

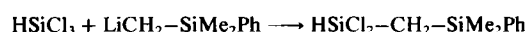
Im Molekülgerüst von Carbosilanen sind die Elemente Silicium und Kohlenstoff alternierend angeordnet. Ersetzen wir im Diamantgitter das jeweils nächste C-Atom durch ein Si-Atom, so erhalten wir formal Siliciumcarbid (SiC), von dem aufgrund unterschiedlicher Stapelfolge mehrere Modifikationen existieren. Das SiC-Gitter ist die Basis vieler Carbosilane. Nach ihren Strukturmerkmalen werden sie in Carborundane, Silascaphane und solche Spezies unterteilt, die kein Strukturelement des Siliciumcarbids mehr enthalten. In den Carborundanen sind die Si-C-Sechsringe in Sesselform und in den Silascaphanen in Wannenförmig angeordnet. Die dritte Gruppe enthält Si-C-Si-Gerüste, die sich von Barrelian und Asteran ableiten. Bei allen Carbosilanen werden die Reaktionsmöglichkeiten primär durch die Substituenten an den Gerüst-Atomen bestimmt. SiH- oder Si-Halogen-Gruppen bedingen eine erhebliche Reaktionsfähigkeit, während Derivate mit organischen Gruppen an den Si-Atomen und CH<sub>2</sub>- oder CH-Gruppen im Gerüst reaktionsträger sind. Diese CH<sub>2</sub>- bzw. CH-Gruppen ermöglichen jedoch charakteristische Reaktionen. Aufgrund ihres Aufbaus und der vielfältigen Substitutionsmöglichkeiten finden die Carbosilane in neuerer Zeit auch erhebliches Interesse im Blick auf die Entwicklung spezieller keramischer Materialien.

## 1. Einleitung

Die ersten Organosilicium-Verbindungen wurden in der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts durch Reaktionen von Chlorsilanen mit Alkylzink- oder Alkylquecksilber-Verbindungen sowie durch Wurtz-Fittig-Synthese (Umsetzung von R<sub>3</sub>SiCl mit R'Cl und Natrium) zugänglich; ihre systematische Untersuchung begann aber erst nach der Entdeckung der Grignard-Verbindungen<sup>[2]</sup>. Die „direkte Synthese“ der Chlor(methyl)silane (Umsetzung von Methylchlorid mit Silicium in Gegenwart eines Cu-Katalysators) in den vierziger Jahren dieses Jahrhunderts begründete die großtechnische Herstellung von Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> und damit die Entwicklung der Siliconchemie<sup>[3]</sup>. Molekülverbindungen mit Gerüsten aus alternierend angeordneten Si- und C-Atomen kennt man erst seit etwa 30 Jahren (vgl. <sup>[4]</sup>). Den Anstoß zur Bearbeitung dieses Gebietes gaben nicht etwa Synthesen mit Organosilicium-Verbindungen, sondern Radikalreaktionen, die durch den thermischen Zerfall von Silanen in der Gasphase ausgelöst werden; Beispiele sind die Bildung von H<sub>3</sub>Si-PH<sub>2</sub> aus SiH<sub>4</sub> und PH<sub>3</sub><sup>[5]</sup> oder die Umsetzungen von Ethylen mit thermisch erzeugten Silylradikalen<sup>[5]</sup>. Der thermische Zerfall von Methylsilanen (SiMe<sub>4</sub>, Chlor(methyl)silane, Me<sub>4-x</sub>SiY<sub>x</sub>; Y = Cl, H) in der Gasphase führt zu Folgereaktionen, bei denen sich bevorzugt flüssige, glasartige oder kristalline Molekülverbindungen mit Si-C-Si-Gerüst bilden<sup>[6]</sup>.

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Carbosilanen bieten Reaktionen von Silicium (Cu-Katalysator) mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub> oder C-chlorierten Carbosilanen wie (Cl<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub><sup>[7]</sup>.

Auch die metallorganische Synthese läßt sich für den Aufbau vieler Carbosilane einsetzen<sup>[8]</sup>. Unter diesem Begriff ist die schrittweise, mehrstufige Synthese aus funktionellen Silanen (z. B. Chlorsilanen oder auch Organosilicium-Verbindungen) oder kleinen funktionellen Carbosilanen mit metallorganischen Reagentien (Metall = Li, Mg, Hg, Na/K usw.) oder mit C-metallierten Carbosilanbausteinen zu verstehen, z. B.:



Cyclisierungsreaktionen von Si-methylierten, linearen oder monocyclischen Carbosilanen unter Einwirkung von AlBr<sub>3</sub> eröffnen den Zugang zu oligocyclischen Carbosilanen<sup>[9]</sup>.

Die Si- und/oder C-Atome der Carbosilane können funktionalisiert werden (z. B. als SiH, SiCl oder SiF bzw. als CCl, CF oder CLi); damit ergeben sich neue Reaktionsmöglichkeiten, und der dirigierende Einfluß der Substituenten auf den Reaktionsverlauf kann untersucht werden.

## 2. Bildung von Carbosilanen

### 2.1. Carbosilane durch Gasphasenpyrolyse von SiMe<sub>4</sub> und Me<sub>4-x</sub>SiCl<sub>x</sub> (x = 1-3)

#### 2.1.1. Experimentelles

Zur Synthese von Carbosilanen im präparativen Maßstab dient die in Abbildung 1 wiedergegebene Apparatur. Mit der Umlaufpumpe P wird das aus K in die ursprünglich evakuierte Apparatur verdampfende SiMe<sub>4</sub> (Kp = 26°C) in Pfeilrichtung so durch das Reaktionsgefäß (720 ± 5°C) getrieben, daß die Verweilzeit etwa 1 min beträgt. Bald nach Einsetzen der Reaktion treten weiße Nebel aus dem Reaktionsgefäß aus, die bei Raumtemperatur in den Fallen F<sub>1</sub>-F<sub>3</sub> kondensieren. Später laufen gelbe,

[\*] Prof. Dr. G. Fritz  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Postfach 63 80, D-7500 Karlsruhe

[\*\*] Zur Definition des Begriffs „Carbosilane“ siehe [1].

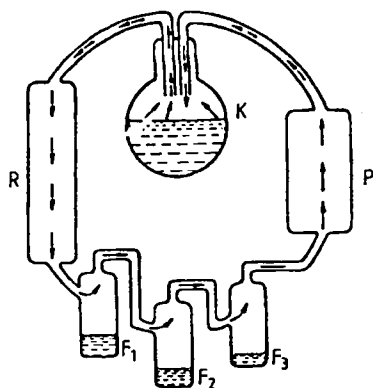
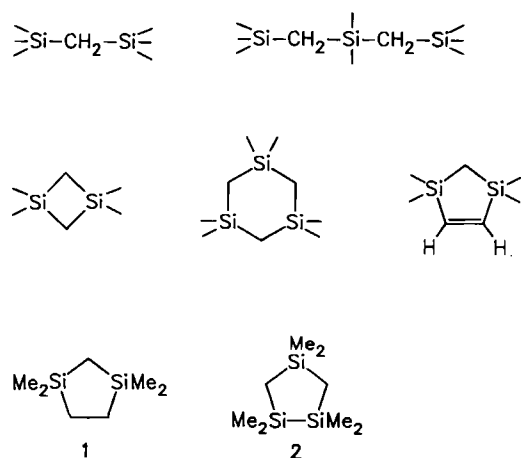


Abb. 1. Skizze der Pyrolyseapparatur. R Reaktionsgefäß aus Rotosil (Durchmesser 12 cm, Länge 80 cm); K Vorratsgefäß mit  $\text{SiMe}_4$  oder einem Chlor(methyl)silan; P Umlaufpumpe;  $F_1$ – $F_3$  Kondensationsfallen.

geschmolzene Produkte aus dem Reaktionsgefäß, und es scheiden sich Kristalle an den Gefäßwänden unterhalb des Ofens ab<sup>[10]</sup>. Gleichzeitig werden  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$  gebildet. Da der  $\text{SiMe}_4$ -Dampfdruck bei  $20^\circ\text{C}$  etwa 720 Torr beträgt, erreicht man in der Apparatur nach 2–3 h einen Überdruck (Druckausgleich über Hg-Ventil). Der Dampfdruck von  $\text{SiMe}_4$  bleibt im System konstant, solange im Vorratsgefäß flüssiges  $\text{SiMe}_4$  vorhanden ist; dadurch stellen sich in der Apparatur stationäre Verhältnisse ein. Es werden stets  $\text{SiMe}_4$  und in geringen Anteilen entstandene Verbindungen ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , SiH-haltige Alkylsilane sowie niedere Carbosilane entsprechend ihrem Dampfdruck) durch die Reaktionszone getrieben. Die übrigen Methylsilane können analog pyrolysiert werden.

### 2.1.2. Carbosilane durch Pyrolyse von $\text{SiMe}_4$

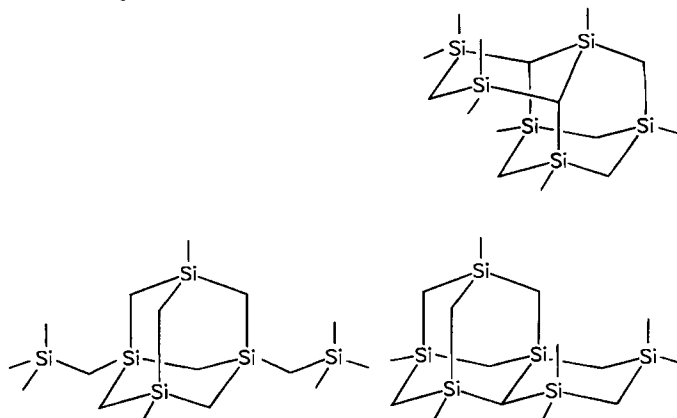
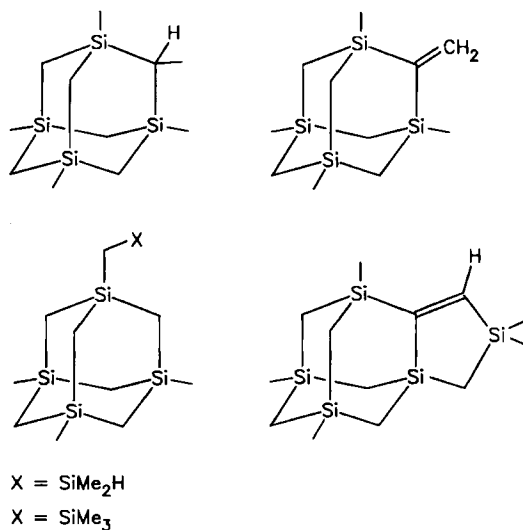
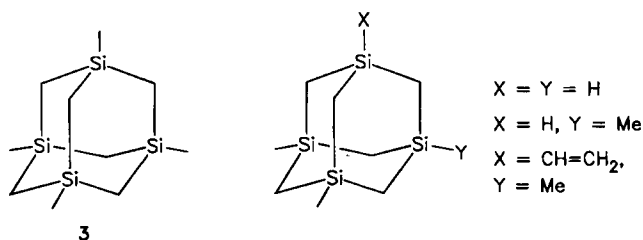
Die komplizierten Produktgemische der  $\text{SiMe}_4$ -Pyrolyse konnten durch chromatographische Methoden<sup>[11]</sup> getrennt werden. Bei den Verbindungen mit zwei bis drei Si-Atomen handelt es sich um lineare und um cyclische Moleküle (Schema 1).



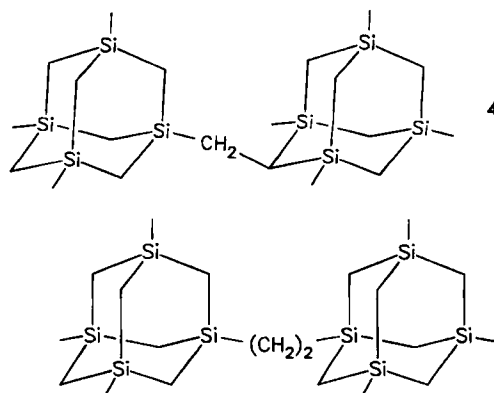
Schema 1. — = Me oder H.

In den Schemata 2 bis 4 sind charakteristische Beispiele für die Si-reicheren Verbindungen mit 1,3,5,7-Tetrasiladamantan-Teilstruktur zusammengestellt. Dieses Gerüst läßt

sich formal vom  $\beta$ -SiC (Zinkblende-Typ) herleiten. Schema 2 enthält substituierte 1,3,5,7-Tetrasiladamantane, zum Teil mit einem anellierten Si-C-Ring<sup>[12]</sup>; bei den Verbindungen in Schema 3 ist das Grundgerüst über  $\text{CH}_2$ -Brücken verknüpft.

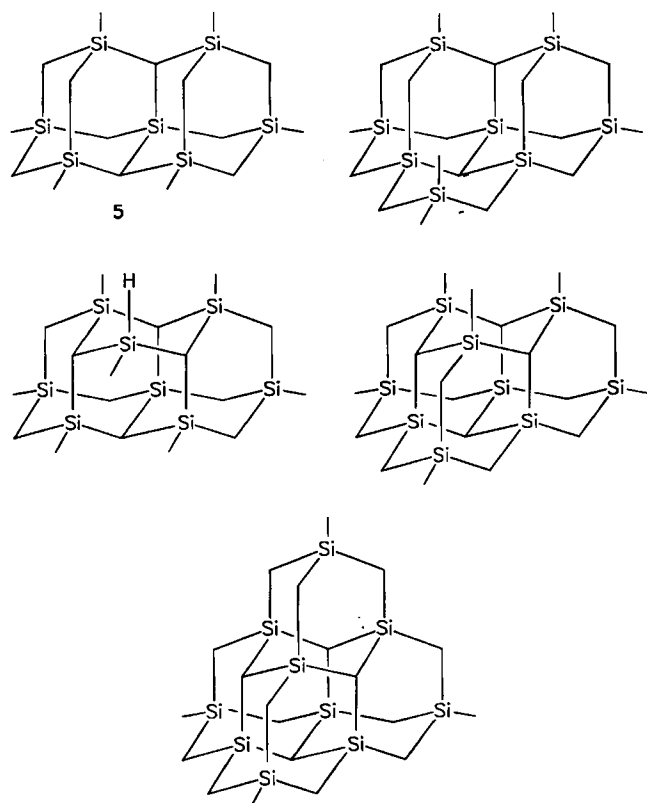


Schema 2. — = Me.



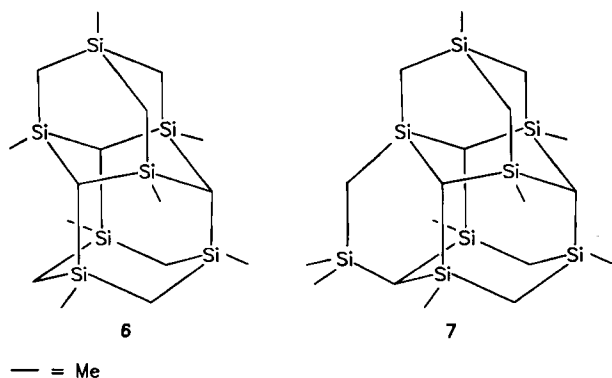
Schema 3. — = Me.

Schema 4 zeigt Verbindungen, deren Molekülgerüste aus zwei, drei und vier anellierten 1,3,5,7-Tetrasiladamantan-Einheiten bestehen (Carborundane)<sup>[13]</sup>.



Schema 4. — = Me.

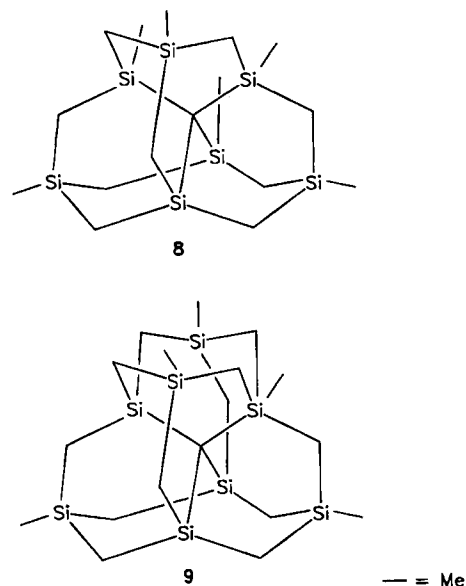
Die Struktureinheit von  $\alpha$ -SiC (ZnS, Wurtzit-Typ) erscheint in den Verbindungen 6 und 7. In 6 sind die Struktureinheiten von Adamantan und Wurtzitan zu erkennen, in 7 zusätzlich die von Barrelan. 7 repräsentiert sämtliche essentiellen Merkmale der 4H-SiC-Struktur: das Adamantan- und das vollständige Wurtzitengerüst<sup>[14]</sup>.



Während die Carborundane Strukturelemente des Siliciumcarbids aufweisen, gehören die Verbindungen 8 und 9 zu einer Gruppe, deren Si-C-Sechsringe in Wannenform angeordnet sind (Silascaphane)<sup>[15, 12]</sup>.

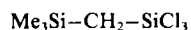
### 2.1.3. Carbosilane durch Pyrolyse von Chlor(methyl)silanen

Die durch  $\text{SiMe}_4$ -Pyrolyse zugänglichen Carbosilane sind größtenteils reaktionsträge, da sie höchstens einzelne



funktionelle SiH-Gruppen enthalten. Carbosilane mit einer größeren Zahl von SiCl-Gruppen entstehen bei der Pyrolyse der drei Chlor(methyl)silane<sup>[16]</sup>.

Die thermische Zersetzung der Chlor(methyl)silane in der Gasphase verläuft bei ca. 700°C genügend schnell. Das Pyrolysat von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  besteht zu 60 Vol.-% aus einer bei Normaldruck zwischen 160–200°C siedenden Fraktion und zu 40 Vol.-% aus öligen und festen Bestandteilen, die in unpolaren Solventien löslich sind. Beim  $\text{MeSiCl}_3$ -Pyrolysat sind etwa 85% flüssig und farblos, 15% ölig oder fest (schmelzbar).

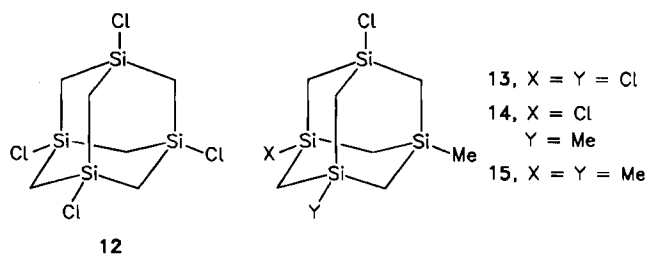


10



11

In erheblichem Umfang bilden sich aus den Chlor(methyl)silanen die (teilweise methylierten) 1,3-Disilapropane. Ihr Anteil am gesamten Pyrolysat beträgt bei ca. 700°C Pyrolysetemperatur bei  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  32%, bei  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  43% und bei  $\text{MeSiCl}_3$  60%. Aus dem Pyrolysat von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  wurden alle denkbaren chlor- und methylsubstituierten Verbindungen der Grundstruktur  $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$  isoliert. Aus  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  bildet sich bevorzugt 10, während sich  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  und  $\text{MeSiCl}_3$  hauptsächlich zu 11 umsetzen. Isolierung und Identifizierung dieser Produkte gelangen nach Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$ , wobei kompletter Cl/H-Austausch ohne Änderung der Molekülstruktur stattfindet. Dies gilt auch für die Si-reicheren Verbindungen. Unter diesen sind das 1,3,5-Trisilacyclohexan- und das 1,3,5,7-Tetrasiladamantan-Gerüst um so deutlicher begünstigt, je mehr Methylgruppen die Ausgangsverbindung enthält. Aus  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  werden die 1,3,5,7-Tetrasiladamantane 12–15 im Verhältnis 170:26:3:1 gebildet.



13, X = Y = Cl

14, X = Cl

Y = Me

15, X = Y = Me

Die Si-reicheren Verbindungen aus der Pyrolyse von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  sind noch nicht eingehender untersucht worden. Die Verbindungen mit vier bis acht Si-Atomen, die durch thermische Zersetzung von  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  und  $\text{MeSiCl}_3$  entstehen, sind besser bekannt<sup>[17]</sup>. Aus dem Pyrolysat von  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  konnten nach Überführung von  $\text{SiCl}$ - in  $\text{SiH}$ -Gruppen chromatographisch vierzig Verbindungen mit fünf bis sieben Si-Atomen abgetrennt und durch NMR- und MS-Untersuchungen identifiziert werden<sup>[18]</sup>. Abbildung 2 gibt die Verbindungstypen mit einigen Beispielen

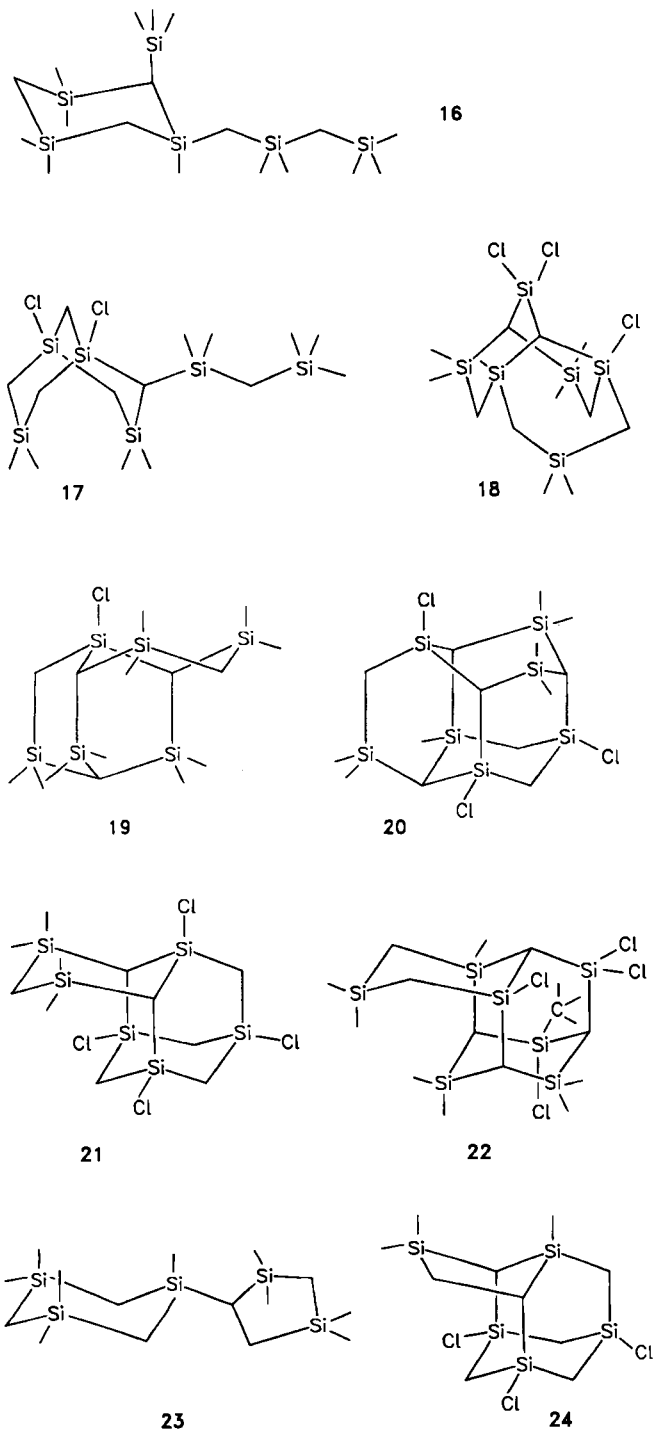
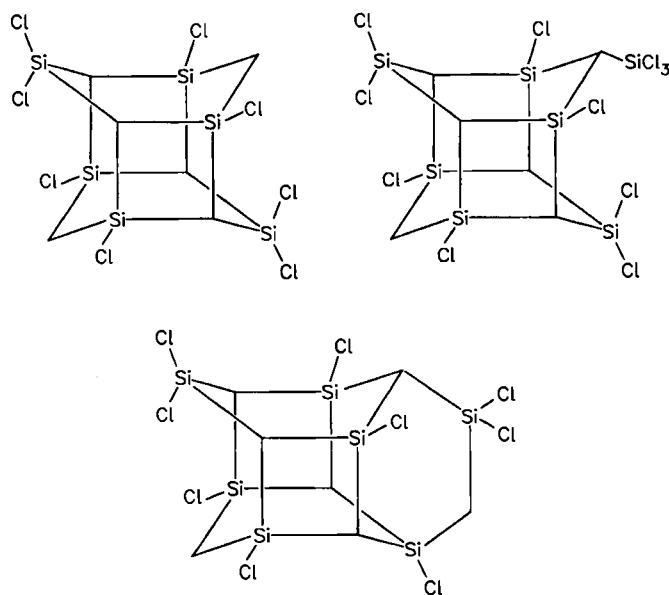


Abb. 2. Typen der Verbindungen mit fünf bis acht Si-Atomen, die durch Pyrolyse von  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  entstehen. 16: Beispiel für substituiertes 1,3,5-Trisilacyclohexan; 17, 18: Beispiele für substituierte 1,3,5,7-Tetrasilabicyclo[3.3.1]nonane; 19, 20: Beispiele für substituierte 1,3,5,8-Tetrasilabicyclo[2.2.2]octane; 21, 22: Moleküle mit Adamantan-Gerüst; 23, 24: Moleküle mit 1,3-Disilacyclopentan-Teilstruktur. — = H.

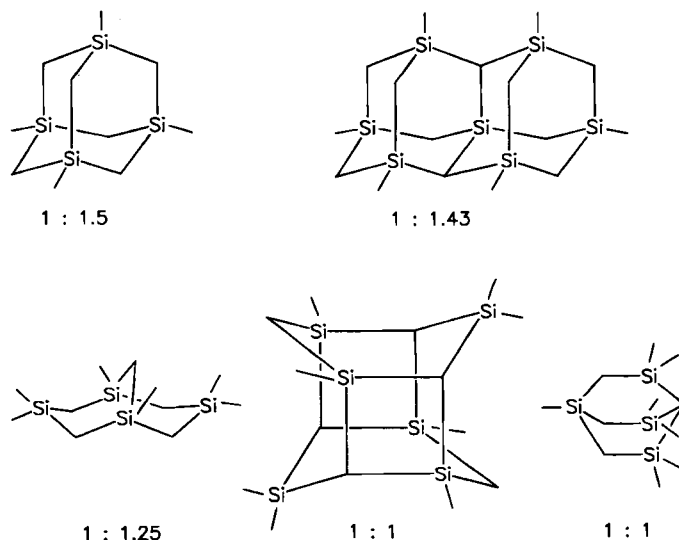
wieder. Verbindung 22 ist das erste Carbosilan mit C-Atomen an den Brückenköpfen, das heißt ein 2,4,6,8,9,10-Hexasilaadamantan-Derivat.

Bei der thermischen Zersetzung von  $\text{MeSiCl}_3$  entstehen als oligocyclische Verbindungen bevorzugt Carbosilane mit Asteranstruktur<sup>[18, 19]</sup> (Schema 5).



Schema 5.

Das Si : C-Verhältnis der Methylsilane hat einen großen Einfluß auf die Struktur der Pyrolyseprodukte. Mit abnehmender Zahl der Methylgruppen im Edukt wird in der Reihe  $\text{SiMe}_4$ ,  $\text{MeSiCl}_3$  und  $\text{MeCl}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$  die Bildung von Carbosilanen mit dem Si : C-Verhältnis 1 : 1 begünstigt. Carbosilane mit Adamantanstruktur werden bevorzugt aus  $\text{SiMe}_4$ , aber niemals aus  $\text{MeSiCl}_3$  gebildet; umgekehrt entstehen bei der Pyrolyse von  $\text{SiMe}_4$  keine Carbosilane mit Asteranstruktur. In Schema 6 ist das Si : C-Verhältnis einiger Molekülgerüste angegeben.



Schema 6.

### 2.1.4. Mechanismus der Carbosilanbildung bei der Gasphasenpyrolyse von Methylsilanen

Der Diskussion sei folgendes vorangestellt: Die aus  $\text{SiMe}_4$  gebildeten Verbindungen enthalten am Silicium Methylgruppen und im geringen Umfang Wasserstoffatome. Nur in wenigen Ausnahmefällen treten Molekülgerüste mit Si–Si-Bindungen auf. In den Verbindungen aus Chlor(methyl)silanen sind die noch freien Valenzen der Siliciumatome durch Methylgruppen und Chloratome abgesättigt. C-chlorierte Carbosilane werden nicht gebildet, ebenso keine C-Polymere. Die Produkte entstehen über komplizierte und im einzelnen noch ungenügend aufgeklärte Reaktionsfolgen. Die präparative Pyrolyse in der kontinuierlich arbeitenden Apparatur (Abb. 1) schließt die Beteiligung niedermolekularer Produkte an der Gesamtreaktion ein. Die Bildung Si-reicherer, höhermolekularer Verbindungen wird durch eine thermische Nachbehandlung begünstigt. Unter Berücksichtigung der experimentell gesicherten Fakten sind Aussagen zur Bildungsweise wie folgt zu gliedern:

- Primärreaktion beim thermischen Zerfall der Methylsilane in der Gasphase,
- Bedeutung der Insertion der  $\text{CH}_2$ -Gruppe in die Si–Si-Bindung,
- Möglichkeit der Beteiligung bereits gebildeter einfacher Carbosilane an der Aufbaureaktion.

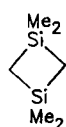
Zu a): Als Primärschritt wird Reaktion (1)



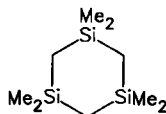
angesehen. Für die Bildung des Molekülgerüsts  $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$  ist zusätzlich Reaktion (2)



anzunehmen. Von besonderer Bedeutung ist die Isolierung der cyclischen Verbindungen **25** und **26**, die auch bei der



**25**



**26**

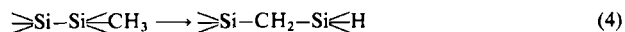
Zersetzung der Methylsilane im kalten Plasma auftreten<sup>[20]</sup>; unter diesen Bedingungen entfallen die thermisch bedingten Folgereaktionen. Diese Verbindungen könnten sich nach Reaktion (3)



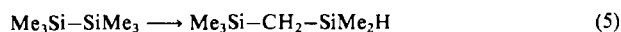
gebildet haben, der sich die Dimerisierung bzw. Trimerisierung anschließt. Helm und Mack<sup>[21a]</sup> sowie Davidson et al.<sup>[21b]</sup> diskutieren das Auftreten von Radikalen bzw. reaktiven Teilchen mit Si-C-Doppelbindung im Primärschritt. Die Radikale wurden bisher nicht nachgewiesen, und Teilchen mit Si-C-Doppelbindungen in Gasreaktionen bei

700°C sind im allgemeineren Sinn als reaktionsfähige Zwischenstufe zu verstehen. Es ist aber sinnvoll, als Primärreaktion die Spaltung der Si–C-Bindung unter Bildung von Methyl- und Silylradikalen anzusehen.

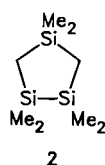
Zu b): Es ist auffallend, daß unter den Pyrolyseprodukten von  $\text{SiMe}_4$  Verbindungen mit SiH-Gruppen auftreten. Da bei der Pyrolyse der Methylsilane Silylradikale gebildet werden, ist deren Rekombination zu Verbindungen mit Si–Si-Bindungen zu erwarten. Die Bildung der SiH-Gruppen ist auf die Insertion der  $\text{CH}_2$ -Gruppe in die Si–Si-Bindung nach Reaktion (4)



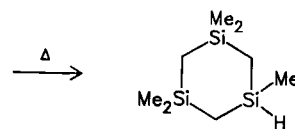
zurückzuführen. Beispiele dafür bieten Hexamethyldisilan [Reaktion (5)]<sup>[22]</sup>



und das Trisilacyclopentan **2**<sup>[23,24]</sup> [Reaktion (6)].

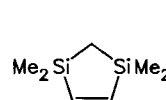


**2**



**(6)**

Zu c): Um die Beteiligung bereits gebildeter einfacher Carbosilane an der gesamten Pyrolysereaktion diskutieren zu können, wurde das thermische Verhalten der linearen Verbindungen  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ ,  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2)_2\text{SiMe}_2$  und  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2$  sowie das der cyclischen Verbindungen **25**, **26** und **27** untersucht. Umlagerungen



**27**



**28**

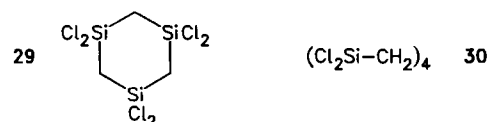
durch thermische Einflüsse sind am ehesten bei Verbindungen zu erwarten, deren Molekülgerüst gespannt ist. Die Untersuchungen am Disilacyclobutan-Derivat **25** zeigen den Temperatureinfluß<sup>[25]</sup>: Während bei 300–320°C polymere Si–C–Si-Ketten entstehen, bilden sich bei 480–500°C Molekülstrukturen vom gleichen Typ wie bei der Pyrolyse von  $\text{SiMe}_4$ . Der Sechsring **26** ist dagegen wesentlich stabiler. Aus dem Disilacyclopenten **27** bilden sich um 500°C 1,3,5,7-Tetrasiladamantane sowie das Bicycloocten **28** neben weiteren Produkten, die auch bei der  $\text{SiMe}_4$ -Pyrolyse entstehen. Ein Teil der bei der Pyrolyse von  $\text{SiMe}_4$  gebildeten Verbindungen fungiert demnach unter den Reaktionsbedingungen als Zwischenstufe beim Aufbau der Si-reichereren Verbindungen.

Die bisherigen Untersuchungen ermöglichen noch keine abschließende Angabe zur Struktur der höhermolekularen Carbosilane in den Pyrolysaten der Methylsilane, die als feste, glasartige, schmelzbare Produkte auftreten.

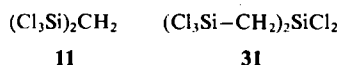
## 2.2. Carbosilane durch Umsetzung von $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , $\text{CHCl}_3$ und $\text{CCl}_4$ mit Silicium

### 2.2.1. Umsetzung von $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ mit Silicium

Schon 1945 wurde im Anschluß an die direkte Synthese der Chlor(methyl)silane in Patentschriften über die Umsetzung von Silicium mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in Anwesenheit von Kupfer berichtet<sup>[26]</sup> und die Bildung von linearen Produkten  $\text{X}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{SiX}_2\text{Y}$  ( $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Y}=\text{H}$  oder  $\text{Cl}$ ,  $n=1-4$ ) und von cyclischen Verbindungen  $(\text{SiCl}_2\text{CH}_2)_x$  ( $x=3$  und größer) angegeben. Später konnte in unserem Arbeitskreis bei derartigen Umsetzungen das kristalline sechsgliedrige



$(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$  29 und der Achtring  $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_4$  30 isoliert werden<sup>[17, 27]</sup>. Außer diesen und den linearen Verbindungen 11 und 31 entstehen viskose, nicht mehr destillierbare Produkte. Die Umsetzung von Silicium mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  im Wirbelbett um  $350^\circ\text{C}$  begünstigt die Bildung derartigen Substanzen. Da  $\text{SiCl}$ -Gruppen die chromatographische Trennung stören, wurden sie mit  $\text{LiAlH}_4$  in  $\text{SiH}$ -Gruppen umgewandelt. Diese Verbindungen ließen sich durch HPLC trennen<sup>[7, 11]</sup>. Abbildung 3 gibt eine Übersicht (weitere Einzelheiten siehe<sup>[4, 7]</sup>).



- a)  $\text{Si}_n\text{C}_{n-1}\text{H}_{4n}$   $n=4-12$  (zwei terminale  $\text{SiH}_3$ -Gruppen)  
b)  $\text{Si}_n\text{C}_n\text{H}_{4n+2}$   $n=4-9$  (eine terminale  $\text{SiH}_3$ - und eine terminale  $\text{CH}_3$ -Gruppe)

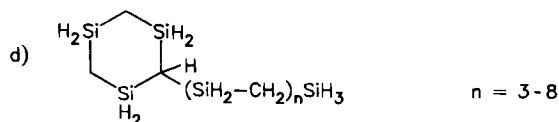
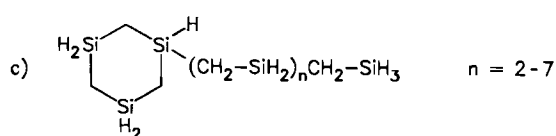


Abb. 3. Typen von Verbindungen, die bei der Umsetzung von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit Silicium entstehen (Cu-Katalysator).

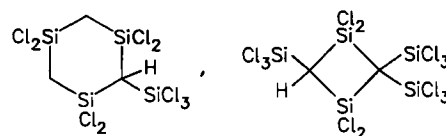
Die Umsetzungsprodukte von Silicium mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  enthalten die entsprechenden  $\text{Si}$ -chlorierten Verbindungen. Die höheren bilden honigartige oder pechartige bis feste, glasige Stoffe. Ihr Anteil beträgt etwa 20%. Die Viskosität der  $\text{SiH}$ -haltigen Verbindungen ist deutlich niedriger.

### 2.2.2. Umsetzung von $\text{CHCl}_3$ und $\text{CCl}_4$ mit Silicium

Bei Reaktionen von  $\text{CHCl}_3$  mit Silicium wurden bereits von R. Müller et al.<sup>[28]</sup> zahlreiche Verbindungen identifi-

ziert (Abb. 4a). Die Umsetzung im Wirbelbett begünstigt auch in diesem Falle die Bildung der höheren Produkte, die nach Überführung der  $\text{SiCl}$ - in die  $\text{SiH}$ -Gruppen der chromatographischen Trennung und der Strukturaufklärung zugänglich wurden (siehe dazu<sup>[4, 7]</sup>). Sie lassen sich in drei Gruppen einteilen (Abb. 4b-d).

- a)  $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$  11,  $\text{HCl}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$ ,  $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CHCl}-\text{SiCl}_3$ ,  $\text{HCl}_2\text{Si}-\text{CH}(\text{SiCl}_3)_2$ ,  $(\text{Cl}_3\text{Si})_3\text{CH}$ ,  $(\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_2$  31,  $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CHCl}-\text{SiCl}_2-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$ ,  $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH}-\text{SiCl}_2-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$ ,  $(\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2)_2\text{CH}_2$ ,



- b) Unverzweigte Carbosilane mit terminalen  $\text{SiH}_3$ -Gruppen, z. B.  $\text{H}_3\text{Si}(\text{CH}_2-\text{SiH}_2)_4\text{CH}_2-\text{SiH}_3$

- c) Carbosilane mit einer oder zwei C-Verzweigungen, z. B.  $\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2-\text{CH}(\text{SiH}_3)-\text{SiH}_2-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ ,  $\text{H}_3\text{Si}(\text{CH}_2-\text{SiH}_2)_2\text{CH}(\text{SiH}_3)-\text{SiH}_2-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ ,  $\text{H}_3\text{Si}(\text{CH}_2-\text{SiH}_2)_3\text{CH}(\text{SiH}_3)_2$ ,  $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CH}-\text{SiH}_2-\text{CH}(\text{SiH}_3)_2$ ,  $\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2-\text{CH}(\text{SiH}_3)-\text{SiH}_2-\text{CH}(\text{SiH}_3)_2$ ,  $\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2-\text{CH}(\text{SiH}_3)-\text{SiH}_2-\text{CH}(\text{SiH}_3)-\text{SiH}_2-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$

- d) 1,3,5-Trisilacyclohexane mit ein, zwei und drei  $\text{Si}$ -Substituenten an den C-Atomen, z. B.

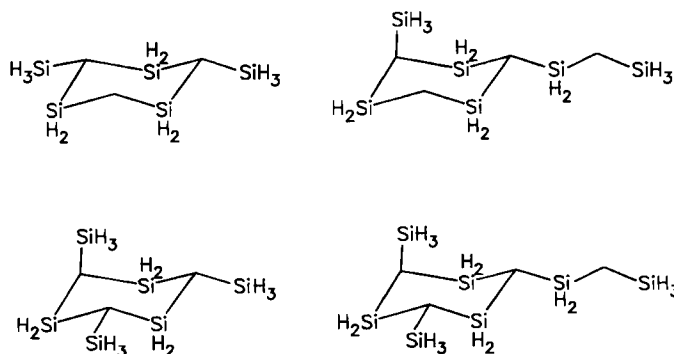
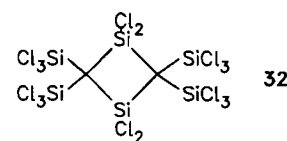
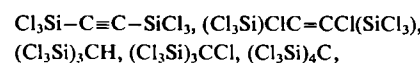


Abb. 4. Verbindungen, die bei der Umsetzung von  $\text{CHCl}_3$  mit Silicium entstehen (Cu-Katalysator). Bei den Beispielen zu d) handelt es sich jeweils um *cis*- und *trans*-Verbindungen.

R. Müller et al.<sup>[29, 30]</sup> setzten auch  $\text{CCl}_4$  mit Silicium um. Die Reaktion in der Wirbelschicht<sup>[7]</sup> führt in Übereinstimmung mit Müllers Ergebnissen im wesentlichen zu den folgenden substituierten Acetylen-, Ethylen- und Methan-Derivaten:



### 2.2.3. Mechanismus der Reaktion von $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , $\text{CHCl}_3$ und $\text{CCl}_4$ mit Silicium

Setzt man  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{HCCl}_3$  mit Silicium (Cu-Katalysator) im Wirbelbett um, so werden nahezu ausschließlich Carbosilane erhalten. Aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  entstehen etwa zu 70–80% unverzweigte Carbosilane, aus  $\text{CHCl}_3$  in ähnlichen Ausbeuten C-verzweigte Carbosilanketten und C-substituierte Trisilacyclohexane, während bi- und polycyclische Carbosilane nicht entstehen. Stets nimmt der Anteil der Si-reicheren Verbindungen mit steigender Reaktionstemperatur ab. Der Reaktionsablauf läßt sich nach dem Mechanismus verstehen, den *Klebanskij* und *Fikhtengol'ts*<sup>[31,32]</sup> für die Umsetzung von  $\text{MeCl}$  mit Silicium (Cu-Katalysator) entwickelten. Die Adsorption des  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Moleküls auf der Katalysatoroberfläche ist ein entscheidender Schritt: Die gesamte Reaktion vollzieht sich an der Katalysatoroberfläche. Es ist auszuschließen, daß die dort einsetzende Reaktion in der Gasphase weiterläuft und schließlich zu den beobachteten Verbindungen führt. Darauf weisen folgende Beobachtungen hin: Isolierte lineare Carbosilane, z. B.  $(\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2)_2\text{CH}_2$ , lassen sich bei  $350^\circ\text{C}$  unzersetzt über das aktivierte Silicium (Cu-Katalysator) leiten. Erst bei  $500^\circ\text{C}$  (3 Tage) treten Veränderungen auf: Aus linearen Carbosilanen mit vier und mehr Si-Atomen bildet sich das sechsgliedrige, cyclische **29** unter Abbau der Kette. Aus **31** entsteht kein **29**<sup>[33]</sup>.

### 2.2.4. C-Spiro-Carbosilane aus perchlorierten Carbosilanen mit Silicium (Cu-Katalysator)

Die in den Abschnitten 2.2.1 und 2.2.2 beschriebenen Reaktionen der Chlormethane mit Silicium lassen

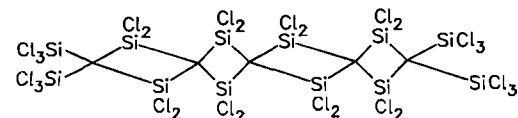
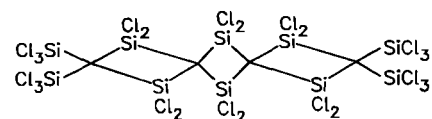
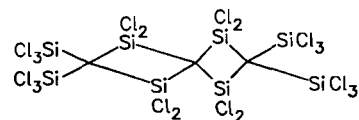
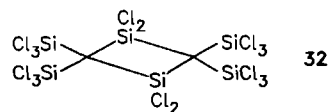
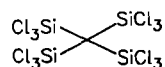
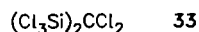
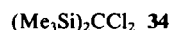


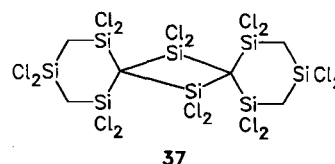
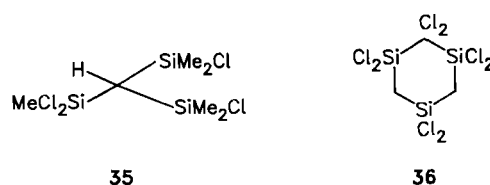
Abb. 5. Carbosilane, die bei der Umsetzung von **33** mit Silicium entstehen (Cu-Katalysator).

sich auf C-chlorierte Carbosilane übertragen. So bildet  $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$  **33** mit Silicium (Cu-Katalysator) bei  $300\text{--}350^\circ\text{C}$  die in Abbildung 5 zusammengestellten Carbosilane (weiße Kristalle), in denen die Vierringe über je ein C-Atom spiroverknüpft sind<sup>[34]</sup>.

Mit dem Austausch der Chloratome am Silicium durch Methylgruppen ändert sich das Verhalten tiefgreifend, wie aus den Reaktionen von **34** und den teilmethylierten Deri-



vaten hervorgeht. Es bildet sich eine  $\text{Si}-\text{CHCl}-\text{Si}$ -Gruppe, die die Ringbildung blockiert. So erhält man aus  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiMe}_2\text{Cl}$  u. a. Isomere mit der Summenformel  $\text{Si}_3\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Cl}_4$ , z. B. Verbindung **35**<sup>[33]</sup>. Die Bildung der Spiro-Anordnung aus perchlorierten Carbosilanen erscheint begünstigt; das Octachlor-Derivat **36** bildet mit Silicium bei  $330^\circ\text{C}$  u. a. die Spiroverbindung **37** sowie weite-



re, noch nicht vollständig aufgeklärte Verbindungen wie  $\text{Si}_7\text{C}_6\text{H}_9\text{Cl}_3$  und  $\text{Si}_{11}\text{C}_9\text{H}_{12}\text{Cl}_{20}$ <sup>[35]</sup>. Diese Reaktionen, deren Mechanismus noch nicht bekannt ist, führen zu einer neuen Gruppe von Carbosilanen.

## 3. Metallorganische Synthese von Carbosilanen

Für die Synthese und das chemische Verhalten der Carbosilane haben funktionelle Substituenten am Silicium große Bedeutung. Si-Halogen-, insbesondere  $\text{SiCl}$ -Gruppen, ermöglichen wichtige Substitutionsreaktionen durch Umsetzung mit Organometall-Verbindungen<sup>[36]</sup>. Für die metallorganische Synthese der Carbosilane und für die präparative Gewinnung von Halogensilanen mit  $\text{SiH}$ -Gruppen (z. B.  $\text{SiH}_3\text{Br}$ ) hat sich die Spaltung der  $\text{Si}-\text{Phenyl}$ -Gruppe mit  $\text{HBr}$  oder  $\text{HI}$  als zweckmäßig erwiesen<sup>[37]</sup> [Reaktion (7)]:

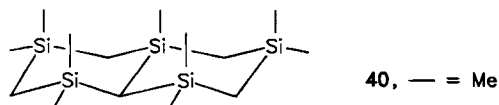
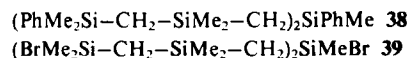


Die Si-Phenyl-Spaltung wird durch elektronegative Substituenten am Si-Atom verzögert oder sogar unterbunden.

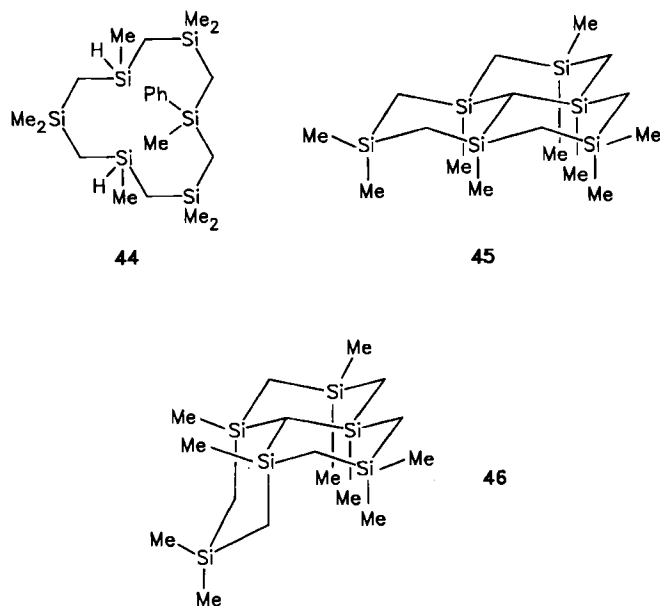
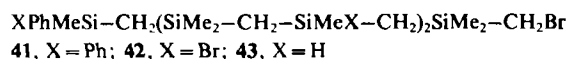
### 3.1. Synthese oligocyclischer Carbosilane

Über die metallorganische Synthese von mono- und oligocyclischen Carbosilanen wurde bereits zusammenfassend berichtet<sup>[8]</sup>. Diese Synthese wird erst durch Einfüh-

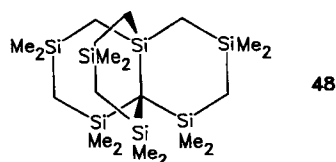
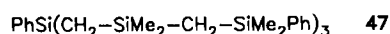
rung von Si-Schutzgruppen (z. B. Phenyl) ermöglicht, die vor dem letzten Schritt (Ringbildung) gegen den reaktiven Substituenten ausgetauscht werden. Als Beispiel sei die Synthese des *trans*- und *cis*-Nonamethyl-1,3,5,7,9-pentasiladecalins **40** erwähnt: Aufbau des linearen, geschützten



Carbosilans **38**; Abspaltung der Phenylgruppen unter Bildung der Bromverbindung **39**; Cyclisierung mit  $\text{CHBr}_3$  und Lithium zur *cis*- und *trans*-Verbindung **40**<sup>[38]</sup>. Ein weiteres Beispiel ist die Synthese des *trans-trans*- und des *cis-trans*-Perhydrophenalen-Derivats **45** bzw. **46**<sup>[39]</sup>: Synthese der Kette **41**; Abspaltung von drei Phenylgruppen mit Brom zur Verbindung **42**; Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  zu **43**; Ringschluß mit Lithium zu **44**; nochmalige Si-Ph-Spaltung; Bromierung der SiH-Gruppen und Umsetzung mit  $\text{CHBr}_3$  und Lithium unter Ringteilung zu den Isomeren **45** und **46**.

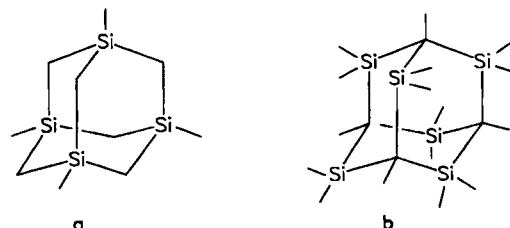


Analog gelang die Synthese des Heptasila[4.4.4]propellans **48**<sup>[40]</sup> aus **47** (nach Abspaltung der Phenylgruppen mit Brom),  $\text{CCl}_4$  und Lithium.



### 3.2. Synthese C-verbrückter Carbosilane

Die Synthese oligocyclischer Carbosilane bedient sich stets der funktionellen Substituenten am Silicium und führt dementsprechend zur Verbrückung über die Si-Atome. Bei der Pyrolyse der Methylsilane (Abschnitt 2.1) und bei Umlagerungsreaktionen von Carbosilanen in Gegenwart von  $\text{AlBr}_3$  (Abschnitt 4) entstehen ebenfalls im wesentlichen ähnliche Si-verbrückte Verbindungen. Die Situation sei an Schema 7 erläutert.

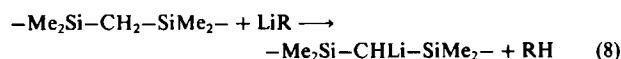


Schema 7.

In den isolierten Carborundanen nehmen die Si-Atome die Brückenkopfpositionen ein (a). Verbindungen mit C-Atomen an den Brückenköpfen und dem Gerüst  $\text{Si}_6\text{C}_4$  (b) treten nur als Ausnahme auf<sup>[18]</sup> (vgl. z. B. **22**). Um einen Zugang zu diesem Verbindungstyp zu gewinnen, muß die metallorganische Synthese C-funktionaler Carbosilane ausgebaut werden. In den Abschnitten 3.2.1 und 3.2.2 werden geeignete Umsetzungen an C-Atomen des Carbosilan-Gerüsts beschrieben.

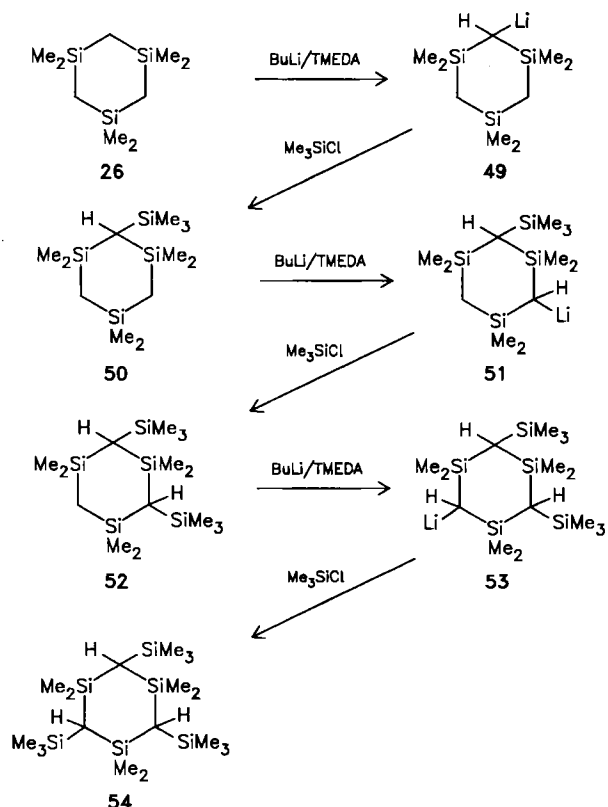
#### 3.2.1. Lithiierung an Gerüst-C-Atomen Si-methylierter Carbosilane

Im Gegensatz zu den Reaktionsmöglichkeiten der Substituenten am Si-Atom scheint die  $\text{CH}_2$ -Gruppe in den Carbosilanen reaktionsträge. Um die Möglichkeiten der Carbosilansynthese zu erweitern, muß diese Gruppe jedoch einbezogen werden. Umsetzungen perchlorierter Carbosilane mit Alkylolithium- und Alkylmagnesium-Derivaten sind dazu nicht geeignet, da die Reaktionsfähigkeit der  $\text{CCl}_2$ -Gruppe durch ihre Stellung zwischen den beiden  $\text{SiCl}_2$ -Gruppen erhöht wird und deshalb Umsetzungen mit  $\text{MeMgCl}$  zu Gerüstveränderungen führen (siehe Abschnitt 5.1.3). Eine Möglichkeit bietet jedoch die selektive Säure-Base-Reaktion<sup>[41]</sup> nach (8):



Diese Umsetzung erfordert ein Reagens, das selektiv  $\text{>Si-CH}_2\text{-Si<}$ -Gruppen lithiiert und  $(\text{>Si})_3\text{CH}$ ,  $\text{>SiMe}$ ,  $\text{>SiMe}_2$  und  $-\text{SiMe}_3$ -Gruppen nicht angreift. Diese Bedingung erfüllt der  $n\text{BuLi}/N,N,N',N'$ -Tetramethylethyldiamin(TMEDA)-Komplex<sup>[42]</sup>. Als Modellsubstanz für die Untersuchung diente 1,1,3,3,5,5-Hexamethyl-1,3,5-trisilacyclohexan **26**, das mehrfache, sukzessive Lithiierung und Silylierung ermöglicht<sup>[41]</sup>. Bei der Umsetzung von **26** mit  $n\text{BuLi}$ /TMEDA in Hexan bildet sich bei  $30^\circ\text{C}$  innerhalb von 2–3 h quantitativ die monolithiierte Verbindung **49** (Schema 8).





Schema 8. Verlauf der stufenweisen Lithiierung und Silylierung von Verbindung 26 zu 54.

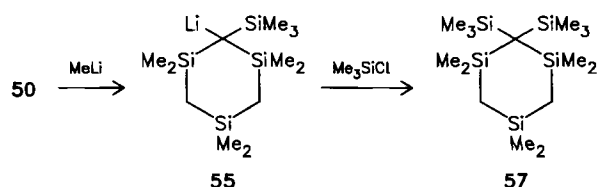
Die Reaktion ist thermodynamisch kontrolliert, das entstehende Carbanion durch zwei  $\text{SiMe}_2\text{-CH}_2$ -Gruppen stabilisiert. Bei 20°C findet mit BuLi im Überschuß keine weitere Metallierung statt; Verbindung 49 ist über Wochen beständig. Mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  wird 49 quantitativ zu 50 silyliert. Bei der Umsetzung von 50 mit BuLi sind zwei Reaktionen denkbar: die Bildung der thermodynamisch beständigeren Verbindung (Stabilisierung von  $(\text{Si})_3\text{CHLi}$ ) und die Bildung der kinetisch begünstigten Anordnung  $\text{Si-CHLi-Si}$ .

Bei Verwendung von  $n\text{BuLi}$ /TMEDA entsteht Verbindung 51, bedingt durch den Raumbedarf des Reagens und die starke Abschirmung der  $(\text{Si})_3\text{CH}$ -Gruppierung. Die Umsetzung von 51 mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  führt zu Verbindung 52; dabei werden *cis*- und *trans*-Isomer im Verhältnis 1:2 gebildet<sup>[43]</sup>. Bei der weiteren Umsetzung von 52 (80% *trans*-, 20% *cis*-Verbindung) mit  $n\text{BuLi}$ /TMEDA (20°C) bestätigt sich die Selektivität der Lithiierung; sie führt zu Verbindung 53. Die Silylierung von 53 schließlich ergibt Verbindung 54 (94% *cis-trans*- und 6% *cis-cis*-Isomer<sup>[43]</sup>). Die Lithiumverbindungen 51 und 53 sind die Produkte der kinetisch kontrollierten Umsetzung und bilden sich quantitativ. Die thermodynamisch bevorzugten Lithiumverbindungen sind 55 und 56.



In ihnen wird das Anion von drei methylierten Silylgruppen stabilisiert. Die Umlagerung von 51 in 55 oder von 53 in 56 wird in TMEDA/Hexan durch Temperaturerhöhung hervorgerufen.

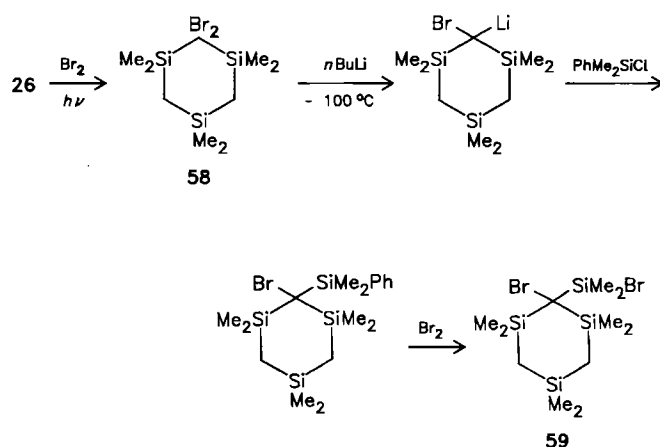
Verbindung 50 enthält primäre, sekundäre und tertiäre C-Atome und ist damit eine Modellschubstanz, mit der sich die Kontrolle der Abstufung der thermodynamischen Acidität dieser Verbindungsklasse prüfen läßt:  $(\text{Si})_3\text{CH} > \text{Si-CH}_2\text{-Si} > \text{SiMe}$ . Da MeLi in THF eine schwächere Base ist als BuLi/TMEDA in Hexan, sterisch aber weniger anspruchsvoll, sollte die Umsetzung mit MeLi thermodynamisch kontrolliert verlaufen. In der Tat ist die Reaktion von 50 mit MeLi in THF/Ether (7:1) bei 20°C



innerhalb 24 h beendet. Die weitere Umsetzung mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  führt erwartungsgemäß zu 57. Weitere Beispiele: die Lithiierung des Nonamethyl-1,3,5,7,9-pentasiladecalins 40 und des Silabarrelans 62<sup>[50]</sup>.

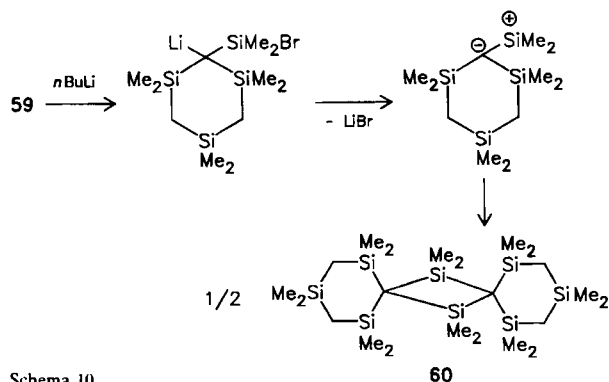
### 3.2.2. Metallierung der $\text{CBr}_2$ -Gruppe

Die Photobromierung des Trisilacyclohexans 26 ermöglicht die Umwandlung einer  $\text{CH}_2$ - in eine  $\text{CBr}_2$ -Gruppe<sup>[44]</sup>. Die so erhaltene Verbindung 58 läßt sich bei -100°C in THF/Ether/Pentan (4:1:1) nach Schema 9 umsetzen.



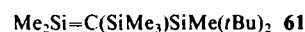
Schema 9.

Aus diesem Reaktionsprinzip ergeben sich viele Synthesemöglichkeiten, z. B. die nach Schema 10<sup>[45]</sup>. Die Spiroverbindung 60 bildet sich sehr selektiv (vgl. auch Abschnitt 2.2.4).



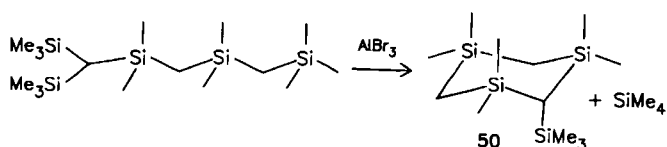
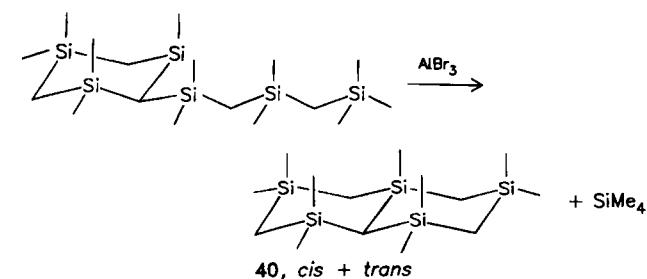
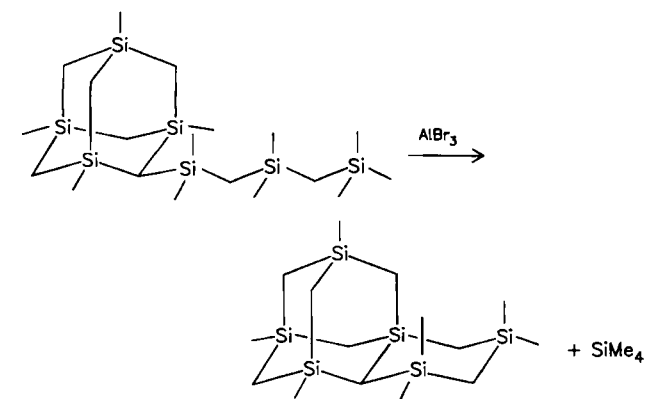
Schema 10.

Durch C-Lithiierung in Nachbarschaft zu einer Si-Halogen-Gruppe und anschließende LiX-Abspaltung erhielten *N. Wiberg* und *G. Wagner*<sup>[46]</sup> in einem System mit sperrigen Substituenten die Verbindung **61**, die eine SiC-Doppelbindung enthält.



#### 4. Polycyclische Carbosilane durch Umlagerung Si-methylierter, linearer und monocyclischer Carbosilane mit $\text{AlBr}_3$ oder $\text{AlCl}_3$

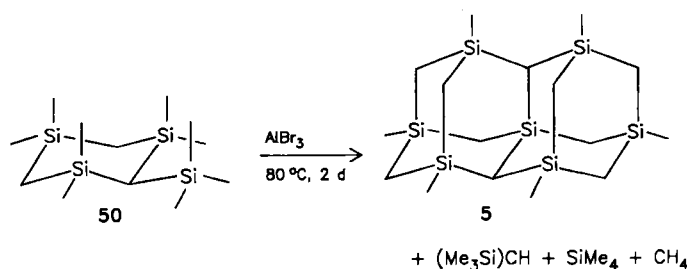
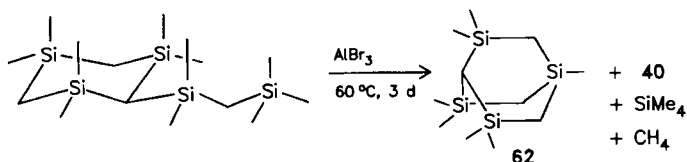
Die metallorganische Synthese von Carbosilanen zeigt bisher keinen sinnvollen Weg zu den 1,3,5,7-Tetrasiladamananten. Als Cyclisierungsreaktion, die von der Pyrolyse



Schema 11. — = Me.

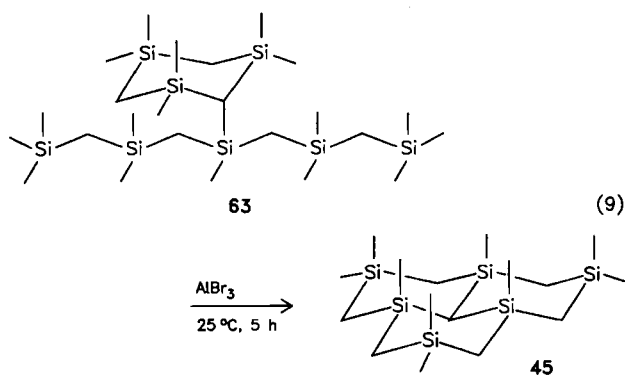
unabhängig ist, sei die Umlagerung von  $(\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$  **26** mit  $\text{AlBr}_3$  zum 1,3,5,7-Tetrasiladamanant **3** und  $\text{SiMe}_4$  genannt<sup>[47]</sup>. Lineare Carbosilane reagieren unter ähnlichen Bedingungen mit  $\text{AlBr}_3$  zu **26** und weiter zu **3**<sup>[9]</sup>. Si-methylierte Carbosilanketten als Substituenten am tertiären C-Atom eines Carbosilans bilden mit  $\text{AlBr}_3$  einen zusätzlichen Sechsring nach Schema 11. Vom Pentasiladecalin **40** entstehen das *cis*- und das *trans*-Isomer.

Wird die Seitenkette dagegen so verkürzt, daß ein Ringschluß zum Sechsring nicht mehr möglich ist, so bilden sich Carbosilane mit dem Gerüst des Barrelans **62**, des Decalins **40** (*cis* und *trans*) und des Diadamantans **5**<sup>[9]</sup> (Schema 12).



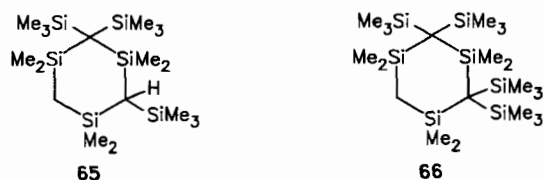
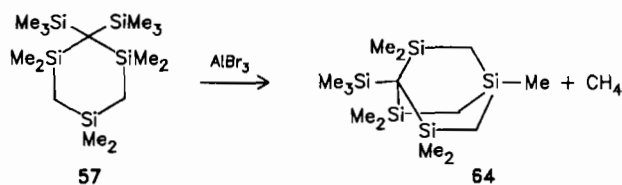
Schema 12. — = Me.

Nach dem Prinzip dieser Ringbildung läßt sich in Verbindung **63** ein doppelter Ringschluß zur all-*trans*-Verbindung **45** erreichen [Reaktion (9)].



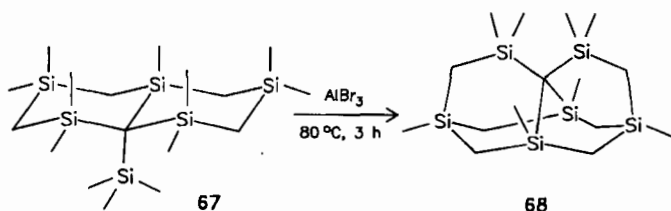
Das Molekül **45** ist gewölbt (Kappe einer Kugel): Alle axialen Me-Gruppen zeigen nach der einen und alle axialen  $\text{CH}_2$ -Protonen und die CH-Gruppe nach der anderen Seite<sup>[48]</sup>.

Bei diesen Ringschlußreaktionen spielen die sterischen Verhältnisse eine wichtige Rolle. Während die Überführung der C-substituierten Verbindung **57** in das Carbosilan **64** unter Abspaltung von  $\text{CH}_4$  erfolgt (Schema 13)<sup>[9]</sup>, können die Verbindungen **65** und **66** (weitere  $\text{SiMe}_3$ -Substituenten an den Gerüst-C-Atomen) aus sterischen Gründen nicht mehr analog reagieren<sup>[49]</sup>. Es findet lediglich eine Teilbromierung unter Abspaltung einer Me-Gruppe statt.



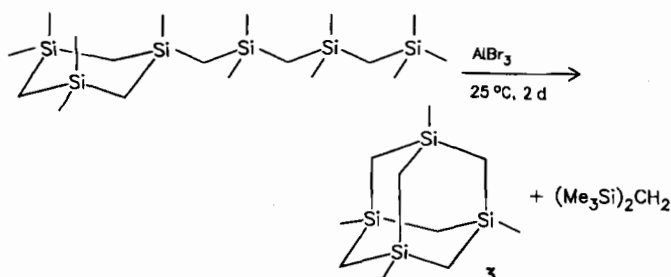
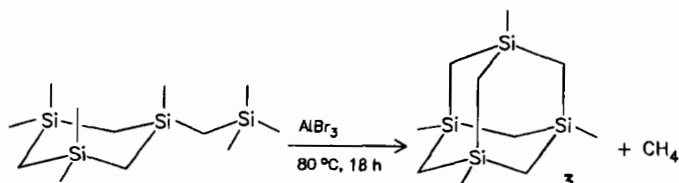
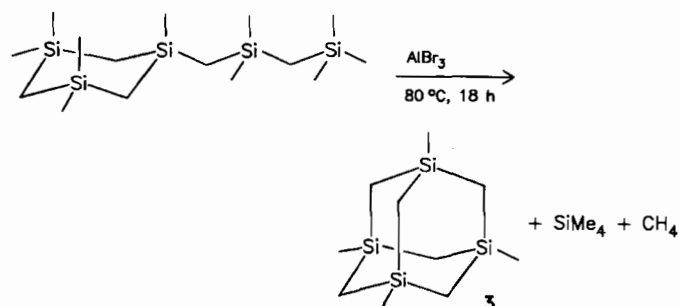
Schema 13.

In Verbindung **67** entfällt diese sterische Beschränkung, so daß sich unter CH<sub>4</sub>-Abspaltung das Silasclaphan **66** bildet<sup>[50]</sup> (Schema 14).



Schema 14. — = Me.

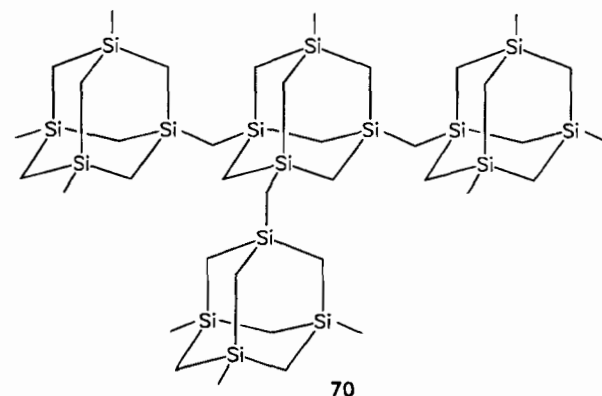
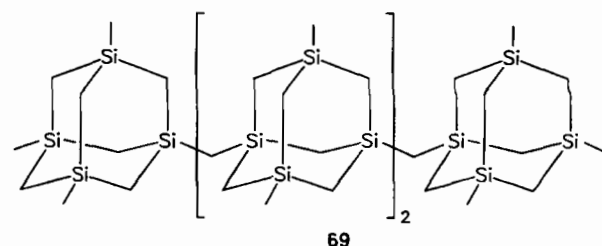
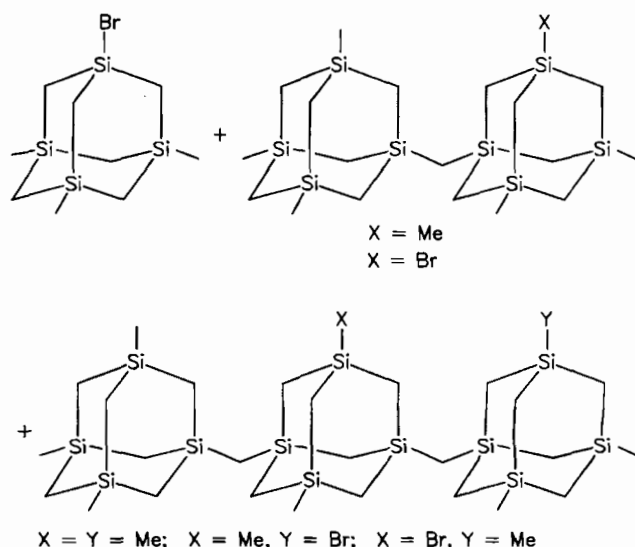
Die Ringbildung unter CH<sub>4</sub>-Abspaltung tritt auch dann ein, wenn eine mehr oder minder lange Carbosilankette



Schema 15. — = Me.

mit dem Si-Atom eines Carbosilanringes verknüpft ist (Schema 15). Daraus ergibt sich ein relativ einfacher Weg zum Si-methylierten 1,3,5,7-Tetrasiladmantan **3**<sup>[49]</sup>.

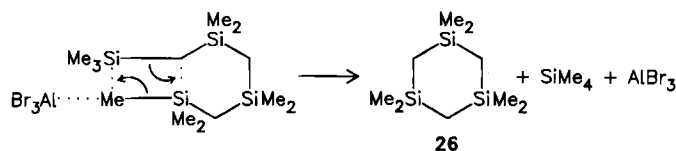
AlBr<sub>3</sub> verändert in vielen Fällen bei längerer Einwirkung die gebildeten Verbindungen. So wird die nach Schema 11 mit  $\approx 90\%$  Ausbeute entstehende Verbindung **40** im Reaktionsgemisch zu Derivaten des 1,3,5,7-Tetrasiladmantans sowie **26** und SiMe<sub>4</sub> umgewandelt<sup>[51]</sup>. Auch das Barrelanderivat **62** wird unter ähnlichen Bedingungen zu Derivaten von **3** umgebaut<sup>[52]</sup>. Die Struktureinheit des 1,3,5,7-Tetrasiladmantans ist beständig gegen AlBr<sub>3</sub>. Die Umsetzung ohne Lösungsmittel bei 80 °C führt innerhalb von 8 d zu den Verbindungen in Schema 16.



Schema 16. — = Me.

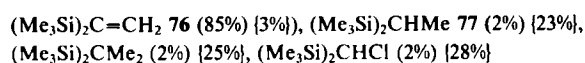
Bei längeren Reaktionszeiten entstehen unlösliche Polycarbosilane dieses Typs. Bei der langsameren Reaktion mit AlCl<sub>3</sub> können die Isomere **69** und **70** isoliert werden<sup>[52]</sup>.

### 5.1.1. Reaktionen von $(\text{Cl},\text{Si})_2\text{CCl}_2$ mit $\text{MeMgCl}$ und $\text{MeLi}$



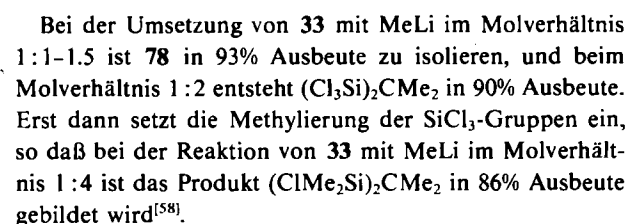
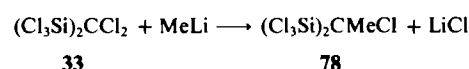
Schema 17.

Die Umsetzungen von  $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$  **33**, der einfachsten Verbindung dieser Reihe, mit  $\text{MeMgCl}$  oder  $\text{MeLi}$  (Überschuß bezogen auf alle Cl-Atome) führt zu den in Schema 18 angegebenen Verbindungen<sup>[57]</sup>.

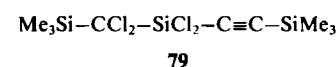


Schema 18. Angaben in runden oder geschweiften Klammern: Anteile bei der Reaktion mit MeMgCl bzw. MeLi.

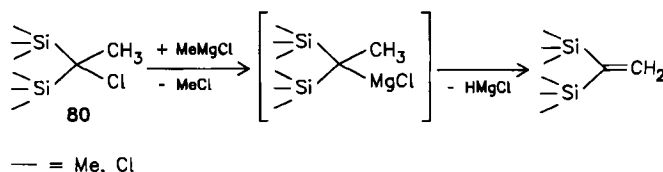
Bei Umsetzungen von **33** mit MeMgCl treten je nach Molverhältnis insgesamt 55 1,3-Disilapropene auf, die sich im Si-Chlorierungsgrad unterscheiden und sich aufgrund der Änderung an der C-Brücke in sechs Gruppen aufteilen lassen (CCl<sub>2</sub>, CHMe, C=CHMe, CHCl, CH<sub>2</sub>, C=CH<sub>2</sub>)<sup>[58]</sup>. Übersichtlicher vollzieht sich die Umsetzung mit MeLi. Sie beginnt mit der Methylierung der CCl<sub>2</sub>-Gruppe:



Die Aufklärung des Reaktionsablaufes konzentrierte sich zunächst auf die Entstehung der Methylidengruppe im Hauptprodukt **76** der Umsetzung mit MeMgCl. Methylidengruppen bilden sich immer dann, wenn in einem Carbosilan eine isolierte Si-CCl<sub>2</sub>-Si-Gruppe vorhanden ist, wie auch 2,2-Dichlor-1,1,3,3,5,5-hexamethyl-1,3,5-trisilacyclohexan und das Carbosilan **79** zeigen<sup>[67, 68]</sup>. Als Zwi-



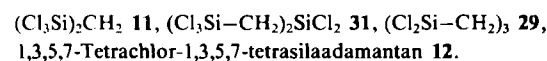
schstufe ihrer Bildung aus **33** kommen nur Derivate mit  $\text{CCl}_2$ - oder  $\text{CMeCl}$ -Gruppe in Betracht; alle übrigen sind aufgrund mangelnder Reaktionsfähigkeit auszuschließen. Bei der Untersuchung des Reaktionsmechanismus gingen wir deshalb von unterschiedlich *Si*-chlorierten/methylierten 2,2-Dichlor-1,3-disilapropenen sowie von 2-Chlor-2-methyl-1,3-disilapropenen aus, die rein zur Verfügung standen<sup>[59, 60]</sup>. Tatsächlich sind die Verbindungen **80** eine Vorstufe von  $(\text{Si})_2\text{C}=\text{CH}_2$ .



Das Edukt **81** wird zwar nicht von MeMgCl oder MeLi, jedoch von Lithium oder Magnesium C-metalliert. **81** er-

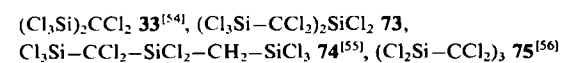
## 5. Reaktionen von Carbosilanen

Wie weit sind die bekannten Reaktionen von Silanen auf Carbosilane zu übertragen? Um den Einfluß der Gruppen  $\text{CH}_3$  und  $\text{CCl}_3$  bzw.  $\text{SiCl}$ ,  $\text{SiF}$  und  $\text{SiH}$  zu studieren, wurden die folgenden Modellverbindungen untersucht:

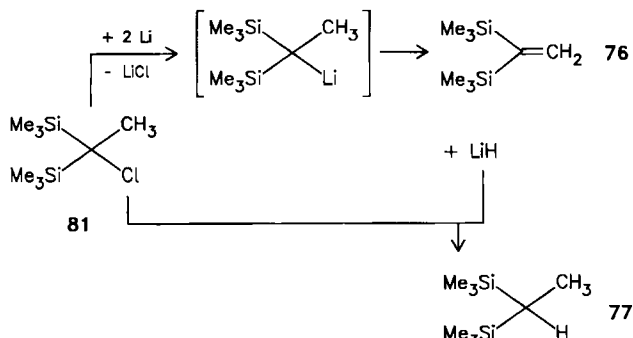


### 5.1. Reaktionen Si- und C-chlorierter Carbosilane mit MeMgCl und RLi

Die Überführung der  $\text{CH}_2$ - in  $\text{CCl}_2$ - oder  $\text{CHCl}$ -Gruppen in Carbosilangerüsten gelingt durch Photochlorierung ohne Spaltung der  $\text{Si}-\text{C}-\text{Si}$ -Gruppe. Dabei läßt sich die Photochlorierung so leiten, daß die Zwischenstufen mit einer und zwei  $\text{CCl}_2$ -Gruppen präparativ zu isolieren sind. Beispiele für die Produkte sind

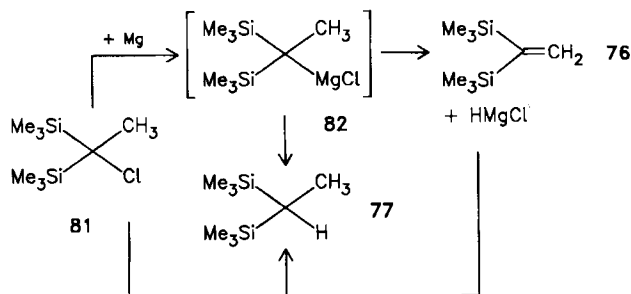


gibt mit Lithium in Cyclohexan oder Benzol bei vollständigem Umsatz die Verbindungen **76** und **77** im Verhältnis 55:45 (siehe Schema 19).



Schema 19.

Mit Magnesium in Ether verläuft die Reaktion analog, jedoch entstehen die Verbindungen **76** und **77** im Verhältnis 43:57. Durch Schema 20 wird dieses veränderte Produktverhältnis erklärt. Zunächst bildet sich die Zwischenstufe **82**, die in **76** und  $\text{HMgCl}$  zerfällt. Dieses reduziert noch unumgesetztes Edukt **81** zu **77**. Daneben findet die Etherspaltung der Zwischenstufe statt, die ebenfalls zu **77** führt. Dieser Mechanismus wird durch Umsetzung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CCl}(\text{CD}_3)$  mit Magnesium in Ether belegt. Gemäß Schema 20 sollte diese Verbindung unter Abspaltung von

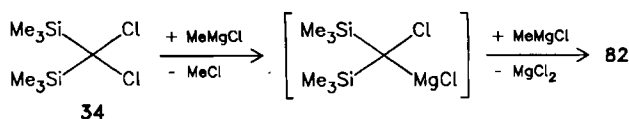


Schema 20.

$\text{DMgCl}$  in  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{CD}_2$  übergehen. Durch Reaktion des Edukts mit  $\text{DMgCl}$  muß  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CD}(\text{CD}_3)$  entstehen, während durch Etherspaltung der Zwischenstufe  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}(\text{CD}_3)$  gebildet wird. Tatsächlich entstehen  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{CD}_2$ ,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CD}(\text{CD}_3)$  und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}(\text{CD}_3)$  im Verhältnis 3:3:1<sup>[60]</sup>.

*Si*-chlorierte Derivate von **81** bilden bereits mit  $\text{MeMgCl}$  die Methylidengruppe, weil die Zwischenstufe um so leichter entsteht, je stärker die negative Teilladung am Kohlenstoff durch elektronegative Substituenten am Silicium stabilisiert wird.

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$  **34** reagiert mit  $\text{MeMgCl}$  ebenso wie **81** mit  $\text{Mg}$  zum Endprodukt **76**. Allerdings setzt sich **34** schneller zur Zwischenstufe **82** um als das Edukt **81**. Die Reaktion von **34** kann deshalb nicht mit einer Methylierung an der  $\text{CCl}_2$ -Gruppe beginnen und mit einer Metallierung fortgesetzt werden, sondern muß in umgekehrter Reihenfolge ablaufen (Schema 21), was auch wegen der besseren Stabilisierung der carbanionischen Zwischenstufe verständlich ist.



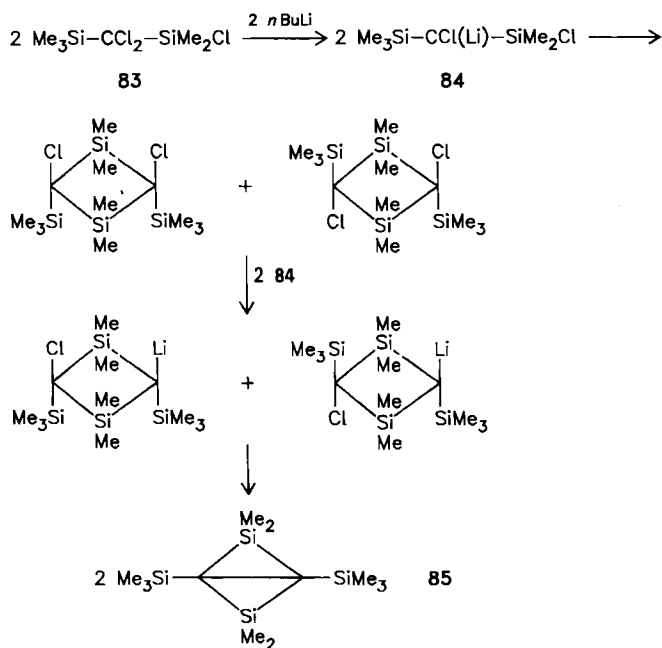
Schema 21.

Die 2,2-Dichlor-1,3-disilapropane können mit  $\text{MeMgCl}$  unter *Si*-Methylierung und/oder unter *C*-Metallierung reagieren. Bei niedrigen *Si*-Chlorierungsgraden überwiegt die *C*-Metallierung, bei hohem die *Si*-Methylierung. So werden beispielsweise aus  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiMe}_2\text{Cl}$  alle Produkte durch Angriff am Brücken-C-Atom gebildet, aus  $\text{MeCl}_2\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiCl}_3$   $\approx 40\%$  durch *Si*-Methylierung. Die Metallierung und damit die Bildung der Methylen- sowie der  $\text{CHCl}$ -Gruppe verlaufen jedoch wesentlich schneller, wenn an den *Si*-Atomen neben Methylgruppen noch *Cl*-Atome gebunden sind.

### 5.1.2. Bildung und Reaktion von $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CCl}(\text{Li})-\text{SiMe}_2\text{Cl}$

Großer Wert wurde auf den Nachweis der *C*-Lithiierung perchlorierter Carbosilane gelegt. Diese ist bei  $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$  **33** und  $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$  **75** durch anschließende Abfangreaktionen bei etwa  $-100^\circ\text{C}$  mit  $\text{MeI}$  und mit  $\text{Me}_3\text{SiI}$  belegt. So lassen sich aus **33**/*n*-BuLi auf diesem Wege  $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{Cl})\text{Me}$  **78** bzw.  $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{Cl})\text{SiMe}_3$  herstellen und präparativ isolieren (Ausbeute 80%). **75** verhält sich analog<sup>[61]</sup>.  $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}(\text{Li})$  spaltet beim Erwärmen  $\text{LiCl}$  ab; das *Cl* stammt aus einer der  $\text{SiCl}_3$ -Gruppen. Aus **83** erhält man als Endprodukt der *C*-Lithiierung das Disilabicyclo[1.1.0]butan-Derivat **85** (weiße Kristalle,  $\text{Fp} = 28^\circ\text{C}$ )<sup>[62]</sup>.

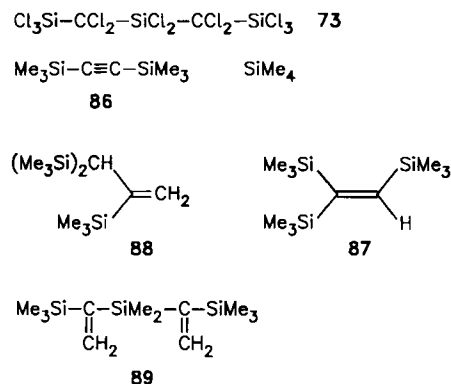
Vorstufe von **85** sind zwei aus dem Carbenoid **84** zunächst entstehenden 1,3-Disilacyclobutane. Sie werden durch **84** in THF nach Schema 22 lithiiert<sup>[63]</sup>.



Schema 22.

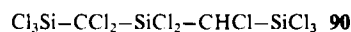
### 5.1.3. Reaktionen von $(\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CCl}_2)_2\text{SiCl}_2$ mit $\text{MeMgCl}$ und $\text{MeLi}$

Die Umsetzung des Trisilapentans **73** mit  $\text{MeMgCl}$  in Ether im Molverhältnis 1:18 führt zu den Verbindungen, die in Schema 23 zusammengestellt sind. Als Hauptprodukte werden **86** und  $\text{SiMe}_4$  erhalten<sup>[64]</sup>.

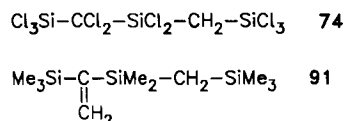


Schema 23.

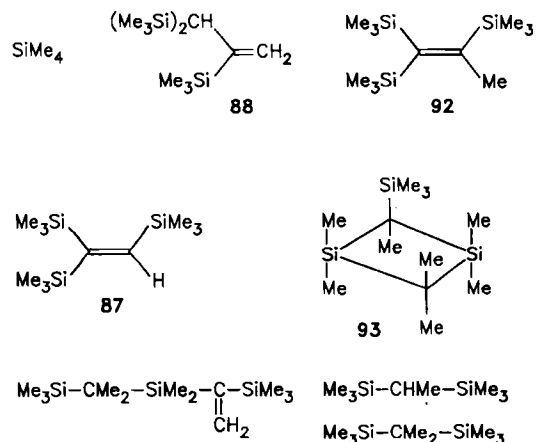
Bei Umsetzungen von **73** mit abnehmenden Anteilen  $\text{MeMgCl}$  tritt die Bildung der Verbindungen in Schema 23 immer weiter zurück, und beim Molverhältnis 1:1 entsteht **90**.



Die Zahl der  $\text{CCl}_2$ -Gruppen im 1,3,5-Trisilapentan bestimmt den Reaktionsablauf. So führt die Umsetzung von **74** mit  $\text{MeMgCl}$  zu **91** (70%) und die von **90** zu **87**

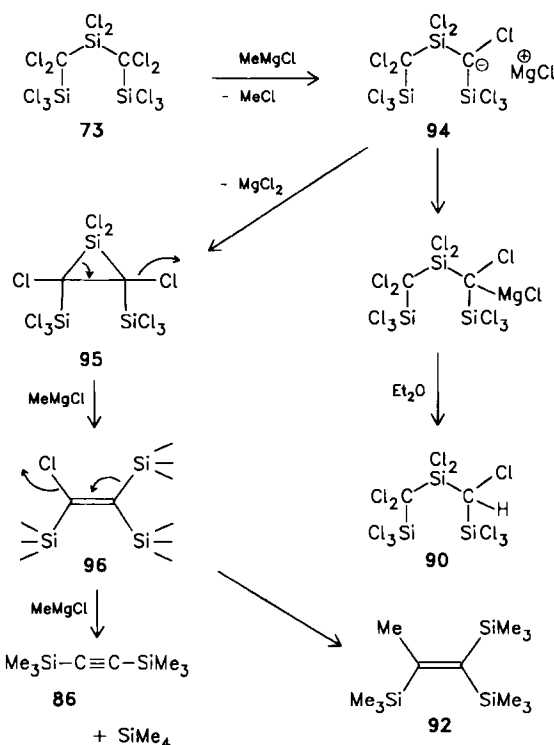


(Hauptprodukt). In ähnlicher Weise reagiert **73** mit  $\text{MeLi}$  im Überschuß<sup>[65]</sup> zu den Hauptprodukten  $\text{SiMe}_4$ , **87**, **88**, **92** und **93**; in Schema 24 sind auch die Nebenprodukte aufgeführt.



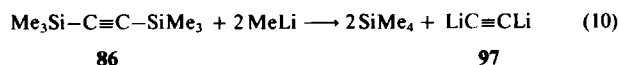
Schema 24.

Die Reaktion von **73** mit  $\text{MeMgCl}$  ist nach dem Mechanismus in Schema 25 zu deuten.

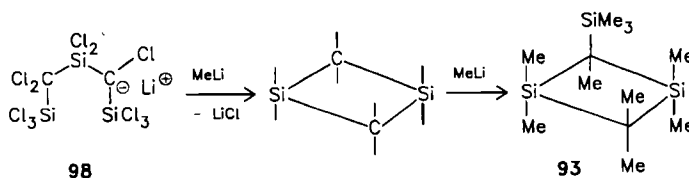


Schema 25.

Der erste Reaktionsschritt ist eine Metallierung an einer  $\text{CCl}_2$ -Einheit zu **94**. Es folgt eine intermolekulare Abspaltung von  $\text{MgCl}_2$  zu **95**, aus dem unter  $\beta$ -Eliminierung und Si-Methylierung **86** und  $\text{SiMe}_4$  gebildet werden. Entsprechend beginnt die Reaktion bei der Umsetzung von **73** mit  $\text{MeLi}$ . **86** reagiert mit  $\text{MeLi}$  im Überschuß nach (10)

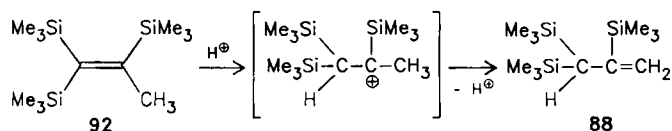


wie die Bildung von Acetylen bei der Hydrolyse des Reaktionsproduktes **97** zeigt. In der nicht isolierten Zwischenstufe **96** kann das vinyliche Cl-Atom mit  $\text{MeLi}$  zu **92** methyliert werden, wodurch eine weitere Reaktion unterbleibt. Die Bildung von **87** ist auf die Reaktion von **90** zurückzuführen ( $\text{CCl}_2$ -Lithiierung und anschließende Ether-spaltung). Ein wichtiger Unterschied im Verhalten von  $\text{MeLi}$  und  $\text{MeMgCl}$  gegenüber **73** liegt in der Bildung von **93**; es entsteht nach Schema 26 über die C-lithiierte Stufe **98**.



Schema 26. — = Me oder Cl.

Das Carbanion der Li-Verbindung **98** ist viel reaktionsfähiger als die entsprechende Mg-Verbindung **94** und greift nicht nur die  $\text{CCl}_2$ -Einheit, sondern auch das endständige Si-Atom unter Bildung von **93** an. Verbindung **92** lagert sich mit Spuren von Feuchtigkeit oder in Anwesenheit von Säuren katalytisch unter 1,3-Isomerisierung zu **88** um (Schema 27).

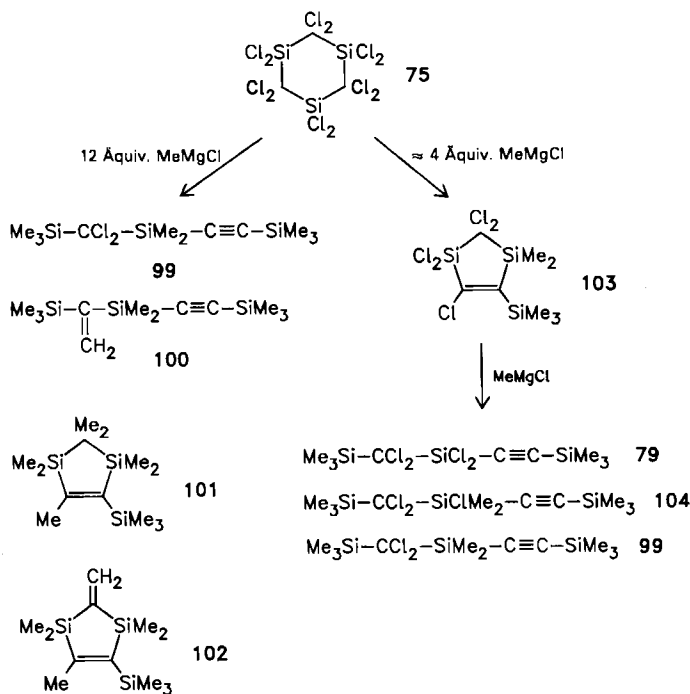


Schema 27.

Das Produktverhältnis wird stark durch die MeLi-Konzentration während der Umsetzung beeinflusst.

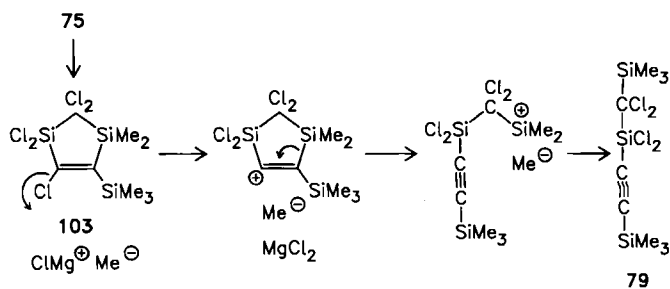
#### 5.1.4. Reaktionen von $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$ mit MeMgCl

Das perchlorierte Edukt **75** reagiert mit MeMgCl unter Ringverengung und Ringspaltung zu den Verbindungen, die in Schema 28 zusammengestellt sind<sup>[66, 67]</sup>.



Schema 28.

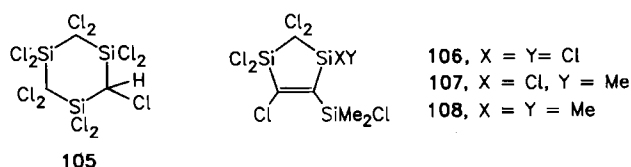
Mit MeMgCl im Überschuß entstehen bevorzugt die linearen Derivate **99** und **100** (zur Umwandlung von **99** in **100** vgl. Schema 20). Die Bildung des 1,3-Disilacyclopentens **103** ist der entscheidende Schritt im Ablauf der Gesamtreaktion. **103** entsteht bei der Umsetzung von **75** mit MeMgCl im Molverhältnis 1:4 in  $\approx 98\%$  Ausbeute (weiße Kristalle) und setzt sich mit weiterem MeMgCl bevorzugt zu den Acetylderivaten **79**, **104** und **99**<sup>[66]</sup> um, die auch direkt aus **75** mit MeMgCl im Überschuß entstehen. Diese Reaktion verläuft über **103** (Schema 29; zur Reaktion **75**  $\rightarrow$  **103** siehe Schema 30).



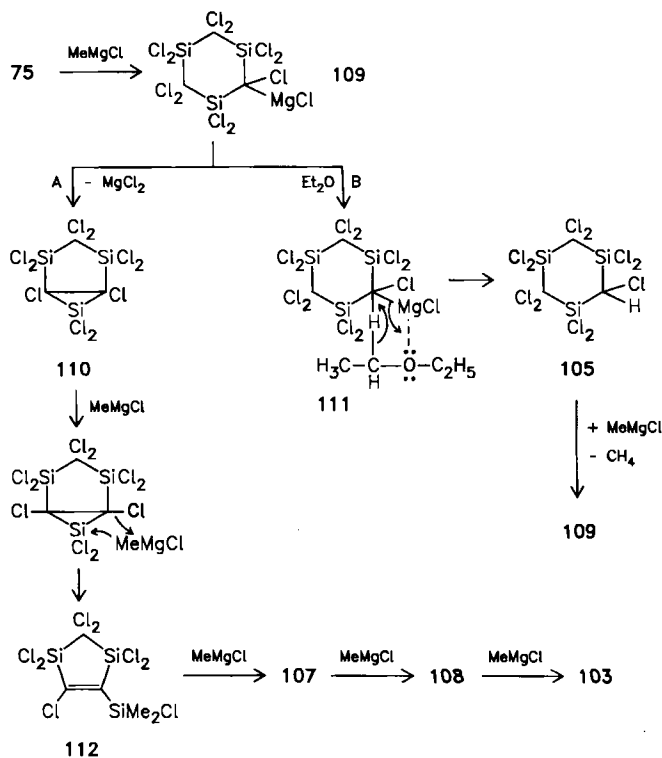
Schema 29.

Primärschritt ist die Abspaltung des vinylichen Cl-Atoms unter dem Einfluß von MeMgCl. Das dabei entstehende Kation lagert sich zu der günstigeren  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Gruppierung um und addiert dann das nucleophile Anion  $\text{Me}^-$  unter Si-Methylierung zu **79**.

Für die Ringverengung von **75** zu **103** liefert das Experiment folgende Informationen: Die Reaktion beginnt mit



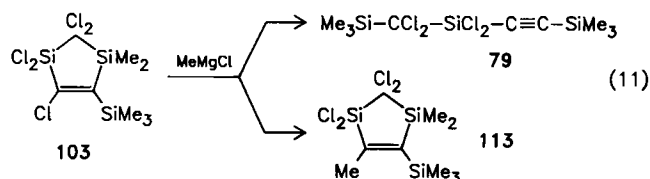
der Umgrignardierung an einem Gerüst-C-Atom. Als erste Produkte wurden die Verbindungen **105**–**108** nachgewiesen.



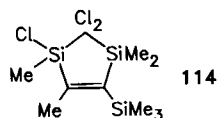
Schema 30.

Schema 30 beschreibt den Reaktionsablauf. Der erste Schritt ist die Grignard-Reaktion von **75** zu **109**, das auf zwei Wegen weiterreagieren kann. Auf Weg A wird die sich bildende bicyclische Zwischenstufe unter dem Einfluß

von MeMgCl zu **112** umgelagert; mit MeMgCl läuft die Reaktion unter Si-Methylierung weiter zu **103**. Weg B führt von **109** unter Etherspaltung zu **105**. Die acide CH-Gruppe in dieser Verbindung reagiert mit weiterem MeMgCl zu CH<sub>4</sub> und **109**, sofern MeMgCl nicht auch eine CCl<sub>2</sub>-Gruppe von **105** metalliert. Der Anteil der Reaktionswege A und B hängt von der MeMgCl-Konzentration ab; ist sie niedrig, so bildet sich **105** mit der CHCl-Gruppe, ist sie hoch, so wird die Umlagerung nach Weg A begünstigt. Der gesamte weitere Reaktionsablauf wird nun von der Schlüsselverbindung **103** gesteuert<sup>[68]</sup> [Reaktion (11)].



Vom vinyllischen Chlorsubstituenten aus wird die Spaltungsreaktion (Schema 29) zu **79** eingeleitet. Wird methyliert (hier Nebenreaktion), so unterbleibt die Spaltung, und man erhält die Disilacyclopentene **114**, **101** und **102**. —



Die Bildung aller linearen Reaktionsprodukte läßt sich durch Umsetzung der funktionellen Gruppen in Verbindung **79** erklären.

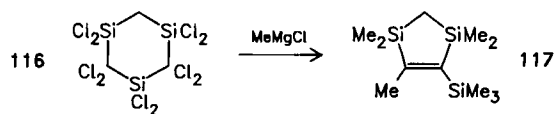
#### 5.1.5. Reaktionen C-teilchlorierter, SiCl-haltiger Carbosilane mit MeMgCl

Die Umsetzung von (Cl<sub>2</sub>Si-CCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> **75** mit MeMgCl zum 1,3-Disilacyclopentengerüst wie in **103** nach Schema 30 setzt für die Ringverengung wenigstens zwei CCl<sub>2</sub>-Einheiten voraus; beim Vorliegen nur einer ist diese Reaktion nicht zu erwarten. Dementsprechend setzt sich Verbindung **36** mit MeMgCl im Überschuß ohne Änderung der Ringgröße unter Bildung von **115** um (Schema 31). **36** reagiert somit wie eine acyclische Verbindung mit einer -SiCl<sub>2</sub>-CCl<sub>2</sub>-SiCl<sub>2</sub>-Gruppe<sup>[59,60]</sup>.



Schema 31.

Dagegen reagiert **116**, das zwei CCl<sub>2</sub>-Gruppen enthält, mit MeMgCl im Überschuß unter Ringverengung nach Schema 32 zu **117** in ≈ 80% Ausbeute. Diese Reaktion verläuft analog Schema 30<sup>[67]</sup>. Die Umlagerung unter Bildung

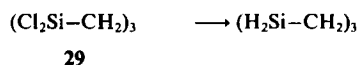
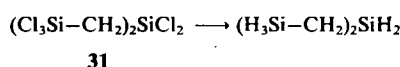


Schema 32.

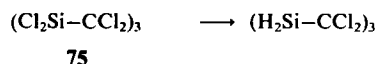
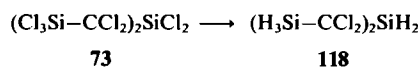
der linearen Verbindungen entsprechend Reaktion (11) bleibt aufgrund der offenbar begünstigten Methylierung des vinyllischen Cl-Atoms aus.

#### 5.2. Reaktionen C-chlorierter, SiH-haltiger Carbosilane

Die SiCl-Gruppen in CH<sub>2</sub>-haltigen Carbosilanen lassen sich mit LiAlH<sub>4</sub> ohne Änderung des Molekülgerüsts in SiH-Gruppen überführen<sup>[69]</sup>; Beispiele sind die Umsetzungen von **31** und **29**.



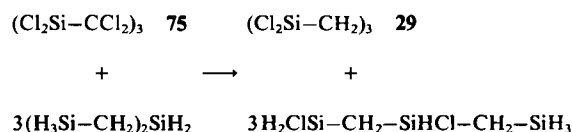
Diese Reaktion ermöglicht auch die Herstellung SiH-, CCl-haltiger Derivate aus perchlorierten Edukten, z. B.



Diese Umsetzungen sind jedoch mit Nebenreaktionen verbunden (Spaltung der Si-C-Bindung; Bildung von CH-Gruppen). Sehr eindringlich sei auf die heftigen Explosionen beim Erwärmen der reinen SiH-,CCl-haltigen Verbindungen hingewiesen, z. B. von **118**. Ihre Lösungen in Ether und in Kohlenwasserstoffen haben sich jedoch immer als ungefährlich erwiesen. Die Reaktionsfähigkeit ist auf den Austausch nach (12)



zurückzuführen. Dieser läßt sich zur Bildung teilchlorierter SiH-haltiger Verbindungen nutzen, wie das Beispiel in Schema 33 zeigt<sup>[70]</sup>.



Schema 33.

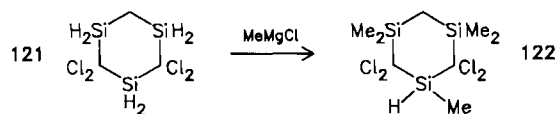
Der Einfluß der CCl<sub>2</sub>-Gruppe auf die SiH-Bindung ist durch folgenden Vergleich zu erkennen: Während sich die SiH-Gruppe in (H<sub>2</sub>Si-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> mit MeMgCl in Et<sub>2</sub>O äußerst schwer methylieren läßt, ist dies in Derivaten mit der CCl<sub>2</sub>-



Gruppe unter analogen Bedingungen möglich; ein Beispiel ist die Bildung von **120** aus **119**.



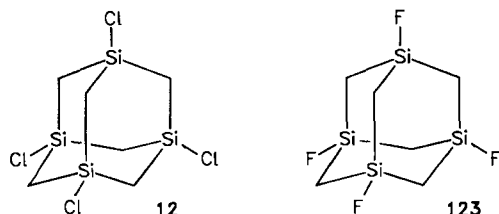
Dabei entstehen auch Derivate mit der SiHMe-Gruppe, aber nicht mit der C=CH<sub>2</sub>-Gruppe (vgl. Schema 31). Die Umsetzung des 1,3,5-Trisilacyclohexans **121** (zwei CCl<sub>2</sub>-Gruppen) mit MeMgCl führt zu **122**; die Reaktionen nach Schema 31 und 32 bleiben also aus.



Die Untersuchungen vermitteln folgendes Bild: (Cl<sub>2</sub>Si-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> wird mit MeMgCl zu (Me<sub>2</sub>Si-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> **23** umgesetzt, während (H<sub>2</sub>Si-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> unter diesen Bedingungen nicht reagiert. Erst nach Einführung einer CCl<sub>2</sub>-Gruppe gelingt eine Methylierung an den benachbarten SiH<sub>2</sub>-Gruppen, bei der die CCl<sub>2</sub>-Gruppe nicht angegriffen wird. Es bleibt jedoch der Weg von (H<sub>2</sub>Si-CCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> mit MeMgCl zu (Me<sub>2</sub>Si-CCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> versperrt, da die drei CCl<sub>2</sub>-Gruppen bei der Reaktion mit MeMgCl die Spaltung des Si-C-Si-Gerüsts zu stark begünstigen.

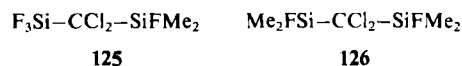
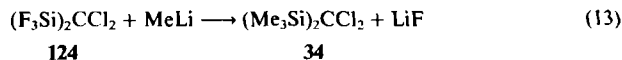
### 5.3. Reaktionen C-chlorierter, SiF-haltiger Carbosilane

Für die Fluorierung von SiCl-Gruppen in Carbosilanen eignet sich ZnF<sub>2</sub>; die Spaltung der Si-C-Bindungen wird dabei weitgehend unterdrückt. (F<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>2</sub> und (F<sub>3</sub>Si-CCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>2</sub> lassen sich aus den analogen Chlorverbindungen am günstigsten mit ZnF<sub>2</sub> in Hexachlorbutadien herstellen<sup>[71]</sup>. Entsprechend bilden sich (F<sub>2</sub>Si-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> aus (Cl<sub>2</sub>Si-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> **29** und **123** aus **12**<sup>[72]</sup>.

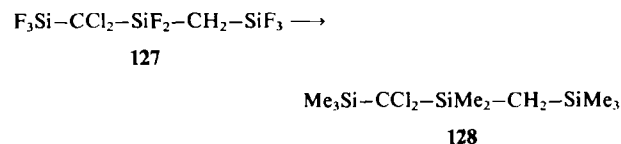


Cyclische Carbosilane mit SiF- und CCl-Gruppen sind nicht durch Umsetzung der perchlorierten Verbindungen mit ZnF<sub>2</sub> zu erhalten, weil Zersetzungsreaktionen bis zu SiF<sub>4</sub> eintreten. Diese Verbindungen sind durch Photochlorierung der SiF-haltigen Derivate zugänglich; z. B. entsteht (F<sub>2</sub>Si-CCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> aus (F<sub>2</sub>Si-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>[72]</sup>.

In Si-fluorierten, C-chlorierten Carbosilanen bestimmt die SiF-Gruppe den Reaktionsablauf. So reagiert **124** mit MeLi nach (13)



Daneben bilden sich **125** und **126** sowie weitere teilmethylierte Derivate<sup>[71]</sup>. Entsprechend reagiert **127** zu **128**.



Demgegenüber werden deutliche Unterschiede beim Edukt **129** erkennbar (Schema 34), das keine CH<sub>2</sub>-Gruppe wie **127** enthält.

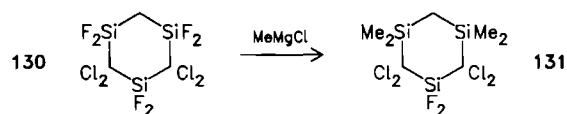
(F<sub>3</sub>Si-CCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>2</sub> **129**

- F<sub>3</sub>Si-CCl<sub>2</sub>H, MeF<sub>2</sub>Si-CCl<sub>2</sub>-SiMeF<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>FSi-CCl<sub>2</sub>-SiMeF<sub>2</sub>
- Me<sub>3</sub>Si-CCl<sub>2</sub>-SiMe<sub>3</sub> **34**, Me<sub>3</sub>Si-CCl<sub>2</sub>-SiMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SiMe<sub>3</sub>, (Me<sub>3</sub>Si-CCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiMeF, Me<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-SiMe<sub>2</sub>-CCl<sub>2</sub>H, Me<sub>3</sub>Si-CCl<sub>2</sub>-SiMeF-CH<sub>2</sub>-SiMe<sub>3</sub>, (Me<sub>3</sub>Si-CCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>
- Me<sub>3</sub>Si-C≡C-SiMe<sub>3</sub> **86**, **34**, Me<sub>3</sub>Si-C≡C-SiMe<sub>2</sub>-C≡C-SiMe<sub>3</sub>, Me<sub>3</sub>Si-CCl<sub>2</sub>-SiMe<sub>2</sub>-C≡C-SiMe<sub>3</sub> **99**, SiMe<sub>4</sub>

Schema 34. Reaktion von **129** in Et<sub>2</sub>O mit a) MeMgCl im Molverhältnis 1 : 1, b) MeMgCl im Überschuß, c) MeLi im Molverhältnis 1 : 10.

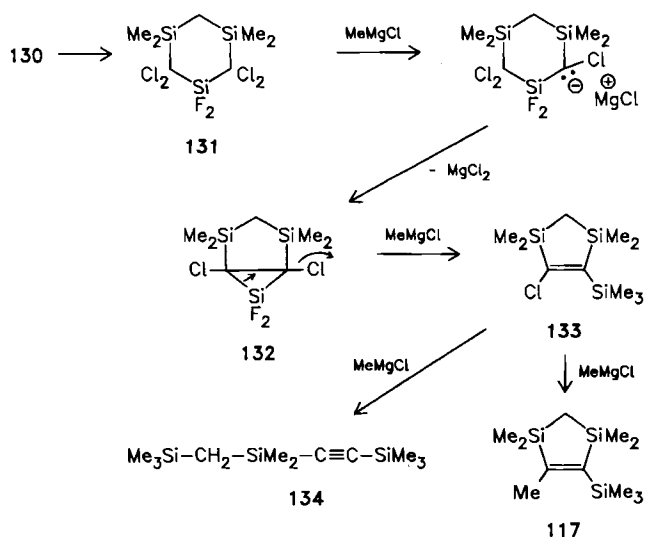
Hier ist die Spaltung des Molekülgerüsts die bestimmende Reaktion, der sich die Si-Methylierung anschließt. Die Umsetzung mit MeLi führt u. a. zu **86** und läßt erkennen, daß mit dem stärker wirkenden Metallierungsmittel auch bei diesen Verbindungen die C-Metallierung und die damit verbundene Gerüstveränderung zu erreichen ist<sup>[71]</sup>.

Bei Si-fluorierten 1,3,5-Trisilacyclohexanen, z. B. **130**, beginnt die Reaktion ebenfalls mit der Si-Methylierung<sup>[73]</sup>.



Eine Ringspaltung wie in den linearen Derivaten wird durch polare Lösungsmittel (THF) und MeLi begünstigt.

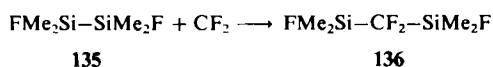
(F<sub>2</sub>Si-CCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> läßt sich mit MeMgCl methylieren, wobei (MeFSi-CCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> in 86% Ausbeute zu isolieren ist. Die weitere Umsetzung mit MeMgCl oder MeLi verändert das Ringgerüst. Nähere Einblicke ermöglicht die Reaktion von **130** mit MeMgCl im Überschuß (Schema 35). Sie beginnt mit der Si-Methylierung zu **131**. Bei diesem Methylierungsgrad setzt die Metallierung der CCl<sub>2</sub>-Gruppe ein; durch Ringverengung entsteht **133**, das sich zu **117** und **134** umsetzt. Oberhalb eines gewissen Si-Methylierungsgrades verläuft die Reaktion somit analog Schema 30 und Reaktion (11).



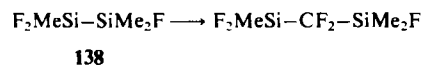
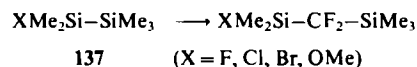
Schema 35.

#### 5.4. Reaktionen CF<sub>2</sub>-haltiger Carbosilane

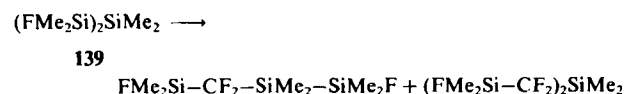
Carbosilane mit der  $\geq\text{Si}-\text{CF}_2-\text{Si}\leq$ -Gruppe wie **136** lassen sich durch Einschubung des Carbens CF<sub>2</sub> in die Si-Si-Bindung zugänglich machen<sup>[74]</sup>.



Dabei wird CF<sub>2</sub> durch Thermolyse von Me<sub>3</sub>SnCF<sub>3</sub> gewonnen<sup>[75]</sup>. Weitere Beispiele sind die Reaktionen der Disilane **137** und **138** und des Trisilans **139**<sup>[74]</sup>. Diese Insertion an

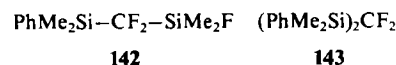
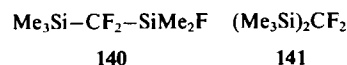


Di- und Trisilanen konnte nur bei Verbindungen beobachtet werden, bei denen die terminalen Si-Atome ein oder mehrere -I-Substituenten enthalten (F, Cl, Br, OMe). Diese schwächen die Si-Si-Bindungen und begünstigen die CF<sub>2</sub>-Einschiebung. In Abwesenheit solcher Substituenten (z. B. bei Si<sub>2</sub>Me<sub>6</sub>) gelingt die CF<sub>2</sub>-Insertion nicht, und höher fluorierte Disilane (F<sub>2</sub>MeSi-SiMe<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>) zersetzen sich bereits bei Temperaturen, die zur Erzeugung von CF<sub>2</sub> aus Me<sub>3</sub>SnCF<sub>3</sub> noch nicht ausreichen.



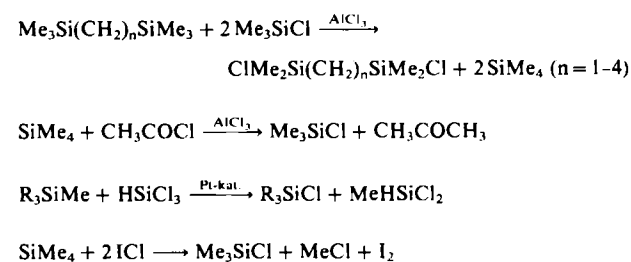
Im Unterschied zu den vergleichbaren C-chlorierten Carbosilanen reagiert **136** mit MeMgCl oder MeLi auch bei tiefen Temperaturen nicht unter C-Metallierung, sondern unter Si-Alkylierung, wobei **140** und **141** erhalten werden. Mit PhLi oder PhMgBr bilden sich analog **142** und **143**. In **136** und seinen Derivaten läßt sich die

SiF- mit LiAlH<sub>4</sub> zur SiH-Gruppe reduzieren: Beispielsweise erhält man (HMe<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>. Mit LiPMe<sub>2</sub> findet Substitution am Si-Atom statt. Aus **136** bilden sich Me<sub>2</sub>P-SiMe<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-SiMe<sub>2</sub>F und (Me<sub>2</sub>P-SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>2</sub><sup>[74]</sup>.



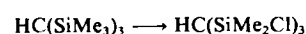
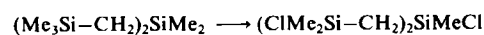
#### 5.5. Zur Spaltung der Si-Me-Bindung in Carbosilanen

Die übersichtliche Spaltung der Si-C-Bindung und der Einfluß von Substituenten auf diese Reaktion sind von erheblichem Interesse. Die alkalische Spaltung wird durch Chlorierung des α-C-Atoms begünstigt<sup>[54, 75]</sup>. Die Si-Phenyl-Bindung wird in wäßriger HCl-Lösung gespalten<sup>[76]</sup>. Diese Reaktionen haben den Nachteil, daß die entstehende Si-OH-Gruppe zur  $\geq\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\leq$ -Einheit kondensiert und die funktionelle Si-Gruppe somit verloren geht. Für die metallorganische Synthese von Carbosilanen ist die Spaltung der Si-Phenyl-Gruppe mit wasserfreiem HBr hilfreich (siehe Abschnitt 3)<sup>[37]</sup>. Die Si-Me-Gruppe ist unter diesen Bedingungen beständig. Eine Abspaltung der Si-Me-Gruppe mit Me<sub>3</sub>SiCl oder Acetylchlorid und AlCl<sub>3</sub> als Katalysator wurde von Kumada et al. beschrieben<sup>[77]</sup>. Eine durch H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> katalysierte Spaltung mit HSiCl<sub>3</sub> wird von Benkeser et al.<sup>[78]</sup> angegeben und von Hengge et al.<sup>[79]</sup> zur Si-Chlorierung von methylierten Silanen mit Si-Si-Gruppen angewendet. Calas et al.<sup>[80]</sup> berichteten über die Bildung von Me<sub>3</sub>SiCl aus SiMe<sub>4</sub> und ICl (Schema 36), Eaborn et al.<sup>[87]</sup> über analoge Reaktionen.

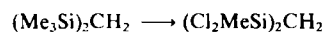
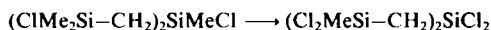
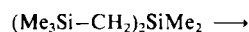
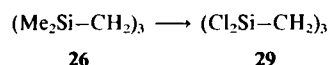


Schema 36.

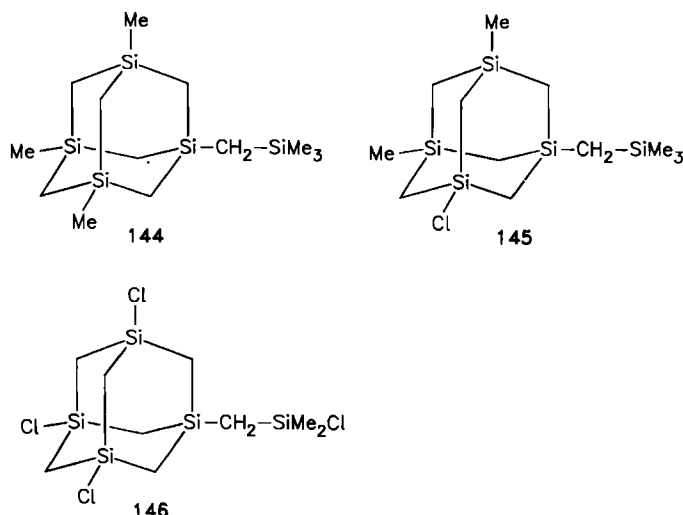
Durch diese Umsetzungen wird die reaktionsträge Si-Me-Gruppe in eine funktionelle Si-Cl-Gruppe überführt. Mit ICl läßt sich bei zahlreichen Si-methylierten Carbosilanen an jedem Si-Atom maximal eine Methylgruppe durch ein Chloratom austauschen<sup>[81]</sup>, z. B. bei (Me<sub>2</sub>Si-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> **26** nacheinander an jedem Si-Atom eine; Endprodukt ist (ClMeSi-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. In 1,3,5,7-Tetramethyl-1,3,5,7-tetrasiladamantan **3** werden alle Si-Me- in Si-Cl-Gruppen überführt. Weitere Beispiele für die Reaktion mit ICl:



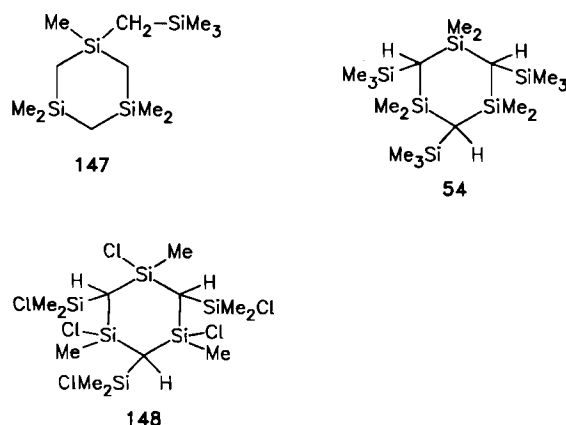
Höher chlorierte Stufen werden erst mit  $\text{ICl}/\text{AlBr}_3$  (katalytische Mengen) erreicht<sup>[81]</sup>:



In Verbindung **144** wird mit  $\text{ICl}$  die  $\text{CH}_2-\text{SiMe}_3$ -Gruppe nicht abgespalten, sondern es wird an jedem Si-

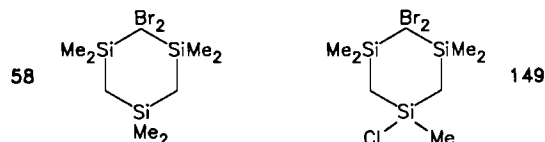


Atom ein Cl-Atom eingeführt. Die Reaktion beginnt mit der Bildung von **145**, das sich zum Endprodukt **146** umsetzt. Verbindung **147** verhält sich weitgehend analog, je-



doch erfolgt zu  $\approx 8\%$  auch eine Ringöffnung am Si-Atom mit der Seitenkette. C-silylierte Derivate wie **54** reagieren mit  $\text{ICl}$  erwartungsgemäß zu **148**, und  $(\text{Me}_2\text{Si}-\text{CHMe})_3$  bildet  $(\text{ClMeSi}-\text{CHMe})_3$ <sup>[81]</sup>.

Nicht nur ein Chlorsubstituent am Si-Atom, sondern auch die  $\text{CBr}_2$ -Gruppe stabilisiert die benachbarten Si-Me-Bindungen, wie die Reaktion von **58** zu **149** zeigt.

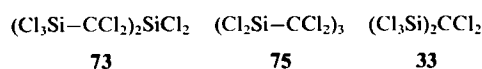


Mit  $\text{ICl}$  wird nur eine Si-Me-Bindung an dem zur  $\text{CBr}_2$ -Gruppe „ $p$ “-ständigen Si-Atom gespalten<sup>[81]</sup>.

## 6. Substituenteneinfluß in Carbosilanen

Die Substituenten an den Si- und C-Atomen der Carbosilane beeinflussen sowohl die Reaktionsmöglichkeiten der übrigen Gruppen als auch die Stabilität des Molekülgerüsts. Dazu folgende Beispiele:

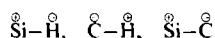
- Die SiH-Gruppe in Carbosilanen wie  $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$  setzt sich mit  $\text{MeMgCl}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  nur langsam unter Si-Methylierung um. Ist der SiH-Gruppe jedoch eine  $\text{CCl}_2$ -Gruppe benachbart, so ist die SiH-Gruppe relativ leicht zu substituieren ( $\Rightarrow \text{SiMe}$ -Bildung), ohne daß die  $\text{CCl}_2$ -Gruppe angegriffen wird.
- Die SiCl-Gruppe läßt sich mit  $\text{RMgCl}$  oder  $\text{RLi}$  im Vergleich zur  $\text{CCl}$ -Gruppe leicht alkylieren. In perchlorierten Carbosilanen wie **73** oder **75** beginnt die Umsetzung mit  $\text{MeMgCl}$  an der  $\text{CCl}_2$ -Gruppe; es folgen charakteristische Reaktionen. **33** läßt sich mit  $n\text{BuLi}$  bei etwa  $-100^\circ\text{C}$  am C-Atom lithieren, ohne daß die SiCl-Gruppe in die Reaktion einbezogen wird. Ganz anders verhalten sich C-chlorierte Carbosilane, die zusätzlich entweder eine SiF- oder auch eine SiH-Gruppe enthalten, gegenüber  $\text{MeMgCl}$ . Bei ihnen beginnt die Reaktion an der SiF- bzw. SiH-Gruppe, und die  $\text{CCl}_2$ -Gruppe wird zunächst nicht in die Reaktion einbezogen; ein Beispiel ist die Überführung von  $(\text{F}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$  in  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$  **34**.



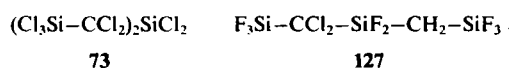
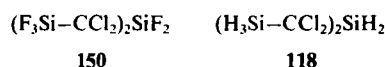
- In Carbosilanen mit  $\text{CCl}_2$ -Gruppen wird eine Si-C-Bindung des Molekülgerüsts relativ leicht gespalten, z. B. beim Versuch der Umsetzung von **33** mit  $\text{LiAlH}_4$  im Überschuß zu  $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$  oder bei der entsprechenden Reaktion von **75** zu  $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$ . Derartige Spaltungen der Si-C-Bindung werden auch bei Umsetzungen an SiH- und CCl-haltigen Carbosilanen mit Organometall-Verbindungen beobachtet, z. B. bei der Reaktion von  $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$  mit  $\text{MeMgCl}$ .
- Si-methylierte lineare Carbosilane oder Si-methylierte cyclische Carbosilane mit Si-methylierten Seitenketten lagern sich unter dem Einfluß von  $\text{AlBr}_3$  um (Bildung von Sechsringen unter Abspaltung von  $\text{SiMe}_4$ ). Bei entsprechenden, Si-teilchlorierten Verbindungen bleibt diese Cyclisierung aus.
- Bei der Umsetzung von linearen und cyclischen Si-methylierten Carbosilanen mit  $\text{ICl}$  wird lediglich eine Si-Me-Gruppe am gleichen Si-Atom abgespalten; aus  $(\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$  **26** bildet sich  $(\text{ClMeSi}-\text{CH}_2)_3$ , mit  $\text{ICl}/$

$\text{AlCl}_3$ , jedoch  $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$  **29**. Es wird auch die zweite Si-Me-Gruppe gespalten, aber das Si-C-Si-Gerüst des Moleküls bleibt intakt.

Dieses Verhalten ist weitgehend auf die Polarität der Si-C-Bindung und deren Beeinflussung durch die Substituenten zurückzuführen. In einem Carbosilan wie  $(\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2)_2\text{SiH}_2$  liegt aufgrund der Elektronegativität die folgende Ladungsverteilung vor:



Die C-Chlorierung verringert durch den Elektronenzug des Chlors die Abschirmung am C-Atom, die ihrerseits die Abschirmung am Si-Atom herabsetzt. Dies bedingt eine Erhöhung der Polarität der SiH-Bindung. Dadurch läßt sich erklären, warum C-Chlorierung die Reaktionsfähigkeit der SiH-Gruppe erhöht und die Si-C-Bindung in diesen Verbindungen leichter spaltbar macht. Mit der Si-Methylierung (Me als elektronenschiebender Substituent) muß dementsprechend die Reaktionsfähigkeit der H-Atome am gleichen Si-Atom sinken und die Tendenz zur Si-C-Spaltung zurückgehen. Die Si- und C-chlorierten Derivate unterscheiden sich von den SiH-haltigen, C-chlorierten durch ihre erhöhte Reaktionsfähigkeit an der  $\text{CCl}_2$ -Gruppe. Dies wird dadurch bewirkt, daß mit steigender C-Chlorierung in der SiCl-Gruppe zunehmend mehr Elektronen des Chlors für die Abschirmung des Si-Atoms zur Verfügung stehen. Die SiCl-Gruppe wird dadurch weniger polar und weniger reaktionsfähig. Die SiF- und  $\text{CCl}$ -haltigen Carbosilane wie **150** stehen in ihrem chemischen Verhalten den SiH- und  $\text{CCl}$ -haltigen, z. B. **118**, näher als den SiCl- und  $\text{CCl}$ -haltigen, z. B. **73**. Die Umsetzung von **127** mit  $\text{MeMgCl}$  beginnt mit einer Si-Methylierung und nicht mit einer C-Metallierung, wie sie bei den entsprechenden Si- und C-chlorierten Verbindungen bekannt ist.



Bei den Reaktionen der Si-methylierten Carbosilane mit  $\text{ICl}$  oder  $\text{ICl}/\text{AlBr}_3$  bestimmt die Polaritätsänderung der Si-C-Bindung ebenfalls das chemische Verhalten. Bei der Umsetzung mit  $\text{ICl}$  wird in der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe eine Me-Gruppe durch  $\text{Cl}$  ersetzt. Durch eine solche SiCl-Gruppe wird die Polarität der Si-Me-Bindung geschwächt, womit sich die Möglichkeit einer nucleophilen Spaltung verringert. Darin ist auch begründet, weshalb die Ringschlußreaktion in methylierten Carbosilanen unter Abspaltung von  $\text{SiMe}_4$  unterbleibt, sobald eine SiCl-Gruppe vorhanden ist. Die generell geringere Polarität der Si- $\text{CH}_2$ -Si-Bindung im Vergleich zur Si- $\text{CH}_3$ -Bindung erklärt die beobachtete Stabilität der Gerüste gegenüber einer Spaltung. Aluminiumhalogenide polarisieren nicht nur die Si-Me-Bindung, sondern auch das  $\text{ICl}$ -Molekül und ermöglichen so die weiterführende Si-Me-Spaltung und damit die Bildung höher chlorierter Verbindungen. Diese experimentellen Befunde und ihre qualitative Interpretation sind mit quan-

tenmechanischen Rechnungen an einfachen Silicium-Kohlenstoff-Verbindungen in Einklang<sup>[82]</sup>.

## 7. Polycarbosilane

Die vorteilhaften Eigenschaften von Siliciumcarbid (chemisch resistent, Dichte  $3.2 \text{ g cm}^{-3}$ , Härte 9.5) prädestinieren es für Anwendungen in der modernen Keramik und bedingen auch das steigende Interesse an polymeren Carbosilanen. Diese Stoffe sind durch Pyrolyse der Methylsilane<sup>[4,6]</sup> oder durch längeres Erhitzen von Polysilanen<sup>[83]</sup> zugänglich. S. Yajima<sup>[84]</sup> berichtete über die Bildung von SiC-Fasern durch thermische Behandlung von Methylpolysilanen. Polysilane des Typs  $(\text{Me}_2\text{Si})_n$  ( $n=5-35$ ) werden aus  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  und Na/K in THF gebildet; mehrere cyclische und polycyclische Polycarbosilane sind durch Cokondensation von  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  und  $\text{MeSiCl}_3$  mit Na/K erhältlich<sup>[83]</sup>. Die Polysilane lagern beim Erhitzen auf etwa  $450^\circ\text{C}$   $\text{CH}_2$ -Einheiten aus den  $\text{SiCH}_3$ -Gruppen in die Si-Si-Bindungen unter gleichzeitiger Bildung von SiH-Gruppen entsprechend Reaktion (5) und (6) ein. Die so entstehenden Polycarbosilane<sup>[85]</sup> werden bei etwa  $1300^\circ\text{C}$  in  $\beta$ -SiC überführt. Diese stufenweise Behandlung ist aufgrund der Bildung flüchtiger Verbindungen mit nennenswerten Substanzverlusten verbunden. Der Aufbau dieser Polycarbosilane und die weiteren Strukturänderungen beim Erhitzen sind noch weitgehend ungeklärt.

Bei der Pyrolyse von  $\text{SiMe}_4$  (Abb. 1, Abschnitt 2) tragen die zuerst entstehenden, Si-ärmeren Carbosilane zum Aufbau der Si-reicheren bei, z. B.  $(\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$  **25** (Abschnitt 2.1.4). Die Untersuchung ergab, daß Verbindung **25** im geschlossenen System zwischen  $200$  und  $280^\circ\text{C}$  ohne Gasentwicklung in lineare Polycarbosilane vom Typ  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{CH}_2-\text{SiMe}_2)_n-\text{CH}_2-\text{SiMe}_3$  übergeht ( $M_r \approx 250\,000$ , von der Bildungstemperatur abhängig; farblose, gelartige Substanzen, noch löslich in Toluol)<sup>[25]</sup>. Eine thermische Belastung ( $650^\circ\text{C}$ , 4 h) führt neben einem Abbau unter Bildung niedermolekularer Cyclocarbosilane zu unlöslichen Produkten.

Die Polycarbosilane aus der Pyrolyse der Methylsilane sind nicht linear, wie sich aus ihrer Zusammensetzung ergibt; ihr Aufbau ist noch nicht hinreichend gesichert. Da sich die niedermolekularen Carbosilane aus den verschiedenen Methylsilanen (unterschiedliches Si:C-Verhältnis) in ihren Strukturen unterscheiden, sind auch Unterschiede im Aufbau der Polymere zu erwarten. Dies zeichnet sich bei der thermischen Behandlung der Verbindungen in Abb. 2 (Abschnitt 2.1.3) aus  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  ab. Zwischen  $420$  und  $620^\circ\text{C}$  nimmt die Viskosität unter Abspaltung von  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{MeSiCl}_3$  und niedermolekularen Carbosilanen deutlich zu. Da die Endgruppen der Verbindungen in Abbildung 2 zunächst bevorzugt  $\text{SiCl}_3$ -Gruppen sind, bedeutet die  $\text{SiCl}_4$ -Bildung eine Kondensation unter Bildung zusätzlicher Si-C-Bindungen, die diese Molekülgerüste verknüpfen. Sie werden somit Strukturelemente der Polymere<sup>[18]</sup>.

## 8. Schlußbetrachtung und Ausblick

Auf mehreren Wegen wurde bis heute eine Vielzahl strukturell unterschiedlicher Carbosilane synthetisiert.

Nach ihrem chemischen Verhalten lassen sich die Carbosilangerüste weder als „quasi-C-Gerüste“ noch als Verbindungssysteme mit Si—O—Si-ähnlichen Gruppierungen (O ist isoelektronisch zu CH<sub>2</sub>) interpretieren. Hervorzuheben ist, daß die Si—C—Si-Molekülgerüste chemisch beständiger als die Si—Me-Endgruppen sind und daß die Stabilität der Gerüste durch Einführung elektronegativer Substituenten an den Si-Atomen noch gesteigert werden kann. Zahlreiche Fragen bleiben jedoch noch offen. So ist die Bildung der Si-reicheren und der hochmolekularen Carbosilane bei der Pyrolyse der Methylsilane noch nicht hinreichend geklärt. Das weitere Studium der Reaktion von Silicium mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zu unverzweigten Carbosilanen könnte die Kenntnisse über katalytische Vorgänge an Si-Oberflächen erheblich erweitern. Ähnliches gilt für die Reaktionen perchlorierter Carbosilane mit Silicium (Katalysator), die den Zugang zu neuartigen Carbosilanstrukturen eröffnen. Die metallorganische Synthese mit Organosilicium-Verbindungen allein erscheint für den Aufbau oligocyclischer Carbosilane nur bedingt ausbaufähig, erschließt aber in Kombination mit der Cyclisierung in Gegenwart von AlBr<sub>3</sub> interessante Möglichkeiten. In mehrfacher Hinsicht fehlt der Carbosilanchemie noch ein quantitativer physikalisch-chemischer Unterbau; z. B. könnten kalorimetrische Studien wertvolle Informationen liefern.

Die Untersuchungen über die Bildungsweise und die Struktur von polymeren Carbosilanen bewegen sich noch weitgehend im qualitativen Bereich. Der Einsatz in der Hochleistungskeramik<sup>[86]</sup> erfordert neben der Herstellung unterschiedlicher Polymere die Kenntnis der Strukturen und eine möglichst weitgehende Einsicht in die Folgereaktionen bei der weiteren thermischen Bearbeitung. Darin verbirgt sich eine Herausforderung sowohl für den Chemiker als auch für den Werkstoffwissenschaftler.

*Meinen Mitarbeitern (siehe Literaturverzeichnis) danke ich für ihr Engagement. Ohne die Förderung durch den Fonds der Chemischen Industrie und durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft wären die hier besprochenen eigenen Untersuchungen nicht zustande gekommen. Diesen Institutionen fühle ich mich besonders verpflichtet.*

Eingegangen am 22. Mai 1987 [A 643]

- [1] G. Fritz, *Angew. Chem.* 70 (1958) 701.
- [2] F. Kipping, *Proc. Chem. Soc. (London)* 20 (1904) 15; C. Eaborn: *Organosilicon Compounds*. Butterworths, London 1960.
- [3] E. G. Rochow: *Einführung in die Chemie der Silicone*. Verlag Chemie, Weinheim 1952.
- [4] G. Fritz, E. Matern: *Carbosilanes, Syntheses and Reactions*. Springer, Berlin 1986.
- [5] G. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 280 (1955) 332; *Z. Naturforsch. B* 7 (1952) 207.
- [6] G. Fritz, J. Grobe, D. Kummer, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 7 (1965) 349.
- [7] G. Fritz, A. Wörsching, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 512 (1984) 131; G. Fritz, S. Lauble, unveröffentlicht.
- [8] G. Fritz, *Top. Curr. Chem.* 50 (1974) 44.
- [9] G. Fritz, J. Neutner, H. Volk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 497 (1983) 21.
- [10] G. Fritz, B. Raabe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 299 (1959) 232.
- [11] G. Fritz, N. Götz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 375 (1970) 54; G. Fritz, H. Reuss, K.-P. Wörns, A. Wörsching, *ibid.* 512 (1984) 93.
- [12] G. Fritz, G. Marquardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 404 (1974) 1; H. G. von Schnering, G. Sawitzki, K. Peters, K.-F. Tebbe, *ibid.* 404 (1974) 38.
- [13] G. Fritz, F. Diem, H. Köhler, D. Kummer, H. Scheer, *Angew. Chem.* 82 (1970) 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 464; G. Fritz, H. Köhler, D. Kummer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 374 (1970) 54; G. Sawitzki, H. G. von Schnering, *ibid.* 425 (1976) 1; G. Fritz, K.-P. Wörns, *ibid.* 512 (1984) 103.
- [14] G. Fritz, K.-P. Wörns, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 512 (1984) 126; R. O. Klaus, H. Tobler, C. Ganter, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 2517.
- [15] G. Fritz, G. Marquardt, H. Scheer, *Angew. Chem.* 85 (1973) 587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 654.
- [16] G. Fritz, D. Habel, D. Kummer, G. Teichmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 302 (1959) 60; G. Fritz, D. Ksinsik, *ibid.* 322 (1963) 46; G. Fritz, H. Buhl, D. Kummer, *ibid.* 327 (1964) 165; G. Fritz, W. König, H. Scheer, *ibid.* 377 (1970) 240.
- [17] G. Fritz, R. Haase, D. Kummer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 365 (1969) 1.
- [18] G. Fritz, D. Tögel, unveröffentlicht.
- [19] G. Fritz, H. J. Dannappel, E. Matern, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 399 (1973) 263; G. Sawitzki, H. G. von Schnering, *ibid.* 399 (1973) 257.
- [20] G. Fritz, J. Maas, A. Hornung, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 460 (1980) 115.
- [21] a) D. F. Helm, E. S. Mack, *J. Am. Chem. Soc.* 59 (1937) 60; b) A. C. Baldwin, I. M. T. Davidson, M. D. Reed, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 74 (1978) 2171.
- [22] I. M. T. Davidson, C. Eaborn, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 70 (1974) 249.
- [23] G. Fritz, B. Grunert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 419 (1976) 249.
- [24] I. M. T. Davidson, F. T. Lawrence, G. Fritz, E. Matern, *Organometallics* 1 (1982) 1453.
- [25] G. Fritz, N. Götz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 375 (1970) 171; W. R. Hörmann, *Diplomarbeit*, Universität Karlsruhe 1970; G. Fritz, C. Hill, unveröffentlicht.
- [26] W. I. Patnode, R. W. Schiessler, US-Pat. 2381000, 2381001, 2381002 (1945); *Chem. Abstr.* 39 (1945) 4889.
- [27] G. Fritz, H. Thielking, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 306 (1960) 39.
- [28] R. Müller, G. Seitz, *Chem. Ber.* 91 (1958) 22.
- [29] R. Müller, H. Beyer, *Chem. Ber.* 92 (1959) 1018.
- [30] R. Müller, W. Müller, *Chem. Ber.* 96 (1963) 2894; 97 (1964) 1111.
- [31] V. S. Fikhtengol'ts, A. L. Klebanskij, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* 27 (1957) 2535; 26 (1956) 2795; R. J. H. Voorhoeve, J. A. Vlughter, J. A. Lipe, *J. Catal.* 3 (1964) 414; 4 (1965) 220.
- [32] R. J. H. Voorhoeve: *Organohalosilanes*, Elsevier, Amsterdam 1967.
- [33] G. Fritz, S. Lauble, unveröffentlicht.
- [34] G. Fritz, S. Lauble, K. Peters, H. G. von Schnering, unveröffentlicht.
- [35] G. Fritz, P. Fusik, K. Peters, H. G. von Schnering, unveröffentlicht.
- [36] C. Eaborn, R. W. Bott: *Organometallic Compounds of the Group IV Elements. Vol. 1, Part 1, 1*, Marcel Dekker, New York 1968.
- [37] G. Fritz, D. Kummer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 308 (1961) 105.
- [38] G. Fritz, M. Hähnke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 390 (1972) 137.
- [39] G. Fritz, M. Hähnke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 390 (1972) 157.
- [40] G. Fritz, H. J. Vogt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 419 (1976) 1; A. Lipka, H. G. von Schnering, *ibid.* 419 (1976) 9.
- [41] G. Fritz, U. Finke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 424 (1976) 238.
- [42] G. G. Eberhard, W. A. Butte, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 2928.
- [43] G. Fritz, U. Finke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 430 (1977) 121.
- [44] G. Fritz, U. Finke, W. Speck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 481 (1981) 51; G. Fritz, W. Schick, M. Keuthen, unveröffentlicht.
- [45] G. Fritz, W. Speck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 481 (1981) 60.
- [46] N. Wiberg, G. Wagner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1027; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 1005.
- [47] C. L. Frye, D. R. Weyenberg, J. M. Klosowski, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 6379; *Intra-Sci. Chem. Rep.* 7 (1973) 4, 147; C. L. Frye, J. M. Klosowski, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7186.
- [48] G. Fritz, H. Volk, M. Straub, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [49] G. Fritz, H. Volk, unveröffentlicht.
- [50] G. Fritz, H. Volk, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 497 (1983) 119.
- [51] G. Fritz, G. Brauch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 497 (1983) 134.
- [52] G. Fritz, G. Brauch, unveröffentlicht.
- [53] G. Fritz, M. Straub, unveröffentlicht.
- [54] G. Fritz, J. Grobe, D. Ksinsik, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 302 (1959) 175.
- [55] G. Fritz, H. Fröhlich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 382 (1971) 217.
- [56] G. Fritz, D. Habel, G. Teichmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 303 (1960) 85.
- [57] G. Fritz, J. Grobe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 309 (1961) 77.
- [58] G. Fritz, R. Rieckens, T. Günther, M. Berndt, *Z. Naturforsch. B* 26 (1971) 480.
- [59] G. Fritz, W. Himmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 448 (1979) 40.
- [60] G. Fritz, W. Himmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 448 (1979) 55.
- [61] G. Fritz, S. Wartanessian, *J. Organomet. Chem.* 178 (1979) 11.
- [62] G. Fritz, S. Wartanessian, E. Matern, W. Hönle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 475 (1981) 87.
- [63] G. Fritz, J. Thomas, *J. Organomet. Chem.* 271 (1984) 107.
- [64] G. Fritz, E. Bosch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 404 (1974) 103.
- [65] G. Fritz, J. W. Chang, N. Braunagel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 416 (1975) 211.

- [66] G. Fritz, N. Szczepanski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 367 (1969) 44.  
 [67] G. Fritz, N. Braunagel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 399 (1973) 280.  
 [68] G. Fritz, P. Böttinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 395 (1973) 159.  
 [69] G. Fritz, H. Fröhlich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 382 (1971) 9.  
 [70] G. Fritz, H. Fröhlich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 382 (1971) 217.  
 [71] G. Fritz, W. H. Dresel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 439 (1978) 116.  
 [72] G. Fritz, M. Berndt, R. Huber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 391 (1972) 219.  
 [73] G. Fritz, M. Portner, *Z. Naturforsch. B30* (1975) 965.  
 [74] G. Fritz, H. Bauer, *Angew. Chem.* 95 (1983) 740; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 730.  
 [75] R. H. Kriebel, J. R. Elliott, *J. Am. Chem. Soc.* 68 (1946) 2291.  
 [76] V. Chvalovsky, V. Bazant, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 21 (1956) 93.  
 [77] M. Ishikawa, M. Kumada, H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.* 23 (1970) 63; H. Sakurai, T. Watanabe, M. Kumada, *ibid.* 7 (1967) P15.  
 [78] K. R. Beck, R. A. Benkeser, *J. Organomet. Chem.* 21 (1970) P35.  
 [79] E. Hengge, W. Peter, *J. Organomet. Chem.* 148 (1978) C22.  
 [80] M. Bordeaux, S. M. Djamei, J. Dunogués, R. Calas, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1982, II-159.  
 [81] G. Fritz, J. Honold, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.  
 [82] H. Schiffer, R. Ahlrichs, unveröffentlicht.  
 [83] L. F. Brough, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3049; R. West, C. D. David, P. I. Djurovich, K. L. Stearley, K. S. Srinivasan, H. Yu, *ibid.* 103 (1981) 7352; R. West, *J. Organomet. Chem.* 300 (1986) 327.  
 [84] S. Yajima, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 62 (1983) 893.  
 [85] S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi, M. Imura, *J. Mater. Sci.* 13 (1978) 2569; Y. Hasegawa, M. Imura, S. Yajima, *ibid.* 15 (1980) 720; Y. Hasegawa, K. Okamura, *ibid.* 18 (1983) 3633; 21 (1986) 321.  
 [86] F. Aldinger, H.-J. Kalz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 371.  
 [87] C. Eaborn, P. D. Lickiss, *J. Organomet. Chem.* 294 (1985) 305.

**Heft 1/1988 wird als Jubiläumsheft „100 Jahre ANGEWANDTE CHEMIE“ erscheinen und folgende Beiträge enthalten:**

A. Eschenmoser	Vitamin B <sub>12</sub> : Experimente zur Frage nach dem Ursprung seiner molekularen Struktur
J. Falbe et al.	Natürliche Fette und Öle – nachwachsende Rohstoffe für die chemische Industrie
H. Gerischer	Licht als Sonde zur Untersuchung elektrochemischer Grenzflächenreaktionen
R. Huber	Beweglichkeit und Starrheit in Proteinen und Protein-Pigment-Komplexen
J.-M. Lehn	Supramolekulare Chemie – Moleküle, Übermoleküle, molekulare Funktionseinheiten
H. Ringsdorf et al.	Molekulare Architektur und Funktion von polymeren orientierten Systemen
A. Simon	Cluster valenzelektronenarmer Metalle – Struktur, Bindung, Eigenschaften
G. Wilke	Beiträge zur nickelorganischen Chemie