

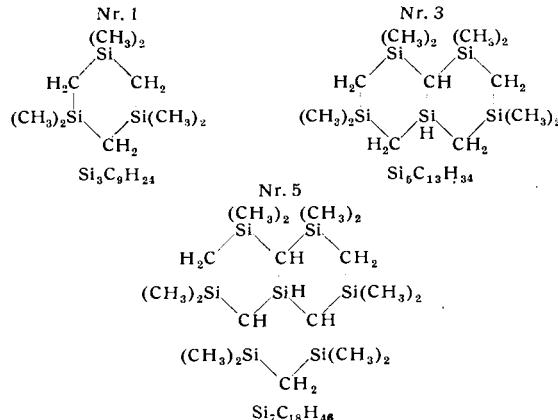
Zur Nomenklatur ringförmiger Silicium-methylen-Verbindungen (Cyclocarbosilane)

Von Doz. Dr. G. FRITZ

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Münster/Westf.

Es sind ringförmig gebaute siliciumorganische Verbindungen und deren Derivate bekannt geworden¹⁻³⁾, in denen die Si-Atome über je ein C-Atom verbunden sind. Aus dem $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ sind Verbindungen folgender Summenformeln gewonnen worden:

1. $\text{Si}_3\text{C}_9\text{H}_{24}$, 2. $\text{Si}_4\text{C}_{11}\text{H}_{28}$, 3. $\text{Si}_5\text{C}_{13}\text{H}_{34}$, 4. $\text{Si}_6\text{C}_{14}\text{H}_{36}$, 5. $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$, 6. $\text{Si}_8\text{C}_{20}\text{H}_{50}$. Es sind kondensierte Sechsringe, die abwechselnd ein Si-Atom und ein C-Atom im Ring enthalten¹⁾.



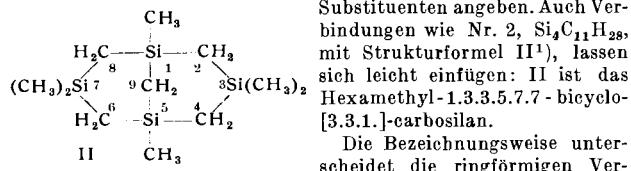
Es erscheint zweckmäßig, folgende Nomenklatur einzuführen: Man geht vom einfachen Sechsring I, $\text{Si}_3\text{C}_9\text{H}_{12}$, aus. Da sich für

Siliciumwasserstoff-Verbindungen die Bezeichnung Silane eingebürgert hat, sind Silicium-Kohlenwasserstoffe als Silcarbene oder Carbosilane zu benennen. I soll als „Cyclocarbosilan“ bezeichnet werden. Unter Verwendung dieser Bezeichnung lassen sich die höheren Verbindungen und ihre Substitutionsprodukte einfach und übersichtlich benennen. So ist Verbindung

- Nr. 1 Si-Hexamethyl-cyclocarbosilan,
Nr. 3 Si-Octamethyl-bicyclo carbosilan,
Nr. 5 Si-Dodecamethyl-tricyclo carbosilan,

Verbindung Nr. 6, die aus vier kondensierten Sechsringen besteht, Si-Dodecamethyl-tetracyclo carbosilan.

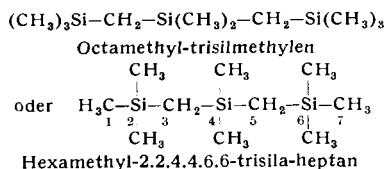
Entsprechend den Gewohnheiten lassen sich nach Durchnumerieren der Atome in der Moleköl die Stellungen der einzelnen



Substituenten angeben. Auch Verbindungen wie Nr. 2, $\text{Si}_4\text{C}_{11}\text{H}_{28}$, mit Strukturformel II¹⁾, lassen sich leicht einfügen: II ist das Hexamethyl-1.3.3.5.7.7 - bicyclo-[3.3.1.] carbosilan.

Die Bezeichnungsweise unterscheidet die ringförmigen Verbindungen von den linear gebauten Silicium-methylen-Verbindungen.

Von diesen sind die ersten Glieder dargestellt worden⁴⁾ und in Anlehnung an die Paraffine benannt, z. B.



Eine Unterscheidung der ringförmigen Silicium-methylen-Verbindungen von den linear gebauten ist wünschenswert, weil die Eigenschaften verschieden sind.

Eingegangen am 15. September 1958 [Z 688]

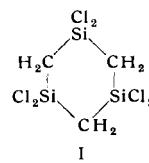
¹⁾ G. Fritz u. B. Raabe, Z. anorg. allg. Chem. 286, 149 [1956]; G. Fritz, diese Ztschr. 70, 402 [1958]. — ²⁾ G. Fritz u. B. Raabe, Z. anorg. allg. Chem., im Druck. — ³⁾ G. Fritz, Z. Naturforsch. 12b, 66, 123 [1957]; G. Fritz u. G. Teichmann sowie G. Fritz u. J. Grobe, diese Ztschr., folgende Mitteilungen. — ⁴⁾ Sommer, Goldberg, Gold u. Whitmore, J. Amer. chem. Soc. 69, 980 [1947]; Sommer, Mitsch u. Goldberg, ebenda 71, 2746 [1949].

Cyclocarbosilan und chlor-haltige Derivate

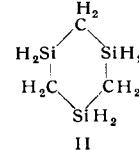
Von Doz. Dr. G. FRITZ und G. TEICHMANN

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Münster/Westf.

CH_3SiCl_3 läßt sich unter Bildung höherer silicium-organischer Verbindungen thermisch zersetzen¹⁾. Ähnlich wie beim $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ²⁾ sind die Bedingungen ausgearbeitet worden, die eine präparative Darstellung der Zersetzungsprodukte bei 710 °C ermöglichen. Aus den Reaktionsprodukten wurde eine leicht ölige Verbindung abgetrennt ($K_{p, 110^\circ\text{C}}$): $\text{Si}_3\text{C}_3\text{Cl}_6\text{H}_6$. Das gesamte Chlor ist durch Hydrolyse leicht abzuspalten, so daß es am Si gebunden ist. Die Substanz ist frei von Si-H und Si-Si-Bindungen. Demzufolge können die Si-Atome nur über je ein C-Atom verbunden sein, so daß der Verbindung die Formel I zu kommt: Si-Hexachlor-cyclocarbosilan.



Analog zur Reaktion des SiCl_4 mit LiAlH_4 ³⁾ wurde aus I das Grundgerüst, das Cyclocarbosilan, dargestellt. Die Reaktion des I mit LiAlH_4 verläuft sehr stürmisch und quantitativ zu II. II entwickelt mit alkoholischen Alkalien 6 Mol H_2 , was die Strukturformel II bestätigt. Cyclocarbosilan ist eine farblose Flüssigkeit, die den charakteristischen unangenehmen, isonitril-artigen Geruch der Si-H-haltigen Alkylsilane besitzt.



Aus den bei der thermischen Zersetzung des CH_3SiCl_3 entstehenden höhermolekularen Produkten konnte eine schmelzbare, intensiv rote, in Benzol lösliche Substanz isoliert werden: $\text{Si}_8\text{C}_6\text{H}_{13}$. Das Chlor ist hydrolytisch abzuspalten, so daß es direkt am Silicium gebunden sein muß. Die Verbindung enthält keine Si-Si- oder Si-H-Bindung. Demnach können die Si-Atome nur über je ein C-Atom verbunden sein. Es ergibt sich somit Formel III. III besitzt das gleiche Grundgerüst wie das aus dem $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ gewonnene $\text{Si}_8\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{CH}_3)_{12}$. Das Si-Dodecamethyl-tetra-cyclocarbosilan (methyliertes Grundgerüst) ist gelb, während III intensiv rot ist.

Eingegangen am 15. September 1958 [Z 689]

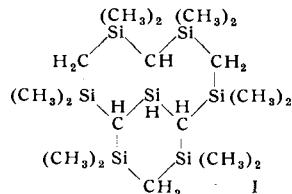
¹⁾ G. Fritz, Z. Naturforsch. 12b, 66 [1957]. — ²⁾ G. Fritz, diese Ztschr. 70, 402 [1958]; G. Fritz u. B. Raabe, Z. anorg. allg. Chem., im Druck. — ³⁾ A. E. Firtholt, A. I. Bond jr. u. H. J. Schlesinger, J. Amer. chem. Soc. 69, 1190 [1947].

Einfluß der sterischen Verhältnisse auf Hydrolyse und Chlorierung des Si-Dodecamethyl-tricyclo-carbosilans und Si-Dodecamethyl-tetra-cyclocarbosilans

Von Doz. Dr. G. FRITZ und J. GROBE

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Münster/Westf.

Aus $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ wurden pyrochemisch $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$ (I) und $\text{Si}_8\text{C}_{20}\text{H}_{50}$ hergestellt¹⁾, die durch ihre SiH-Bindung reduzierende Eigenschaften besitzen. Beide lassen sich bis zu 50 h mit Lösungen von Natriumpropylat in Propanol und wenig Wasser kochen, ohne daß die SiH-Bindung auch nur annähernd reagiert. Die SiH-Bindung dieser Verbindungen reagiert nur in dem Maße unter H_2 -Entwicklung, in dem die Moleköl durch Lauge abgebaut wird. Dieses ungewöhnliche²⁾ Verhalten der SiH-Bindung ist sterisch bedingt.



Am Kalottenmodell von I erkennt man, daß an dem den Ringen gemeinsamen Si-Atom die SiH-Bindung durch die umgebenden Methyl-Gruppen so abgeschirmt wird, daß sie einer polaren Sub-