

Zur Kenntnis des Vinyltrifluorsilans

(Kurze Mitteilung)

Von

Erhard Schnell

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 1. August 1957)

Die Darstellung und Eigenschaften von Vinyltrichlorsilan werden beschrieben und die Polarität der Silizium-Fluor-Bindung auf Grund kernmagnetischer Messungen mit derjenigen anderer Alkylfluorsilane verglichen.

Die Anwendung von Zinkfluorid zum Austausch eines an Silizium gebundenen Chloratoms durch Fluor wurde von *Schumb* und *Gamble*¹ zur Darstellung von Hexafluordisiloxan, von *Emeleus* und *Wilkins*² und von *Newkirk*³ zur Darstellung von Alkyl- und Phenylfluorsilanen verwendet. Vinylfluorsilane sind bisher nicht beschrieben worden. Das Vinyltrifluorsilan ist ein bei Zimmertemperatur farbloses Gas mit einem Siedepunkt von -25° , das durch Wasser ähnlich wie Vinyltrichlorsilan hydrolysiert wird.

Vom Standpunkt der Polarität der Silizium-Fluor-Bindung erschien es von Interesse, die kernmagnetische Resonanz des Fluors in Vinyltrifluorsilan mit der der analogen Methyl- und Äthylverbindung zu vergleichen⁴.

Die Messungen wurden an einem „Varian N-M-R Spectrometer“ bei einer Frequenz von 40 Megahertz durchgeführt. Die Probe wurde dabei in einer Glasröhre von 5 mm Außendurchmesser und 0,3 mm Wandstärke in das Magnetfeld gebracht, wobei eine 1-mm-Kapillare mit darin einge-

¹ *W. C. Schumb* und *E. L. Gamble*, *J. Amer. Chem. Soc.* **54**, 583 (1932).

² *H. J. Emeleus* und *C. J. Wilkins*, *J. Chem. Soc. London* **1944**, 454.

³ *A. E. Newkirk*, *J. Amer. Chem. Soc.* **68**, 2736 (1946).

⁴ *E. Schnell* und *E. G. Rochow*, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 4178 (1956).

schmolzener Vergleichssubstanz, wie durch *Bothner-By* und *Glick*⁵ beschrieben, zur Verwendung gelangte.

Sowohl zur Messung der Fluorresonanz als auch der Resonanz der Protonen wurde die Verbindung in Lösungen verschiedener Konzentration in Tetrachlorkohlenstoff sowie die verflüssigte Substanz als solche verwendet. Damit konnte der Einfluß des Lösungsmittels studiert werden. Aus den Ergebnissen wurden Werte für die Verbindung in unendlicher Verdünnung extrapoliert. Nach *Bothner-By* und *Glick*⁵ kommt dies dem Idealzustand, bei dem sich die Moleküle untereinander nicht beeinflussen, am nächsten. Da die reine Substanz bei Zimmertemperatur ein Gas ist und in die oben beschriebenen Glasröhren als Flüssigkeit nicht eingeschmolzen werden konnte, wurde das Röhrchen mit Vergleichskapillare an ein zylindrisches Glasgefäß von 100 cm Inhalt angeschmolzen, dessen anderes Ende durch einen Glashahn verschließbar war und mittels einer Schlißverbindung an das Vakuumsystem angeschlossen werden konnte. Nach Füllung dieses Zylinders mit dem gasförmigen Vinyltrifluorsilan mit einem Druck von 700 mm Hg wurde das Gas direkt vor der Messung durch Abkühlung mittels Kohlendioxydschnee-Aceton im 5-mm-Röhrchen kondensiert. Da der Effekt beinahe temperaturunabhängig ist, können die bei dieser Temperatur erhaltenen Werte direkt zum Vergleich mit bei Zimmertemperatur ermittelten Werten herangezogen werden. Auch bei Extrapolation der Werte für die verflüssigte Substanz aus den bei verschiedenen Konzentrationen in Tetrachlorkohlenstoff erzielten Werten wurden sowohl im Falle der Fluor- als auch der Protonenresonanz dieselben Werte erhalten. Während die Methode der Kondensation der Substanz vor der Messung der Resonanz eine Drehung des Röhrchens nicht erlaubte, wurden die Ergebnisse bei den verdünnten Lösungen bei Drehung der Glasröhrchen im Magnetfeld erzielt, wodurch die Meßgenauigkeit noch gesteigert werden konnte.

Die Fluorresonanz erscheint etwa an derselben Stelle wie beim Äthyltrifluorsilan, lediglich um einen relativ kleinen Betrag zu höherer Frequenz verschoben (28 Hz bei Vergleich der reinen unverdünnten Substanzen, 45 Hz bei Vergleich der Verbindungen in unendlicher Verdünnung), was auf eine ähnliche, nur um einen geringen Anteil polarere Si—F-Bindung im Vinyltrifluorsilan schließen läßt.

Zur Messung der Protonenresonanz wurde ebenfalls Diäthyl difluorsilan als Vergleichssubstanz benutzt, da Wasser bei der niedrigen Temperatur nicht angewendet werden konnte; ersteres war zuvor schon mit Wasser verglichen worden. Wie in Äthylgruppen, die an Silizium gebunden sind, keine Trennung der Protonenresonanz von Methyl- und Methylengruppe erfolgt⁶, so konnte eine analoge Trennung auch in der Vinylgruppe unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht gefunden werden, doch liegt die Resonanzlinie entgegen den Methyl- und Äthylverbindungen bei kürzerer Frequenz als die von Wasser (69 Hz bei der reinen Verbindung und 52 Hz bei Extrapolation auf unendliche Verdünnung). Dies fällt auch in die Frequenz anderer Vinylverbindungen.

⁵ A. A. *Bothner-By* und R. E. *Glick*, J. Amer. Chem. Soc. 78, 1071 (1956).

⁶ Siehe auch T. S. *Piper* und G. *Wilkinson*, J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 122 (1956).

Darstellung von Vinyltrifluorsilan

Zu 51 g ZnF_2 (0,5 Mole) wurden in einem mit senkrechtem Rückflußkühler versehenen Kolben bei Zimmertemp. 48,5 g Vinyltrichlorsilan (0,3 Mole) zugetropft und das entweichende Gas in einer Falle, die mit Trockeneis-Aceton gekühlt war, kondensiert. Eine fraktionierte Destillation ergab 24,5 g einer bei -25° siedenden farblosen Flüssigkeit. Dies würde einer Ausbeute von 73% d. Th. entsprechen.

Mol.-Gew. gefunden: 114,0 (ber. 112,14).

Sdp. (interpoliert aus Dampfdruckmessungen bei -79° , -46° , -23°):
 $-25,5^\circ$ bei 760 mm Hg.

Fluorbestimmung: 51,3, 51,5% F (ber. 50,83).

Dank gebührt der National Academy of Sciences für die Verleihung eines Stipendiums zum Aufenthalt an der Harvard Universität in Cambridge, U. S. A., und Herrn Prof. Dr. *E. G. Rochow* für seine Hilfe und Ratschläge bei den Untersuchungen.