

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

79. JAHRGANG

NR. 15 · SEITE 657–696

7. AUGUST 1967

Bildung und Eigenschaften von Carbosilanen^[1]

VON G. FRITZ^[*]

Es wird über die Bildung von Silicium-Kohlenstoff-Verbindungen (Carbosilane) mit Molekülgerüsten aus alternierend angeordneten Si- und C-Atomen berichtet, die durch thermische Zersetzung von $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ zugänglich werden. Nach Diskussion der Bildung der Carbosilane werden Reaktionen polychlorierter Carbosilane mit metallorganischen Verbindungen besprochen.

1. Synthese der Carbosilane durch Pyrolyse

Unter Carbosilanen verstehen wir Verbindungen mit alternierend angeordneten Si- und C-Atomen im Molekülgerüst^[2]. Es können offenkettige oder cyclische Verbindungen vorliegen, z. B. $(\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_2$ (1,1,1,3,3,5,5,5-Octachlor-1,3,5-trisilapentan) oder $(\text{SiCl}_2-\text{CH}_2)_3$ (1,1,3,3,5,5-Hexachlor-1,3,5-trisilacyclohexan). Das im folgenden beschriebene Arbeitsgebiet wurde durch Versuche erschlossen, bei denen SiH-haltige Verbindungen thermisch gespalten und mit Wasserstoffverbindungen anderer Elemente umgesetzt wurden^[3]. Tatsächlich lassen sich mit einmal gebildeten H-Atomen und Silylradikalen derartige Reaktionen durchführen, wie die Entstehung zahlreicher siliciumorganischer Verbindungen bei der Umsetzung von SiH_4 mit Äthylen^[4] und Vinylchlorid^[5] oberhalb 400 °C oder die Reaktion von SiH_4 mit PH_3 zu $\text{H}_3\text{Si}-\text{PH}_2$ und weiteren Silylphosphinen^[6] zeigt. Da nach diesen und anderen Erfahrungen in der Chemie des Siliciums durch Radikalreaktionen aus einfachen Verbindungen kompliziertere Siliciumverbindungen recht gut zugänglich werden, versuchten wir, auch die

thermische Spaltung der Si–CH₃- und C–H-Gruppe für den Aufbau von Silicium-Kohlenstoff-Verbindungen auszunutzen.

Die Si–C-Bindung in einfachen Alkylsilanen ist thermisch erheblich beständiger als die Si–H-Bindung^[7]. Die thermische Zersetzung von $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ und $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ lässt sich erst oberhalb 650 °C gut verfolgen^[8], während aus der Si–H-Gruppe bereits um 400 °C H₂ abgespalten wird. Wenn die Alkylsilane in der Gasphase mehrere Stunden auf etwa 700 °C erhitzt werden, so zersetzen sie sich praktisch vollständig unter Abscheidung von Silicium, Kohlenstoff, Siliciumcarbid und ähnlichen Produkten, wobei Wasserstoff und niedere Kohlenwasserstoffe (bevorzugt Methan) entweichen. Die in der Gasphase primär entstehenden Radikale vermögen aber eine Reihe von Silicium-Verbindungen zu bilden, wenn die Pyrolysegemische nach kurzer Zeit aus der Reaktionszone entfernt und abgekühlt werden^[9]. Es entstehen bevorzugt Verbindungen mit dem Si–C–Si-Gerüst. Der Anteil höhermolekularer Verbindungen im Pyrolysegemisch nimmt mit steigender Zersetzungstemperatur und längerer Verweilzeit im Reaktionsgefäß zu.

Für die präparative Darstellung dieser Umsetzungsprodukte haben wir ein System benutzt, das aus einem Vorratsgefäß mit Tetramethylsilan oder den Chlormethylsilanen, einer Umlaufpumpe (welche die verdampfende Ausgangsverbindung durch das in einem Ofen erhitzte Reaktionsgefäß führt) und aus Fallen unterhalb des Reaktionsgefäßes besteht, in denen sich die Reaktionsprodukte abscheiden können^[9,10]. Da sich aufgrund des relativ hohen Dampfdruckes des

[7] G. Fritz, Z. anorg. allg. Chem. 273, 275 (1953).

[8] D. F. Helm u. E. Mack jr., J. Amer. chem. Soc. 59, 60 (1937); E. Waring, Trans. Faraday Soc. 36, 1142 (1940).

[9] G. Fritz u. B. Raabe, Z. anorg. allg. Chem. 286, 149 (1956); 299, 232 (1959).

[10] G. Fritz u. J. Grobe, Z. anorg. allg. Chem. 315, 157 (1962).

[*] Prof. Dr. G. Fritz
Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule
75 Karlsruhe, Englerstraße 11

[1] Vortrag auf der Tagung der American Chemical Society in Pittsburgh (USA) am 28. März 1966 anlässlich der Überreichung des „Frederic-Stanley-Kipping-Award“ der ACS 1966.

[2] G. Fritz, J. Grobe u. D. Kummer, Advances inorg. Chem. Radiochem. 7, 349 (1965).

[3] G. Fritz, Fortschr. chem. Forsch. 4, 459 (1963).

[4] G. Fritz, Z. Naturforsch. 7b, 207 (1952).

[5] G. Fritz, Z. Naturforsch. 7b, 379, 507 (1952).

[6] G. Fritz, Z. Naturforsch. 8b, 776 (1953); Z. anorg. allg. Chem. 280, 332 (1955).

Tetramethylsilans und der Chlormethylsilane recht bald Atmosphärendruck im Reaktionsgefäß einstellt, bleiben die Verhältnisse konstant, so lange noch flüssige Ausgangsverbindung im Vorratsgefäß vorhanden ist.

2. Aufarbeitung des Pyrolysegemisches

Wir arbeiteten das Pyrolysegemisch zunächst durch Destillation, anschließend gaschromatographisch auf^[10]. Etwa die Hälfte des gesamten Pyrolysegemisches lässt sich abdestillieren und in mehr als 50 Verbindungen zerlegen, deren jeweiliger Anteil am gesamten Pyrolyseprodukt zwischen 0,01 und 10 % liegt. Der nicht destillierbare Rest besteht aus höheren Siliciumverbindungen. In den flüssigen Fraktionen finden sich außerdem noch niedere Kohlenwasserstoffe bis zum Hexan in sehr geringer Menge. Alle höheren Fraktionen enthalten Siliciumverbindungen zunehmender Molekülgroße mit mehreren Si-Atomen. An gasförmigen Verbindungen entstehen im wesentlichen Wasserstoff und Methan. In Tabelle 1 sind die gebildeten Verbindungen zusammengestellt, die mehr als zwei Si-Atome in der Moleköl enthalten.

Tabelle 1. Verbindungen, die durch Pyrolyse von $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (700 °C, Verweilzeit im Reaktionsgefäß ca. 1 min) entstehen.

	Verbindung	Kp (°C/ Torr) (Fp (°C))	Anteil am Pyrolyse- produkt (Vol.-%)
(1)	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$	120/768	2,4
(2)	1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disila-cyclobutan [11]	122,8/745	3,2
(3)	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	135,5/750	6,9
(4)	1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disila-4-cyclopentan [12]	138,5/745	0,7
(5)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	172/745	5,6
(6)	1,1,3,3,5,5-Hexamethyl-1,3,5-trisila-cyclohexan	205/745	7,5
(7)	1,1,3,3,5-Pentamethyl-1,3,5-trisila-cyclohexan	201/767	7,5
(8)	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	206/760	7,5
(9)	1,3,5,7-Tetramethyl-1,3,5,7-tetrasila-adamantan	103/1	10,1
(10)	$\text{Si}_5\text{C}_{13}\text{H}_{34}$	$(\text{Fp} = 122)$	
(11)	$\text{Si}_5\text{C}_{14}\text{H}_{36}$	126–132/1	
(12)	$\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$ [13] [a]	150–153/1	
(13)	$\text{Si}_9\text{C}_{20}\text{H}_{50}$	170–195/1	
(14)	$\text{Si}_9\text{C}_{24}\text{H}_{66}$	200–230/1	
(15)	$\text{Si}_9\text{C}_{27}\text{H}_{74}$	230–240/1	
(16)	$\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{30}$ [b]	245–300/1	
(17)	$\text{Si}_9\text{C}_{19}\text{H}_{46}$ [b]		

[a] (12) besteht aus drei kondensierten Sechsringen mit alternierend angeordneten Si- und C-Atomen. Die noch verfügbaren Valenzen des Si sind durch CH_3 -Gruppen oder H-Atome, die des Kohlenstoffs durch H-Atome abgesättigt.

[b] (16) und (17) sind aus dreidimensional über Si—C-Gruppen verbundenen Sechsringen aufgebaut, mit alternierend angeordneten Si- und C-Atomen. Die noch verfügbaren Valenzen des Si sind durch CH_3 -Gruppen, die des C durch H-Atome abgesättigt [14a].

[11] G. Fritz, W. Kemmerling, G. Sonntag, H. J. Becker, E. A. V. Ebsworth u. J. Grobe, Z. anorg. allg. Chem. 321, 10 (1963).

[12] G. Fritz, D. Kummer u. G. Sonntag, Z. anorg. allg. Chem. 342, 114, 121 (1966).

[13] G. Fritz u. J. Grobe, Z. anorg. allg. Chem. 299, 302 (1959).

[14a] *G. Fritz, H. Köhler u. H. Scheer, unveröffentlicht.*

Von besonderem Interesse ist der nicht destillierbare Rückstand mit den höheren Produkten (> 5 Si-Atome in der Moleköl), die beim $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ etwa 50 % des Pyrolysegemisches ausmachen. Ihre weitere Untersuchung setzt eine Trennung in reine Substanzen voraus, die aber weder destillativ noch gaschromatographisch gelingt, zumal beim Erwärmen des Pyrolysegemisches über 280°C weitere Umsetzungen stattfinden. Die Isolierung und nähere Untersuchung der einzelnen Verbindungen, die Verfolgung des Einflusses der Reaktionsbedingungen auf die Zusammensetzung des Pyrolysegemisches sowie die Untersuchung sekundärer Veränderungen an den Pyrolyseprodukten setzen die Entwicklung chromatographischer Trennverfahren für diese Verbindungsgruppe voraus. Der Lösung dieser Fragen galten zahlreiche unserer Untersuchungen.

2.1. Chromatographische Trennung der Pyrolyseprodukte

Vorversuche zeigten, daß sich die höhersiedenden Pyrolyseprodukte des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ nach Entfernung der destillierbaren Anteile an Säulen aus Al_2O_3 in drei Gruppen trennen lassen. Die erste Gruppe (A) wird aus der benzolischen Lösung des Reaktionsgemisches an der Säule nicht adsorbiert. Die zweite Gruppe (B) ist mit Benzol auf der Säule eluierbar, und die dritte Gruppe (C), die beim Eluieren mit Benzol auf der Säule bleibt, läßt sich mit Benzol-Methanol-Gemischen auswaschen. Gruppe C ist an der Säule weiter zu trennen, wenn zur Elution nacheinander Benzol-Methanol-Gemische mit steigendem Methanolgehalt eingesetzt werden^[14] (vgl. Abb. 1).

Die Substanzgruppe A lässt sich an einer Al_2O_3 -Säule mit Pentan weiter trennen. Dabei sind u.a. zwei kristalline Substanzen zu isolieren ($\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$ und $\text{Si}_9\text{C}_{19}\text{H}_{40}$, (16) und (17) in Tab. 1). Die bei der Pyrolyse von $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ gebildeten festen Produkte sind

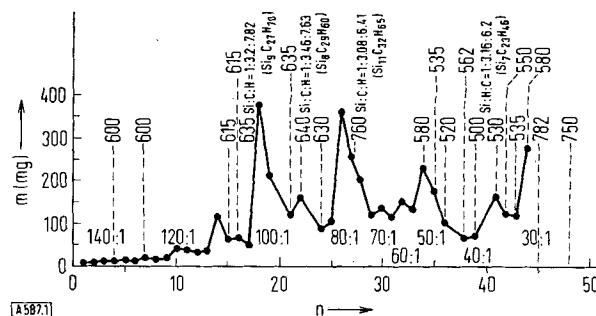


Abb. 1. Trennung der Substanzgruppe C der Pyrolyseprodukte von $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (Al₂O₃-Säule, neutral, Aktivitätsstufe I, Länge 66 cm, Durchmesser 3,5 cm) mit Benzol-Methanol-Gemischen 140:1; 120:1; 100:1; 80:1; 70:1; 60:1; 50:1; 40:1; 30:1; Lösungsmittelvolumen pro Fraktion 5 l. Ordinate: Menge m der eluierten Substanz (mg); Abszisse: Zahl der Fraktionen n. Die Mengen der einzelnen Fraktionen sind nach Abdestillieren des Lösungsmittelgemisches bestimmt worden. Gleichzeitig sind — oberhalb der gestrichelten Linien — die gemessenen Molekulargewichte und in manchen Fällen die durch Elementaranalyse ermittelten Atomverhältnisse mit Summenformeln angegeben. Diese Summenformeln haben die Bedeutung von „Mittelwerten“, da noch keine Aussage über die Reinheit der Fraktionen möglich ist [14].

tiefbraun und fluoreszieren in organischen Lösungsmitteln. Bei der Abtrennung der einzelnen Gruppen und ihrer weiteren Zerlegung wird die Fluoreszenz einzelner Verbindungen und Gemische besser sichtbar. Sie läßt sich zur Verfolgung der Trennvorgänge heranziehen^[14]; das trifft besonders für die Verbindungen der Gruppe B zu.

2.2. Veränderungen der Pyrolyseprodukte bei der destillativen Trennung

Die Entwicklung der chromatographischen Trennmethoden ermöglicht es, an den Pyrolyseprodukten auch die sekundären Veränderungen zu untersuchen, die bei der Destillation des Pyrolysegemisches auftreten. Die Veränderungen lassen sich wie folgt erfassen (siehe Tab. 2)^[14, 15]:

Tabelle 2. Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte von $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ nach dem Erhitzen auf verschiedene Temperaturen. Nach dem Erhitzen wurde das Gemisch abgekühlt und chromatographisch zerlegt.

Gruppe		Spalte 1 bis 20 °C	Spalte 2 10 Std. auf 200–260 °C erhitzt	Spalte 3 5 Std. auf 340–400 °C erhitzt	Spalte 4 4 Std. auf 430–450 °C erhitzt	Spalte 5 5 min auf 600 °C erhitzt
A	Anteil am Pyrolyseprodukt (Vol.-%)	≈ 60	48	11	6	1,4
	Molekulargewicht	515	550	800	—	—
B	Si:C:H	1:2,8:5,0	1:3,6:5,4	—	—	—
	Anteil am Pyrolyseprodukt (Vol.-%)	Spuren	0,56	0,2	—	—
C	Molekulargewicht	—	550	—	—	—
	Anteil am Pyrolyseprodukt (Vol.-%)	≈ 30	10	26,5	12	—
D [a]	Molekulargewicht	—	660	1370	—	—
	Si:C:H	1:2,8:4,0	1:3,3:6,5	—	—	—
D [a]	Anteil am Pyrolyseprodukt (Vol.-%)	≈ 10	40	62,3	28	—
	Anteil am Pyrolyseprodukt (Vol.-%)	—	—	—	54	nicht bestimmt
E [b]	Anteil am Pyrolyseprodukt (Vol.-%)	—	—	—	—	85

[a] Höhermolekulares Substanzgemisch.

[b] Geringere Löslichkeit in Benzol.

Die beim Erhitzen von $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ gebildeten Produkte wurden durch Destillation im Hochvakuum soweit wie möglich von den flüchtigeren Anteilen befreit, wobei die Temperatur des Pyrolysegemisches 20 °C nicht überstieg (Spalte 1). Aus einem zweiten Teil des ursprünglichen Pyrolysegemisches wurden dann alle bis 110 °C/1–2 Torr übergehenden Anteile abdestilliert, wozu das Pyrolysegemisch auf 200–260 °C erhitzt werden mußte (Spalte 2). Mit einem Teil des Rückstandes wurde die Destillation bis zur Abtrennung aller bis 260 °C/1 Torr abdestillierenden Anteile fortgesetzt; dazu mußte das Pyrolysegemisch auf 340–400 °C erhitzt werden (Spalte 3). Ein Anteil des letztgenannten Rückstandes wurde 4 Std. auf 430–450 °C (Spalte 4) erwärmt, ein Teil 5 min auf 600 °C (Spalte 5).

Es ist leicht zu übersehen, daß die Zusammensetzung des Pyrolysegemisches bei einer destillativen Trennung mit steigender Temperatur komplizierter wird, indem die höhermolekularen Anteile, vor allem Substanzgruppe D und E, stark zunehmen. Diese sind ursprünglich kaum vorhanden. Auch die Anteile der Substanzgruppe C steigen an (ohne daß schon unlös-

liche Produkte entstehen), wenn die Temperatur im Destillationsgefäß von 260 auf 400 °C steigt. Die Substanzgruppe B stellt nur einen sehr geringen Teil des Substanzgemisches dar; sie scheint sich erst bei der thermischen Behandlung zu bilden und wird beim weiteren Erwärmen wieder zerstört.

Die Untersuchung ergab, daß die bei der Pyrolyse des Tetramethylsilans entstehenden Gemische der höheren Verbindungen doch einfacher sind als ursprünglich angenommen werden mußte, daß aber bei der destillativen Aufarbeitung komplizierte chemische Veränderungen ablaufen.

Um einen Einblick in die sekundären Vorgänge bei der Destillation des Pyrolysegemisches zu erhalten, wurden einige Substanzen und Substanzgruppen auf ihre thermische Stabilität untersucht. Dazu wurden die Temperaturbereiche ermittelt, in denen Verände-

rungen beginnen, und diese anhand der Molekulargewichtsmessungen verfolgt. Außerdem wurden die bei der thermischen Behandlung gebildeten Gase aufgefangen, um Rückschlüsse auf die Vorgänge bei der Molekülvergrößerung zu ziehen. Für die Untersuchung wählten wir ein nicht getempertes Pyrolysegemisch von $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, die aus dem Pyrolysegemisch säulenchromatographisch abgetrennte Substanzgruppe A und die Verbindungen $\text{Si}_4\text{C}_{10}\text{H}_{24}$ [Tab. 1, (9)], $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$ [Tab. 1, (16)] und $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ [Tab. 1, (3)].

Aus den Versuchen geht hervor, daß sich das thermisch nicht vorbehandelte Pyrolysegemisch bereits beim Erhitzen bis etwa 400 °C erheblich verändert (Anstieg des mittleren Molekulargewichtes, Bildung benzol-unlöslicher Bestandteile; Gruppe E), während nur geringe Gasmengen entstehen. Beim 46-stündigen Tempern einer Probe des Pyrolysegemisches bei 430 bis 490 °C werden 72 % des Ausgangsproduktes in benzol-unlösliche Rückstände übergeführt, wobei sich nur sehr wenig Methan und Wasserstoff bilden. Bei

[15] G. Fritz u. N. Götz, unveröffentlicht.

der abgetrennten Substanzgruppe A machen sich ähnliche Erscheinungen schon um 230 °C bemerkbar, wenn auch hier noch keine benzolunlöslichen Anteile auftreten [15].

Demgegenüber erweist sich das Si₄C₁₀H₂₄ mit Tetrasila-adamantan-Gerüst (9) als thermisch außerordentlich beständig. Nach 37-stündigem Tempern bei 520 bis 540 °C ist kaum eine Veränderung der Substanz zu beobachten. Auch beim Erwärmen auf 550–560 °C (70 Std.) tritt noch keine tiefergehende Zersetzung ein. Erst bei 580 °C (24 Std.) zeigt sich eine deutliche Zersetzung, und nach dieser Zeit kann ein in Benzol unlöslicher Rückstand isoliert werden (etwa 33%). Der benzollösliche Anteil besteht zum weitaus größten Teil aus unverändertem Si₄C₁₀H₂₄.

Auch die in ihrer Struktur noch nicht voll aufgeklärte kristalline Verbindung Si₇C₁₆H₃₆ ähnelt in ihrer thermischen Beständigkeit dem Si₄C₁₀H₂₄. Sie zeigt beim 54-stündigen Erhitzen bis 490 °C kaum Veränderungen, und erst beim Erhitzen auf 560 °C (55 Std.) bildet sich ein unlöslicher Rückstand (42% der Ausgangsstoff), während im benzollöslichen Anteil die unveränderte Verbindung vorliegt. Die Zersetzungstemperatur des [(CH₃)₃Si]₂CH₂ liegt bei 500 °C und damit etwas niedriger als die der symmetrischer gebauten kristallinen Verbindungen Si₄C₁₀H₂₄ und Si₇C₁₆H₃₆. Aus diesen Untersuchungen [15] geht bereits hervor, daß die beobachteten Veränderungen der Molekulargewichte in den Pyrolysegemischen auf Veränderungen weniger Strukturtypen der Carbosilane beruhen.

Tabelle 3. Carbosilane durch Pyrolyse von CH₃SiCl₃, (CH₃)₂SiCl₂ und (CH₃)₃SiCl. Hier sind die SiCl-haltigen Verbindungen aus der Pyrolyse sowie die aus ihnen durch Hydrierung mit LiAlH₄ gewonnenen SiH-haltigen Verbindungen zusammengestellt.

SiCl-haltige Verbindung im Pyrolysegemisch	Hydrierte Verbindung	K _p (°C/Torr) der SiH-Verb.	Volumen-Anteil am hydrierten Pyrolysegemisch aus		
			CH ₃ SiCl ₃	(CH ₃) ₂ SiCl ₂	(CH ₃) ₃ SiCl
bezogen auf (Cl ₃ Si) ₂ CH ₂ = 100					
(17) Cl ₃ Si—CH ₂ —SiCl ₃	H ₃ Si—CH ₂ —SiH ₃	17/757	100	100	100
(18) (CH ₃) ₂ SiCl—CH ₂ —SiCl ₃	(CH ₃) ₂ SiH—CH ₂ —SiH ₃	70,5—71/768	2,5	—	0,8
(19) (CH ₃) ₂ ClSi—CH ₂ —SiCl ₃	(CH ₃) ₂ HSi—CH ₂ —SiH ₃	(2 : 3)		44,7	
(20) (CH ₃)Cl ₂ Si—CH ₂ —SiCl ₂ (CH ₃)	(CH ₃) ₂ HSi—CH ₂ —SiH ₂ (CH ₃)	71/768	6,8	33	44,7
(21) (CH ₃) ₃ Si—CH ₂ —SiCl ₃	(CH ₃) ₃ Si—CH ₂ —SiH ₃	91—92/768	0,5	23,7	141
(22) (CH ₃) ₂ ClSi—CH ₂ —SiCl ₂ (CH ₃)	(CH ₃) ₂ HSi—CH ₂ —SiH ₂ (CH ₃)	88,5/768	—	10,7	71,4
(23) (CH ₃) ₂ ClSi—CH ₂ —SiCl(CH ₃) ₂	(CH ₃) ₂ HSi—CH ₂ —SiH(CH ₃) ₂	107/768	—	—	41,9
(24) (CH ₃) ₂ ClSi—CH ₂ —SiCl(CH ₃) ₂	(CH ₃) ₂ HSi—CH ₂ —SiH(CH ₃) ₂	(1 : 3)		13,9	
(25) (CH ₃) ₃ Si—CH ₂ —SiCl ₂ (CH ₃)	(CH ₃) ₃ Si—CH ₂ —SiH ₂ (CH ₃)	103/768	—	0,66	13,9
(26) (CH ₃) ₃ Si—CH ₂ —SiCl(CH ₃) ₂	(CH ₃) ₃ Si—CH ₂ —SiH(CH ₃) ₂	120/768	—	—	13,6
bezogen auf (SiH ₂ —CH ₂) ₃ = 100					
(27) Cl ₃ Si—CH ₂ —SiCl ₂ —CH ₂ —SiCl ₃	H ₃ Si—CH ₂ —SiH ₂ —CH ₂ —SiH ₃	100/760	109	28	14
(28) Cl ₃ Si—CH ₂ —SiCl ₂ —CH ₂ —SiCl ₂ (CH ₃)	H ₃ Si—CH ₂ —SiH ₂ —CH ₂ —SiH ₂ (CH ₃)	123/758	45	—	69
(29) Cl ₃ Si—CH ₂ —SiCl ₂ —CH ₂ —SiCl(CH ₃) ₂ [a]	H ₃ Si—CH ₂ —SiH ₂ —CH ₂ —SiH(CH ₃) ₂ [a]	133/762	—	—	155
(30) 1,1,3,3,5,5-Hexachlor-1,3,5-trisilacyclohexan	1,3,5-Trisilacyclohexan	135/768	—	—	64
(31) Cl ₃ Si—CH ₂ —SiCl ₂ —Si(CH ₃) ₃ [a]	H ₃ Si—CH ₂ —SiH ₂ —CH ₂ —Si(CH ₃) ₃ [a]	154/756	—	—	69
(32) 1,1,3,3,5-Pentachlor-5-methyl-1,3,5-trisilacyclohexan	1-Methyl-1,3,5-trisilacyclohexan	159/766	25	50	960
(33) 1,1,3,5-Tetrachlor-3,5-dimethyl-1,3,5-trisilacyclohexan	1,3-Dimethyl-1,3,5-trisilacyclohexan	166/764	—	—	1690
(34) 1,3,5-Trichlor-1,3,5-trimethyl-1,3,5-trisilacyclohexan	1,3,5-Trimethyl-1,3,5-trisilacyclohexan	180/764	—	—	1000
(35) 1,1,3-Trichlor-3,5,5-trimethyl-1,3,5-trisilacyclohexan	1,1,3-Trimethyl-1,3,5-trisilacyclohexan	190/764	—	—	168
(36) 1,3-Dichlor-1,3,5,5-tetramethyl-1,3,5-trisilacyclohexan	1,1,3,5-Tetramethyl-1,3,5-trisilacyclohexan	201/767	—	—	65
(37) 1-Chlor-1,3,3,5,5-pentamethyl-1,3,5-trisilacyclohexan	1,1,3,3,5-Pentamethyl-1,3,5-trisilacyclohexan	204/746	4	9	(29)+(19)
(38) 1,1,3,3-Tetrachlor-1,3-disilaindans	1,3-Disilaindans	210/767	—	—	65
(39) 1,3,3-Trichlor-1-methyl-1,3-disilaindans	1-Methyl-1,3-disilaindans	nicht bestimmt	—	—	(29)+(19)
(40) 1,3-Dichlor-1,3-dimethyl-1,3-disilaindans	1,3-Dimethyl-1,3-disilaindans	nicht bestimmt	—	—	14
(41) 2,2,4,4,6,6,8,8-Octachlor-2,4,6,8-tetrasilabicyclo[3.3.0]oct-1(5)-en [20a]	Methylierungsprodukt 2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyl-2,4,6,8-tetrasilabicyclo[3.3.0]oct-1(S)-en [20] [Fp = 142 °C]				
(42) 1,3,5,7-Tetrachlor-1,3,5,7-tetrasiladamantan [21] [b]	1,3,5,7-Tetrahydro-1,3,5,7-tetrasiladamantan				
(43) Si ₇ C ₁₂ H ₂₈ Cl ₆ [27] [c]					
(44) Si ₈ C ₈ H ₁₆ Cl ₁₆ [27] [c]					

[a] Die Verteilung der CH₃-Gruppen auf die Si-Atome der Moleköl ist noch nicht eindeutig bestimmt.

[b] A. Lee Smith und H. A. Clark, J. Amer. chem. Soc. 83, 3345 (1961), erhielten diese Verbindung aus SiCl₄ und (CH₃)₃SiCl mit AlCl₃ bei hohem Druck.

[c] (44) besteht aus vier kondensierten Sechsringen mit alternierend angeordneten Si- und C-Atomen. Die im Gerüst nicht festgelegten Valenzen des Si sind durch Cl, die des C durch H-Atome abgesättigt. (43) ist analog gebaut.

3. Synthese chlorierter Carbosilane durch Pyrolyse

Über die Pyrolyse des Tetramethylsilans wird eine große Zahl von Carbosilanen sehr unterschiedlicher Molekülgrößen zugänglich. Diese Verbindungen sind größtenteils reaktionsträge, da sie keine funktionellen Gruppen tragen. Für manche Untersuchungen werden aber Verbindungen mit gleichem Grundgerüst und reaktionsfähigen Gruppen an den Si-Atomen benötigt. Solche Verbindungen lassen sich über die Pyrolyse der drei Methylchlorsilane gewinnen^[16]. Die thermische Zersetzung der Methylchlorsilane verläuft um 700 °C genügend schnell. Die präparative Gewinnung der Pyrolyseprodukte erfolgte nach dem beim Tetramethylsilan angewendeten Prinzip. Von den Pyrolyseprodukten des $(CH_3)_3SiCl$ bestehen etwa 60 Vol.-% aus Fraktionen, die bei Normaldruck zwischen 163 und 200 °C sieden, und 40 Vol.-% aus öligen und festen, in unpolaren Lösungsmitteln löslichen Anteilen. Von den Pyrolyseprodukten des CH_3SiCl_3 sind etwa 85 % farblos und flüssig, 15 % sind ölig oder fest, schmelzbar und farbig. Gaschromatographisch konnten alle bei der Pyrolyse der drei Methylchlorsilane gebildeten Verbindungen bis zu einem Siedepunkt von etwa 250 °C erfaßt und ihr Mengenverhältnis bestimmt werden^[17, 18].

In Tabelle 3 sind die aus den Methylchlorsilanen gewonnenen Carbosilane zusammengestellt. Aus den Pyrolyseprodukten des $(CH_3)_3SiCl$ wurden alle denkbaren chlor- und methylsubstituierten Verbindungen der Grundstruktur Si—CH₂—Si isoliert. In Tabelle 3 wird die Verteilung der 1,3-Disilapropane (17)–(26) in den Pyrolyseprodukten der drei Methylchlorsilane verglichen. Der Anteil der 1,3-Disilapropane am gesamten Pyrolyseprodukt beträgt beim $(CH_3)_3SiCl$ 32 %, beim $(CH_3)_2SiCl_2$ 43 % und beim CH_3SiCl_3 60 %.

4. Reduktion der chlorierten Carbosilane

Die Untersuchung der Substanzen mit höherem Molekulargewicht aus der Pyrolyse der Methylchlorsilane setzt die Abtrennung der einzelnen Verbindungen aus dem Gemisch voraus. Die destillative Trennung der am Silicium chlorierten Carbosilane bereitet aber bereits bei Substanzen mit drei Si-Atomen in der Molekel wegen der hohen Siedepunkte Schwierigkeiten. Auch die chromatographischen Methoden werden aus dem gleichen Grunde unzulänglich. Es wurde deshalb versucht, in den Carbosilanen mit SiCl-Gruppen das Chloratom mit Hilfe von LiAlH₄ durch ein H-Atom zu ersetzen. Die entsprechenden SiH-haltigen Verbindungen sieden bei tieferer Temperatur und können destillativ und gaschromatographisch getrennt werden.

[16] G. Fritz, D. Habel, D. Kummer u. G. Teichmann, Z. anorg. allg. Chem. 302, 60 (1959).

[17] G. Fritz u. D. Ksinsik, Z. anorg. allg. Chem. 304, 241 (1960).

[18] G. Fritz u. D. Ksinsik, Z. anorg. allg. Chem. 322, 46 (1963).

Die Hydrierung vollzieht sich ohne Veränderung im Si—C—Si-Gerüst, wie die Untersuchung Si-chlorierter 1,3-Disilapropane bekannter Struktur und des gut kristallisierenden 1,1,3,3,5,5-Hexachlor-1,3,5-trisilacyclohexans (30) ergab^[19].

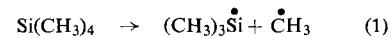
Es wurden zunächst die Fraktionen der Pyrolyseprodukte mit den Verbindungen (27)–(40) hydriert. Aus dem Vergleich der Anteile jeder Verbindungen am hydrierten Pyrolysegemisch folgt, daß die Neigung zur Bildung von Sechsringen mit alternierenden Si- und C-Atomen umso größer wird, je mehr SiCH₃-Gruppen in der Ausgangssubstanz vorhanden waren.

In den höher- und hochmolekularen Verbindungen aus der Pyrolyse der Methylchlorsilane lassen sich die SiCl-Gruppen in ähnlicher Weise ohne Aufspaltung des Gerüstes in SiH-Gruppen überführen, so daß auch diese weniger hydrolyseempfindlichen SiH-haltigen Verbindungen getrennt werden können. Auch hier trennt man das Gemisch an Al₂O₃-Säulen zunächst in drei Substanzgruppen. Eine weitere Zerlegung der Gruppe C ist durch Eluieren mit Benzol-Methanol-Lösungen steigenden Methanolgehaltes möglich. Die chromatographisch abgetrennten Fraktionen (Molekulargewichte zwischen 400 und 800) enthalten jeweils Verbindungen mit relativ geringen Unterschieden in den Molekulargewichten (z. B. 544–571; 817–834)^[21].

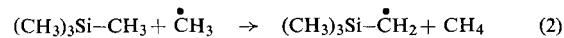
5. Vorstellungen über die Bildung der Pyrolyseprodukte

Die Bildung der Verbindungen in der Gasphase bei etwa 700 °C ist über Radikale zu verstehen^[2, 3, 10].

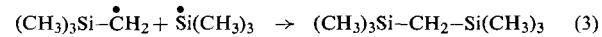
Als Primärschritt des Zerfalles ist Reaktion (1)



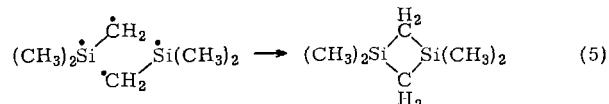
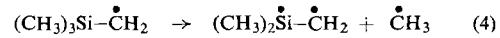
anzunehmen. Anschließend ist Reaktion (2) in Be-



tracht zu ziehen. Über diese Vorgänge entstehen die zum Aufbau des Si—C—Si-Gerüstes erforderlichen Radikale. Der Grundkörper dürfte nach (3) ent-



stehen. Die bevorzugte Bildung der cyclischen Carbosilane ist damit noch nicht verständlich. Von besonderer Bedeutung erscheint die Isolierung des 1,3-Disilacyclobutans aus den Pyrolyseprodukten^[11]. Es könnte sich nach Reaktion (4) und (5) bilden. Über das



$(CH_3)_2Si-\cdot CH_2$ -Radikal ist auch die Bildung des Sechsringes zu verstehen.

[19] G. Fritz, H. J. Buhl u. D. Kummer, Z. anorg. allg. Chem. 327, 165 (1964).

[20] G. Fritz, E. Krahe u. H. G. v. Schnering, unveröffentlicht.

[20a] G. Fritz u. R. Haase, unveröffentlicht.

[21] G. Fritz u. W. König, unveröffentlicht.

Ähnlich könnten sich die SiCl-haltigen Carbosilane aus den drei Methylchlorsilanen in der Gasphase bilden^[1, 3]. Wie bei der Pyrolyse von $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ kann auch hier mit der Spaltung der SiC- und der CH-Bindung gerechnet werden. Die isolierten Verbindungen zeigen aber, daß auch die SiCl-Bindung gespalten werden muß, denn aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ werden Verbindungen gebildet, in denen mehr Cl-Atome am Si-Atom gebunden sind als in der Ausgangsverbindung. Außerdem treten diejenigen 1,3-Disilapropane am häufigsten auf, deren Bildung große Umstellungen erfordert, z. B. $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$ aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ oder $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$. Zur Erklärung der Bildung dieser Verbindungen sind zusätzliche Annahmen notwendig. Wenn man die Spaltung von SiCl-Bindungen einbezieht, läßt sich die Entstehung der Verbindungen durch Rekombination entsprechender Radikale erklären; diese Annahme ist aber nicht ohne Widersprüche.

Es bleibt hervorzuheben, daß wir unter den Pyrolyseprodukten niemals Verbindungen mit Si–Si-Bindungen beobachteten, die bei der Rekombination von Radikalen wie $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^\bullet$ (s. Gl. (1)) entstehen könnten. Wegen der größeren Bindungsenergie der Si–C (76 kcal) gegenüber der Si–Si-Bindung (53 kcal) ist die Anordnung Si–C–Si gegenüber Si–Si–C energetisch begünstigt. Dies wird durch eine Reihe katalytischer oder auch rein thermischer Umlagerungen bestätigt^[22].

6. Synthese von Carbosilanen mit funktionellen Gruppen

Die schrittweise metallorganische Synthese von Carbosilanen mit funktionellen Gruppen am Si-Atom^[2, 3, 23] ist dadurch erschwert, daß die Si-funktionellen Gruppen mit den Li- oder Mg-organischen Verbindungen leicht unerwünschte Nebenreaktionen eingehen.

Es war naheliegend, die Synthese der metallorganischen Verbindungen und deren weitere Umsetzung bis zu einer möglichst hohen Stufe mit Derivaten vorzunehmen, die am Si-Atom Schutzgruppen tragen. Diese müssen unerwünschte Kondensationen verhindern und sich anschließend zu Si-funktionellen Gruppen spalten lassen. Gut geeignet ist die Si–C₆H₅-Gruppe, da ihre Spaltungsmöglichkeiten mit Halogenen und Halogenwasserstoffen in Abhängigkeit von den übrigen Substituenten an diesem Si-Atom gut bekannt sind^[24]. Nach diesem Prinzip konnten wir eine Reihe funktioneller Carbosilane synthetisieren^[25] (vgl. rechte Spalte oben).

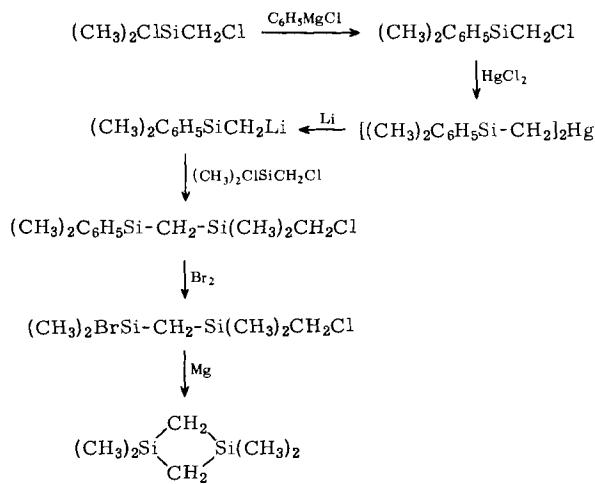
Inzwischen wurde die Synthese des Vierrings auch aus $(\text{CH}_3)_2\text{ClSiCH}_2\text{Cl}$ mit Mg möglich^[25a].

[22] K. Shiina u. M. Kumada, *J. org. Chemistry* 23, 139 (1958).
 [23] G. Fritz u. H. Burdt, *Z. anorg. allg. Chem.* 314, 35 (1962).

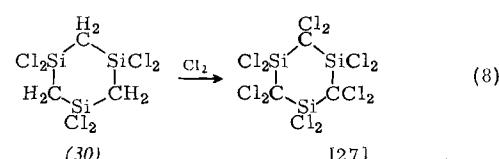
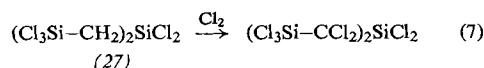
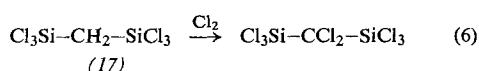
[24] G. Fritz u. D. Kummer, *Z. anorg. allg. Chem.* 308, 105 (1961); 310, 327 (1961).

[25] G. Fritz u. W. Kemmerling, *Z. anorg. allg. Chem.* 322, 34 (1963); G. Fritz, W. Kemmerling, G. Sonntag, H. J. Becher, E. A. V. Ebsworth u. J. Grobe, *Z. anorg. allg. Chem.* 321, 10 (1963).

[25a] W. A. Kriner, *J. org. Chemistry* 29, 1601 (1964); R. Müller, R. Kähne u. H. Beyer, *Chem. Ber.* 95, 3030 (1962); H. Gilman, persönliche Mitteilung.



Die chemischen Eigenschaften der Carbosilane sind weitgehend durch die am Si- und am Gerüst-C-Atom stehenden Gruppen bedingt. Die am Si-Atom vollständig methylierten Verbindungen reagieren (im allgemeinen) träge. Reaktionen werden nur unter extremen Bedingungen oder bei gespannten Ringsystemen beobachtet. So setzt sich 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disila-cyclobutan mit HBr unter Ringspaltung um. Der entsprechende Sechsring zeigt diese Reaktionen nicht. Durch Photochlorierung werden die CH-Gruppen der Carbosilangerüste chloriert, und zwar bis zur sterisch möglichen Endstufe^[26, 27] (vgl. Gl. (6)–(8)). Zwischenstufen können in den wenigsten Fällen gefaßt werden^[28]; ein solcher Fall ist etwa das $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CHCl}-\text{SiCl}_3$ [27a].



Diese C-chlorierten Carbosilane sind bezüglich ihrer Umsetzung mit metallorganischen Verbindungen von besonderem Interesse. Während bei der Methylierung der SiCl-Gruppe C-chlorierter Methylchlorsilane mit CH_3MgCl oder LiCH_3 bevorzugt Si-Methyl-Verbindungen entstehen [z. B. bildet $(\text{CH}_3)_2\text{ClSi}-\text{CHCl}_2$ mit CH_3MgCl das $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CHCl}_2$], wird bei den am Gerüst-C-Atom chlorierten Carbosilanen diese Reaktion kaum beobachtet. Nach der Methylierung von $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ mit CH_3MgCl oder CH_3Li sind nicht einmal geringe Mengen der Si-methylierten Verbindung $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CCl}_2$ zu isolieren. Stattdessen bilden sich

[26] R. Müller u. G. Seitz, *Chem. Ber.* 91, 22 (1958).

[27] G. Fritz, D. Habel u. G. Teichmann, *Z. anorg. allg. Chem.* 303, 85 (1960).

[27a] G. Fritz u. R. Riekens, unveröffentlicht.

[28] G. Fritz et al., unveröffentlicht.

unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen $[(CH_3)_3Si]_2CH_2$, $[(CH_3)_3Si]_2CHCH_3$, $[(CH_3)_3Si]_2C = CH_2$ und $[(CH_3)_3Si]_2C(CH_3)_2$ neben einigen weiteren noch nicht völlig aufgeklärten Verbindungen^[29]. Eine befriedigende Deutung dieser Umsetzungen ist noch

[29] G. Fritz u. J. Grobe, Z. anorg. allg. Chem. 309, 77 (1961).

nicht möglich. Diese Reaktion öffnet der Chemie der Carbosilane weitere Wege.

Der Fonds der Chemie, die Deutsche Forschungsgemeinschaft und die Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, unterstützten die Untersuchungen. Mein besonderer Dank gilt meinen Mitarbeitern.

Eingegangen am 26. September 1966 [A 587]

Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie VI

Isocyaniddihalogenid-Synthesen^[**]

von E. KÜHLE, B. ANDERS UND G. ZUMACH^[*]

Die Methoden zur Herstellung von Isocyaniddihalogeniden, insbesondere von Isocyanid-dichloriden, werden beschrieben. Anwendungsbreite und Reaktionsverlauf der einzelnen Verfahren werden diskutiert.

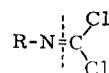
I. Einleitung

Im Gegensatz zum Phosgen und Thiophosgen sowie den sich daraus ableitenden Isocyanaten und Isothiocyanaten sind die strukturell verwandten Isocyaniddihalogenide und deren Abkömmlinge bis in die jüngste Vergangenheit nur vereinzelt beschrieben worden. Selbst in einem neueren Standardwerk der organischen Chemie^[1] sind lediglich die Synthesen der Isocyaniddichloride durch Chloraddition an Isonitrile und durch Chlorierung von Senfölen ohne nähere experimentelle Einzelheiten kurz aufgeführt. Erst in den letzten Jahren sind aus verschiedenen Arbeitskreisen zahlreiche Publikationen erschienen, die sich vor allem mit der Chemie der Isocyaniddichloride und -difluoride beschäftigen. Diese Zusammenstellung soll deshalb eine Übersicht über die derzeit bekannten Verfahren zur Herstellung von Isocyaniddihalogeniden liefern.

II. Nomenklatur und Systematik

Die Isocyaniddichloride oder Isonitrildichloride, die mitunter auch als Carbylamindichloride, Dichlormethylenamine, Kohlensäuredichlorid-imide oder Iminophosgene bezeichnet werden, gehören zu den

Kohlensäurederivaten. Bei näherer Betrachtung des Isocyaniddichlorid-Moleküls lassen sich diese speziellen Bezeichnungen verstehen:



Geht man vom rechts angeschriebenen Molekülteil aus, so erkennt man die Beziehung der Isocyaniddichloride zum Phosgen und Thiophosgen; aus dieser Sicht ist die Bezeichnung „Iminophosgene“ für Isocyaniddichloride verständlich. Die Analogie zum Phosgen und Thiophosgen kommt auch dadurch zum Ausdruck, daß die beiden geminalen Chloratome selektiv nacheinander reagieren können.

Im links angeschriebenen Molekülteil äußert sich indessen die Verwandtschaft der Isocyaniddichloride zu den Isocyanaten, Senfölen (Isothiocyanaten) und Carbodiimiden sowie mit gewissen Einschränkungen auch zu den Isonitrilen. Dies wird besonders dadurch unterstrichen, daß die letztgenannten Verbindungstypen aus den Isocyaniddichloriden hergestellt werden können; umgekehrt sind Isocyaniddichloride aus Isocyanaten, Senfölen, Carbodiimiden und Isonitrilen zugänglich.

III. Herstellung aliphatischer und aromatischer Isocyaniddihalogenide

Unter den zahlreichen Synthesemöglichkeiten für Isocyaniddihalogenide, speziell für Isocyaniddichloride, gibt es bisher kein Verfahren, das ohne Einschränkung allgemein anwendbar ist; die Methoden ergänzen sich aber mehr oder weniger.

[*] Dr. E. Kühle, Dr. B. Anders und Dr. G. Zumach
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
der Farbenfabriken Bayer AG,
Leverkusen

[**] Die Beiträge dieser Reihe sind gesammelt in fünf Bänden im Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., erschienen. Sie liegen auch in englischer Ausgabe vor. — Dieser Beitrag wird in Band VI der Reihe erscheinen.

[1] Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. Georg Thieme Verlag, Stuttgart; siehe 4. Auflage, Bd. VIII (1952), S. 354 bzw. Bd. IX (1955), S. 882.