

[3] M. S. Raasch, *J. Org. Chem.* 27, 1406 (1962). Wir danken Herrn Dr. Raasch, Wilmington, USA, für das IR-Spektrum von authentischem 2-Trifluormethyl-chinolin.

[4] In der aus (1) und Piperidino-cyclohexen entstehenden Zwischenstufe (9),  $R^2 + R^3 = -(CH_2)_4-$ , besitzt die endständige Doppelbindung notwendigerweise (Z)-Konfiguration. Somit bildet sich zumindest in diesem Falle der Aromat unter *syn*-Eliminierung von Amin.

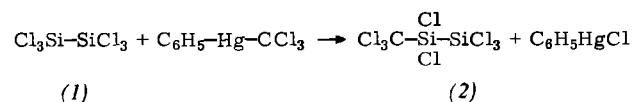
[5] G. Märkel u. H. Baier, *Tetrahedron Lett.* 1968, 4379; 1972, 4439.  
[6] Chr. Jutz u. R. M. Wagner, *Angew. Chem.* 84, 299 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 315 (1972).

[7] Vgl. die Beschleunigung der Claisen-Umlagerung durch negative Substituenten; C. G. Krespan, *Tetrahedron* 23, 4243 (1967).

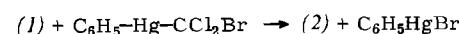
## Reaktionen von Hexachlordin silan mit Methylen und Dichlorcarben<sup>\*\*</sup>

Von Manfred Weidenbruch und Claude Pierrard<sup>†</sup>

Bei der Untersuchung des chemischen und thermischen Verhaltens von Systemen mit Silicium-Silicium-Bindungen haben wir gefunden, daß Hexachlordin silan (1) mit dem Dichlorcarben-Generator Phenyl-trichlormethylquecksilber<sup>[1]</sup> in Gegenwart von Natriumjodid<sup>[2]</sup> glatt zu Trichlormethyl-pentachlordin silan (2) reagiert:



In dem bei 70 eV Anregungsenergie aufgenommenen Massenspektrum von (2) tritt nicht das Molekül-Ion auf, ein auch bei anderen Polyhalogen-disilanen zu beobachtender Effekt, sondern das um ein Cl-Atom ärmere Fragment  $\text{Si}_2\text{CCl}_4^+$  (m/e für  $^{35}\text{Cl} = 313$ ) neben den Ionen  $\text{Si}_2\text{Cl}_5^+$ ,  $\text{SiCCl}_5^+$ ,  $\text{SiCCl}_4^+$ ,  $\text{SiCCl}_3^+$ ,  $\text{SiCl}_3^+$ ,  $\text{CCl}_3^+$ ,  $\text{SiCl}_2^+$  und  $\text{CCl}_2^+$ . Die Umsetzung ist insofern ungewöhnlich, als bisher keine Insertion von Halogen-carbenen in Si-Cl-Bindungen erzielt werden konnte<sup>[3]</sup>. Als Beweis für den Ablauf über die  $\text{CCl}_2$ -Zwischenstufe ist die unter gleichen Bedingungen durchgeführte Reaktion von (1) mit Phenyl-bromdichlormethylquecksilber<sup>[1,4]</sup> zu werten, da wir hier wiederum nur (2), nicht jedoch das mögliche Transmetallierungsprodukt Bromdichlormethyl-pentachlordin silan isolieren konnten.

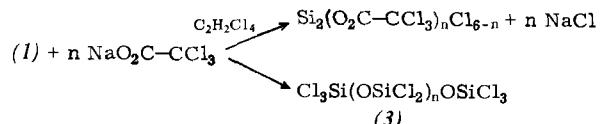


Das ebenfalls als Dichlorcarben-Quelle vorgeschlagene Natriumtrichloracetat<sup>[5]</sup> ergibt mit (1) in Tetrachloräthan als Lösungsmittel lediglich ein Gemisch verschiedener Trichloracetoxy-chlordin silane. Bei Ausführung dieser Reaktion ohne Lösungsmittel in siedendem überschüssigem (1) resultieren unter Pyrolyse und Umlagerung lineare Perchlorpolysiloxane (3), von denen die Glieder mit  $n=1$ ,  $K_p \approx 50^\circ\text{C}/0.8$  Torr, Massenspektrum: m/e = 361 ( $\text{Si}_3^{35}\text{Cl}_1\text{O}_2^+$ ) neben  $\text{Si}_2\text{Cl}_5\text{O}^+$ ,  $\text{Si}_2\text{Cl}_4\text{O}^+$ ,  $\text{Si}_2\text{Cl}_3\text{O}^+$ ,  $\text{SiCl}_3^+$ , und  $n=3$ ,  $K_p \approx 100^\circ\text{C}/0.5$  Torr, Massenspektrum: m/e = 589 ( $\text{Si}_5^{35}\text{Cl}_1\text{O}_4^+$ ) neben  $\text{Si}_4\text{Cl}_9\text{O}_3^+$ ,  $\text{Si}_3\text{Cl}_7\text{O}_2^+$ ,  $\text{Si}_2\text{Cl}_5\text{O}^+$ , mengenmäßig dominieren.

Aus Diazomethan (4) kupferkatalysiert gebildetes Methylen reagiert mit (1) in Äther zwischen  $-40$  und  $-30^\circ\text{C}$

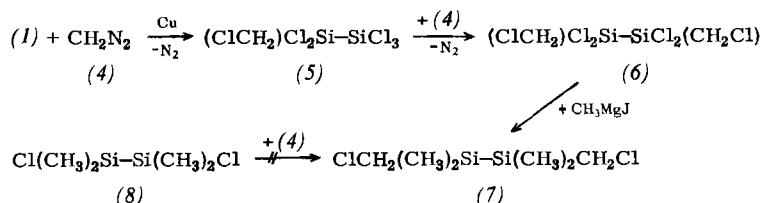
[\*] Priv.-Doz. Dr. M. Weidenbruch und Dipl.-Chem. C. Pierrard  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
51 Aachen, Templergraben 55

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft  
unterstützt.



zu Chlormethyl-pentachlordin silan (5),  $K_p = 20-25^\circ\text{C}/0.5$  Torr, das wegen ähnlicher Flüchtigkeit nur schwer von unumgesetztem (1) abtrennbar ist; Massenspektrum: m/e = 245 ( $\text{Si}_2\text{CH}_2^{35}\text{Cl}_5^+$ ).

Mit weiterem (4) bildet sich durch  $\text{CH}_2$ -Einschiebung in eine zweite Si-Cl-Bindung 1,2-Bis(chlormethyl)-1,1,2,2-tetrachlordin silan (6),  $K_p = 65-68^\circ\text{C}/0.3$  Torr,  $^1\text{H-NMR}$ <sup>[6]</sup>:  $\delta = 3.35$  ppm (s), Massenspektrum: m/e = 259



( $\text{Si}_2\text{C}_2\text{H}_4^{35}\text{Cl}_5^+$ ), dessen Konstitution durch die Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid zum bereits auf anderem Wege dargestellten<sup>[7]</sup> 1,2-Bis(chlormethyl)-1,1,2,2-tetramethyl-disilan (7),  $K_p = 65^\circ\text{C}/2$  Torr,  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.2$  (12 H/s) und 2.9 ppm (4 H/s) gesichert wird.

Versuche, durch Umsetzung von 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramethyl-disilan (8) mit (4) zu (7) zu gelangen, blieben erfolglos. Ein analoges Verhalten zeigt die Reihe der Methylchlordin silane, in der mit steigender Anzahl an Methylgruppen die Reaktivität gegenüber (4) abnimmt und schließlich ausbleibt<sup>[3]</sup>.

Die Erhaltung der Silicium-Silicium-Bindung bei allen hier beschriebenen Carben-Reaktionen wird neben den Analysen- und Spektrendaten der isolierten Produkte durch die spontane Wasserstoffentwicklung bei deren alkalischer Hydrolyse sowie die Reduktion von  $\text{Ag}^+$ -Ionen zu  $\text{Ag}$ -Metall demonstriert.

### Trichlormethyl-pentachlordin silan (2)

15 g (38 mmol) Phenyl-trichlormethylquecksilber werden unter Argon mit 21 g (77 mmol) Hexachlordin silan (1) und 0.5 g NaJ 6 Std. auf  $120^\circ\text{C}$  (Badtemperatur) erhitzt. Zur Feststoffabscheidung wird nach Zugabe von Petroläther filtriert. Fraktionierende Destillation des Filtrats ergibt neben (1),  $K_p = 25^\circ\text{C}/3$  Torr, 4.2 g reines (2),  $K_p = 68^\circ\text{C}/0.6$  Torr (32% Ausbeute). Analog erhält man aus 15 g Phenyl-bromdichlormethylquecksilber und 21 g (1) 4.0 g (2).

IR (kapillar;  $\text{cm}^{-1}$ ): 860 st, 790 m, 732 sst, 702 st, 610 sst, 590 sst, 580 sst, 525 st, 498 st, 458 st, 448 m, 420 st, 360 st und 342 m.

Eingegangen am 5. April 1973 [Z 824]

[1] D. Seyerth u. J. M. Burlitch, *J. Organometal. Chem.* 4, 127 (1965).  
[2] D. Seyerth, M. E. Gordon, J. Y. P. Mui u. J. M. Burlitch, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 959 (1967).

[3] D. Seyerth, *Pure Appl. Chem.* 23, 391 (1970).

[4] D. Seyerth u. R. L. Lambrecht jr., *J. Organometal. Chem.* 16, 21 (1969).

[5] W. M. Wagner, H. Kloosterziel u. S. van der Ven, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 80, 740 (1961).

[6] Aufgenommen als reine Flüssigkeiten bei 60 MHz, Benzol als interner Standard.

[7] M. Kumada u. M. Ishikawa, *J. Organometal. Chem.* 1, 411 (1964).