

Ester des (Hydroxymethyl)[(trimethylsilyl)methyl]silans: Synthese und thermisch induzierte Umlagerung

Reinhold Tacke* und Regine Rohr-Aehle

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Hagenring 30,
D-3300 Braunschweig (B.R.D.)*

(Eingegangen den 21. April 1988)

Abstract

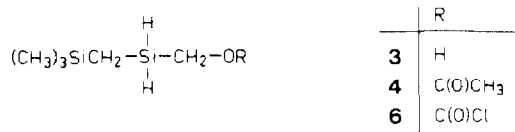
The synthesis of (hydroxymethyl)[(trimethylsilyl)methyl]silane (**3**) and that of the corresponding acetate **4** and chloroformiate **6** are described. **4** and **6** undergo a thermally induced rearrangement to give the difunctional silanes **5** and **8**, respectively. The transformations **4** → **5** and **6** → **8** follow a first order rate law with half life times of 10.0 and 3.6 h, respectively (135° C, in C₆D₆).

Zusammenfassung

Die Synthese des (Hydroxymethyl)[(trimethylsilyl)methyl]silans (**3**) sowie des hiervon abzuleitenden Acetats **4** und Chlorformiats **6** wird beschrieben. **4** und **6** unterliegen einer thermisch induzierten Umwandlung zu den difunktionellen Silanen **5** bzw. **8**. Die Umwandlungen **4** → **5** und **6** → **8** erfolgen gemäß einer Kinetik 1. Ordnung mit Halbwertszeiten von 10.0 bzw. 3.6 h (135° C, in C₆D₆).

Einleitung

In vorangegangenen Mitteilungen haben wir über die erstmalige Synthese von (Hydroxymethyl)diorganylsilanen R¹R²Si(H)CH₂OH [1] sowie über die Darstellung und das thermische Verhalten hiervon abzuleitender Ester des Typs R¹R²Si(H)CH₂OR³ [2–5] berichtet (R¹, R² = Organyl; OR³ = Säurerest einer Elementsauerstoffsäure HOR³); die letztgenannten Verbindungen unterliegen einer thermisch induzierten Umlagerung zu Silanen des Typs R¹R²Si(OR³)CH₃. Wir berichten nun hier über die Synthese des (Hydroxymethyl)[(trimethylsilyl)methyl]silans (**3**), des ersten Vertreters der Stoffklasse der bisher nicht beschriebenen (Hydroxymethyl)organylsilane RSi(H)₂CH₂OH (R = Organyl), sowie über die Darstellung und das thermische Verhalten der von **3** abzuleitenden Ester-Derivate **4** und **6**.



Ergebnisse und Diskussion

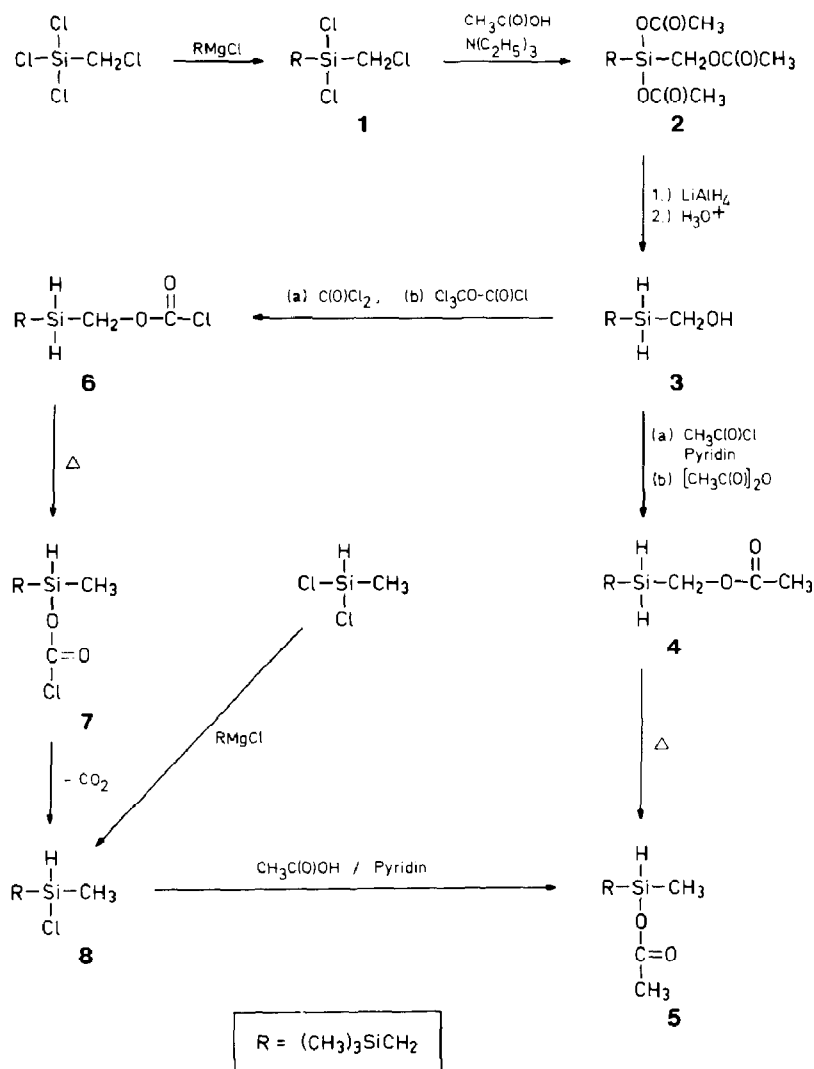
(Hydroxymethyl)[(trimethylsilyl)methyl]silan (**3**) wurde – ausgehend von Trichlor(chlormethyl)silan – durch eine dreistufige Synthese mit einer Gesamtausbeute von 34% erhalten. Durch Umsetzung von $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ mit [(Trimethylsilyl)methyl]magnesiumchlorid in Ether wurde zunächst das entsprechende [(Trimethylsilyl)methyl]silan **1** dargestellt (Ausb. 68%), das dann durch Umsetzung mit Eisessig/Triethylamin in siedendem Toluol in das Diacetoxy(acetoxymethyl)silan **2** übergeführt wurde (Ausb. 63%). Dessen nachfolgende Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid in siedendem Ether – gefolgt von einer sauren wässrigen Aufarbeitung – ergab das (Hydroxymethyl)dihydridosilan **3** (Ausb. 80%) (siehe Schema 1).

Das trifunktionelle Silan **3** (zwei hydridische SiH-Funktionen, eine protische OH-Funktion) ist nur begrenzt beständig und schwierig zu handhaben, da es einer basenkatalysierten, unter Wasserstoff-Entwicklung und Bildung oligomerer bzw. polymerer Alkoxysilane ablaufenden Selbstzerersetzung unterliegt. Um diese zu unterdrücken, wurden alle Aufarbeitungs- und Reinigungsschritte in speziell präparierten Glasapparaturen durchgeführt (vgl. hierzu den exp. Teil). Unter Beachtung dieser Vorsichtsmaßnahmen war es möglich, das Silan **3** in reiner Form zu isolieren und zu charakterisieren sowie in die entsprechenden Ester-Derivate **4** und **6** zu überführen.

Das Acetat **4** wurde durch Umsetzung von **3** mit Acetylchlorid/Pyridin (Ausb. 26%) bzw. mit Essigsäureanhydrid erhalten (Ausb. 46%); das Chlorformiat **6** war durch Umsetzung von **3** mit Phosgen (Ausb. 21%) bzw. mit Chlorameisensäure(trichlormethyl)ester zugänglich (Ausb. 45%). Die niedrigen Ausbeuten an **4** und **6** stehen u. a. mit der Labilität von **3** im Zusammenhang. Darüber hinaus war die destillative Reinigung der Produkte mit erheblichen Substanzverlusten verbunden, die aber wegen der erforderlichen Reinheit (kinetische Experimente) bewußt in Kauf genommen wurden.

Bei thermischer Belastung wandeln sich **4** und **6** in die Silane **5** bzw. **8** um, deren Struktur durch Vergleich mit authentischen Referenz-Substanzen sichergestellt wurde: Das Chlorsilan **8** stand als Produkt der Umsetzung von Dichlormethylsilan mit [(Trimethylsilyl)methyl]magnesiumchlorid zur Verfügung (**8** war bereits bekannt, wurde jedoch auf anderem Wege dargestellt [6]); das Acetoxysilan **5** war durch Umsetzung von **8** mit Eisessig/Pyridin zugänglich.

¹H-NMR-spektroskopische Kinetik-Messungen an 1-molaren Lösungen von **4** und **6** in C_6D_6 ergaben, daß die thermisch induzierten Umwandlungen zu **5** bzw. **8** gemäß einer Kinetik 1. Ordnung ablaufen, wobei bei 135 °C Halbwertszeiten von 598 bzw. 213 min gemessen wurden (zur kalorimetrischen Bestimmung (DSC-Methode) energetischer und kinetischer Parameter der Umwandlungen der reinen Substanzen vgl. Lit. [5]). Entsprechend den in Lit. [3] angeführten Argumenten zur Deutung des Ablaufs einer formal analogen Reaktion wird angenommen, daß die



Schema 1

Bildung von **8** gemäß der Reaktionsfolge **6** → **7** → **8** erfolgt, wobei die Umlagerung **6** → **7** den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, auf den dann eine sehr rasche Decarboxylierung von **7** zu **8** folgt. Weitere mechanistische Aspekte der Umwandlungen **4** → **5** und **6** → **8** sind in Lit. 5 beschrieben.

Während die thermisch induzierten Umlagerungen in benzolischer Lösung bei 135°C in dem genannten Sinne eindeutig ablaufen (¹H-NMR-spektroskopische Analyse der Reaktionsprodukte), erfolgen die Umlagerungen bei der gleichen Temperatur in Substanz nicht ganz einheitlich: Es kommt zur Bildung bisher nicht näher untersuchter Nebenprodukte (ca. 5%, bezogen auf eingesetztes **4** bzw. **6**), die sich jedoch von **5** und **8** destillativ problemlos abtrennen lassen.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter einer Schutzgasatmosphäre von trockenem Stickstoff durchgeführt; die verwendeten Lösungsmittel waren wasserfrei. ¹H-NMR-

Spektren [Lösungsmittel CDCl_3 bzw. C_6D_6 ; int. Standard CHCl_3 (δ 7.25) bzw. $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ (δ 7.15)]: AM-300-Gerät (300.1 MHz) bzw. AC-200-Gerät (200.13 MHz) der Fa. Bruker. ^{13}C -NMR-Spektren [Lösungsmittel und int. Standard CDCl_3 (δ 77.05) bzw. C_6D_6 (δ 128.0)]: AM-300-Gerät (75.47 MHz) bzw. AC-200-Gerät (50.32) der Fa. Bruker. Die Signalzuordnungen wurden durch DEPT-Experimente unterstützt. Massenspektren (70 eV; die angegebenen m/z -Werte basieren auf den Massenzahlen der jeweiligen Isotope mit der größten natürlichen relativen Häufigkeit): CH-7-Gerät der Fa. Varian MAT bzw. 8430-Gerät der Fa. Finnigan MAT. IR-Spektren: AccuLab-9-Gerät der Fa. Beckman.

Dichlor(chlormethyl)[(trimethylsilyl)methyl]silan (1)

Ein aus 12.2 g (0.5 mol) Magnesium und 61.4 g (0.5 mol) (Chlormethyl)trimethylsilan in 350 ml Ether hergestelltes Grignard-Reagenz wurde bei 0°C unter starkem Rühren innerhalb von 3 h zu einer Lösung von 92.0 g (0.5 mol) Trichlor(chlormethyl)silan in 300 ml Ether getropft. Anschließend ließ man 6 h unter Rückfluß rühren, filtrierte den Niederschlag ab und befreite das Filtrat durch Destillation (Normaldruck) vom Lösungsmittel. Der Rückstand wurde i. Vak. fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausb. 80.2 g (68%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp. $80^\circ\text{C}/10$ Torr. ^1H -NMR (CDCl_3): δ 0.17 (s, 9H, SiCH_3), 0.63 (s, 2H, SiCH_2Si), 3.07 (s, 2H, SiCH_2Cl). ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ 0.8 (SiCH_3), 6.8 (SiCH_2Si), 32.2 (SiCH_2Cl). MS: m/z 219 (16%, $M^+ - \text{CH}_3$), 199 (4%, $M^+ - \text{Cl}$), 185 (52%, $M^+ - \text{CH}_2\text{Cl}$), 147 (20%, $M^+ - \text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 73 (100%, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$) u. a. Fragmente. Gef.: C, 26.0; H, 5.8. $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{Si}_2$ (235.7) ber.: C, 25.48; H, 5.56%.

Diacetoxy(acetoxymethyl)[(trimethylsilyl)methyl]silan (2)

Zu einer Lösung von 50.2 g (0.213 mol) **1** und 75 ml Triethylamin in 500 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur unter Rühren innerhalb von 6 h eine Lösung von 40.2 g (0.67 mol) Eisessig in 50 ml Toluol getropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 48 h unter Rückfluß gerührt. Man filtrierte den Niederschlag ab, wusch diesen mit Petrolether, vereinigte Filtrat und Waschlösung, befreite unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel und destillierte den Rückstand i. Vak. fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen. Ausb. 41.3 g (63%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. $101^\circ\text{C}/0.4$ Torr. ^1H -NMR (CDCl_3): δ -0.02 (s, 9H, SiCH_3), 0.22 (s, 2H, SiCH_2Si), 1.97 (s, 3H, $\text{COC}(\text{O})\text{CH}_3$), 1.98 (s, 6H, $\text{SiOC}(\text{O})\text{CH}_3$), 3.86 (s, 2H, SiCH_2O). ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ 0.5 (SiCH_3), 0.6 (SiCH_2Si), 20.0 ($\text{COC}(\text{O})\text{CH}_3$), 22.4 ($\text{SiOC}(\text{O})\text{CH}_3$), 55.1 (SiCH_2O), 170.2 ($\text{SiOC}(\text{O})\text{CH}_3$), 172.2 ($\text{COC}(\text{O})\text{CH}_3$). MS: m/z 291 (4%, $M^+ - \text{CH}_3$), 247 (2%, $M^+ - \text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$), 233 (4%, $M^+ - \text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$), 219 (10%, $M^+ - \text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 73 (100%, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$) u. a. Fragmente. Gef.: C, 43.0; H, 7.1. $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{Si}_2$ (306.5) ber.: C, 43.11; H, 7.24%.

(Hydroxymethyl)[(trimethylsilyl)methyl]silan (3)

Zu einer Suspension von 2.30 g (60.6 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 250 ml Ether wurde bei 0°C unter Rühren innerhalb von 1.5 h eine Lösung von 5.70 g (18.6 mmol) **2** in 100 ml Ether getropft. Man rührte das Reaktionsgemisch 10 h unter Rückfluß, versetzte dann bei 0°C vorsichtig mit 200 ml 12.5%iger Salzsäure (0°C), trennte die etherische Phase ab und extrahierte die wässrige Lösung zweimal mit je 100 ml Ether. Die vereinigten etherischen Extrakte wurden mit

wasserfreiem Na_2SO_4 sorgfältig getrocknet und unter vermindertem Druck bei Raumtemperatur vom Lösungsmittel befreit. Die Vakuum-Destillation des Rückstandes in einem Kugelrohrverdampfer ($50\text{--}55^\circ\text{C}/0.02$ Torr) ergab 2.2 g (80%) einer farblosen Flüssigkeit. (Die für die Isolierung und Reinigung der Substanz benutzten Glasgeräte wurden zuvor durch 12stündiges Einwirken von konz. Salzsäure und anschließendes Trocknen bei 120°C vorbehandelt; die Aufbewahrung der reinen Substanz erfolgte in entsprechend vorbehandelten, verschlossenen Kolben bei -20°C). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ -0.17 (t, J 4.6 Hz, 2H, SiCH_2Si), 0.02 (s, 9H, SiCH_3), 2.75 (s, verbreitert, nicht lagekonstant, 1H, OH), 3.51 (t, J 3.1 Hz, 2H, SiCH_2O), 3.78 (tt, J 4.6, J 3.1 Hz, 2H, SiH). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ -6.7 (SiCH_2Si), 0.2 (SiCH_3), 51.8 (SiCH_2O). MS: m/z 133 (14%, $M^+ - \text{CH}_3$), 131 (30%, $M^+ - \text{OH}$), 117 (100%, $M^+ - \text{CH}_2\text{OH}$), 61 (10%, $M^+ - \text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) u. a. Fragmente. IR (Film): 3560 (OH, nicht assoziiert), 3550–3100 (OH, assoziiert), 2120 cm^{-1} (SiH). Gef.: C, 40.0; H, 10.5. $\text{C}_5\text{H}_{16}\text{OSi}_2$ (148.4) ber.: C, 40.48; H, 10.87%.

(Acetoxymethyl)[(trimethylsilyl)methyl]silan (4)

Methode a. Zu einer Lösung von 2.97 g (20 mmol) **3** und 1.58 g (20 mmol) Pyridin in 50 ml Petrolether wurde bei -30°C unter starkem Rühren innerhalb von 15 min eine Lösung von 1.57 g (20 mmol) Acetylchlorid in 20 ml Petrolether getropft. Danach wurde 2 h bei -30°C weiter gerührt und sodann auf Raumtemperatur erwärmt. Man filtrierte den Niederschlag ab, wusch diesen zweimal mit je 10 ml Petrolether, vereinigte Filtrat und Waschlösungen, befreite unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel und unterwarf den Rückstand einer schonenden Vakuum-Destillation in einem Kugelrohrverdampfer ($60^\circ\text{C}/0.3$ Torr). Mehrmaliges Destillieren (Kugelrohrverdampfer, gleiche Bedingungen) ergab 1.0 g (26%) einer farblosen Flüssigkeit ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch rein).

Methode b. 4.4 g (29.7 mmol) **3** wurden bei Raumtemperatur mit 3.2 g (31.3 mmol) Essigsäureanhydrid versetzt. Man rührte 1 h bei 60°C , befreite unter vermindertem Druck von den leichtflüchtigen Bestandteilen und unterwarf den Rückstand einer schonenden Vakuum-Destillation in einem Kugelrohrverdampfer ($60^\circ\text{C}/0.3$ Torr). Mehrmaliges Destillieren (Kugelrohrverdampfer, gleiche Bedingungen) ergab 2.6 g (46%) einer farblosen Flüssigkeit ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch rein).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ -0.12 (t, J 4.4 Hz, 2H, SiCH_2Si), 0.06 (s, 9H, SiCH_3), 2.05 (s, 3H, CCH_3), $3.8\text{--}4.0$ (m, 4H, $\text{CSiH}_2\text{CH}_2\text{O}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ -6.2 (SiCH_2Si), 0.2 (SiCH_3), 20.8 (CCH_3), 54.0 (SiCH_2O), 171.7 ($\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$). MS: m/z 190 (10%, M^+), 189 (48%, $M^+ - \text{H}$), 175 (26%, $M^+ - \text{CH}_3$), 147 (45%, $M^+ - \text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 131 (66%, $M^+ - \text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$), 103 (100%, $M^+ - \text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) u. a. Fragmente. IR (Film): 2130 (SiH), 1730 cm^{-1} (C=O). Gef.: C, 43.9; H, 9.4; Si, 29.4. $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Si}_2$ (190.4) ber.: C, 44.16; H, 9.53; Si, 29.50%.

Acetoxymethyl[(trimethylsilyl)methyl]silan (5)

Referenzsubstanz: Zu einer Lösung von 8.2 g (49 mmol) **8** und 3.9 g (49 mmol) Pyridin in 220 ml Ether wurde bei Raumtemperatur unter Rühren innerhalb von 4 h eine Lösung von 2.94 g (49 mmol) Eisessig in 30 ml Ether getropft. Anschließend Rührte man 24 h bei Raumtemperatur weiter, filtrierte den Niederschlag ab, wusch diesen zweimal mit je 20 ml Ether, vereinigte Filtrat und Waschlösungen, befreite unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel und destillierte den Rückstand i.

Vak. fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne. Ausb. 5.1 g (55%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 75°C/90 Torr. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ -0.16–0.08 (m, AB-Teil des ABX-Systems $\text{Si}(\text{H}_\text{X})\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}\text{Si}$, nicht analysierbar, 2H, SiCH_2Si), 0.01 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.28 (d, J 3.0 Hz, 3H, SiCH_3), 1.71 (s, 3H, CCH_3), 4.8–5.0 (m, 1H, SiH). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ -0.9 (SiCH_3), 0.7 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.4 (SiCH_2Si), 22.2 (CCH_3), 170.9 ($\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$). MS: m/z 190 (22%, M^+), 189 (100%, $M^+ - \text{H}$), 175 (28%, $M^+ - \text{CH}_3$), 131 (31%, $M^+ - \text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$), 103 (5%, $M^+ - \text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) u. a. Fragmente. IR (Film): 2135 (SiH), 1710 cm^{-1} (C=O). Gef.: C, 43.8; H, 9.4; Si, 29.5. $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Si}_2$ (190.4) ber.: C, 44.16; H, 9.53; Si, 29.50%.

Umlagerungsprodukt: Das durch thermisch induzierte Umlagerung von **4** (pur bzw. als Lösung in C_6D_6) bei 135°C erhaltene Produkt besaß die gleichen spektroskopischen Eigenschaften wie die dargestellte Referenzsubstanz (siehe oben).

(Chlorformyloxymethyl)[(trimethylsilyl)methyl]silan (6)

Methode a. Zu 20 ml Phosgen-gesättigtem Benzol wurde bei 6°C unter starkem Rühren innerhalb von 30 min eine Lösung von 2.52 g (17 mmol) **3** in 6 ml Benzol getropft, wobei ein schwacher Phosgen-Strom durch das Reaktionsgemisch geleitet wurde. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde noch 30 min weiter gerührt und sodann mittels eines lebhaften Stickstoff-Stromes das überschüssige Phosgen und der gebildete Chlorwasserstoff ausgetrieben. Anschließend befreite man unter vermindertem Druck von den leichtflüchtigen Bestandteilen und unterwarf den Rückstand einer schonenden Vakuum-Destillation in einem Kugelrohrverdampfer (45°C/0.1 Torr). Mehrmaliges Destillieren (Kugelrohrverdampfer, gleiche Bedingungen) ergab 750 mg (21%) einer farblosen Flüssigkeit ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch rein).

Methode b. Zu einer Lösung von 2.97 g (20 mmol) **3** und 0.05 ml Pyridin in 50 ml Benzol wurden bei 0°C unter Rühren innerhalb von 10 min 3.95 g (20 mmol) Chlorameisensäure(trichlormethyl)ester (Diphosgen) getropft. Man rührte 2 h bei 0°C weiter, erwärmte auf Raumtemperatur, befreite unter vermindertem Druck von den leichtflüchtigen Bestandteilen und unterwarf den Rückstand einer schonenden Vakuum-Destillation in einem Kugelrohrverdampfer (53°C/0.3 Torr). Mehrmaliges Destillieren (Kugelrohrverdampfer, gleiche Bedingungen) ergab 1.9 g (45%) einer farblosen Flüssigkeit ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch rein).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ -0.08 (t, J 4.7 Hz, 2H, SiCH_2Si), 0.07 (s, 9H, SiCH_3), 3.8–4.0 (m, 2H, SiH), 4.23 (t, J 3.0 Hz, 2H, SiCH_2O). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ -6.5 (SiCH_2Si), 0.15 (SiCH_3), 62.7 (SiCH_2O), 151.5 ($\text{OC}(\text{O})\text{Cl}$). MS: m/z 195 (12%, $M^+ - \text{CH}_3$), 151 (100%, $M^+ - \text{CH}_3 - \text{CO}_2$), 131 (26%, $M^+ - \text{OC}(\text{O})\text{Cl}$), 123 (53%, $M^+ - \text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 117 (40%, $M^+ - \text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{Cl}$) u. a. Fragmente. IR (Film): 2120 (SiH), 1765 cm^{-1} (C=O). Gef.: C, 33.9; H, 7.3; Cl, 16.7. $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ClO}_2\text{Si}_2$ (210.8) ber.: C, 34.19; H, 7.17; Cl, 16.82%.

Chlormethyl[(trimethylsilyl)methyl]silan (8)

Referenzsubstanz: Ein aus 2.43 g (0.1 mol) Magnesium und 12.3 g (0.1 mol) (Chlormethyl)trimethylsilan in 85 ml Ether hergestelltes Grignard-Reagenz wurde bei 0°C unter starkem Rühren innerhalb von 2 h zu einer Lösung von 11.5 g (0.1 mol) Dichlormethylsilan in 60 ml Ether getropft. Anschließend rührte man 14 h bei Raumtemperatur, filtrierte den Niederschlag ab, wusch diesen dreimal mit je 10 ml Ether, vereinigte Filtrat und Waschlösungen, entfernte das Lösungsmittel durch

Destillation bei Normaldruck und destillierte den Rückstand fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne. Ausb. 9.5 g (57%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 132 °C (139–140 °C/760 Torr [6]). ¹H-NMR (C₆D₆): δ -0.04 (δ_A) und -0.15 (δ_B) (AB-Teil des ABX-Systems Si(H_X)CH_AH_BSi, J_{AB} 13.9, J_{AX} 3.4, J_{BX} 3.5 Hz, 2H, SiCH₂Si), 0.03 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 0.28 (d, J 3.1 Hz, 3H, SiCH₃), 4.8–5.0 (m, 1H, SiH). ¹³C-NMR (C₆D₆): δ 0.6 (Si(CH₃)₃), 2.4 (SiCH₃), 5.5 (SiCH₂Si). MS: m/z 166 (<1%, M⁺), 151 (100%, M⁺ - CH₃), 131 (8%, M⁺ - Cl), 93 (18%, M⁺ - Si(CH₃)₃), 79 (2%, M⁺ - CH₂Si(CH₃)₃) u. a. Fragmente. IR (Film): 2130 cm⁻¹ (SiH). Gef.: C, 35.2; H, 8.8; Cl, 21.3. C₅H₁₅ClSi₂ (166.8) ber.: C, 36.00; H, 9.06; Cl, 21.26%.

Umwandlungsprodukt: Das durch thermisch induzierte Umwandlung von **6** (pur bzw. als Lösung in C₆D₆) bei 135 °C erhaltene Produkt besaß die gleichen spektroskopischen Eigenschaften wie die dargestellte Referenzsubstanz (siehe oben).

Thermisch induzierte Umwandlung von 4 und 6

Umwandlung der puren Substanzen: 1.90 g (10 mmol) **4** bzw. 2.11 g (10 mmol) **6** wurden 60 bzw. 30 h auf 135 °C erhitzt. Die anschließende Destillation über eine Mikrodestillationsapparatur ergab 1.55 g (82%) **5** bzw. 1.32 g (79%) **8**.

Umwandlung der Substanzen in benzolischer Lösung (C₆D₆); kinetische Untersuchungen: Unter strengem Feuchtigkeitsausschluß wurden 1 M Lösungen von **4** bzw. **6** in C₆D₆ in NMR-Röhrchen eingeschmolzen. Es wurden jeweils 10 Proben unterschiedlich lange in einem Thermostaten (Gerät D3-19 der Fa. Haake) auf 135 °C erhitzt, wobei – je nach Probe – ein Umsatz im Bereich von 20% (Minimalumsatz) bis 80% (Maximalumsatz) realisiert wurde. Nach Abschrecken der Proben in flüssigem Stickstoff wurden diese ¹H-NMR-spektroskopisch vermessen. Durch Integration der charakteristischen Resonanzsignale der Edukte und Produkte wurde für jede Probe der Umsatz *U* (%) ermittelt und hieraus unter Einbeziehung der entsprechenden Reaktionszeit *t* gemäß der Gleichung $t_{1/2} = t \cdot \lg 2 \cdot [2 - \lg(100 - U)]^{-1}$ die jeweilige Halbwertszeit *t*_{1/2} berechnet. Der Mittelwert für die Halbwertszeiten wurde durch eine Regressionsgerade ermittelt, die zuvor über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt wurde [die Einzelwerte unterschieden sich voneinander um maximal 7 (**4** → **5**) bzw. 9% (**6** → **8**)]. Die so bestimmten Mittelwerte für *t*_{1/2} betragen 598 (**4** → **5**) bzw. 213 min (**6** → **8**). Gemäß der Beziehung $k = \ln 2 \cdot t_{1/2}^{-1}$ ergeben sich für die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten *k* Werte von 1.9 · 10⁻⁵ bzw. 5.4 · 10⁻⁵ s⁻¹ (mittels DSC-Messungen bestimmte Geschwindigkeitskonstanten: 3.21 · 10⁻⁵ bzw. 5.25 · 10⁻⁵ s⁻¹ [5]).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit. Der Bayer AG, Leverkusen und Wuppertal-Elberfeld, sowie der Metallgesellschaft AG, Langelsheim, gilt unser Dank für großzügige Chemikalienspenden.

Literatur

- 1 R. Tacke, H. Lange und A. Bentlage, Chem. Ber., 115 (1982) 3673.
- 2 R. Tacke und H. Lange, Chem. Ber., 116 (1983) 3685.

- 3 R. Tacke, M. Link, A. Bentlage-Felten und H. Zilch, Z. Naturforsch. B, 40 (1985) 942.
- 4 R. Tacke, M. Link und H. Zilch, Chem. Ber., 118 (1985) 4637.
- 5 S. Sarge, H.K. Cammenga, B. Becker, R. Rohr-Aehle und R. Tacke, J. Therm. Anal., im Druck.
- 6 N.S. Nametkin, T.I. Chernysheva, G.K. Spiridonova, N.A. Pritula und O.V. Kuz'min, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 197 (1971) 351; Dokl. Chem., 197 (1971) 213.