

Bildung siliciumorganischer Verbindungen. XXXII \*)

## Das Carbosilan $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$

Von G. FRITZ, H. KÖHLER und D. KUMMER

Mit 7 Abbildungen

**Inhaltsübersicht.** Aus den Pyrolyseprodukten des  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  wird auf chromatographischem Wege das  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$  (1) isoliert. (1) besteht aus dem Gerüst zweier 1,3,5,7-Tetrasiladamantane, die über die C-Atome 2 und 4 und das Si-Atom 3 verbunden sind. Die nicht im Gerüst festgelegten Valenzen der C-Atome sind durch H, die der Si-Atome durch  $\text{CH}_3$ -Gruppen besetzt. (1) schmilzt unzersetzt bei  $225^\circ\text{C}$  und ist eine sehr beständige Verbindung. Der Strukturbeweis von (1) erfolgt über die Analyse des PMR-Spektrums (220 MHz) in Verbindung mit dem Doppelresonanzexperiment (100 MHz).

**Abstract.**  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$  (1) can be separated from the pyrolysis products of  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  by columnchromatography. Its structure is shown to consist of two 1,3,5,7-tetrasiladamantane skeletons which are connected through the C-atoms 2 and 4 and the Si-atom 3, by analysis of the 100 and 220 MHz PMR spectra in connection with double resonance. Except for the framework bonds carbon atoms are saturated by hydrogen, silicon atoms by  $\text{CH}_3$  groups. (1) is a very stable compound (m. p.  $225^\circ\text{C}$  without decomposition).

Über die Pyrolyse des  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  in der Gasphase um  $700^\circ\text{C}$  werden Carbosilane sehr unterschiedlicher Molekülgröße zugänglich<sup>1)</sup>. Das Pyrolyseprodukt ist ein flüssiges Substanzgemisch, aus dem bei einer Badtemperatur bis  $100^\circ\text{C}$  (0,1—0,01 Torr) die Verbindungen mit 2 bis 4 Si-Atomen größtenteils abdestillieren, wenn die Vorlage auf  $-180^\circ\text{C}$  gekühlt wird. Diese Verbindungen (etwa 60% des gesamten Pyrolyseproduktes) lassen sich gaschromatographisch auftrennen und sind heute weitgehend aufgeklärt<sup>2)</sup>. Der Destillationsrückstand ist zunächst nur über säulenchromatographische Verfahren weiter aufzutrennen, wobei 3 Substanzgruppen erhalten werden,

\*) Vorbericht: Z. anorg. allg. Chem. **370**, 317 (1969).

<sup>1)</sup> G. FRITZ u. B. RAABE, Z. anorg. allg. Chem. **286**, 149 (1956); **299**, 232 (1959); G. FRITZ, Fortschr. chem. Forsch. **4**, 459 (1963).

<sup>2)</sup> G. FRITZ u. J. GROBE, Z. anorg. allg. Chem. **315**, 157 (1962); G. FRITZ u. N. GÖTZ, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

von denen die erste (Gruppe A) aus einer benzolischen Lösung auf einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule nicht adsorbiert wird, die zweite (B) mit Benzol und die dritte (C) mit Benzol-Methanolgemisch aus der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule eluiert werden kann<sup>3</sup>).

Die weitere Untersuchung dieser Substanzen ist nicht abgeschlossen. Die Substanzgruppe A läßt sich auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säulen mit Pentan weiter auftrennen. Dabei werden kristalline Carbosilane erhalten, unter denen das  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$  als reine Verbindung abgetrennt und näher untersucht werden konnte. Nach massenspektrometrischen Untersuchungen ist diese Substanz rein, und die Verbindung hat die Summenformel  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$ <sup>4</sup>). (Exakte Massenbestimmung: ber. für  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$ -Molekülon 424, 120 189; gemessen 424, 121 238). Nach den chemischen Eigenschaften und dem IR-Spektrum liegen in der Verbindung keine  $\text{SiH}$ - und  $\text{C}-\text{C}$ -Gruppierungen vor, so daß bei dem vorliegenden  $\text{Si}:\text{C}$ -Verhältnis damit auch  $\text{Si}-\text{Si}$ -Gruppen

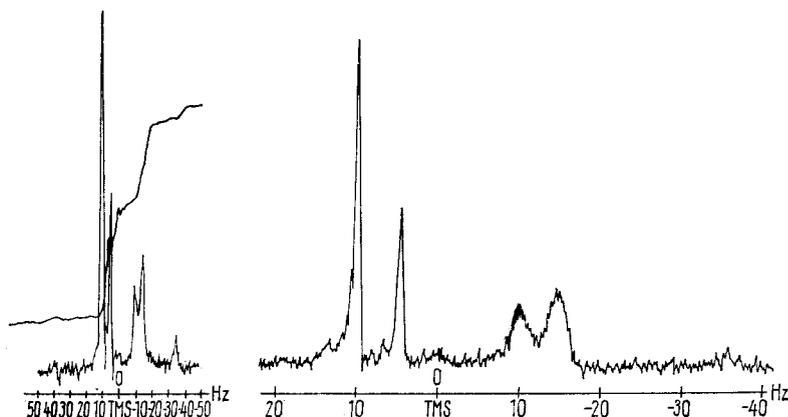


Abb.1. PMR-Spektrum des  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$ , Lösungsmittel  $\text{CCl}_4$ ; 60 MHz

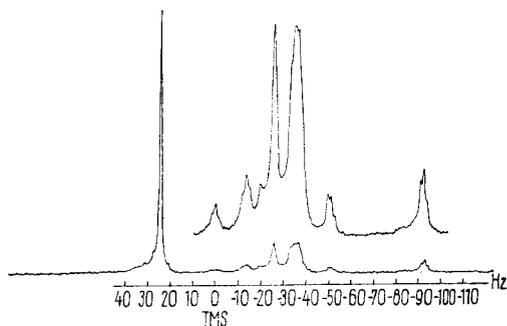


Abb.2. PMR-Spektrum des  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$ , Lösungsmittel p-Xylol; 100 MHz

<sup>3</sup>) G. FRITZ u. D. WICK, Z. anorg. allg. Chem. **342**, 130 (1966); G. FRITZ u. H. KÖHLER, unveröffentlicht.

<sup>4</sup>) G. FRITZ u. H. SCHEER, unveröffentlicht.

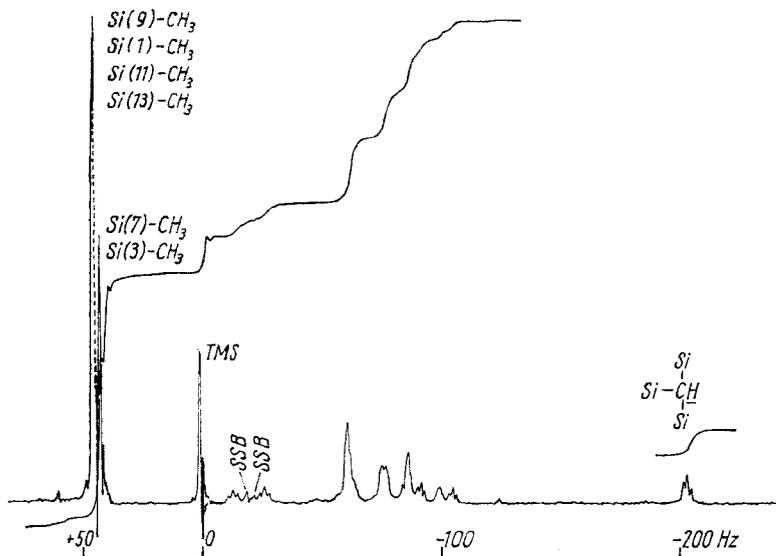


Abb. 3. PMR-Spektrum des  $Si_7C_{16}H_{36}$ , Lösungsmittel p-Xylol; 220 MHz

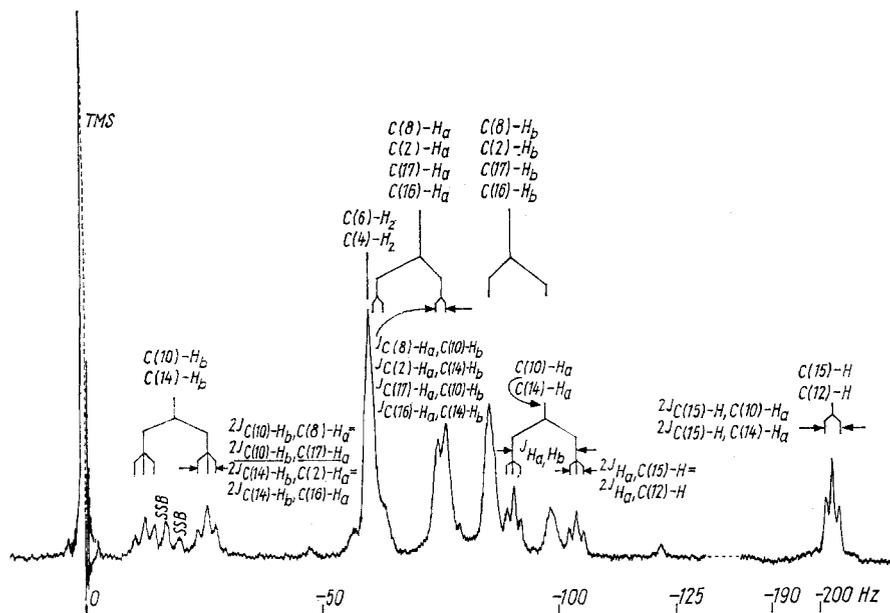


Abb. 4. PMR-Spektrum des  $Si_7C_{16}H_{36}$ , Lösungsmittel p-Xylol; 220 MHz,  $Si-CH_2-Si$  und  $Si_3CH_3$ -Bereich

auszuschließen sind. Die Si- und C-Atome können demnach nur über die Gruppierung Si—C—Si verknüpft sein. In den PMR-Spektren bei 60, 100 und 220 MHz treten drei deutlich unterscheidbare Signalgruppen auf, die auf Grund ihrer chemischen Verschiebung  $\text{SiCH}_3$ , Si— $\text{CH}_2$ —Si und  $\text{Si}_3\text{CH}$  Protonen zugeordnet werden können (Abb. 1—4). Für ein Strukturmodell kommen unter diesen Gegebenheiten nur die in Abb. 5 angegebenen Anordnungen A und B in Betracht. A besteht aus kondensierten 6-Ringen, die alle in Sesselform vorliegen; B aus Si—C—Si-Sechsringen in Wannen- und Sesselform.

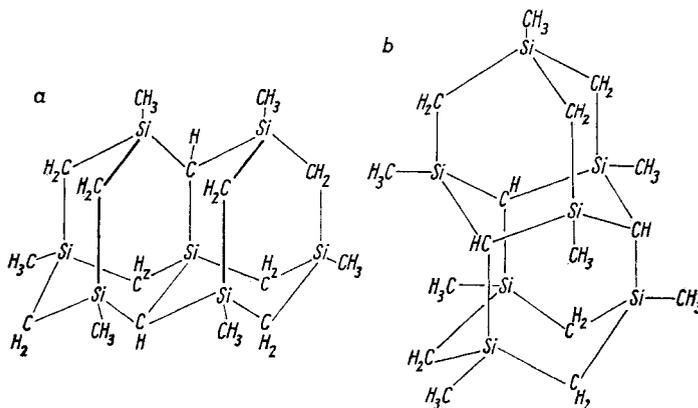


Abb. 5. a und b denkbare Strukturformeln des  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$

In Tab. 1 sind die Gruppen angegeben, in denen die Protonen in den Formeln A und B vorkommen.

Aus der Integration des PMR-Spektrums ergibt sich ein Protonenverhältnis von 9:8:1, wie es der Formel A entspricht. Für dieses Modell spricht

Tabelle 1  
Protonen in den Formeln A und B

Gr.-ppe	Anzahl der Gruppen und Protonen			
	A		B	
	Gruppen	Protonen	Gruppen	Protonen
Si— $\text{CH}_3$	6	18	7	21
Si— $\text{CH}_2$ —Si	8	16	6	12
$\text{Si}_3\text{CH}$	2	2	3	3
Protonen-Verhältnis	9:8:1		7:4:1	

auch, daß in allen Spektren zwei  $\text{SiCH}_3$ -Resonanzen im Flächenverhältnis von 2:1 auftreten, die auf Grund ihrer chemischen Verschiebungen bei den verschiedenen Meßfrequenzen eindeutig zwei verschiedenen Si— $\text{CH}_3$ -

Gruppierungen im Verhältnis 2:1 zugeordnet werden können. Formel A, Strukturmodell Abb. 6, enthält insgesamt 6  $\text{SiCH}_3$ -Gruppen. Von diesen sind jeweils die Gruppen an den Si-Atomen 9, 1, 11, 13 und an den Si-Atomen 7 und 3 untereinander symmetrisch äquivalent, so daß zwei Si-Methylresonanzen im relativen Verhältnis von 2:1 erwartet werden. Die

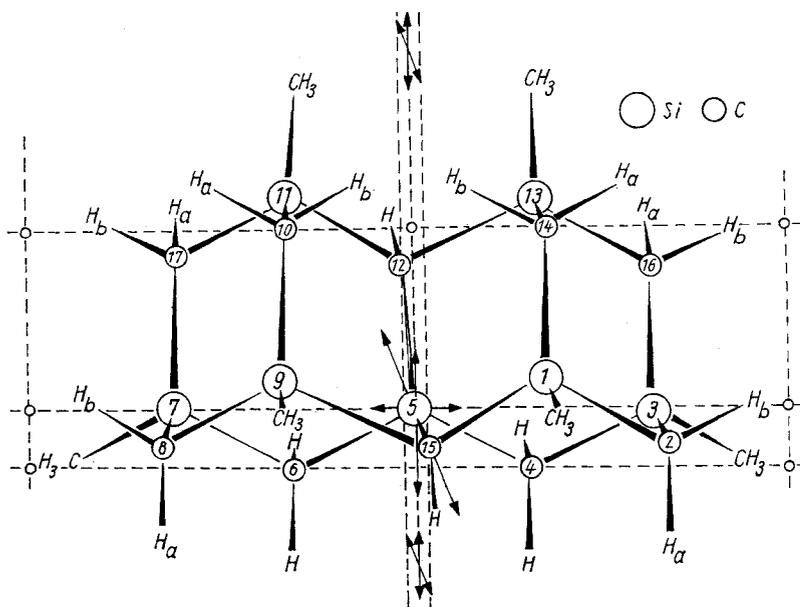


Abb. 6. Strukturformel des  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$ . 1, 3, 7, 9, 11, 13-hexamethyl-1, 3, 5, 7, 9, 11, 13-hepta-sila-hexacyclo-[7, 5, 1, 1<sup>3,13</sup>, 1<sup>7,11</sup>, 0<sup>5,12</sup>, 0<sup>5,15</sup>] heptadecan

weitere Analyse, insbesondere die des 220-MHz-Spektrums sichert diese Formel völlig. Die 60- und 100-MHz-Spektren und bei diesen insbesondere die Doppelresonanzexperimente wurden zur Sicherung der abgeleiteten Befunde herangezogen. Die chemischen Verschiebungen der einzelnen Protonengruppen des  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$  sind stark lösungsmittelabhängig. Besonders günstig ist *p*-Xylol, da in diesem Lösungsmittel die Differenzen der chemischen Verschiebungen der  $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ -Gruppen am größten sind und einfach zu deutende Spin—Spin-Aufspaltungen auftreten.

Abb. 3 gibt das Gesamtspektrum des  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$  bei 220 MHz in *p*-Xylol mit Integration wieder, Abb. 4 den Ausschnitt der  $\text{SiCH}_2\text{Si}$ - und  $\text{Si}_3\text{CH}$ -Signale.

Das 220-MHz-Spektrum kann näherungsweise als Spektrum erster Ordnung analysiert werden. Allerdings zeigen Modellbetrachtungen und die zum Teil sehr großen Halbwertsbreiten der Signale, daß diese Behandlung nicht exakt ist.

Es liegen kompliziertere Verhältnisse dadurch vor, daß in dieser Molekel symmetrisch äquivalente Kerne magnetisch nicht äquivalent sind. Eine exakte Analyse muß das Gesamtspinsystem berücksichtigen, was hier wegen der Vielzahl der magnetischen Kerne nicht angestrebt wurde. Das Spektrum besteht aus zwei scharfen  $\text{SiCH}_3$ -Signalen bei  $\tau = 9,80$  und  $9,81$  (44 und 43 Hz), der komplexeren  $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ -Signalgruppe bei  $\tau = 10,06$  bis  $10,48$  ( $-13$  bis  $-105$  Hz) und einem Triplett bei  $\tau = 10,91$  ( $-200$  Hz), deren relative Intensitäten sich wie  $12:6:16:2$  (bezogen auf das  $\text{Si}_3\text{CH-Triplett} = 2$ ) verhalten. Die 36 Protonen des  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$  teilen sich daher auf sechs ( $4+2$ )  $\text{SiCH}_3$ , acht  $\text{SiCH}_2\text{Si}$  und zwei  $\text{Si}_3\text{CH}$ -Gruppen auf, wie es Formel Abb. 6 erfordert. Von Interesse sind die weiteren Aufspaltungen der einzelnen Gruppen. Wie ein Vergleich der bei verschiedenen Frequenzen aufgenommenen Spektren zeigt, wird die feldunabhängige Triplettstruktur des  $\text{Si}_3\text{CH}$ -Signals durch Spin-Spin-Kopplung verursacht. Ein Doppelresonanzversuch bei 100 MHz bestätigt dieses Ergebnis und zeigt gleichzeitig, daß die Aufspaltung durch  $^1\text{H}-^1\text{H}$ -Kopplung mit der bei höchstem Feld liegenden  $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ -Gruppe erfolgt, die ihrerseits ebenfalls eine feldunabhängige Triplettstruktur (vgl. 100- und 200-MHz-Spektrum) aufweist, Abb. 7. Einstrahlung der Frequenz der  $\text{Si}_3\text{CH}$ -Gruppe führt zum Zusammenbruch der Triplettstruktur des  $\text{SiCH}_2\text{Si}$ -Signals, Einstrahlung der Frequenz dieser Gruppe umgekehrt zum Zusammenbruch der Feinstruktur des  $\text{Si}_3\text{CH}$ -Signals.

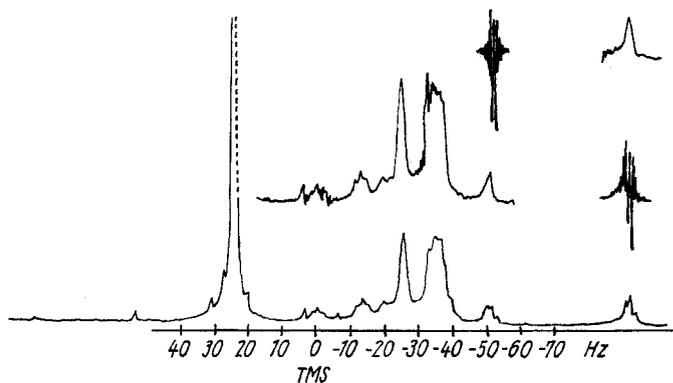


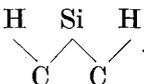
Abb. 7. Doppelresonanzspektrum des  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$ , Lösungsmittel p-Xylol; 100 MHz

Die Triplettaufspaltungen werden also durch Wechselwirkungen der betreffenden Protonen mit jeweils zwei untereinander äquivalenten Nachbaratomen verursacht. Da im  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$  nur durch Si-Atome getrennte CH-Gruppen vorhanden sind, muß die Aufspaltung über  $\text{HC}-\text{Si}-\text{C}^1\text{H}$ -Fernkopplungen (über vier Bindungen hinweg) erfolgen. Bisher konnten bei Carbosilanen keine Aufspaltungen durch derartige Fernkopplungen nachgewiesen werden<sup>5)</sup>. Wie aus den unaufgespaltenen Signalen der Si-Methylgruppen hervorgeht, tritt eine meßbare Aufspaltung nur zwischen den im Gerüst festgelegten  $\text{Si}-\text{CH}$ -Protonen ein. Sie ist auf die Fixierung der Bin-

<sup>5)</sup> G. FRITZ, J. GROBE u. D. KUMMER, *Advanc. inorg. chem. and Radiochem.* **7**, 359 (1965).

dungswinkel im starren Gerüst der Verbindung zurückzuführen. Die frei drehbaren Si-Methylgruppen verursachen keine Spin—Spin-Aufspaltung. Die weitere Zuordnung der einzelnen  $\text{SiCH}_2\text{Si}$ -Signale war nach der unten folgenden Diskussion mit Hilfe der relativen Intensitäten und Spin—Spin-Aufspaltungen in einfacher Weise möglich. Abb. 4 zeigt die getroffenen Zuordnungen.

Eine Betrachtung des Molekülmodells der beobachteten Spin—Spin-Aufspaltungen ergibt, daß meßbare Spin—Spin-Aufspaltungen nur zwischen solchen Protonen auftreten, die in W-Form zueinander angeordnet sind,

d. h. in einer planaren -Anordnung. Das ist besonders deut-

lich bei dem bei höchstem Feld liegenden Triplet. Dies steht in Übereinstimmung mit Untersuchungen an reinen Kohlenwasserstoffen<sup>6)</sup>, bei denen bisher Fernkopplungen über 4 Bindungen auch nur bei derartigen starren Gerüsten in festgelegten W-Anordnungen zu beobachten waren.

Zur Diskussion der einzelnen Kopplungen sind die Si- und C-Atome des Gerüsts Abb. 6 mit arabischen Zahlen gekennzeichnet. Die beiden symmetrisch äquivalenten  $\text{Si}_3\text{CH}$ -Protonen [C(15)—H; C(12)—H] haben nur zwei benachbarte untereinander symmetrische äquivalente Protonen, die sich in W-Anordnung zu den  $\text{Si}_3\text{CH}$ -Protonen befinden; C(14)— $\text{H}_a$  und C(10)— $\text{H}_a$ . Alle anderen gleich weit entfernten Nachbarprotonen (insgesamt noch 10 weitere) haben andere Winkelanordnungen und deshalb Kopplungskonstanten, die nicht zu meßbaren Aufspaltungen führen. Die beiden Protonen C(14)— $\text{H}_a$  und C(10)— $\text{H}_a$  werden ihrerseits durch die beiden  $\text{Si}_3\text{CH}$ -Protonen in ein Triplet aufgespalten mit gleicher Kopplungskonstante, 1,5 Hz. Da eine Zuordnung dieser Protonen durch das Doppelresonanzexperiment vollkommen gesichert ist, können diese Protonen eindeutig im Gerüst festgelegt werden. Das Triplet der beiden C(10)— $\text{H}_a$ - und C(14)— $\text{H}_a$ -Protonen ist seinerseits durch Kopplung mit je einem der beiden nichtäquivalenten direkten Nachbaratome C(10)— $\text{H}_b$  und C(14)— $\text{H}_b$  in ein Dublett aufgespalten ( $J = 6,5$  Hz). Für die weiteren Si— $\text{CH}_2$ —Si-Protonen geht aus Symmetriebetrachtungen am Molekülmodell A hervor, daß die in Tab. 2 unter Nr. 1, 2, 3, 4, 5 angegebenen Protonen jeweils symmetrisch äquivalent sind und gleiche chemische Verschiebung haben müssen. Die Signale dieser fünf verschiedenen Si— $\text{CH}_2$ —Si-Gruppen werden ebenfalls durch Spin—Spin-Kopplung mit direkt benachbarten (H—C—H) und über W-Anordnungen festgelegten H-Atom aufgespalten. Die Signale der Protonen C(10)— $\text{H}_b$  und C(14)— $\text{H}_b$  sind durch ihre direkt benachbarten  $\text{H}_a$ -

<sup>6)</sup> S. STERNHELL, Quart. Rev. (chem. Soc. London) **23**, 236 (1969).

Tabelle 2

PMR-Spektren des  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$ (p-Xylol, Tetramethylsilan als innerer Standard  $\tau = 10,00$ ; 220 MHz)

Nr.	Protonen	Hz $\pm$ 1	$\tau$ -Werte	Kopplungskonstanten J	Hz
1	C(8)–H <sub>a</sub> ; C(2)–H <sub>a</sub> C(17)–H <sub>a</sub> ; C(16)–H <sub>a</sub>	–72,3	10,33	JC(8)H <sub>a</sub> H <sub>b</sub> JC(2)H <sub>a</sub> H <sub>b</sub>	13,0 $\pm$ 1
				JC(17)H <sub>a</sub> H <sub>b</sub> JC(16)H <sub>a</sub> H <sub>b</sub>	
2	C(8)–H <sub>b</sub> ; C(2)–H <sub>b</sub> C(17)–H <sub>b</sub> ; C(16)–H <sub>b</sub>	–91,4	10,415	JC(8)H <sub>a</sub> C(10)H <sub>b</sub> JC(2)H <sub>a</sub> C(14)H <sub>b</sub>	1,8 $\pm$ 0,3
				JC(17)H <sub>a</sub> C(10)H <sub>b</sub> JC(16)H <sub>a</sub> C(14)H <sub>b</sub>	
3	C(6)–H <sub>2</sub> ; C(4)–H <sub>2</sub>	–61,3	10,28		
4	C(10)–H <sub>a</sub> ; C(14)–H <sub>a</sub>	–99,0	10,45	JC(10)H <sub>a</sub> H <sub>b</sub> ;      J(14)H <sub>a</sub> H <sub>b</sub>	13,2 $\pm$ 0,5
5	C(10)–H <sub>b</sub> ; C(14)–H <sub>b</sub>	–19,6	10,09	JC(10)H <sub>a</sub> C(15)H    JC(10)H <sub>a</sub> C(12)H	1,4 $\pm$ 0,3
6	C(15)–H; C(12)–H	–203,5	10,925	JC(10)H <sub>b</sub> C(8)H <sub>a</sub> JC(10)H <sub>b</sub> C(17)H <sub>a</sub>	2,0 $\pm$ 0,3
				JC(14)H <sub>b</sub> C(2)H <sub>a</sub> JC(14)H <sub>b</sub> C(16)H <sub>a</sub>	
7	Si(9)–CH <sub>3</sub> ; Si(1)–CH <sub>3</sub> Si(11)–CH <sub>3</sub> ; Si(13)–CH <sub>3</sub>	44,0	9,80		
8	Si(7)–CH <sub>3</sub> ; Si(3)–CH <sub>3</sub>	41,5	9,81		

Atome in ein Dublett ( $J = 6,5$  Hz) und durch die untereinander symmetrisch äquivalenten C(8)–H<sub>a</sub> und C(17)–H<sub>a</sub> bzw. C(2)–H<sub>a</sub> und C(16)–H<sub>a</sub>-Atome in ein Triplet ( $J = 1,5$  Hz; W-Kopplung) aufgespalten. Die Protonen C(8)–H<sub>a</sub>, C(2)–H<sub>a</sub>, C(16)–H<sub>a</sub> und C(17)–H<sub>a</sub> werden ihrerseits durch ihre direkten Nachbaratome H<sub>b</sub> an denselben C-Atomen in ein Dublett ( $J = 6,5$  Hz) und durch C(10)–H<sub>b</sub> bzw. C(14)–H<sub>b</sub> in ein Dublett ( $J = 1,5$  Hz); W-Kopplung) aufgespalten; C(8)–H<sub>b</sub>, C(17)–H<sub>b</sub>, C(2)–H<sub>b</sub> und C(16)–H<sub>b</sub> durch die direkten H<sub>a</sub>-Nachbaratome ebenfalls in ein Dublett.

Sie haben außerdem jeweils je einen W-Nachbar, C(6)H<sub>2</sub> bzw. C(4)H<sub>2</sub>, so daß eine weitere Dublettaufspaltung der beiden Dublettlinien zu erwarten wäre. Statt dessen treten nur breite, strukturlose Banden auf. Umgekehrt erscheint die C(6)H<sub>2</sub> und C(4)H<sub>2</sub>-Resonanz nicht als Dublett, sondern ebenfalls als breite, strukturlose Bande. Diese Signale zeigen am deutlichsten, daß die einfache Analyse als Spektrum erster Ordnung nicht exakt ist. Sie sind aber in voller Übereinstimmung mit den Erwartungen für die Strukturformel Abb. 6.

In Tab. 2 sind die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der einzelnen Protonen des  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$  angegeben (TMS innerer Standard).

### Experimentelle Einzelheiten

Die bei der Pyrolyse des  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  bei 700°C gebildeten Verbindungen werden durch Destillation bei Unterdruck von allen destillierbaren Anteilen befreit. Die benzolische Lösung des Rückstandes wird auf einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule (neutral, Aktivitätsstufe 1) getrennt. Die zu Beginn mit Benzol aus der Säule austretende Substanzgruppe wird durch Destillation (Unterdruck) vom Lösungsmittel befreit. Diese Substanzgruppe läßt sich mit Pentan an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  weiter auftrennen. Es werden die ersten 10 Fraktionen abgenommen (Elution mit 20 l Pentan), aus denen sich nach einigen Wochen farblose Kristalle abscheiden. Da die

Mutterlauge nach Abtrennen des Lösungsmittels viskos bis harzartig fest ist, wird zur Begünstigung der Kristallisation  $\text{CCl}_4$  zugesetzt, bis eine leichtbewegliche Lösung vorliegt.

Das  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$  läßt sich auch aus der ersten Pentanfraktion der chromatographischen Trennung durch Molekulardestillation abtrennen, wobei sich die Kristalle aus dem Destillationsrückstand abscheiden. Die Kristalle werden durch Absaugen der Lösung ( $\text{CCl}_4$ ) über eine kleine Nutsche isoliert und durch Waschen mit  $\text{CCl}_4$  von noch anhaftenden viskosen Substanzen befreit. Aus 1800 g Pyrolyseprodukt wurden etwa 3 g  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$  isoliert.

Der Fonds der Chemischen Industrie und die Stiftung Volkswagenwerk förderten unsere Untersuchung. Herrn Dr. HÜTNER vom KFZ-Karlsruhe danken wir für die Aufnahme der PMR-Spektren [100 MHz-Gerät (VARIAN)], Herrn Dr. LEROY F. JOHNSON, NMR Spectroscopy Applications Lab. VARIAN, Paulo Alto, für die Aufnahme des 220-MHz-Spektrums und beiden Herren für ihre Beiträge zur Diskussion der Spektren.

Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH).

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juli 1969.