beiden Molekeln von I sowohl ein an Kohlenstoff als auch ein an Silicium gebundenes Chloratom abgespalten. Wie Eisen verhielt sich in bezug auf die Ringbildung auch Silicium. Dagegen reagierten Kupfer und Zinn allein lediglich mit dem an Kohlenstoff gebundenen Chlor. Für die weitergehende Umsetzung nach (1) aber wirkten sie trotzdem als Katalysatoren. Wir nehmen an, daß I auf Kupfer chemisorbiert wurde. Die dadurch hervorgerufene Deformation der C—Cl-

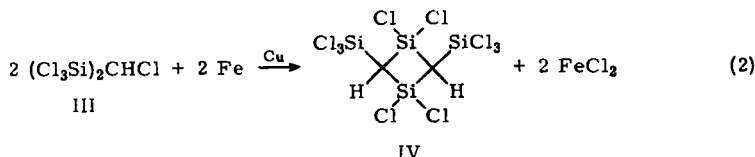
<sup>1)</sup> LXXXI. Mittell.: H. RÖSLER und H. GÜMBEL, *Plaste u. Kautschuk* **10**, 672 [1963].

<sup>2)</sup> Teil einer bei der Techn. Universität Dresden einzureichenden Dissertat. von WINFRIED MÜLLER.

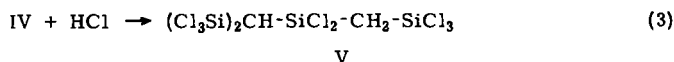
<sup>3)</sup> RICH. MÜLLER und W. MÜLLER, *Chem. Ber.* **96**, 2894 [1963].

und einer benachbarten Si—Cl-Bindung befähigte diese, mit Eisen oder Silicium zu reagieren. Das dabei gebildete Dechlorierungsprodukt dimerisierte sich dann zu II\*).

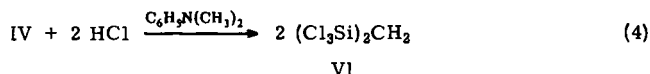
Diese Vorstellungen wandten wir auch auf die Synthese von 1.1.3.3-Tetrachlor-2.4-bis-trichlorsilyl-1.3-disilacyclobutan (IV) an, das danach durch Überleiten von Bis-trichlorsilyl-chlormethan (III) über ein Eisen-Kupfer-Gemisch bei 350° erhalten wurde.



Die Charakterisierung von IV erfolgte durch die bereits bei II angewandte Spaltung des Si—C-Vierringes<sup>3)</sup> mit Chlorwasserstoff bei 150°:



Im Gegensatz zur früher mitgeteilten<sup>3)</sup> Spaltung von II erfolgte demnach bei IV nur Ringöffnung zum 1.1.1.3.3.5.5.5-Octachlor-2-trichlorsilyl-1.3.5-trisilapentan (V) ohne Halbierung der Molekel. Ein analoger Reaktionsverlauf ist für die Einwirkung von Bromwasserstoff auf 1.1.3.3-Tetramethyl-1.3-disilacyclobutan beschrieben worden<sup>4)</sup>. Darüber hinaus ließ sich IV mit Chlorwasserstoff in Gegenwart von Dimethylanilin<sup>5)</sup> vollständig spalten:



Auch das lineare V setzte sich mit Chlorwasserstoff und Dimethylanilin zu VI um.

Nach unseren Vorstellungen bildet sich III als Zwischenverbindung bei der Umsetzung von Chloroform mit Silicium-Kupfer-Gemischen<sup>6)</sup>. Eine Bestätigung hierfür lieferte die mit III durchgeführte direkte Synthese von Tris-trichlorsilyl-methan  $(\text{Cl}_3\text{Si})_3\text{CH}$ <sup>7)</sup>. Deshalb war bei der ersten Umsetzung ebenfalls mit dem Auftreten von IV zu rechnen. RICH. MÜLLER und G. SEITZ hatten unter anderen Nebenprodukten ein „Oligomeres“ (Schmp. 86.6—88°) gefunden<sup>6)</sup>. Beim Versuch, diesem eine Struktur zuzuordnen, wurde auch der für IV angegebene Aufbau in Erwägung gezogen. Es gelang damals jedoch nicht, die Verbindung eindeutig zu identifizieren.

\*) Auch G. FRITZ und J. GROBE, Z. anorg. allg. Chem. **315**, 157 [1962], nehmen als Vorstufe für ein 1.3-Disilacyclobutan ein Biradikal an.

4) RICH. MÜLLER, R. KÖHNE und H. BEYER, Chem. Ber. **95**, 3030 [1962]; G. FRITZ, W. KEMMERLING, H. SONNTAG, H. J. BECHER, E. A. V. EBSWORTH und J. GROBE, Z. anorg. allg. Chem. **321**, 10 [1963].

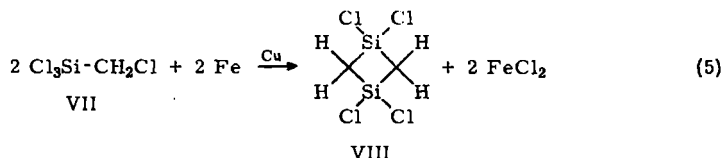
5) Vgl. RICH. MÜLLER und W. MÜLLER, LXXXIII. Mitteil. über Silikone, Chem. Ber. **97**, 1115 [1964], nachstehend.

6) RICH. MÜLLER und G. SEITZ, Chem. Ber. **91**, 22 [1958]; Dissertat. G. SEITZ, Techn Hochschule Dresden 1954.

7) A. D. PETROW, S. J. SADYCHSADE, E. A. TSCHERNYSCHEW und W. F. MIRONOW, J. allg. Chem. (russ.) **26**, 1248 [1956].

Wir isolierten jetzt ebenfalls das „Oligomere“ aus den nach gleichem Verfahren erhaltenen Produkten. Durch Elementaranalyse, IR-Spektrum sowie die oben angegebenen Reaktionen erwies sich die Substanz als mit IV identisch.

Versuche, entsprechend den Gl. (1) und (2) auch 1.1.3.3-Tetrachlor-1.3-disilacyclobutan (VIII) aus Trichlorsilyl-chlormethan (VII) herzustellen, waren erfolglos:



Auch das seit langem bekannte 1.1.3.3.5.5-Hexachlor-1.3.5-trisilacyclohexan<sup>8)</sup> fiel dabei nicht an. Offenbar ist die Ringbildung in diesem Falle nicht begünstigt.

Wir danken Herrn Dr. rer. nat. habil. H. REUTHER für die Mol.-Gewichtsbestimmungen, Herrn Dr. rer. nat. H. ROTZSCHE für die Durchführung der Analysen und Herrn Dipl.-Chem. W. GROCHALSKI für die Aufnahme der IR-Spektren.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Ausgangsstoffe:* I wurde aus  $(\text{Cl}_3\text{Si})_3\text{CH}$  gewonnen<sup>6)</sup>. Die Darstellung von III und VII erfolgte durch Chlorieren von VI bzw. Methyltrichlorsilan bei Raumtemperatur unter UV-Bestrahlung. Dabei arbeiteten wir wie üblich mit dreifachem Chlorsilanüberschuß, um die Bildung höher chlorierter Verbindungen zurückzudrängen. Reines Silicium wurde durch Säurebehandlung eines 98-proz. Produktes erhalten<sup>9)</sup>.

*Darstellung von II i. Vak.:* Die Umsetzung erfolgte bei den jeweils angegebenen Temperaturen und 5 Torr in einem einseitig zugeschmolzenen Glasrohr von 650 mm Länge und 30 mm Durchmesser. Das *Metallpulver* befand sich in der durch einen elektrischen Widerstandsofen beheizten Zone von 500 mm Länge. Zuvor waren in den abgeschmolzenen Teil, der 100 mm aus dem Ofen herausragte, 18 g (40 mMol) I gegeben worden. Dieses wurde durch Erhitzen mit einer Infrarotlampe möglichst gleichmäßig innerhalb von 50 Min. in die Reaktionszone sublimiert. Die Trennung von II (Schmp. 276–278°) und  $(\text{Cl}_3\text{Si})_4\text{C}$  erfolgte durch Um-

Übersicht über die Reaktionsprodukte der Umsetzung von Tris-trichlorsilyl-chlormethan (I) mit verschiedenen Halogenacceptoren

Halogen-acceptor	Temperatur (°C)	Ausb. an II (% d. Th.)	weitere Produkte
Fe	400	7	8 g I
Si	500	7	2.2 g $(\text{Cl}_3\text{Si})_4\text{C}$ , 5 g I
Fe/Cu (10:1)	350	26	1 g $\text{SiCl}_4$ , 6 g I

<sup>8)</sup> W. PATNODE und R. SCHIESSLER, Amer. Pat. 2381000 und 2381002; C. A. 39, 4888, 4887 [1945]; G. FRITZ und H. THIELKING, Z. anorg. allg. Chem. 306, 39 [1960]; G. FRITZ, D. HABEL, D. KUMMER und G. TEICHMANN, ebenda 302, 60 [1959].

<sup>9)</sup> RICH. MÜLLER und H. GÜMBEL, LXIX. Mitteil. über Silikone, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

krystallisieren aus Petroläther und anschließende Sublimation i. Vak. Im einzelnen wurden die in der Tabelle (S. 1113) angeführten Produkte erhalten.

*II*:  $C_2Cl_{16}Si_6$  (759.9) Ber. C 3.16  $Cl_{(h)}$  74.66 Si 22.18 Gef. C 3.17  $Cl_{(h)}$ <sup>\*)</sup> 74.5 Si 22.1 Mol.-Gew. 765 (ebullioskop. in Benzol)

<sup>\*)</sup>  $Cl_{(h)}$  = hydrolysierbares Chlor.

*Darstellung von II in Lösung*: Eine unter Feuchtigkeitsausschluß hergestellte Lösung von 25 g (55 mMol) *I* in 50 ccm VI erhitzen wir mit 3.6 g Eisen- und 1.8 g Kupferpulver 10 Stdn. unter Rühren zum Sieden. Danach wurden die Feststoffe von der Lösung abfiltriert und VI sowie unumgesetztes I aus dem Filtrat i. Vak. abdestilliert bzw. -sublimiert. Extraktion des dabei erhaltenen Rückstandes sowie der Feststoffe mit Petroläther lieferte 4 g (5 mMol) *II*. Ausb. 19%, Schmp. 276–278°.

*Darstellung von IV durch Dechlorieren von III*: 75 g (236 mMol) *III* wurden im Verlauf von 2 Stdn. über ein Gemisch aus 150 g Eisen- und 75 g Kupferpulver geleitet. Dieses befand sich in einem Reaktionsrohr von 1 m Länge und 30 mm Durchmesser und war mit einem elektrischen Widerstandsofen auf 350° erhitzt worden. Die Fraktionierung des aufgefangenen Reaktionsproduktes i. Vak. ergab 20 g (41 mMol, 34%) *IV*, Sdp.-7 150–152°. Aus Petroläther Schmp. 87–88°.

$C_2H_2Cl_{10}Si_4$  (492.9) Ber. C 4.87 H 0.41  $Cl_{(h)}$  71.93 Si 22.79  
Gef. C 5.0 H 0.50  $Cl_{(h)}$  72.3 Si 23.1

*IV als Nebenprodukt bei der Umsetzung von Si mit  $CHCl_3$ <sup>6)</sup>*: Das durch Destillation des erhaltenen Reaktionsgemisches abgetrennte *IV* wurde aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. 87–88°.

Gef. C 5.12 H 0.52  $Cl_{(h)}$  71.8 Si 22.6 Mol.-Gew. 505 (kryoskop. in Benzol)

*Spaltung von IV mit Chlorwasserstoff*: In 10 g (20 mMol) *IV* wurde 3 Stdn. lang bei 150° trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Vakuumdestillation lieferte 8 g (15 mMol) *V*. Ausb. 74%, Sdp.<sub>3</sub> 153–156°.

$C_2H_3Cl_{11}Si_4$  (529.4) Ber. C 4.54 H 0.57  $Cl_{(h)}$  73.67 Si 21.22  
Gef. C 4.7 H 0.64  $Cl_{(h)}$  73.1 Si 20.7  
Mol.-Gew. 491 (kryoskop. in Benzol)

*Spaltung von IV mit Chlorwasserstoff und Dimethylanilin*: In das Gemisch aus 16.0 g (32 mMol) *IV* und 1.6 g Dimethylanilin wurde bei 150° 3 Stdn. lang trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Den Inhalt des Kolbens destillierte man zunächst i. Vak., die Hauptfraktion anschließend unter Normalbedingungen. Ausb. 14.0 g (50 mMol, 76%) *VI*, Sdp. 184–185°.

$CH_2Cl_6Si_2$  (282.9) Ber.  $Cl_{(h)}$  75.19 Gef.  $Cl_{(h)}$  75.1

*Spaltung von V*: In die Mischung aus 8.0 g (15 mMol) *V* und 0.8 g Dimethylanilin leitete man 3 Stdn. lang bei 150° trockenen Chlorwasserstoff ein. Das Reaktionsgemisch wurde wie oben aufgearbeitet. Ausb. 6.0 g (21 mMol, 70%) *VI*, Sdp. 184.5–185.5°. Gef.  $Cl_{(h)}$  75.0.

*Infrarot-Spektren*: Für die Aufnahmen verwendeten wir ein Spektralphotometer UR 10 des VEB Carl Zeiß, Jena. Es wurden Lösungen in  $CCl_4$  mit  $c = 100$  mg *II*/ccm und  $c = 50$  mg *IV*/ccm in einer KBr-Küvette (Schichtdicke 0.06 mm) untersucht.

Die Verbindungen zeigten folgende Banden:

*II*: 482 (st), 509 (st), 570 (st), 580 (st), 607 (sst), 625 (sch, m), 669 (st), 719 (sst), 733 (st), 823 (sst), 880 (s), 910 (s), 940 (s) (aufgenommener Bereich 400–1000/cm).

*IV*: 450 (s), 488 (st), 538 (s), 587 (sst), 595 (sst), 607 (sch, st), 665 (sch, m), 683 (sch, st), 705 (sst), 730 (sch, s), 858 (sst), 904 (st), 938 (m), 980 (s), 1015 (sch, m), 1028 (st), 1074 (st) (aufgenommener Bereich 400–1200/cm).