

Richard Müller und Sigrid Reichel

Über Silikone, CIV<sup>1)</sup>

## Methoxylierung, Methylierung und Reduktion von trichlorsilyl-substituierten Methanen und Chlormethanen<sup>2)</sup>

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

(Eingegangen am 4. August 1965)

Während die Methoxylierung der Trichlorsilylmethane und -chlormethane außer beim Tetraakis-trichlorsilyl-methan ohne Nebenreaktionen zu den erwarteten Methoxylierungsprodukten führt, traten bei der Methylierung, vor allem der am Kohlenstoff perchlorierten Ausgangsverbindungen, Reduktion und Substitution der CCl-Bindung ein. Reduktion von Bis-trichlorsilyl-chlormethan mit LiAlH<sub>4</sub> ergab Disilylmethan.

In Fortsetzung unserer Arbeiten über Fluorierungen von Trichlorsilyl-methanen und -chlormethanen<sup>3,4)</sup> wurden folgende Verbindungen methoxyliert, einige methyliert und reduziert:

Cl <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> Cl	(1)	Trichlorsilyl-chlormethan
Cl <sub>3</sub> SiCHCl <sub>2</sub>	(2)	Trichlorsilyl-dichlormethan
Cl <sub>3</sub> SiCCl <sub>3</sub>	(3)	Trichlorsilyl-trichlormethan
(Cl <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	(4)	Bis-trichlorsilyl-methan
(Cl <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> CHCl	(5)	Bis-trichlorsilyl-chlormethan
(Cl <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub>	(6)	Bis-trichlorsilyl-dichlormethan
(Cl <sub>3</sub> Si) <sub>3</sub> CH	(7)	Tris-trichlorsilyl-methan
(Cl <sub>3</sub> Si) <sub>3</sub> CCl	(8)	Tris-trichlorsilyl-chlormethan
(Cl <sub>3</sub> Si) <sub>4</sub> C	(9)	Tetrakis-trichlorsilyl-methan

### Methoxylierungen

Die für die Si—C-Bindung schonendste Substitutionsreaktion, die man an der SiCl-Bindung ausführen kann, ist die Methoxylierung<sup>5)</sup>. Zur Absorption des freiwerdenden Chlorwasserstoffs verwendeten wir dabei Ammoniak. Als Beispiel sei die Umsetzung von Tris-trichlorsilyl-methan (7) zu Tris-trimethoxysilyl-methan (10) beschrieben:



1) CIII. Mittell.: *Rich. Müller* und *Chr. Dathe*, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.

2) Teil einer bei der Techn. Univ. Dresden einzureichenden Dissertat. von *S. Reichel*.

3) *Rich. Müller*, *S. Reichel* und *Ch. Dathe*, *Chem. Ber.* **97**, 1673 (1964).

4) *Rich. Müller* und *S. Reichel*, *Chem. Ber.* **98**, 3874 (1965).

5) *W. Zimmermann*, *Chem. Ber.* **87**, 887 (1954).

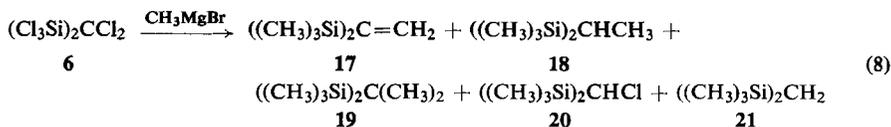


**15** könnte aus **13** entsprechend Gl. (5) mit Magnesium an Stelle des Kupfers entstanden sein. Andererseits hätten sich u. U. auch magnesiumorganische Verbindungen nach Gl. (7) bilden können, die mit Wasser zu **12** führten.



Ebenso könnte **11** entstanden sein.

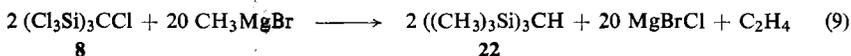
Die Bildung von **11** und **12** wäre u. U. auch ähnlich wie das Ergebnis zu erklären, das *Fritz* und *Grobe*<sup>9)</sup> bei der Methylierung von Bis-trichlorsilyl-dichlormethan (**6**) erhielten. Sie fanden statt Bis-trimethylsilyl-dichlormethan die Verbindungen **17–21**.



**17** entsteht durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus 1-Chlor-1.1-bis-trimethylsilyl-äthan. Das Auftreten von **18**, **20** und **21** wird auf Reduktion durch Methylmagnesiumbromid bzw. auf doppelte Umsetzung der CCl-Bindung mit SiH-Bindungen (Nebenprodukte der Methylierung) zurückgeführt.

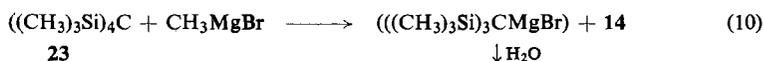
Abläufe nach Gl. (7) lehnen die Autoren ab; sie werden aber durch Arbeiten von *Merker* und *Scott*<sup>10)</sup> wahrscheinlich, die bei der Darstellung von Tetrakis-trimethylsilyl-methan (**23**) aus Trimethylchlorsilan, Magnesium und Tetrabromkohlenstoff in Tetrahydrofuran auch Tris- (**22**) und Bis-trimethylsilyl-methan (**21**) erhielten. Sie führen dies auf vorübergehende Bildung magnesiumorganischer Verbindungen zurück, die mit Wasser **22** und **21** ergäben.

Bis-trichlorsilyl-methan (**4**), -chlormethan (**5**) und Tris-trichlorsilyl-methan (**7**)<sup>11,12)</sup> lassen sich ohne Bildung von Nebenprodukten methylieren, während Tris-trichlorsilyl-chlormethan (**8**) weder Tris-trimethylsilyl-chlormethan noch das auf anderem Wege zugängliche 1.1.1-Tris-trimethylsilyl-äthan<sup>13)</sup> gibt. Es entsteht vielmehr, wahrscheinlich nach (9), nur Tris-trimethylsilyl-methan (**22**).



**22** könnte auch durch Umsetzen mit Magnesium, ähnlich wie **11** und **12** nach Gl. (7), entstanden sein.

Tetrakis-trichlorsilyl-methan (**9**) setzt sich nicht zu Tetrakis-trimethylsilyl-methan (**23**), sondern zu **22** um, wobei es **14** abspaltete, wie wir in Fortsetzung der Arbeit von *Beyer*<sup>8)</sup> feststellten.



<sup>9)</sup> G. Fritz und J. Grobe, Z. anorg. allg. Chem. **309**, 77 (1961).

<sup>10)</sup> R. L. Merker und Mary I. Scott, J. org. Chemistry **29**, 953 (1964).

<sup>11)</sup> F. W. Mironow und N. A. Pogonkina, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1955**, 182; C. **1955**, 10967.

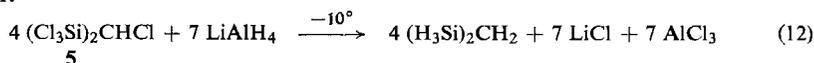
<sup>12)</sup> Rich. Müller und G. Seitz, Chem. Ber. **91**, 22 (1958).

<sup>13)</sup> R. L. Merker und Mary I. Scott, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2243 (1963).

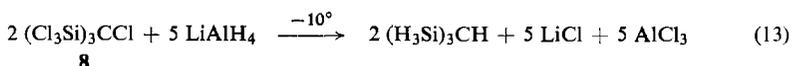
SiC-Spaltung von **9** wurde schon bei der Methoxylierung (Gl. 2) und Fluorierung<sup>4)</sup> beobachtet.

### Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid

Nach Kaez und Stone<sup>14)</sup> reduziert Lithiumaluminiumhydrid **1**, **2** und **3**, wobei die CCl-Bindungen erhalten bleiben. **6** reagiert in Äther damit zu Disilyldichlormethan<sup>15)</sup>, während in **5** die CCl-Bindung selbst bei  $-10^\circ$  reduziert wird. Es entsteht Disilylmethan:



Die Reduktion von **7** ergibt Trisilylmethan<sup>16)</sup>. **8** verhält sich wie **5** und führte unter gleichen Bedingungen auch nur zum Trisilylmethan<sup>17)</sup>.



**9** wurde nicht mit Lithiumaluminiumhydrid umgesetzt.

Wenn man die Methylierung und die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid der Trichlorsilyl-methane und -chlormethane vergleicht, ist überraschend, daß die am Kohlenstoff perchlorierten Verbindungen bei der Umsetzung mit Methylmagnesiumbromid eine Reduktion der CCl-Bindung erleiden (**3**, **6** und **8**), während sich **3** und **6** mit Lithiumaluminiumhydrid unter Erhalt der CCl-Bindung umsetzen. **5** reagiert bei der Methylierung ohne Nebenreaktionen zu **20**, dagegen tauscht es mit Lithiumaluminiumhydrid, genau wie **8**, die CCl- gegen eine CH-Bindung aus. In Tab. 1 sind die Ergebnisse zusammengestellt; „n“ bedeutet normal verlaufende Substitution; anderenfalls werden alle Reaktionsprodukte aufgeführt.

Tab. 1. Reaktionsprodukte bei der Methoxylierung, Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  und Methylierung der Trichlorsilyl-methane und -chlormethane

Ausgangs- verbindungen	Methoxy- lierung	Reduktion	Methylierung
<b>1</b>	n	n *)	n
<b>2</b>	n	n *)	n
<b>3</b>	n	n *)	<b>11</b> , <b>12</b> , <b>13</b> , <b>14</b> , <b>15</b> , $\text{HCCl}_3$ , $\text{H}_2\text{CCl}_2$
<b>4</b>	n	n *)	n *)
<b>5</b>	n	$(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$	n
<b>6</b>	n	n	<b>17</b> , <b>18</b> , <b>19</b> , <b>20</b> , <b>21</b> *)
<b>7</b>	n	n	n
<b>8</b>	n	$(\text{H}_3\text{Si})_3\text{CH}$	<b>22</b>
<b>9</b>	<b>10</b>	—	<b>22</b>

\*) Der Literatur<sup>11,14,15,17)</sup> entnommen.

<sup>14)</sup> H. D. Kaez und F. G. Stone, J. chem. Soc. [London] **1957**, 1433.

<sup>15)</sup> G. Fritz, G. Teichmann und H. Thielking, Angew. Chem. **72**, 209 (1960).

<sup>16)</sup> E. Amberger und H. D. Boeters, Chem. Ber. **97**, 1999 (1964).

<sup>17)</sup> Rich. Müller und S. Reichel, Chem. Ber. **98**, 993 (1965).

Herrn Dr. W. Müller danken wir für die Verbindungen 4, 7 und 9, Herrn Dr. H. Rotzsche für Elementar- und gaschromatographische Analysen und Herrn Dr. H. Reuther für die Bestimmung der Molekulargewichte und physikalischen Daten.

## Beschreibung der Versuche

### Methoxylierungen

*Apparatur:* 2-l-Dreihalskolben, Rührer, Rückflußkühler mit Gasableitung und Blasenähler, Gaseinleitungsrohr für über Ätzkali getrocknetes Ammoniak, Tropftrichter.

In 1 l getrocknetem Petroläther wurden gewöhnlich 0.1 Mol *Trichlorsilylmethan* oder *-chlormethan* gelöst und unter Einleiten von *Ammoniak* überschüss. absol. *Methanol* zuge tropft. Sobald die Lösung alkalisch reagierte, wurde das gebildete Ammoniumchlorid abge setzt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert.

*Bis-trimethoxysilyl-chlormethan:* 95 g (0.30 Mol) *Bis-trichlorsilyl-chlormethan* (5) in 1 l Petroläther wurden mit 160 g (5.0 Mol) absol. *Methanol* unter Einleiten von *Ammoniak* umge setzt. Der Rückstand, *Bis-trimethoxysilyl-chlormethan*, betrug 81 g (99%).

*Tris-trimethoxysilyl-methan* (10) aus *Tetrakis-trichlorsilyl-methan* (9): 37 g (67 mMol) sehr schwer lösliches 9 wurden in 1.5 l wasserfreiem Petroläther gelöst und unter Einleiten von *Ammoniak* mit 78 g (2.4 Mol) absol. *Methanol* umgesetzt, anschließend 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, gebildetes Ammoniumchlorid abgesaugt und das Filtrat wie üblich aufgearbeitet. Der Rückstand von 23 g (91%) *Tris-trimethoxysilyl-methan* wurde i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>4</sub> 103° (Lit.<sup>12</sup>): 125°/5 Torr),  $n_D^{20}$  1.4208 (Lit.<sup>12</sup>): 1.4210). Im Vorlauf wurde *Tetramethoxysilan* gaschromatographisch (Tab. 5) nachgewiesen.

Umsetzung ohne Einleiten von *Ammoniak* führte zu den gleichen Produkten, nur mit schlechteren Ausbeuten.

Tab. 2. Ergebnisse der Methoxylierung

Verbindungen	% Ausb. Sdp./ Torr	$n_D^{20}$ Reinheit <sup>a)</sup> (%)	Mol.- Gew. <sup>b)</sup>	C	Analyse			Si
					H	Cl <sup>c)</sup>		
(CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> Cl (aus 1)	70 32°/6	1.4070 95.5	Ber. 170.7 Gef. 172	28.14 28.72	6.55 6.52	20.76 21.3	16.45 16.0	
(CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> SiCHCl <sub>2</sub> (aus 2)	78 55°/2	1.4282 98.1	Ber. 205.1 Gef. 198	23.42 23.33	4.92 4.90	34.57 35.0	13.69 13.0	
(CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> SiCCl <sub>3</sub> (aus 3)	73 <sup>d)</sup> 56°/5 <sup>d)</sup>	1.4401 <sup>d)</sup> 96.0	Ber. 239.6 Gef. 239	20.06 21.11	3.79 3.81	44.40 40.5	11.71 12.0	
((CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (aus 4)	83 107°/4	1.4079 96.2	Ber. 256.4 Gef. 255	32.79 33.16	7.86 7.8	0.0 0.0	21.91 21.91	
((CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> CHCl (aus 5)	84 73°/2	1.4248 99.3	Ber. 290.8 Gef. 288	28.90 29.02	6.58 6.55	12.19 12.6	19.31 19.2	
((CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> (aus 6)	90 141°/8	1.4375 97.7	Ber. 325.3 Gef. 284	25.85 25.46	5.58 5.52	21.80 22.0	17.27 16.1	
((CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> Si) <sub>3</sub> CH (aus 7) (aus 9)	87 <sup>e)</sup> 103°/4 <sup>e)</sup> 91	1.4220 <sup>e)</sup> 97.9 1.4208	Ber. 376.6 Gef. 362 Gef. 354	31.90 32.75 32.10	7.50 7.5 7.45	0.0 0.4 0.0	22.73 21.9 21.4	
((CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> Si) <sub>3</sub> CCl (aus 8)	103°/4 87 122°/4	nicht best. 1.4442 91.2	Ber. 411.0 Gef. 392	29.22 29.5	6.62 6.7	8.63 8.9	20.50 19.4	

a) Gaschromatographisch; Bedingungen s. Tab. 5. b) Kryoskop. in Benzol. c) Nach Parr. d) Lit.<sup>5)</sup>: Ausb. 48%, Sdp.<sub>4</sub> 50°,  $n_D^{20}$  1.4411. e) Lit.<sup>12)</sup>: Ausb. 40%, Sdp.<sub>5</sub> 124°,  $n_D^{20}$  1.4210.

*Methylierungen*

*Apparatur:* 2-l-Dreihalskolben mit Thermometer, Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler, an den sich eine auf  $-78^\circ$  gekühlte Falle anschloß.

## Beispiele:

*Trimethylsilyl-dichlormethan (12):* 108 g (0.50 Mol) *Trichlorsilyl-dichlormethan (2)* in Äther wurden zu 3 Mol *Methylmagnesiumbromid* in 800 ccm Äther getropft. Nach 8 Stdn. Rückflußkochen zersetzten wir mit salzsaurem Eiswasser, ätherten dreimal aus, neutralisierten mit Natriumhydrogencarbonat, trockneten mit Natriumsulfat, destillierten den Äther ab und erhielten 48 g (61 %) **12** (s. Tab. 4).

*Methylierung von Trichlorsilyl-trichlormethan (3):* 220 g (0.87 Mol) **3** in 200 ccm Äther wurden zu 4.6 Mol *Methylmagnesiumbromid* in 1.5 l Äther getropft. Nach der oben beschriebenen Aufarbeitung blieben 97 g Rückstand, aus dem durch mehrmalige Destillation die in Tab. 3 aufgeführten Reaktionsprodukte isoliert wurden.

Die während der Reaktion angeschlossenen Kühlfallen ( $-78^\circ$ ) enthielten (neben viel Äther) 4.1 g (6%) *Tetramethylsilan (14)*, dessen Menge gaschromatographisch bestimmt wurde.

Tab. 3. Produkte der Umsetzung von 220 g Trichlorsilyl-trichlormethan (**3**) mit Methylmagnesiumbromid in Äther

Verbindungen	Sdp./Torr	$n_D^{20}$	Ausb. (g $\cong$ %)
$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ( <b>14</b> )	26°	gaschromatogr. nachgew.	4.1 $\cong$ 6
$\text{H}_2\text{CCl}_2$	42°	1.4217 (1.4246)	8.0 $\cong$ 11
$\text{HCCl}_3$	61°	1.4415 (1.4431/25°)	7.0 $\cong$ 7
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ ( <b>11</b> )	95.5°	gaschromatogr. nachgew.	8.0 $\cong$ 7.5
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCHCl}_2$ ( <b>12</b> )	135°	1.4457 (1.4430/25°) <sup>18)</sup>	11 $\cong$ 7.4
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCCl}=\text{CClSi}(\text{CH}_3)_3$ ( <b>15</b> )	102°/13 Schmp. 40°	1.4680	16 $\cong$ 16
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCCl}_3$ ( <b>13</b> )	110°/1 Schmp. 140° (66° <sup>18)</sup> )		8 $\cong$ 5

*Umsetzung von Trichlorsilyl-trichlormethan (3) zu 1,2-Dichlor-1,2-bis-trichlorsilyl-äthen (16)<sup>8)</sup>:* 253 g (1.00 Mol) **3** wurden geschmolzen und unter Rühren bei 120° 190 g (3.00 Mol) *Kupferpulver* anteilweise innerhalb von 40 Min. zugegeben, wobei heftige Reaktion und Temperaturanstieg auf 155° auftraten. Nach 4 Stdn. steigerte man langsam auf 180° und erhitze so noch einige Stdn. Bei 80–95°/1 Torr destillierten aus dem Reaktionsgemisch 94 g einer zum größten Teil beim Kühlen mit Eis erstarrenden Substanz. Beim nochmaligen Destillieren (Sdp.<sub>s</sub> 132°) wurden 72 g (40 %) **16**, Schmp. 44°, erhalten.

*Methylierung von 16 zu 1,2-Dichlor-1,2-bis-trimethylsilyl-äthen (15):* 72 g (0.20 Mol) **16** in 100 ccm absol. Äther wurden, wie beschrieben, zu 1.5 Mol *Methylmagnesiumbromid* in 500 ccm Äther getropft und 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Aufarbeitung wurde der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>1,5</sub> 90°, Ausb. 26 g (56 %) **15**. Durch Sublimation erhielt man dünne Blättchen vom Schmp. 40°, Misch-Schmp. mit dem bei der Methylierung des Trichlorsilyl-trichlormethans (**3**) erhaltenen Produkt 40°. Die IR-Spektren beider Substanzen stimmten überein.

<sup>18)</sup> J. L. Speier, J. Amer. chem. Soc. **73**, 824 (1951).

Tab. 4. Ergebnisse der Methylierungen

Verbindungen	% Ausb. Sdp./ Torr	$n_D^{20}$ Reinheit <sup>a)</sup> (%)	Mol.- Gew. <sup>b)</sup>	Analyse			
				C	H	Cl <sup>c)</sup>	Si
((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si) <sub>3</sub> CH (22)	67 <sup>12)</sup> 219°/753 <sup>12)</sup>	1.4630 <sup>12)</sup>	Ber. 232.6	51.64	12.14	0.0	36.22
(aus 7)	44 80°/2	1.4657 98	Gef. 226	51.94	12.04	0.0	35.92
(aus 8)	41 77°/1.2	1.4656 97	Gef. 214	51.98	11.55	0.0	35.6
(aus 9)	65 62°/0.8	1.4657 nicht best.					
((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> CHCl (20)	50 <sup>11)</sup> 178°/747 <sup>11)</sup>	1.4489 <sup>11)</sup>	Ber. 194.7	43.19	9.89	18.21	28.86
(aus 5)	43 45°/5	1.4500 99	Gef. 177	45.07	9.94	18.6	28.3
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> Cl (11)	33 <sup>19)</sup> ; 90 <sup>20)</sup> 97°/734 <sup>19)</sup>	1.4180 <sup>19)</sup>	Ber. 122.7	39.16	9.04	28.90	22.90
(aus 1)	59 97°/760	1.4182 98	Gef. 121	39.9	9.8	29.3	22.30
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCHCl <sub>2</sub> (12)	70 <sup>21)</sup> 133°/730 <sup>21)</sup>	1.4430 <sup>d)21)</sup>	Ber. 157.1	30.58	6.42	45.12	17.88
(aus 2)	61 135°/760	1.4457 96.5	Gef. 143	31.1	6.53	45.0	17.55
(aus 3)	7.4 135°/760	1.4465 nicht best.	Gef. 146	29.7	5.9	nicht best.	16.7
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCCl <sub>3</sub> (13)	151°/760 <sup>18)</sup>	Schmp. 60—66° <sup>18)</sup>	Ber. 191.6	25.08	4.74	55.52	14.66
(aus 3)	5 110° <sup>b)</sup> /1	Schmp. 140° nicht best.	Gef. 185	26.20	4.95	55.28	14.84
((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCCl=) <sub>2</sub> (15)			Ber. 241.3	39.82	7.52	29.38	23.28
(aus 16)	56 90°/1.5	Schmp. 40° nicht best.					
(aus 3)	16 102°/13	Schmp. 40° nicht best.	Gef. 238	40.4	8.3	29.5	22.5

a) Gaschromatographisch; Bedingungen s. Tab. 5.

b) Kryoskop. in Benzol.

c) Nach Parr.

d)  $n_D^{25}$

Reduktion von Bis-trichlorsilyl-chlormethan (5) und Tris-trichlorsilyl-chlormethan (8) mit LiAlH<sub>4</sub>: Apparatur s. Müller und Reichel<sup>17)</sup>. 64 g (0.20 Mol) 5 in 50 ccm mit LiAlH<sub>4</sub> getrocknetem Dibutyläther wurden zu 38 g (1.0 Mol) LiAlH<sub>4</sub> in 500 ccm des gleichen Lösungsmittels unter Kühlen mit Trockeneis so zugetropf, daß die Temperatur nicht über -10° anstieg.

<sup>19)</sup> F. C. Whitmore und L. H. Sommer, J. Amer. chem. Soc. 68, 481 (1946).

<sup>20)</sup> F. C. Whitmore, L. H. Sommer und J. Gold, J. Amer. chem. Soc. 69, 1976 (1947).

<sup>21)</sup> J. L. Speier und B. F. Daubert, J. Amer. chem. Soc. 70, 1400 (1948).

Anschließend wurde evakuiert und das gebildete Reduktionsprodukt bei 5 Torr abdestilliert. Wir erhielten 10 g (66 %) *Disilylmetan*  $\text{CH}_8\text{Si}_2$  (76.2), gef. Mol.-Gew. (nach Regnault) 78, Sdp.  $16^\circ$  (Lit.<sup>22</sup>):  $15^\circ$ ). Disilylchlormethan konnte nicht gefunden werden.

Unter gleichen Bedingungen ( $-10^\circ$ ) gab **8** mit 28 % Ausb. gaschromatographisch reines *Trisilylmetan*, Sdp.  $65^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.4416 (Lit.<sup>17</sup>): 1.4398).

Tab. 5. Bedingungen für die gaschromatographischen Untersuchungen der dargestellten Verbindungen

Verbindungen	Säulenfüllung	Säulenlänge (m)	Temp.	Trägergas ( $\text{H}_2/\text{Stde.}$ )
Ausgangsverbindungen	10% Gi 7100 FF *) auf Rysorb	2	100–130°	4
Methoxylierungsprodukte	10% Gi 7100 FF *) auf Rysorb	2	120–180°	4
$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$	10% OE 4178 **) auf Rysorb	2	80°	4
Methylierungsprodukte	10% Gi 7100 FF *) auf Rysorb	2	45–160°	4
<b>14</b>	25% Triisobutylen auf Porolith	1.5	Raumtemp.	5
$\text{H}_2\text{CCl}_2$	10% Gi 7100 FF *)	2	40°	4
$\text{HCCl}_3$ , $\text{C}_2\text{Cl}_4$ , $\text{HCCl}=\text{CCl}_2$	10% OE 4178 **)	1.5	70°	3
$(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$	25% Triisobutylen auf Porolith	1.5	Raumtemp.	4
$(\text{H}_3\text{Si})_3\text{CH}$	20% Squalan auf Sterchamol	1.5	50°	3

\*) = Silikongummi.

\*\*) = Silikonöl.

[381/65]

<sup>22)</sup> A. D. Petrow und W. A. Ponomarenko, Ber. Akad. Wiss. UdSSR [N. S.] **90**, 387 (1953); C. **1955**, 6731.