

Chemie und Technologie der Silicone

An der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 3. Februar 1962 in Basel wurde ein Symposium über «Chemie und Technologie der Silicone» abgehalten. Die bei diesem Anlaß gehaltenen Vorträge kommen in der vorliegenden Juli- und in der darauffolgenden August-Nummer der *Chimia* zum Abdruck. Das erste Sonderheft enthält drei Arbeiten über die Chemie der organischen Siliciumverbindungen (das Manuskript des Vortrages von H. W. KOHLSCHÜTTER «Über Organo-Silicagel» konnte nicht termingerecht fertiggestellt werden; es wird später abgedruckt werden). Das zweite Sonderheft wird drei Arbeiten über die Technologie der Silicone enthalten.

I. CHEMIE DER SILICONE

Zur Chemie der siliciumorganischen Verbindungen*

Von G. FRITZ

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster (Westfalen)**

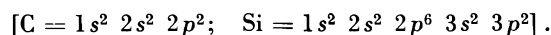
Summary

After briefly outlining the history of the chemistry of organo-silicon compounds this paper reports the formation of cyclic siliconmethylene compounds. These products are obtained when $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ and methyl-chlorosilanes are submitted to pyrolysis. Subsequently investigations of the cleavage of silicon-carbon bonds are recorded, carried out on certain compounds by reaction with alkali, hydrogen halides or halogens, respectively and designed to extend the possibilities of analytical and preparative work in silicon chemistry. Detailed studies on the pyrolysis products of $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ have furnished results that make understandable the favoured formation of cyclic silicon-methylene compounds. The last part of this paper deals with organometallic reactions of $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ and the stepwise organometallic synthesis of cyclic silicon-methylene compounds, e.g. the eight-membered ring $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2]_4$.

Wenn man heute vor die Aufgabe gestellt wird, etwa eine Stunde über siliciumorganische Verbindungen zu sprechen, so erfordert dies Einschränkungen im Stoffgebiet; denn es ist nicht möglich, neben einem allgemeinen Überblick auf alle im Fluß befindlichen Entwicklungen einzugehen. Ich hoffe deshalb, Ihr Einverständnis zu finden, wenn ich versuche, neben einer Einführung einen Einblick in Untersuchungen zu geben, die ich in den letzten Jahren mit meinen Mitarbeitern durchführen konnte.

I

Unter siliciumorganischen Verbindungen wollen wir Verbindungen mit Si-C-Bindungen verstehen. Damit steht die siliciumorganische Chemie in der Chemie der Element-Kohlenstoff-Verbindungen, und da das Silicium ein Halbmetall ist und in den metallorganischen Verbindungen die Metalleigenschaften des betreffenden Elementes zurücktreten, haben wir die siliciumorganische Chemie in Nachbarschaft zur metallorganischen Chemie einzuordnen. Das Silicium steht im Periodensystem direkt unter dem Kohlenstoff, und man hat deshalb lange eine weitgehende Ähnlichkeit zwischen der Chemie des Kohlenstoffs und Siliciums und damit erst recht zwischen den Kohlenstoff- und den Silicium-Kohlenstoff-Verbindungen erwartet. Diese Ähnlichkeit ist aber nur gering, und die Ursache dafür liegt im Aufbau der beiden Elemente



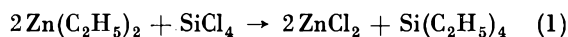
Das Silicium verfügt über ein freies 3d-Niveau, und es kann die Koordinationszahl 6 ausbilden, wodurch es sich vom Kohlenstoff unterscheidet.

Die Chemie des Siliciums hat in den letzten dreißig Jahren eine starke Belebung erfahren, die in diesem Ausmaß durch die Entdeckung der technisch interessanten Eigenschaften der Organosiloxane (Silicone genannt) ausgelöst wurde. Die Entwicklung begann aber viel früher und ist engstens mit der Chemie der metallorganischen Verbindungen verbunden.

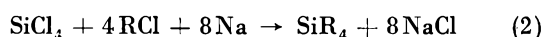
* Vortrag, gehalten am 3. Februar 1962 in Basel am Symposium des Schweizerischen Chemiker-Verbandes über «Chemie und Technologie der Silikone».

** Neue Anschrift des Autors: Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Justus-Liebig-Universität, Gießen (Deutschland).

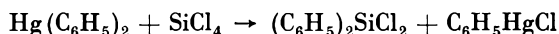
Um die Mitte des 19. Jahrhunderts war die Radikaltheorie stark in Diskussion und dadurch angeregt führte FRANKLAND 1849 im BUNSENSCHEN Laboratorium in Marburg an der Lahn Umsetzungen zwischen C_2H_5J und Zn durch mit dem Ziel, dem C_2H_5J mit Hilfe des Zinks das Jod zu entziehen und das freie C_2H_5 -Radikal zu erhalten. Das Umsetzungsprodukt war eine selbstzündliche reaktionsfähige Flüssigkeit, eine zinkorganische Verbindung. Diese ermöglicht die Übertragung der organischen Gruppe auf andere Elemente, wenn die Reaktion durch eine Salzbildung begünstigt wird. Die Entdeckung der ersten siliciumorganischen Verbindungen geht auf FRIEDEL und CRAFTS¹ zurück, gemäß Gl. (1)



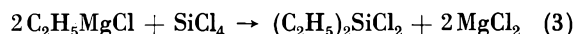
In der gleichen Zeitspanne wurde von POLIS 1885 die der Wurzschenschen Reaktion entsprechende Umsetzung zur Bildung der Si-C-Bindung herangezogen, gemäß Gl. (2)



Daß diese Umsetzungen nicht so glatt laufen, wie die Gleichungen den Anschein geben könnten, brauche ich kaum hervorzuheben, und die Erfolge dieser Autoren sprechen für ihre experimentelle Meisterschaft. Die enge Verbundenheit der siliciumorganischen Chemie mit der metallorganischen geht auch aus der von LADENBURG (1874) angegebenen Reaktion



hervor¹ und wird besonders deutlich mit dem Einfluß der von GRIGNARD um die Jahrhundertwende entdeckten und nach ihm benannten magnesiumorganischen Verbindungen. Es ist vor allem das große Verdienst von KIPPING, mit Hilfe der damals entdeckten magnesiumorganischen Verbindungen systematische Untersuchungen über Bildung und Eigenschaften siliciumorganischer Verbindungen gemäß Gl. (3) durchgeführt zu haben.



Nach dieser Reaktion sind zahlreiche Siliciumverbindungen hergestellt worden, und sie hat heute noch große Bedeutung. KIPPING suchte nach der Ähnlichkeit der Siliciumverbindungen mit den Kohlenstoffverbindungen, und in den Schriften des älteren, so erfolgreichen Forschers klingt die Enttäuschung durch, daß die Mannigfaltigkeit der Siliciumverbindungen doch relativ klein und das Reaktionsvermögen recht beschränkt sei, so daß er die weitere Entwicklung dieses Gebietes zu pessimistisch beurteilte. KIPPING war von den Vorstellungen der organischen Chemie so beeinflusst, daß er die für die heutige technische Verwendung der siliciumorganischen Verbindungen so wichtige Bildung der Siloxanbindung

¹ E. G. ROCHOW, *Einführung in die Chemie der Silicone*, Verlag Chemie, Weinheim 1952; W. NOLL, *Chemie und Technologie der Silicone*, Verlag Chemie, Weinheim 1960.

aus den Halogensilanen in ihrer Bedeutung übersehen hat.

Mit der Entwicklung der alkaliorganischen Verbindungen, insbesondere der Li-Verbindungen, fanden auch diese Anwendung bei der Bildung von Si-C-Bindungen, nach Gl. (4)

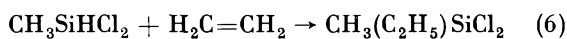
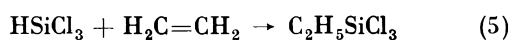


Wenn man die Darstellung der siliciumorganischen Verbindungen mit Hilfe der Mg- und Li-Verbindungen so einfach wiedergibt, so entspricht das nur teilweise den Tatsachen. Bei mehreren reaktionsfähigen Gruppen am Si-Atom, z. B. im $C_2H_5SiCl_3$, läßt sich die Umsetzung nicht so lenken, daß ausschließlich das gewünschte Substitutionsprodukt entsteht, sondern es erfolgen alle denkbaren Substitutionen nebeneinander, und man muß sich damit begnügen, die Ausbeute der gewünschten Verbindung durch Wahl der Versuchsbedingungen zu begünstigen.

Die Si-C-Bindung ist im allgemeinen reaktionsträge. Das Si-Atom ist etwas positiver als das C-Atom (der polare Bindungsanteil in der Si-C-Bindung beträgt etwa 12%), womit natürlich sofort die Möglichkeit der Beeinflussung der Eigenschaften dieser Bindung durch geeignete Substitution zu erkennen ist. Als Si-funktionelle Gruppen, über die weitere Umsetzungen durchzuführen sind, haben wir die Si-Halogen-, Si-OR- und SiH-Gruppe anzusehen. Diese sind auf Grund ihres teilweise polaren Charakters reaktionsfähig, wie wir bei den metallorganischen Synthesen schon sehen konnten. Die Si-Halogen-Gruppe ist leicht zu hydrolysieren, wobei über das Silanol ($\triangleright Si-OH$) durch Wasseraustritt in vielen Fällen die Siloxanbindung ($\triangleright Si-O-Si \leftarrow$) ausgebildet wird. Die SiH-Gruppe ist relativ leicht zu oxydieren. Mit Alkalien entwickelt sie H_2 , und sie läßt sich mit Halogenen umsetzen, wobei die Elektronegativität der übrigen Substituenten von Einfluß ist.

In engem Zusammenhang mit der technischen Entwicklung der siliciumorganischen Chemie steht die direkte Synthese von Alkyl- und Arylsilanen. Man versteht darunter die Bildung von Organohalogensilanen bei der Umsetzung von Alkyl- oder Arylhalogeniden mit elementarem Silicium in Anwesenheit von Katalysatoren bei höherer Temperatur. Diese Umsetzung, die 1941 von ROCHOW und wenig später davon unabhängig von R. MÜLLER gefunden wurde¹, führt zu einem Gemisch verschiedener Siliciumverbindungen, wie $(CH_3)_2SiCl_2$, CH_3SiCl_3 , $(CH_3)_3SiCl$, $SiCl_4$, $(CH_3)_4Si$, CH_3SiHCl_2 , $(CH_3)_2SiHCl$, $SiHCl_3$. Die Reaktion läuft über Radikale, und die Lenkung auf bestimmte Endprodukte ist praktisch von großer Bedeutung. Da diese Reaktion von der CCl-Gruppe ausgeht, lassen sich die verschiedensten Alkylhalogenide einsetzen, womit auch komplizierter gebaute Verbindungen entstehen, wie vor allem aus den Arbeitskreisen von PETROW und R. MÜLLER bekannt ist.

Neben der Bildung von siliciumorganischen Verbindungen über metallorganische Reaktionen und über die direkte Synthese ist die Möglichkeit der Addition SiH-haltiger Verbindungen an Kohlenwasserstoffe mit Mehrfachbindungen zu erwähnen, für die die Gleichungen (5) und (6) als typisch anzusehen sind.



Diese Additionsreaktion wird durch Peroxyde und UV-Bestrahlung katalysiert oder unter Druck bei höherer Temperatur durchgeführt. Als Nebenreaktion läuft mehr oder minder ausgeprägt die Eigenpolymerisation des Olefins. Die Reaktion hat gegenüber der direkten Synthese und der metallorganischen Bildungsreaktion den Vorzug, daß bei einer SiH-Gruppe außer der erwarteten keine weiteren Siliciumverbindungen entstehen.

Diese Additionsreaktion unterscheidet sich grundsätzlich von den Umsetzungen SiH-haltiger Verbindungen mit Kohlenwasserstoffen, die oberhalb der Zersetzungstemperatur der Si-H-Bindung in der Gasphase ablaufen. So bilden sich aus SiH₄ und C₂H₄ drei verschiedene Gruppen von Verbindungen, von denen sich die erste von SiH₄ durch Ersatz von H-Atomen durch organische Gruppen ableitet. Die Verbindungen der zweiten bauen sich aus mehr oder minder langen Si-Si-Ketten auf (restliche Si-Valenzen durch R oder H abgesättigt) und die dritte wird durch die Verbindung [Si(CH₃)_x] vertreten, in der jedes Si-Atom über Si-Si-Bindung mit drei weiteren Si-Atomen verbunden ist (restliche freie Valenz durch die CH₃-Gruppe besetzt)². Die Bildung dieser Verbindungen wird durch den thermischen Zerfall des Siliciumwasserstoffs ausgelöst, bei dem zunächst bevorzugt SiH₃-Radikale und H-Atome entstehen, wie aus der Isolierung des Si₂H₆ beim thermischen Zerfall des SiH₄ im strömenden System durch Abschrecken anzunehmen ist.

II

Das allgemeine Interesse der Siliciumchemie hat sich in den vergangenen Jahren bevorzugt auf die einfachen Alkyl- und Arylhalogensilane gerichtet, da sich von diesen aus durch Hydrolyse und Kondensation die verschiedenen Typen von Organosiloxanen aufbauen lassen, in denen die Si-Atome (ähnlich wie in den Silicaten) über je ein O-Atom verbunden sind. Im Gegensatz zu den Organosiloxanen gehören Siliciumverbindungen, in denen die Si-Atome über je ein C-Atom verbunden sind, noch keineswegs zum langjährigen Bestand der Siliciumchemie. Ansätze zum Aufbau der linearen Reihe liegen seit einigen Jahren mit der Darstellung der ersten Glieder der Kette durch metallorganische Synthesen³ und Variationen der Rochow-Synthese⁴ vor.

² G. FRITZ, *Z. Naturforsch.* 7b (1952) 207, 379, sowie *IUPAC-Colloquium, Münster (Westfalen) 1954*, Verlag Chemie, Weinheim, S. 53.

Fragen zum Reaktionsmechanismus bei der Umsetzung von SiH₄ und Äthylsilanen mit C₂H₄ veranlaßten zur Untersuchung der thermischen Stabilität von SiH-haltigen und vollmethylierten Silanen, wie C₂H₅-SiH₃ und Si(CH₃)₄ oder Si(C₂H₅)₄.⁵ Dabei zeigte sich, daß die SiH-haltigen Silane um 400°C zerfallen und bei dieser Temperatur mit C₂H₄ reagieren, daß aber beim Si(CH₃)₄ und Si(C₂H₅)₄ erst oberhalb 700°C die Zersetzung mit meßbarer Geschwindigkeit erfolgt. Bei diesem Zerfall tritt aber keine völlige Zerlegung der Molekel ein, sondern es vollzieht sich ein Aufbau von Verbindungen, in denen die Si-Atome über je ein C-Atom verbunden sind und die zu einem großen Teil ringförmige Struktur haben⁵. Die präparative Darstellung dieser Pyrolyseprodukte des Si(CH₃)₄ wird möglich, wenn in ein evakuiertes Kreislaufsystem Si(CH₃)₄ verdampft und der Dampf mit einer Umlaufpumpe kontinuierlich durch eine erhitzte Reaktionszone getrieben wird. Die gebildeten höhermolekularen Verbindungen schieben sich unterhalb des Reaktionsgefäßes ab, während die nicht umgesetzten Anteile zusammen mit den flüchtigen Reaktionsprodukten erneut durch die Reaktionszone gehen. Die Summenformeln isolierter Verbindungen enthalten 1 bis 9 Si-Atome in der Molekel, und es bilden sich noch höhere Silicium-Kohlenwasserstoffe. Als Beispiele seien die ringförmigen Verbindungen Si₃(CH₃)₃(CH₃)₆, Si₃(CH₂)₃H(CH₃)₅, Si₄C₁₁H₁₈, Si₇C₁₈H₄₆, Si₈C₂₀H₅₀ angegeben⁶.

Diese und die entstehenden höhermolekularen Verbindungen sind reaktionsträge. Für weitere Untersuchungen zur Konstitution bemühten wir uns um die Darstellung von Verbindungen mit gleichem Grundgerüst und reaktionsfähigen Gruppen (z. B. Si-Cl-Gruppe). Eine Darstellungsmöglichkeit fand sich in der Pyrolyse der Methylchlorsilane, als wir feststellten, daß die drei Methylchlorsilane bei der Zersetzung oberhalb 700°C eine Anzahl von Verbindungen bilden, die weitgehend das gleiche Grundgerüst besitzen wie die obengenannten Verbindungen aus Si(CH₃)₄, aber reaktionsfähige SiCl-Gruppen enthalten⁷.

Bei der Durchführung dieser Untersuchungen wurde immer deutlicher, daß eine Klärung zahlreicher Fragen nur möglich ist, wenn die Arbeiten auf einer breiteren Basis weitergeführt werden. So sind unsere Kenntnisse über das Verhalten der Si-C-Bindungen relativ gering, und vor allem fehlt es der Siliciumchemie und besonders der Chemie der Si-Methylen-Verbindungen an systematischen Untersuchungen, aus denen sich übersichtliche

³ L. H. SOMMER, G. M. GOLDBERG, J. GOLD und F. C. WHITMORE, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 980, 71 (1949) 2746.

⁴ W. J. PATNODE und R. W. SCHISSLER, *Amer. Pat.* 2381002 und 238100 (1945). N. S. NAMETKIN, A. V. TOPCHIEV und V. J. ZETKIN, *Doklady Akad. Nauk. SSSR* 93 (1953) 1045, *Chem. Abstr.* 1955, 842.

⁵ G. FRITZ, *Z. anorg. allg. Chem.* 273 (1953) 275. G. FRITZ und B. RAABE, *Z. anorg. allg. Chem.* 286 (1956) 149, 299 (1959) 232.

⁶ G. FRITZ und J. GROBE, *Z. anorg. allg. Chem.* 299 (1959) 302.

⁷ G. FRITZ, D. HABEL, D. KUMMER und G. TEICHMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* 302 (1959) 60.

Abbaureaktionen ergeben, die zur Klärung vieler Fragen unerlässlich sind. Auch der Bestand an geeigneten analytischen Methoden ist zu gering.

Fast alle Reaktionen, die eine Darstellung von Siliciumverbindungen ermöglichen, führen zu Gemischen verwandter Verbindungen, die meist schwer zu trennen sind und sich noch schwieriger nebeneinander quantitativ bestimmen lassen, wenn sie in kleinen Mengen vorliegen. Das gilt besonders für die durch Pyrolyse des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ und der Methylchlorosilane gewonnenen Gemische. Diese veranlaßte uns vor Jahren zur Ausarbeitung gaschromatographischer Trennverfahren für reaktionsfähige Siliciumverbindungen⁸, die heute als praktisch verwendbare Analysenmethoden verfügbar sind.

Von Wichtigkeit für die Weiterentwicklung der Chemie der Si-Methylen-Verbindungen ist die Kenntnis geeigneter Spaltungsreaktionen, die wir für analytische und präparative Untersuchungen benötigen und die bei systematischer Untersuchung auch einen Einblick in die Bindungsverhältnisse ermöglichen.

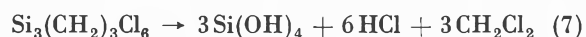
Die Si-C-Bindung in den Methylsilanen und Si-Methylen-Verbindungen ist so beständig, daß sie einem übersichtlichen alkalischen Abbau nicht zugänglich ist. Die Si-C-Bindung ist aber schwach polar, und so ist es verständlich, daß die Hydrolysebeständigkeit der Si-C-Bindung in einfachen Methylsilanen zurückgeht, wenn man in der CH_3 -Gruppe H durch Cl ersetzt. Angelsächsische Autoren⁹ beobachteten, daß in C-chlorierten Methylsilanen eine alkalische Spaltung der Si-C-Bindung möglich ist und daß dabei ein Chlormethan entsteht, das der Chlorierungsstufe der Si- CH_3 -Gruppe entspricht. Auf dieser Beobachtung fußend sollte die Ausarbeitung einer quantitativen Gruppenbestimmung möglich sein, wenn die Bedingungen bekannt sind, unter denen die Spaltung quantitativ erfolgt und ausschließlich das Methanderivat der Chlorierungsstufe der Siliciumverbindung entsteht. Wir haben deshalb die Hydrolyse verschieden chlorierter Methylsilane bei wechselnder Alkalität durchgeführt und die gebildeten Chlormethane quantitativ gaschromatographisch bestimmt¹⁰. Aus der Si- CHCl_2 - und Si- CCl_3 -Gruppe entstehen bei bestimmter Alkalität nur CH_2Cl_2 bzw. HCCl_3 . Die Si- CH_2Cl -Gruppe ist erheblich beständiger, und hier spaltet sich neben der Si-C- auch teilweise die C-Cl-Bindung, so daß CH_3Cl - und Cl-Ionen nebeneinander auftreten. Da aber unter diesen Bedingungen nur diese Gruppe aus der C-Cl-Bindung Cl-Ionen bildet, ist die quantitative Bestimmung aller Gruppen nebeneinander möglich, wenn man neben der gaschromatographischen Bestimmung auch die Cl-Ionen-Konzentration in der

Lösung vor und nach der Hydrolyse bestimmt. Um eine Grundlage für die Bestimmung der CH_2 -Gruppe zwischen zwei Si-Atomen zu erhalten, wurde die Photochlorierung des $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$ zum $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiCl}_3$ untersucht, die sich praktisch ohne Spaltung der Molekel vollzieht. Aus $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ bildet sich bei der Hydrolyse ein Mol CH_2Cl_2 nach



Hier wird bereits der Unterschied zwischen der Si- CCl_2H - (I) und Si- CCl_2 -Si-Gruppe (II) sichtbar. Während (I) in schwach saurer Lösung beständig ist und in neutraler Lösung nur teilweise zum CH_2Cl_2 gespalten wird, ist (II) bereits im schwach sauren Milieu nicht mehr vollständig beständig und wird im neutralen bereits quantitativ gespalten.

Diese Untersuchungen über die Hydrolyse der Si-C-Bindung hatten wir unternommen, um u. a. über die Abbaureaktionen einen Beweis für die ringförmigen Silicium-Methylen-Verbindungen zu erhalten, wie ein Beispiel zeigen soll. Bei der Pyrolyse des CH_3SiCl_3 entsteht neben anderen Siliciumverbindungen das kristalline $\text{Si}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_3)_6$, dessen ringförmige Struktur bereits aus den IR-Spektren über das Fehlen der CH_3 -Banden nachgewiesen wurde. Bei der Photochlorierung konnten wir zur vollständigen Chlorierung aller CH-Gruppen kommen und das $\text{Si}_3(\text{CCl}_2)_3\text{Cl}_6$ isolieren¹¹. Wenn in der Ausgangsverbindung wirklich nur CH_2 -Gruppen im Ring und keine CH_3 -Gruppen als Substituenten vorkommen, sollte bei der hydrolytischen Spaltung die berechnete Menge CH_2H_2 entstehen nach Gl. (7)



Die gemessenen Werte stimmen mit den berechneten gut überein, so daß über den quantitativen chemischen Abbau die Strukturformel bestätigt ist. Diese Methode der Gruppenbestimmung nach einer Chlorierung bis zur Endstufe hat sich auch bei der Untersuchung anderer ringförmiger Silicium-Methylen-Verbindungen mit 4 und 7 Si-Atomen in der Molekel bewährt.

III

So vorteilhaft diese alkalische Spaltungsreaktion in vielen Fällen auch ist, so hat sie den großen Nachteil, daß die Si-haltige Komponente des Spaltproduktes nicht faßbar ist, da sie zunächst die SiOH-Gruppe erhält und dann in höhermolekulare Produkte übergeht. Es war deshalb beabsichtigt, in bestimmten Fällen die Spaltungen der Si-C-Bindungen so durchzuführen, daß definierte Siliciumverbindungen entstehen. Das wäre möglich, wenn die Spaltung mit Halogen oder HX durchzuführen ist, da dabei die Si-X-Gruppe zu erwarten ist.

⁸ G. FRITZ und D. KSINSIK, *Z. anorg. allg. Chem.* 304 (1960) 241. G. FRITZ und D. KSINSIK, noch unveröffentlicht.

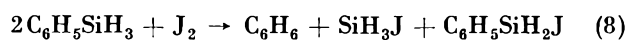
⁹ R. H. KRIEBLE und I. R. ELLIOTT, *J. Amer. Chem. Soc.* 67 (1945) 1870, 68 (1946) 2291. Ph. A. Di GIORGIO, L. H. SOMMER und F. C. WHITMORE, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 3512.

¹⁰ G. FRITZ, J. GROBE und D. KSINSIK, *Z. anorg. allg. Chem.* 302 (1961) 175.

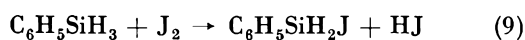
¹¹ G. FRITZ, D. HABEL und G. TEICHMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* 303 (1960) 85.

Es sind in der Literatur einige Arbeiten¹² bekannt, die solche Spaltungen mit Metallhalogeniden beschreiben, aber zu keinem für unsere Ziele ermutigenden Ergebnis führen, da meist unübersichtliche Disproportionierungen auftreten. Nachdem die Bedingungen zur gaschromatographischen Trennung Si-H- und SiCl-haltiger Verbindungen vorlagen, konnte die Umsetzung verschiedenster Organosilane mit Halogen und Halogenwasserstoffen erneut in Angriff genommen werden, da nun sehr kleine Mengen präparativ aufgearbeitet werden können und der Ablauf der Umsetzung sich durch gaschromatographische Untersuchung kleiner Proben laufend kontrollieren läßt. Diese Untersuchungen führten nicht in allen Fällen zu einem befriedigenden Abschluß, aber bei den verschieden substituierten Phenylsilanen wurden übersichtliche Ergebnisse erhalten.

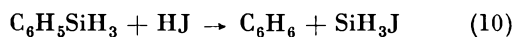
Bei der Einwirkung von J_2 auf $C_6H_5SiH_3$ ist eine exotherme Reaktion zu beobachten, bei der niedrigsiedende Substanzen entstehen, so daß eine alleinige Jodierung der SiH-Gruppen des Phenylsilans auszuschließen ist. Die flüchtige Fraktion enthält zu gleichen Teilen Benzol und SiH_3J , und das eingesetzte $C_6H_5SiH_3$ wird völlig verbraucht¹³. Als höhersiedendes Reaktionsprodukt ist das $C_6H_5SiH_2J$ zu isolieren, so daß die Beobachtungen durch folgende Gleichung



wiedergegeben wird. Es ist auffallend, daß bei der Umsetzung Benzol entsteht, das nicht durch eine direkte Spaltung der Si-C-Bindung mit J_2 gebildet werden kann. Das neben dem SiH_3J zunächst zu erwartende Jodbenzol tritt auch nicht in Spuren auf, wie die gaschromatographische Untersuchung ergab. Die Bildung von $C_6H_5SiH_2J$ bei der Umsetzung von $C_6H_5SiH_3$ mit J_2 schließt das Auftreten von HJ ein nach



Mit Gl. (9) beginnt offenbar die Umsetzung, und der gebildete HJ reagiert weiter nach



Dies veranlaßte die nähere Untersuchung der Umsetzung zwischen $C_6H_5SiH_3$ und HJ. Leitet man oberhalb Raumtemperatur HJ in Phenylsilan ein, so beobachtet man die Bildung von Benzol und SiH_3J , aber daneben entsteht auch $C_6H_5SiH_2J$. Die Bildung muß nach Gl. (11)



erfolgen¹⁴. Diese Jodierung mit HJ tritt bei tiefen Temperaturen zugunsten der Spaltungsreaktion völlig zurück. Kondensiert man HJ auf $C_6H_5SiH_3$ und läßt das

flüssige Gemisch bei $-40^\circ C$ einige Stunden stehen, so entstehen nur Benzol und SiH_3J .¹⁵

Aus den geschilderten Reaktionen ist zu erkennen, daß ein erheblicher Unterschied im Verhalten des $C_6H_5SiH_3$ und $C_6H_5SiH_2J$ gegen J_2 und HJ bestehen muß. Beim $C_6H_5SiH_2J$ erfolgt zwar noch die Spaltung der Si-Phenyl-Gruppe mit HJ unter Bildung von Benzol und SiH_2J_2 , aber diese Umsetzung verläuft erheblich langsamer als die Spaltung des $C_6H_5SiH_3$.¹⁶ Diese Beobachtung führte zu der Frage, ob die Spaltungsreaktion der Si-Phenyl-Gruppe eine Eigenschaft aller Phenylsilane ist, oder ob sie auf ganz bestimmte Typen von Phenylsilanen beschränkt bleibt und welche Gesetzmäßigkeiten sich für das Eintreten bzw. Ausbleiben dieser Reaktion ergeben. Betrachtet man die SiH-Gruppe im $C_6H_5SiH_3$, so hat der Wasserstoff den Charakter eines schwach negativen Substituenten am Silicium, und wenn wir ihn durch Jod ersetzen, haben wir einen stärker negativen eingeführt. Bezogen auf die Umsetzung des $C_6H_5SiH_3$ und $C_6H_5SiH_2J$ mit HJ bedeutet dies, daß mit Einführung eines negativeren Substituenten die Spaltungsreaktion schwerer erfolgt. Um diese Frage zu klären, haben wir eine Reihe von Derivaten des $C_6H_5SiH_3$ dargestellt, in denen der Wasserstoff der SiH-Gruppen durch jeweils stärker negative Gruppen ersetzt ist, und deren Verhalten gegen HJ bzw. den anderen Halogenwasserstoffen untersucht¹⁶.

In diesen Verbindungen erfolgt die Phenylspaltung immer langsamer, je negativer die Substituenten am Si-Atom werden. Sie bleibt schließlich ganz aus. Es ist daraus zu schließen, daß in den Derivaten des $C_6H_5SiH_3$ mit der negativen Substitution der SiH-Gruppen eine höhere Beständigkeit der Si-C-Bindung in der Si-Phenyl-Gruppe erreicht wird. Man kann diese Erscheinung damit erklären, daß mit zunehmend negativem Charakter der Substituenten am Silicium infolge des Induktionseffektes der polare Anteil der Si-Phenyl-Gruppe vermindert wird. In gleichem Maße sollte die Spaltung mit HX schwerer erfolgen. Auch aus spektroskopischen Untersuchungen ist bekannt, daß stark elektronegative Substituenten am Silicium benachbarte Bindungen verstärken¹⁷. Auch bei der Umsetzung der Phenylsilane mit Halogenen macht sich dieser Effekt bemerkbar¹⁶.

IV

Wir wollen nun die Frage stellen, welche Anwendungen sich aus diesen Untersuchungen für die präparative und analytische Seite ergeben. Es ist naheliegend, daß man so einfach durchzuführende Reaktionen für präparative Zwecke auszunutzen versucht, zumal es sich bei den Reaktionsprodukten um Si-Verbindungen handelt, die sonst nur sehr umständlich darzustellen sind.

¹² B. O. PRAY, L. H. SOMMER, G. M. GOLDBERG, G. T. KERR, PH. A. DI GIORGIO und F. C. WHITMORE, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 433. C. EABORN, *J. Chem. Soc. [London]* 1949, 2755.

¹³ G. FRITZ und D. KUMMER, *Z. anorg. allg. Chem.* 304 (1960) 191.

¹⁴ M. G. WORONKOW und JU. I. CHUDOBIN, *Nachr. Akad. Wiss. UdSSR [Abt. chem. Wiss.]* 1956, 805.

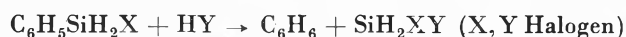
¹⁵ G. FRITZ und D. KUMMER, *Z. anorg. allg. Chem.* 306 (1960) 191.

¹⁶ G. FRITZ und D. KUMMER, *Z. anorg. allg. Chem.* 308 (1961) 105.

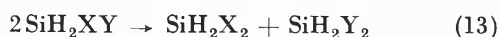
¹⁷ J. GOUBEAU, *IUPAC-Colloquium, Münster (Westfalen) 1954*, Verlag Chemie, Weinheim, S. 69. H. KRIEGSMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* 299 (1959) 138.

Die SiH-haltigen Br- und Jodsilane waren bisher z. B. vom SiH₄ aus durch Umsetzung mit HX bei höherer Temperatur in Anwesenheit von Al-halogenid zugänglich, wobei schwer zu trennende Substanzgemische entstehen¹⁸.

Einige dieser Verbindungen, SiH₃J, SiH₂J₂, SiH₃Br, SiH₂Br₂, C₆H₅SiH₂Br, C₆H₅SiH₂Cl, lassen sich nun durch einfaches Aufkondensieren von HBr oder HCl auf C₆H₅SiH₃ oder (C₆H₅)₂SiH₂ gewinnen, wobei keine schwer zu entfernenden Nebenprodukte entstehen^{18a}. Da für die Spaltung die Elektronegativität der Substituenten entscheidend ist, lassen sich substituierte Phenylsilane auch mit einem Halogenwasserstoff spalten, der ein von Phenylhalogeniden verschiedenes Halogenatom enthält¹⁹.



Dabei sind SiH-haltige Halogensilane mit verschiedenen Halogenatomen in der Molekel zu erwarten. Solche Verbindungen waren bisher weitgehend unbekannt. Man hat über diese Spaltungen die Möglichkeit, etwas über ihre Eigenschaften zu erfahren. Verbindungen dieses Typs SiH₂XY disproportionieren leicht nach



Dazu ist meist bei der Spaltung ein Austausch des Halogens des Halogenwasserstoffs mit dem der Si-X-Gruppe zu beobachten, der lediglich bei Verwendung von HJ ausbleibt.

Die Kenntnisse über die Spaltung der Si-C₆H₅-Gruppe in Derivaten des Phenylsilans ermöglichte die Ausarbeitung einer einfachen quantitativen Bestimmung der Si-C₆H₅- und Si-H-Gruppe. Diese lassen sich durch Umsetzung mit einer bekannten Lösung von Brom in Eisessig quantitativ spalten, und die Rücktitration des überschüssigen Broms ermöglicht die Bestimmung. Dabei erfolgt die Spaltung der Si-H-Gruppe leichter als die der Si-C₆H₅-Gruppe, so daß auch beide nebeneinander in der gleichen Molekel erfaßt werden können²⁰.

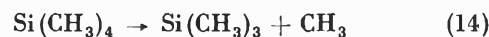
V

Trotz der geschilderten Spaltungsreaktionen fehlen bei der Untersuchung der Silicium-Methylen-Verbindungen noch geeignete Abbaureaktionen zur Strukturbestimmung. Es wird damit die Anwendung von Methoden erforderlich, die von der rein chemischen Arbeitsweise unabhängig sind und diese ergänzen. Wir haben deshalb an linearen und ringförmigen Silicium-Methylen-Verbindungen massenspektrometrische Untersuchungen durchgeführt, um die charakterlichen Eigenschaften dieser Typen im Massenspektrum zu er-

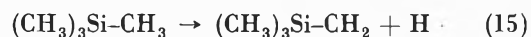
mitteln²¹. Es wurden die Spektren einfacher Silicium-methylene untersucht, die am C-Atom zwischen den beiden Si-Atomen verschieden substituiert sind. Danach lassen sich im Massenspektrum lineare und ringförmige Siliciummethylene leicht unterscheiden, und in den am Brücken-C-Atom substituierten Siliciummethylenen erfolgt die Spaltung unter gleichen Bedingungen im Massenspektrometer um so leichter, je weiter substituiert ist.

VI

Wie anfangs erwähnt, beobachten wir bei der Pyrolyse des Si(CH₃)₄ eine Reihe von Si-Methylen-Verbindungen, von denen einige isoliert und untersucht werden konnten. Diese bilden sich bei kurzen Verweilzeiten in der Reaktionszone. HELM und MACK²², die sich von einer anderen Problemstellung aus mit dem thermischen Zerfall des Si(CH₃)₄ unter statischen Bedingungen beschäftigten, stellten einen Zerfall in Silicium, Kohlenstoff, SiC, H₂, CH₄ und niedere Kohlenwasserstoffe fest und geben den Primärschritt der Zerfallsreaktion nach Gl. (14)



an. Diese Reaktion genügt aber nicht zur Erklärung der von uns beobachteten Verbindungen. Wir nehmen zusätzlich einen Zerfall nach Gl. (15)



an, womit die Radikale verfügbar sind, die zur Bildung der einfachsten Silicium-Methylen-Verbindung



benötigt werden. Die Annahme der Spaltung der CH-Gruppe ist sicher berechtigt, denn die Reaktionen erfolgen um 700 °C. Diese beiden Reaktionen erklären zwar die Bildung des Grundkörpers, lassen aber die bevorzugte Bildung der ringförmigen Verbindungen nicht ohne weiteres verstehen. Um eine fundiertere Vorstellung von den Vorgängen zu erhalten, haben wir mit den vorher kurz geschilderten gaschromatographischen und massenspektrometrischen Voraussetzungen die Pyrolyseprodukte des Si(CH₃)₄ erneut untersucht²³. Es war das Ziel, nach Darstellung größerer Mengen von Pyrolyseprodukten zunächst alle gasförmigen und bei Normaldruck destillierbaren Verbindungen mit Hilfe gaschromatographischer und chemischer Untersuchungsmethoden zu erfassen, den Anteil einer jeden Verbindung am gesamten Reaktionsprodukt zu bestimmen und die Strukturformeln aller häufiger auftretenden Verbindungen zu sichern, um damit die Kenntnisse über Si-Methylen-Verbindungen zu erweitern und einen Einblick in den Bildungsmechanismus zu erhalten.

¹⁸ A. STOCK und C. SOMIESKI, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 51 (1918) 989, 50 (1917) 1739. H. J. EMELÉUS, A. S. MADDOCK und C. REID, *J. Chem. Soc. [London]* 1941, 353.

^{18a} G. FRITZ und D. KUMMER, *Chem. Ber.* 94 (1961) 1143.

¹⁹ G. FRITZ und D. KUMMER, *Z. anorg. allg. Chem.* 310 (1961) 327.

²⁰ G. FRITZ und H. BURDT, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.

²¹ G. FRITZ, H. BUHL, J. GROBE, F. AULINGER und W. REERING, *Z. anorg. allg. Chem.* 312 (1961) 201.

²² D. F. HELM und E. MACK jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 59 (1937) 60.

²³ G. FRITZ und J. GROBE, *Z. anorg. allg. Chem.* 315 (1962) 157.

Die experimentellen Einzelheiten darf ich weitgehend übergehen. Es wurden im Bereich von 54°C (760 mm Hg) bis 280°C (1 mm Hg) 28 Fraktionen abgetrennt und davon die ersten 22 gaschromatographisch untersucht. Dabei zeigte sich, wie zu erwarten war, daß alle Fraktionen mehr oder minder starke Gemische darstellten und darin insgesamt 45 verschiedene Verbindungen vorliegen. Der Anteil der einzelnen Verbindungen am gesamten Reaktionsprodukt liegt zwischen 0,001 und 11%, und zwar kommen:

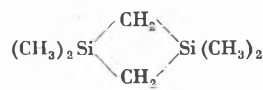
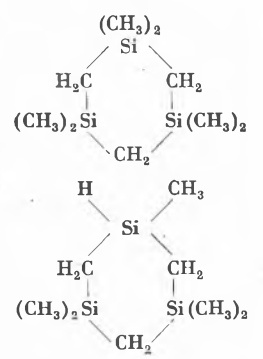
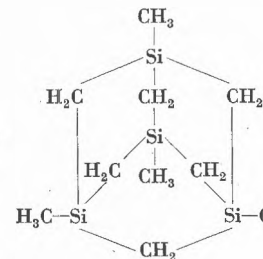
15 Verbindungen	1% ;
9 „	1 bis 0,5% ;
11 „	0,5 bis 0,1% ;
13 „	0,1% ;

das sind 52,9% (1590 ml) des gesamten Reaktionsproduktes. Der Rest besteht aus höhermolekularen, in Benzol löslichen Silicium-Kohlenwasserstoffen.

Eine unter diesen Verbindungen verdient bezüglich des Bildungsmechanismus ganz besonderes Interesse. In der Fraktion der Verbindungen mit zwei Si-Atomen in der Molekel fanden wir im Gaschromatogramm zwischen den Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und $(\text{CH}_3)_2\text{HSi}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ eine weitere Substanz, für die wir nach gaschromatographischer Abtrennung einer kleinen Menge die Summenformel $\text{Si}_2\text{C}_6\text{H}_{16}$ (144) fanden. Die Verbindung zeigte reduzierende Eigenschaften und addiert Brom, aber im IR-Spektrum war keine Si-H-Gruppe zu sehen. Das Additionsprodukt mit Brom enthält eine Si-Br- und eine C-Br-Gruppe, deren Bildung durch Addition des Broms an eine Si-C-Doppelbindung in der Ausgangsverbindung erklärt werden könnte, so daß die Strukturformel $(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ in Betracht gezogen wurde²⁴. Für das $\text{Si}_2\text{C}_6\text{H}_{16}$ ist aber auch die Möglichkeit eines Vierrings, des 1,1,3,3-tetramethyl-1,3-disilacyclobutans zu diskutieren. Im Rahmen der weiteren Untersuchung haben wir jetzt diesen Vierring über metallorganische Zwischenglieder synthetisiert und gaschromatographisch mit dem $\text{Si}_2\text{C}_6\text{H}_{16}$ aus der Pyrolyse des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ verglichen²⁵. Danach sind beide Verbindungen identisch. Auch die ramanspektroskopische und Kernresonanz-Untersuchung²⁵ am $\text{Si}_2\text{C}_6\text{H}_{16}$ aus der Pyrolyse bestätigen die Ringstruktur*. In Tabelle 1 sind die im Hydrolyseprodukt des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ häufiger vorkommenden Verbindungen zusammengestellt, wobei der Anteil am gesamten Pyrolyseprodukt angegeben ist. Die Formel des $\text{Si}_4\text{C}_{10}\text{H}_{24}$ (urotropinähnliche Strukturformel) ist aus den chemischen Eigenschaften und dem Massenspektrum gesichert. Kristallographische Strukturuntersuchungen sind im Gange.

Während also der Anteil der Kohlenwasserstoffe vom Methan zum Hexan hin abnimmt, steigt der Anteil der

Tabelle 1: Verbindungen aus der Hypolyse des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$

Verbindung	Anteil am gesamten Pyrolyseprodukt (Vol.%)
1. Benzol	0,9
2. $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$	2,4
3. 	3,2
4. $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	6,9
5. $\text{Si}_2\text{C}_7\text{H}_{18}$	0,7
6. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	5,6
7.  und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	zusammen 7,5
8. 	10,1

Si-haltigen Verbindungen vom SiH_4 zu den höheren stark an.

Schon vorher wurde betont, daß die von HELM und MACK aus dem statisch geführten thermischen Zerfall des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ abgeleitete Zerfallsreaktion, Gl. (14), zur Erklärung der bei kurzer Zersetzungsarbeit von uns beobachteten Silicium-Methylen-Verbindungen nicht ausreicht und durch die Reaktion, Gl. (15), ergänzt werden muß, um die Bildung des Grundkörpers nach

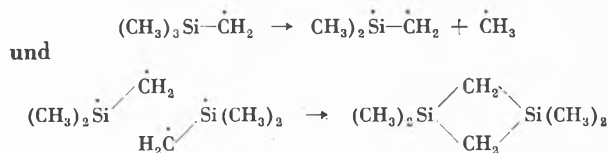


zu verstehen. Die bevorzugte Bildung der höheren, ringförmig gebauten Silicium-methylen-Verbindungen, z. B. des Silicium-hexamethyl-cyclocarbosilans, blieb schwer zu deuten. Von besonderem Interesse erscheint uns daher die Isolierung des 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disilacyclobutans. Die Verbindung gibt einen weiteren Einblick in diese Reaktionen²³. Ihre Bildung ist im Anschluß an Gl. (15) denkbar nach

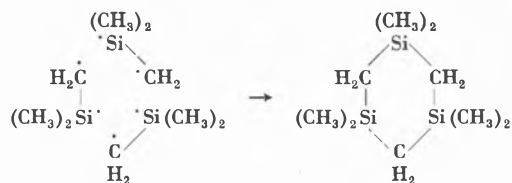
* Angefügt bei Abfassung des Manuskriptes.

²⁴ G. FRITZ und J. GROBE, *Z. anorg. allg. Chem.* 311 (1961) 325.

²⁵ G. FRITZ, H. J. BECHER, E. A. V. EBSWORTH, J. GROBE, W. KEMMERLING und G. SONNTAG, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.



Über das Radikal $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{S}}\text{i}-\text{C}\text{H}_2$ wird die Bildung des Sechsrings verständlich nach



Wie weit über das Radikal $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{S}}\text{i}-\text{C}\text{H}_2$ als Zwischenverbindung $(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{C}\text{H}_2$ auftreten kann, ist noch nicht zu übersehen.

Für die Bildung der höheren Silicium-Methylen-Verbindungen, wie $\text{Si}_4\text{C}_{10}\text{H}_{24}$ (Tabelle 1, Nr. 8) oder $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$, sind noch weitere Annahmen erforderlich.

VII

In der Einleitung habe ich in Übersicht metallorganische Reaktionen zur Bildung von Si-C-Bindungen dargelegt, die einfach und übersichtlich erscheinen, da es sich um eine Übertragung der organischen Gruppe auf das Si-Atom unter Bildung des Alkali- oder Mg-Halogenids handelt. Diese metallorganische Synthese wird aber komplizierter, wenn wir zu Si-Methylenen übergehen, die am C-Atom halogeniert sind. Wir sind auf diese Erscheinungen aufmerksam geworden, als wir uns für die schrittweise Synthese von ringförmigen Si-Methylenen interessierten.

Für Synthesen höherer Silicium-Methylene erschien uns das $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiCl}_3$ eine interessante Ausgangssubstanz²⁶, da nach den Erfahrungen bei der Umsetzung der Si-Cl-Gruppe mit CH_3MgCl oder LiCH_3 eine Methylierung zum $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ erwartet werden konnte. Daß aber Verbindungen mit einem vollchlorierten C-Atom zwischen zwei Si-Atomen besondere Eigenschaften haben, konnten wir bereits beim ringförmigen $(\text{SiCl}_2-\text{CCl}_2)_3$ ¹¹ und besonders beim Vergleich des $(\text{SiH}_3)_2\text{CCl}_2$ ²⁷ mit dem $(\text{SiH}_3)_2\text{CH}_2$ beobachten. Während die reine H-Verbindung leicht zu handhaben ist, ist die C-chlorierte Verbindung unbeständig und neigt zu unangenehmen Explosionen. Die Umsetzung des $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ mit CH_3MgCl oder LiCH_3 brachte nicht das $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CCl}_2$. Unter den verschiedenen Reaktionsbedingungen bilden sich direkt aus den Komponenten ohne Hydrolyse eventuell vorhandener Mg- oder Li-haltiger Zwischenprodukte die in Tabelle 2 angegebenen Verbindungen²⁶.

²⁶ G. FRITZ und J. GROBE, *Z. anorg. allg. Chem.* 309 (1961) 77.

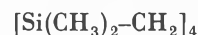
²⁷ G. FRITZ, G. TEICHMANN und H. THEILKING, *Angew. Chem.* 72 (1960) 209.

Tabelle 2: Umsetzung des $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$

	mit CH_3MgCl	mit LiCH_3
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	2,5 %	5 %
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	2,1 %	23 %
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\overset{\text{H}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	84,6 %	3 %
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	2,3 %	25 %
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	2,2 %	28 %

Sie entstehen in beiden Umsetzungen in sehr verschiedenen Mengenverhältnissen (Tabelle 2). Auf den Bildungsmechanismus kann hier nicht näher eingegangen werden. Die Umsetzung verdeutlicht aber, welche Komplikationen bei metallorganischen Umsetzungen an Siliciumverbindungen auftreten können. Änderungen im Gerüst sind bei der Methylierung auch zu beobachten, wenn das die beiden Si-Atome verbindende C-Atom nicht chloriert ist. So zeigte sich bei der Methylierung des $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{SiCl}_3$ mit CH_3MgX , daß neben $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (80%) zu etwa 20% die 1,2-Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ entsteht²⁸. Die Umlagerung erfolgt im Zusammenhang mit der Methylierung der SiCl-Gruppen, denn die methylierten Verbindungen zeigen unter sonst gleichen Bedingungen keine Änderung.

Von erheblicher Bedeutung für die weitere Entwicklung der ringförmigen Silicium-Methylene, wie sie über die Pyrolyse des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ und der Methylchlorsilane zugänglich wurden, ist die übersichtliche metallorganische Synthese solcher Ringsysteme. Diese setzt Verbindungen mit reaktionsfähigen Gruppen, sowohl am Silicium- als auch am Kohlenstoffatom, voraus, aus denen sich Si-Methylen-Verbindungen mit mehreren Si-Atomen aufbauen lassen, die an ausgewählten Atomen funktionelle Gruppen tragen. Die dabei auftretenden Schwierigkeiten liegen sowohl in der Gewinnung entsprechender metallorganischer Verbindungen als auch im Vermeiden von unerwünschten Nebenreaktionen der funktionellen Gruppen. Die Synthese des Achtrings



gibt zu erkennen²⁹, daß diese Schwierigkeiten überwindbar sind.

Die Chemie des Siliciums ist heute auf einer breiten Basis in voller Entwicklung, und wir werden in den kommenden Jahren mit weiteren Ergebnissen rechnen können.

²⁸ G. FRITZ und G. SONNTAG, *Z. anorg. allg. Chem.*, in Vorbereitung.

²⁹ G. FRITZ und H. BUNDT, *Z. anorg. allg. Chem.* 314 (1962) 35.