

Bildung siliciumorganischer Verbindungen. LXIV

Untersuchungen zur Pyrolyse des $C_2H_5SiCl_3$

Von G. FRITZ und R. HUBER

Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Inhaltsübersicht. Die Pyrolyse des $C_2H_5SiCl_3$ um $600^\circ C$ führt nicht zu Carbosilanen, die unter ähnlichen Bedingungen aus den Methylchloresilanen entstehen, sondern es bilden sich Verbindungen (lineare u. cyclische), in denen bevorzugt zwei und mehr C-Atome miteinander verbunden sind; z. B. $HC\equiv C-SiCl_2-CH_2-CH_2-SiCl_3$. An cyclischen Verbindungen werden aus $C_2H_5SiCl_3$ 1,1-Dichlor-1-Silacyclopenten (3), 1,1-Dichlor-1-Silacyclopenten (4) und das 1,1,5,5-Tetrachlor-1,5-Disilacyclohexen (2) isoliert. Die Festigkeit der C—C-Bindung und die Möglichkeit der Bildung von C-Mehrfachbindungen bedingen den Aufbau der gebildeten Verbindungen und unterbinden den Aufbau der charakteristischen Carbosilane.

Formation of Organosilicon Compounds. LXIV. Investigations on the Pyrolysis of $C_2H_5SiCl_3$

Abstract. The pyrolysis of $C_2H_5SiCl_3$ at $600^\circ C$ does not lead to the formation of carbosilanes which are formed under similar conditions in the pyrolysis of methylchlorosilanes. However, linear and cyclic compounds are formed in which C—C-bonding is predominant e.g. in $HC\equiv C-SiCl_2-CH_2-CH_2-SiCl_3$. The cyclic compounds 1,1-Dichloro-1-silacyclopentene (3), 1,1-Dichloro-1-silacyclopentene (4) and 1,1,5,5-Tetrachloro-1,5-disilacyclohexene (2) were isolated. The stability of the C—C-bond as well as the possibility of C-atoms to form multiple bonds might be the reason for the formation of the isolated compounds and thus prevent the formation of the characteristic carbosilanes.

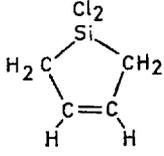
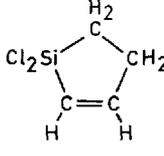
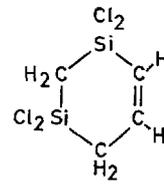
Vorausgehende Untersuchungen beschäftigen sich mit der thermischen Zersetzung der Methylchloresilane in der Gasphase (Umlaufsystem) [1], bei der in allen Fällen SiCl-haltige Carbosilane gebildet werden. So wurde die Isolierung des Si-Asterans $Si_6Cl_8C_6H_8$ möglich [2]. Nach neueren Untersuchungen entstehen auch aus C-ärmeren Ausgangsverbindungen wie $(Cl_3Si)_2CH_2$ bei der thermischen Zersetzung bevorzugt Verbindungen mit der Carbosilan-Struktur [3]. Die Bildung der Carbosilane aus $Si(CH_3)_4$ ist bekannt [4], aber auch die thermische Zersetzung des $(CH_3)_3SiH$ bei $500^\circ C$ in der Gasphase führt zu Carbosilanen mit den gleichen Molekülgerüsten [5].

Es wird jetzt über Untersuchungen zur thermischen Zersetzung des $C_2H_5SiCl_3$ berichtet. Diese wurden ausgeführt, um den Einfluß einer C—C-Gruppe in der Ausgangsverbindung auf die Struktur der sich bildenden Verbindungen kennenzulernen und um festzustellen, ob auch vom $C_2H_5SiCl_3$ aus der Aufbau von Carbosilanen erfolgt.

Ergebnis der Untersuchung

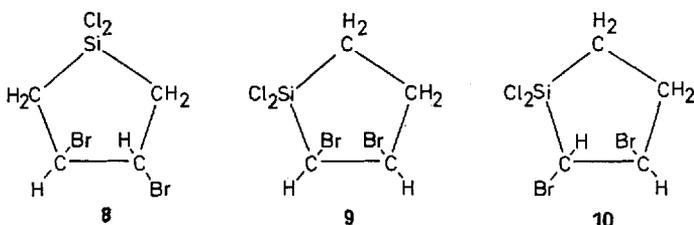
Der Schwerpunkt der Untersuchung lag auf der Identifizierung der flüssigen und schwererflüchtigen Verbindungen. Während unserer Untersuchung wurde von anderen Autoren über die entstehenden gasförmigen und niedrig siedenden Verbindungen berichtet, die diese aufgrund einer kinetischen Zielsetzung untersuchten [6]. Bei unserer Untersuchung wurden 1720 g $C_2H_5SiCl_3$ eingesetzt. Die kontinuierliche Zersetzung [1] bei $600^\circ C$ lief 14 Wochen. Dabei wurden 959 g $C_2H_5SiCl_3$ umgesetzt und anschließend 761 g $C_2H_5SiCl_3$ zurückgewonnen. Nach Abtrennen des $C_2H_5SiCl_3$ waren 434 g flüssige Reaktionsprodukte vorhanden. In Tab. 1 sind die %-Anteile der gebildeten Si-Verbindungen (bezogen auf die flüssigen Reaktionsprodukte) angegeben; Sdp. $> 33^\circ C$. Außerdem wurden neben H_2 folgende Kohlenwasserstoffe identifiziert, deren Verhältnis zueinander aber nicht

Tabelle 1 Si-haltige Pyrolyseprodukte des $C_2H_5SiCl_3$

gebildete Verbindungen		Gew.-% (bezogen auf flüssige Pyrolyseprodukte)
$HSiCl_3$	1	~2
$SiCl_4$	2	~2
$C_2H_5SiHCl_2$	3	~2
$H_2C=CHSiCl_3$	4	~4
$(C_2H_5)_2SiCl_2$	5	~11
	6	~6
	7	~6
$Cl_3SiCH_2CH_2SiCl_3$	11	~2
	12	~6
$Cl_3SiCH=CHSiCl_3$	13	<1
$HC\equiv C-SiCl_2-CH_2-CH_2-SiCl_2$	14	~2
$Cl_3SiCH=CHSiCl_2CH_2SiCl_3$		~8
$HC\equiv C-SiCl_2CH_2SiCl_2CH_2Cl_3$		
Destillationsrückstand, hochviskos		3,7

quantitativ bestimmt wurde: CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , Pentan, Cyclopentan und Benzol. Der Destillationsrückstand besteht aus einer hochviskosen braunen Masse und beträgt nur 3,7%. Im Vergleich zu den Pyrolyseprodukten des Tetramethylsilans (40–45%), der Methylchlorsilane (~20%) und der Si-chlorierten 1,3-Disilapropene (~25%) ist der prozentuale Anteil des nicht destillierbaren Rückstandes mit 3,7% sehr gering. Die charakteristischen Carbosilane wie die 1,3,5-Trisilacyclohexane oder die 1,3,5,7-Tetrasiladamantane werden nicht gebildet. Bei der hohen Kristallisationsfähigkeit dieser Substanzen und ihren bekannten spektroskopischen Eigenschaften können diese nicht übersehen werden.

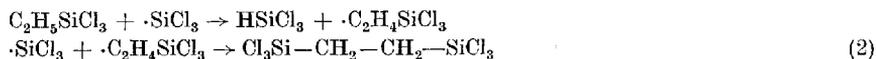
Die Struktur der beiden isomeren Fünfringe **6** und **7** konnte über die massenspektrometrische und NMR-spektroskopische Untersuchung aufgeklärt werden. Die Bromierungsreaktionen bestätigen die angegebenen Strukturen. Es lassen sich die cis- und trans-Dibrom-Verbindungen **8**, **9**, **10** identifizieren. Das Fünfringsystem von **6** und **7** bleibt bei der Bromierung erhalten.



Die Identifizierung der Verbindungen **11**, **12**, **13**, sowie der linearen Verbindungen mit 3 Si-Atomen lassen eindeutig erkennen, daß die C—C-Bindung der Ausgangsmolekel $C_2H_5SiCl_3$ in hohem Maße erhalten bleibt und sich bei den cyclischen Verbindungen im Gerüst und nicht im Si-Substituenten wiederfindet. Es bilden sich bevorzugt Anordnungen mit zwei bis vier Kohlenstoffatomen zwischen den Si-Atomen. Die Si—C—Si-Anordnung tritt als Gerüstteil zu einem geringen Umfang auf, aber Verbindungen mit reiner Carbosilanstruktur werden nicht beobachtet. Der Vergleich mit den Pyrolyseprodukten der Methylchlorsilane und des Tetramethylsilans macht deutlich, daß die C—C-Gruppierung im $C_2H_5SiCl_3$ eine Änderung des Aufbauprinzipes der Pyrolyseprodukte bedingt. Dies ist verständlich, da im Primärschritt die Spaltung der Si—C-Bindung nach Gl. (1) zu erwarten ist

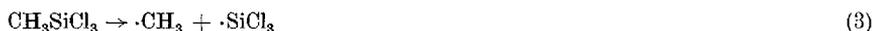


und sich in Folgereaktionen wie



Verbindungen aufbauen, in denen die CH_2-CH_2 -Gruppierung erhalten bleibt. Von der Reaktion nach Gl. (1) aus lassen sich die übrigen flüchtigen Verbindungen erklären, die bei der Pyrolyse des $C_2H_5SiCl_3$ beobachtet werden [6]. Die isolierten Verbindungen **6** und **7** verdeutlichen die bevorzugte Verlängerung des C-Systems, die über einen komplizierteren Radikalmechanismus zu interpretieren ist. Die Stabilität der C—C-Bindung (im Vergleich zur Si—C-Bindung) und die Möglich-

keit der Ausbildung der C=C- und C≡C-Gruppen ist im wesentlichen dafür verantwortlich, daß bei der $C_2H_5SiCl_3$ Pyrolyse keine Carbosilane entstehen. Bei der Pyrolyse des CH_3SiCl_3 erfolgt im Primärschritt ebenfalls die Spaltung der Si—C-Bindung unter Bildung von Methyl- und Silyl-Radikalen [1] (Gl. (3)), der sich die Folgereaktionen (4) und (5) anschließen.



die zur Bildung von $(Cl_3Si)_2CH_2$ führt. In komplizierten Folgereaktionen erfolgt die Bildung der höheren Carbosilane wie $(Cl_2Si-CH_2)_3$ und des 1,3,5,7-Si-Adamantan.

Identifizierung von Pyrolyseprodukten

1. Die cyclischen Verbindungen aus der Pyrolyse des $C_2H_5SiCl_3$

Ein besonderes Interesse galt der Untersuchung der gebildeten cyclischen Verbindungen, da von der Pyrolyse der Methylsilane eine Anzahl von cyclischen Carbosilanen bekannt ist. Schon die destillative Auftrennung der Pyrolyseprodukte des $C_3H_5SiCl_3$ läßt den Unterschied zu den Pyrolyseprodukten der Methylchlorosilane erkennen; es fehlen die kristallinen Fraktionen, die das $(Cl_2Si-CH_2)_3$, die Si-Adamantane usw. enthalten. Die nach der destillativen Auftrennung durchgeführte gaschromatographische Untersuchung führt zu einer Fraktion, für die die massenspektrometrische Untersuchung die Formel $SiCl_2C_4H_6$ liefert. Das PMR-Spektrum zeigt charakteristische Signale im Vinylprotonenbereich und das bei 90 MHz angenommene Spektrum läßt erkennen, daß zwei Verbindungen vorliegen, die je eine $-HC=CH-$ Gruppierung enthalten. Die Signalgruppen (A u. B) deuten auf eine Verbindung mit einer $-HC=CH-CH_2-$ Anordnung hin, während

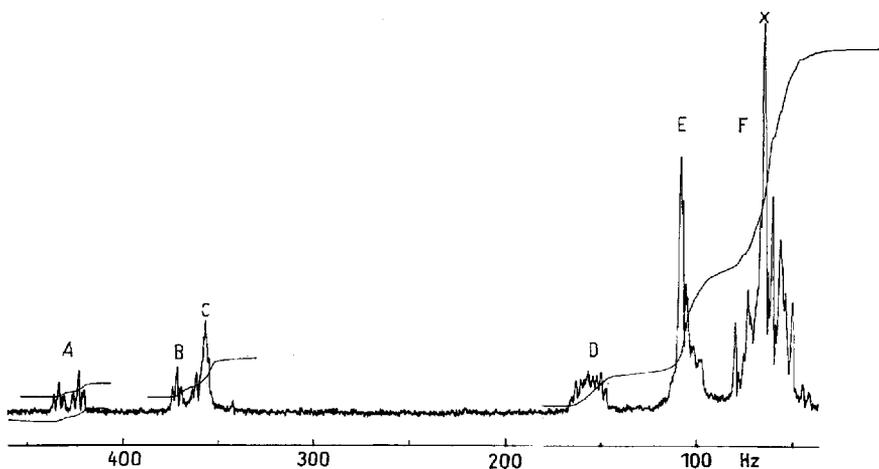


Abb.1 NMR-Spektrum des Gemisches der Verbindungen 6 und 7 (90 MHz; $x = (C_2H_5)_2SiCl_2$)

für die Tripletstruktur (C) eine symmetrische Anordnung $-H_2C-HC=CH-CH_2-$ möglich ist (Abb. 1). Die weitere gaschromatographische Auftrennung ermöglicht die Abtrennung einer der Verbindungen, wie die NMR-Untersuchung zeigt (Abb. 2). Das PMR-Spektrum zeigt zwei Signale, die in ihrer chemischen Verschiebung identisch sind mit Teilen des Spektrums vor der Nachtrennung (C u. E). Die Signalgruppe C (356 Hz, $\tau = 4,06$) besitzt Tripletstruktur mit einer Kopplungskonstante $J = 1,2$ Hz, der Resonanzbereich E (108 Hz, $\tau = 8,20$) mit Dublettanordnung hat ebenfalls eine Kopplungskonstante von $J = 1,2$ Hz. Die Integration ergibt ein Verhältnis C:E von 1:2. Da der Vinylgruppierung nur ein Signal zuzuordnen ist, hat die Verbindung die symmetrische Strukturformel 6 (Tab.1).

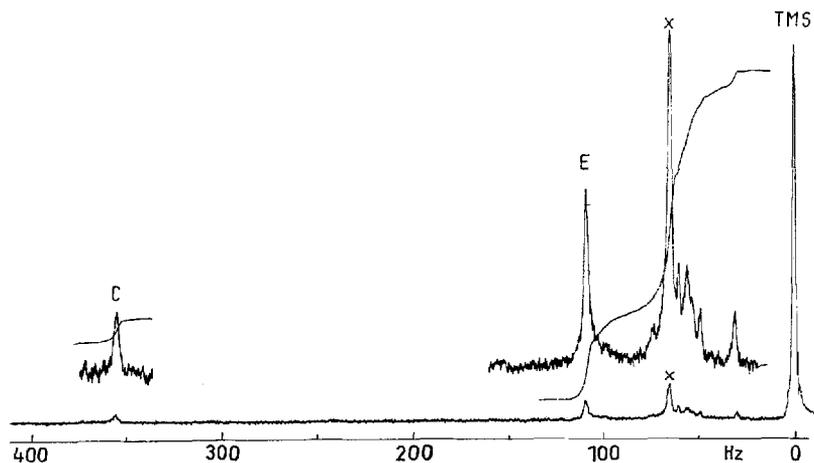
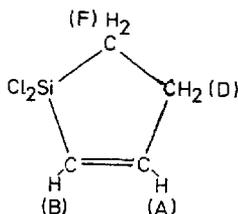


Abb. 2 NMR-Spektrum von Verbindung 7 (60 MHz; $x = (C_2H_5)_2SiCl_2$)

Zur Erhärtung der Zuordnung tragen Doppelresonanzexperimente bei, die bei gegenseitiger Entkopplung der Vinyl-(C) bzw. CH_2 -Protonen (E) je ein Singulett für die jeweilige Resonanz ergeben. Die Bereiche A, B, D, F des PMR-Spektrums lassen sich der Verbindung $SiCl_2C_4H_6$ mit der Strukturformel 7 zuordnen.



Die Teile A und B zeigen im Triplet aufgesplante Dubletts, die Teile D und F je ein komplexes Multiplett. Die Zuordnung der einzelnen Signalgruppen wurde durch Entkopplungsexperimente möglich: Bei der Entkopplung des Bereiches A wird aus dem triplettschen Dublett B ein Triplet, das Multiplett D wird in seiner Struktur einfacher und zeigt in mangelnder Auflösung ein dublettisches Triplet. Bei Entkopplung des Bereiches B wird aus dem triplettschen Dublett A ein Triplet, die Struktur von D vereinfacht sich. Bei Entkopplung des Bereiches D wird aus A

und B je ein Dublett, die Multiplettstruktur F vereinfacht sich zu einem unaufgelösten Signal. Hieraus ergibt sich folgende Zuordnung: Die Bereiche A (triplettisches Dublett 433 Hz, $\tau = 2,77/423$ Hz, $\tau = 2,94$) und B (triplettisches Dublett 371 Hz, $\tau = 3,81/361$ Hz, $\tau = 3,97$) sind den vinyli-schen Protonen zuzurechnen und zeigen die Struktur eines A–B-Spektrums mit $J_{AB}/\nu_0 \delta = 0,16$. Die Kopplungskonstante J_{AB} beträgt 10 Hz. Die Triplettaufspaltung durch die benachbarte CH_2 -Gruppe ergibt für A eine Kopplungskonstante $J_{\text{H(A)}-\text{CH}_2} = 2,8$ Hz und für B $J_{\text{H(B)}-\text{CH}_2} = 2,2$ Hz, woraus sich die Zuordnung der Resonanzsignale A zu den der CH_2 -Gruppe benachbarten vinyli-schen Proton ergibt. Die Signalgruppe D (156 Hz, $\tau = 7,40$) gehört zu der CH_2 -Gruppe neben der Doppelbindung. Teil F ordnet sich den CH_2 -Protonen in Nachbarstellung zur SiCl_2 -Gruppe zu. Die komplexe Struktur der Spektrenbereiche F und D ist am besten mit einem $\text{AA}'-\text{XX}'$ -Typ für die $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -Brücke zu beschreiben. Es lassen sich jedoch hierfür keine Kopplungskon-stanten angeben, da die Signalgruppen noch von anderen Resonanzen überlagert werden.

Die Interpretation der Massenspektren wird durch das noch anwesende $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ erschwert. Neben dem Molekülion ($M = 152$) treten noch die Bruchstückionen $M-(\text{H}=\text{CH}-)$ bei der Masse 126 und $M-\text{HCl}$ bei $M = 116$ auf. Die Werte sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2 Exakte Massenbestimmung

Verbindung Nr.	exakte Masse gemessen	Differenz zur berechneten in ppm
6, 7	$^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}_2\text{C}_4\text{H}_6$ 151, 961643	0,4
	$^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClC}_4\text{H}_6$ 153, 957969	4,3
11	$^{28}\text{Si}_2\text{C}_4\text{H}_4^{35}\text{Cl}_4$ 293, 798645	1,2
	$^{28}\text{Si}_2\text{C}_4\text{H}_4^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}$ 295, 794764	1,9
12	$^{28}\text{Si}_2\text{C}_4\text{H}_4^{36}\text{Cl}_4$ 249, 874555	6,7
	$^{28}\text{Si}_2\text{C}_4\text{H}_4^{36}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}$ 251, 872140	4,5
13	$^{28}\text{Si}_2\text{C}_4\text{H}_4^{36}\text{Cl}_4$ 291, 781453	4,0
	$^{28}\text{Si}_2\text{C}_4\text{H}_4^{36}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}$ 293, 780656	3,3
14	$^{28}\text{Si}_2\text{C}_4\text{H}_4^{35}\text{Cl}_5$ 283, 837589	0,8
	$^{28}\text{Si}_2\text{C}_4\text{H}_4^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}$ 285, 834347	0,1

2. Bromierung der isomeren 1,1-Dichlor-Silacyclopentene 6 und 7

Mit der Bromierung wurden zwei Ziele verfolgt. Es sollte zunächst ein weiterer Beweis für die oben angegebenen Strukturen der Verbindungen 6 und 7 erbracht werden. Gleichzeitig interessiert das Verhalten der vorliegenden vinyli-schen Fünfringsysteme gegen Brom im Vergleich zu den Si-chlorierten und Si-methylier-ten 1,3-Disilacyclopenten mit der Anordnung $\text{Si}-\text{C}-\text{Si}$. Bei den Si-methylier-ten 1,3-Disilacyclopenten war stets eine Spaltung der $\text{Si}-\text{C}$ -Bindung an der Vinylgruppe unter Bildung linearer Verbindungen festzustellen [8], während bei der Umsetzung eines Si-chlorierten 1,3-Trisilacyclopentens sowohl die bromierte cis- wie trans-Verbindung erhalten werden konnte [3].

Die Bromierungsreaktion läßt sich über das PMR-Spektrum verfolgen (CCl_4 -Lösung, tropfenweise Zugabe von Brom). Es war zu beobachten, daß die symme-trische Verbindung 6 schneller reagiert als die unsymmetrische Verbindung 7. Erst bei 10fachem Bromüberschuß (20°C , 24 Std.) war die Umsetzung vollständig. Das PMR-Spektrum (Abb. 3) zeigt neben den Signalen der Ausgangsverbindungen und dem Signal des $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ (x) (das Signal bei 470 [Hz gehört zu dem zur Stabilisierung zugegebenen CH_2Cl_2) Multipletts bei 431 Hz, $\tau = 5,20$ (A), 407 Hz, $\tau = 5,48$ (B) und 338 Hz, $\tau = 6,24$ (C) sowie komplexe Anordnungen im Bereich

von 90–250 Hz. Neue Signale im Vinylbereich treten nicht auf. Hieraus kann auf den Erhalt des Fünfringsystems geschlossen werden, da anderenfalls durch β -Eliminierung gebildete lineare Verbindungen mit einer $-HC=CH$ -Gruppierung zu erwarten sind. Diese sind nicht zu beobachten. Dementsprechend sind folgende Verbindungen zu erwarten (Abb. 4).

Für die Interpretation und Zuordnung der einzelnen Signale wurden Spektren bei größerer Auflösung (1 Hz/cm) aufgenommen und Doppelresonanzexperimente durchgeführt. Da sich für den Spektrenteil D, der den CH_2 -Gruppen der verschie-

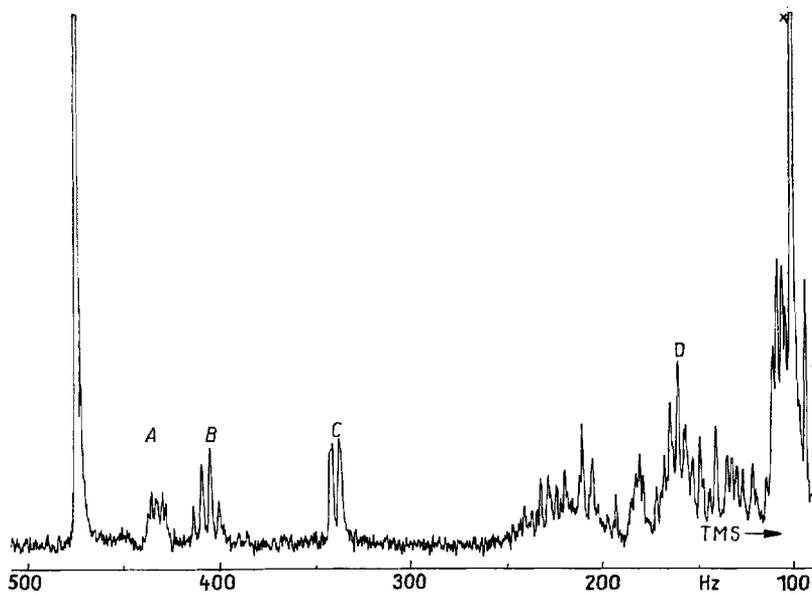


Abb.3 NMR-Spektrum der Bromierungsprodukte von Verbindung 6 und 7 (90 MHz)

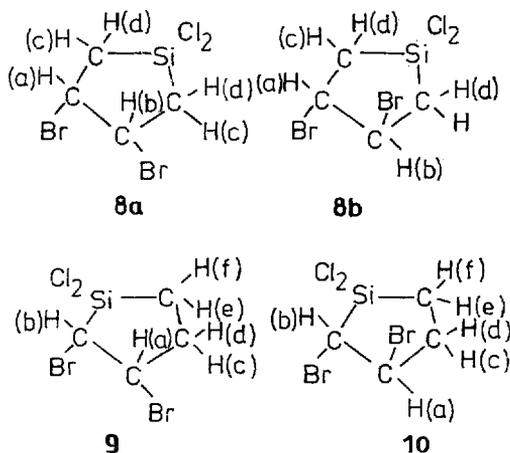


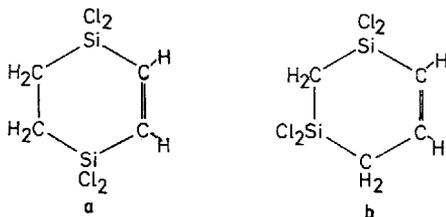
Abb.4 Bromierungsprodukte der Verbindungen 6 und 7

denen Verbindungen zuzuordnen ist, keine brauchbare Auflösung ergab, beschränkt sich die Interpretation auf die Signalgruppen im CHBr-Bereich (A, B, C). Die Doppelresonanzexperimente ergeben, daß Teil B und C zusammengehört, Teil A jedoch einer anderen Verbindung zuzuordnen ist. Bereich A zeigt bei größerer Auflösung die Struktur eines AA'—XX'-Spektrums für den AA'-Teil. Diese Anordnung ist sowohl bei Verbindung **8a** wie **8b** für die Protonen (a) und (b) in Kopplung mit (c) und (d) zu erwarten. Da die Struktur des XX'-Teiles für die Protonen (c) und (d) nicht zu ermitteln ist, bleibt ein endgültiger Nachweis für die cis- bzw. trans-Dibromverbindung (**8a**, **8b**) versagt, wenn auch ihre Existenz angenommen werden kann. Die Signalgruppen B und C zeigen ein Spektrum mit A, B-Struktur, wie sie für CHBr-Protonen (a, b) sowohl bei Verbindung **9** wie **10** zu erwarten ist. Diese Anordnung ist durch Doppelresonanz und durch das Integrationsverhältnis B:C = 1:1 gesichert. Teil B zeigt ein Dublett, das durch die CH₂-Protonen (c) und (d) im Triplett aufgespalten wird. Teil C besteht aus zwei Dubletts wie sich aus dem Vergleich der Aufnahmen bei 60 und 90 MHz ergibt. Bei Modellbetrachtung der beiden Verbindungen **9** und **10** läßt den Schluß zu, daß das Dublett bei etwas tieferem Feld zur cis-Verbindung gehört, da das Brom-Atom der CH₂—CHBr-Gruppierung in dieser Anordnung dem Proton der Cl₂Si—CHBr-Gruppe näher steht und eine geringere Tieffeldverschiebung verursacht. Auch in Teil B des Spektrums ist eine kleine Tieffeldverschiebung zu beobachten. Die Kopplungskonstanten $J_{\text{H(a)}-\text{H(b)}}$ betragen für die cis- und trans-Verbindung 4,5 Hz, das Verhältnis $J_{\text{H(a)}-\text{H(b)}}/\nu_0 \delta \sim 0,07$. Dieser Wert läßt schon fast eine Beschreibung als A, X-Spektrum zu; dies zeigt sich am geringen Abstand der Absorptionslinien und der annähernd gleichen Intensität der Dublettlinien sowie der Zentren der beiden Triplets. Wenn auch eine Interpretation des CH₂-Bereiches nicht möglich ist, so bleibt doch durch die Deutung der anderen Spektrenteile ein klarer Hinweis auf die Existenz der bromierten Verbindungen **8a**, **8b**, **9** und **10**. Damit sind die Strukturen der beiden Fünfringisomeren **6** und **7** gesichert.

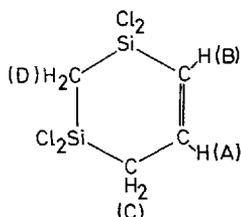
3. Das 1,5-Disila-cyclohexen (**2**)

Unter den Verbindungen mit zwei Si-Atomen ist Verbindung **12** von besonderem Interesse, die gaschromatographisch aus einer Destillationsfraktion (55 bis 70°C/10⁻³ Torr) isoliert wurde. Für die massenspektrometrisch gesicherte Summenformel (Tab. 2) lassen sich die Strukturformeln a und b angeben.

Für die Strukturformel a ist im PMR-Spektrum ein Singulett für die HC=CH-Protonen zu erwarten, während bei der Strukturformel b Multipletts auftreten



sollten, die eine AB-Aufspaltung zeigen. Im PMR-Spektrum sind der Verbindung $Si_2Cl_4C_4H_6$ folgende Resonanzsignale zuzuordnen: A, Dublett von Triplets bei 419 Hz ($\tau = 3,01$) und 405 Hz ($\tau = 3,25$); B, Dublett von Triplets bei 362 Hz ($\tau = 3,96$) und 348 Hz ($\tau = 4,19$); C, Dublett von Dubletts bei 132 Hz ($\tau = 7,80$); D, Singulett bei 87 Hz ($\tau = 8,55$). Aus dem Aufbau des Spektrums ergibt sich, daß die Strukturformel a für die Verbindung ausscheidet. Mit Hilfe des Entkopplungsexperimentes läßt sich zeigen, daß das PMR-Spektrum dem Sechsringsystem der Struktur b entspricht.



Bei Entkopplung des Bereiches A ergibt Teil B ein Triplett und Teil C ein schwach aufgespaltenes Signal. Bei Entkopplung des Bereiches B ergibt Teil A ein Triplett und Teil C ein Dublett mit $J = 5,2$ Hz. Bei Entkopplung des Bereiches C ergibt Teil A und Teil B je ein Dublett mit $J = 5,2$ Hz, $J = 1,5$ Hz. Daraus lassen sich folgende Zuordnungen treffen: Die Signale bei A und B gehören zu den vinylicischen Protonen und haben die Struktur eines AB-Spektrums. Die Kopplungskonstante $J_{H(A)-H(B)}$ beträgt 13,9 Hz, das Verhältnis $J_{H(A)-H(B)}/\delta \sim 0,25$. Die Dublettanordnung bei C ist der CH_2 -Gruppe zuzurechnen, die der $C=C$ -Bindung benachbart ist. Die Kopplungskonstante $J_{A(B)-CH_2(C)}$ beträgt 1,5 Hz, $J_{H(A)-CH_2(C)}$ ergibt sich zu 5,2 Hz. Die Resonanzlinien für die $SiCl_2-CH_2-SiCl_2$ -Protonen liegen im Bereich D. Aus der Integration ergibt sich ein Verhältnis $A:B:C:D = 1:1:2:2$. In Tab. 3 sind die PMR-Daten der isolierten Verbindungen zusammengestellt.

Tabelle 3 NMR-Daten der untersuchten Si-Verbindungen

Nr.			
6		$H(1) = 356 \text{ Hz}; \tau_1 = 4,06 \text{ ppm}$ $H(2) = 108 \text{ Hz}; \tau_2 = 8,20 \text{ ppm}$ $J_{H(1)-H(2)} = 1,2 \text{ Hz}$	a) b)
7		$H(1) = 428 \text{ Hz}; \tau_1 = 2,85 \text{ ppm}$ $H(2) = 366 \text{ Hz}; \tau_2 = 3,89 \text{ ppm}$ $H(3) = 156 \text{ Hz}; \tau_3 = 7,40 \text{ ppm}$ $H(4) = 72 \text{ Hz}; \tau_4 = 8,80 \text{ ppm}$ $J_{H(1)-H(2)} = 10 \text{ Hz}; J_{H(1)-H(3)} = 2,8 \text{ Hz};$ $J_{H(2)-H(3)} = 2,2 \text{ Hz}$	c) e) M) M)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

8		$H(1) = H(2) = 431 \text{ Hz (90 MHz); } \tau = 5,20 \text{ ppm}$ M)
9		$H(1) = 407 \text{ Hz (90 MHz); } \tau_1 = 5,48 \text{ ppm}$ c) $H(2) = 338 \text{ Hz (90 MHz); } \tau_2 = 6,24 \text{ ppm}$ b) $J_{H(1)-H(2)} = 4,5 \text{ Hz}$
10		$H(1) = 407 \text{ Hz (90 MHz); } \tau_1 = 5,48 \text{ ppm}$ c) $H(2) = 337 \text{ Hz (90 MHz); } \tau_2 = 6,25 \text{ ppm}$ b) $J_{H(1)-H(2)} = 4,5 \text{ Hz}$
12		$H(1) = 412 \text{ Hz; } \tau_1 = 3,12 \text{ ppm}$ c) $H(2) = 355 \text{ Hz; } \tau_2 = 4,7 \text{ ppm}$ e) $H(3) = 132 \text{ Hz; } \tau_3 = 7,8 \text{ ppm}$ e) $H(4) = 87 \text{ Hz; } \tau_4 = 8,55 \text{ ppm}$ $J_{H(1)-H(2)} = 13,9 \text{ Hz; } J_{H(1)-H(3)} = 5,2 \text{ Hz;}$ $J_{H(2)-H(3)} = 1,5 \text{ Hz}$
11	$Cl_3Si-CH_2-CH_3-SiCl_3$	$H = 91 \text{ Hz; } \tau = ,48 \text{ ppm}$
13	$Cl_3Si-HC=CH-SiCl_3$	$H = 430 \text{ Hz; } \tau = 2,82 \text{ ppm}$

a) Triplett, b) Dublett, c) triplettisches Dublett, M) Multipliett.

Fehlerbreite: Hz-Werte ± 1 Hz; τ -Werte $\pm 0,01$ ppm; Kopplungskonstanten $\pm 0,2$ Hz. Die Proben wurden ohne Lösungsmittel mit einem 6 MHz-Gerät vermessen; Ausnahmen sind angegeben.

Experimentelle Einzelheiten

Die thermische Zersetzung des $C_2H_3SiCl_3$ wurde in einer Umlaufapparatur bei $600^\circ C \pm 5^\circ C$ durchgeführt. Der Vorratskolben mit der Ausgangssubstanz wurde auf $110^\circ C$ geheizt. Die gebildeten gasförmigen Pyrolyseprodukte wurden aus dem Kreislauf abgezogen.

Die Auftrennung der Pyrolyseprodukte erfolgte zunächst durch Destillation und anschließend durch eine chromatographische Trennung; Säulenlänge 6,50 m (\varnothing 1,8 cm), Säulenfüllung: Silicongummi (Typ O.S. 5, 16 Perkin Elmer) und Phenylsiliconöl (O.S. 26, 40, Perkin Elmer). Für die Trennung der SiCl-haltigen Verbindungen wurde bevorzugt Silicongummi auf Silicagel benutzt. Eine weitere Auftrennung des schwererflüchtigen Anteiles nach Hydrierung der SiCl-Gruppen mit $LiAlH_4$ war nicht erfolgreich, da entweder keine vollständige Überführung in die SiH-Gruppen gelang oder Spaltungsreaktionen beobachtet wurden.

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Herrn DOMNICK für die Aufnahmen der NMR-Spektren und Herrn Dr. SCHEER für massenspektrometrische Untersuchungen.

Literatur

- [1] G. FRITZ, D. HABEL, D. KUMMER u. G. TEICHMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* **302**, 60 (1959); G. FRITZ, u. D. KSINSIK, *Z. anorg. allg. Chem.* **322**, 46 (1963); G. FRITZ, H. J. BUHL u. D. KUMMER, *Z. anorg. allg. Chem.* **327**, 165 (1969); G. FRITZ, R. HAASE u. D. KUMMER, *Z. anorg. allg. Chem.* **365**, 1 (1969); G. FRITZ, W. KÖNIG u. H. SCHEER, *Z. anorg. allg. Chem.* **377**, 240 (1970).
- [2] G. FRITZ, R. HAASE u. H. SCHEER, *Angew. Chem.* **80**, 397 (1968); *Int. Ed.* **7**, 383 (1968); G. FRITZ, H. J. DANNAPPEL u. E. MATERN, *Z. anorg. allg. Chem.* **399**, 263 (1975).
- [3] G. FRITZ, H. J. DANNAPPEL, unveröffentlicht.
- [4] G. FRITZ u. G. GÖTZ, *Z. anorg. allg. Chem.* **375**, 171 (1970); G. FRITZ u. G. MARQUARDT, *Z. anorg. allg. Chem.* **404**, 1 (1974).
- [5] G. FRITZ u. J. MAAS, unveröffentlicht.
- [6] C. EABORN, J. M. SIMMIE u. I. M. T. DAVIDSON, *J. Organomet. Chem.* **47**, 45 (1973).
- [7] R. A. BENKESER, Y. NAGAI, J. L. NOE, R. T. CEMICO, P. H. GUND, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 2446 (1964); T. H. CHAO, S. L. MOORE, J. LAANE, *J. Organomet. Chem.* **33**, 157 (1971); R. WEST, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 6012 (1954).
- [8] G. FRITZ, D. KUMMER u. G. SONNTAG, *Z. anorg. allg. Chem.* **342**, 113, 121 (1966); G. FRITZ u. P. SCHÖBER, *Z. anorg. allg. Chem.* **374**, 229 (1970).

Bei der Redaktion eingegangen am 23. April 1975.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. G. FRITZ und Dr. R. HUBER, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ. Karlsruhe, BRD-75 Karlsruhe, Englerstr. 11