

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 404

März 1974

Heft 1, S. 1-96

Bildung siliciumorganischer Verbindungen. LIII<sup>1)</sup>

## Neue Carbosilane aus der Pyrolyse des Tetramethylsilans und ihre Isolierung

Von G. FRITZ und G. MARQUARDT

Mit 9 Abbildungen

Inhaltsübersicht. In Abschnitt I wird über Trennung der Pyrolyseprodukte des  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  und Isolierung von bisher nicht erfaßten Verbindungen berichtet.

In Abschnitt II wird mit Hilfe der NMR- und Massenspektrometrie der Aufbau der Verbindungen untersucht. Von den 20 isolierten werden 17 erstmals aus der TMS-Pyrolyse zugänglich, und 13 waren bisher nicht bekannt. Der größte Anteil an Verbindungen mit 4–5 Si-Atomen sind 1,3,5,7-Tetrasiladamantane bzw. substituierte Derivate. Es werden zwei Derivate des  $\text{Si}_6\text{C}_{15}\text{H}_{36}$ , drei des  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$  und das  $\text{Si}_8\text{C}_{17}\text{H}_{36}$  isoliert und aufgeklärt.

Neben dem Bauprinzip der Carborundane (Si–C-Sechsringe in Sesselform) erscheinen erstmals Verbindungen mit ausschließlich Si–C-Sechsringen in Bootform (Si-Scaphane); so das hochsymmetrische  $\text{Si}_8\text{C}_{17}\text{H}_{36}$  aus 12 Sechsringen. In einem Isomeren des  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$  sind beide Bauprinzipien (Sessel- und Boot) realisiert.

Formation of Organosilicon Compounds. LIII. Novel Carbosilanes by Pyrolysis of  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  and their Isolation

Abstract. In chapter I the separation of  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ -pyrolysis products and the isolation of new compounds is reported.

The investigations for determining their structures by means of NMR- and mass spectrometry are presented in chapter II. 20 compounds were isolated, 17 of it for the first time from the TMS-pyrolysis, 13 of it have been unknown so far. To a large extent the compounds with 4 and 5 Si-atoms form 1,3,5,7-Tetrasiladamantanes resp. their substituted derivatives. Two derivatives of  $\text{Si}_6\text{C}_{15}\text{H}_{36}$ , three of  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$  and the  $\text{Si}_8\text{C}_{17}\text{H}_{36}$  were isolated and their structures were determined.

Besides the compounds having a carborundane frame-work (Si–C six-membered rings in the chair conformation), compounds are found for the first time which are built up exclusively by six-membered rings in the boat conformation (Si-scaphanes), e. g. the highly symmetric  $\text{Si}_8\text{C}_{17}\text{H}_{36}$  from 12 six-membered rings. Both structures are found in an isomeric compound of  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$  (chair- and boat conformation).

<sup>1)</sup> Mitt. LII: R. MATTES, J. Molec. Structure, im Druck.

Die Pyrolyse des Tetramethylsilans (TMS) hat bereits zu einer größeren Anzahl erstmals zugänglicher Verbindungen geführt<sup>2)3)</sup>, deren Kenntnis eine Voraussetzung für das Verständnis dieses komplizierten Reaktionsablaufes gibt. In einer früheren Untersuchung wurden die bis 200°C (760 Torr) siedenden Verbindungen identifiziert<sup>3)</sup>. Dieser Bereich umfaßt im wesentlichen die Verbindungen mit 1–3 Si-Atomen und das Si-methylierte 1, 3, 5, 7-Tetrasiladamantan. Der Anteil der Verbindungen mit vier und mehr Si-Atomen im gesamten Pyrolyseprodukt liegt bei den angewandten Pyrolyse- und Aufarbeitungsbedingungen etwa bei 50%. Nach chromatographischer Vortrennung dieser Anteile konnten durch Kristallisation die Carborundane  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$ ,  $\text{Si}_9\text{C}_{19}\text{H}_{40}$  und  $\text{Si}_{10}\text{C}_{20}\text{H}_{40}$  isoliert werden<sup>4)5)</sup>. Da nach den Vorarbeiten anzunehmen war, daß diese Fraktionen noch weitere interessante Substanzgruppen enthalten, wurde in der vorliegenden Arbeit ihre Auflärung angestrebt. Die Verbindungen mit 4 bis 7 Si-Atomen standen zunächst im Vordergrund, da sie sich an die vorausgehende Untersuchung anschließen. Dabei erhält das Trennproblem steigende Bedeutung. Zur Lösung sollten die bisherigen Erfahrungen mit adsorptions- und gelchromatographischen Trennungen weiter ausgebaut<sup>6)7)</sup> und bisher nicht angewandte Methoden (z. B. CRAIG-Verteilung) herangezogen werden. Da die Gaschromatographie bei der Identifizierung der niedermolekularen Pyrolyseprodukte sich ausgezeichnet bewährte, war sie auf höhere Temperaturbereiche auszudehnen. Die vorgesehenen Trennverfahren beruhen auf unterschiedlichen Prinzipien. Es wurde erwartet, daß eine geeignete Kombination zu einer weiteren Auftrennung in zunächst einheitlichere Fraktionen führt, aus denen durch Anreicherung und Kristallisation die Isolierung und Identifizierung weiterer Verbindungen ermöglicht wird. Dementsprechend gliedert sich die vorliegende Arbeit in Teil I (Auftrennung der Pyrolyseprodukte) und Teil II (Identifizierung der Verbindungen).

## I. Untersuchungen zur Auftrennung der Pyrolyseprodukte des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$

### 1. Die Ausgangssubstanz

Für die Untersuchung stand eine ausreichende Menge an Pyrolyseprodukten (thermische Zersetzung von TMS um 700°C in der Gasphase) mit

<sup>2)</sup> G. FRITZ, Fortsch. chem. Forsch. **4**, 459 (1963). G. FRITZ, Angew. Chem. **79**, 657 (1967); Chemiker-Ztg. **97**, 111 (1973).

<sup>3)</sup> G. FRITZ u. G. GÖTZ, Z. anorg. allg. Chem. **375**, 171 (1970).

<sup>4)</sup> G. FRITZ, H. KÖHLER u. D. KUMMER, Z. anorg. allg. Chem. **374**, 54 (1970).

<sup>5)</sup> G. FRITZ, F. DIEM, H. KÖHLER, D. KUMMER u. H. SCHEER, Angew. Chem. **82**, 445 (1970); int. Edit. **9**, 464 (1970).

<sup>6)</sup> G. FRITZ u. D. WICK, Z. anorg. allg. Chem. **342**, 130 (1966).

<sup>7)</sup> Dissertation H. KÖHLER, Gießen 1968.

folgender Vorbehandlung zur Verfügung. Nach der Abtrennung der destillierbaren Anteile aus dem Gesamtpyrolyseprodukt (Badtemperatur nicht über 250 °C) war der Destillationsrückstand einer säulenchromatographischen Trennung an Aluminiumoxid unterzogen worden. Dabei lassen sich drei Hauptgruppen unterscheiden<sup>6)7)</sup>: Gruppe A wird aus einer benzolischen Lösung wenig adsorbiert, Gruppe B läßt sich mit Benzol eluieren und Gruppe C wird erst mit einem Benzol/Methanol-Gemisch eluierbar. Die aus verschiedenen Pyrolysen stammende Substanzgruppe A war nachträglich mit Pentan an einer Aluminiumoxidsäule chromatographiert worden, wobei die jeweils erste Fraktion [A/1] das Ausgangsmaterial für die hier vorliegende Untersuchung lieferte<sup>7)</sup>. Die mit Pentan eluierten Fraktionen werden mit [A], [B] usw. gekennzeichnet.

## 2. Die Molekulardestillation

Die destillative Auftrennung der Pyrolyseprodukte hat gezeigt, daß ab 250 °C das Destillationsgut verändert wird und der Anteil der höhermolekularen Produkte zunimmt<sup>6)</sup> (steigende Viskosität). Trennversuche mit Hilfe der Molekulardestillation haben ergeben, daß eine Vortrennung der Carbosilane unter schonenderen Bedingungen ermöglicht wird<sup>7)</sup>. Um die thermischen Veränderungen der Pyrolyseprodukte zu vermeiden, wurden die jeweils ersten Pentan-Fractionen der erhaltenen Substanzgruppe A vereinigt und einer Molekulardestillation unterworfen. Damit sollte die Auftrennung in zwei Molekulargewichtsbereiche und die Gewinnung größerer Mengen einheitlicherer Ausgangsgemische erreicht werden. Das eingesetzte Gemisch (mittleres Molekulargewicht 360) wurde in ein Destillat (Molgewicht 310) und in einen Rückstand (Molgewicht 477) aufgetrennt. Dabei schieden sich an den Wandungen bereits Kristalle des 1,3,5,7-Tetrasila-adamantans ab, und der hochviskose gelbliche Rückstand enthielt angereichert das bereits identifizierte Carborundan  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$ <sup>4)5)</sup>. Dieses Destillat der Molekulardestillation und der Destillationsrückstand (befreit von den Kristallen des  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$ ) sind die Ausgangssubstanzen für die weitere Trennung.

## 3. CRAIG-Verteilung

Für die Aufteilung der thermisch empfindlichen Pyrolysegemische ist die multiplikative Verteilung in einem Lösungsmittelpaar nach dem Prinzip der CRAIG-Verteilung<sup>8)</sup> in Betracht zu ziehen. Die für eine derartige Auftrennung günstigsten Bedingungen des Lösungsmittelsystems [Flüssigkeitsphasen wenig miteinander mischbar; Verteilungskoeffizienten des Substanzgemisches nahezu 1; unterschiedliche Verteilungskoeffizienten der

<sup>8)</sup> L. C. CRAIG, J. biol. Chemistry **155**, 519 (1944).

einzelnen Komponenten des Substanzgemisches; unpolare Phase identisch mit der Unterphase (apparativ bedingt)] ließen sich nicht optimal erfüllen, da das zu trennende Gemisch weitgehend unpolar ist und keine verwendbaren Lösungsmittelsysteme existieren, in denen der Verteilungskoeffizient des Gemisches bei 1 liegt.

In Vorversuchen wurden folgende Lösungsmittelsysteme zusammengestellt: unpolare Phase—polare Phase (Verteilungskoeffizient):

$C_7H_{16}$ ,  $CCl_4(1:1)$ — $C_2H_5OH$ ,  $H_2O(10:1)$ —(0,0164);  $C_7H_{16}$ ,  $CCl_4(1:1)$ — $CH_3OH$ ,  $H_2O(15:1)$  (0,022);  $C_7H_{16}$ ,  $CCl_4(1:1)$ -Acetonitril (0,06);  $C_6H_{12}$ ,  $CCl_4(20:6)$ -Acetonitril (0,024);  $C_6H_{12}$ ,  $CCl_4(1:1)$ — $C_2H_5OH$ ,  $H_2O(85:15)$  (0,093).

Aus apparativen Gründen mußte der unpolaren Phase  $CCl_4$  als spezifisch schwereres Lösungsmittel zugegeben werden. Sämtliche experimentell ermittelten Verteilungskoeffizienten liegen weit unter dem gewünschten Wert 1, wobei das System Cyclohexan,  $CCl_4$ —Äthanol, Wasser mit 0,093 am günstigsten ist. Um die Bedingungen nach geringerer Mischbarkeit der einzelnen Phasen und schnelle Phasentrennung zu erfüllen, wurde dieses System noch weiter variiert und die günstigste Mischung bei 13 Vol.-Teilen Cyclohexan, 7 Vol.-Teilen  $CCl_4$ —20 Vol.-Teile Äthanol, 1,6 Vol.-Teile Wasser erhalten, das als Lösungsmittelsystem für die weiteren Trennungen Verwendung fand.

a) Auftrennung des Destillates der Molekulardestillation. Die 200 Elemente der Verteilungsapparatur wurden mit jeweils 25 ml Oberphase und 25 ml Unterphase gefüllt. Eine Lösung von 5 g des Destillates ersetzte die unpolare Unterphase der ersten vier Elemente. Durch eine Schüttelperiode war die Gleichgewichtseinstellung möglich, und nach der darauf folgenden Entmischungszeit in Ruhelage gelangte die Oberphase durch eine Überführung in Kontakt mit der Unterphase des nächsten Elementes<sup>9)</sup>. Durch häufige Wiederholung dieses Vorgangs wurde die charakteristische Substanzverteilung angestrebt, wobei die Substanz während des Versuches durch Tüpfelanalyse zu lokalisieren war. Die am schnellsten wandernden Anteile hatten nach 2100 Überführungen die letzten Elemente der Apparatur erreicht. Einen Überblick über die Substanzverteilung in den verschiedenen Elementen (nach 2100 Überführungen) konnten durch Eindampfen und Auswiegen von je 10 cm<sup>3</sup> der Unterphase jedes zehnten Elementes gewonnen werden (Abb.1). Es zeigt sich eine nahezu glockenförmige Verteilung des Substanzgemisches mit einem Maximum im 110. Element. Eine ähnliche Verteilung wäre bei einer völlig einheitlichen Substanz zu erwarten, jedoch zeigt eine Zusammenfassung der 200 Fraktionen zu sieben Gesamtfractionen (Abb.1), daß ein Trenneffekt erzielt wurde, da die Fraktionen unterschiedliche Konsistenz haben; die hochviskosen Anteile sind am wenigsten gewandert, während die flüssigen Komponenten zu einem höheren Anteil in den Fraktionen III—VII vorliegen. Dies ist auch an den angegebenen mittleren Molgewichten zu erkennen. Es treten zwei Fraktionen auf, die kristalline Anteile enthalten (II und VII), zwischen denen flüssige Fraktionen liegen. Die kristallinen Verbindungen sind das 1,3,5,7-Tetrasila-adamantan (in VII) und das Carborundant  $Si_7C_{16}H_{36}$  in II. In den PMR-Spektren der durch die CRAIG-Verteilung erhal-

<sup>9)</sup> F. A. v. METSCH, Chemie-Ing.-Techn. 25, 66 (1953).

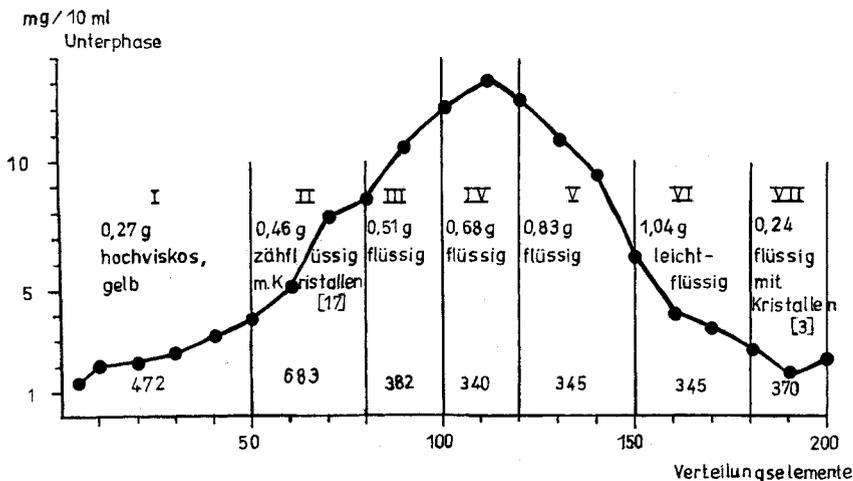


Abb.1. Substanzverteilung nach der CRAIG-Trennung des Destillats der Molekulardestillation. Die 200 Trennstufen sind in sieben Gesamtfractionen zusammengefaßt. (Angabe von Substanzmenge, Eigenschaften und mittlerem Molgewicht)

tenen Fractionen ist ein Trenneffekt deutlich zu erkennen. Während Fraction I und II breite, wenig differenzierte Signale im  $\text{SiCH}_3$ - und  $\text{Si}_2\text{CH}_2$ -Bereich neben zunächst unerwarteten Resonanzen im  $\text{ClSiCH}$ -Bereich zeigen, geben die anschließenden Fractionen differenziertere Spektren.

b) Auftrennung des Rückstandes der Molekulardestillation. Um die multiplikative Verteilung an einem Pyrolysegemisch noch höheren Molekulargewichts zu erproben, wurden 7 g des Rückstandes der Molekulardestillation eingesetzt (Lösungsmittelsystem wie bei a)). Nach 1900 Überführungen hat sich die Substanz auf alle 200 Elemente verteilt. Die Verteilungskurve unterscheidet sich deutlich von der in Abb.1, da die hochmolekularen Verbindungen in den ersten Fractionen einen größeren Anteil des Gemisches ausmachen, wie sich auch aus den mittleren Molgewichten und den Eigenschaften erkennen läßt. Auch hier treten die beiden kristallinen Verbindungen  $\text{Si}_4\text{C}_{10}\text{H}_{24}$  und  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$  in verschiedenen Fractionen voneinander getrennt auf, wobei der Anteil des  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$  im Rückstand der Molekulardestillation wesentlich höher ist als im Destillat. Die aus der CRAIG-Verteilung erhaltenen Fractionen, Abb.1, Abb.2 werden bei der anschließenden gelchromatographischen Trennung weiter aufgetrennt.

Die mit der CRAIG-Verteilung erhaltenen Ergebnisse lassen erkennen, daß Rückstand und Destillat der Molekulardestillation ähnlich sind, jedoch bereits eine Anreicherung der Anteile mit höherem Molgewicht im Destillat vorliegt. Die CRAIG-Verteilung kann in diesem Falle nicht als optimales Trennverfahren angesehen werden, da das wenig polare und im Aufbau sehr ähnliche Substanzgemisch kein Lösungsmittelsystem zuläßt, durch das eine günstige Trennwirkung zu erwarten ist. Die eingesetzte Menge ist im Vergleich zum apparativen Aufwand und zur Trennzeit gering. Dazu kommt, daß die zu trennende Substanz sich teilweise chemisch verändert, wie am Auftreten der PMR-Signale im  $\text{ClSiCH}$ -Bereich zu erkennen ist. Da die eingesetzten Pyrolyseprodukte halogenfrei waren, ist die Gruppe auf einen Halogenaustausch zwischen dem  $\text{CCl}_4$  und der  $\text{SiH}$ -Gruppe<sup>10)</sup> in den Pyrolyseprodukten zurückzuführen.

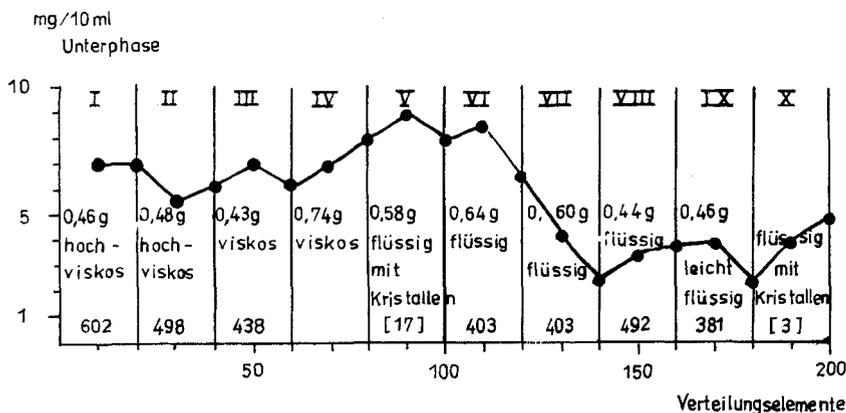


Abb. 2. Substanzverteilung nach der CRAIG-Trennung des Destillats der Molekulardestillation. Die 200 Trennstufen sind in zehn Gesamtfractionen zusammengefaßt. (Angabe von Substanzmenge, Eigenschaften, mittlerem Molgewicht)

#### 4. Die gelechromatographische Trennung

In den vorausgehenden Untersuchungen wurde die gelechromatographische Trennmethode bereits eingesetzt (Isolierung der Carborundane  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$ ,  $\text{Si}_9\text{C}_{19}\text{H}_{40}$ ,  $\text{Si}_{10}\text{C}_{10}\text{H}_{40}$ <sup>5)7)</sup>; Anreicherung verschieden substituierter 1, 3, 5, 7-Tetrasila-adamantane<sup>11)</sup>). Die Gelechromatographie soll jetzt gezielt auf Substanzbereiche mit 4–7 Si-Atomen in der Molekel Anwendung finden. Die Kontrolle der Trennung wurde sowohl über die Bestimmung der mittleren Molgewichte als auch über die PMR-Spektren der Fractionen vorgenommen. Bei den folgenden Trennungen wurde PORAGEL verwendet, da es im Gegensatz zu SEPHADEX bei den zu trennenden Substanzgemischen keine Adsorptionserscheinungen zeigte. Es wurden Säulen von 350 cm Länge und 35 mm  $\varnothing$  benutzt. Da kein Detektor verfügbar war, mußten über einen Fractionensammler jeweils Fractionen gleicher Volumina abgenommen werden, aus denen erst nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Auswiegen der Substanz der Trennverlauf in mg pro Fraction angegeben werden konnte.

#### Die Produkte der Molekulardestillation

Abb. 3 gibt die Trennkurve des Destillates der Molekulardestillation wieder. Die Anteile der einzelnen Substanzen gehen gleitend ineinander über. Daß eine Trennung erfolgte, ist am Auftreten der kristallinen Zonen II und V deutlich zu erkennen. In der 8. Fraction bilden sich punktförmig Kristalle aus, und die Substanzen der 11. und 12. Fraction sind nahezu völlig kristallin. Dazwischen liegen kristallfreie Fractionen. Die kristallhaltigen Fractionen dienten bei den folgenden Trennversuchen als Bezugs-Fractionen. Da ihr Auftreten reproduzierbar ist, läßt sich mit ihrer Hilfe eine Einteilung in Substanzgruppen treffen.

<sup>10)</sup> G. FRITZ u. H. FRÖHLICH, Z. anorg. allg. Chem. **382**, 217 (1971).

<sup>11)</sup> G. FRITZ u. W. KÖNIG, Z. anorg. allg. Chem. **377**, 240 (1970).

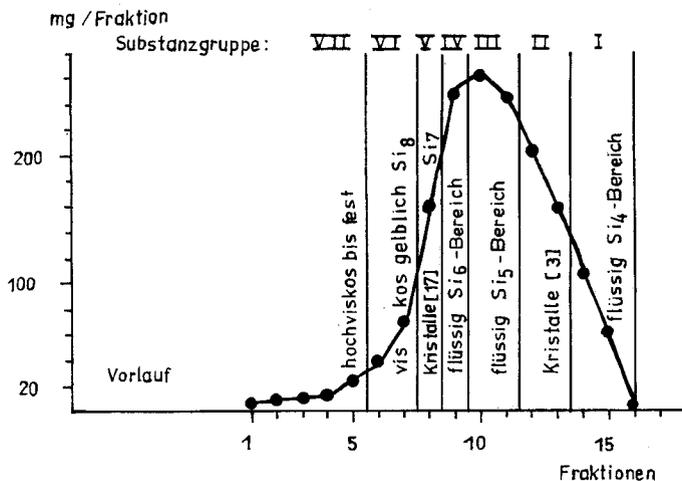


Abb.3. Gelchromatographische Trennung des Destillats der Molekulardestillation auf Poragel, 10 ml einer 20proz. Lösung in Benzol, Fraktionen zu 15 ml, Säule: 350 cm,  $\varnothing$  35 mm. Die Fraktionen sind in sieben Gruppen nach der Anzahl der Si-Atome in der Molekel ( $\text{Si}_x$ -Bereich) zusammengefaßt

Die PMR-Untersuchung sämtlicher Fraktionen zeigt ebenfalls den Trenneffekt und läßt die Einteilung in die Substanzgruppen I bis VII zu. Die Spektren der viskosen Gruppen V—VII sind wenig aussagefähig, da die  $\text{SiCH}_3$ - und  $\text{Si}_2\text{CH}_2$ -Signale relativ breit und wenig aufgelöst sind. Die aus der Gruppe V isolierten Kristalle ergeben das Spektrum der Verbindung [17]  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$ . Die übrigen Fraktionen zeigen in der Reihenfolge von 9—16 immer einfachere Spektren, in denen die Signale der  $\text{SiCH}_3$ - und  $\text{Si}_2\text{CH}_2$ -Gruppen zunehmend schärfer werden. Die Intensitäten der Hauptsignale ändern sich von Fraktion zu Fraktion, so daß eine Nachtrennung der einzelnen Gruppen aussichtsreich erscheint. Die Fraktion 12 enthält ungefähr zu 85% das 1,3,5,7-Tetrasiladamantan [3].

Die gelchromatographische Auftrennung des Destillationsrückstandes der Molekulardestillation unterscheidet sich von Abb.3 nur in der Substanzverteilung, die sich zu Gunsten des Bereichs größerer Molekeln verschiebt<sup>12)</sup>. Die Zonen mit kristallinen Verbindungen sind wieder stark ausgeprägt, und dazwischen befindet sich nur noch eine flüssige Fraktion. Die Substanzgruppe V ist Hauptanteil des aufgetrennten Gemisches. Der Trennverlauf zeigt wie in Abb.3 eine gewisse Ähnlichkeit mit der Auftrennung nach dem CRAIG-Verfahren. Die PMR-Spektren der einzelnen Fraktionen entsprechen denen von Abb.3 (deutliche Änderung von Fraktion zu Fraktion; von Gruppe VI aus wenig differenziert).

Durch Wiederholung der Trennoperation in den einzelnen Gruppen wird eine schärfere Eingrenzung der Substanzbereiche möglich.

In ganz entsprechender Weise erfolgte eine gelchromatographische Nachtrennung der durch die CRAIG-Verteilung erhaltenen Substanzgruppen III bis IX, die im einzelnen hier nicht dargestellt wird<sup>12)</sup>. Dabei konnte eine ganz besonders vorteilhafte Isolierung der Kristalle des  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$ -Carborundans [17] erreicht werden.

Die gelchromatographische Vor- und Nachtrennung führt (besonders bei den kristallinen Anteilen) zu relativ einheitlichen Substanzgruppen, aus denen die höhermolekularen Anteile vollständig abgetrennt sind. Dadurch wird es möglich, die gaschromatographischen Methoden zur weiteren Trennung dieser Gruppen anzuwenden (Abschn. I, 6).

### 5. Säulenchromatographische Trennung an Aluminiumoxid

In vorausgehenden Untersuchungen wurde bereits die Trennung von Pyrolyseprodukten des TMS an Aluminiumoxid durchgeführt<sup>5)6)7)</sup>. Eine charakteristische Verteilung des aufgetrennten Destillates der Molekulardestillation zeigt Abb. 4. Auch hier erscheinen die kristallinen Verbindungen  $\text{Si}_4\text{C}_{10}\text{H}_{24}$  [3] und  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$  [17] deutlich getrennt. Dazwischen liegen flüssige Fraktionen zunehmender Viskosität.

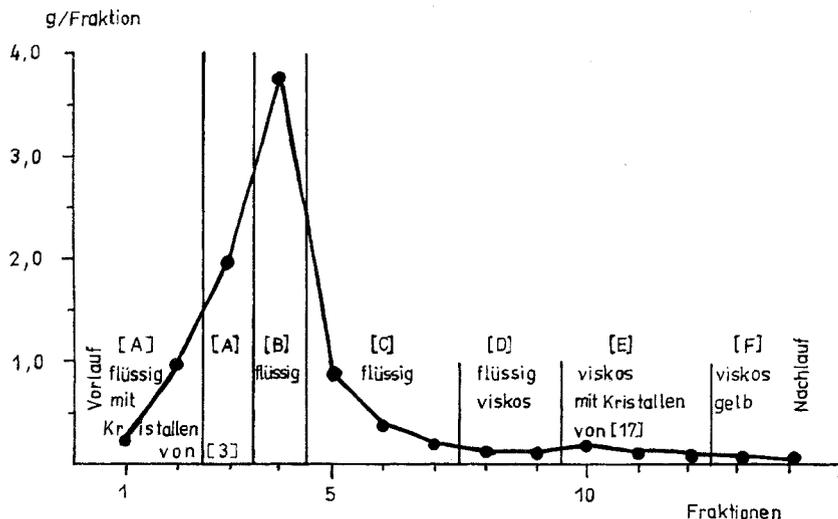


Abb. 4. Säulenchromatographische Trennung des Destillats der Molekulardestillation auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Laufmittel Pentan, 20 ml einer 50proz. Lösung, Fraktionen à 125 ml; Säule: 120 cm,  $\varnothing$  50 mm

<sup>12)</sup> Dissertation G. MARQUARDT, Karlsruhe 1973.

Trotz der Unterschiede in den einzelnen Trennungen (CRAIG-Verteilung, Gelchromatographie,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ist eine ähnliche Auftrennung festzustellen. Da mit Hilfe der Adsorptionschromatographie an Aluminiumoxid größere Substanzmengen in relativ kurzer Zeit vorgetrennt werden können, wurde diese Methode zunächst herangezogen, um die Ausgangssubstanzen für eine anschließende gaschromatographische Untersuchung zu isolieren. Durch ungefähr 35 Trennvorgänge wurden für die einzelnen Substanzgruppen folgende Substanzmengen für die anschließende präparative gaschromatographische Trennung bereitgestellt: (in ml) [A] 27; [B] 85; [C] 64; [E] 23; [F] 9.

## 6. Gaschromatographische Trennung

Bei der Untersuchung der Verbindungen mit 1–3 Si-Atomen aus der Pyrolyse des TMS wurde die Gaschromatographie mit gutem Erfolg angewandt<sup>3)</sup>. Der Substanzbereich mit 4 Si-Atomen schien zunächst die Grenze für die Anwendung dieser Trennmethode zu sein. Bei den SiCl-haltigen Carbosilanen erwies sich die Überführung in die SiH-Gruppen (Erniedrigung des Mol-Gewichts) als vorteilhaft<sup>13)</sup>. Die Schwierigkeiten lagen in der thermischen Empfindlichkeit bestimmter Verbindungen und in der Anwesenheit höhermolekularer Anteile in den Gemischen. Thermische Veränderungen an Pyrolyseprodukten des TMS wurden schon früher beobachtet<sup>6)</sup> und auf einige instabile Verbindungen zurückgeführt; z. B. 1,3-Disilacyclobutan, das sich bereits bei 300–500°C thermisch zersetzt<sup>3)</sup>. Die meisten der übrigen bisher isolierten Verbindungen sind aber bei Temperaturen bis 450°C beständig. Die thermische Zersetzung von Reaktionsprodukten ist bei der Gaschromatographie zu berücksichtigen, jedoch sind die Verweilzeiten im Verdampfungsblock und im Auslaß-System relativ kurz, und derartige Zersetzungen sind im Chromatogramm leicht zu erkennen. Die Anwesenheit hochmolekularer Anteile beeinflusst die chromatographische Trennung außerordentlich, da starke Verschmutzungen der Apparatur eintreten und die eingebrachten Substanzen von der Säule nicht mehr zu entfernen sind. Diese Schwierigkeit kann auf Grund der Erfahrungen der Gel- oder Adsorptionschromatographie (Abschn. 4, 5) umgangen werden. Um den Molegewichtsbereich zu ermitteln, bis zu dem man mit Hilfe der Gaschromatographie Carbosilane trennen kann, wurden Chromatogramme mit bekannten Test-Substanzen aufgenommen. Dabei wurden zunächst mit einem analytischen Gaschromatograph (gepackte Säule) unbelegte Trennmaterialien getestet (Aktiv-Kohle, Aluminiumoxid, Kieselgel). Die Trenneigenschaften

<sup>13)</sup> G. FRITZ, H. J. BUHL u. D. KUMMER, Z. anorg. allg. Chem. **327**, 165 (1964); G. FRITZ u. H. J. DANNAPPEL, unveröffentlicht.

waren jeweils ungünstiger als bei dem mit Flüssigkeiten belegten Trägermaterial. Zur Trennung wurde daher das unpolare Silikon-Gummi (anwendbar bis 280°C) und Apiezon M, im wesentlichen Carbowax als stationäre

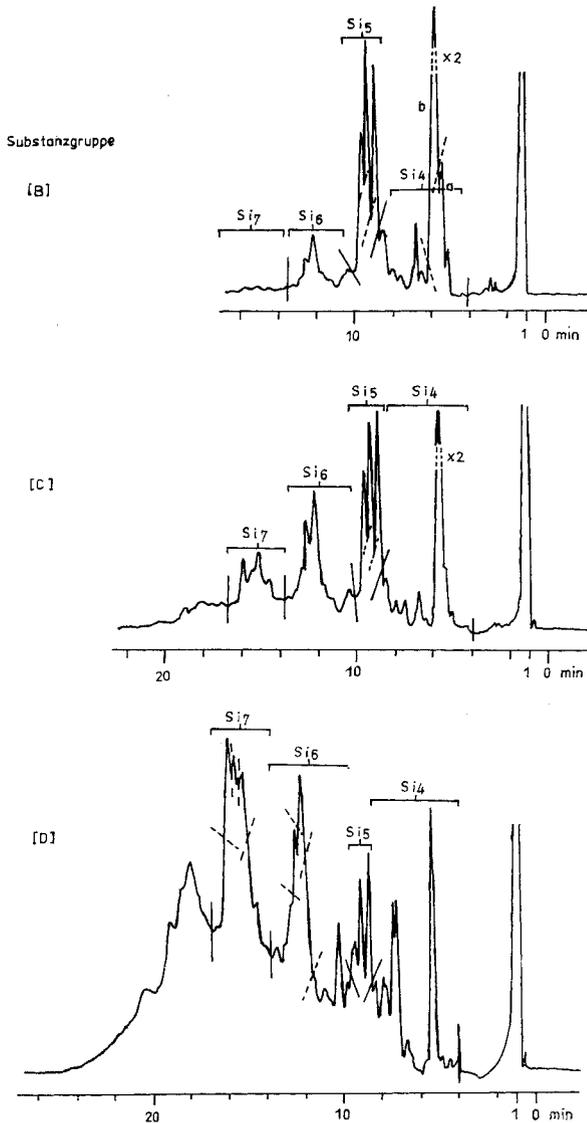


Abb. 5. Gaschromatographische Trennung (analytisch) der Fraktionen [B], [C], [D] der Abb. 4; Säule SE 52, 100–280°C, 10°C/min usw. siehe Abschn. IV, 3. Die mit / abgegrenzten Bezirke kennzeichnen den Si<sub>4</sub>, Si<sub>5</sub>, Si<sub>6</sub>, Si<sub>7</sub>-Bereich im Gaschromatogramm; Die Abgrenzungen / die Substanzunterteilung bei der weiteren Trennung

Phase (anwendbar bis maximal 220 °C) eingesetzt. Trennungen mit Testsubstanzen<sup>12)</sup> aus der Klasse der Carbosilane mit 4–10 Si-Atomen in der Molekel auf einem analytischen Gaschromatographen ergeben bei unterschiedlicher Injektionstemperatur eine gute Trennung unter folgenden Bedingungen: Silikongummi: SE 52 Perkin-Elmer, Säule: 2 m,  $\varnothing$  2,7 mm, Trägergas He, 25 ml/min, Temperaturprogramm: 100–280 °C/10 °C pro min. (Abschn. IV, 3).

Danach ist die Gaschromatographie für die in dieser Arbeit interessierenden Pyrolyseprodukte mit 4–8 Si-Atomen nach entsprechender Vortrennung der Substanzgemische eine erfolgversprechende Methode. Testaufnahmen mit Fraktionen der säulenchromatographischen Trennung zeigten ebenfalls die Verwendbarkeit der gaschromatographischen Methode für die Isolierung der Verbindungen bis zum  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$ .

Beim Übergang von der analytischen zur präparativen Gaschromatographie entstehen Schwierigkeiten, die vor allem in der Vergrößerung des Säulendurchmessers liegen (Diffusionseffekte, Verbreiterung der Peaks, Verlängerung der Retentionszeit). Dies macht sich im Bereich der höhermolekularen Substanzen besonders bemerkbar. Bei Verbindungen mit Molgewichten oberhalb 400 wird die Auftrennung bereits schwierig. Zur Kontrolle des Trenneffektes bei der präparativen Trennung wird die analytische Gaschromatographie herangezogen.

Ausgangsprodukt für die präparative gaschromatographische Auftrennung lieferte die Vortrennung mit Hilfe der Adsorptionschromatographie, Abb.4. Die analytische gaschromatographische Trennung der Gemische [A]–[F] gibt einen Überblick über die Trennmöglichkeiten und zeigt die Verschiebung zu höhermolekularen Anteilen mit steigender Fraktion<sup>12)</sup>. Für die weitere Trennung in engere Bereiche sind zunächst die Gemische [B], [C], [D] geeignet, deren gaschromatographische (analytisch) Auftrennung in Abb.5 wiedergegeben wird. In den drei Gaschromatogrammen sind die Bereiche gekennzeichnet (a, b, c) in die die Substanzgruppen [B], [C], [D] zunächst über die präparative Gaschromatographie aufgetrennt wurden.

Tabelle 1 Gaschromatographische Auftrennung der durch Adsorptionschromatographie (Abb.4) gewonnenen Gemische [B], [C], [D]. Substanzmengen (ml) mit gleicher Anzahl Si-Atome

	Substanzgruppen (mit eingesetzter Menge) aufgetrennt in Substanzgemische			Anzahl der Si-Atome in der Molekel
	[B] (32 ml)	[C] (64 ml)	[D] (49 ml)	
1	9,5 ml	6,5 ml	4,0 ml	$\text{Si}_4$
2	10,3 ml	12,0 ml	5,8 ml	$\text{Si}_5$
3	3,1 ml	8,0 ml	5,5 ml	$\text{Si}_6$
4	1,2 ml	5,5 ml	6,7 ml	$\text{Si}_7$
5	0,6 ml	2,8 ml	3,4 ml	$\text{Si}_7 - \text{Si}_8$
6		2,9 ml	3,9 ml	$\text{Si}_8$
insgesamt:	24,7 ml	37,7 ml	29,3 ml	

Die so erhaltenen Fraktionen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Im Zuge der weiteren Auftrennung wurde nun versucht, diese Fraktionen gaschromatographisch weiter zu zerlegen und nach Möglichkeit reine Verbindungen abzutrennen. Für den  $\text{Si}_4$ -Bereich (Zeile 1, Tab. 1) standen noch weitere Substanzmengen aus früheren Arbeiten zur Verfügung. Die in Tab. 1 angegebenen Fraktionen wurden bei der gaschromatographischen Abtrennung so gewählt, daß sie weitgehend Verbindungen mit gleicher Anzahl Si-Atome erhalten.

Im Folgenden wird die weitere Auftrennung dieser Bereiche beschrieben.

**$\text{Si}_4$ -Bereich.** Der  $\text{Si}_4$ -Bereich ist nach Abb. 5 bereits in 3 Gruppen aufzuteilen (a, b, c...). Eine gaschromatographische Nachtrennung auf Carbowax 20 M ergab für diese Gruppen die Chromatogramme der Abb. 6.

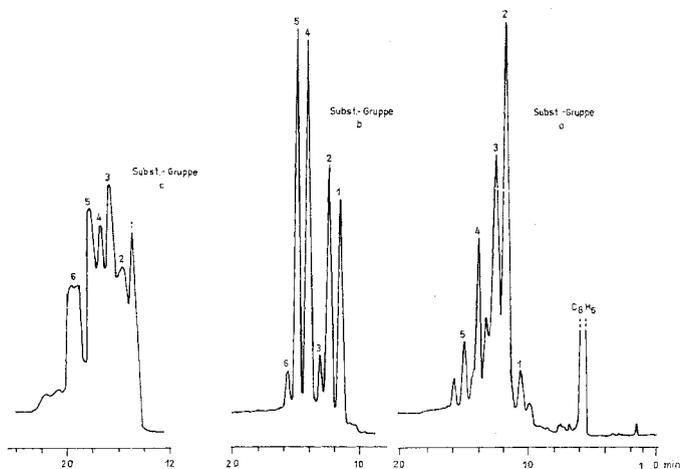


Abb. 6. Gaschromatographische Trennung des  $\text{Si}_4$ -Bereiches. Säule: Carbowax, 100—200°C, 10°C/min Abschn. IV

**Substanzgruppe a.** Abb. 6 läßt bei der weiteren Auftrennung die Gruppen 1—5 deutlich erkennen (Numerierung der Substanzpeaks). Während der Abtrennung des Peaks 1 kristallisiert ein Teil in der Falle (20°C) hinter dem Auslaß-System, wodurch die Isolierung der Verbindung [1]<sup>14</sup> (Tab. 2) ermöglicht wurde. Der flüssige Anteil des Peaks 1 ließ bei erneuter Trennung auf Silikongummi SE 52 fünf weitere Substanzen erkennen, die auf Grund ihrer geringen Anteile nicht zu isolieren waren. Peak 2 entspricht der Verbindung [2], Peak 3 enthält mindestens vier bisher nicht isolierbare Hauptbestandteile (Trennung auf Silikongummi SE 52). Peak 4 läßt sich in zwei Hauptkomponenten zerlegen, von denen die erste die Verbindung [3], die zweite die Verbindung [4] darstellt. Peak 5 ist identisch mit Nr. 5 in Abb. 6b.

<sup>14</sup>) Verbindungen sind im Text und in Tabellen durch die gleiche Nr. [] gekennzeichnet. Die Strukturformeln stehen in Abschn. II.

**Die Substanzgruppe b**, die bei der gaschromatographischen Abtrennung mit Hilfe von Silikongummi völlig einheitlich erscheint, wird auf Carbowax als stationäre Phase in sechs Peaks zerlegt, Abb. 6b. Substanzpeak 1 ergibt bei einer weiteren Trennung auf Silikongummi eine Auftrennung in vier weitere Fraktionen (veränderte Trennbedingungen). Aus dem Gemisch, das im Peak 1, Abb. 6b vorliegt, konnte nur die Komponente 4 identifiziert werden; Verbindung [5]. Peak 2, Abb. 6b ist relativ einheitlich und ermöglicht bei weiterer Reinigung die Isolierung der Verbindung [5]. Peak 3 läßt sich bei der Nachtrennung auf Silikongummi in drei Substanzen zerlegen, die nicht zu isolieren waren. Peak 4 wird durch die nahezu reine Verbindung [3] erzeugt. Aus Peak 5 wurde gaschromatographisch mit Silikongummi als flüssige Phase Verbindung [7] abgetrennt, und in Peak 6 liegt ein Gemisch vor, aus dem Verbindung [8] zu isolieren war.

**Substanzgruppe c.** Abb. 6c. Der Teil c des  $Si_4$ -Bereiches zeigt bei der Trennung auf Carbowax eine Aufspaltung in 6 Komponenten. Diese wurden mit dem präparativen Gaschromatographen abgetrennt und anschließend durch Nachtrennung (auf Carbowax) gereinigt. So wurden jeweils 40–100 mg Substanz erhalten, die z. T. noch weiter aufgetrennt werden konnten. In Peak 1 liegt Verbindung [3] vor. Der bei der Trennung einheitlich erscheinende Peak 2 ist ein Gemisch, dessen Komponenten bei der Trennung auf Silikongummi nur sehr geringe Unterschiede in den Retentionszeiten besitzen. Die weitere Auftrennung auf einer analytischen Säule läßt weitere Substanzen erkennen, von denen Verbindung [3] zu identifizieren war. Ebenso war Peak 3 weiter aufzutrennen, die Verbindungen jedoch nicht eindeutig zu identifizieren. Peak 4 enthält die Verbindung [9] und Peak 5 Verbindung [10], die durch gaschromatographische Reinigung (6 m Säule, Silikongummi) rein abzutrennen war. Peak 6 enthält neben einer noch nicht voll aufgeklärten Substanz die Verbindung [11], die ebenfalls gaschromatographisch abgetrennt wurde (Silikongummi SE 52, 5 m, Temperaturprogramm 100–180°C; 1°C pro Minute).

**$Si_5$ -Bereich.** Die Hauptsubstanzmenge für die Isolierung der Verbindungen mit 5 Si-Atomen lieferten die Gemische [B] und [C], Tab. 1. Chromatogramme Abb. 5. Danach sind drei Hauptkomponenten vorhanden. Diese wurden gemeinsam mit den Nebenbestandteilen gaschromatographisch über Silikongummi SE 52 präparativ abgetrennt und auf Carbowax in fünf Fraktionen zerlegt<sup>12</sup>). Der breite Peak 1 läßt sich über Silikongummi bei einer weiteren Auftrennung in zwei flüssige Verbindungen zerlegen, die bei wiederholter Reinigung auf Carbowax spektroskopisch als Verbindung [12] und [13] zu identifizieren sind. Aus den Peaks 2 und 3 ließen sich keine reinen Substanzen isolieren und auch die aus Peak 4 erhaltene Substanz war nicht eindeutig zu identifizieren. Peak 5 besteht nahezu einheitlich aus Verbindung [14] (rein isoliert durch wiederholt gaschromatographische Reinigung).

**$Si_6$ -Bereich.** Die Auftrennung des  $Si_6$ -Bereiches bereitet erhebliche Schwierigkeiten, da mehrere Verbindungen in ähnlichen Anteilen im Gemisch vorhanden sind und die Voraussetzungen für die präparative Trennung (geringer Dampfdruck) immer ungünstiger werden. Bei der Trennung auf Silikongummi werden weniger günstige Trennleistungen erzielt als auf Carbowax. Aber auch hier ergeben sich bei Säulentemperaturen von 200°C lange Retentionszeiten und starke Verbreiterungen der Peaks. Bei der Auftrennung auf Silikongummi, Abb. 5, ist die Markierung des  $Si_6$ -Bereiches möglich und es gelingt eine Anreicherung, jedoch keine Isolierung reiner Verbindungen. Bei der präparativen Abtrennung mit Carbowax war nur in zwei Fällen eine Isolierung reiner Verbindungen möglich: Peak 1 Verbindung [15], Peak 2 Verbindung [16]. Die übrigen wurden auch auf Silikongummi nachgetrennt, jedoch war auf Grund der sehr ähnlichen Retentionszeiten und der geringen Anteile keine Isolierung möglich.

**$Si_7$ -Bereich.** Für diesen Bereich ist das Auftreten der Kristalle Verbindung [17]  $Si_7C_{16}H_{36}$  charakteristisch. Carbowax scheidet für die präparative Trennung aus (belastbar

bis 220°C, Silikongummi bis 280°C) und Silikongummi gibt nur eine geringe Trennleistung, so daß die Isolierung einer Verbindung auf gaschromatographischem Weg wenig Aussicht hat. Das Gemisch läßt sich jedoch präparativ auf Silikongummi SE 52 in mehrere Fraktionen aufteilen (Abb. 5), so daß durch die erzielte Anreicherung einiger Substanzen ein Auskristallisieren bestimmter Verbindungen erwartet werden kann. Tatsächlich bilden sich in den ersten beiden Fraktionen langsam Kristalle. Durch präparative Nachtrennung des Gemisches auf Silikongummi konnte das Auskristallisieren begünstigt werden und durch weitere Umkristallisation war Verbindung [18] rein zu erhalten. In weiteren Fraktionen waren Kristalle der Verbindung [17] zu identifizieren. Speziell bei der Auftrennung der Substanzgruppe [D], Abb. 5, bilden sich jedoch Kristalle aus, die nach mehrfachem Umkristallisieren als reine Verbindung [20] identifiziert werden.

Die durchgeführten Trennungen lassen erkennen, daß bei den hintereinander liegenden Trennvorgängen der Wechsel zwischen verschiedenen polaren Trennphasen eine Verbesserung der Trennleistung bringt (unterschiedliche Zusammensetzung der Gemische). Bei der gaschromatographischen Trennung wurde das Ausgangsgemisch in der Regel auf Silikongummi SE 52 in Hauptgruppen zerlegt, diese anschließend auf Carbowax aufgetrennt und dann erneut auf Silikongummi nachgetrennt. In vielen Fällen war eine vierte gaschromatographische Reinigung notwendig. Nur auf diese Weise ließen sich die zahlreichen Nebenbestandteile abtrennen. Da die vorliegenden Verbindungen stark zur Nebelbildung neigen und sich schlecht aus dem Gasstrom kondensieren lassen, ist diese Trennung meist mit großen Substanzverlusten verbunden.

Die Untersuchung läßt erkennen, daß vom  $Si_4$ -Bereich aufwärts eine erhebliche Zahl von Verbindungen in geringen Konzentrationen vorhanden ist, die auf diese Weise nicht erfaßt werden kann.

Die Methode der Kapillar-Gaschromatographie hat den Vorteil der großen Trennleistung (analytische Anwendung), jedoch gestattet sie keine präparative Isolierung der getrennten Substanzen (zu geringe Substanzmenge). Um eine weitere Information über diesen Bereich der Pyrolyseprodukte zu erhalten, wurde die vorgetrennte Substanzgruppe [C], Abb. 5c, die den  $Si_4$ — $Si_7$ -Bereich enthält, auf einer Kapillar-Säule getrennt (Kapillar-Säule 100 m, Polyphenyl-äther 5 Ring, 120—220°C, 10°C/min, 6 atü, 20 ml Helium/min Menge: 0,5 µl, Detektor FID) wobei etwa 150 Peaks zu erkennen sind<sup>15)</sup>. Dabei deutet die Verschiebung der Grundlinie auf weitere Substanzen mit geringen Anteilen hin. Dies erklärt die großen Schwierigkeiten bei der präparativen Abtrennung reiner Verbindungen, zumal die Trennleistung von gepackten Säulen ganz erheblich geringer ist. Demnach ist neben einer relativ kleinen Anzahl von Verbindungen, die einen erheblichen Teil des Pyrolyseproduktes darstellen, eine Vielzahl vorhanden, die nur in sehr geringen Prozentanteilen im Pyrolysegemisch vorliegen. Es ist naheliegend, weitere Untersuchungen an diesen Substanzgemischen mit Hilfe einer Kopplung der kapillar-gaschromatographischen Trennung mit einem Massenspektrometer durchzuführen, zu denen bereits informative Vorarbeiten vorliegen<sup>12)</sup>.

## II. Die isolierten Carbosilane

In Tab. 2 sind die isolierten Verbindungen mit ihren Strukturformeln zusammengestellt.

Die Verbindungen lassen sich nach der Zahl der Si-Atome unterteilen. Zum  $Si_4$ -Bereich zählen die Verbindungen [1] bis [11].

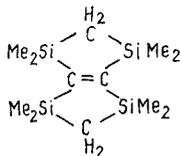
<sup>15)</sup> Der BASF danken wir für die Durchführung der Trennung.

Tabelle 2 Verbindungen aus der Pyrolyse des TMS. Die Kennzeichnung der Atome und Gruppen in den Strukturformeln dient zur Diskussion der PMR-Spektren.

× = Si; ● = C, bzw. CH<sub>2</sub> oder CH; Me = CH<sub>3</sub>; M = Molgewicht; × - = Si-CH<sub>3</sub>

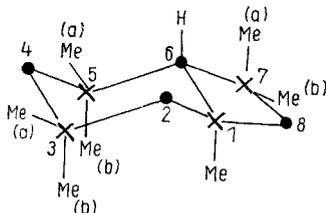
Verbindung  
Nr.

[1]



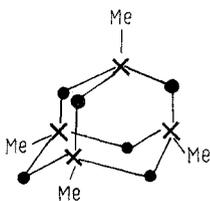
2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyl-2,4,6,8-tetrasilabicyclo[3,3,0]oct-1(5)en  
Si<sub>4</sub>C<sub>12</sub>H<sub>28</sub> M = 284; Smp. 141°C

[2]



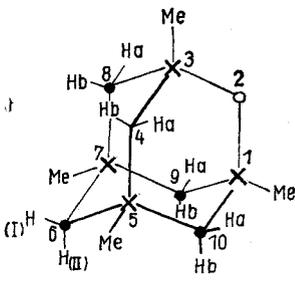
1,3,3,5,5,7,7-Heptamethyl-1,3,5,7-tetrasilabicyclo[4,2,0]octan  
Si<sub>4</sub>C<sub>11</sub>H<sub>28</sub> M = 272

[3]



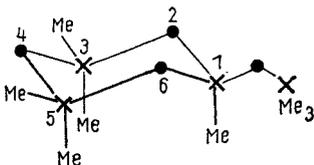
1,3,5,7-Tetramethyl-1,3,5,7-tetrasiladamantan  
Si<sub>4</sub>C<sub>10</sub>H<sub>24</sub> M = 256; Smp. 121--122°C

[4]



1,3,5,7-Tetramethyl-2-oxo-1,3,5,7-tetrasiladamantan  
Si<sub>4</sub>C<sub>9</sub>H<sub>22</sub>O M = 258

[5]

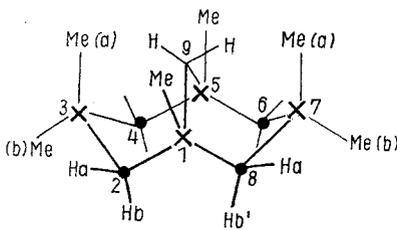


1-Trimethylsilylmethylen-1,3,3,5,5-pentamethyl-1,3,5-trisilacyclohexan  
Si<sub>4</sub>C<sub>12</sub>H<sub>32</sub> M = 288

Tabelle 2 (Fortsetzung)

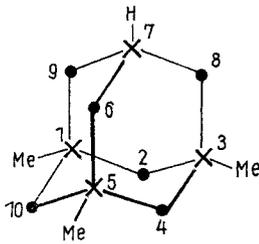
Verbindung  
Nr.

[6]



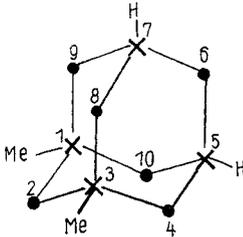
1,3,3,5,7,7-Hexamethyl-1,3,5,7-tetrasiladiscaphan  
 $\text{Si}_4\text{C}_{11}\text{H}_{22}$   $M = 272$

[7]



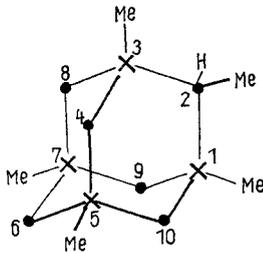
1,3,5-Trimethyl-1,3,5,7-tetrasiladamantan  
 $\text{Si}_4\text{C}_9\text{H}_{22}$   $M = 242$  Smp. 33,5–34,5°C

[8]



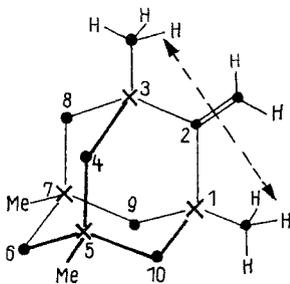
1,3-Dimethyl-1,3,5,7-tetrasiladamantan  
 $\text{Si}_4\text{C}_8\text{H}_{20}$   $M = 228$

[9]



1,2,3,5,7-Pentamethyl-1,3,5,7-tetrasiladamantan  
 $\text{Si}_4\text{C}_{11}\text{H}_{26}$   $M = 270$

[10]

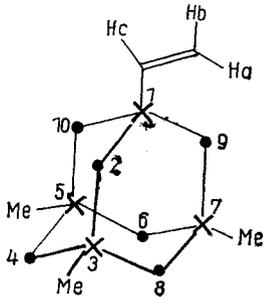


1,3,5,7-Tetramethyl-2-methylen-1,3,5,7-tetrasiladamantan \*  
 $\text{Si}_4\text{C}_{11}\text{H}_{24}$   $M = 268$  Smp. 75–77°C

Tabelle 2 (Fortsetzung)

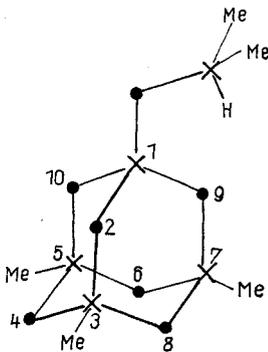
Verbindung  
Nr.

[11]



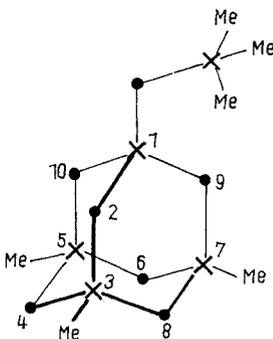
1-Äthylen-3,5,7-trimethyl-1,3,5,7-tetrasiladamantan  
 $\text{Si}_4\text{C}_{11}\text{H}_{24}$   $M = 268$

[12]



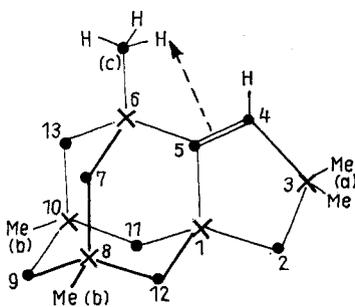
1-Dimethylsilylmethylen-3,5,7-trimethyl-1,3,5,7-tetrasiladamantan  
 $\text{Si}_5\text{C}_{12}\text{H}_{30}$   $M = 314$

[13]



1-Trimethylsilylmethylen-3,5,7-trimethyl-1,3,5,7-tetrasiladamantan  
 $\text{Si}_6\text{C}_{13}\text{H}_{32}$   $M = 328$

[14]

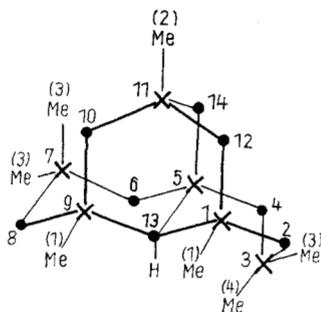


3,3,6,8,10-Pentamethyl-1,3,6,8,10-pentasilatetracyclo[6,3,1,1<sup>6,10</sup>,0<sup>1,5</sup>]trideca-4-en  
 $\text{Si}_5\text{C}_{13}\text{H}_{28}$   $M = 324$  Smp. 74–77°C

Tabelle 2 (Fortsetzung)

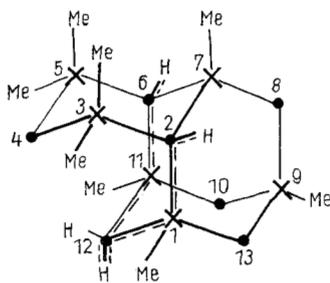
Verbindung  
Nr.

[15]



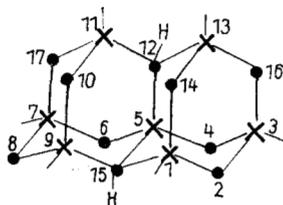
1,3,3,7,7,9,11-Heptamethyl-1,3,5,7,9,11-hexasilatetracyclo[7,3,1,1,0<sup>5,11</sup>,0<sup>5,13</sup>]tetradecan  
Si<sub>6</sub>C<sub>14</sub>H<sub>34</sub> M = 384 Smp. 71–75 °C

[16]



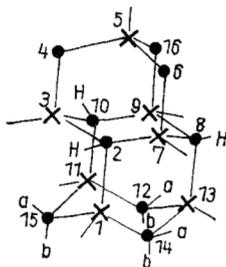
1,3,3,5,5,7,9,11-Octamethyl-1,3,5,7,9,11-hexasilatetracyclo[7,3,1,0<sup>5,7</sup>,0<sup>5,13</sup>]tridecan  
Si<sub>6</sub>C<sub>13</sub>H<sub>36</sub> M = 384 Smp. 125–128 °C

[17]



1,3,7,9,11,13-Hexamethyl-1,3,5,7,9,11,13-heptasilahexacyclo[7,5,1,1,3<sup>13</sup>,1<sup>7,11</sup>,0<sup>5,12</sup>,0<sup>5,15</sup>]heptadecan  
Si<sub>7</sub>C<sub>16</sub>H<sub>36</sub> M = 424 Smp. 225 °C

[18]



1,3,5,7,9,11,13-Heptomethyl-1,3,5,7,9,11,13-heptasilahexacyclo[9,3,1,1<sup>5,9</sup>,0<sup>2,7</sup>,0<sup>2,10</sup>,0<sup>8,12</sup>]hexadecan  
Si<sub>7</sub>C<sub>16</sub>H<sub>36</sub> M = 424 Smp. 240–242 °C

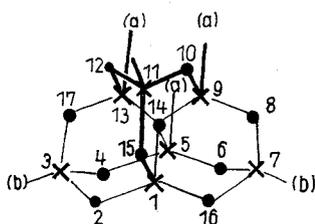
Tabelle 2 (Fortsetzung)

---

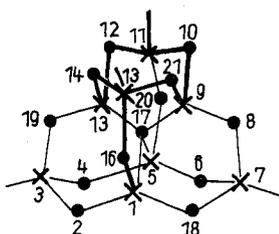
 Verbindung  
 Nr.
 

---

[19]

3,7,9,11,13-Pentamethyl-1,3,5,7,9,11,13-hepta-  
sila-nonascaphanSi<sub>5</sub>C<sub>16</sub>H<sub>38</sub> M = 424 Smp. 225–226,5°C

[20]

3,7,11,15-Tetramethyl-1,3,5,7,9,11,13,15-octa-  
sila-dodecascaphanSi<sub>8</sub>C<sub>17</sub>H<sub>38</sub> M = 464 Smp. 261–266°C

Sowohl zahlenmäßig als auch im % Anteil stehen die 1,3,5,7-Tetraadamantane im Vordergrund (Abs. III), wobei [3] bevorzugt ist. Mit den Verbindungen [9] und [10] werden erstmals Derivate dieses Gerüsts mit einer Substitution am Gerüst-C-Atom in den Pyrolyseprodukten des TMS beobachtet. Die Bildung von [4] geht auf geringe Mengen von O<sub>2</sub> im Reaktionsgefäß während der Pyrolyse zurück, der in diesem bevorzugten Molekülgerüst eingebaut wurde. Die Verbindungen [2] und [5] sind von den bereits früher isolierten 1,3,5-Trisilacyclohexanen und 1,3-Disilacyclobutanen aus zu verstehen<sup>3)</sup>. [1], Smp. 141°C, wurde jetzt erstmals aus den Pyrolyseprodukten des TMS isoliert. Das SiCl-haltige Derivat konnte bereits früher aus den Pyrolyseprodukten des me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> und meSiCl<sub>3</sub> (me = CH<sub>3</sub>) isoliert und identifiziert werden<sup>16)</sup> und war in Verbindung [1] zu überführen, die auch durch eine Kristallstruktur-Bestimmung gesichert ist<sup>17)</sup>. Das Auftreten von [1] in den Pyrolyseprodukten des TMS ist nicht überraschend, da die Bildung von [1] bereits bei Untersuchungen zum thermischen Verhalten des 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disilacyclopentens beobachtet wurde<sup>3)</sup>, das aus den Pyrolyseprodukten des TMS isoliert und anschließend bei 400°C zersetzt wurde.

Im Si<sub>5</sub>-Bereich treten die Verbindungen [12] und [13] als substituierte Derivate von [3] auf. Auch Verbindung [14] läßt als solches betrachten,

---

<sup>16)</sup> G. FRITZ, R. HAASE u. D. KUMMER, Z. anorg. allg. Chem. **365**, 1 (1969).
<sup>17)</sup> H. G. v. SCHNERING, E. KRAHÉ u. G. FRITZ, Z. anorg. allg. Chem. **365**, 113 (1969).

zumal bei der Pyrolyse auch das 1,3-Disilacyclopenten gebildet wird<sup>3</sup>). Im Si<sub>6</sub>-Bereich erscheinen die Verbindungen [15] und [16] mit der gemeinsamen Formel Si<sub>6</sub>C<sub>15</sub>H<sub>36</sub>. Von der bevorzugten 1,3,5,7-Tetrasiladamantan-Struktur aus ist [16] leicht zu verstehen. Mit Verbindung [15] deutet sich ein neues Bauprinzip an, denn die Molekel enthält als Strukturelement das Gerüst des Si-Barrelans, das isoliert in den Pyrolyseprodukten des me<sub>3</sub>SiCl<sub>2</sub> aufgefunden wurde<sup>18</sup>).

Im Si<sub>7</sub>-Bereich werden die Derivate [17], [18], [19] mit der Formel Si<sub>7</sub>C<sub>16</sub>H<sub>36</sub> isoliert. [17] ist ein Carborundan (Si—C-Sechsringe in Sesselform, Molekülgerüst Ausschnitt aus dem Idealgitter des Carborunds<sup>4</sup>)<sup>5</sup>). [19] enthält die Si—C-Sechsringe ausschließlich in Bootform. Verbindung [18] ist die Kombination von Sessel- und Bootform der Sechsringe in der Molekel. Die obere Hälfte hat eine Si-Adamantanstruktur mit Sechsringen in Sesselform, während die untere Hälfte die drei seitlichen Si—C-Sechsringe in Wannenförmigkeit enthält. Verbindung [20] Si<sub>8</sub>C<sub>17</sub>H<sub>36</sub> ist aus zwölf Si—C-Sechsringen in Bootform aufgebaut und hochsymmetrisch, Symmetrie 23-T.

Der enge Zusammenhang im Aufbau von Verbindung [19] und [20] ist leicht zu erkennen. Verbindung [20] läßt sich als Vereinigung von vier Si-Barrelangerüsten verstehen, die das zentrale C-Atom 17 gemeinsam haben. Verbindung [19] ist um eine Si—CH<sub>3</sub>-Gruppe ärmer als Verbindung [20] und damit fehlt ihr gegenüber [20] die optimale Verknüpfungsmöglichkeit zu Sechsringsystemen; [19] enthält 9 Si—C-Sechsringe in Boot-Form und hat eine dreizählige Achse.

Die einfachste Verbindung mit zwei Si—C-Sechsringen in Bootform ist Verbindung [6]<sup>19</sup>). Wegen der nur wenig übersichtlichen offiziellen Nomenklatur bei komplizierteren Verbindungen schlagen wir vor<sup>20</sup>), die Verbindungen mit Si—C-Sechsringen in Boot-Form als Si-scaphane (scapha das Boot) zu bezeichnen, wobei das Zahlwort die Anzahl der Sechsringe in Boot-Form angibt.

[6] 1,3,5,7-Tetrasiladiscaphan

[19] 1,3,5,7,9,11,13-Heptasiladiscaphan

[20] 1,3,5,7,9,11,13,15-Octasiladiscaphan

Die Molekülgerüste von [19] und [20] sind nicht so starr wie die der Carborundane [17], [7] u. ä.<sup>5</sup>). Darin besteht ein charakteristischer Unterschied zwischen dem Strukturprinzip der Carborundane und dem der Si-

<sup>18</sup>) G. FRITZ, H. J. DANNAPPEL u. E. MATERN, unveröffentlicht; Dissertation H. J. DANNAPPEL, Karlsruhe 1972.

<sup>19</sup>) G. FRITZ, H. J. DANNAPPEL u. G. MARQUARDT, Z. anorg. allg. Chem. **404**, 51 (1974).

<sup>20</sup>) G. FRITZ, G. MARQUARDT u. H. SCHEER, Angew. Chem., **85**, 587 (1973); int. Edit. **12**, 654 (1973).

scaphane, was bereits bei Verbindung [6] und seinen Derivaten zu erkennen ist<sup>19)</sup> und auch aus der Röntgenstrukturuntersuchung an Verbindung [20] (durchgeführt von v. SCHNERING u. Mitarb.<sup>21)</sup>) hervorgeht.

Im folgenden sind Einzelheiten zur Untersuchung der in Tab. 2 angegebenen Verbindungen zusammengestellt.

**Verbindung [2].** Der flüssigen Verbindung [2] wird auf Grund der PMR- und massenspektrometrischen Untersuchung und des beobachteten hohen Reaktionsvermögens die Formel [2] zugeschrieben. [2] entfärbt Brom und zeigt die von einem 1,3-Disilacyclobutan-Ring erwartete Reaktivität. Die exakte Massenbestimmung (Tab. 3) ergibt die Summenformel  $\text{Si}_4\text{C}_{11}\text{H}_{28}$ , und die zahlreichen Signale im PMR-Spektrum deuten auf eine unsymmetrische Struktur hin, wobei sich die Resonanzbereiche der  $\text{SiCH}_3$ -,  $\text{Si}_2\text{CH}_2$ - und  $\text{Si}_3\text{CH}$ -Protonen teilweise überlagern. Weitere Protonenarten sind in der Verbindung auf Grund des Übersichtsspektrums auszuschließen. Die beobachteten  $\tau$ -Werte der stark zum Tieffeld verschobenen  $\text{SiCH}_3$ -Resonanzen (bisher nur bei dem Si-vollmethylierten 1,3-Disilacyclobutan beobachtet) lassen sich mit dieser Struktur vereinbaren. Das Molekülmodell von [2] zeigt für alle Methylgruppen eine unterschiedliche chemische Umgebung, so daß im Resonanzbereich der Si— $\text{CH}_3$ -Protonen insgesamt 7 Signale möglich sind. Zusätzlich kann eine Überlagerung durch die  $\text{Si}_2\text{CH}_2$ -Protonen des 1,3-Disilacyclobutan-Ringes erfolgen, da speziell diese Protonen ebenfalls in dem gleichen Bereich absorbieren. Dementsprechend sind die Methylprotonen 7a, 7b und 1 den  $\tau$ -Werten 9,71; 9,73 und 9,77 ppm zuzuordnen. Die Protonen der Gruppen 3a, 3b, 5a und 5b und 8 ( $\text{Si}_2\text{CH}_2$ ) dagegen den Signalen bei  $\tau = 9,90$ ; 9,98; 10,02 und 9,94 (Reihenfolge nicht bestimmbar). Die restlichen Resonanzen bei  $\tau = 10,10$ ; 10,27 und 10,31 ppm entsprechen den Methylen-Protonen des 6-Ringes, sowie der  $\text{Si}_3\text{CH}$ -Gruppe am C-Atom 6. Das relative Intensitätsverhältnis der Protonenarten stimmt mit dem berechneten überein. Die intensivste Massenlinie des Massenspektrums bei 257 ( $\text{Si}_4\text{C}_{10}\text{H}_{25}$ ) entsteht durch Abspaltung einer Methylgruppe. Die Masse 201 ( $\text{Si}_3\text{C}_8\text{H}_{21}$ ) wird durch den 6-Ring bedingt, der durch Abspaltung einer Si— $(\text{CH}_3)_2$ — $\text{CH}_2$ -Gruppe aus dem Vierring der Verbindung entstehen kann.

**Verbindung [3].** Verbindung [3] wurde schon früher aus den Pyrolyseprodukten des TMS isoliert<sup>16)22)23)</sup> und ist gut bekannt<sup>23)</sup>, so daß sie spektroskopisch leicht zu identifizieren war.

<sup>21)</sup> H. G. v. SCHNERING, G. SAVITZKI, K. PETERS u. K. F. TEBBE, Z. anorg. allg. Chem. **404**, 38 (1974), folgende Abhandlung.

<sup>22)</sup> G. FRITZ u. J. GROBE, Z. anorg. allg. Chem. **299**, 201 (1959); **315**, 157 (1962).

<sup>23)</sup> E. W. KRAHÉ, R. MATTES, K. F. TEBBE, H. G. v. SCHNERING u. G. FRITZ, Z. anorg. allg. Chem. **393**, 74 (1972).

Tabelle 3 Exakte Massenbestimmung

Ver- bindung	exakte Masse	gemessen	berechnet	Differenz in ppm
[1]	Si <sub>4</sub> C <sub>12</sub> H <sub>28</sub>	284,127547	284,126808	2,6
[4]	Si <sub>4</sub> C <sub>9</sub> H <sub>22</sub> O	258,074719	258,074773	0,2
	M - 2 CH <sub>3</sub>	114,013805	114,013911	0,9
	Si <sub>4</sub> C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>1/2</sub>			
	<sup>28</sup> Si <sub>3</sub> <sup>29</sup> SiC <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>1/2</sub>	114,514144	114,513693	3,9
	M - CH <sub>3</sub>	245,047961	245,048132	0,7
	<sup>28</sup> Si <sub>3</sub> <sup>30</sup> SiC <sub>8</sub> H <sub>19</sub> O			
[5]	Si <sub>4</sub> C <sub>12</sub> H <sub>32</sub>	288,157482	288,158108	2,2
[7]	M - CH <sub>3/2</sub>	113,527752	113,528191	3,9
	Si <sub>4</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19/2</sub>			
	M-2 CH <sub>3/2</sub>	106,016875	106,016457	4,0
	Si <sub>4</sub> C <sub>7</sub> H <sub>16/2</sub>			
[10]	Si <sub>4</sub> C <sub>11</sub> H <sub>28</sub>	268,095835	268,095508	1,2
	<sup>28</sup> Si <sub>3</sub> <sup>29</sup> SiC <sub>9</sub> H <sub>19/2</sub>	119,524883	119,524061	6,9
	Si <sub>4</sub> H <sub>3</sub> H <sub>18/2</sub>	119,024129	119,024279	1,3
[12]	Si <sub>4</sub> C <sub>12</sub> H <sub>30</sub>	314,118841	314,119082	1,7
	<sup>28</sup> Si <sub>4</sub> <sup>29</sup> SiC <sub>12</sub> H <sub>30</sub>	315,118932	315,118949	0,05
	M - H	313,111892	313,111560	1,1
	Si <sub>5</sub> C <sub>12</sub> H <sub>29</sub>			
	M - CH <sub>3</sub>	299,095797	299,095910	0,4
	Si <sub>5</sub> C <sub>11</sub> H <sub>27</sub>			
[13]	Si <sub>5</sub> C <sub>13</sub> H <sub>31</sub>	328,135532	328,135035	1,5
	M - CH <sub>3</sub>	313,111185	313,111560	1,2
	Si <sub>5</sub> C <sub>12</sub> H <sub>29</sub>			
	<sup>28</sup> Si <sub>5</sub> <sup>29</sup> SiC <sub>12</sub> H <sub>29</sub>	314,111417	314,111124	0,9
[14]	Si <sub>5</sub> C <sub>13</sub> H <sub>33</sub>	324,103538	324,103735	0,6
	M - CH <sub>3</sub>	309,079863	309,080260	1,3
	Si <sub>5</sub> C <sub>12</sub> H <sub>29</sub>			
	Si <sub>5</sub> C <sub>11</sub> <sup>13</sup> CH <sub>25</sub>	310,083347	310,083614	0,8
	Si <sub>5</sub> C <sub>9</sub> H <sub>18/2</sub>	133,012655	133,012742	0,6
[15]	Si <sub>4</sub> C <sub>13</sub> H <sub>30</sub>	384,140195	384,143262	8,0
	M - CH <sub>3</sub>	369,121516	369,119787	4,7
	Si <sub>4</sub> C <sub>14</sub> H <sub>33</sub>			
[18]	M - CH <sub>3</sub>	409,098164	409,096714	3,5
	Si <sub>5</sub> C <sub>13</sub> H <sub>33</sub>			
	Si <sub>4</sub> C <sub>14</sub> H <sub>30/2</sub>	197,036795	197,036619	0,9
	<sup>28</sup> Si <sub>4</sub> <sup>29</sup> SiC <sub>14</sub> H <sub>30/2</sub>	197,536134	197,536401	1,3
[19]	Si <sub>4</sub> C <sub>16</sub> H <sub>36</sub>	424,119996	424,120189	0,5
	M - CH <sub>3</sub>	409,097152	409,096714	1,1
	Si <sub>4</sub> C <sub>15</sub> H <sub>33</sub>			
	<sup>28</sup> Si <sub>4</sub> <sup>29</sup> SiC <sub>15</sub> H <sub>33</sub>	410,096632	410,096278	0,9
	Si <sub>4</sub> C <sub>16</sub> H <sub>36/2</sub>	212,061887	212,060094	8,4
	Si <sub>4</sub> C <sub>13</sub> H <sub>26/2</sub>	190,028648	190,028794	0,8
[20]	Si <sub>4</sub> C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	464,096137	464,097116	2,1
	M - CH <sub>3</sub>	449,073640	449,073641	0,001
	Si <sub>4</sub> C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>			
	Si <sub>4</sub> C <sub>15</sub> H <sub>30/2</sub>	217,024976	217,025083	0,5
	<sup>28</sup> Si <sub>4</sub> <sup>29</sup> SiC <sub>16</sub> H <sub>30/2</sub>	217,524683	217,524865	0,8
	Si <sub>4</sub> C <sub>17</sub> H <sub>36/2</sub>	232,048987	232,048558	1,8
[2]	Si <sub>4</sub> C <sub>11</sub> H <sub>28</sub>	[6]*	Si <sub>4</sub> C <sub>11</sub> H <sub>28</sub>	[11]*
	Si <sub>4</sub> C <sub>10</sub> H <sub>25</sub>		Si <sub>4</sub> C <sub>10</sub> H <sub>25</sub>	
	Si <sub>4</sub> C <sub>9</sub> H <sub>21</sub>			Si <sub>4</sub> C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>
				M - CH <sub>3</sub>
				Si <sub>4</sub> C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>
[16]*	M - CH <sub>3</sub>	Bei den Verbindungen [2], [6], [11], [16] erfolgte die exakte Klassenbestimmung durch Vergleich der gemessenen Werte mit der Spektrenkartei des Instituts		
	Si <sub>4</sub> C <sub>14</sub> H <sub>33</sub>			
	Si <sub>4</sub> C <sub>13</sub> H <sub>31</sub>			
	Si <sub>4</sub> C <sub>13</sub> H <sub>29</sub>			

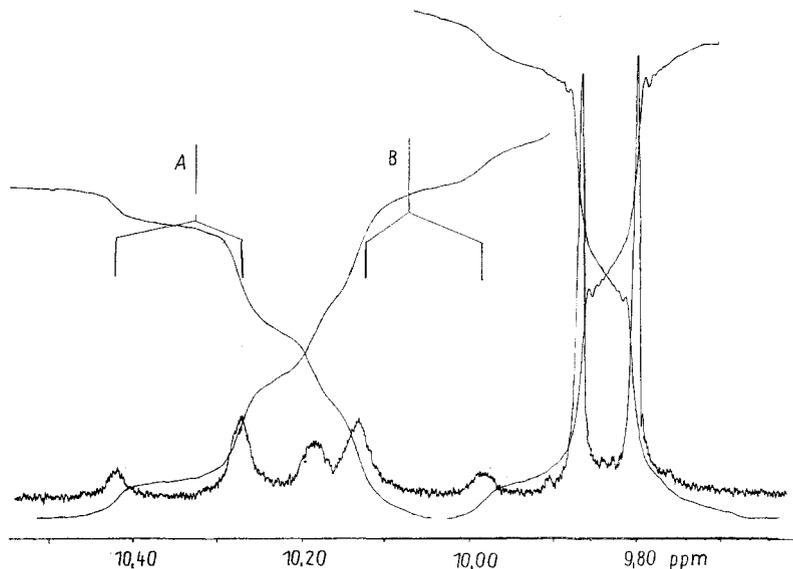


Abb. 7. PMR-Spektrum von Verbindung [4]. 90 MHz; in  $\text{CCl}_4/\text{HCCl}_3$  2:1; 2 Hz/cm

**Verbindung [4].** In Abb. 7 ist das PMR-Spektrum von [4] wiedergegeben. Die zwei im  $\text{Si}-\text{CH}_3$ -Bereich auftretenden Signale mit dem relativen Intensitätsverhältnis 1:1 sind den jeweils äquivalenten  $\text{CH}_3$ -Gruppen 1, 3 und 5, 7 zuzuordnen. Da erfahrungsgemäß eine Verschiebung der  $\text{CH}_3$ -Resonanzen von  $\text{OSiCH}_3$ -Gruppen gegenüber  $\text{CH}_2-\text{SiCH}_3$ -Gruppen zu tieferem Feld erfolgt, ist das Signal bei  $\tau = 9,80$  ppm den Methylprotonen 1 und 3, das Singulett bei  $\tau = 9,85$  ppm den  $\text{CH}_3$ -Gruppen 5 und 7 zuzuordnen. Der  $\text{Si}_2\text{CH}_2$ -Bereich gliedert sich auf in ein Singulett ( $\tau = 10,185$  ppm) der 2 Protonen gleicher chemischer Umgebung am C-Atom 6 und ein AB-System, gebildet durch die insgesamt 8 Protonen der C-Atome 4, 8, 9 und 10 mit den Werten  $\tau_A = 10,32$  ppm,  $\tau_B = 10,08$  ppm; Kopplungskonstante  $J_{AB} = 13,4$  Hz. Die Verbreiterung der  $\text{CH}_2$ -Signale im Spektrum läßt sich durch eine Fernkopplung zwischen Protonen unterschiedlicher chemischer Umgebung über vier Bindungen (W-Form) erklären<sup>4)24)</sup>  $\text{C}_{(6)}\text{H}_{(\text{II})}-\text{C}_{(4)}\text{H}_a$  bzw.  $\text{C}_{(6)}\text{H}_{(\text{II})}-\text{C}_{(8)}\text{H}_a$  und  $\text{C}_{(6)}\text{H}_{(\text{I})}-\text{C}_{(10)}\text{H}_a$  bzw.  $\text{C}_{(6)}\text{H}_{(\text{I})}-\text{C}_{(9)}\text{H}_a$ . Das Massenspektrum zeigt eine ungewöhnlich hohe Intensität des Molekülpeaks 228 ( $\text{Si}_4\text{C}_9\text{H}_{22}\text{O}$ ). Die höchste Intensität besitzt die Masse 243 ( $\text{M}-\text{CH}_3=\text{Si}_4\text{C}_8\text{H}_{19}\text{O}$ ), und das doppelt ionisierte Bruchstück  $\text{Si}_4\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$  ( $\text{M}/e = 114$ ) ist durch Abspaltung von zwei  $\text{CH}_3$ -Gruppen gebildet worden.

<sup>24)</sup> S. STERNHELL, *Quart. Rev. (chem. Soc. London)* **23**, 236 (1969).

Die Bildung der Verbindung [4] ist durch Eindringen geringer Sauerstoffmengen in das Pyrolysegemisch zu erklären und wurde ebenso bei der Pyrolyse des  $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$  beobachtet<sup>25</sup>). [4] wurde in einer Patentauslegung angegeben<sup>26</sup>), aber auf einem anderen Wege dargestellt.

**Verbindung [5].** Das PMR-Spektrum zeigt im  $\text{SiCH}_3$ -Bereich drei Signale mit den Werten  $\tau = 9,92; 9,955; 9,98$  ppm; relatives Intensitätsverhältnis 1:4:3 (3,3:11,9:9,1). Die Zuordnung der tertiären Methylgruppe zu den vier übrigen an den Si-Atomen 3, 5 und zu den drei Methylgruppen der Kette ergibt sich aus dem Intensitätsverhältnis. Die Protonenresonanzen liegen bei  $\tau$ -Werten, wie die in der Reihenfolge  $\equiv\text{Si}-\text{CH}_3$ ,  $=\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  nach den bisherigen Erfahrungen zu erwarten sind. Im Bereich der  $\text{Si}_2\text{CH}_2$ -Resonanzen sind zwei Signale ( $\tau = 10,23$  ppm und  $\tau = 10,295$  ppm) im Intensitätsverhältnis 1:3 (1,8:6) zu beobachten, wobei das höhere Signal zusätzlich eine Schulter bei etwa  $\tau = 10,31$  ppm zeigt. Das Signal der  $\text{CH}_2$ -Protonen in der Kette liegt bei tieferem und das der drei Ring- $\text{CH}_2$ -Gruppen bei höherem Feld, so daß sich aus dem relativen Intensitätsverhältnis die Zuordnung ergibt. Die beobachtete Schulter deutet auf geringe Unterschiede in der chemischen Verschiebung der Ring-methylengruppen hin, da die beiden der Kette benachbarten äquivalenten Gruppen 2 und 6 eine andere Umgebung besitzen als 4. Das Massenspektrum (Tab. 3) bestätigt die Summenformel. Neben der intensivsten Masselinie 273  $\text{Si}_4\text{C}_{11}\text{H}_{29}$  ( $\text{M}-\text{CH}_3$ ) ist die große Häufigkeit durch Abspaltung der Seitenkette gebildeten Masse 201 ( $\text{Si}_3\text{C}_8\text{H}_{21} = \text{M}-\text{SiC}_4\text{H}_{11}$  für das Spektrum charakteristisch.

**Verbindung [6]**<sup>20</sup>). [6] wurde jetzt erstmals in den Pyrolyseprodukten des TMS nachgewiesen. Die Strukturformeln wurden schon früher im Zusammenhang mit der des 1, 3, 5, 7-Tetrasilol-adamantans diskutiert<sup>22</sup>). Aus Gründen der Strukturaufklärung von Pyrolyseprodukten des TMS ist [6] bereits über eine metallorganische Synthese aufgebaut worden<sup>27</sup>). Nach den PMR-Untersuchungen liegt [6] in der doppelten Bootform vor. Die PMR-spektroskopische Untersuchung von [6] wird in Zusammenhang mit weiteren Derivaten dieses Typs in der folgenden Arbeit wiedergegeben<sup>19</sup>).

**Verbindung [7].** Das Massenspektrum von [7] ergibt die Summenformel  $\text{Si}_4\text{C}_9\text{H}_{22}$ , Tab. 3, und die Abbaufolge ist charakteristisch für diese Verbindungsklasse. Die PMR-spektroskopische Untersuchung zeigt in Benzol eine nahezu vollständige Auflösung im  $\text{Si}_2\text{CH}_2$ -Bereich (im Gegensatz zu  $\text{CCl}_4$ ).

<sup>25</sup>) G. FRITZ u. J. MAAS, unveröffentlicht; Dissertation J. MAAS, Karlsruhe 1972.

<sup>26</sup>) Dow Corning Corp., Midland, Mich. USA, P. 21 23 344.3.

<sup>27</sup>) G. FRITZ u. G. MAASS. Z. anorg. allg. Chem. **386**, 163 (1971).

Das Spektrum enthält drei äquivalente Methylgruppen, die das Singulett bei  $\tau = 9,88$  ppm ( $\text{CCl}_4$ : 9,88 ppm) ergeben. Auf die  $\text{CH}_2$ -Gruppen 2, 4, 10 ist das Signal  $\tau = 10,275$  ppm ( $\text{CCl}_4$ : 10,20 ppm) und auf die  $\text{CH}_2$ -Gruppen 6, 8, 9 das Signal bei  $\tau = 10,21$  ppm ( $\text{CCl}_4$ : 10,175 ppm) zurückzuführen. Die SiH-Gruppe verschiebt die Absorption der  $\text{CH}_2$ -Protonen 6, 8, 9 zu tieferem Feld und es ist eine Vergrößerung der Halbwertsbreite dieses Singuletts durch die Spin-Spin-Kopplung mit dem SiH-Proton zu beobachten. Das breite SiH-Signal  $\tau = 5,31$  ppm läßt die Septett-Struktur nicht erkennen. Diese ist auf die vorgegebenen Winkelverhältnisse zurückzuführen, die in diesem Fall (KARPLUS-Beziehung<sup>28</sup>) nur eine sehr kleine Kopplungskonstante zulassen;  $J = 0,8/1$  Hz. Im  $\text{Si}_2\text{CH}_2$ -Bereich beträgt die Differenz der chemischen Verschiebungen von beiden Singulett in  $\text{CCl}_4$  0,025 ppm, in Benzol 0,065 ppm. Dieser günstige Lösungsmittelleffekt des Benzols ermöglicht eine Integration, die das Verhältnis der einzelnen Protonenarten zu 1:9:6:6 wiedergibt.

Neben Verbindung [7] wurde das 1,3-Dimethyl-1,3,5,7-tetrasiladamantan Verbindung [8] nachgewiesen, dessen Struktur durch das PMR-Spektrum und die massenspektrometrische Untersuchung belegt wird. [8] entsteht in wesentlich größerem Anteil bei der Pyrolyse des  $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ <sup>25</sup> und wird dort beschrieben werden.

**Verbindung [9].** Die Struktur von [9] ist auf Grund des PMR-Spektrums und der massenspektrometrischen Untersuchung gesichert. [9] wurde erstmals bei der Pyrolyse des  $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$  isoliert und eindeutig beschrieben, worauf hier hingewiesen wird<sup>25</sup>).

**Verbindung [10].** Die bisher unbekannt Verbindung [10] wurde aus den Pyrolyseprodukten des TMS isoliert. Das PMR-Spektrum läßt in der  $\text{C}=\text{CH}_2$ -Region bei  $\tau = 3,93$  ppm in  $\text{CCl}_4$  (in Benzol  $\tau = 3,84$  ppm) ein scharfes unaufgespaltenes Signal erkennen, das zu den übrigen Protonenarten der Molekel im relativen Verhältnis 2:21 (2,1:21,5) steht. Diese Resonanz (Singulett) zeigt durch Lage und Intensität die Vinylgruppe an. Die zwei gleich großen Signale im  $\text{SiCH}_3$ -Bereich  $\tau = 9,82$  und  $9,89$  ppm, ergeben sich durch die Aufspaltung der insgesamt vier Methylgruppen in zwei äquivalente Paare. Das Signal bei  $\tau = 9,89$  ist den  $\text{CH}_3$ -Gruppen 5 und 7 zuzuordnen, da diese eine ähnliche chemische Umgebung haben, wie die  $\text{CH}_3$ -Gruppen im Si-vollmethylierten 1,3,5,7-Tetrasiladamantan ( $\tau = 9,91$  ppm). Dagegen ist die Tieffeldverschiebung der  $\text{SiCH}_3$ -Signale der Gruppen 1 und 3 durch den räumlichen Anisotropieeffekt der Doppelbindung<sup>29</sup> zu erklären (Pfeilrichtung Formel [10]). Die Äquivalenz der Methylgruppen 4, 8, 9, 10

<sup>28</sup>) M. KARPLUS, J. chem. Physics **30**, 11 (1959); J. Amer. chem. Soc. **85**, 2870 (1963).

<sup>29</sup>) D. H. WILLIAMS u. J. FLEMING, Spektroskopische Methoden der org. Chemie, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

wird durch das Molekülmodell deutlich, während die Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe 6 eine davon verschiedene Umgebung besitzen. Ein AB-Spektrum bildet sich auf Grund des zu geringen Unterschieds nicht aus. Das PMR-Spektrum zeigt, daß eine Aufspaltung der Signale im  $\text{Si}_2\text{CH}_2$ -Bereich in  $\text{CCl}_4$  nicht gelingt. Das Singulett bei  $\tau = 10,21$  ppm muß demnach alle 10 Gerüst-Protonen anzeigen, wie es durch die Integration bewiesen wird; relatives Intensitätsverhältnis  $\text{Si}_2\text{C}=\text{CH}_2:\text{SiCH}_3$  (1, 3): $\text{SiCH}_3$ (5, 7): $\text{Si}_2\text{CH}_2 = 2:6:6:10$  (2,1:5,9:6,3:9,8). Dagegen erfolgt eine weitere Aufspaltung des Singuletts der Gerüstmethylenprotonen in Benzol. Neben den  $\text{SiCH}_3$ -Signalen bei  $\tau = 9,72$  und  $\tau = 9,80$  sind so im  $\text{Si}_2\text{CH}_2$ -Bereich zwei getrennte Resonanzen bei den  $\tau$ -Werten 10,28 und 10,32 ppm im relativen Intensitätsverhältnis 4:1 (7,9:2,2) zu beobachten. Die massenspektrometrische Bestimmung sichert durch die exakte Massenbestimmung die Summenformel  $\text{Si}_4\text{C}_{11}\text{H}_{24}$  (Tab. 3). Neben dem häufigsten Bruchstück 253 ( $\text{M}-\text{CH}_3$ ) tritt das positiv geladene Molekülion mit einer relativ hohen Häufigkeit (16%) auf, und in dem Bruchstückion  $\text{Si}_4\text{C}_9\text{H}_{18}$  (doppelionisiert)  $119 = \text{M} - 2\text{CH}_{3/2}$  liegt das intakte Molekülgerüst vor.

**Verbindung [11].** Für Verbindung [11] ist folgendes PMR-Spektrum zu erwarten: im  $\text{SiCH}_3$ -Bereich ein Singulett für die drei äquivalenten tertiären Methylgruppen 3, 5, 7; im  $\text{Si}_2\text{CH}_2$ -Bereich ein Signal für die sechs äquivalenten Protonen der C-Atome 2, 9, 10 und ein zweites für die nahezu äquivalenten sechs Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen 4, 6, 8. Schließlich ist im Vinylbereich ein ABC-Spektrum der nicht äquivalenten Protonen Ha, Hb, Hc vorzusehen. Das aufgenommene Spektrum erfüllt diese Forderung im  $\text{SiCH}_3$ - und  $\text{Si}_2\text{CH}_2$ -Bereich vollständig: Singulett bei  $\tau = 9,88$  ppm und zwei weitere Signale bei  $\tau = 10,20$  und  $10,25$  ppm im relativen Intensitätsverhältnis  $\text{SiCH}_3:\text{Si}_2\text{CH}_2:\text{Si}_2\text{CH}_2 = 3:2:2$  (9,6:6,7:6). Von der  $\text{SiCH}=\text{CH}_2$ -Signalgruppe sind auf Grund des ungünstigen Signalrauschverhältnisses nur drei Resonanzen bei  $\tau$ -Werten 4,08, 4,17 und 4,30 ppm erkennbar. Das Massenspektrum enthält den Molekülpeak 268 für  $\text{M} = \text{Si}_4\text{C}_{11}\text{H}_{28}$  und zu erwartende Bruchstücke (Tab. 3).

**Verbindung [12].** Die massenspektrometrische Untersuchung sichert die Summenformel  $\text{Si}_5\text{C}_{12}\text{H}_{30}$ . Neben dem Molekülpeak M-314,  $\text{Si}_5\text{C}_{12}\text{H}_{30}$ , erscheint die für eine SiH-haltige Verbindung charakteristische Masse  $\text{M}-\text{H} = \text{Si}_5\text{C}_{12}\text{H}_{29}$  313; häufigstes Bruchstückion ist  $\text{M}-\text{CH}_3$  299 =  $\text{Si}_5\text{C}_{11}\text{H}_{27}$ . Die PMR-Untersuchung sichert die Strukturformel [12]. Das Signal der SiH-Gruppe wird zu einem Multiplett bei  $\tau = 6,54$  ppm aufgespalten; Kopplungskonstante  $J_{\text{HSi}-\text{CH}_2} = 3,8$  Hz. Während die Protonen der  $\text{SiCH}_3$ -Gruppen 3, 5 und 7 ein Singulett bei  $\tau = 9,90$  ppm ergeben, koppeln die Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen in der Seitenkette mit dem SiH-Proton, so daß ein Dublett

bei  $\tau = 9,91$  ppm entsteht; Kopplungskonstante  $J_{\text{HSiCH}_3} = 3,6$  Hz. Im  $\text{Si}_2\text{CH}_2$ -Bereich treten zwei gleich große Signale bei  $\tau = 10,25$  und  $10,28$  ppm auf (verursacht durch die  $\text{CH}_2$ -Gruppen 2, 9, 10 bzw. 4, 6, 8 sowie ein Dublett der  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Seitenkette bei  $\tau = 10,165$  ppm; Kopplungskonstante  $J_{\text{HSiCH}_2} = 3,8$  Hz. Die aus meßtechnischen Gründen nicht auflösbare geringe Differenz der Kopplungskonstanten  $J_{\text{HSiCH}_2}$  und  $J_{\text{HSiCH}_3}$  von  $0,2$  Hz bewirkt bei dem SiH-Multipllett eine gemeinsame Kopplungskonstante. Dabei sind die Außenlinien des zu erwartenden Nonetts sehr intensitätsschwach, so daß nur ein Septett zu beobachten ist. Die Größe der beiden Kopplungskonstanten und die chemische Verschiebung des Multiplletts weisen auf Grund von Erfahrungswerten eindeutig auf die SiH-Protonen einer Kette hin. Der Einfluß der SiH-Gruppe macht sich gegenüber den Signalen der vollmethylierten Verbindungen [13] durch eine Tieffeldverschiebung der Ketten- $\text{CH}_3$  und Ketten- $\text{CH}_2$ -Resonanzen sowie der Gerüst- $\text{CH}_2$ -Protonen 2, 9, 10 bemerkbar<sup>25</sup>). Dagegen stimmen die Werte des  $\text{SiCH}_3$ -Signals ( $\tau = 9,90$  ppm) und  $\text{Si}_2\text{CH}_2$ -Signales ( $\tau = 10,28$  ppm) mit denen des Si-methylierten Tetrasiladamantans fast überein ( $\tau = 9,98$  bzw.  $10,28$  ppm). Eine Integration gibt das für die Verbindung [12] zu erwartende relative Verhältnis der verschiedenen Protonenarten hinreichend genau wieder. SiH:SiCH<sub>3</sub>:SiCH<sub>3</sub>:CH<sub>2</sub>:CH<sub>2</sub> ber. 1:12:3:2:12; gemessen 0,7:12,0:3,2:1,9:11,1.

Das Doppelresonanzexperiment bestätigt die angegebene Struktur. Beim Einstrahlen in die Frequenz der SiH-Resonanz wird aus den beiden angegebenen Dubletts je ein Singulett.

**Verbindung [13].** Die massenspektrometrische Untersuchung ergibt für die flüssige Verbindung die Formel  $\text{Si}_5\text{C}_{13}\text{H}_{32}$  (Molekülpeak 4%); häufigste Masse ist Bruchstückion  $\text{M}-\text{CH}_3 = 313$  ( $\text{Si}_5\text{C}_{13}\text{H}_{29}$ ). Die beobachtete Masse 241  $\text{Si}_4\text{C}_9\text{H}_{21}$  ( $\text{M}-\text{SiC}_4\text{H}_{11}$ ) entsteht durch Abspaltung der Seitenkette. Das PMR-Spektrum zeigt insgesamt vier Singulettts im  $\text{SiCH}_3$ - und  $\text{Si}_2\text{CH}_2$ -Bereich. Dabei stehen die beiden Methylprotonen-Signale bei  $\tau = 9,90$  ppm und  $\tau = 9,98$  ppm im Intensitätsverhältnis 1:1 (9,5:9,1). Die drei äquivalenten Gerüstmethyl-Gruppen 3, 5, 7 sind erfahrungsgemäß dem Signal bei tieferem Feld zuzuordnen, da die äquivalenten Kettenmethylgruppen wegen der erhöhten gegenseitigen Abschirmung bei höherem Feld absorbieren. Nach dem Modell können im  $\text{Si}_2\text{CH}_2$ -Bereich maximal drei Resonanzen auftreten: das der  $\text{CH}_2$ -Gruppe in der Kette, der 6 äquivalenten Protonen an den Kohlenstoffatomen 2, 9, 10 und den sechs restlichen nahezu äquivalenten Protonen 4, 6, 8. Dagegen zeigt die Messung bei der Verwendung von  $\text{CCl}_4$  als Lösungsmittel neben dem Signal der Kettenmethylenprotonen bei  $\tau = 19,18$  ppm eine nicht aufgespaltene Resonanz mit großer Halbwertsbreite

im Bereich der Gerüstmethylen-Protonen bei  $\tau = 10,27$  ppm; Intensitätsverhältnis 1:6 (2,0:12,3). Die Zuordnung wird durch die charakteristische chemische Verschiebung (vgl. Kette-Gerüst) und durch das Intensitätsverhältnis möglich.

**Verbindung [14].** Die massenspektrometrische Untersuchung ergibt die Summenformel  $\text{Si}_5\text{C}_{13}\text{H}_{28}$  (Tab. 3). Das PMR-Spektrum enthält folgende Resonanzen mit den dazugehörigen Intensitätsverhältnissen:  $\tau_{(\text{Si}_2\text{C}=\text{CH})} = 2,75$  ppm (0,75);  $\tau_{(\text{SiCH}_3 \text{ c})} 9,80$  ppm (3,4);  $\tau_{(\text{SiCH}_2 \text{ a+b})} = 9,88$  ppm (12,5);  $\tau_{(\text{Si}_2\text{CH}_2, 2 \text{ oder } 9)} = 10,025$  ppm (1,95);  $\tau_{(\text{Si}_2\text{CH}_2, 7, 13, 11, 12)} = 10,20$  ppm (8,1) und  $\tau_{(\text{Si}_2\text{CH}_2, 2 \text{ oder } 9)} = 10,90$  ppm (2,03). Die Intensitäten stimmen sehr gut mit den berechneten überein. Das PMR-Spektrum läßt sich mit einer Modellbetrachtung zuordnen. Dabei haben die vier Methylgruppen (die jeweils äquivalenten Paare a und b) die gleiche chemische Verschiebung und die acht Gerüst-Methylprotonen an den C-Atomen 7, 13, 11, 12 geben ein Signal. Aus den Resonanzlagen ergeben sich keine Widersprüche. So ist die gleiche chemische Verschiebung der zwei Gerüst-Methylgruppen b und den Fünfring-Methylgruppen a gut denkbar, denn die  $\tau$ -Werte der  $\text{SiCH}_3$ -Gruppen des Si-methylierten 1, 3, 5, 7-Tetrasilol-adamantan mit 9,91 ppm und des 1, 1, 3, 3-Tetramethyl-disilacyclopentens<sup>30)</sup> mit 9,87 ppm decken sich fast mit dem bei der vorliegenden Verbindung beobachteten Wert von  $\tau = 9,88$  ppm. Die Tieffeldverschiebung der Methylgruppe c ist durch den Anisotropie-Einfluß der Doppelbindung zu erklären: Durch die räumliche Stellung der  $\text{SiCH}_3$ -Gruppe, bezogen auf die Lage der Doppelbindung, erfahren die Protonen eine Schwächung der Abschirmung. Der gleiche Effekt wirkt sich bei Verbindung [10] auf zwei Methylgruppen aus, während er sich im vorliegenden Fall bei den Protonen am C-Atom 2 wie auch entsprechend beim 1, 1, 3, 3-Tetramethyl-1, 3-disilacyclopenten nicht bemerkbar machen kann. Die  $\tau$ -Werte der durch die Anisotropie beeinflussten Si- $\text{CH}_3$ -Protonen stimmen bei den ähnlichen Grundgerüsten gut überein. Verbindung [14],  $\tau = 9,80$ ; [10]  $\tau = 9,82$ . Das nicht ganz einheitlich erscheinende Signal bei  $\tau = 10,20$  ppm ist auf Grund der Verschiebung und der Intensität den acht Methylprotonen 7, 13, 11, 12 zuzuordnen, während eine Entscheidung über die relative Resonanzlage der beiden restlichen Methylgruppen 2 und 9 nicht eindeutig getroffen werden kann. Die große Halbwertsbreite des Signals bei  $\tau = 10,025$  ppm könnte durch nicht aufgelöste Fernkopplungen hervorgerufen werden. Da im Unterschied zu den Protonen der Methylengruppe 11 nur die beiden Protonen der Gerüstmethylengruppen 9 in W-Anordnung mit anderen Protonen stehen, ergibt sich daraus die Zuordnung. Die Kopplungskonstante  $J_{20\text{Si}_2\text{CH}_2}$  liefert eine Aussagemöglichkeit über die

<sup>30)</sup> G. FRITZ, D. KUMMER u. G. SONNTAG, Z. anorg. allg. Chem. **342**, 113, 121 (1966).

Ringgröße; für den Sechsring in [3] (Si-Adamantan) 7,3 Hz; für das Fünfringsystem Verbindung [1] 6,3 Hz<sup>31</sup>). Für Verbindung [14] wurden aus den entsprechenden Frequenzen die Werte 7,5 Hz und 6,3 Hz ermittelt, womit Formel [14] bestätigt sind.

**Si<sub>6</sub>-Bereich** Im Si<sub>6</sub>-Bereich konnten zwei kristalline Verbindungen [15], [16] abgetrennt werden, die nach der massenspektrometrischen Untersuchung (Tab. 3) die gleiche Summenformel Si<sub>6</sub>C<sub>15</sub>H<sub>36</sub> haben. Nach dem PMR-Spektrum enthalten beide Verbindungen außer der SiCH<sub>3</sub>-, SiCH<sub>2</sub>- und Si<sub>3</sub>CH-Gruppe keine weiteren Protonen. In Tab. 4 sind Strukturen der Summenformel Si<sub>6</sub>C<sub>15</sub>H<sub>36</sub> zusammengestellt, wobei von der bevorzugten Sechsringstruktur ausgegangen wird. Diese haben charakteristische Unterschiede im Protonenverhältnis und in den zu erwartenden Fernkopplungen, so daß durch einen Vergleich mit den gemessenen Spektren eine Zuordnung der isolierten Verbindungen möglich wird.

**Verbindung [15].** Das PMR-Spektrum der Verbindung [15] gibt das Flächenverhältnis SiCH<sub>3</sub>:Si<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>:Si<sub>3</sub>CH = 21:14:1 (21,8:13,5:0,7). Bei einem Vergleich mit den Struktur-Möglichkeiten Tab. 4 scheiden die Strukturen B, C, D, E auf Grund der Protonenverhältnisse aus, während von A und F mit diesem hinreichend übereinstimmen. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Strukturen läßt sich aus der chemischen Verschiebung nicht treffen. Während aber bei der Struktur A durch Fernkopplungen über vier Bindungen in W-Form eine Aufspaltung des Si<sub>3</sub>CH-Signales in ein Triplett erwartet wird, ist eine derartige Kopplung bei der Struktur F ausgeschlossen. Das beobachtete tertiäre CH-Signal ist zwar relativ breit, zeigt aber keine Feinstruktur. Die Halbwertsbreite von 1 Hz schließt zudem die für A zu erwartenden Kopplungskonstanten von 1,2–1,8 Hz aus. Auch bei zusätzlicher Einstrahlung im Frequenzbereich eines möglichen Kopplungspartners im Si<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Bereich läßt sich keine Verringerung der Halbwertszeit erkennen. Das PMR-Spektrum steht daher im Einklang mit der Struktur F. Die Anordnung F ermöglicht nur vier Si-Methyl-Signale. Die beobachteten sieben Si-Methylresonanzen lassen nur die Struktur [15] zu, in der ein Si—C-Sechsring in Sesselform, der andere in Bootform vorliegt. Durch die Flächenverhältnisse der Methylsignale sind folgende Zuordnungen möglich.

	me (1) 1; 9	me (2) 11	me (3) 3; 7	me (4) 3
$\tau$ -Wert	9,84	9,89	9,924; 9,933; 9,940	9,987
Intensität	6	: 3	: 9	: 3

Die 14 CH<sub>2</sub>-Protonen ergeben breite unaufgespaltene Signale bei  $\tau =$

<sup>31</sup>) G. FRITZ, J. GROBE u. D. KUMMER, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* **7**, 403 (1965).

Tabelle 4 Strukturformen des  $\text{Si}_6\text{C}_{12}\text{H}_{18}$  mit Angaben zum erwarteten PMR-Spektrum [Zahl der  $\text{Si}-\text{CH}_3$ ,  $\text{Si}_2\text{CH}_2$ - und  $\text{Si}_3\text{CH}$ -Gruppen; Protonenverhältnis; Zahl der Signale] ----- deutet mögliche W-Kopplung an

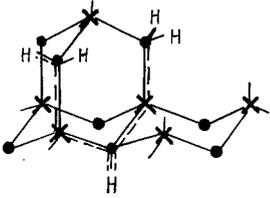
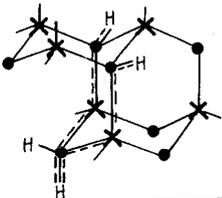
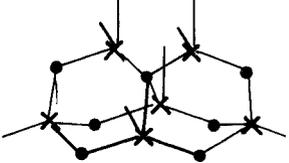
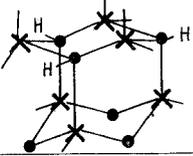
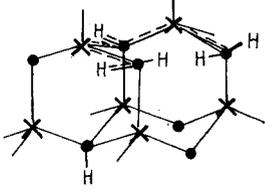
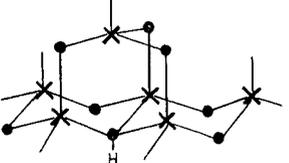
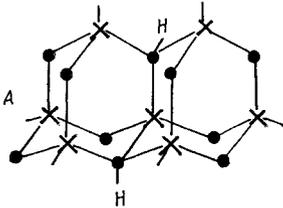
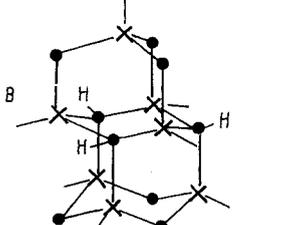
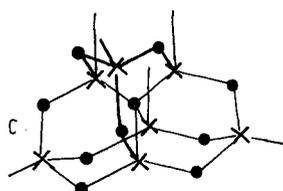
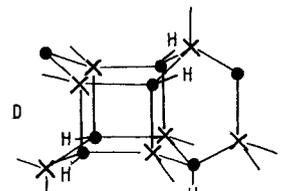
Struktur	$\text{SiCH}_3$ -Gruppen	$\text{Si}_2\text{CH}_2$ -Gruppen	$\text{Si}_3\text{CH}$ -Gruppen	Bemerkung
<p>A</p> 	7 7 Sig.	7 4-5 Sig. AB-Spektren möglich	1 Triplett durch Fernk.	1 Sechsring in Sessel- u. Wannenform möglich
	21	: 14	: 1	
<p>B</p> 	8 5 Sig.	5 4 Sign. AB-Spektren	2 1 Signal Dublett durch Fernk. weitere Aufsp. falls 6. Ring a)	1 Sechsring in a) Sessel- u. b) Wannenform möglich
	24	: 10	: 2	
<p>C</p> 	3 3 Sign.	6 1 Sign. AB-Spektrum	0	alle Sechsringe in Wannenform
	24	: 12	: 0	
<p>D</p> 	9 3 Sign.	3 1 AB-Spektrum	3 Singulett	Kombination v. Sessel- u. Wannenform
	27	: 6	: 3	
<p>E</p> 	8 5-6 Sig.	5 mehrere AB-Spektren	2 2 Sign. davon nur eins als Triplett	Kombination v. Sessel- u. Wannenform
	24	: 10	: 2	
<p>F</p> 	7 symm.: 4 Sign. unsymm.:	7 Anz. d. AB- abh. v. Kon- form. d. 6-Ringe	1 Singulett, da keine W-Koppl. möglich	Durch Form d. 6-Ringe ist symm. Strukt. m. Ses.-Ses. bzw. Wan.-Wan. u. unsymm.; Ses.- Wan. möglich
	7 Sig.			
	21	: 14	: 1	

Tabelle 5 Strukturformeln des  $\text{Si}_4\text{C}_{16}\text{H}_{36}$  mit Angaben zum erwarteten PMR-Spektrum [Zahl der  $\text{SiCH}_3$ -,  $\text{Si}_2\text{CH}_2$ -,  $\text{Si}_3\text{CH}$ -Gruppen, Protonenverhältnis; Zahl der Signale]

Struktur	$\text{SiCH}_3$ -Gruppen	$\text{Si}_2\text{CH}_2$ -Gruppen	$\text{Si}_3\text{CH}$ -Gruppen	Bemerkung
 <p>A</p>	6 2 Sign. (12:6) 18	8 AB-Spektren W-Kopplung 16	2 1 Sign. W-Kopplung 2	6-Ringe in Sessel- form
 <p>B</p>	7 3 Sign. (9:9:3) 21	6 1 Signal + AB-Spektrum 12	3 Singulett keine W-Kopplung 3	Kombination v. Sessel- u. Wannenform
 <p>C</p>	6 2 Sign. (9:9) 18	9 2 Sign. (6:12) 18	0	nur Wannenform der Schrsringe
 <p>D</p>	9 5 Sign. 27	2 2 Sign. (AB-Spektrum?) 4	5 3 Sign. 5	

10,20; 10,23; 10,27, 10,32 ppm, die durch Überlagerung mehrerer AB-Spektren entstanden sind. Das  $\text{Si}_3\text{CH}$ -Signal besitzt einen  $\tau$ -Wert von 10,77 ppm.

**Verbindung [16].** Das PMR-Spektrum von [16] zeigt ein relatives Intensitätsverhältnis der  $\text{SiCH}_3$ -,  $\text{Si}_2\text{CH}_2$ - und  $\text{Si}_3\text{CH}$ -Protonen von 23,1:9,7:1,8.

Damit lassen sich die in Tab. 4 angegebenen Strukturen A, C, D und F ausschließen, während das für B und E geforderte Verhältnis 24:10:2 hinreichend genau wiedergegeben wird. Im  $\text{SiCH}_3$ -Bereich des Spektrums sind 5 Signale mit den  $\tau$ -Werten 9,77; 9,82; 9,85; 9,92; 9,94 ppm zu beobachten (leichte Verunreinigungen schließen eine einwandfreie Integration der einzelnen Methylsignale aus). Bei den drei breiten Resonanzen im  $\text{Si}_2\text{CH}_2$ -Bereich ( $\tau$ -Werte 10, 12; 10,23 und 10,27 ppm) deutet sich eine Feinstruktur an, die sich aber wegen der ungünstigen Voraussetzungen (wenig Substanz, geringe Verunreinigung) nicht exakt bestimmen läßt. Es ist anzunehmen, daß hier eine Überlagerung von AB-Spektren vorliegt. Die zwei Signale im  $\text{Si}_3\text{CH}$ -Bereich ergeben ein Dublett mit dem  $\tau$ -Wert 10,70 ppm und der Kopplungskonstante  $J = 1,4$  Hz. Bei einem Doppelresonanzexperiment mit der Einstrahlfrequenz im  $\text{Si}_2\text{CH}_2$ -Bereich (10,20 ppm) geht das Dublett in ein Singulett über. Die Verbindung mit der Struktur E besitzt zwei nicht äquivalente  $\text{Si}_3\text{CH}$ -Protonen, von denen das Signal des einen eine Triplett-Feinstruktur erwarten läßt. Dagegen erfüllt die Struktur B die Voraussetzungen für die beobachtete Fernkopplung: die beiden äquivalenten  $\text{Si}_3\text{CH}$ -Protonen ergeben nur mit einem Proton eine klare W-Anordnung, die zur beobachteten Aufspaltung in der Fernkopplung führt. Das Intensitätsverhältnis sowie die Multiplizität des  $\text{Si}_3\text{CH}$ -Signals sichern demzufolge die Struktur von [16]. Dabei läßt sich mit Hilfe der vorstehenden Daten nicht entscheiden, ob der seitliche Sechsring in Wannens- oder Sesselform vorliegt. Weiterhin kann auch die auffällig große Tieffeldverschiebung von 2  $\text{SiCH}_3$ -Signalen nicht erklärt werden.

**$\text{Si}_7$ -Bereich.** Die gaschromatographische Trennung (Abschn. I) mit der anschließenden massenspektrometrischen Untersuchung (Tab. 3) führt zur Isolierung von drei kristallinen Verbindungen der Formel  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$ . In Tab. 5 sind mögliche Strukturen dieser Zusammensetzung zusammengestellt. Struktur A liegt in Verbindung [17] vor, die schon früher aufgeklärt wurde<sup>4)5)</sup>.

**Verbindung [18].** Abb. 8 gibt das PMR-Spektrum von [18] wieder. Es zeigt im  $\text{Si}-\text{CH}_3$ -Bereich drei scharfe Signale ( $\tau = 9,71$ ; 9,74; 9,77 ppm, in Benzol).

Die Protonen der  $\text{CH}_3$ -Gruppen an den Si-Atomen 1, 11, 13 sind untereinander äquivalent und verschieden von denen an den Si-Atomen 3, 7, 9, die untereinander ebenfalls äquivalent sind. Alle unterscheiden sich von der  $\text{CH}_3$ -Gruppe am Si-Atom 5, so daß das relative Intensitätsverhältnis 3:3:1 beobachtet wird. Das Signal der Protonen der  $\text{Si}_2\text{CH}_2$ -Gruppen an den C-Atomen 4, 6, 16 liegt bei  $\tau = 10,30$  ppm, das der  $\text{Si}_3\text{CH}$ -Protonen an den C-Atomen 2, 8, 10 bei  $\tau = 10,84$  ppm (beide Singuletts); relatives Intensi-

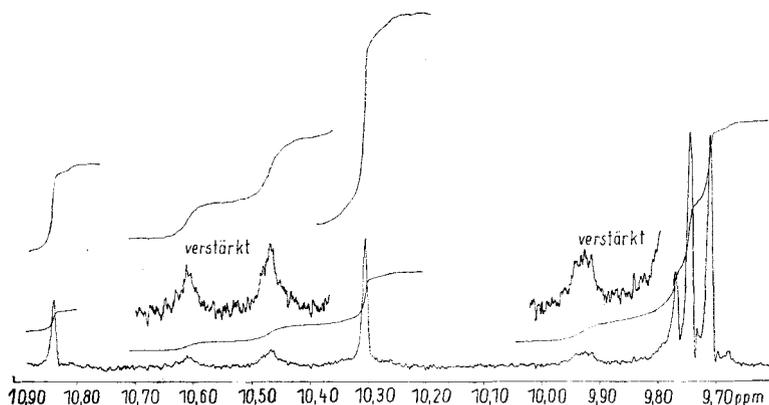


Abb. 8. PMR-Spektrum von Verbindung [18]  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$ . 90 MHz; in Benzol; 2 Hz/cm

tätsverhältnis 2:1. Die Protonen a und b an den C-Atomen 12, 14, 15 haben eine unterschiedliche chemische Umgebung, so daß ein AM-Spektrum ( $\tau_A = 10,55$ ;  $\tau_M = 9,87$  ppm) mit dem Kopplungskonstanten  $J_{AM} = 12,6$  Hz vorliegt. Durch Doppelresonanzexperimente wurde die Kopplung bewiesen. Beim Einstrahlen der Resonanzfrequenz A ergibt sich bei M ein Singulett und umgekehrt. Zudem wird dabei das  $\text{SiCH}_3$ -Signal bei  $\tau = 9,77$  ppm ohne die vorher verdeckte  $\text{Si}_2\text{CH}_2$ -Resonanz scharf und schmal. Schließlich zeigt eine Aufnahme am 220 MHz-Gerät sehr deutlich das AM-Spektrum, da bei dieser Betriebsfrequenz nicht mehr die Überlagerung mit dem  $\text{SiCH}_3$ -Signal erfolgt. Auffällig sind die relativ großen Halbwertsbreiten der Signale des AM-Systems, insbesondere in dem des M-Teiles. Die Ursache hierfür sollte in Fernkopplungen mit anderen Protonen liegen, jedoch stehen keine Protonen in einer W-förmigen Anordnung zueinander, so daß dieser Art von Fernkopplung ausscheidet. Außerdem sind sämtliche weiteren Protonensignale ( $\text{SiCH}_3$ ,  $\text{Si}_2\text{CH}_2$  und  $\text{Si}_3\text{CH}$ ) relativ scharf, wodurch eine übliche Kopplung mit 14a und b ebenfalls nicht in Betracht kommt.

**Verbindung [19].** Abb. 9 zeigt das PMR-Spektrum von [19]. Es enthält vier Signale; zwei im  $\text{Si}-\text{CH}_3$ -Bereich ( $\tau = 9,80$  und  $\tau = 9,89$  ppm; in  $\text{CCl}_4$ ) und zwei im  $\text{Si}_2\text{CH}_2$ -Bereich ( $\tau = 10,20$  und  $\tau = 10,27$  ppm). Für das Signal der  $\text{SiCH}_3$ -Gruppen (a) ergibt sich auf Grund der gegenseitigen Abschirmung im Vergleich zu den  $\text{SiCH}_3$ -Gruppen (b) eine Verschiebung zu höherem Feld. Eine Modellbetrachtung läßt erkennen, daß die drei Methylengruppen der C-Atome 2, 15, 16 und die sechs Methylengruppen der C-Atome 4, 6, 8, 10, 12, 17 jeweils untereinander äquivalent sind. Dementsprechend beträgt das relative Intensitätsverhältnis der Protonen  $d_p$

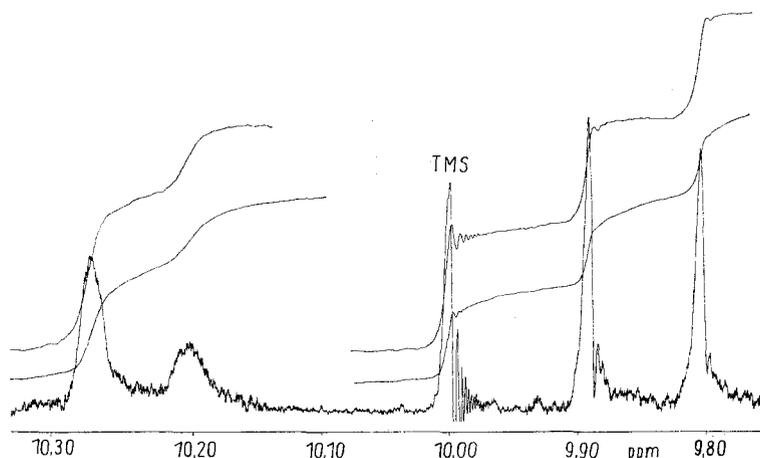


Abb. 9. PMR-Spektrum von Verbindung [19]  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{32}$ . 90 MHz in  $\text{CCl}_4\text{—HCCl}_3$  (1:1); 1 Hz/cm

$\text{SiCH}_3$ -Gruppen 1:1 (ermittelt 9,0:8,7), das der  $\text{Si}_2\text{CH}_2$ -Protonen 1:2 (ermittelt 5,8:11,8).

Die große Halbwertsbreite der  $\text{Si}_2\text{CH}_2$ -Signale kann durch eine Fernkopplung der Protonen z. B. an 12 mit den dazu in einer W-Form der Bindungen angeordneten H-Atome an C(15) erklärt werden. Eine PMR-Aufnahme mit Hexafluorbenzol ergab neben geringfügigen Verschiebungen keine weitere Aufspaltung der Signale.

Damit sind die in Tab. 5 angegebenen Strukturmöglichkeiten A, B, C für das  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$  in den Pyrolyseprodukten des TMS realisiert, während der Verbindungstyp D zunächst hier auszuschließen ist. Nach den bisherigen Untersuchungen kann in den Pyrolyseprodukten des  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  das  $\text{SiCl}$ -haltige Derivat von D auftreten<sup>18)</sup>.

**Verbindung [20].** Für die kristalline Verbindung [20] ergibt die massenspektrometrische Untersuchung  $\text{Si}_8\text{C}_{17}\text{H}_{36}$  (Tab. 3). Das PMR-Spektrum zeigt nur zwei Singulets;  $\tau = 9,91$  ppm ( $\text{Si—CH}_3$ ) und  $\tau = 10,24$  ( $\text{Si}_2\text{CH}_2$ ), vermessen in  $\text{CCl}_4$  im relativen Intensitätsverhältnis  $\text{Si—CH}_3:\text{Si}_2\text{CH}_2 = 1:2$  (12,5:23,5). Die Molekel [20] enthält vier äquivalente  $\text{Si—CH}_3$ -Gruppen und 12 untereinander äquivalente  $\text{Si—CH}_2\text{—Si}$ -Gruppen. Es ist aus zwölf  $\text{Si—C}$ -Sechsringen in Bootform aufgebaut, Symmetrie 23-T. Die Röntgenstrukturuntersuchung, die von der Arbeitsgruppe v. SCHNERING<sup>21)</sup> durchgeführt wurde, bestätigt diese Formel.

### III. Überblick über die Zusammensetzung des aufgetrennten Pyrolyseproduktes des TMS

In vorausgehenden Untersuchungen wurde festgestellt, daß etwa 50% der Pyrolyseprodukte im Vakuum beim Erwärmen bis auf 200°C verdampfbar sind, während der Rest als Rückstand verbleibt<sup>6)</sup>. Der %-Anteil der Verbindungen mit einem bis drei Si-Atomen am gesamten Pyrolyseprodukt konnte durch die gaschromatographische Untersuchung in guter Näherung ermittelt werden<sup>3)</sup>. Der bei der Destillation verbleibende Rückstand von etwa 50% besteht aus den Substanzgruppen A, B, C. Der Substanzanteil der Gruppe A beträgt 32% und der für die vorstehende Untersuchung daraus ausgewählte Anteil Gruppe [A<sub>1</sub>] 20% des gesamten Pyrolyseproduktes. Der Hauptanteil der Verbindungen in dieser Gruppe liegt im Si<sub>4</sub>-Bereich (54%). Anteilmäßig stehen die einzelnen Bereiche in folgendem Verhältnis:

$$\text{Si}_4 : \text{Si}_5 : \text{Si}_6 : \text{Si}_7 : \text{Si}_8 = 54 : 24 : 12 : 3 : 1$$

Für die Verbindungen mit 4 bzw. 5 Si-Atomen (Si<sub>4</sub>; Si<sub>5</sub> jeweils untereinander) ergibt sich aus der Untersuchung folgendes Zahlenverhältnis:

$$\text{Si}_4\text{-Bereich: } [2] : [3] : [5] : [6] : [7] = 1,32 : 8,65 : 1 : 2,8 : 4,15$$

$$\text{Si}_5\text{-Bereich: } [12] : [13] : [14] = 4,7 : 5,0 : 1,7.$$

Der Anteil an Verbindungen mit Adamantanstruktur ist am größten; Verhältnis der verschiedenen Hydrierungsstufen:

$$[3] : [7] : [8] = 21,6 : 10,4 : 4,0; \quad [13] : [12] = 5,0 : 4,7.$$

Die identifizierten Verbindungen aus dem Si<sub>4</sub>- und Si<sub>5</sub>-Bereich stellen etwa 63% des untersuchten Substanzgemisches [A<sub>1</sub>].

### IV. Experimentelle Einzelheiten

**1. Molekulardestillation.** Es stand die Apparatur 5591 mrz (Laborausführung) der Firma Jenaer Glaswerk Schott u. Gen., Mainz, zur Verfügung. Nach einer Vorentgasung gelangt das Substanzgemisch in den Destillierraum (0,001–0,01 Torr) und wird dort mittels einer drehbaren Glasspirale auf einem beheizbaren Glasrohr (66°C) zu einem dünnen Film verteilt. Rückstand und Destillat werden getrennt abgefangen<sup>7)</sup>. Eingesetzt: 488 g, Destillat: 240 g, Rückstand: 89 g, 9 g kristalline Anteile (Verbindung [3]), etwa 150 g niedermolekulare Anteile und Lösungsmittel in den Kühlfallen der Vorentgasung, Destillationszeit etwa 1 Woche.

**2. CRAIG-Verteilung.** Die CRAIG-Apparatur bestand aus 200 Verteilungselementen. Die einzelnen Bewegungsabläufe erfolgten automatisch. Das Lösungsmittelgemisch (Vol.-Teile) (13 Teile C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, 7 Teile CCl<sub>4</sub>/20 Teile C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 1,6 Teile H<sub>2</sub>O) wurde zur Gleichgewichtseinstellung 2 Std. vor der Verwendung hergestellt. Eine Trennperiode dauerte 8 Minuten, und für die erforderlichen 2000 Überführungen waren etwa 12 Tage notwendig. Temperaturschwankungen bewirkten eine Veränderung des Volumenverhältnisses der

beiden Phasen, wodurch die Trennwirkung sehr ungünstig beeinflusst wurde. Deshalb war sehr häufig die Korrektur der Phasenmengen in den einzelnen Verteilungselementen erforderlich.

**3. Säulenchromatographie.** a) Aluminiumoxid. Typ: Aluminiumoxid S neutral aktiv, Riedel de Haen AG, 12 Stunden bei 130°C aktiviert. Säulenlänge 120 cm, Durchmesser 5 cm, Glasfritte G 3. Die Säule wird mit Pentan zur Hälfte gefüllt und portionsweise mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei gleichzeitigem Aufwirbeln beschickt. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten wurde die Trennung nur mit einer Substanzmenge von 10 g + 10 ml Pentan und Fraktionen à 100 ml durchgeführt. Im Normalfall war die Trennung nach 2–3 Tagen beendet.

b) Gelchromatographie. Es wurde mit zwei Gelen gearbeitet.

$\alpha$ ) Sephadex LH 20, Deutsche Pharmacia G.m.b.H., Frankfurt. Lösungsmittel  $\text{CHCl}_3$ , Säulenlänge 350 cm, Durchmesser 3 cm, substanzfreier Vorlauf etwa 450 ml, maximal 2 g Substanz: 10proz. Lösung, Laufzeit: 12 Stunden.

$\beta$ ) Poragel, Herstellung: Waters Associates. Porengröße 70 Å, Lösungsmittel Benzol, Säulenlänge 350 cm, Durchmesser 2,5 cm, substanzfreier Vorlauf etwa 360 ml, maximal 2 g Substanz: 20proz. Lösung, Laufzeit: 15 Stunden.

**4. Gaschromatographie.** a) Analytische Gaschromatographie. Gerät: Fraktometer F 20 H, Perkin-Elmer, mit Kompensationssäule, Wärmeleitfähigkeitszelle und Temperaturprogramm.

Säulenlänge: 2,4 und 6 m;  $\varnothing$  2,7 mm, Gasdurchfluß 25 ml, Halium. Säulenmaterial:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Woelm Alumina GSC 121, alkali behandelt, 140–200  $\mu\text{m}$ . Aktivkohle, Perkin Elmer, OS 0,90.

Apiezon M, 20% auf Chromosorb P, 60–80 mesh, Dr. Hupe, Karlsruhe. Carbowax MG 20000, 20% auf Chromosorb P, 60–80 mesh, Dr. Hupe, Karlsruhe. Silikongummi SE 52, 5% auf Kieselgur, 60–100 mesh, Perkin Elmer.

Für die Gewinnung reiner Verbindungen im analytischen Maßstab wurde eine L-förmig gebogene Glaskapillare direkt mit dem Ausgang des Gaschromatographen verbunden.

b) Präparative Gaschromatographie. Gerät: APG 402 mit Wärmeleitfähigkeitszelle, Temperaturprogramm und Sammelautomatik. Hersteller: Dr. Hupe, Apparatebaus, Karlsruhe.

Säulenlänge: 2,4 und 6 m;  $\varnothing$  10, 20 und 40 mm, Helium. Säulenmaterial: Carbowax s. o. Silikongummi SE 30, 20% auf Chromosorb P, 60–80 mesh.

**5. Spektroskopische Untersuchungen.** a) PMR-Spektren. Geräte: A 56/60 der Firma Varian und HFX-90 der Firma Bruker; Lösungsmittel je nach den Erfordernissen  $\text{CCl}_4$ , Benzol, Chloroform und andere, Tetramethylsilan (TMS) als innerer Standard, Angabe der chemischen Verschiebungen in  $\tau$ -Werten (TMS: = 10,000).

b) Massenspektren. Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit dem doppeltfokussierenden Massenspektrometer SM 1 der Firma Varian MAT GmbH unter folgenden Bedingungen: Ionenbeschleunigung 8 kV, Elektronenbeschleunigungsspannung 70 eV, Elektronenstrom 300  $\mu\text{A}$ . Im einzelnen ergaben sich z. T. durch die verschiedenen Eigenschaften der Substanzen Unterschiede in der Ionenquellentemperatur, in der Art der Probeneinführung, im Druck in der Ionenquelle und in der Auflösung des Gerätes. Zur exakten Vermessung der Ionen diente Perfluokerosin (PFK).

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung der Arbeit. Herr Dr. SCHEER führte die exakten Massenbestimmungen durch und Herr DOMNICK die Vermessung der NMR-Spektren. Frau DIEM danken wir für ihre Mitarbeit bei der chromatographischen Trennung.

Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juni 1973.

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