

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

89. Jahrg. Nr. 2

S. 169–588

28. Robert Schwarz und Wilhelm Kuchen: Über die Ätherspaltung mit Siliciumtetrachlorid

[Aus dem Institut für anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen]

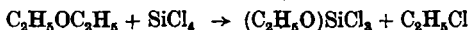
(Eingegangen am 28. Juni 1955)

Herrn Professor K. Freudenberg zum 70. Geburtstag gewidmet

Siliciumtetrachlorid zeigt gegenüber den verschiedenen Ätherklassen ein differenziertes Verhalten. *n*-Dialkyläther werden unter Bildung von Alkoxysilanen und Alkylchlorid gespalten. Aliphatische Isoäther werden anhydriert. Aromatische Äther bleiben unverändert. Fettaromatische Äther werden glatt gespalten. Bei diesen Äthern tritt, sofern sie einen höheren Alkylrest haben, eine zusätzliche Wanderung des Alkylrestes in den Benzolkern ein. Alkoxysilane werden durch Erhitzen mit Alkylhalogenid schnell in Oligo- bzw. Polysiloxane übergeführt.

Im Verlaufe unserer Untersuchungen über Kieselsäureester zeigte sich bei der Veresterung des Guajacols mit Siliciumtetrachlorid, daß bei Temperaturen oberhalb von 200° die Methoxygruppe des Guajacols durch SiCl_4 gespalten wird. An Stelle des erwarteten Tetrakis-[*o*-methoxy-phenoxy]-silans entstanden höhermolekulare Produkte, die bei der Hydrolyse in Guajacol, Brenzcatechin und Kieselsäure zerfielen. Unter Abspaltung von Methylchlorid fand hier teilweise Verknüpfung von Si-Atomen über die $-\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}-$ Reste des Brenzcatechins statt. Diese Beobachtung veranlaßte uns, die Einwirkung des Tetrachlorids bei Temperaturen oberhalb von 200° auf die verschiedenartigsten Äther systematisch zu untersuchen.

Daß Siliciumtetrachlorid Diäthyläther in geringfügigem Maße zu spalten vermag, hatte bereits vor mehr als 80 Jahren C. Friedel¹⁾ beschrieben:



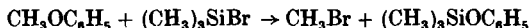
Etwas eingehender beschäftigten sich mit dieser Umsetzung F. S. Kipping und A. G. Murray²⁾, denen die Reaktion als störende Begleiterscheinung bei der Alkylierung des Tetrachlorids mit Grignard-Reagens in Äther auffiel. Von weiteren hierher gehörenden Beobachtungen erwähnen wir, daß nach Vol'nov³⁾ bei der Destillation des Bis-[2-methoxy-phenoxy]-dichlorsilans ein brenzcatechinhaltiges Zersetzungsprodukt entsteht und Methylchlorid abgespalten wird. Auch andere Säurechloride sowie einige Metall- und Nichtmetallchloride vermögen eine solche Spaltung herbeizuführen⁴⁾.

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 5, 27 [1872]. ²⁾ J. chem. Soc. [London] 1927, 2735.

³⁾ Yu. N. Vol'nov u. A. Mischelevich, J. gen. Chem. (USSR) 13, 213 [1943], zit. nach C. A. 38, 1484 [1944].

⁴⁾ In ganz ähnlicher Weise wirkt nach L. Gattermann auch AlCl_3 und BCl_3 (Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 3531 [1892]; 22, 186 [1889]). Vergl. hierzu auch E. Wiberg u. H. Ramser (ebenda 63, 1136 [1930]) sowie W. Gerrard u. M. F. Lappert, J. chem. Soc. [London] 1952, 1486.

In neuerer Zeit haben M. Kumada und H. Hattori⁵⁾ die Einwirkung von Silicium-tetrabromid und seinen Alkylsubstitutionsprodukten auf Diäthyläther, Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran und Anisol beschrieben. Beim Anisol fanden sie folgenden Reaktionsverlauf:



Unsere Untersuchungen haben ergeben, daß bei der in Rede stehenden Reaktion fünf verschiedene Reaktionsabläufe stattfinden, und zwar:

1. *n*-Aliphatische Äther (z. B. Diäthyl- und *n*-Dibutyläther) werden in der oben beschriebenen bekannten Weise gespalten. Je größer der Alkylrest ist, um so leichter findet die Spaltung statt.

2. Aliphatische Isoäther (Diisopropyläther, Diisoamyläther) werden anhydriert unter Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Alkylhalogenid.

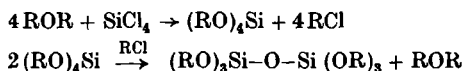
3. Rein aromatische Äther werden selbst bei Temperatursteigerung bis 300° nicht angegriffen.

4. Fettaromatische Äther (Anisol, Phenetol) werden unter Bildung von Alkylhalogenid und Tetraphenoxy-silan glatt gespalten.

5. Bei den höheren fettaromatischen Äthern (Phenyl-isopropyläther und Phenyl-*n*-butyläther) wandert der Alkylrest in den Benzolkern. Es bildet sich Chlorwasserstoff und Alkylphenoxy-silan.

Das Verhalten der einzelnen Äther gegenüber Siliciumtetrachlorid sei im folgenden beschrieben:

n-Dibutyläther wird durch SiCl_4 oberhalb von 200° glatt gespalten. Als Reaktionsprodukte treten neben Butoxyoligosiloxanen *n*-Butylchlorid und *n*-Dibutyläther auf. Letzterer stammt aus einem Sekundärvorgang. Vermutlich bildet sich nämlich primär Tetrabutoxy-silan, welches bei der hohen Temperatur und, wie sich zeigen ließ, unter dem Einfluß des entstandenen Butylchlorids unter Abspaltung von Dibutyläther unter Errichtung von Si-O-Si-Brücken zu höhermolekularen Siloxanen kondensiert. Es ergab sich somit folgender Reaktionsverlauf:



Der Kondensationsvorgang bleibt jedoch nicht beim Disiloxan stehen, sondern schreitet mit längerer Reaktionsdauer bzw. höherer Temperatur weiter fort. Die so erhaltenen Oligo- und Polysiloxane stellen je nach dem Kondensationsgrad mehr oder weniger viscose, bräunliche Öle dar, die sich durch hohe Si-Gehalte und gute Löslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln auszeichnen.

Um den oben angenommenen Reaktionsverlauf zu erhärten, wurde das thermische Verhalten des Tetrabutoxy-silans untersucht. Wir fanden, daß dieses Silan thermisch recht beständig ist und sich nur sehr langsam unter Abspaltung von wenig *n*-Dibutyläther, Butanol und vermutlich Buten zu höhermolekularen Aggregaten kondensiert. So stieg z. B. der Siliciumgehalt

⁵⁾ J. Inst. Polytechnics, Osaka, Ser. G. 8 [Nov. 1952].

eines 2 Stdn. auf 220° erhitzten Silans von 8.7 % auf 9.5 % an, d. h. im Reaktionsprodukt lagen etwa gleiche Mengen unverändertes Silan und Disiloxan (Ber. 11.0 % Si) vor. Wurde jedoch das Silan unter den gleichen Bedingungen mit Butylbromid im molaren Verhältnis 1:1 erhitzt, so hatte unter reichlicher Abspaltung von Dibutyläther Kondensation zu einem Polysiloxangemisch mit einem Si-Gehalt von 17.9 % stattgefunden. Die eingesetzte Menge des Alkylhalogenids wurde nahezu unverändert wiedergewonnen. Es spielt also bei der Reaktion offenbar die Rolle eines Katalysators.

Diisopropyläther wird, indem sich 4 Moll. mit 1 Mol. SiCl_4 umsetzen, anhydriert. Es entstehen Propylen und Wasser. Dieses hydrolysiert das Tetrachlorid zur Polykieselsäure. Der bei der Hydrolyse entstandene Chlorwasserstoff lagert sich an das Propylen unter Bildung von Isopropylchlorid



an, der Regel von Markownikoff entsprechend. Der Vorgang verläuft quantitativ, da im Reaktionsprodukt kein freier Chlorwasserstoff zu beobachten ist.

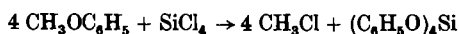
Diisoamyläther verhält sich vollkommen analog. Es entstehen Penten und Isoamylchlorid.

Diphenyläther erwies sich selbst bei Temperaturen bis zu 400° als nicht spaltbar. Phenol konnte selbst in Spuren nicht nachgewiesen werden.

Als weitere Beispiele für die in dieser Klasse feststellbare Widerstandsfähigkeit gegen SiCl_4 erinnern wir an die kürzlich⁶⁾ beschriebene partielle Spaltung aromatisch-fettaromatischer Äther.

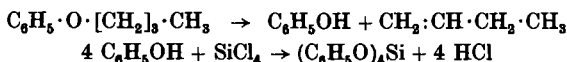
So wird der Guajacolphenyläther unter Abspaltung von Methylchlorid in ein Tetraakis-[*o*-phenoxy-phenoxy]-silan, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O})_4\text{Si}$, übergeführt.

Anisol wird glatt in Tetraphenoxy-silan und Methylchlorid übergeführt.



Phenetol reagiert analog unter Abspaltung von Äthylchlorid.

Phenyl-*n*-butyläther wird für sich allein im Autoklaven bei 300° bis 350° nicht merklich verändert. Unter dem Einfluß des SiCl_4 jedoch zerfällt er oberhalb von 220° in Phenol und α -Butylen ($\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$). Das entstandene Phenol reagiert mit dem anwesenden SiCl_4 bei etwa 250° unter Bildung von Tetraphenoxy-silan und Chlorwasserstoff:



Eine Spaltung im herkömmlichen Sinne, also unter Bildung von Tetraphenoxy-silan und Butylchlorid, erscheint ausgeschlossen, da niemals *n*-Butylchlorid, sondern stets nur Chlorwasserstoff und α -Butylen als Reaktionsprodukte gefunden wurden.

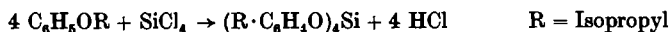
Erhitzt man die Mischung dieses Äthers mit SiCl_4 auf etwa 300–320°, so tritt zusätzlich Wanderung des Butylens in die *o*- und höchstwahrschein-

⁶⁾ R. Schwarz u. W. Kuchen, Chem. Ber. 86, 1144 [1953].

lich auch in die *p*-Stellung des Phenolkerns ein. Es bildet sich intermediär also *o*- und *p*-Butylphenol, welches bei der Veresterung mit SiCl_4 die entsprechenden Butylphenyl-silikate ergibt. Diese Reaktion verläuft jedoch nicht quantitativ. Es entstehen so in der Hauptsache gemischte Phenyl-Butylphenyl-silikate, deren Siedepunkte jedoch so dicht zusammenliegen, daß sie mit den bei dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Apparaturen nicht getrennt werden konnten, zumal die Siedetemperatur dieser Gemische i. Vak. zwischen 250 und 300° liegt. Während bei einer Reaktionstemperatur von etwa 200–250° fast ausschließlich Tetraphenoxy-silan, α -Butylen und Chlorwasserstoff als Reaktionsprodukte auftreten, erscheint bei höherer Temperatur in zunehmendem Maße auch das Butylphenol als Esterkomponente, und zwar um so mehr, je höher die Reaktionstemperatur liegt. Die besten Ausbeuten an Butylphenol wurden bei Temperaturen zwischen 350–370° festgestellt. Gleichzeitig nahm die Menge des als gasförmiges Reaktionsprodukt entstandenen Butylens ab. Durch Hydrolyse der bei der Reaktion entstandenen Phenyl- und Butylphenyl-Estergemische konnten die Komponenten Phenol und Butylphenole in Freiheit gesetzt und durch Fraktionierung voneinander getrennt werden.

Die von uns erhaltene Butylphenol-Fraktion siedete kontinuierlich zwischen 234–250°, also im Siedebereich der isomeren Butylphenole, gab mit Eisen(III)-chlorid in Alkohol eine grüne Färbung und bei der Elementaranalyse die geforderten C- und H-Werte. Es dürfte sich also um ein Isomerengemisch handeln, in dem wegen der positiven Eisenchlorid-Reaktion mit Sicherheit die Anwesenheit der *o*-Verbindung angenommen werden kann.

Der Phenyl-isopropyläther ergibt einen ganz ähnlichen Reaktionsverlauf. Oberhalb von 300° wandert der Isopropylrest in den Phenolkern. Aus dem intermediär gebildeten Isopropylphenol bildet sich nunmehr unter Chlorwasserstoffabspaltung Isopropylphenoxy-silan.



Im Gegensatz zum entsprechenden Butyläther-Ansatz wurde hier jedoch weder Propylen noch Isopropylchlorid (entstanden aus Propylen durch Anlagerung von Chlorwasserstoff) beobachtet. Die Kernalkylierung verläuft hier also praktisch quantitativ. Auch bei der Hydrolyse der so erhaltenen Silane konnten nur Spuren von Phenol festgestellt werden, während Isopropylphenol in reichlicher Menge anfiel. Jedoch scheint das Tetrakis-[isopropyl-phenoxy]-silan thermisch nicht sehr beständig zu sein. Unter Abspaltung von Isopropylphenol (u. a.) hatte sich nämlich der größte Teil des ursprünglichen Silans zu Oligosiloxanen umgesetzt, die nicht mehr destillierbar waren. Ähnliche Kondensationserscheinungen unter Abspaltung der entsprechenden Phenole konnten wir auch in den vorhergehenden Fällen beobachten.

Beschreibung der Versuche

Die bei den nachstehend beschriebenen Versuchen benutzten Äther wurden vor ihrer Verwendung über Natrium (Diäthyläther, Dibutyläther, Anisol, Phenetol) bzw. über frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet und sodann sorgfältig fraktioniert.

Der Phenyl-isopropyl- und der Phenyl-*n*-butyläther wurden durch Williamsonsche Synthese in der Modifizierung nach L. Claisen⁷⁾ gewonnen.

Die eigentliche Umsetzung bei höherer Temperatur wurde in einem Stahlautoklaven mit konischem Verschlußstück durchgeführt. Durch ein Feinreguliertventil wurden nach dem Abkühlen die gasförmigen Reaktionsprodukte abgelassen und in Kühlfallen ausgefroren bzw. kondensiert.

Die Beheizung des Autoklaven erfolgte in einem elektrischen Ofen, die Temperatur wurde mit einem Thermolement gemessen, das durch eine Bohrung in die Autoklavenwand eingeführt wurde.

Die gasförmigen Reaktionsprodukte sowie das Isopropylchlorid wurden in der von R. Schwarz und D. Pflugmacher⁸⁾ beschriebenen Apparatur identifiziert.

Die Temperatur wurde bei den Tensionsmessungen mit Stockschen Dampfdruckthermometern bzw. geeichten Thermometern ermittelt.

1. Diisopropyläther: 80 g Diisopropyläther (0.8 Mol) und 11.4 ccm SiCl_4 (0.1 Mol) wurden ca. 2 Stdn. auf 220° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die gasförmigen Reaktionsprodukte abgelassen und in einer Falle mit flüssiger Luft ausgefroren, in der sie sich teilweise verfestigten. Durch wiederholte Hochvakuumdestillation konnten sie in 2 Fraktionen aufgeteilt werden:

a) In eine bei Zimmertemperatur gasförmige Fraktion, die selbst in flüssiger Luft nicht erstarrte, chlorfrei war und mit leuchtender Flamme brannte.

b) In eine oberhalb von 30° siedende, wasserklare Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die organisch gebundenes Chlor enthielt.

Fraktion a) bestand vermutlich aus Propan oder Propylen.

Dampfdichtebestimmung: Mol.-Gew. 41.5, 44.5, 43.0

Ber.: Mol.-Gew. Propan 44.1; Mol.-Gew. Propylen 42.1.

Die sodann durchgeführte Tensionsmessung ergab die Identität der Fraktion a) mit Propylen.

Tensionsmessung:

$t^\circ \text{C}:$ -78.0 -72.7 -65.2 -59.8 -53.0

$p_{\text{mm}}:$ 136.5 196.5 309.0 405.0 553.5

(vergl. Abbild. 1, s. S. 174, Vergleichswerte l. c.⁹⁾)

Der ungesättigte Charakter des Stoffes wurde auch noch auf chemischem Wege nachgewiesen:

Brom wurde von dem Gas unter Abscheidung eines farblosen Öls addiert, natriumcarbonatalkalische Kaliumpermanganatlösung momentan entfärbt.

Da Fraktion b) oberhalb von 30° siedete, mußte die überwiegende Menge dieses Stoffes noch im Autoklaven vorhanden sein. In diesem fand sich eine Kieselgallerte, die vorsichtig in einen Destillierkolben übergeführt und im Wasserbad erwärmt wurde. Zunächst wurde ein brennbares Gas beobachtet, vermutlich im Gel absorbiertes Propylen. Sodann ging zwischen 32–38° ein angenehm riechendes, farbloses Destillat über. Das Produkt war nicht mit Wasser mischbar, brannte mit leuchtender, grüngesäumter Flamme und ergab eine positive Beilsteinprobe. Bei nochmaliger Destillation wurde nunmehr nur die Fraktion zwischen 35 und 37° aufgefangen, nochmals i. Hochvak. destilliert und durch Dampfdichte und Tensionsmessung als Isopropylchlorid identifiziert.

$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ (78.5) Gef. Mol.-Gew. 80.5 (81.5)

Gemessene Dampftensionen:

$t^\circ \text{C}:$ 0° 5.2 10.4 23.8 23.8

$p_{\text{mm}}:$ 191.0 244.5 304.0 416.0 484.5

(vergl. Abbild. 2, s. S. 174, Vergleichswerte l. c.¹⁰⁾)

⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. 418, 78 [1919].

⁸⁾ J. prakt. Chem. 156, 208 [1940].

⁹⁾ G. A. Burrell u. I. W. Robertson, J. Amer. chem. Soc. 37, 2188 [1915].

¹⁰⁾ A. Rex, Z. physik. Chem. 55, 358 [1906].

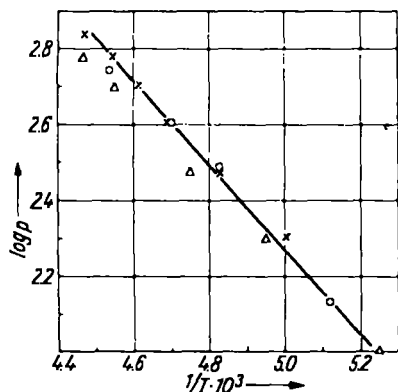


Abbildung 1. Dampfdruck von Propylen $\times^9)$ und Propan $\Delta^8)$; gefundene Werte o

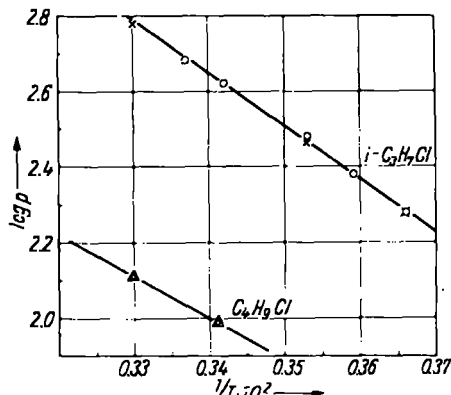


Abbildung 2. Dampfdruck von Isopropylchlorid $\times^{10)}$ und *n*-Butylchlorid $\Delta^{11)}$; gefundene Werte o

Bei weiterem Erhitzen des Gels wurden zwischen 68–75° noch 33,5 g Diisopropyläther erhalten, also etwa die Hälfte der ursprünglich eingesetzten Menge (80 g), falls man die unvermeidlichen Verdampfungsverluste beim Überführen des Gels in den Destillationskolben berücksichtigt. Nach der Entfernung des Äthers fiel das Gel zu einem feinkörnigen sandigen Pulver zusammen. Bei weiterer Temperatursteigerung wurde außer einigen Wassertropfen bei 100° kein Destillat mehr beobachtet. Die Analyse des i. Vak. getrockneten Gels ergab, daß es sich um ein Gemisch recht hoch kondensierter Polykieselsäuren handelt:

SiO₂ (80,0) Ber. Si 46,7 Gef. Si 43,5, 43,8

Während vorstehender Versuch zeigte, daß Diisopropyläther und SiCl₄ im Verhältnis 4:1 miteinander reagieren unter Bildung von Propylen und Isopropylchlorid, dienen die nachstehenden Versuche der Erhärtung des eingangs erörterten Reaktionsverlaufes:

40,0 g Äther (0,4 Mol) und 11,4 ccm SiCl₄ (0,1 Mol) wurden 2 Stdn. auf 220° erhitzt.

Reaktionsprodukte: Kieselgel, Propylen, 27 g Isopropylchlorid. Sämtlicher Äther wurde umgesetzt, HCl wurde nicht beobachtet. Der intermediär entstandene Chlorwasserstoff hatte sich also quantitativ an das Propylen angelagert unter Bildung von 27 g Isopropylchlorid, die mit der geforderten Menge von 31 g in guter Übereinstimmung steht.

20 g Äther (0,2 Mol) und 11,4 ccm SiCl₄ (0,1 Mol) wurden 2 Stdn. auf 220° erhitzt.

Als Reaktionsprodukte traten neben sehr geringen Mengen Propylen und Chlorwasserstoff ca. 25 g (80% d. Th.) Isopropylchlorid auf. Auch dieser Versuch verlief also vollständig im Sinne des angegebenen Reaktionsablaufes. Praktisch wurden sämtlicher Chlorwasserstoff und Propylen zu Isopropylchlorid umgesetzt.

2. *n*-Dibutyläther: 52 g (0,4 Mol) *n*-Dibutyläther und 11,4 ccm (0,1 Mol) SiCl₄ wurden 2 Stdn. auf 220° erhitzt. Nach dem Erkalten wurden keinerlei gasförmige Reaktionsprodukte beobachtet. Der flüssige Autoklaveneinhalt wurde zur Entfernung geringfügiger mechanischer Verunreinigungen durch eine Fritte gepreßt; das so erhaltene klare, kaffeebraune Produkt lieferte bei der Destillation unter Normaldruck zwischen 75–82° ca. 34 g eines wasserklaren, chlorhaltigen, jedoch HCl-freien Destillats. Bei nochmaliger Fraktionierung an der Widmer-Spirale ging fast die gesamte Fraktion zwischen 77,5–78° über. Der geringfügige Vorlauf enthielt Spuren eines ungesättigten Stoffes (Brom-Anlagerung, Baeyer-Probe). Durch Tensionsmessung und Bestimmung der Dampfdichte wurde die Fraktion als *n*-Butylchlorid erkannt:

C₄H₉Cl (92,5) Gef. Mol.-Gew. 90,5, 89,6

¹¹⁾ C. P. Smyth u. E. W. Engel, J. Amer. chem. Soc. 51, 2649 [1929].

Gemessene Dampftensionen:

$t^{\circ}\text{C}$: 20° 30°

p_{mm} : 82.0 129.5 (vergl. Abbild. 2, Vergleichswerte l. c.¹¹⁾)

Bei der weiteren Vakuumdestillation des Autoklaveninhalts wurden zwischen 35–37°/16 Torr ca. 8 g *n*-Dibutyläther erhalten.

Als Kolbenrückstand verblieb ein mäßig viscoses Öl mit einem Si-Gehalt von 13.7%, das bei der ammoniakalischen Hydrolyse in Butanol und Polykieselsäuren zerfiel. Dem Si-Wert nach handelt es sich um ein Polysiloxangemisch, in dem hauptsächlich Butyl-trisiloxan (12.0%) und Butyl-cyclo-tetrasiloxan (14.7% Si) vorliegen.

Bei längerem Erhitzen stieg die Menge des sekundär abgespaltenen Dibutyläthers und damit der Si-Gehalt des Polysiloxangemisches beträchtlich an.

In einem weiteren Versuch wurde der gleiche Ansatz 3.5 Stdn. auf 220° belassen. Neben 12.5 g Dibutyläther wurde in diesem Falle ein Polysiloxangemisch mit einem mittleren Si-Gehalt von 19.7% als viscoses, jedoch in allen Lösungsmitteln leicht lösliches Öl erhalten.

3. Thermisches Verhalten des Tetrabutoxy-silans:

a) 30 g Tetrabutoxy-silan wurden 2.5 Stdn. auf 220° erhitzt. Das Silan war vorher sorgfältig fraktioniert worden und wies folgende Analysenwerte auf:

($\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$)₄Si (320.4) Ber. Si 8.75 Gef. Si 8.7, 8.8 Mol.-Gew. 322

Nach dieser Zeit hatte sich der Autoklaveninhalt in ein mäßig viscoses, bräunliches Öl verwandelt. Irgendwelche gasförmigen Reaktionsprodukte wurden nicht beobachtet.

Bei der Destillation des Reaktionsproduktes wurden zwischen 114–117° wenige Tropfen eines wasserklaren Destillats erhalten, die sich in Wasser lösten, aber auch noch einen ungesättigten Stoff enthielten, da sowohl Brom addiert und natriumcarbonatalkalische Permanganatlösung entfärbt wurde. Bei 140–145° wurde sodann noch ca. 1 cm Dibutyläther erhalten, der an seinem Geruch erkannt wurde. Der Kolbenrückstand wurde zur Befreiung von mechanischen Verunreinigungen durch eine Fritte gesaugt und das nunmehr klare, hellbraune Öl analysiert: Gef. 9.5, 9.3% Si.

b) Der gleiche Ansatz wurde 7 Stdn. auf 250° erhitzt. Es wurden wiederum sehr wenig Butanol (Sdp. 117°) und Dibutyläther als Spaltprodukte erhalten. Si-Gehalt des Kolbenrückstandes: 11.1, 11.1%.

c) 22.0 g Tetrabutoxy-silan und 9.4 g Butylbromid (Mol.-Verhältnis 1:1) wurden 2.5 Stdn. auf 220° erhitzt*). Die Destillation ergab zwischen 100–104° 9 g Butylbromid, also praktisch die gesamte angewandte Menge. Das Bromid enthielt jedoch noch geringe Mengen eines ungesättigten Stoffes, da die Baeyersche Probe positiv ausfiel und Brom in CCl_4 schnell addiert wurde. Zwischen 110–142° (Haltepunkte bei 123° und 140°) wurden weiterhin 7.5 g eines wasserklaren Destillats erhalten. Der bei 140° übergehende Anteil wies den charakteristischen Geruch und den Siedepunkt des *n*-Dibutyläthers auf. Der bei 123° übergehende Anteil bestand aus einem Gemisch von Butanol und Dibutyläther.

Nach mehrfachem Ausschütteln mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat siedete der wasserunlösliche Teil bei 139–140°.

4. Diisoamyläther: Zur Verwendung kam käuflicher Diisoamyläther (Riedel-de-Haën), der wie üblich über Natriumsulfat getrocknet und sodann rektifiziert wurde. Sdp.₁₀ 59–60°.

63 g Äther (0.4 Mol) und 11.4 cm SiCl_4 (0.1 Mol) wurden 2.5 Stdn. auf 220° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden außer Spuren eines brennbaren Gases keine bei Zimmertemperatur gasförmigen Reaktionsprodukte erhalten. Im Autoklaven fand sich ein Kieselgel, aus dem durch Destillation 2 Fraktionen erhalten wurden:

*) Anm. b. d. Korr.: Die Reaktion verläuft nur bei Anwesenheit von Eisenhalogenid, das durch Einwirkung des Alkylhalogenids auf die Wand des Stahlautoklaven entsteht. Sie kann daher auch in Abwesenheit des Alkylhalogenids nur bei Gegenwart von einem Eisenhalogenid ablaufen.

1. Fraktion von 20–90°, wasserklar, brannte mit rußender Flamme, ca. 6.5 g.
2. Fraktion von 90–110°, farblos, leicht opaleszierend, vermutlich durch Wasserspuren, die aus dem Gel stammten, 12 g.

Die erste Fraktion wurde in der Drehbandkolonne nochmals fraktioniert. Nahezu die gesamte Menge destillierte zwischen 29–37° über, Haltepunkte bei 30° und 36.2°. Beide Anteile lagerten momentan Brom in CCl_4 an und ergaben eine positive Baeyersehe Probe. Mit Sicherheit darf man in ihnen ein Gemisch von Pentenen sehen, die ja in diesem Bereich siedeten.

Die zweite Fraktion wurde über Natriumsulfat getrocknet und war nunmehr wasserklar. Die erneute Destillation ergab ein farbloses, angenehm riechendes Produkt, welches zwischen 98–100° übergang, mit grünesäuerter Flamme brannte und als Isoamylchlorid erkannt wurde.

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$ (106.6) Ber. Cl 33.3 Gef. Cl 33.1 Mol.-Gew. 103

Das Gel zerfiel nach der Entfernung der flüchtigen Stoffe zu einem mehligem Pulver und wies nach mehrtägigem Aufbewahren im Vakuumexsiccator einen Si-Gehalt von 21.1% auf.

5. Diphenyläther: 68 g Diphenyläther (0.4 Mol) und 11.4 ccm SiCl_4 (0.1 Mol) wurden 2 Stdn. auf 250° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Autoklaveninhalt destilliert. Zwischen 50–60° gingen ca. 8 ccm SiCl_4 über. Der Rückstand wurde mit 100 ccm 2*n* NaOH 1 Stde. erwärmt, mit Äther aufgenommen, die wäßrige Phase abgetrennt, angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherauszug ergab nach dem Eindampfen praktisch keinen Rückstand. Phenol konnte in ihm nach den verschiedensten Methoden nicht nachgewiesen werden.

Auch bei einer Reaktionstemperatur von 350° konnte keine Reaktion beobachtet werden.

6. Anisol: 43 g Anisol (0.4 Mol) und 11.4 ccm SiCl_4 (0.1 Mol) wurden 2 Stdn. auf 250° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das gasförmige Reaktionsprodukt abgelassen und nach einer Reinigung i. Hochvak. durch Dampfdichte und Tensionsmessung als Methylchlorid identifiziert. Chlorwasserstoff wurde nicht beobachtet.

CH_3Cl (50.5) Gef. Mol.-Gew. 52.2, 52.2

Es wurden folgende Tensionen gemessen:

$t^\circ\text{C}$: -31.0 -39.0 -55.8 -64.9 -68.6

p_{mm} : 569.0 377.0 150.2 81.0 62.8

(vergl. Abbild. 3, Vergleichswerte l. c.¹²⁾)

Destillation des Autoklaveninhalts:

1. Vorlauf enthielt geringe Mengen Anisol und Phenol

2. Tetraphenoxy-silan (Sdp.₁₃ 261–263°), 46 g

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ (400.5) Ber. Si 7.00 Gef. Si 7.0, 7.0

3. Als Kolbenrückstand ca. 10 g höhersiedende Oligosiloxane mit 8.4% Si.

7. Phenetol: 40 g Phenetol (0.4 Mol) und 11.4 ccm SiCl_4 (0.1 Mol) wurden 2 Stdn. auf 250° erhitzt. Als gasförmige Reaktionsprodukte wurde Äthylchlorid durch Dampfdichte und Tensionsmessung neben geringen Mengen Chlorwasserstoff nachgewiesen, von denen es i. Hochvak. durch Destillation befreit wurde.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (64.5) Gef. Mol.-Gew. 64.8, 63.5

Gemessene Dampftensionen:

$t^\circ\text{C}$: 0 -12.0 -22.5 -35.8 -43.6 -54.4 -60.9

p_{mm} : 455.0 268.0 148.0 79.5 45.0 22.0 12.0

(vergl. Abbild. 3, Vergleichswerte l. c.¹³⁾)

Destillation des Autoklaveninhalts:

Als Vorlauf geringe Mengen Phenetol und Phenol, insgesamt ca. 2 g, sodann 29.5 g Tetraphenoxy-silan (Ber. Si 7.0, gef. 6.9) und als Kolbenrückstand ca. 8 g Oligosiloxane mit 7–9% Si.

¹²⁾ H. G. Tanner, Ind. Engng. Chem. 81, 878 [1939].

¹³⁾ Regnault, Mém. d. Paris 26, 440 [1862].

8. Phenyl-isopropyläther: 28.8 g Äther und 6 ccm SiCl_4 (Mol.-Verhältnis 4:1) wurden 2.5 Stdn. auf 340° erhitzt. Als gasförmiges Reaktionsprodukt wurde reichlich Chlorwasserstoff beobachtet. Irgendwelche ungesättigten Kohlenwasserstoffe (Propylen) oder Isopropylchlorid konnten nicht nachgewiesen werden, da sämtliches Kondensat in der Ausfrierfalle sich bei -30° bereits verflüchtigt hatte (Sdp. $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ 36.5°) und der entweichende Chlorwasserstoff weder brennbare noch Brom addierende Anteile enthielt. Der dunkle, ölige Autoklaveninhalt wurde im Wasserstrahlvak. erwärmt. Bis zu einer Badtemperatur von 320° gingen etwa 4 g Destillat über, in dem Phenol, Isopropylphenol und etwas überschüssiger Äther (erstere wurden mit $4n\text{NaOH}$ abgetrennt) erkannt wurden. Der Kolbenrückstand war ein bräunliches, in Benzol und Chloroform leicht lösliches Öl mit einem Si-Gehalt von 8.41 (8.38) %.

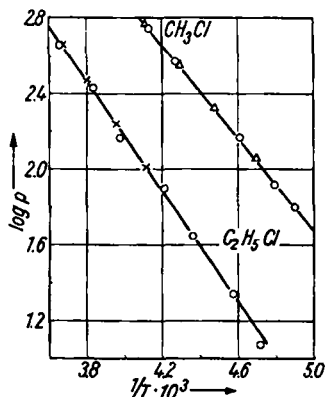
10 g des Produktes wurden in 50 ccm Aceton gelöst und mit 2 ccm konz. Ammoniak versetzt. Es fiel ein Gel aus. Unter gelegentlichem Umrühren wurde einige Stunden stehengelassen, sodann das Gel abgesaugt und mehrfach mit wenig Aceton ausgewaschen. Aus dem klaren Filtrat wurde das Aceton abdestilliert und die zurückbleibenden Phenole destilliert:

1. Sdp. $210-214^\circ$, hellgelbes Öl, 3.5 g, penetrant riechend, mit Eisen(III)-chlorid grau-violette Färbung, ziemlich schwer löslich in Natronlauge: *o*-Isopropyl-phenol
 $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ (136.4) Ber. C 79.4 H 8.8 Gef. C 79.1 H 8.8

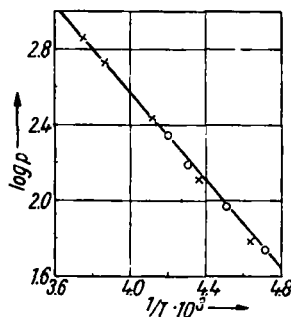
2. Sdp. $228-232^\circ$, ca. 2.5 g, hellgelbes Öl, *p*-Isopropyl-phenol
 Gef. C 79.3 H 8.9

Der sehr geringe Vorlauf dieser Destillation bestand aus einigen Tropfen Phenol (Sdp. $178-185^\circ$).

9. Phenyl-*n*-butyläther: 90 g Äther und 17 ccm SiCl_4 (Mol.-Verhältnis 4:1) wurden 3 Stdn. auf ca. 340° erhitzt. Als gasförmige Reaktionsprodukte zeigten sich Chlorwasserstoff in reichlicher Menge und ein brennbares Gas. Beide Stoffe wurden i. Hochvak. voneinander getrennt, durch wiederholte Destillation aus Kältebädern von -120° .



Abbild. 3. Dampfdruck von Methylchlorid $\Delta^{12)}$ und Äthylchlorid $\times^{13)}$; gefundene Werte o



Abbild. 4. Dampfdruck von α -Buten $\times^{14)}$; gefundene Werte o

Hierbei lag der Chlorwasserstoff in fester Form vor (Schmp. 112°), während der brennbare Anteil flüssig blieb. Nachdem letzterer von den letzten HCl-Spuren befreit worden war, wurde seine Dampfdichte bestimmt. Durch Addition von Brom sowie durch die Baeyer'sche Probe wurde sein ungesättigter Charakter erkannt. Vermutlich handelte es sich um ein Buten.

C_4H_8 (56.1) Gef. Mol.-Gew. 57.3, 57.2

¹⁴⁾ C. C. Coffin u. O. Maass, J. Amer. chem. Soc. 50, 1431 [1928].

Die Messung der Dampftension ergab sodann seine Identität mit α -Buten.

Tensionsmessung:

$t^{\circ}\text{C}$: -34.9 -40.7 -51.6 -60.7 -65.5

p_{mm} : 221.0 156.0 92.0 54.5 44.0

(vergl. Abbild. 4, Vergleichswerte l. c.¹⁴)

Im Autoklaven blieb ein bräunliches, klar lösliches Öl zurück, das im Wasserstrahlvak. destilliert wurde. Hierbei wurden keine scharfen Fraktionen erhalten:

Als Vorlauf wurde zwischen 80–140°/25 Torr 4 g eines Gemisches von Phenol und Butylphenol erhalten.

(Trennung durch Behandeln mit Wasser, Butylphenole sind in Wasser nahezu unlöslich.) Die wäßrige Lösung des Phenols ergab mit Eisen(III)-chlorid eine kräftige Violettfärbung, während die alkohol. Lösung des Butylphenols mit dem gleichen Reagens eine smaragdgrüne Färbung gab.

Von 250–300°/15 Torr ging kontinuierlich ein hellgelbes Öl über (ca. 47 g). Hierbei handelte es sich um ein Phenyl-Butylphenyl-silikatgemisch, das sich auch durch nochmalige Destillation nicht in scharfe Fraktionen zerlegen ließ. Sein mittlerer Si-Gehalt betrug 5.2%. Die ersten Anteile waren Si-reicher (z. B. 6.3%). In ihnen lag also vorwiegend das einfache Phenol als Esterkomponente vor. (Ber. für Tetraphenoxy-silan: 7.0%.) Bei den höhersiedenden Anteilen nahm der Si-Gehalt sodann laufend ab, bis bei etwa 290–293°/5 Torr ziemlich reines Tetrakis-[butyl-phenoxy]-silan erhalten wurde:

$(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O})_4\text{Si}$ (624.9) Ber. Si 4.5 Gef. Si 4.6, 4.7

Letztere Fraktion (24.8 g) stellte ein hellgelbes Öl von lebhafter hellblauer Fluoreszenz dar.

10. Präparative Gewinnung von Phenolen durch Spaltung fettaromatischer Äther mit SiCl_4

Phenol aus Anisol: 40 g Anisol und 10 ccm SiCl_4 wurden 3 Stdn. im Autoklaven auf 250° erhitzt. Sodann wurde das Reaktionsprodukt in 100 ccm Aceton gelöst und mit konz. Ammoniak alkalisch gemacht. Nach einigen Stunden wurde das Gel abgesaugt, aus dem Filtrat das Aceton abgedampft und der ölige Rückstand mit 2n NaOH und Äther aufgenommen. Die wäßrige Phase wurde angesäuert und ihr Ätherauszug destilliert. Ausb. 29 g (85% d. Th.) schneeweißes, krist. Phenol.

Butylphenol aus Phenyl-*n*-butyläther: 50 g Phenyl-*n*-butyläther und 11.4 ccm SiCl_4 wurden 3 Stdn. auf 350° erhitzt. Es wurden 40 g flüssiges Reaktionsprodukt erhalten, die mit Ammoniak-Aceton hydrolysiert wurden. Das Gel wurde abgesaugt und mehrfach mit Aceton ausgewaschen. Nach dem Abdampfen des Acetons wurde das Filtrat mit 2n NaOH und Äther behandelt. Die alkalisch-wäßrige Phase wurde angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherauszug ergab bei der Destillation infolge der Schwerlöslichkeit der Butylphenole in 2n NaOH nur schneeweißes, krist. Phenol (Charakterisierung durch Sdp. und Überführung in Tribromphenol). Die äther. Phase ergab ein zwischen 235–250° siedendes Destillat, bestehend aus *o*- und *p*-Butylphenol.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ (150.2) Ber. C 80.0 H 9.3 Gef. C 80.1, 80.2 H 9.4, 9.4

Ausb. Butylphenol: 21 g (42% d. Th., bez. auf den angewandten Phenyl-butyläther).