

Die Struktur des Radikals CCl_3 The Structure of the CCl_3 Radical

RALF STEUDEL

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Berlin-Charlottenburg

(Z. Naturforsch. 26 b, 475—476 [1971]; eingegangen am 11. Februar 1971)

Das Radikal CCl_3 wurde mit Hilfe der Matrix-Technik 1967 erstmals isoliert^{1,2} und mit dieser Methode auch als Zwischenprodukt zahlreicher Gasphasenreaktionen nachgewiesen³. Zu seiner Identifizierung dienten IR- und ESR-Spektren⁴ sowie die Rekombination zu C_2Cl_6 und die Reaktion mit Br_2 zu CCl_3Br .

Die Struktur des CCl_3 war von Anfang an umstritten, obwohl die Entscheidung zwischen den Symmetrien C_{3v} und D_{3h} mit Hilfe des IR-Spektrums möglich sein sollte. Moleküle dieser Typen besitzen vier Normalschwingungen, davon zwei Valenzschwingungen. Im Fall der Symmetrie C_{3v} (trigonale Pyramide) sind beide Valenzschwingungen (ν_1 und ν_3) IR-aktiv, beim trigonal-ebenen Molekül (D_{3h}) jedoch nur die asymmetrische Schwingung ν_3 . Diese Schwingung wurde übereinstimmend^{1,2} für das $^{12}\text{CCl}_3$ bei etwa 898 cm^{-1} gefunden, was später auch von anderer Seite bestätigt wurde⁵. Dagegen konnte die von ANDREWS² angegebene Absorption $\nu_1 = 674\text{ cm}^{-1}$ weder von uns^{1,4} noch von ROGERS et al.⁵ bestätigt werden, so daß sie wohl einer Verunreinigung zugeschrieben werden muß. Die aufgrund der fehlerhaften Zuordnung von ANDREWS angenommene C_{3v} -Symmetrie ist daher offenbar zu verwerfen und durch die alternative D_{3h} -Struktur zu ersetzen. Diese Schlußfolgerung setzt aber voraus, daß ν_1 im C_{3v} -Fall intensiv genug ist, daß sie unter Matrixtechnik-Bedingungen beobachtbar ist. Ein Vergleich mit dem IR-Spektrum des analogen NCl_3 , das C_{3v} -Symmetrie besitzt, zeigt indessen, daß ν_1 dort nur als sehr schwache Absorption verglichen mit ν_3 auftritt⁶.

Daher scheint es wünschenswert, weitere Beweise für die D_{3h} -Symmetrie des CCl_3 zu sammeln. Dazu eignet sich ein Vergleich der Wellenzahlen und Kraftkonstanten in der Verbindungsreihe $\text{BCl}_3 - \text{CCl}_3 - \text{NCl}_3$.

Die Wellenzahlen in Tab. 1 zeigen deutlich, daß das CCl_3 dem planaren BCl_3 näher steht als dem pyramidalen NCl_3 , dessen Valenzwinkel zu 108° abgeschätzt wurde⁶. Die starke Änderung des Wertes von ν_3 beim Übergang vom $^{13}\text{CCl}_3$ zum $^{14}\text{NCl}_3$ kann nur mit einer Änderung der Hybridisierung am Zentralatom gedeutet werden.

	$^{10}\text{BCl}_3$	$^{11}\text{BCl}_3$	$^{12}\text{CCl}_3$	$^{13}\text{CCl}_3$	$^{14}\text{NCl}_3$	$^{15}\text{NCl}_3$
ν_3 [cm^{-1}]	993	954	898	869	643	627
$\Delta\nu$	39	56	29	226	16	
Lit.	7	7			6	6

Tab. 1. Valenzschwingung ν_3 der Trichloride des Bors, Kohlenstoffs und Stickstoffs ($\Delta\nu$ ist die Differenz der jeweils darüber stehenden, benachbarten Wellenzahlen).

Auf der Grundlage des Allgemeinen Valenzkraftfeldes kann man mit Hilfe der Näherungsformel $\lambda_3 = F_{33} \cdot G_{33}$ die Kraftkonstante F_{33} berechnen⁸. λ_3 ist der Eigenwert der asymmetrischen Valenzschwingung, G_{33} ist das entsprechende Element der G -Matrix, das den Valenzwinkel α enthält. Nimmt man für das CCl_3 einmal die Struktur des BCl_3 und einmal die des NCl_3 an, so erhält man die in Tab. 2 zusammengestellten Werte, die den Literaturwerten^{6,9} für BCl_3 und NCl_3 gegenübergestellt sind.

Genauere Berechnungen der Kraftkonstanten aus den auf $\pm 0,5\text{ cm}^{-1}$ genau bekannten Wellenzahlen ν_3 zeigen, daß die Differenz $F_{33}(^{12}\text{CCl}_3) - F_{33}(^{13}\text{CCl}_3)$ für $\alpha = 120^\circ$ ein Minimum erreicht, was die D_{3h} -Symmetrie dieses Moleküls beweist.

Um die Genauigkeit der so erhaltenen Werte F_{33} des CCl_3 abzuschätzen, wendet man die Näherungsformel zweckmäßig auch auf die Modellmoleküle BCl_3 und NCl_3 an. Beim BCl_3 erhält man mit $3,26\text{ mdyn}/\text{\AA}$ einen um etwa 5% zu kleinen Wert, beim NCl_3 resultiert mit $2,00\text{ mdyn}/\text{\AA}$ ein um 20% zu kleiner Wert. Ursache dieser Abweichungen, die auch bei analogen Verbindungen auftreten, ist die Kopplung der asymmetrischen Valenzschwingung mit anderen Normalschwingungen. Da innerhalb der beiden Paare $\text{BCl}_3 - \text{CCl}_3$ und $\text{CCl}_3 - \text{NCl}_3$ die Atommassen nahezu gleich sind und die Geometrie als ähnlich angenommen wird, muß man die gleichen

Valenzwinkel	F_{33} [$\text{mdyn}/\text{\AA}$]	
	120°	108°
BCl_3	3,4	—
$^{12}\text{CCl}_3$	3,10	3,46
$^{13}\text{CCl}_3$	3,10	3,45
NCl_3	—	2,50

Tab. 2. Kraftkonstanten F_{33} für die Trichloride des B, C und N.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. STEUDEL, Institut f. Anorgan. u. Analytische Chemie d. T.U. Berlin, D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135.

¹ R. STEUDEL, Tetrahedron Letters [London] 1967, 1845; 1967, 4699; Z. anorg. allg. Chem. 360, 143 [1968].

² L. ANDREWS, J. phys. Chem. 71, 2761 [1967]; J. chem. Physics 48, 972 [1968].

³ R. STEUDEL, Z. Naturforsch. 23 b, 1163 [1968].

⁴ R. STEUDEL, Habilitationsschrift, Techn. Univ. Berlin 1969, S. 78.

⁵ E. E. ROGERS, S. ABRAMOWITZ, M. E. JACOX u. D. E. MILLIGAN, J. chem. Physics 52, 2198 [1970].

⁶ L. BAYERSDORFER, U. ENGELHARDT, J. FISCHER, K. HÖHNE u. J. JANDER, Z. anorg. allg. Chem. 366, 169 [1969].

⁷ L. P. LINDEMAN u. M. K. WILSON, J. chem. Physics 24, 242 [1956].

⁸ H. J. BECHER u. K. BALLEIN, Z. physik. Chem. NF 54, 302 [1967].

⁹ R. MATTES u. H. J. BECHER, Z. physik. Chem. NF 61, 177 [1968].

Abweichungen auch für $F_{33}(\text{CCl}_3)$ erwarten und die Werte in Tab. 2 entsprechend erhöhen:

	Modell D_{3h} ($\alpha = 120^\circ$)	Modell C_{3v} ($\alpha = 108^\circ$)
$F_{33}(\text{CCl}_3)$:	3,2 mdyn/Å	4,3 mdyn/Å

Aus den Kraftkonstanten F_{33} erhält man die Valenzkraftkonstanten f , wenn man die beim CCl_3 unbekannte Wechselwirkungskonstante f' vom BCl_3 bzw. NCl_3 übernimmt ($F_{33} = f - f'$):

$$\begin{aligned} f'(\text{BCl}_3) &= 0,4 \text{ mdyn/Å} & f'(\text{NCl}_3) &= 0,2 \text{ mdyn/Å} \\ f(\text{CCl}_3) &= 3,6 \text{ mdyn/Å} & f(\text{CCl}_3) &= 4,5 \text{ mdyn/Å} \end{aligned}$$

Um diese Absolutwerte der Valenzkraftkonstanten beurteilen zu können, muß man berücksichtigen, daß die Kraftkonstanten f besonders bei Kohlenstoffverbindungen außer vom Bindungsgrad stark vom s-Anteil der Hybridorbitale am C-Atom abhängen. Beispielsweise erhöht sich der s-Anteil in der Reihe $\text{CH}-\text{CH}_4-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_2$ von 0 auf 50%, was mit einer Erhöhung von $f(\text{CH})$ um 44% verbunden ist¹⁰. Daher muß man für das $\text{CCl}_3(C_{3v})$ einen Wert $f(\text{CCl})$ erwarten, der dem im CCl_4 oder anderen sp^3 -hybridisierten C-Cl-Verbindungen entspricht. Im Falle des D_{3h} -Modells sollte $f(\text{CCl})$ dagegen etwas größer sein als im CCl_4 . Die Vergleichswerte in Tab. 3 zeigen, daß die für das D_{3h} -Modell berechnete Valenzkraftkonstante $f = 3,6$ mdyn/Å gut den Erwartungen entspricht. Dagegen ist der für das C_{3v} -Modell ($\alpha = 108^\circ$) errechnete Wert

völlig unannehmbar, so daß dieses Modell auch auf diese Weise ausgeschlossen werden kann. Dies gilt auch für $\alpha < 108^\circ$, da f dann noch größer wird, und für Winkel, die in der Nähe des Tetraederwinkels liegen. Für den Bereich $112^\circ < \alpha < 120^\circ$ läßt sich jedoch keine eindeutige Aussage machen. Da es aber keinen Grund gibt, für das CCl_3 einen derart ungewöhnlichen Valenzwinkel anzunehmen, kann man die Symmetrie D_{3h} unter Berücksichtigung aller Argumente als gut begründet ansehen.

Die restlichen Normalschwingungen des CCl_3 lassen sich näherungsweise berechnen, wenn man $f = 3,6$ und $f' = 0,4$ mdyn/Å ansetzt und die übrigen Kraftkonstanten¹⁰ vom BCl_3 übernimmt. Man erhält dann: $\nu_1(A_1') = 459$, $\nu_2(A_2'') = 440$ und $\nu_4(E') = 241 \text{ cm}^{-1}$.

Verbindung	Winkel (CICCl)	s-Anteil der Hybridorbitale am C-Atom [%]	$f(\text{CCl})$	Lit.
CCl_3	100°	15	2,86	11
CCl_4	$109,5^\circ$	25	3,25	9
CCl_3	120°	33	3,6	
CICN	linear	50	5,2	12

Tab. 3. Valenzkraftkonstanten $f(\text{CCl})$ einiger Kohlenstoffchloride [in mdyn/Å].

¹⁰ H. SIEBERT, „Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorg. Chemie“, S. 35 u. 54, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1966.

¹¹ L. ANDREWS, J. chem. Physics **48**, 979 [1968].

¹² A. RUOFF, Spectrochim. Acta [London] **26 A**, 545 [1970].

Untersuchungen an biochemisch wirksamen Ligandensystemen, III¹

¹H-NMR-Spektren von 1-(2-Aminoäthyl)aziridin-Komplexen

¹H-n.m.r. Spectra of 1-(2-aminoethyl) aziridine Complexes

H. P. FRITZ und G. HIERL

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München

(Z. Naturforsch. **26 b**, 476–478 [1971]; eingegangen am 10. Februar 1971)

Unter den cytostatisch wirksamen Alkylantien beanspruchen β -Chloräthylamin- und Aziridin-Derivate besondere Bedeutung. Die erste Verbindungsklasse ist

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. P. FRITZ, Anorg.-Chem. Labor der Techn. Universität München, D-8000 München 2, Arcisstraße 21.

¹ II. Mitt. dieser Reihe: P. BARZ u. H. P. FRITZ, Z. Naturforsch. **25 b**, 199 [1970].

² H. P. FRITZ u. G. HIERL, Z. anorg. allg. Chem. **371**, 229 [1969].

mit der zweiten über ihre wirksame Stufe, das Aziridinium-System verwandt. Um gesicherte Identifizierungsmöglichkeiten zu erhalten, haben wir eine Reihe von Aziridin-Komplexen und das Aziridinium-Kation IR-spektroskopisch untersucht². Im Verlauf der darauffolgenden ¹H-NMR-Untersuchung fiel auf, daß beim Stehenlassen wäßriger oder alkoholischer Lösungen solcher Aziridin-Komplexe (zu deren Darstellung vgl. etwa l. c.³) bzw. von Lösungen von Salzen von Metallen (wie Zn, Cd, Co, Ag usw.) und Aziridin in stöchiometrischen Verhältnissen sich der Ligand zu 1-(2-Aminoäthyl)-aziridin, „diin“, dimerisiert⁴. Dieses Amin liegt dann koordiniert in Komplexen vor, läßt sich jedoch leicht frei erhalten. Die Geschwindigkeit der Dimerisierung nimmt mit abnehmendem pH-Wert der Lösungen stark zu. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Ausbeuten der Dimerisierung von 13%⁵ bzw. 23%⁶ an „diin“ ist die Ausbeute praktisch quantitativ.

³ T. B. JACKSON u. J. O. EDWARDS, J. Amer. chem. Soc. **83**, 355 [1961].

⁴ H. P. FRITZ, G. HIERL u. F. TIEDT, Proc. XIII. I.C.C.C., Cracow-Zakopane, Vol. II, 125.

⁵ H. BESTIAN, in: Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Ausgabe, Bd. 11/2, S. 261, Thieme-Verlag, Stuttgart 1958.

⁶ G. D. JONES, J. org. Chemistry **9**, 125 [1944].

Zur Dimerisierung bieten sich im wesentlichen zwei Reaktionswege an, nachdem andere Varianten etwa über ionische Zwischenstufen anhand von Konkurrenzreaktionen unwahrscheinlich gemacht werden konnten:

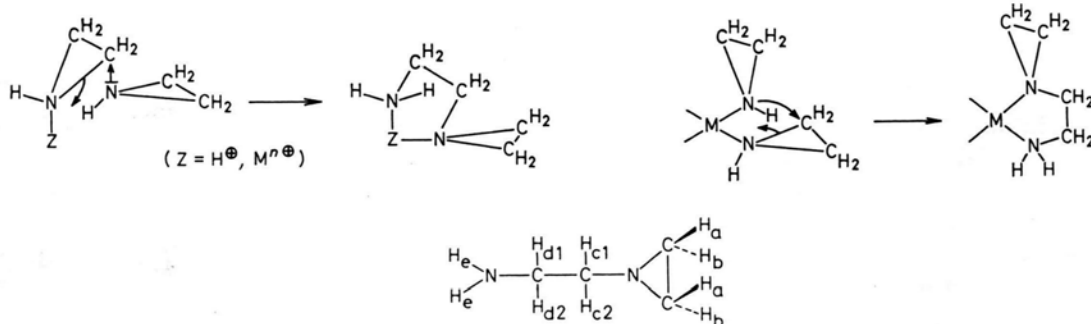
1. Die Anlagerung eines Aziridinringes an ein Aziridin-System, dessen N-Atom positive Ladung trägt. Entweder könnte a) Aziridin als Folge der Hydrolyse des jeweiligen Metall-Aquokomplexes protoniert werden und das dimere Amin als erstes Polymerisationsprodukt an das Metallion koordinieren oder b) an Metallion koordiniertes Aziridin (– durch Beanspruchung des freien Elektronenpaares am Stickstoff zur komplexen Bindung wird eine positive Teilladung auf den Dreiring gebracht –) reagiert mit freiem Aziridin in der angedeuteten Weise zum ein- oder zwei-zählig koordinierten „diin“:

2. Eine intramolekulare Reaktion zwischen zwei Aziridin-Liganden etwa nach dem abgebildeten Schema. 1-(2-Aminoäthyl)aziridin bildet in wäßriger und alkoholischer Lösung auch direkt mit Metallsalzen Kom-

plexe. Die chemischen Verschiebungen der Protonen einiger derartiger Komplexe sind in der Tab. aufgeführt. Ihre Zusammensetzung und Reinheit wurden durch Elementaranalysen, IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gesichert⁷.

Die Protonenresonanzspektren wurden an Spektrometern A-60 und HA-100 der Firma Varian Associates, Palo Alto, aufgenommen. Die Kopplungskonstanten ließen sich aus den beobachteten Spektren nicht „in 1. Ordnung“ ermitteln.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des reinen 1-(2-Aminoäthyl)aziridins zeigt deutlich das Vorliegen des A_2B_2 -Systems des Dreiringes, $\delta = -1,04$ und $-1,59$ ppm, und des A_2M_2 -Systems der beiden CH_2 -Gruppen der Aminoäthyl-Gruppe, $\delta = -2,14$ und $-2,72$ ppm, sowie der Amino-Gruppe, $\delta = -1,42$ ppm; stets ist die Lage der Signalschwerpunkte bezogen auf int. TMS angegeben. In CCl_4 -Lösung ist die Lage der Amino-Protonensignale deutlich konzentrationsabhängig, in wäßriger Lösung tauschen diese Protonen so rasch aus, daß ihr Reso-



Substanz	Lösungs- mittel	Zuordnung, δ -Werte [ppm], bei 37 °C ^a				
		a	b	c	d	e
1-(2-Aminoäthyl)aziridin = diin	—	-1,04	-1,59	-2,14	-2,72	-1,42
	CCl_4	-1,02	-1,60	-2,15	-2,75	-1,26 ^b
	D_2O	-1,32	-1,73	-2,32	-2,77	b
$[\text{Ag}(\text{diin})_2]\text{NO}_3$	D_2O	-1,43	-1,85	-2,38	-2,94	b
$[\text{Zn}(\text{diin})_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^c	D_2O	-1,73	-2,04	-2,50	-2,91	b
$[\text{Zn}(\text{diin})_2]\text{J}_2$ ^c		-1,63	-1,93	-2,42	-2,86	b
$[\text{Cd}(\text{diin})_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^c	D_2O	-1,72	-2,04	-2,42	-2,88	b
$[\text{Cd}(\text{diin})_2](\text{NO}_3)_2$ ^c		-2,18	-2,27	-2,52	-2,80	b
<i>trans</i> - $[\text{Co}(\text{diin})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$	D_2O	-2,18	-2,27	-2,52	-2,80	b
		a	b	c 1,2 oder c 1 d 1	d 1,2 oder c 2 d 2	e
$[\text{Co}(\text{diin})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ^d	H_2O	-142	-58	-89	-94	+100

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 1-(2-Aminoäthyl)aziridin und einigen seiner Metallkomplexe. ^a Lage der Signalschwerpunkte rel.int. DSS (in D_2O) bzw. int.TMS (in CCl_4); negativ nach niedrigen Feldstärken. ^b Durch Austausch in CCl_4 konzentrationsabhängig, in D_2O unbeobachtbar. ^cFür beide Substanzpaare finden sich innerhalb der Meßgenauigkeit gleiche δ -Werte.

^d Kontaktverschiebungen bezogen auf das H_2O -Signal.

⁷ Teil der Dissertation von G. HIERL, T.U. München — 1971.

nanzsignal unbeobachtbar breit wird. Der gleiche Effekt tritt bei sämtlichen diamagnetischen 1-(2-Aminoäthyl)aziridin-Komplexen auf.

Die Signalzuordnungen sind in Spalte 3 der Tab. angeführt und bei den Zink- und Cadmium-Komplexen sowie bei *trans*-[Co(diin)₂(NO₂)₂]NO₃ mit der Annahme einer zweizähligen Komplexierung unter Ausbildung eines Chelatringes zu deuten. Aus den chemischen Verschiebungen der Resonanzsignale der A₂B₂-Protonen des Dreiringes des [Ag(diin)₂]NO₃, δ = -1,43 und -1,85 ppm, die etwa der Lage im freien Aziridin entsprechen, sich andererseits stärker von der Lage in zwei-zähliger koordiniertem Aziridin unterscheiden, wird für diesen Komplex die ein-zählige Koordination des 1-(2-Aminoäthyl)aziridins über seine H₂N-Gruppe wahrscheinlich.

Für den paramagnetischen Komplex

[Co(diin)₂(H₂O)₂]Cl₂ · 2 H₂O erlaubt die günstige Elektronenspin-Relaxationszeit die Beobachtung von Kontaktverschiebungen. In Übereinstimmung mit

Messungen an Äthylendiamin-Komplexen des Kobalt(II)⁸ gelingt die Signalzuordnung. Wegen der stets gleichen Zahl der Bindungen zwischen den Protonen und dem Zentralion ist für alle CH₂-Protonen das gleiche Vorzeichen der Kontaktverschiebungen zu beobachten. Einschränkend muß allerdings gelten, daß nicht entschieden werden kann, ob dem Spindichteunterschied der C-Atome der Aminoäthyl-Gruppe oder einer sterischen Anordnung der 4 Methylenprotonen dieser Gruppe, bei der jeweils ein Proton einer CH₂-Gruppe näher am Zentralion liegt, eine größere Bedeutung für die Signallage zukommt, d. h. daß die Signale bei -89 und =94 ppm einer der beiden Zuordnungsmöglichkeiten der Spalte 3 entsprechen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, danken wir für wertvolle Unterstützung dieser Arbeit.

⁸ R. S. MILNER u. L. PRATT, *Discuss. Faraday Soc.*, No. 34, 92 [1962].

Reaktionen Si- und C-chlorierter 1,3,5-Trisilacyclohexane und 1,3-Disilacyclo- pentene mit CH₃MgCl sowie LiCH₃

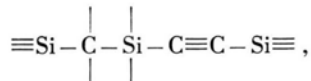
Reactions of Si- and C chlorinated 1,3,5-Trisilacyclohexanes and 1,3-Disilacyclopentenes with CH₃MgCl and LiCH₃

GERHARD FRITZ, PETER BÖTTINGER
und NORBERT BRAUNAGEL *

Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH)
Karlsruhe

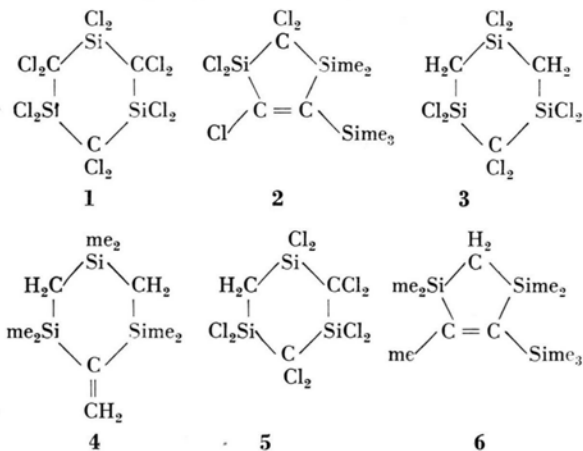
(Z. Naturforsch. 26 b, 478-479 [1971]; eingegangen am 22. Februar 1971)

(Cl₂Si-CCl₂)₃ (**1**) reagiert mit einem Überschuß meMgCl (bezogen auf alle Cl-Atome; me = CH₃) bevorzugt unter Öffnung des Ringes¹ und Bildung von Verbindungen mit dem Gerüst



z. B. me₃Si-CCl₂-Sime₂-C≡C-Sime₃. **1** bildet mit 4 Mol meMgCl zu 90% den Fünfring **2**³. Aus dem C-teilchlorierten Sechsring **3** (eine CCl₂-Gruppe)² entsteht mit meMgCl (Überschuß) zu 60% der Sechsring **4** mit einer Vinylgruppe⁴, während sich der Sechsring **5**

(2 CCl₂-Gruppe)² bei der entsprechenden Reaktion zum Fünfring **6** (Ausbeute 80%) umsetzt.



Demnach kann die Ringverengung zu **2** bzw. **6** nur eintreten, wenn wenigstens zwei CCl₂-Gruppen im Ausgangsmolekül vorhanden sind, während der Sechsring **3** mit einer CCl₂-Gruppe unter Ringerhaltung und Ausbildung der für die isolierte Si-CCl₂-Si-Gruppe typische Vinylgruppierung^{5, 1, 6} reagiert. Die Bildung von **2** kann über Gl. (1) gedeutet werden.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. FRITZ, Institut f. Anorgan. Chemie d. Univ., D-7500 Karlsruhe 1, Englerstraße 11.

* Prof. Dr. G. FRITZ, Dr. P. BÖTTINGER u. Dipl.-Chem. N. BRAUNAGEL, Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH) 75 Karlsruhe, Englerstr. 11.

¹ G. FRITZ u. N. SZCZEPANSKI, *Angew. Chem.* 79, 1067 [1967]; *Z. anorg. allg. Chem.* 367, 44 [1969].

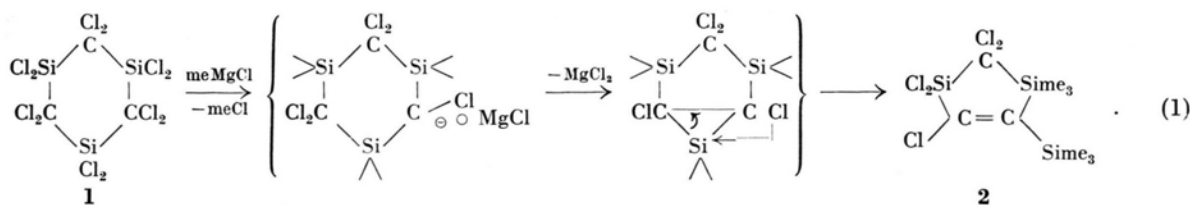
² G. FRITZ u. H. FRÖHLICH, *Z. Naturforsch.* 25 b, 1311 [1970]; *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.

³ P. BÖTTINGER, Dissertation, Karlsruhe 1970.

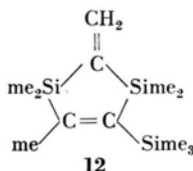
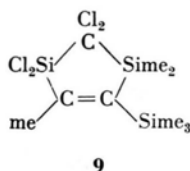
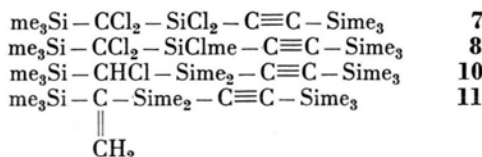
⁴ G. FRITZ u. N. BRAUNAGEL, unveröffentlicht.

⁵ G. FRITZ u. J. GROBE, *Z. anorg. allg. Chem.* 309, 98 [1961].

⁶ G. FRITZ u. E. BOSCH, *Z. Naturforsch.* 25 b, 1313 [1970].

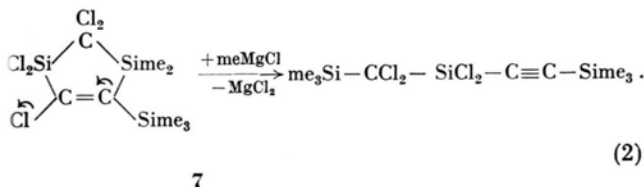


Der Fünfring **2** setzt sich mit meMgCl bevorzugt zu den linearen Verbindungen **7**, **8**, **10**, **11** um ³.



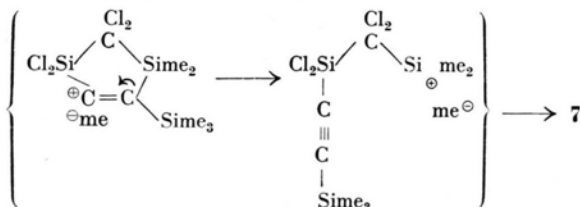
Mit 1 Mol meMgCl bildet **2** die Verbindungen **7** (60%), **8** (15%), während etwa 8% von **2** unter Methylierung zu Verbindung **9** reagieren. Mit 3 Mol meMgCl entstehen aus **2** die Verbindungen **10** (30%), **8** (30%), **11** (10%) und **7** verschwindet völlig aus dem Reaktionsgemisch. In beiden Fällen wird die Ausgangsverbindung **2** vollständig verbraucht und die Fünfringstruktur bleibt nur soweit erhalten, als die CCl -Gruppe in **2** methyliert wird und als Endprodukt der Methylierungsreaktion Verbindung **12** entsteht. Daß die Öffnung des Fünfringes von der CCl -Gruppe an der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung ausgeht, ergibt sich aus der Beständigkeit von **6** und **9**. Die Öffnung des Ringes **2** ist nicht durch eine einfache β -Eliminierung zu erklären, zumal sich beim Schmelzen von **2** (Schmp. = 36°C) keine Zersetzungen bemerkbar machen, die, z. B. beim 1.5-Dibrom-2.2.4.4.6.6.8.8-octamethyl-2.4.6.8-trisilabicyclo[3.3.0]octan bei 130°C unter β -Eliminierung zum $\text{Brme}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Sime}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Sime}_2-\text{CH}_2-\text{Sime}_2\text{Br}$ führen ⁷.

Erst in Anwesenheit von meMgCl verläuft die Umsetzung nach Gl. (2) unter Bildung von Verbindung **7**.



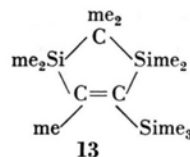
(2)

Die Bildung von **7** kann gedeutet werden nach



Der Sechsring **1** reagiert mit Lime (Überschuß) unter Spaltung der $\text{Si}-\text{C}$ -Bindung ³. Wird **1** zu überschüssigem Lime gegeben, so entstehen bevorzugt Sime_4 , $\text{me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Sime}_3$, $\text{me}_3\text{Si}-\text{CHme}-\text{Sime}_3$, $\text{me}_3\text{Si}-\text{Cme}_2-\text{Sime}_3$ und $\text{me}_3\text{Si}-\text{CClme}-\text{Sime}_3$ neben polymeren Produkten. Bei gleichen Mengenverhältnissen und umgekehrter Reaktionsführung (Lime wird zu **1** gegeben) bilden sich bevorzugt Polymere, die teilweise nach der Abtrennung mit weiterem LiCH_3 unter Bildung von Carbosilanen mit 2 Si-Atomen und Sime_4 reagieren.

Der Fünfring **2**, der aus den Umsetzungen von **1** mit Lime nicht isoliert werden konnte, setzt sich mit überschüssigem Lime weitgehend zu den Verbindungen um, die bei der Reaktion von **1** mit Lime entstehen ³. Bei geringeren Lime-Konzentrationen werden Derivate der Verbindung **7** beobachtet wie $\text{me}_3\text{Si}-\text{CHme}-\text{Sime}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Sime}_3$, $\text{me}_3\text{Si}-\text{Cme}_2-\text{Sime}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Sime}_3$ und $\text{me}_3\text{Si}-\text{CClme}-\text{Sime}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Sime}_3$, deren Anteil mit steigender Lime-Konzentration zurückgeht. Gleichzeitig erfolgt eine Methylierung der CCl -Gruppe von **2**, so daß die von dort ausgehende Ringspaltung ausbleibt und zu etwa 12% das Methylierungsderivat von **2**, Verbindung **13** entsteht.



Alle angegebenen Verbindungen wurden präparativ entweder rein oder in Gemischen isoliert und durch analytische, spektroskopische (PMR-IR-Raman-Spektren) sowie massenspektrometrische Untersuchungen und chemische Umsetzungen gesichert ³.

Herrn Professor SIEBERT, Heidelberg, danken wir für die Aufnahme der Raman-Spektren.

⁷ G. FRITZ u. R. HAASE, Z. anorg. allg. Chem. **365**, 1 [1969].