

## SILAETHENE

### VIII \*. GASPHASEN-PYROLYSE Si-HALOGENIERTER SILACYCLOBUTANE

N. AUNER und J. GROBE \*

*Eduard Zintl-Institut der Technischen Hochschule, Darmstadt (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 19. Juni 1981)

#### Summary

The gasphase pyrolysis of Si-halogenated silacyclobutanes  $F_2\overline{SiCH_2CH_2CH_2}$  (I),  $F_2Si\overline{SiF_2}$  (II),  $Cl_2\overline{SiCH_2CH_2CH_2}$  (III),  $Cl_2Si\overline{SiCl_2}$  (IV),  $Me(F)\overline{SiCH_2CH_2CH_2}$  (VI) and  $Me(Cl)\overline{SiCH_2CH_2CH_2}$  (VII) has been studied under varying conditions (temperature, pressure, reaction-time) and has been compared with the electron beam fragmentation in a mass spectrometer. In case of the monosilacyclobutanes the first reaction step is the cleavage of the ring system with formation of ethylene and silaethenes, which undergo different secondary reactions (head to tail, head to head recombination, HX-addition) depending on the reaction conditions. The interpretation of the pyrolysis pathways is supported by low temperature IR measurements and mass spectroscopic investigations of the starting compounds and pyrolysis products.

#### Zusammenfassung

Die Gasphasenpyrolyse der Si-halogenierten Silacyclobutane  $F_2\overline{SiCH_2CH_2CH_2}$  (I),  $F_2Si\overline{SiF_2}$  (II),  $Cl_2\overline{SiCH_2CH_2CH_2}$  (III),  $Cl_2Si\overline{SiCl_2}$  (IV),  $Me(F)\overline{SiCH_2CH_2CH_2}$  (VI) und  $Me(Cl)\overline{SiCH_2CH_2CH_2}$  (VII) wird unter verschiedenen Bedingungen (Temperatur, Druck, Verweilzeit) untersucht und mit der Elektronenstoss-Fragmentierung im Massenspektrometer verglichen. Im Fall der Monosilacyclobutane besteht der erste Thermolyseschritt in der Abspaltung von Ethen unter Bildung von Silaethenen, die als Funktion der äusseren Bedingungen verschiedene Folgereaktionen (Kopf/Schwanz-, Kopf/Kopf-Rekombination, HX-Addition) eingehen. Die Deutung der Pyrolysevorgänge wird gestützt durch Tieftemperatur-IR-Messungen und die massenspektrometrische Untersuchung von Ausgangsverbindungen und Pyrolyseprodukten.

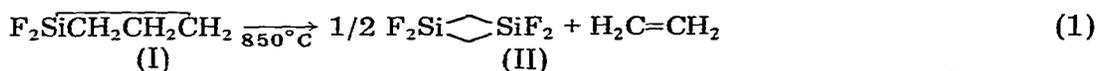
\* VII. Mitteilung siehe Ref. 1.

## Einleitung

Die Bildung SiX-haltiger Silaethene (X = F, Cl) aus den entsprechenden Monosilacyclobutanen erfordert Pyrolysetemperaturen von 700–940°C. Das Ausmass unerwünschter Neben- und Folgereaktionen wird durch diese Bedingungen wesentlich grösser als bei der Pyrolyse des Monosilacyclobutans [2]. Wie die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen an Pyrolysekondensaten zeigen, gelingt der Nachweis Si-halogenierter Silaethene durch Tieftemperatur-IR- und massenspektrometrische Messungen trotz dieser Schwierigkeiten.

### Pyrolyse des Difluormonosilacyclobutans, $F_2\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ (I)

Die Pyrolyse von I verläuft bei 850°C zur Hauptsache nach Gl. 1, liefert aber zusätzlich eine Reihe von Neben- und Folgeprodukten [1].



Nach den Erfahrungen bei der präparativen Darstellung von  $F_2\text{Si} \langle \text{SiF}_2$  (II) durch Pyrolyse von I [1] erschien für die hier geplanten spektroskopischen Untersuchungen der Silaethen-Zwischenstufe eine Optimierung der Bedingungen angeraten. Als Variable stehen die Temperatur des Pyrolyserohres und die Verweilzeit (als Funktion des Druckes) zur Verfügung. Der Einfluss der Temperatur wird bei einem Vergleich der Produktzusammensetzung zweier Pyrolysen bei 700 bzw. 940°C deutlich. Bei der tieferen Temperatur wird II nur in geringer Ausbeute gebildet, weil ein grosser Teil der Ausgangsverbindung, vor allem bei geringer Verweilzeit, das Pyrolyserohr unverändert passiert. Als weitere Produkte lassen sich Verbindungen nachweisen, die durch Ringöffnung von I oder II erklärt werden können, z.B.  $F_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $F_3\text{SiCH}_2\text{SiF}_3$ ,  $F_3\text{SiCH}_2\text{SiF}_2\text{Me}$  u.a. Ausserdem treten in geringen Anteilen Polymere, z.B.  $(F_2\text{SiCH}_2)_n$  auf. Bei 900°C nimmt der Anteil von II am Reaktionsgemisch stark zu; die Ausgangsverbindung ist praktisch nicht mehr nachzuweisen. Die höhere Temperatur führt aber auch zu einem weitergehenden Abbau der Verbindungen unter Bildung von Methylfluorsilanen  $\text{Me}_n\text{SiF}_{4-n}$  und  $\text{SiF}_4$ . Neben Ethen finden sich im Pyrolysegemisch beträchtliche Mengen Propen und Acetylen. Der relativ hohe Anteil an II (im günstigsten Fall ca. 60%) und die grosse Menge Propen sprechen für eine Konkurrenz von "Kopf/Kopf"- und "Kopf/Schwanz"-Mechanismus bei den Folgereaktionen des Difluorsilaethens. In einer Serie von Einzelexperimenten werden unter gleichen Druckverhältnissen, d.h. bei angenähert gleichen Verweilzeiten, die Pyrolysetemperaturen zwischen 600 und 970°C variiert und im Pyrolysekondensat die wichtigsten Komponenten NMR-spektroskopisch bestimmt. Dabei ergibt sich für die Bildung von II ein Maximum bei ca. 850°C. Untersucht man bei dieser Temperatur die Zusammensetzung des Kondensats als Funktion der Verweilzeit bzw. des vorgegebenen Druckes, so resultiert die maximale Ausbeute an "Kopf/Schwanz"-Verknüpfungsprodukt bei etwa  $5 \times 10^{-3}$  mbar. Höhere Temperaturen und längere Verweilzeiten führen zu grösseren Ausbeuten an Propen und Ethen, Anzeichen für eine zunehmende Beteiligung des "Kopf/Kopf"-Mechanismus am Reaktionsverlauf.

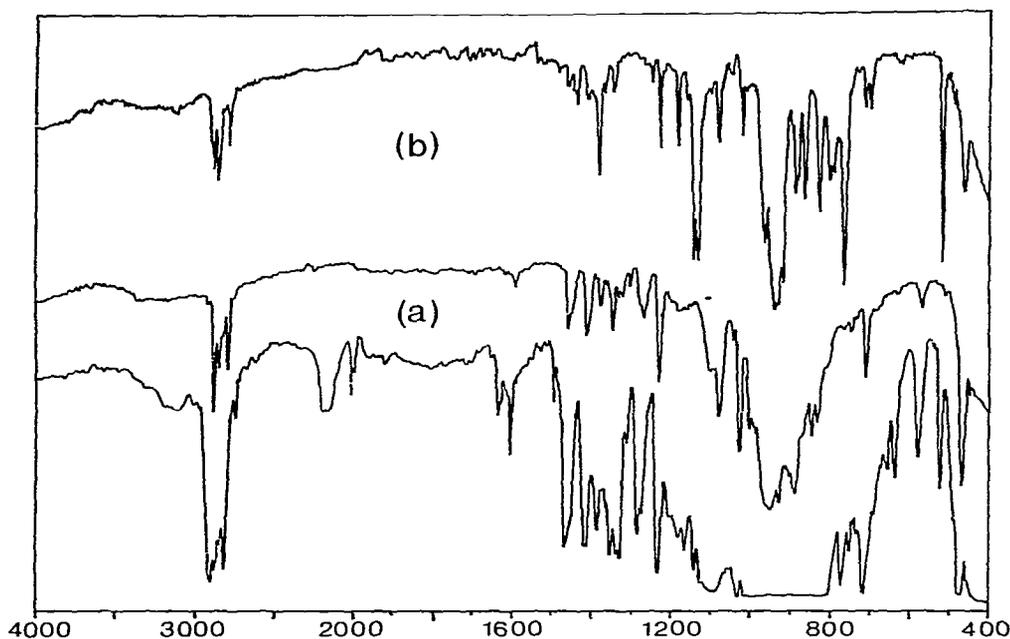


Fig. 1. IR-Spektren: (a) des Pyrolysekondensats von  $\text{F}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  ( $-193^\circ\text{C}$ ); (b) des  $\text{F}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  ( $-193^\circ\text{C}$ ).

Für die spektroskopischen Untersuchungen des Pyrolysekondensats wurden daher die Proben bei  $850^\circ\text{C}$  und  $5 \times 10^{-3}$  mbar erzeugt. Das Tieftemperatur-IR-Spektrum wurde bei etwa  $-193^\circ\text{C}$  an einem klaren Film registriert (Fig. 1a). Die Fig. 1b zeigt das unter gleichen Bedingungen aufgenommene Spektrum von I. In Tab. 1 sind die Daten des Pyrolysekondensats denen von II gegenübergestellt.

Eine auf  $-160^\circ\text{C}$  gebrachte Probe zeigt das gleiche Spektrum wie das Kondensat bei  $-193^\circ\text{C}$ . Bei Erhöhung der Temperatur treten etwa ab  $-125^\circ\text{C}$  Veränderungen im Spektrum auf, die vornehmlich auf die zunehmende Mobilität der Kondensatbestandteile beim Erweichen zurückzuführen sind. Substituenteneffekte induktiver und/oder mesomerer Art sind für die Stabilität der Silathene also offensichtlich von geringer Bedeutung.

Die massenspektrometrische Untersuchung erfolgte an zwei verschiedenen Pyrolysekondensaten. Im ersten Fall wurde das bei  $970^\circ\text{C}$  erzeugte Gemisch in einer auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlten Falle gesammelt und beim Auftauen vollständig und rasch in das Massenspektrometer hinein verdampft. Das Spektrum zeigt erwartungsgemäss grosse Anteile der leichtflüchtigen Produkte, vor allem Ethen und Methylfluorsilane.  $\text{F}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  tritt, ebenso wie folgende Si-Verbindungen, nur mit geringer relativer Häufigkeit auf:  $\text{MeF}_2\text{SiCH}_2\text{SiF}_3$ ,  $\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{MeSiF}_3$ .

Im zweiten Fall wurde das bei ca.  $850^\circ\text{C}$  erzeugte und in einer Kühlfalle ( $-196^\circ\text{C}$ ) gesammelte Pyrolysegemisch fraktioniert in das Massenspektrometer verdampft. Den Spektren (Fig. 2a–e) der Fraktionen abnehmender Flüchtigkeit sind die in Tab. 2 zusammengefassten Fragmentationen entnommen und

TABELLE 1  
IR-ABSORPTIONEN ( $\text{cm}^{-1}$ ) VON PYROLYSEKONDENSATEN HALOGENIERTER SILACYCLOBUTANE <sup>a</sup>

I	II	III	VI	VIII	Zuordnung
3012w, 2972m	3036w, 2986w	2974m, 2933m	3077w, 2972m	3070w, 3040m	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_n)$
2998m, 2882m	2934m	2863w		2975s	$\nu(\text{SiH})$
2209w, 2062w				2170w, 2065w	$\nu(\text{C}=\text{C})?$
1646w, 1641w	1475w, 1453w	1442vs, 1402w,	1437m, 1401w,	1460m, 1408m	$\delta(\text{CH}_2)$
1665m, 1415m	1318s, 1269m	1386m, 1329s	1331w, 1260s	1336w, 1274s	u.a.
1381w, 1347m		1233w, 1201w			
1325m, 1281					
1267m					
1226s	1200w, 1144m	1181m, 1127vs	1055m	1100s, br	$\nu(\text{Si}=\text{C})$
1098sh, 1070s	1072m	1076vs, 1016vs		?	
1015s, 999s	988vs	968s, 912s	955s	976vs, 956vs	$\gamma(\text{CH}_2)$
930vs, 910vs	911vs		891s	908vs	$\nu(\text{SiF}_n)$
869vs	879vs, 854vs		863s	856s	
829s, 812s	829vs, 817s		831s, 815s, 771s	830s, 820vs, 794vs	$\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_2)$
			720vs		$\nu_{\text{s}}(\text{SiC}_2)$
686m	684m	768s	672m, 656w	688m	$\nu_{\text{s}}(\text{SiC}_2)$
542w		527m	596w, 492s	544w, 420w	$\rho(\text{CH}_2)$

<sup>a</sup> Proben temperatur:  $-190^\circ\text{C}$ ; Intensitäten: w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark.

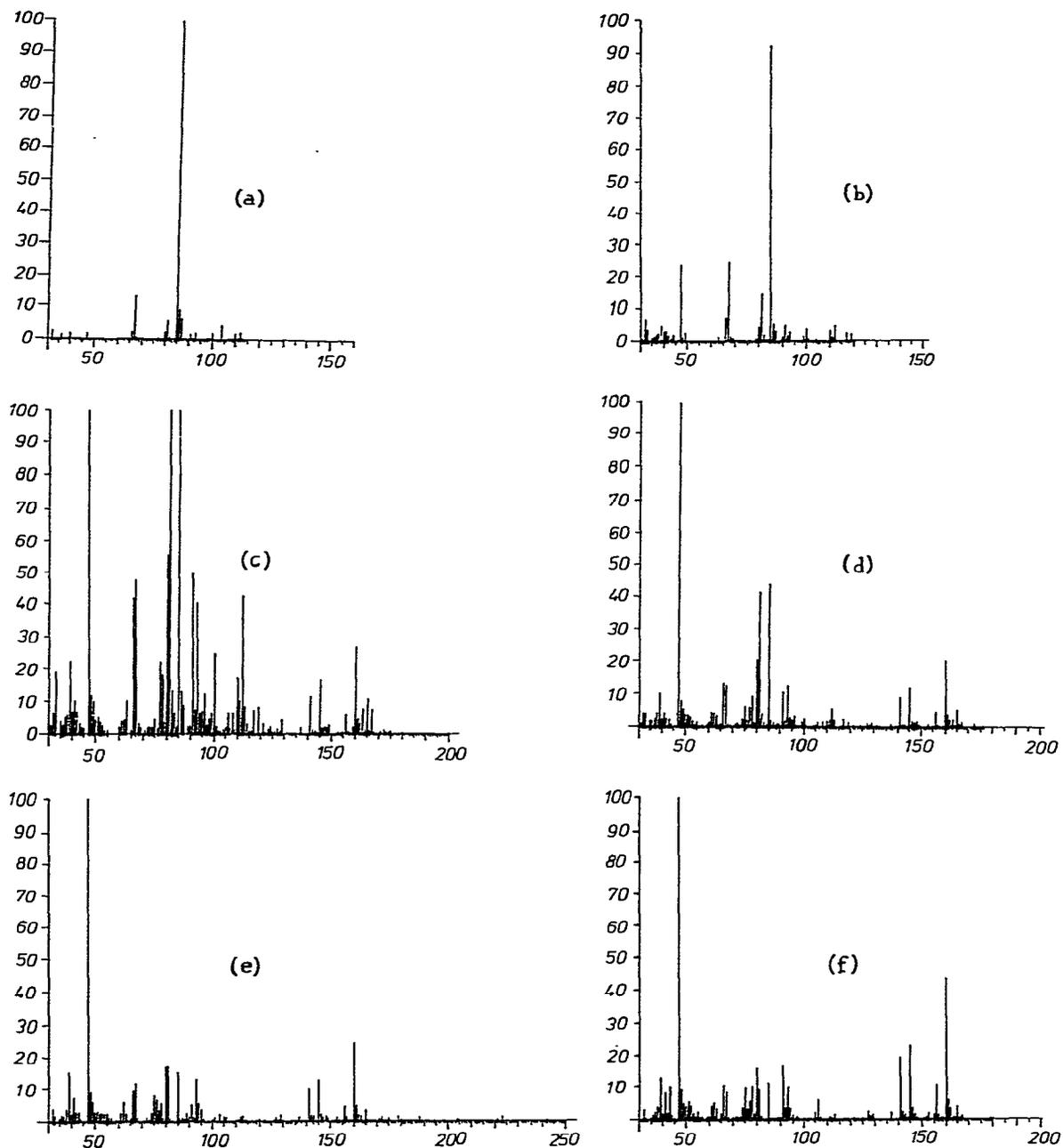


Fig. 2. Massenspektren: (a–e) von Fraktionen abnehmender Flüchtigkeit aus der Pyrolyse des  $F_2SiCH_2CH_2CH_2$ : (f) des 1,3-Disilacyclobutans  $F_2Si$    $SiF_2$ .

formelmässig zugeordnet. Die Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich wie folgt wiedergeben:

1. Nach Entfernung der Hauptmengen Ethen, Propen und Acetylen werden in der ersten Fraktion (Fig. 2a) als Hauptbestandteile  $MeSiF_3$  (Basispeak:  $SiF_3$ ),

(Fortsetzung s.S. 40)

TABELLE 2  
 MASSENSPEKTREN VON FRAKTIONEN DES PYROLYSEKONDENSATS VON I (Spalten a-e) SOWIE II (Spalte f)

m/e	a	b	c	d	e	f	Summenformel	Mögliche Struktureinheit
180	—	—	0.4	—	0.2	0.5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> F <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	MeF <sub>2</sub> SICH <sub>2</sub> SIF <sub>3</sub>
175	—	—	0.9	0.8	1.0	—	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> F <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	HF <sub>2</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SIF <sub>2</sub>
167	—	—	6.7	1.9	—	1.0	CH <sub>4</sub> F <sub>5</sub> Si <sub>2</sub>	
165	—	—	11.3	5.3	3.3	4.5	CH <sub>2</sub> F <sub>5</sub> Si <sub>2</sub>	F <sub>3</sub> SICH <sub>2</sub> SIF <sub>2</sub>
162	—	—	7.4	1.9	1.3	1.4	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> F <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	MeF <sub>2</sub> SISIF <sub>2</sub> Me
160	—	—	25.0	20.5	24.2	44.1	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> F <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	(F <sub>2</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
156	—	—	8.3	4.7	5.1	10.5	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	(F <sub>2</sub> SiC) <sub>2</sub>
145	—	—	16.6	12.6	12.5	23.2	CHF <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	F <sub>2</sub> SICH <sub>2</sub> SIF <sub>2</sub>
141	—	—	11.4	9.8	10.0	19.7	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> F <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	FSi(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SIF <sub>2</sub>
137	—	—	—	—	1.4	—	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> F <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	H(F)Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SIF
127	—	—	—	—	1.6	—	CH <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	F <sub>2</sub> SICH <sub>2</sub> SIF
119	—	1.8	8.3	1.3	0.1	—	CH <sub>3</sub> F <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	H(F)SiCH <sub>2</sub> SIF
117	—	1.7	7.1	2.2	0.1	—	CHF <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	FSICH <sub>2</sub> SIF
113	—	—	8.8	2.3	2.1	1.8	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> F <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	MeSiCH <sub>2</sub> SIF
112	2.6	5.1	42.8	5.8	1.3	0.6	F <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	F <sub>2</sub> SISIF
111	—	—	9.9	2.1	0.7	0.7	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> F <sub>3</sub> Si	CH <sub>2</sub> SICH <sub>2</sub> SIF
110	2.1	3.2	18.0	1.9	0.2	—	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Si	H <sub>2</sub> C=CHSIF <sub>3</sub>
108	—	—	6.9	1.1	0.2	—	C <sub>2</sub> HF <sub>3</sub> Si; CH <sub>4</sub> F <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	HC=CHSIF <sub>3</sub>
106	—	—	6.6	1.4	1.1	6.5	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> ; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> F <sub>2</sub> Si	HCSIF <sub>3</sub> ; H(F)SiCH <sub>2</sub> SIF(H) F <sub>2</sub> SiCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ;
104	4.3	0.8	1.1	—	—	—	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> F <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	FSICH <sub>2</sub> SIF
							C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> Si	MeSiCH <sub>2</sub> Si(F)H <sub>2</sub>
							F <sub>4</sub> Si	F <sub>2</sub> SiCHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SIF <sub>4</sub>

93	1.9	2.9	40.7	13.7	12.9	10.5	$C_2H_3F_2Si$	$H_2C=CHSiF_2$ CH
91	1.8	4.3	49.6	9.8	5.3	17.1	$C_2HF_2Si$	$F_2Si-CH_2$ $HC=C-SiF_2$ C
87	—	—	9.2	—	1.1	—	$C_3H_4FSi$	$F_2Si-CH$ $MeSiF(CCH)$ H
85	100	93.1	100	44.2	15.8	10.6	$F_3Si$	$MeSiSi-CH_3$
82	—	—	13.9	3.5	1.1	1.1	$CH_4F_2Si$	$F_3Si$
81	6.3	14.7	100	41.1	16.1	9.5	$CH_3F_2Si$	$MeSiF_2(H)$
80	2.1	4.5	56.2	21.1	16.8	16.3	$CH_2F_2Si$	$MeSiF_2$
77	0.9	0.8	22.4	6.3	3.9	5.3	$C_2H_6FSi$	$F_2Si=CH_2$
75	—	—	4.7	7.4	8.4	10.0	$C_2H_4FSi$	$Me_2SiF$
67	13.7	24.8	47.5	12.8	11.6	8.7	$HF_2Si$	$Me(F)SiCH$
66	2.0	7.2	42.1	13.7	9.8	10.8	$F_2Si$	$HSiF_2$
63	—	—	10.3	3.2	2.9	3.2	$CH_4FSi$	$SiF_2$
62	—	—	4.4	4.2	6.1	5.3	$CH_3FSi$	$Me(H)SiF$
61	—	—	4.6	4.4	3.2	4.7	$CH_2FSi$	$MeSiF$
47	1.9	23.7	100	100	100	100	$FSi=CH_2$	$FSi=CH_2$
43	—	—	—	—	—	10.5	$CH_3Si$	$SiF$
42	—	—	11.3	4.2	6.9	8.4	$C_3H_5$ , $CHSi$	$SiMe$
39	—	—	23.2	10.3	12.3	12.6	$C_3H_3$	$CH_2=CHCH_2$ , $SiCH$
33	—	—	19.6	—	—	—	$CH_2F$	$CHCHCH$ $CH_2F$

SiF<sub>4</sub> und F<sub>2</sub>Si=CH<sub>2</sub> nachgewiesen. Die zweite Fraktion (Fig. 2b) enthält darüber hinaus geringe Mengen MeF<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>SiF<sub>3</sub>, wobei der relative Anteil an F<sub>2</sub>Si=CH<sub>2</sub> zunimmt. In der dritten Fraktion (Fig. 2c) findet sich ein Gemisch aus Kopf/Schwanz-, Kopf/Kopf-Verknüpfungs- und Ringöffnungsprodukten. Bemerkenswert ist der hohe Anteil (65.2%) des Silaethens F<sub>2</sub>Si=CH<sub>2</sub>. In den beiden folgenden Fraktionen (Fig. 2d, e) nimmt der Anteil des leichtflüchtigen F<sub>2</sub>Si=CH<sub>2</sub> wieder ab, während die Konzentration der schwerer flüchtigen Komponenten ansteigt. Der hohe Anteil an F<sub>2</sub>Si=CH<sub>2</sub> ist nicht durch die Fragmentierung von II zu erklären, da das unter gleichen Bedingungen registrierte Massenspektrum das M/2-Fragment nur mit einer rel. Häufigkeit von 16.3%, den Molekülpeak jedoch mit einer Intensität von 44% enthält (Fig. 2f).

2. Der zunächst überraschende Befund der Bildung von Methylfluorsilanen Me<sub>n</sub>SiF<sub>4-n</sub> mit  $n \geq 1$  lässt sich durch Reaktionen mit HF gemäss Gl. 2 und 3 erklären.



Ausserdem kommen unter den extremen Bedingungen der Pyrolyse Disproportionierungsreaktionen, z.B. entsprechend Gl. 4 in Betracht.



Ähnliche Spaltungen wie in Gl. 3 sind auch für das Auftreten höher molekularer methylhaltiger Si-Verbindungen, z.B. MeF<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>SiF<sub>3</sub>, verantwortlich zu machen (s. Reaktionsschema 1).

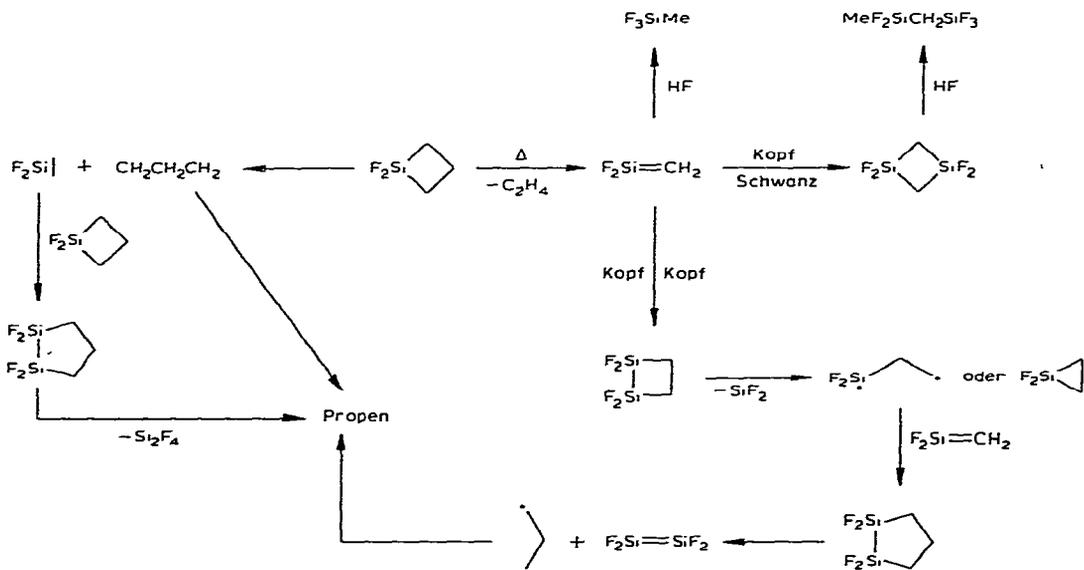


TABELLE 3

MASSENSPEKTREN VON FRAKTIONEN DES PYROLYSEKONDENSATS VON VI (Spalte a<sup>d</sup>, b-c<sup>b</sup>) SOWIE VON VIII (Spalte f), VON Me<sub>2</sub>SiF<sub>2</sub> (Spalte g) UND MeSiF<sub>3</sub> (Spalte h)

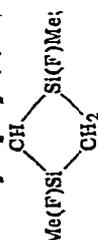
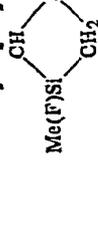
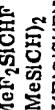
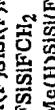
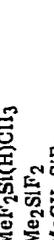
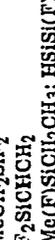
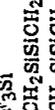
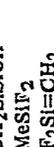
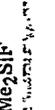
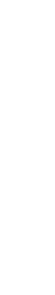
m/e	a	b	c	d	e	f	g	h	Summenformel	Mögliche Struktureinheit
214	—	—	—	—	0.8	—	—	—	C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> F <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{Me}(\text{F})\text{Si}-\text{Si}(\text{F})\text{Me}-\text{Si}(\text{F})\text{Me} \\   \quad   \\ \text{CH} \quad \text{CH} \end{array}$
212	—	—	—	—	1.4	—	—	—	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> F <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH} \\   \\ \text{Me}(\text{F})\text{Si}-\text{Si}(\text{F})\text{Me}-\text{Si}(\text{F})\text{Me} \\   \quad   \\ \text{CH} \quad \text{CH} \end{array}$
197	—	—	—	—	6.3	—	—	—	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> F <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{Me}(\text{F})\text{Si}-\text{Si}(\text{F})-\text{Si}(\text{F})\text{Me} \\   \quad   \quad   \\ \text{Me}(\text{F})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{F})\text{Me} \end{array}$
166	4.0	—	—	—	—	—	—	—	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> F <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	$\text{Me}(\text{F})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{F})\text{Me}$
152	—	—	—	—	3.9	9.6	—	—	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> F <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	$[\text{Me}(\text{F})\text{SiCH}_2]_2; \text{Me}_2\text{FSiCHSiFMe}$
151	1.8	—	—	—	—	—	—	—	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> F <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	$\text{FSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{F})\text{Me};$ 
137	—	—	—	—	10.1	18.3	—	—	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> F <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	$\text{Me}(\text{F})\text{Si}-\text{Si}(\text{F})\text{Me}; \text{MeCH}_2\text{FSiCHSiFMe}$ 
133	—	—	—	—	1.1	1.2	—	—	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> F <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	$\text{FSi} \begin{array}{c} \text{Si}(\text{F})\text{Me} \\   \\ \text{Si}(\text{F})\text{Me} \end{array} \text{Me}; \text{FSiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{F})\text{Me};$ $\text{MeFSiCHSiFMe}$
132	0.8	—	—	—	—	—	—	—	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> F <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	$\text{MeSi} \begin{array}{c} \text{Si}(\text{F})\text{Me} \\   \\ \text{Si}(\text{F})\text{Me} \end{array} \text{Me}; \text{MeSi}-\text{Si}(\text{F})\text{Me};$ 
131	3.1	—	—	—	—	—	—	—	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> F <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	$\text{FSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}$ 
124	3.1	—	—	—	—	—	—	—	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> F <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> ; C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> F <sub>2</sub> Si	$\text{FSiCH}_2\text{CHCH}_2\text{SiMe}$
123	3.3	—	—	—	—	—	—	—	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> F <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> ; C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> F <sub>2</sub> Si	$\text{Me}(\text{F})\text{SiSi}(\text{F})\text{Me}; \text{MeF}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
122	8.1	—	—	—	—	—	—	—	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> ; C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> F <sub>2</sub> Si	$\text{CH}_2(\text{F})\text{SiSi}(\text{F})\text{Me}; \text{MeF}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$
121	2.3	—	—	—	0.4	6.9	—	—	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> F <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	$\text{CH}_2(\text{F})\text{SiSi}(\text{F})\text{CH}_2; \text{CH}_2\text{F}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 

TABELLE 3

m/e	a	b	c	d	e	f	g	h	Summenformel	Mögliche Strukturformel
119	0,9	—	—	0,8	12,1	20,5	—	—	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> FSi <sub>2</sub>	MeSiCH <sub>2</sub> Si(F)Me 
117	—	—	—	1,0	3,1	20,4	—	—	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> FSi <sub>2</sub>	FSi—SiMe; FSi—SiMe 
115	0,7	—	—	—	7,6	4,9	—	—	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> Si <sub>2</sub>	MeSi—Si(H)Me; MeSiCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(H)Me 
113	—	—	—	—	12,1	7,1	—	—	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Si <sub>2</sub> ; C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> F <sub>3</sub> Si	MeSi—SiMe; MeSi—SiMe; 
112	—	—	—	—	7,6	3,3	—	—	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Si <sub>2</sub>	MeF <sub>2</sub> SiCHF 
110	1,0	—	—	1,7	4,0	1,5	—	—	CH <sub>4</sub> F <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	(MeSiCH) <sub>2</sub> 
108	3,6	—	—	0,8	8,1	3,3	—	—	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	H(F)SiSi(F)Me 
106	2,8	—	—	—	5,1	2,8	—	—	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> F <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> ; C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> FSi	FSiSiFCH <sub>2</sub> 
100	0,7	—	2,5	4,4	1,6	3,4	—	23,2	CH <sub>3</sub> F <sub>3</sub> Si	Me(H)SiSi(F)Me; Me(F)SiCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> 
99	0,9	—	—	3,1	17,5	2,0	—	—	CH <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Si	F <sub>3</sub> SiMe 
97	—	—	—	1,9	46,8	5,1	—	—	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> F <sub>2</sub> Si	F <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> 
96	0,9	—	3,1	2,9	9,7	13,9	13,7	—	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> F <sub>2</sub> Si	MeF <sub>2</sub> Si(H)CH <sub>3</sub> 
95	1,7	—	—	0,8	12,9	6,8	—	—	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> F <sub>2</sub> Si	Me <sub>2</sub> SiF <sub>2</sub> 
93	—	—	1,4	2,3	36,8	17,4	—	—	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> F <sub>2</sub> Si	MeCH <sub>2</sub> SiF <sub>2</sub> 
88	2,9	—	—	—	11,3	6,4	—	—	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> FSi; CH <sub>4</sub> FSi <sub>2</sub>	Me(F)SiCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ; HSiSi(F)Me; 
85	1,0	—	100	100	26,4	—	—	—	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> FSi	Me <sub>2</sub> SiFCH <sub>2</sub> 
84	3,5	—	—	—	—	9,5	—	100	F <sub>3</sub> Si	Me(F)SiCHCH 
83	3,6	—	—	—	—	—	—	—	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> SiSiCH <sub>2</sub> 
81	2,5	—	22,0	51,5	99,6	100	100	43,2	CH <sub>3</sub> F <sub>2</sub> Si	CH <sub>2</sub> SiSiCH 
80	—	—	2,8	8,5	8,8	7,1	5,3	21,0	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> Si	MeSiF <sub>2</sub> 
79	5,5	—	—	2,0	5,8	6,9	—	—	CHF <sub>2</sub> Si	F <sub>2</sub> Si=CH <sub>2</sub> 
78	1,2	7,4	—	1,0	55,2	90,0	—	—	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> FSi	F <sub>2</sub> Si=CH 
77	0,7	13,7	2,3	9,4	58,3	46,8	5,8	—	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> FSi	Me <sub>2</sub> Si(CH)F 



3. Das nach Gl. 2 gebildete  $\text{MeSiF}_3$  muss in der Produktbilanz der Silaethenmenge zugeschlagen werden. Damit wird die Spaltung von I in  $\text{F}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  und  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$  zum wichtigsten Primärschritt der Pyrolyse. Diese Folgerung wird gestützt durch die massenspektrometrische und thermolytische Fragmentierung von  $\text{MeSiF}_3$  (Tab. 3, Spalte h). Im Massenspektrum tritt  $\text{F}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  durch formale Abspaltung von HF mit der überraschend hohen Intensität von 21% auf. Bei der Pyrolyse wird neben  $\text{MeSiF}_3$  in grosser Menge Ethen, in kleinen Anteilen Propen nachgewiesen. Dieser Befund spricht für die Bildung von  $\text{F}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ , das in Folgereaktionen entweder HF addiert oder durch Kopf/Kopf-Verknüpfung zu 1,2-Disilacyclobutan zur Ethenquelle wird. Das Kopf/Schwanz-Produkt II wird nicht beobachtet. Für die Zusammensetzung des Pyrolysegemisches ist also das Verhältnis von Silaethen zu Fluorwasserstoff ausschlaggebend. Ein Überschuss an  $\text{F}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  führt zu II und in geringem Umfang zum 1,2-Disilacyclobutan, vergleichbare Mengen der beiden Komponenten favorisieren die HF-Addition zum  $\text{F}_3\text{SiMe}$  und HF-Spaltungsreaktionen.

Die vorliegenden Informationen: (a) Bildung von II durch Thermolyse von I in etwa 60%iger Ausbeute, (b) vergleichende IR-Untersuchung des Pyrolysekondensats zwischen  $-193$  und  $-80^\circ\text{C}$ , und (c) Nachweis von  $\text{F}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  in den Massenspektren von I und  $\text{MeSiF}_3$  sowie im Pyrolysekondensat lassen sich im Reaktionsschema 1 zusammenfassen.

Die Pyrolyse von II führt qualitativ zu den gleichen Produkten wie die von I. Für das gebildete Ethen ist hier die Kopf/Kopf-Kombination der Silaethen-Zwischenstufe verantwortlich. Die Reaktion erfordert fast  $300^\circ\text{C}$  höhere Temperaturen als im Fall von I, so dass kompliziertere Produktgemische resultieren.

### Pyrolyse des Dichlormonosilacyclobutans, $\text{Cl}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (III)

Die Pyrolysen von III wurden im Bereich zwischen  $625$  und  $940^\circ\text{C}$  durchgeführt. Unter den günstigsten Reaktionsbedingungen ( $880^\circ\text{C}/5 \times 10^{-3}$  mbar) fällt das Tetrachlor-1,3-disilacyclobutan (IV) nur in einer Ausbeute von 43% an. Als weiteres Kopf/Schwanz-Verknüpfungsprodukt entsteht das 1,3,5-Trisilacyclohexan ( $\text{Cl}_2\text{SiCH}_2$ )<sub>3</sub> (V). Die Gesamtausbeute an Kopf/Schwanz-Produkten bewegt sich zwischen 40 und 60%. Als Konkurrenzreaktionen kommen die HCl-Addition und die Kopf/Kopf-Kombination des  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  in Frage. Hinsichtlich der Temperatur- und Druckeinflüsse auf das Pyrolysergebnis sind starke Parallelen zu den Befunden für  $\text{F}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  festzustellen.

Das IR-Spektrum eines bei  $880^\circ\text{C}/5 \times 10^{-3}$  mbar erzeugten und bei  $-193^\circ\text{C}$  kondensierten Gemisches ist in Fig. 3a wiedergegeben und dem Spektrum von III (Fig. 3b) gegenübergestellt. Die Absorptionen sind in Tab. 1 zusammengefasst und versuchsweise zugeordnet. Ergänzt wurde diese Untersuchung durch die massenspektrometrische Überprüfung eines Pyrolysekondensats (Spektrum der Fig. 4). Aus der Zuordnung und Intensität der Massenpeaks lassen sich folgende Aussagen ableiten:

(a) Das Gemisch enthält noch unzersetztes Dichlormonosilacyclobutan, daneben aber in erheblicher Menge Verbindungen, die sinnvoll nur über die Silaethen-Zwischenstufe erklärt werden können. Der Basispeak des Spektrums mit  $m/e = 133$  ist dem Fragment  $\text{SiCl}_3$  zuzuordnen, das durch Abspaltung einer Methylgruppe aus  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  gebildet wird. Methyltrichlorsilan ist hier offensichtlich

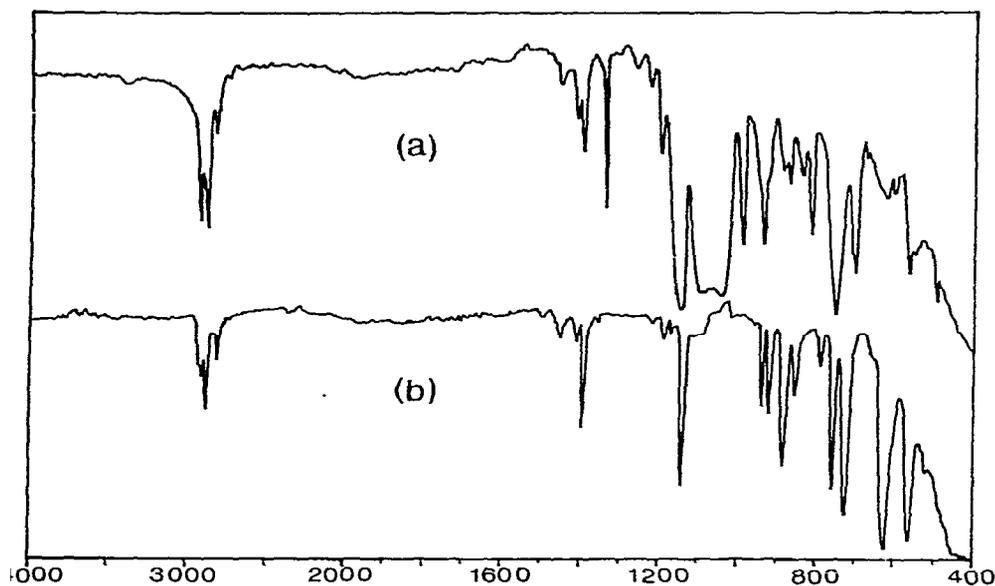


Fig. 3. IR-Spektren: (a) des Pyrolysekondensats von  $\text{Cl}_2\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$  ( $-193^\circ\text{C}$ ); (b) des  $\text{Cl}_2\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$  ( $-193^\circ\text{C}$ ).

das wichtigste Folgeprodukt des  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ , da die Addition von  $\text{HCl}$  (57% rel. Häufigkeit) gegenüber allen anderen Folgereaktionen bevorzugt sein dürfte. Dies macht verständlich, dass der Molekülpeak des Silaethens im Pyrolysegemisch nur noch mit einer Häufigkeit von ca. 6% auftritt. Ausser dem  $\text{SiCl}_3$  sind auch die Fragmente  $\text{Cl}_2\text{SiCH}_3$  und  $\text{SiCl}_2$  mit 35% bzw. 21% als Folgeprodukte des Silaethens in Rechnung zu stellen.

(b) Tetrachlordisilacyclobutane als "Kopf/Kopf"- und/oder "Kopf/Schwanz"-Additionsprodukte sind im Gegensatz zu einer in präparativem Masstab durchgeführten Pyrolyse nur in geringer Konzentration im Produktgemisch enthalten. Die Verdampfung des  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  und seines leicht flüchtigen Folge-

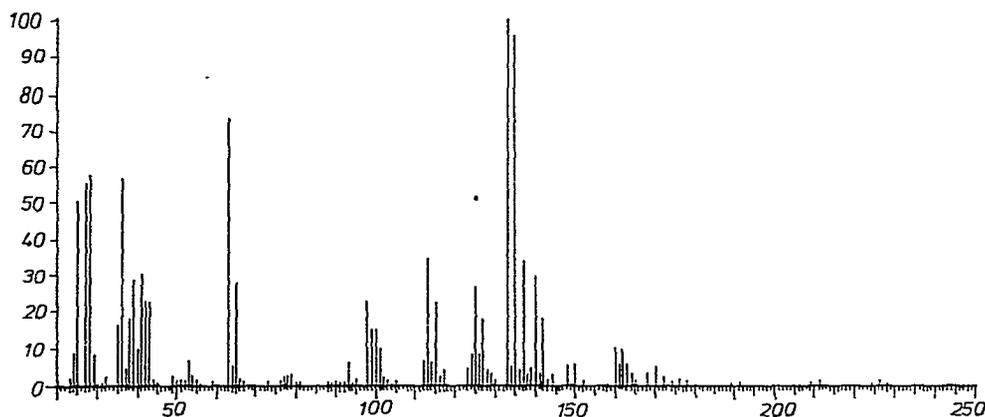


Fig. 4. Massenspektrum des Pyrolysekondensats von  $\text{Cl}_2\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ .

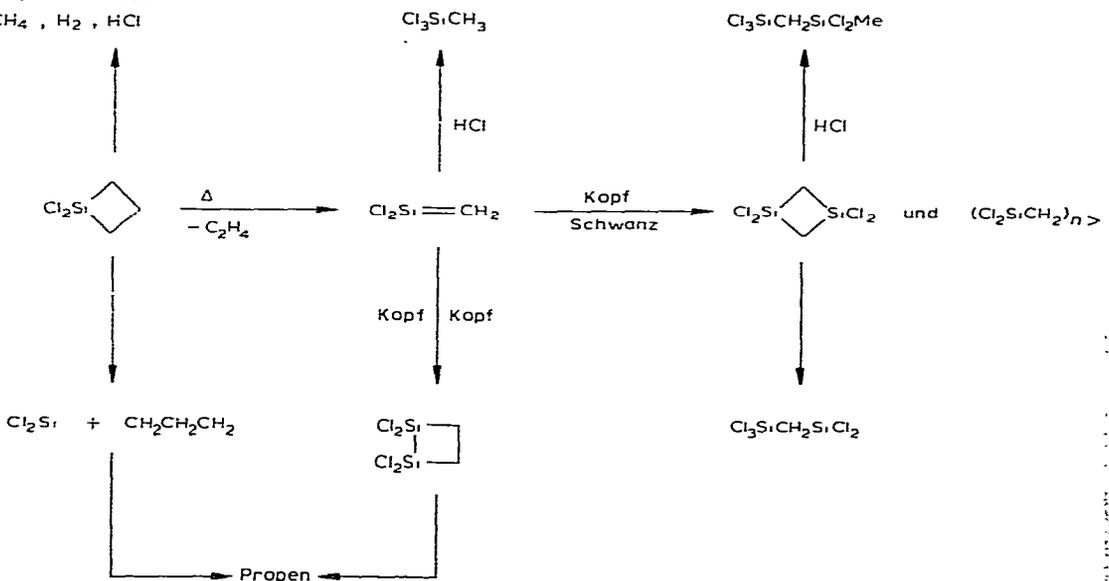
produkts  $\text{Cl}_3\text{SiCH}_3$  erfolgt schon bei so tiefer Temperatur, dass die Bildung des Dimeren nur in der letzten Auftau- und Verdampfungsphase von Bedeutung ist.

Eine gute Stütze erfährt diese Interpretation der Folgereaktionen des Dichlorsilaethens durch das Massenspektrum der Ausgangsverbindung, in dem das Bruchstück  $\text{SiCl}_3$  nur mit geringer Intensität (4.1%) auftritt und  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  zum Basispeak wird. Bei Pyrolysen von III in präparativem Massstab wird Methyltrichlorsilan in wesentlich höheren Anteilen (je nach Bedingungen zwischen 10 und 30%) gefunden und reduziert dann die Ausbeute an Disilacyclobutan. Auch dieser Befund bestätigt, dass  $\text{MeSiCl}_3$  sinnvoll nur als Folgeprodukt des  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  zu deuten ist.

Die Pyrolyse halogenhaltiger Monosilacyclobutane erhält durch die unvermeidliche Bildung der stabilen Halogenwasserstoffe also eine spezifische Prägung, da das  $\text{X}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  unter den möglichen Partnern verständlicherweise  $\text{HX}$  bevorzugt.

Analoge Ergebnisse finden wir bei der massenspektrometrischen und pyrolytischen Fragmentierung von IV. Das Massenspektrum zeigt den  $M^+$ -Peak in einer überraschend hohen Intensität von 92% ( $m/e = 224$ ), während das Silaethenfragment  $[\text{Cl}_2\text{Si}=\text{CH}_2]^+$  ( $m/e = 112$ ) lediglich eine Häufigkeit von 11% aufweist. IV fragmentiert in erwarteter Weise unter Abspaltung von  $\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2$  und  $\text{SiCl}_2$ . Wegen der zur vollständigen Pyrolyse von IV notwendigen Temperatur von  $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$  treten in der Zusammensetzung des Produktgemisches gegenüber der Pyrolyse von III Unterschiede auf; vor allem tritt die Ausbeute an  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  gegenüber der Bildung kleinerer Moleküle wie  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$  deutlich zurück. Die bei der Pyrolyse von III bzw. IV beobachteten Produkte sind im Reaktionsschema 2 wiedergegeben.

ölige  $\text{SiCl}$ - und  $\text{SiH}$ -haltige  
Polymere neben  
 $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HCl}$



SCHEMA 2. Pyrolyseprodukte des  $\text{Cl}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ .

## Pyrolyse von Methylfluor- (VI) und Methylchlorsilacyclobutan (VII)

Die Pyrolyse des  $\text{Me}(\text{F})\text{Si}\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$  (VI) liefert das 1,3-Disilacyclobutan-derivat  $\text{Me}(\text{F})\text{Si}\overline{\text{Si}}(\text{F})\text{Me}$  (VIII) als *cis/trans*-Isomerengemisch in 75%iger Ausbeute. Im Fall der analogen Chlorverbindung VII werden unter optimalen Bedingungen Ausbeuten von 63% an  $\text{Me}(\text{Cl})\text{Si}\overline{\text{Si}}(\text{Cl})\text{Me}$  (IX) erreicht. Die Ausbeute an Ethen liegt in beiden Fällen über 90%. Die wichtigste Folgereaktion der Silaethen-Zwischenstufe ist also die Kopf/Schwanz-Verknüpfung zu den 1,3-Disilacyclobutanen. In Übereinstimmung mit diesen Befunden zeigen die Massenspektren von VI und VII die Silaethene  $\text{Me}(\text{F})\text{Si}=\text{CH}_2$  bzw.  $\text{Me}(\text{Cl})\text{Si}=\text{CH}_2$  als Basispeak.

Ein Unterschied zwischen den beiden Pyrolysen ergibt sich für den Anteil der HX-Addition ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) (Fig. 5a–f) an den Folgereaktionen im Pyrolysekondensat. Während die Addition von HF an  $\text{Me}(\text{F})\text{Si}=\text{CH}_2$  zu  $\text{Me}_2\text{SiF}_2$  nur eine untergeordnete Rolle spielt, wird das Massenspektrum des Pyrolysekondensats von VII beherrscht vom HCl-Additionsprodukt  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  (Fig. 6). Der Basispeak ( $m/e = 113$ ) resultiert aus der Abspaltung einer Methylgruppe, das zweithäufigste Fragment ( $m/e = 93$ ) entspricht der Zusammensetzung  $\text{Me}_2\text{SiCl}$ . Beide Bruchstücke treten im Massenspektrum von VII nur in geringen Anteilen auf, da bei den niedrigen Drücken intermolekulare Folgereaktionen nur in sehr geringem Umfang möglich sind.

Bei der Thermolyse von VI fällt wie bei I der Austausch von Methyl- gegen Fluorsubstituenten auf. Neben  $\text{Me}(\text{F})\text{Si}=\text{CH}_2$  wird in überraschend hohem Anteil  $\text{F}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  (~10%), neben VIII das gemischte Dimere  $\text{Me}(\text{F})\text{Si}\overline{\text{Si}}\text{F}_2$  (~20%) nachgewiesen. Eine Parallele ergibt sich hier zur massenspektrometrischen Fragmentierung der Methylfluorsilane  $\text{Me}_2\text{SiF}_2$  und  $\text{MeSiF}_3$  (Tab. 3, Spalten g und h); in den Spektren tritt das Fragment  $[\text{F}_2\text{SiCH}_2]^+$  mit 5.3 bzw. 21% relativer Häufigkeit auf. Dieser Befund ist als Hinweis auf eine höhere Stabilität von  $\text{F}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  im Vergleich zu  $\text{Me}(\text{F})\text{Si}=\text{CH}_2$  zu werten.

Bei der Pyrolyse von VII werden wie bei früheren Untersuchungen [2,3] durch Fragmente mit  $m/e > M^+$  HCl-Spaltungs- und Ringerweiterungsprozesse angezeigt.

Die Interpretation der Pyrolyseversuche wird gestützt durch die massenspektrometrische Fragmentierung von IX, bei der das Silaethen  $\text{Me}(\text{Cl})\text{Si}=\text{CH}_2$  ( $m/e = 92$ ) mit etwa 17%, die Fragmente  $\text{MeSiCl}_2$  und  $\text{Me}_2\text{SiCl}$  mit 100 bzw. 31% relativer Häufigkeit auftreten. Nach diesen Ergebnissen ist es nicht mehr überraschend, dass bei der Pyrolyse von VII in präparativem Masstab zwischen 10 und 30% Dimethyldichlorsilan anfallen.

Um die Interpretation der Befunde abzusichern und Fehldeutungen durch die mögliche Beteiligung der Methylchlorsilane  $\text{Me}_n\text{SiCl}_{4-n}$  ( $n = 1-3$ ) an der pyrolytischen und massenspektrometrischen Fragmentierung auszuschliessen, wurden die Massenspektren dieser Verbindungen aufgenommen und ihre pyrolytischen und massenspektrometrischen Fragmentierung auszuschliessen, fassen:

(a) Die Massenspektren von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  bzw.  $\text{MeSiCl}_3$  enthalten die Silaethenfragmente  $[\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2]^+$ ,  $[\text{Me}(\text{Cl})\text{Si}=\text{CH}_2]^+$  bzw.  $[\text{Cl}_2\text{Si}=\text{CH}_2]^+$  in relativen Häufigkeiten von 10.1; 1.8 bzw. 17%. Für das Verhältnis der Intensitäten von Molekülpeak und Silaethen ergeben sich die Zahlenwerte 3; 5.4 bzw.

(Fortsetzung s.S. 51)

TABELLE 4

MASSENSPEKTREN DES PYROLYSEKONDENSATS VON VII (Spalte a), VON IX (Spalte b) SOWIE VON MeSiCl<sub>3</sub> (c), Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> (d) UND Me<sub>3</sub>SiCl (e); DIE MASSENZAHLEN SIND AUF <sup>35</sup>Cl BEZOGEN

m/e	Summenformel	a	b	c	d	e	sinnvolle Molekülstruktur
184	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> Si <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2.2	17.2				[Me(Cl)SiCH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>
169	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Si <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4.8	37.2				ClSi[Si(Cl)Me; Me(Cl)SiCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SiCl]
156	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> ; C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> Si	4.2	9.9				Me(Cl)Si-Si(Cl)Me; MeCl <sub>2</sub> SiCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
149	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> ClSi <sub>2</sub>	2.8	9.0				Me(Cl)Si[SiMe; Me(Cl)SiCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SiMe]
148	CH <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> Si			44.2			MeSiCl <sub>3</sub>
141	CH <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> ; C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> Si	7.0					MeCl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> ; Cl <sub>2</sub> SiCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
133	Cl <sub>3</sub> Si	7.3	15.1	100			SiCl <sub>3</sub>
128	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> Si	3.1			9.7		Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>
127	HCl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	4.7					Cl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (H)
125	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> Si	6.7					Cl <sub>2</sub> SiCH <sub>2</sub> CH
121	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> ClSi	3.2					MeClSiCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
120	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ClSi	8.7	21.8				Me <sub>2</sub> ClSiCH <sub>2</sub> CH; MeClSiCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
113	CH <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> Si	100	100	66.3	100		MeSiCl <sub>2</sub>
112	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Si	2.9		17.1			Cl <sub>2</sub> Si=CH <sub>2</sub>
108	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> ClSi	2.1				28.7	Me <sub>3</sub> SiCl
105	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ClSi	8.3					MeClSiCH <sub>2</sub> CH
99	HCl <sub>2</sub> Si	12.0	7.8				HSiCl <sub>2</sub>
98	Cl <sub>2</sub> Si	3.3		22.4			SiCl <sub>2</sub>

Massenspektren des Pyrolyseproduktes von VII (Spalte a), von IX (Spalte b) sowie von MeSiCl<sub>3</sub> (c), Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> (d) und Me<sub>3</sub>SiCl (e); die Massenzahlen sind auf <sup>35</sup>Cl bezogen.

93	$C_2H_6ClSi$	57.3	30.5		13.1	100	$Me_2SiCl$
92	$C_2H_5ClSi$	3.6	16.8				$Me(Cl)Si=CH_2$
79	$CH_4ClSi$	22.9	16.3			11.7	$Me(Cl)SiH$
78	$CH_3ClSi$	11.3				6.8	$Me(Cl)Si$
77	$CH_2ClSi$	3.2				6.6	$CH_2(Cl)Si$
73	$C_2H_9Si$	16.0				95.3	$Me_3Si$
72	$C_3H_8Si$	2.4				10.1	$Me_2Si=CH_2$
63	$ClSi$	54.1	40.8	98.3	31.0	58.0	$SiCl$
59	$C_2H_7Si$	18.7				1.6	$Me_2SiH$
58	$C_2H_6Si$	2.9					$Me_2Si$
49	$CH_2Cl$			9.5		24.0	$CH_2Cl$
45	$CH_5Si$	10.8				9.2	$H_2SiMe$
44	$CH_4Si$	2.9					$HSiMe$
43	$CH_3Si$	22.9	18.9	6.8	4.1	39.4	$SiMe$
42	$CH_2Si; C_3H_6$	26.3	35.7	10.0	3.1	13.1	$SiCH_2; CH_3-CH=CH_2$
41	$CHSi; C_3H_5$	16.1	8.7	12.6	1.6		$SiCH; CH_2-CH=CH_2$
40	$SiC; C_3H_4$	3.1		5.3			$SiC; CH_2=C=CH_2$
39	$C_3H_3$	14.1					$CH=C=CH_2$
36	$HCl$	11.4	7.6	3.2			$HCl$
31	$H_3Si$	18.7					$SiH_3$
28	$C_2H_4$	41.6					$CH_2=CH_2$
27	$C_2H_3$	39.7					$CH=CH_2$
25	$C_2H$	28.5					$CH\equiv C$

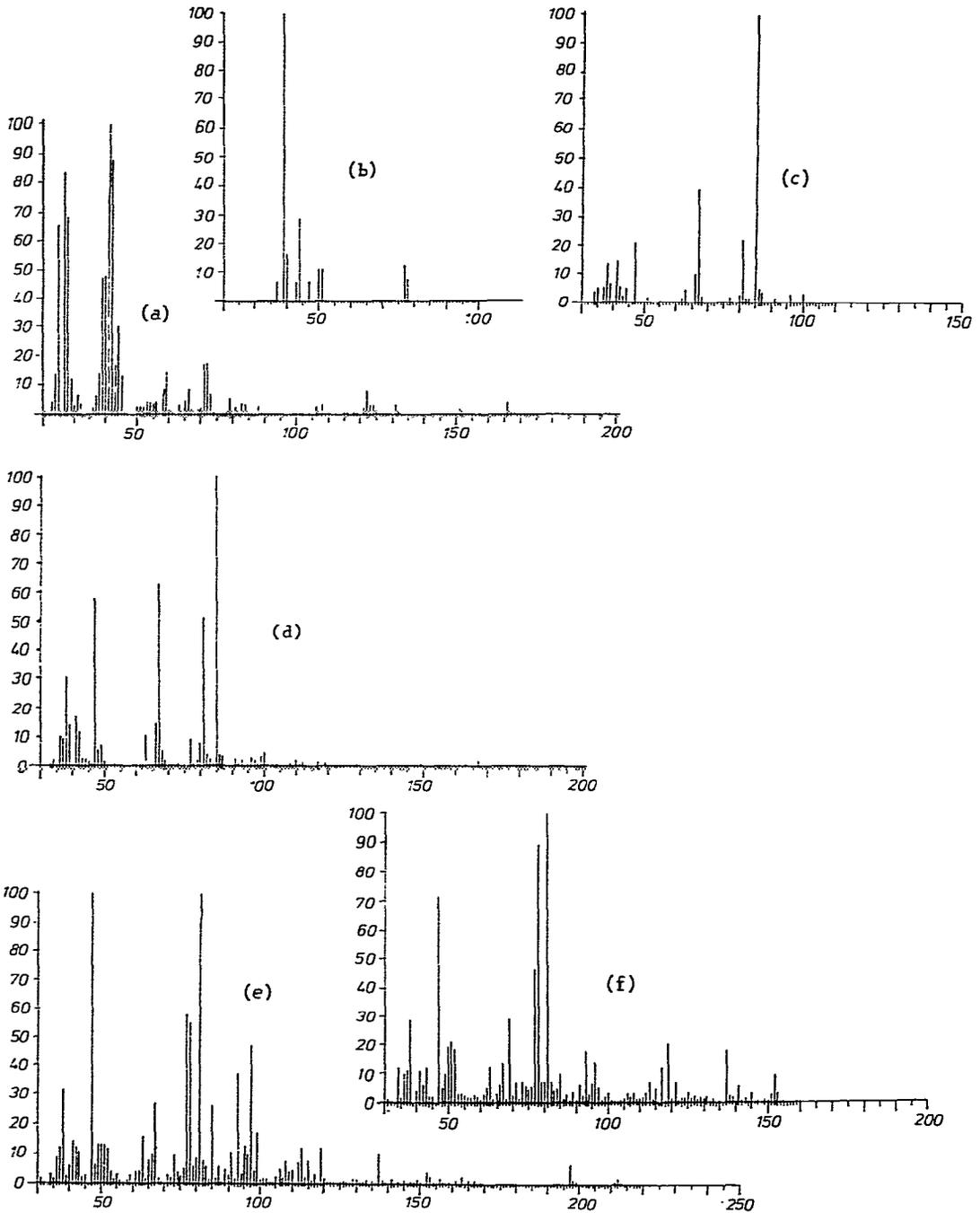


Fig. 5. **Massenspektren:** (a—e) von Fraktionen abnehmender Flüchtigkeit aus der Pyrolyse des  $\text{Me}(\text{F})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ; (f) des 1,3-Disilacyclobutans  $\text{Me}(\text{F})\text{Si} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Si}(\text{F})\text{Me}$ .

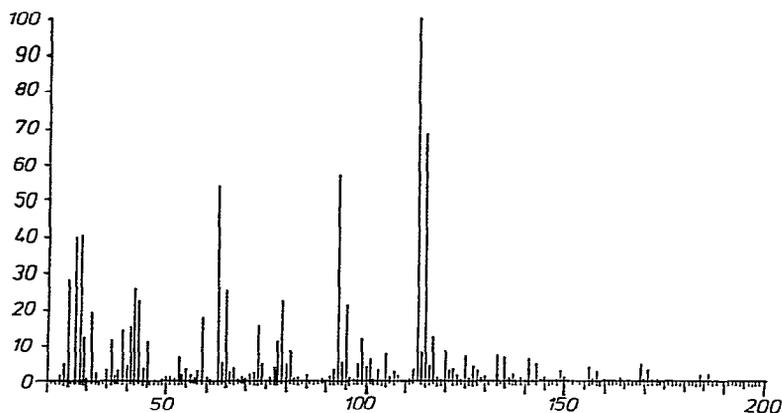


Fig. 6. Massenspektrum des Pyrolysekondensats von  $\text{Me}(\text{Cl})\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ .

2.6. Die Kombination der Silaethene zu Disilacyclobutanen spielt im Massenspektrometer erwartungsgemäss keine Rolle.

(b) Bei der  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung der Pyrolyseprodukte werden neben den als Hauptbestandteilen vorliegenden Methylchlorsilanen  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (99%),  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  (~90%) bzw.  $\text{MeSiCl}_3$  (~99%) sehr geringe Mengen  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,

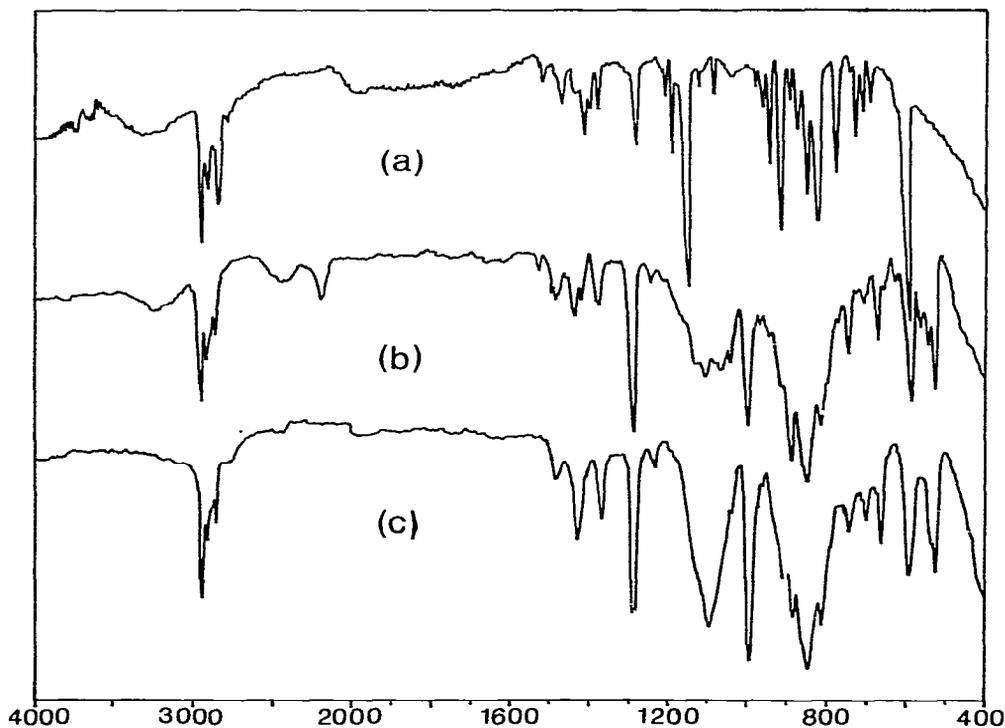


Fig. 7. IR-Spektren: (a) des  $\text{Me}(\text{Cl})\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$  ( $-193^\circ\text{C}$ ); (b) des Pyrolysekondensats von  $\text{Me}(\text{Cl})\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$  ( $-193^\circ\text{C}$ ); (c) des  $\text{Me}(\text{Cl})\overline{\text{Si}}\text{Si}(\text{Cl})\text{Me}$  ( $-193^\circ\text{C}$ ).

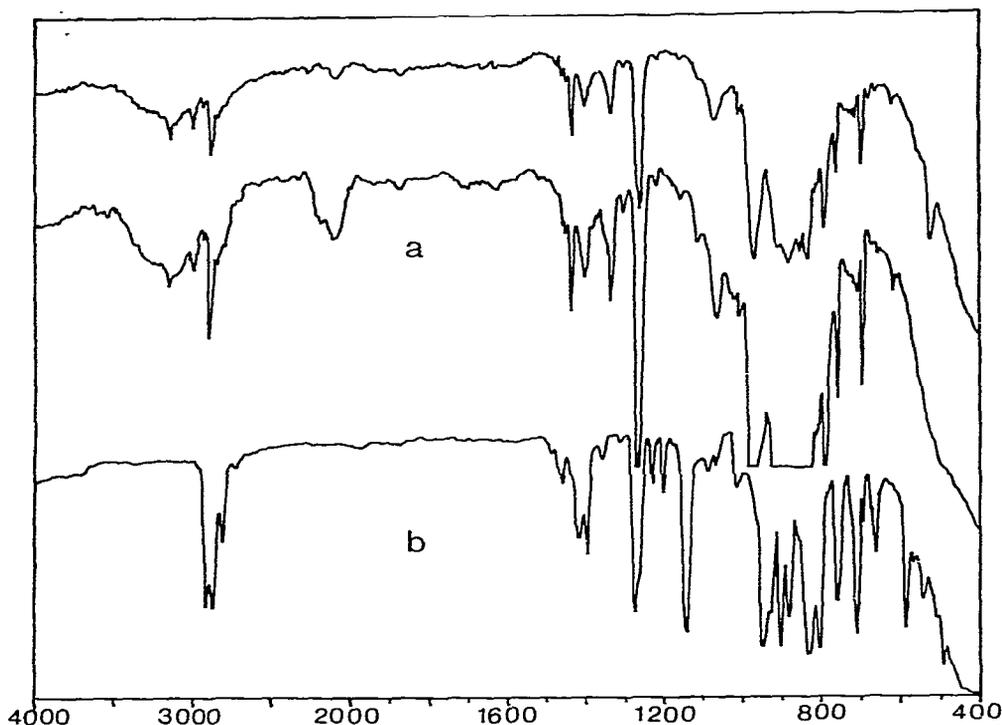


Fig. 8. IR-Spektren: (a) des Pyrolysekondensats von  $\text{Me}(\text{F})\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$  ( $-193^\circ\text{C}$ ); (b) des  $\text{Me}(\text{F})\text{-SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  ( $-193^\circ\text{C}$ ).

$\text{C}_2\text{H}_2$  und  $\text{HCl}$  sowie leichtflüchtige  $\text{SiH}$ -haltige Verbindungen nachgewiesen. Im Fall des  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  wird in Einklang mit Ergebnissen von Fritz et al. [5] die Bildung methylenverbrückter Si-Verbindungen beobachtet. Es fehlen 1,3-Disilacyclobutane, da sie von  $\text{HCl}$  zu kettenförmigen Verbindungen gespalten werden. Aus diesen Resultaten ist zu folgern, dass die bei der Pyrolyse der Verbindungen III und VII gebildeten Methylchlorsilane die Interpretation des Pyrolyseverlaufs nicht beeinträchtigen.

In Übereinstimmung damit ergeben sich bei den IR- und massenspektrometrischen Untersuchungen der Pyrolysekondensate von VI und VII ähnliche Resultate wie im Fall von I und II. Auf eine detaillierte Darstellung wird hier verzichtet; die Daten sind in Tab. 3 und 4 wiedergegeben (s. Fig. 7 bzw. 8).

Zusammenfassend ist festzustellen, dass bei halogenierten Silaethenen im allgemeinen die Konkurrenz dreier Folgereaktionen beobachtet wird: (a) Die Kopf/Schwanz-Verknüpfung zu 1,3-Disilacyclobutanen, (b) die Addition von  $\text{HX}$  an die  $\text{Si}=\text{C}$ -Doppelbindung, (c) die Kopf/Kopf-Verknüpfung zu 1,2-Disilacyclobutanen.

Fragen der Reaktivität und Stabilität der halogenierten Silaethene werden in einer vergleichenden Darstellung zu einem späteren Zeitpunkt diskutiert [4].

## Nachweis der HCl-Addition

Aus der Produktverteilung in den Pyrolysekondensaten ergibt sich die Addition von HX (X = F, Cl) als bevorzugte Folgereaktion der Silaethen-Zwischenstufe. Zur weiteren Absicherung dieses Befundes wurden zwei Copyrolyseversuche durchgeführt:

### 1. Copyrolyse von $\text{Ph}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ und $\text{Ph}(\text{Cl})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$

Eine Mischung von  $\text{Ph}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  und  $\text{Ph}(\text{Cl})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  im molaren Verhältnis 3/1 (Gesamtmenge ca. 5 g) wird in der üblichen Weise einer Gasphasenpyrolyse unterworfen und das erhaltene Pyrolysegemisch auf seine Hauptbestandteile überprüft. Die drei durch Kombination von  $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  und  $\text{Ph}(\text{Cl})\text{Si}=\text{CH}_2$  möglichen Disilacyclobutane sind im Produktgemisch weder NMR- noch massenspektrometrisch nachzuweisen. Als Hauptbestandteile einer bei  $90\text{--}100^\circ\text{C}/10^{-3}$  mbar erhaltenen Fraktion werden die Verbindungen  $\text{Ph}_2\text{SiClMe}$  und  $\text{PhSiCl}_2\text{Me}$  identifiziert. Bei der massenspektrometrischen Untersuchung wird neben der erwarteten Fragmentierung der beiden Verbindungen auch die Bildung der entsprechenden Silaethene  $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  und  $\text{Ph}(\text{Cl})\text{Si}=\text{CH}_2$  beobachtet, d.h. die Addition wird relativ leicht rückgängig gemacht. Die Bildung von Si=C-Spezies bei der Thermolyse von Alkylchlorosilanen wird auch von anderen Autoren zur Interpretation der Produkte postuliert [5]. Mit der HCl-Abspaltung resultieren prinzipiell zwei Wege zum Benzol, das im Massenspektrum mit hoher Intensität registriert wird, und zwar die in Mitteilung VI [6] diskutierte Serie von intramolekularen Folgereaktionen und die Si-Ph-Spaltung mit HCl. Dass intramolekulare Prozesse der Silaethen-Zwischenstufe ablaufen, wird durch die grosse Intensität des Tropyliumions ( $m/e = 91$ ; 99%) dokumentiert.

### 2. Copyrolyse von $\text{Vi}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ und $\text{Vi}(\text{Cl})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$

Die analog durchgeführte Copyrolyse eines 3/1 Gemisches aus  $\text{Vi}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  und  $\text{Vi}(\text{Cl})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  liefert ein Substanzgemisch im Siedebereich von  $50\text{--}60^\circ\text{C}/10^{-3}$  mbar, das aufgrund der NMR- und massenspektrometrischen Untersuchung die Produkte  $\text{Vi}_2\text{SiClMe}$  und  $\text{ViSiCl}_2\text{Me}$  enthält. Im übrigen gelten die gleichen Argumente wie unter 1. erläutert.

Aus dieser Untersuchung lässt sich somit folgern, dass die HCl-Addition an die Silaethen-Zwischenstufe gegenüber den intramolekularen Folgereaktionen bevorzugt ist [7]. Dies ist verständlich, wenn man die Polarität der Si=C-Doppelbindung bedenkt.

## Experimentelles

Bezüglich der experimentellen Durchführung der Pyrolysen und der spektroskopischen Untersuchungen sei auf frühere Mitteilungen [2,8] verwiesen. Die Synthese der SiCl-haltigen Monosilacyclobutane III und VII ist in Mitteilung I [9], die der SiF-analogen Verbindungen I und VI in Mitteilung VII [1] beschrieben. Angaben zur Darstellung der Disilacyclobutane II, IV, VIII und IX finden sich in Mitteilung II [8] und VII [1].

## Dank

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie den Firmen Bayer AG, Dynamit Nobel AG und Wacker für die finanzielle bzw. sachliche Unterstützung unserer Untersuchungen.

## Literatur

- 1 N. Auner und J. Grobe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 2 N. Auner und J. Grobe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 459 (1979) 15.
- 3 N. Auner und J. Grobe, *J. Organometal. Chem.*, 190 (1980) 129.
- 4 N. Auner und J. Grobe, in Vorbereitung.
- 5 G. Fritz und D. Ksinsik, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 322 (1963) 46.
- 6 N. Auner und J. Grobe, *J. Organometal. Chem.*, 197 (1980) 147.
- 7 N. Auner und J. Grobe, *J. Organometal. Chem.*, 197 (1980) 13.
- 8 N. Auner und J. Grobe, *J. Organometal. Chem.*, 188 (1980) 151.
- 9 N. Auner und J. Grobe, *J. Organometal. Chem.*, 188 (1980) 25.