

# BILDUNG UND EIGENSCHAFTEN VON CARBOSILANEN

VON G. FRITZ†

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Giessen*

Unter Carbosilanen verstehen wir Verbindungen mit alternierend angeordneten Si- und C-Atomen im Molekülgerüst<sup>1</sup>. Wir haben so lineare, z.B.  $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$  und cyclische Verbindungen, z.B.  $(\text{SiCl}_2-\text{CH}_2)_3$  zu erwarten. Letztere werden als Cyclo-carbosilane bezeichnet. Demnach sind bei unserer Betrachtung Verbindungen auszuschließen, deren Molekülgerüst bevorzugt aus C-Atomen besteht, zwischen die ein Si-Atom im Sinne eines "Hetero-Atoms" eingebaut ist. Unser Zugang zu diesen Verbindungen folgt aus den Versuchen, durch thermische Spaltung von Si-H-haltigen Verbindungen Reaktionen mit Wasserstoffverbindungen anderer Elemente auszulösen, um dabei zu neuen Verbindungstypen zu kommen. Tatsächlich lassen sich mit einmal gebildeten H-Atomen und Silylradikalen derartige Reaktionen durchführen, wie der Umsetzung<sup>2</sup> von  $\text{SiH}_4$  mit  $\text{C}_2\text{H}_4$  oberhalb  $400^\circ\text{C}$ . oder die Reaktion des  $\text{SiH}_4$  mit  $\text{PH}_3$  zu  $\text{H}_3\text{Si}-\text{PH}_2$  und weiteren Silylphosphinen<sup>3</sup> zeigt. Da nach diesen und anderen Erfahrungen in der Chemie des Siliciums über Radikalreaktionen aus einfachen Verbindungen recht gut kompliziertere Siliciumverbindungen zugänglich werden, lag bei uns der Gedanke nahe, auch die thermische Spaltung der Si- $\text{CH}_3$ - und C-H-Gruppe für den Aufbau von Silicium-Kohlenstoff-Verbindungen auszunützen<sup>4</sup>.

Die Si-C-Bindung in einfachen Alkylsilanen ist thermisch erheblich beständiger als die Si-H-Bindung. Die thermische Zersetzung von  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  oder  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  läßt sich erst oberhalb  $650^\circ\text{C}$  gut verfolgen, während aus der Si-H-Gruppe bereits um  $400^\circ\text{C}$ .  $\text{H}_2$  abgespalten wird<sup>5</sup>. Werden die experimentellen Bedingungen so gewählt, daß die Alkylsilane in der Gasphase über Stunden auf Temperaturen um  $700^\circ\text{C}$  gehalten werden, so erfolgt eine praktisch vollständige Zersetzung der Ausgangsverbindungen unter Abscheidung der Elemente Silicium, Kohlenstoff, Siliciumcarbid, wobei Wasserstoff, niedere Kohlenwasserstoffe, bevorzugt Methan, entstehen. Die bei diesem thermischen Abbau in der Gasphase primär entstehenden Radikale vermögen aber in Folgereaktionen eine Reihe von Verbindungen zu bilden, deren Molgewichte erheblich größer sind als die der Ausgangsverbindungen, wenn die Pyrolysegemische nach kurzer Zeit aus der Reaktionszone entfernt und abgekühlt werden. Wie die Untersuchung ergab, entstehen dabei bevorzugt Verbindungen mit dem Si-C-Si-Gerüst<sup>6</sup>. Die Molekülgröße der Verbindungen im Pyrolysegemisch wird durch die Zersetzungstemperatur und die Verweilzeit im Reaktionsgefäß so beeinflußt, daß mit höherer Temperatur und längerer Reaktionszeit Verbindungen mit steigender Mo-

†Neue Anschrift: Institut für Anorganische Chemie der T. H., Karlsruhe, Germany.

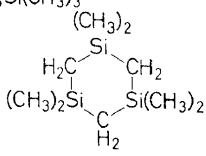
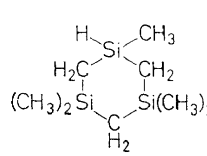
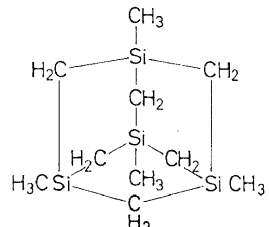
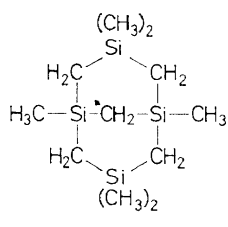
lekülgröße bevorzugt werden. Für die präparative Darstellung dieser Umsetzungsprodukte haben wir ein System benutzt, das aus einem Vorratsgefäß mit dem Alkylsilan, einer Umlaufpumpe, die das verdampfende Alkylsilan durch das in einem Ofen erhitzte Reaktionsgefäß führt und aus Fallen unterhalb des Reaktionsgefäßes besteht, in denen sich die Reaktionsprodukte abscheiden können<sup>6</sup>. Da auf Grund des relativ hohen Dampfdruckes des Tetramethylsilans sich recht bald Atmosphärendruck im Reaktionsgefäß einstellt, bleiben die Verhältnisse konstant, so lange noch flüssiges Tetramethylsilan im Vorratsgefäß vorhanden ist. In einer solchen Anordnung läßt sich ohne ernsthafte Unterbrechung die Pyrolyse über Wochen durchführen, so daß uns nun die gebildeten Produkte für die Untersuchungen in ausreichender Menge verfügbar werden. Die Aufarbeitung des gebildeten Pyrolysegemisches erfolgte zunächst durch Destillation, später gaschromatographisch. Dabei zeigte sich, daß mehr als 50 flüchtige und destillierbare Verbindungen gebildet werden, deren jeweiliger Anteil am gesamten Reaktionsprodukt zwischen 0,01 und 10 Prozent liegt. Insgesamt stellen sie etwa 50 Prozent des gesamten Pyrolyseproduktes dar. Der Rest besteht aus höheren Siliciumverbindungen. In den flüssigen Fraktionen finden sich noch niedrigere Kohlenwasserstoffe bis zum Hexan, aber ihr Anteil ist sehr gering. Alle höheren Fraktionen enthalten Siliciumverbindungen zunehmender Molekülgröße mit mehreren Si-Atomen. Die entstehenden gasförmigen Verbindungen bestehen im wesentlichen aus Wasserstoff und Methan. In *Tabelle 1* sind die gebildeten Verbindungen dargestellt, die mehr als 2 Si-Atome in der Molekel enthalten. Man erkennt die bevorzugte Ausbildung von ringförmigen Verbindungen, vor allem die Bildung des Sechsrings mit alternierend angeordneten 3 Si- und 3 C-Atomen sowie die Verbindung mit Urotropinstruktur, in der der Stickstoff durch die Si-CH<sub>3</sub>-Gruppe ersetzt wird.

Von besonderem Interesse sind die in den Molekülgrößen sich anschließenden höheren Produkte, die beim Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> um 50 Prozent des Pyrolysegemisches ausmachen. Ihre weitere Untersuchung setzt eine Auftrennung in reine Substanzen voraus, die aber weder durch Destillation noch gaschromatographisch durchzuführen ist, zumal beim Erwärmen des Pyrolysegemisches über 280°C weitere Umsetzungen stattfinden. Die Isolierung und nähere Untersuchungen der einzelnen Verbindungen, die Verfolgung des Einflusses der Reaktionsbedingungen auf die Zusammensetzung des Pyrolysegemisches sowie die Untersuchung sekundärer Veränderungen an den Pyrolyseprodukten setzen die Entwicklung chromatographischer Trennverfahren für diese Verbindungsgruppe voraus. Der Lösung dieser Fragen galten zahlreiche unserer Untersuchungen.

Aus Vorversuchen war relativ bald zu erkennen, daß sich die höhersiedenden Pyrolyseprodukte des Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> nach Abtrennung der destillierbaren Anteile an Säulen aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 3 Gruppen auftrennen lassen. Die erste Gruppe (A) wird aus der benzolischen Lösung des Reaktionsgemisches an der Säule nicht adsorbiert. Die zweite (Gruppe B) ist mit Benzol aus der Säule eluierbar und die dritte (Gruppe C), die beim Eluieren mit Benzol auf der Säule bleibt, läßt sich mit Benzol-Methanol-Gemischen auswaschen. Gruppe A wird mit Benzol sehr schnell aus der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule eluiert. Bereits mit den ersten 150 ml Benzol wird die gesamte Gruppe A ausgewaschen, die

BILDUNG UND EIGENSCHAFTEN VON CARBOSILANEN

Tabelle 1. Verbindungen aus der Pyrolyse des Si (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> mit mehr als zwei Si-Atomen in der Molekel.

Si No.	Verbindung	Vol. % des Pyrolyseproduktes
1	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si-CH <sub>2</sub> -SiH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,4
2	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si<CH <sub>2</sub> >Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,2
3	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si-CH <sub>2</sub> -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	6,9
4	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si<CH <sub>2</sub> >Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=C H H	0,7
5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5,6
6	  und [(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si-CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	zusammen 7,5
7	 	
8	Si <sub>5</sub> C <sub>13</sub> H <sub>34</sub>	blaßgelbes Öl
9	Si <sub>6</sub> C <sub>14</sub> H <sub>36</sub>	gelbes viskoses Öl
10	Si <sub>7</sub> C <sub>18</sub> H <sub>46</sub>	gelb fest
11	Si <sub>8</sub> C <sub>20</sub> H <sub>50</sub>	gelb-braun fest
12	Si <sub>8</sub> C <sub>24</sub> H <sub>66</sub>	gelb-braun fest
13	Si <sub>9</sub> C <sub>27</sub> H <sub>74</sub>	rötlichbraun fest

im Vergleich zu B den größeren Gewichtsanteil darstellt. Die dann in der Säule verbleibenden Substanzen lassen sich mit Benzol-Methanol-Gemischen (10 : 1) bis auf einen geringen Rest sehr leicht eluieren. Diese Gruppe C läßt sich an der Säule weiter auftrennen, wenn zur Elution nacheinander Benzol-Methanol-Gemische mit steigendem Methanolgehalt eingesetzt werden.

Abbildung 1 stellt die Verhältnisse dar. Man erkennt, daß sich die mit gleichem Lösungsmittelgemisch und Lösungsmittelvolumen eluierte Substanzmenge von Fraktion zu Fraktion verringert und daß sie wieder sprunghaft ansteigt, sobald jeweils das Lösungsmittelgemisch reicher an Methanol wird. Die Weiterführung dieses Prinzipes führte zu den in Abbildung 2 dargestellten Trennergebnissen. Auf der Ordinate ist die jeweils eluierte Substanzmenge,

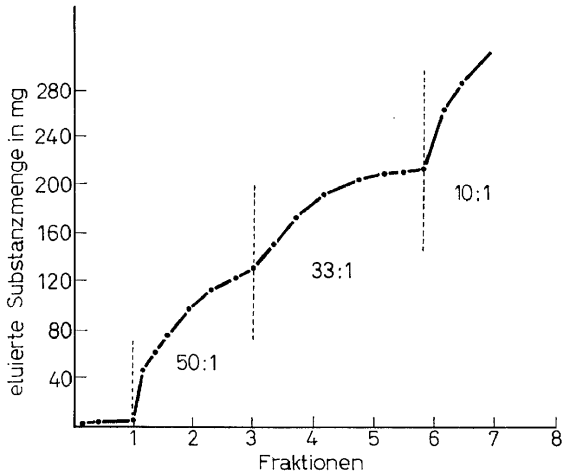


Abbildung 1. Elution der Substanzgruppe C der Pyrolyseprodukte des  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  mit Benzol-Methanol-Gemischen 50 : 1; 33 : 1; 10 : 1; an der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule (Länge 66,  $\phi$  3,5 cm); Lösungsmittelvolumen pro Fraktion 10:1.

auf der Abszisse die Zahl der Fraktionen dargestellt. Gleichzeitig sind die gemessenen Molgewichte und die aus den Elementaranalysen resultierenden Atomverhältnisse mit Summenformeln angegeben<sup>7</sup>. Diese Summenformeln haben zunächst noch die Bedeutung von "Mittelwerten", da noch keine Aussage über die Reinheit der Fraktionen möglich ist.

Die Substanzgruppe A läßt sich an einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule mit Pentan weiter auftrennen. Dabei lassen sich u.a. zwei kristalline Substanzen isolieren, von denen die eine das Molekulargewicht von 424 und die Summenformel  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$  besitzt und die andere ein Molekulargewicht von 520 und die Summenformel  $\text{Si}_9\text{C}_{19}\text{H}_{40}$ .

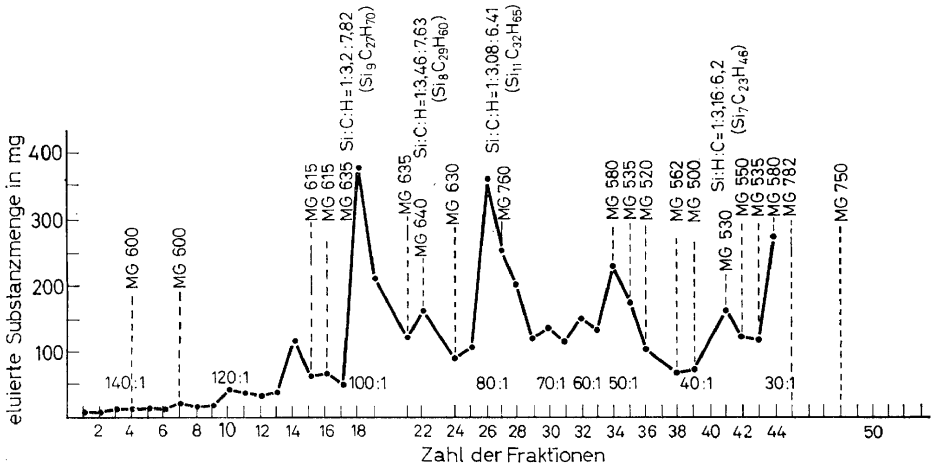


Abbildung 2. Auftrennung der Substanzgruppe C der Pyrolyseprodukte des  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  an einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule (neutral. Aktivitätsstufe I, Länge 66,  $\phi$  3,5 cm) mit Benzol-Methanol-Gemischen 140 : 1; 120 : 1; 100 : 1; 80 : 1; 70 : 1; 60 : 1; 50 : 1; 40 : 1; 30 : 1; Lösungsmittelvolumen pro Fraktion 5 l.

Die bei der Pyrolyse der  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  gebildeten Produkte besitzen eine tiefbraune Farbe und ihre Lösungen in organischen Lösungsmitteln zeigen eine deutliche Fluoreszenz. Bei der Abtrennung der einzelnen Gruppen und ihrer weiteren Auftrennung wird die Fluoreszenz einzelner Verbindungen und Gemische besser sichtbar. Sie läßt sich zur Verfolgung der Trennvorgänge heranziehen. Das trifft zunächst besonders für die Verbindungen der Gruppe B zu, jedoch auch in beschränktem Maße für A und C.

Die Substanzgruppe B des Pyrolysegemisches läßt sich auf der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule durch Eluieren mit Benzol bereits unterteilen. Eine weitergehende Auftrennung und Identifizierung ist papierchromatographisch an acetyliertem Papier möglich. Die beste Trennwirkung und die größten RF-Werte wurden an Papieren des Acetylierungsgrades 45 Prozent mit dem Lösungsmittelgemisch tertiäres Butanol-Äthyläther-Wasser 4 : 4 : 2 erhalten. Von diesen Ergebnissen ausgehend wurde die Abtrennung reiner Substanzen der Gruppe B mit Hilfe der Papierchromatographie und der Dünnschichtchromatographie angestrebt. So war es möglich, aus der Substanzgruppe B papierchromatographisch 5 Fraktionen abzutrennen.

Die durchgeführte Untersuchung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren dieser Substanzen sollte zu ihrer Charakterisierung und Reinheitsprüfung dienen und zur Klärung der Frage beitragen, ob die auffallende Fluoreszenz ein substanz eigenes Merkmal darstellt oder auf Beimischungen zurückgeht?

Aus der Untersuchung der Fluoreszenzspektren geht hervor, daß die papierchromatographisch abgetrennten Siliciumverbindungen charakteristische und gut ausgebildete Spektren besitzen und daß ihre Fluoreszenz ein substanz eigenes Merkmal ist. Die Spektren ermöglichen eine Aussage über die Reinheit der Substanzen und über die Verunreinigung. Dies ist für die papierchromatographische Untersuchung besonders wichtig, da auf dem Papier auch farblose Verbindungen mitlaufen, deren Fluoreszenz im ultravioletten Bereich liegt und die visuell im Chromatogramm nicht zu sehen sind. Ich bin nicht in der Lage, schon die Aufklärung der Strukturformeln dieser Verbindungen und die Ursache für das Auftreten der Fluoreszenz mitzuteilen. Wir stehen hier am Anfang eines Untersuchungsabschnittes, für den aber nun die Grundlagen vorhanden sind.

Die Entwicklung der chromatographischen Trennmethode ermöglicht nun die Untersuchung der sekundären Veränderungen an den Pyrolyseprodukten. Man hat bei der destillativen Auftrennung der Pyrolyseprodukte des  $\text{SiMe}_4$  zunächst den Eindruck, daß sich ein hoher Prozentsatz an höhermolekularen Verbindungen gebildet hat. Bei der Destillation des Pyrolysegemisches war zu beobachten, daß sich durch die erforderliche Erwärmung sekundäre Veränderungen im Substanzgemisch vollziehen. Diese lassen sich über die chromatographische Auftrennung zunächst einmal qualitativ übersehen, wie die *Tabelle 2* zeigt. Das zugrundeliegende Experiment wurde wie folgt durchgeführt:

Die aus einer pyrochemischen Umsetzung des  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  gebildeten Produkte wurden durch Destillation im Hochvakuum soweit wie möglich von den flüchtigeren Anteilen befreit, wobei die Temperatur des Pyrolysegemisches  $20^\circ\text{C}$  nicht überstieg (Spalte 1). Aus einem entsprechenden Pyrolysegemische wurden dann alle bis  $110^\circ\text{C}$  (1–2 mm Hg) übergehenden

Tabelle 2. Einfluss der Temperatur auf die Pyrolyseprodukte des  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$   
 Pyrolyseprodukte (I) dargestellt unter gleichen Bedingungen, erwärmt auf:

		(1) bis 20°C.	(2) 200–260°C. 10 Std.	(3) 340–400°C. 5 Std.	(4) 430–450°C. 4 Std.	(5) 600°C. 5 Min.
Substanz-Gruppe A	Anteil an (I) in % Mol-Gewicht Si: C: H	515 1:2,8:5,0	48 550 1:3,6:5,4	11 800	6	1,4
Substanz-Gruppe B	Anteil an (I) in % Mol-Geicht	Spuren	0,65 550	0,2	nicht vorhanden	nicht vorhanden
Substanz-Gruppe C	Anteil an (I) in % Mol-Gewicht Si: C: H	770 1:2,8:4,0	10 660 1:3,3:6,5	26,5 1370	12	
Substanz-Gruppe D	Anteil an (I) in %	nicht bestimmt	40	63	28	nicht bestimmt
Substanz-Gruppe E	Anteil an (I) in % unlöslich in Benzol	nicht vorhanden	nicht vorhanden	nicht vorhanden	54	85

Anteile abdestilliert, wobei die Temperatur des Pyrolysegemisches bis 260°C stieg (Spalte 2). Mit einem Teil von (2) wurde die Destillation bis zur Abtrennung aller bis 260°C (1 mm Hg) abdestillierenden Anteil fortgesetzt, wozu das Pyrolysegemisch bis auf 400°C erhitzt werden mußte (Spalte 3). Ein Anteil von (3) wurde 4 Stunden auf 450°C (Spalte 4) erwärmt und ein Teil davon 5 Minuten auf 600°C (Spalte 5). Es ist leicht zu übersehen, daß sich die Zusammensetzung des Pyrolysegemisches bei einer destillativen Auftrennung mit steigender Temperatur ständig verändert und komplizierter wird, indem die höhermolekularen Anteile, vor allem Substanzgruppe D und E, stark zunehmen. Diese sind ursprünglich kaum vorhanden. Auch die Anteile der Substanzgruppe C steigen an (ohne daß schon unlösliche Produkte entstehen), wenn die Temperatur von 260 auf 400°C gesteigert wird. Die Substanzgruppe B stellt nur einen sehr geringen Teil des Substanzgemisches dar. Sie scheint sich erst bei der thermische Behandlung zu bilden, da sie bei weiterer Erwärmung wieder zerstört wird<sup>7</sup>.

Der Einfluß der thermischen Nachbehandlung läßt sich schon an der Veränderung der mittleren Molgewichte der Substanzgemische leicht erkennen. Das mittlere Molgewicht eines schwerflüchtigen Anteiles des Pyrolysegemisches betrug 500; nach Erwärmen auf 200°C (4 Stunden) 665; nach weiteren 6 Stunden auf 230–260°C 700; nach weiteren 5 Stunden auf 250–280°C 1000. Dabei bilden sich noch keine benzolunlöslichen Bestandteile.

Aus der Untersuchung ist zu übersehen, daß die bei der Pyrolyse des Tetramethylsilans unter den gewählten Bedingungen entstehenden Substanzgemische der höheren Verbindungen doch weniger kompliziert sind als ursprünglich angenommen werden mußte und daß bei der destillativen Aufarbeitung komplizierte chemische Veränderungen ablaufen. Daraus

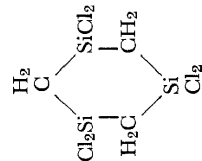
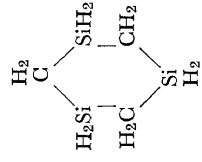
ergeben sich wichtige Gesichtspunkte für die weitere Bearbeitung dieses Gebietes.

Wir haben gesehen, daß über die Pyrolyse des Tetramethylsilans eine große Zahl von Carbosilanen zugänglich wird, die sehr unterschiedliche Molekülgrößen haben. Diese Verbindungen sind größtenteils reaktionssträge, da sie keine funktionelle Gruppen tragen. Für eine Anzahl von Untersuchungen sind aber Verbindungen mit gleichem Grundgerüst und reaktionsfähigen Gruppen an den Si-Atomen wünschenswert. Solche Verbindungen lassen sich über die Pyrolyse der drei-Methylchloresilane gewinnen<sup>1</sup>. Die thermische Zersetzung der Methylchloresilane verläuft um 700°C genügend schnell. Die präparative Gewinnung dieser Pyrolyseprodukte erfolgte nach dem beim Tetramethylsilan angewandten Prinzip. Von den Reaktionsprodukten bestehen etwa 60 Volumenprozent aus Fraktionen, die bei Normdruck zwischen 163 und 200°C sieden und 40 Volumenprozent aus öligen und festen löslichen Anteilen. Von den Pyrolyseprodukten des  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  sind etwa, 85% farblos flüssig und 15% ölig bzw. feste, schmelzbare, farbige Stoffe<sup>8</sup>. Durch Anwendung gaschromatographischer Methoden konnten alle bei der Pyrolyse der drei Methylchloresilane gebildeten Verbindungen bis zu einem Siedepunkt von etwa 250°C erfaßt und ihr Mengenverhältnis bestimmt werden<sup>9</sup>. Aus dem Trimethylchloresilan entsteht die größte Zahl von Verbindungen. In *Tabelle 3* sind die aus den Methylchloresilanen gewonnenen Carbosilane mit ihren Strukturformeln zusammengestellt. Die Strukturformeln der Verbindungen mit zwei Si-Atomen ergeben sich teilweise aus den chemischen Eigenschaften und analytischen Daten. Bei den isomeren Verbindungen 6 und 7 bzw. 4 und 5 handelt es sich um Substanzen mit weitgehend gleichen chemischen Eigenschaften; d.h. ihre Molekeln enthalten die gleichen Substituenten in verschiedenen Anordnungen. Zur Zuordnung der Strukturformel dieser Isomeren wurde die Messung der Dipolmomente vorgenommen, davon ausgehend, daß an den kleineren Dipolmomenten die Molekel größerer Symmetrie zu erkennen ist. Die gemessenen Dipolmomente zeigen für die beiden Isomerenpaare deutliche Unterschiede. Aus den Pyrolyseprodukten des  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  wurden alle denkbaren Verbindungen der Grundstruktur  $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}\equiv$  mit Cl- und  $\text{CH}_3$ -Gruppen isoliert. In der *Tabelle 3* wird die Verteilung der 1,3-Disilapropene in den Pyrolyseprodukten der Methylchloresilane verglichen, wobei die Menge des  $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3 = 100$  gesetzt wird. Danach werden aus  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  bevorzugt  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{SiCl}_3$  und  $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{ClSiCH}_2\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$ ,  $\text{CH}_3(\text{Cl}_2)\text{SiCH}_2\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$  gebildet, aus  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  die Verbindungen  $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2\text{SiCH}_2\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$ . Unter den Verbindungen aus  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  steht das  $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$  weit an der Spitze. Der Anteil an 1,3-Disilapropen am gesamten Pyrolyseprodukt beträgt beim  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  32% beim  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  43%, und beim  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  60%. Die Untersuchung der Substanzen mit höherem Molekulargewicht aus der Pyrolyse der Methylchloresilane setzt die Abtrennung der einzelnen Verbindungen aus dem Gemisch voraus. Die destillative Auftrennung der Si-chlorierten Carbosilane bereitet aber bereits bei Substanzen mit 3 Si-Atomen in der Molekel wegen der Höhe der Siedepunkte Schwierigkeiten. Auch die chromatographischen Methoden werden aus dem gleichen

Tabelle 3. Carbonsilane aus der Pyrolyse von  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ .

Die Si-Cl haltigen Verbindungen aus der Pyrolyse sowie die daraus durch Hydrierung ( $\text{LiAlH}_4$ ) gewonnenen SiH haltigen Verbindungen.

Nr.	Si-chlorierte Verbindung tink Pyrolysegemisch	Si-haltige Verbindung	Kp. °C. mm. Hg	Anteil am hydrierten Pyrolysegemisch		
				$\text{CH}_3$ $\text{SiCl}_3$	$(\text{CH}_3)_2$ $\text{SiCl}_2$ <i>bezogen auf</i> $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH}_2 = 100$	$(\text{CH}_3)_3$ $\text{SiCl}$
1	$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$	$\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$	17/757	100	100	100
2	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{SiH}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$	70,5-71/768	2,5	—	0,8
3	$(\text{CH}_3)_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$ u. $(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$	$(\text{CH}_3)_2\text{HSi}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ u. $(\text{CH}_3)_2\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2(\text{CH}_3)$ (2:3)	71/768	6,8	33	44,7
4	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$	91-92/768	0,5	23,7	141
5	$(\text{CH}_3)_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$	$(\text{CH}_3)_2\text{HSi}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2(\text{CH}_3)$	88,5/768	—	10,7	71,4
6	$(\text{CH}_3)_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{HSi}-\text{CH}_2-\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$	107/768	—	—	41,9
7	$(\text{CH}_3)_3\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$ u. $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$	$(\text{CH}_3)_3\text{HSi}-\text{CH}_2-\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$ u. $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2(\text{CH}_3)$ (1:3)	103/768	—	0,66	13,9
8	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$	120/768	—	—	13,6
9	$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$	$\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$	100/760	109	28	14
10	$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$	$\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2-\text{CH}_2-\text{SiH}_2(\text{CH}_3)$	123/758	45	—	69
11	$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2-\text{CH}_2-\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2^*$	$\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2-\text{CH}_2-\text{SiH}(\text{CH}_3)_2^*$ $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	133/762	—	—	155
			135/768	—	—	64
12			142/760	100	100	100





BILDUNG UND EIGENSCHAFTEN VON CARBOSILANEN

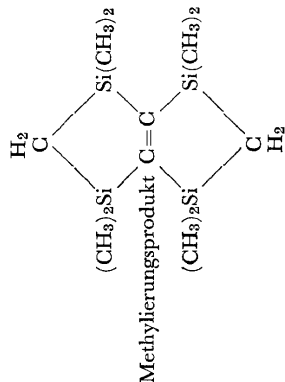
13	$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3^*$	$\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3^*$	154/756	—	—	69
14			159/766	25	50	960
15			166/764	—	—	1690
16			180/764	—	—	1000

17						168
18				190/764		65 (Nr. 11+12)
19				201/767		65 (Nr. 11+12)
20				204/746	4	65 (Nr. 11+12)

BILDUNG UND EIGENSCHAFTEN VON CARBOSILANEN

<p>21</p>		<p>210/767</p>	<p>—</p>	<p>59</p>
<p>22</p>		<p>nicht bestimmt</p>	<p>—</p>	<p>14</p>

23 SiCl-haltiges Carbosilan mit 4 Si-Atomen,  
 $\text{Si}_4\text{C}_4\text{Cl}_8\text{H}_4$ , aus  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$



\* Noch nicht bestimmt, welches Isomere (Stellung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe am Si-Atom) bzw., in welcher Zusammensetzung das Isomerengemisch vorliegt.

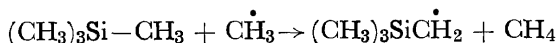
Grunde unzulänglich, obwohl in besonders günstigen Fällen einzelne Verbindungen relativ leicht gefaßt werden konnten. Es wurde deshalb versucht in den Carbosilanen mit SiCl-Gruppen das Chloratom mit Hilfe von LiAlH<sub>4</sub>, durch das H-Atom zu ersetzen. Es entstehen die entsprechenden niedriger siedenden SiH-haltigen Verbindungen, die destillativ und gaschromatographische abgetrennt werden können<sup>10</sup>. Die Zahl der funktionellen Gruppen in der jeweiligen Molekel bleibt dabei erhalten. Auf diese Weise wurden auch Vertreter der bisher weniger bekannten SiH-haltigen Carbosilane zugänglich. Die Hydrierung der SiCl-haltigen Carbosilane mit LiAlH<sub>4</sub> vollzieht sich ohne Veränderung im Si-C-Si Gerüst, wie die Untersuchung Si-chlorierter 1,3-Disilapropane bekannter Struktur und des gut kristallisierenden Si-Hexachlor-Cyclocarbosilans ergab. Die *Tabelle 3* ergibt einen Überblick über die Ausgangsverbindungen und die daraus erhaltenen SiH-haltigen Carbosilane. Es konnte bei der weiteren Untersuchung der Pyrolyseprodukte demnach davon ausgegangen werden, daß aus der Struktur der nach der Umsetzung mit LiAlH<sub>4</sub> isolierten SiH-haltigen Carbosilane Rückschlüsse auf den Bau der SiCl-haltigen Carbosilane im jeweiligen Pyrolysegemisch möglich sind. Für die Hydrierung wurden nun zunächst die Fraktionen der Pyrolyseprodukte herangezogen, die sich an die bereits aufgeklärten direkt anschließen und noch alle Verbindungen mit 3 Si-Atomen enthalten. Diese Ergebnisse sind ebenfalls in *Tabelle 3* zusammengestellt. Aus dem Vergleich der Anteile jeder Verbindungen am hydrierten Pyrolysegemisch folgt, daß die Neigung zur Ausbildung von Sechsringen (alternierend 3 Si- und 3 C-Atome) umso größer wird, je mehr SiCH<sub>3</sub>-Gruppen in der Ausgangssubstanz vorhanden waren.

Die Untersuchung der höheren Pyrolyseprodukte der Methylchlorosilane ist noch nicht abgeschlossen, läßt aber erkennen, daß vor allem ringförmige Carbosilane mit SiCl-Gruppen entstehen, die im Gerüst den Produkten aus Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> entsprechen.

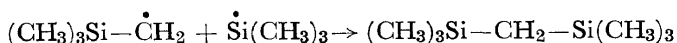
Die Bildung der bei der Pyrolyse in der Gasphase um 700°C gebildeten Verbindungen ist über einen Radikalmechanismus zu verstehen. Als Primärschritt des Zerfalles ist die Reaktion



anzunehmen. Anschließend ist die Reaktion



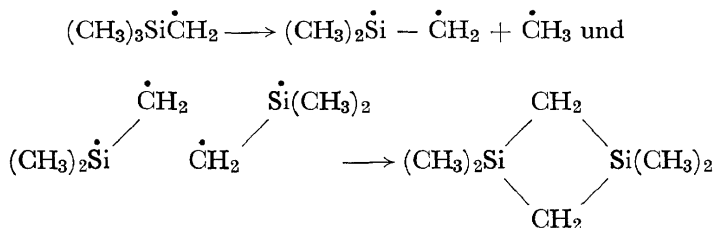
in Betracht zu ziehen. Über diese Vorgänge entstehen die beim Aufbau des Si-C-Si-Gerüsts erforderlichen Radikale. Die Bildung des Grundkörpers dürfte nach



erfolgen. Die bevorzugte Bildung der ringförmig gebauten Carbosilane ist damit noch nicht verständlich. Von besonderer Bedeutung erscheint die

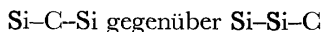
## BILDUNG UND EIGENSCHAFTEN VON CARBOSILANEN

Isolierung des 1,3-Disilacyclobutans aus den Pyrolyseprodukten. Seine Bildung ist im Anschluß an die vorausgehende Gleichung denkbar nach



Über das  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{Si}}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ -Radikal wird auch die Bildung des Sechsrings verständlich. Über einen ähnlichen Mechanismus ist ebenfalls die Bildung der SiCl-haltigen Carbosilane aus den 3-Methylchlorsilanen in der Gasphase zu verstehen. Wie bei der Pyrolyse des  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  kann auch hier mit der Spaltung der SiC- und der CH-Bildung gerechnet werden. Anhand der isolierten Verbindungen ist aber zu übersehen, daß auch eine Spaltung der SiCl-Gruppe erfolgen muß, denn aus  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  werden Verbindungen gebildet, in denen mehr Cl-Atome am Si-Atom gebunden sind als in der Ausgangsverbindung. Außerdem war festzustellen, daß diejenigen 1,3-Disilapropene mit der größten Häufigkeit auftreten, deren Bildung große Umstellungen der Gruppenanordnung fordern, z.B.  $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$  aus  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  oder  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ . Zur Erklärung der gebildeten Verbindungen sind hier noch zusätzliche Annahmen notwendig. Wenn man die Spaltung von SiCl-Gruppen einbezieht, so läßt sich damit durch Rekombination entsprechender Radikale die Bildung der isolierten Verbindungen erklären. Diese Annahme ist aber nicht ohne Widersprüche.

Es bleibt hervorzuheben, daß unter den Pyrolyseprodukten von uns nie Verbindungen mit Si-Si-Bindungen beobachtet wurden, die bei der Rekombination entsprechende Radikale entstehen könnten. Wegen der größeren Bindungsenergie der Si-C (76 kcal) gegenüber der Si-Si-Bindung (53 kcal) ist die Anordnung

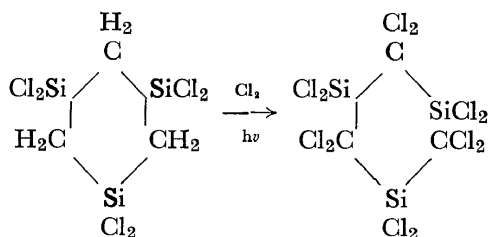
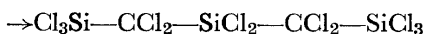
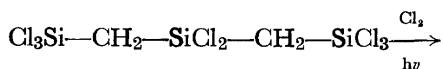
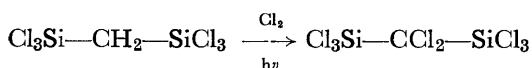


energetisch begünstigt. Dies wird durch eine Reihe von Umlagerungsreaktionen bestätigt. Diese Umlagerungen können katalytisch oder auch rein thermisch erreicht werden<sup>11</sup>.

Ein erheblicher Teil unserer Untersuchungen war in letzter Zeit auf die metallorganische Synthese von Carbosilane mit funktionellen Gruppen am Si-Atom ausgerichtet<sup>12</sup>. Die schrittweise Synthese solcher Verbindungen ist dadurch erschwert, daß die Si-funktionellen Gruppen mit den Li- oder Mg-organischen Verbindungen in unerwünschten Nebenreaktionen leicht weiterreagieren. Es war naheliegend, die Synthese der metallorganischen Verbindungen und deren weitere Umsetzung bis zu einer möglichst hohen Stufe mit Derivaten vorzunehmen, die am Si-Atom Schutzgruppen tragen. Diese müssen unerwünschte Kondensationsreaktionen verhindern und sich

anschließend durch Spaltung in Si-funktionelle Gruppen überführen lassen. Gut geeignet ist die Si-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> Gruppe<sup>13</sup>, da ihre Spaltungsmöglichkeiten mit Halogen und Halogenwasserstoffen in Abhängigkeit von den übrigen Substituenten an diesem Si-Atom gut bekannt sind. Nach diesem Prinzip konnten wir eine Reihe funktioneller Carbosilane synthetisieren.

Die chemischen Eigenschaften der Carbosilane werden durch die am Si- und am Brücken-C-Atom stehenden Gruppen weitgehend bedingt. Die am Si-Atom vollmethylierten Verbindungen sind im allgemeinen reaktionsträge Substanzen. Reaktionen werden nur unter extremen Bedingungen bzw. bei gespannten Ringsystemen beobachtet. So reagiert 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-Disila-Cyclobutan<sup>14</sup> mit HBr unter Ringspaltung. Der entsprechende Sechsering zeigt diese Reaktionen nicht. Durch Photochlorierung werden die CH-Gruppen der Carbosilane angegriffen. Unter schonenden Bedingungen erfolgt der radikalische Angriff nur an der CH-Bindung. Die Chlorierung erfolgt bis zur sterisch möglichen Endstufe. Zwischenstufen können in den wenigsten Fällen gefaßt werden<sup>15</sup>. So entsteht aus



Diese C-chlorierten Carbosilane sind bezüglich ihrer Umsetzung mit metallorganischen Verbindungen von besonderem Interesse. Während bei der Methylierung der SiCl-Gruppe in C-chlorierten Methylchlorosilanen mit CH<sub>3</sub>MgCl oder LiCH<sub>3</sub> bevorzugt die entsprechenden Methylverbindungen entstehen [z.B. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ClSiCHCl<sub>2</sub>, bildet mit CH<sub>3</sub>MgCl das (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCHCl<sub>2</sub>] wird bei dem am Brücken-C-Atom chlorierten Carbosilan diese Reaktionen kaum beobachtet. Bei der Methylierung des (Cl<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> mit CH<sub>3</sub>Me (Me = MgCl, Li) ist die Si-methylierte Verbindung [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> im Reaktionsgemisch selbst in geringen Mengen nicht zu isolieren. Stattdessen bilden sich unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-CHCH<sub>3</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> neben einigen weiteren noch nicht völlig aufgeklärten Verbindungen<sup>16</sup>. Eine voll befriedigende Deutung dieser

Umsetzungen ist im Augenblick noch nicht möglich. Wir sind mit der Untersuchung dieser Umsetzungen beschäftigt und glauben, daß sie der Chemie der Carbosilane weitere Wege eröffnet.

### Literatur

- <sup>1</sup> G. Fritz, *Fortschr. chem. Forsch.* **4**, 459–553 (1963).
- <sup>2</sup> G. Fritz, *Z. Naturf.* **7b**, 207 (1952).
- <sup>3</sup> G. Fritz, *Z. anorg. allg. Chem.* **280**, 332 (1955).
- <sup>4</sup> G. Fritz und B. Raabe. *Z. anorg. allg. Chem.* **286**, 149 (1956).
- <sup>5</sup> G. Fritz, *Z. anorg. allg. Chem.* **273**, 275 (1953).
- <sup>6</sup> G. Fritz und B. Raabe. *Z. anorg. allg. Chem.* **299**, 232 (1959).
- G. Fritz und J. Grobe. *Z. anorg. allg. Chem.* **315**, 157 (1962).
- <sup>7</sup> G. Fritz und D. Wick. *Z. anorg. allg. Chem.* **342**, 130 (1966).
- <sup>8</sup> G. Fritz, D. Habel, D. Kummer, und G. Teichmann. *Z. anorg. allg. Chem.* **302**, 60 (1959).
- <sup>9</sup> G. Fritz und Ksinsik. *Z. anorg. allg. Chem.* **322**, 46 (1963).
- <sup>10</sup> G. Fritz, H. J. Buhl, und D. Kummer. *Z. anorg. allg. Chem.* **327**, 165 (1964).
- <sup>11</sup> M. Kumada und M. Ishikawa. *J. organomet. Chem.* **1**, 411 (1964).
- M. Kumada, I. Nakajima, M. Ishikawa, und Y. Yamamoto. *J. org. Chem.* **23**, 292 (1959).
- K. Shiina und M. Kumada. *J. org. Chem.* **23**, 139 (1958).
- E. A. Chernyshev, N. G. Tolstikova, S. L. Joffe, und A. D. Petrov. *Z. obshch. Khim.* **32**, 369 (1962).
- <sup>12</sup> G. Fritz und H. Burdt. *Z. anorg. allg. Chem.* **314**, 35 (1962).
- G. Fritz und W. Kemmerling. *Z. anorg. allg. Chem.* **322**, 34 (1963).
- <sup>13</sup> G. Fritz und D. Kummer. *Z. anorg. allg. Chem.* **308**, 105 (1961).
- <sup>14</sup> W. H. Knoth und R. V. Lindsey Jr. *J. org. Chem.* **23**, 1392 (1958).
- G. Fritz, W. Kemmerling, G. Sonntag, H. J. Becher, E. A. V. Ebsworth, und J. Grobe. *Z. anorg. allg. Chem.* **321**, 10 (1963).
- R. Müller, R. Köhne, und H. Bayer. *Chem. Ber.* **95**, 3030 (1962).
- <sup>15</sup> G. Fritz, D. Habel und G. Teichmann, *Z. anorg. allg. Chem.* **303**, 85 (1960).
- G. Fritz, J. Grobe, und D. Ksinsik. *Z. anorg. allg. Chem.* **302**, 175 (1959).
- R. Müller und G. Seitz. *Chem. Ber.* **91**, 22 (1958).
- <sup>16</sup> G. Fritz und J. Grobe. *Z. anorg. allg. Chem.* **309**, 77 (1961).