

Butyl-[2-cyan-äthyl]-cyanessigester: Farbloses Öl, Sdp._{0.02} 114–116°, n_D^{22} 1.4488; Ausb. 70% d. Th.

$C_{12}H_{18}N_2O_2$ (222.3) Ber. C 64.85 H 8.16 N 12.61 Gef. C 64.57 H 8.00 N 12.77

α -Butyl- α -[2-cyan-äthyl]-acetessigester: Farbloses Öl, Sdp._{0.2} 138–140°, n_D^{20} 1.4530; Ausb. 62% d. Th.

$C_{13}H_{21}NO_3$ (239.3) Ber. C 65.24 H 8.85 N 5.86 Gef. C 65.36 H 8.64 N 5.87

Butyl-[2-cyan-äthyl]-monothiolmalonsäure-diäthylester: Farbloses Öl, Sdp._{0.02} 125–128°, n_D^{23} 1.4760; Ausb. 84% d. Th.

$C_{14}H_{23}NO_3S$ (285.4) Ber. C 58.92 H 8.12 N 4.91 S 11.23

Gef. C 59.16 H 8.00 N 4.98 S 11.20

Butyl-[2-cyan-äthyl]-dithiolmalonsäure-diäthylester: Schwach gelbes Öl, Sdp._{0.1} 166–168°, n_D^{25} 1.5159; Ausb. 60% d. Th.

$C_{14}H_{23}NO_2S_2$ (301.5) Ber. C 55.77 H 7.69 N 4.65 S 21.28

Gef. C 55.57 H 7.73 N 4.68 S 21.20

Butyl-[2-cyan-äthyl]-malonsäuredinitril: Die Butanol/Dioxan-Reaktionslösung wird in wenig eiskalte verd. Salzsäure gegossen, wobei das Produkt sofort auskristallisiert. Schmp. 55.5° (aus Äthanol); Ausb. 65% d. Th.

$C_{11}H_{13}N_3$ (175.2) Ber. C 68.54 H 7.48 N 23.98 Gef. C 68.36 H 7.39 N 24.14

MAX SCHMIDT, HUBERT SCHMIDBAUR und ANNEMARIE BINGER

Über Silanolester anorganischer Säuren, II¹⁾

Reaktionen von Phosphorsäurechloriden mit Alkylsiloxanen und Alkylalkoxysilanen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Eingegangen am 8. Dezember 1959)

In der Absicht, Silylester der Dichlorophosphorsäure darzustellen, wurde der Einfluß der Phosphorsäurechloride $POCl_3$ und $P_2O_3Cl_4$ auf die Gruppierungen $-Si-O-Si-$, $-Si-O-C-$ und $-C-O-C-$ untersucht. Unter den gewählten Bedingungen wurde nur die $-Si-O$ -Bindung, nicht aber die $-C-O$ -Bindung gespalten. — Die Untersuchungen erschlossen vier Verfahren zur präparativen Gewinnung von Trialkylsilyl-dichlorophosphaten. Solche Ester werden gebildet aus Hexaalkyldisiloxan und $POCl_3$, aus Tris-[trialkyl-silyl]-phosphat und $POCl_3$, aus Hexaalkyldisiloxan und $P_2O_3Cl_4$ und schließlich neben äquimolekularen Mengen an Alkyldichlorophosphaten aus Trialkylalkoxysilanen mit $P_2O_3Cl_4$.

Alkylester von Phosphorsäuren sind schon lange bekannt. Alkylsilylphosphate wurden dagegen erstmals 1944 von G. O. SAUER²⁾ dargestellt. Seit 1957 haben sich

¹⁾ I. Mitteil.: M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, Chem. Ber. 92, 2667 [1959].

²⁾ J. Amer. chem. Soc. 66, 1707 [1944].

hauptsächlich M. G. VORONKOV und Mitarbb.³⁾ sowie F. FÉHÉR und Mitarbb.^{4,5,6)} mit der Darstellung und Untersuchung einer größeren Zahl bisher noch unbekannter Alkylsilylester von Phosphorsäure, Alkylphosphorsäuren, phosphoriger Säure und Thiophosphorsäuren beschäftigt.

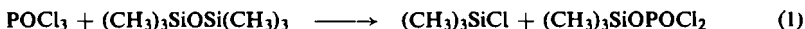
Eigene Untersuchungen über Alkylsilylester anorganischer Säuren hatten unter anderem auch zur Synthese von Alkylsilylestern der Halogenoschwefelsäuren⁷⁾ und der Dichlorovanadinsäure⁸⁾ geführt. Die bemerkenswerte Stabilität dieser Verbindungen regte uns zu Untersuchungen über analoge Ester der Dichlorophosphorsäure an, besonders auch nachdem H. GRUNZE⁹⁾ in jüngster Zeit erstmals die Darstellung dieser Säure in freier Form gelungen war.

In einer Arbeit über die Einwirkung von Phosphorhalogeniden auf Trialkylalkoxysilane unter Bildung von Alkylestern der Halogenophosphorsäuren und halogenophosphorigen Säuren erwähnen J. FERTIG, W. GERRARD und H. HERBST¹⁰⁾ 1957 erstmals Trimethylsilyl-dichlorophosphat. Sie erhielten diesen Ester neben Diphenylchlormethan bei der Umsetzung von Trimethyl-diphenylmethoxy-silan mit POCl_3 . Die Verbindung wurde nicht näher charakterisiert.

Wir konnten nun mehrere einfache Verfahren auffinden, nach denen Trialkylsilylester der Dichlorophosphorsäure in guten Ausbeuten präparativ zugänglich sind.

UMSETZUNG VON HEXAMETHYLDISILOXAN MIT PHOSPHOROXYCHLORID

Die Solvolyse von POCl_3 mit Wasser oder Alkoholen bleibt nicht auf der Stufe der Dichlorophosphorsäure HOPOCl_2 stehen, sondern führt sofort weiter zu halogenfreier Phosphorsäure bzw. zu dem entsprechenden Ester. Dagegen führt nach unseren Untersuchungen die Reaktion von Phosphoroxychlorid mit Hexamethyldisiloxan selbst bei 110° nur zum Dichlorophosphorsäureester:



Das nach Gl. (1) gebildete leicht flüchtige Trimethylchlorsilan wird laufend aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Trotzdem setzt sich allerdings das POCl_3 nicht quantitativ um, selbst dann nicht, wenn man einen mehrfachen Überschuß an Siloxan anwendet. Beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches durch sorgfältige fraktionierte Destillation erhält man Trimethylchlorsilan, überschüssiges Hexamethyldisiloxan,

³⁾ a) M. G. VORONKOV, Zhur. Obshchei Khim. **25**, 469 [1955]; J. Gen. Chem. USSR **25**, 437 [1955]; C. A. **50**, 2418 [1956]; b) M. G. VORONKOV und V. N. ZGONNIK, Zhur. Obshchei Khim. **27**, 1483 [1957]; C. A. **52**, 3669 [1958]; c) M. G. VORONKOV, V. A. KOLESOVA und V. N. ZGONNIK, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk **1957**, 1363; C. A. **52**, 7128 [1958]; d) M. G. VORONKOV und Yu. I. SKORIK, ebenda **1958**, 119; C. A. **52**, 11735 [1958].

⁴⁾ F. FÉHÉR, G. KUHLEBÖRSCH, A. BLÜMCKE, H. KELLER und K. LIPPERT, Chem. Ber. **90**, 134 [1957].

⁵⁾ F. FÉHÉR und A. BLÜMCKE, Chem. Ber. **90**, 1934 [1957].

⁶⁾ F. FÉHÉR und K. LIPPERT, Chem. Ber. **92**, 2998 [1959].

⁷⁾ M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, Angew. Chem. **70**, 657 [1958].

⁸⁾ M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, Angew. Chem. **71**, 220 [1959].

⁹⁾ Angew. Chem. **70**, 73 [1958]; Z. anorg. allgem. Chem. **296**, 63 [1958]; Angew. Chem. **71**, 70 [1959]; Chem. Ber. **92**, 850 [1959].

¹⁰⁾ J. chem. Soc. [London] **1957**, 1488.

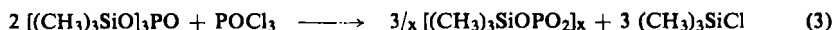
nicht umgesetztes Phosphoroxychlorid und als letzte Fraktion den gesuchten Ester $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPOCl}_2$. Bezogen auf umgesetztes POCl_3 , entsteht Trimethylsilyl-dichlorophosphat in 100-proz. Ausbeute.

UMSETZUNG VON TRIS-[TRIMETHYL-SILYL]-PHOSPHAT MIT PHOSPHOROXYCHLORID

Ein Gemisch von POCl_3 mit $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{PO}$ sollte durch Synproportionierung nach



quantitativ in Dichlorophosphorsäure-trimethylsilylester übergehen. Diese Reaktion läßt sich in der Tat verifizieren, doch wird der gesuchte Ester dabei nur in einer Ausbeute von etwa 28 % d. Th. gebildet. Daneben findet man nach der Gleichung



außer noch unverbrauchtem POCl_3 71 % d. Th. an Trimethylchlorsilan, etwas Hexamethyldisiloxan und 73.7 % d. Th. eines polymeren Trimethylsilylmetaphosphats. Das eingesetzte $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{PO}$ wird bei der Reaktion quantitativ verbraucht.

Die angegebenen Werte zeigen, daß die Reaktion zwischen Phosphoroxychlorid und Trimethylsilylorthophosphat bevorzugt nach Gl. (3) und nur zu etwa 30 % nach Gl. (2) abläuft.

Das nach Gl. (3) gebildete Trimethylsilylmetaphosphat entspricht seiner Zusammensetzung nach den Verbindungen, wie sie schon von der Umsetzung von P_4O_{10} mit $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$ her bekannt sind⁴⁾. Es enthält von der Bildung her noch geringe Mengen Chlor. Diese Verunreinigung ist der Grund für die geringe Abweichung der Ausbeutebilanz für $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{PO}$ ($27.9 + 72.7 = 100.6\%$) von 100 %.

Das für obige Umsetzung benötigte Tris-[trimethyl-silyl]-orthophosphat wurde nach folgenden drei verschiedenen Verfahren gewonnen:



Alle drei Methoden führen zu identischen Produkten; die Ausbeute bei dem von uns aufgefundenen Verfahren nach Gl. (6) liegt bei 85 % d. Th.

UMSETZUNG VON PYROPHOSPHORYLCHLORID MIT HEXAMETHYLDISILOXAN

Ein äquimolekulares Gemisch von $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ mit $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$ reagiert bereits bei Raumtemperatur unter Selbsterwärmung quantitativ unter Bildung des Trimethylsilylesters der Dichlorophosphorsäure nach



Bei 80° ist diese Umsetzung innerhalb von 30 Min. beendet. Bei der anschließenden fraktionierten Destillation i. Vak. fällt der gesuchte Ester in einer Reinausbeute von ca. 95 % d. Th. an. Bei der Durchführung dieser Reaktion brauchen keine besonders schonenden Bedingungen eingehalten zu werden, wie sie bei den analogen Um-

setzungen von Wasser oder Alkoholen mit Pyrophosphorylchlorid erforderlich sind⁹⁾. Obige Reaktion eröffnet damit den einfachsten Weg zur präparativen Darstellung von Trimethylsilyldichlorophosphat.

EIGENSCHAFTEN DES TRIMETHYLSILYLDICHLOROPHOSPHATS

Der Trimethylsilylester der Dichlorophosphorsäure ist bei Raumtemperatur eine farblose, wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeit. Unter Feuchtigkeitsausschluß ist er einige Zeit haltbar.

An feuchter Luft raucht er dagegen stark. Sein Geruch ist ähnlich dem des Phosphoroxychlorids. Er löst sich gut in fast allen trockenen, nicht protonenaktiven organischen Lösungsmitteln. Von Wasser und Alkoholen wird er solvolysiert, z.B. mit Wasser nach:

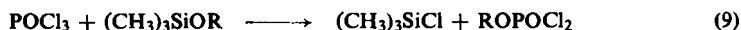


Das dabei gebildete Säuregemisch kann potentiometrisch titriert werden. Die ermittelten Werte für Cl und P stimmen überein mit den Ergebnissen der Halogenbestimmung nach VOLHARD und der gravimetrischen Bestimmung des Phosphors als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Vor der Durchführung dieser Bestimmungen muß die eingewogene Estermenge in überschüss. $n/_{10}$ NaOH 1 Stde. bei 100° quantitativ hydrolysiert werden.

UMSETZUNG VON TRIMETHYLALKOXYSILAN MIT PHOSPHOROXYCHLORID

Mit Hexaalkylsiloxanen reagiert POCl_3 nach Gl. (1) unter Bildung von Trialkylchlorsilan und Dichlorophosphorsäuresilylester. Aussagen über die unterschiedliche Spaltbarkeit der $-\text{Si}-\text{O}-$ -Bindung und der $-\text{C}-\text{O}-$ -Bindung erlauben nun analoge Umsetzungen von POCl_3 mit gemischten Si- und C-Äthern, den Alkylalkoxysilanen.

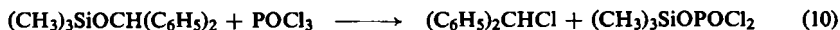
Äquimolekulare Mengen von POCl_3 und $(\text{CH}_3)_3\text{SiOR}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ etc.) reagieren bereits bei Raumtemperatur exotherm miteinander unter Bildung von Trimethylchlorsilan und Dichlorophosphorsäure-alkylester nach:



Die beiden Reaktionsprodukte können durch fraktionierte Destillation leicht voneinander getrennt werden.

Aus diesem Reaktionsverlauf geht klar hervor, daß in Alkylalkoxysilanen die $-\text{Si}-\text{O}-$ -Bindung durch nucleophile Agenzien wesentlich leichter gespalten wird als die $-\text{C}-\text{O}-$ -Bindung. Wäre dies nicht der Fall, dann müßten bei der untersuchten Umsetzung ja auch Alkylchloride und Dichlorophosphorsäure-silylester gebildet werden. Das wird aber nicht beobachtet. Die auf diese Weise erhaltenen Dichlorophosphorsäurealkylester sind identisch mit den bereits beschriebenen Verbindungen⁹⁾.

Die Aussage über die verschieden leichte Spaltbarkeit von $-\text{Si}-\text{O}-$ und $-\text{C}-\text{O}-$ -Bindungen gilt nur dann, wenn die Reaktionsfähigkeit der $\text{C}-\text{O}-$ -Bindung gegen nucleophile Agenzien nicht besonders gesteigert wird. So reagieren Trimethylmethoxy-, Trimethyläthoxy-, Trimethyl-n-propyloxy- und Trimethyl-n-butyloxy-silan nach Gl. (9). Die Verhältnisse kehren sich aber bei geeigneter Substitution am C-1-Atom um: Trimethyl-diphenylmethoxy-silan z.B. reagiert mit POCl_3 nach:



unter Bildung von substituiertem Alkylchlorid und Dichlorophosphorsäure-silylester¹⁰⁾. Diese Umsetzung von POCl_3 mit einem gemischten Si-C-Äther mit besonders reaktionsfähiger C—O-Bindung war die einzige bisher bekannte Methode zur Gewinnung von Trimethylsilyldichlorophosphat. Hier wird demnach die —C—O-Bindung leichter gespalten als die —Si—O-Bindung. Trimethyl-tert.-butyloxysilan reagiert überhaupt nicht mit POCl_3 . Dafür wird eine sterische Hinderung verantwortlich gemacht¹⁰⁾.

UMSETZUNG VON PYROPHOSPHORYLCHLORID MIT TRIMETHYLALKOXY-SILAN

In der Umsetzung von Pyrophosphorylchlorid mit Trimethylalkoxysilanen fanden wir einen Weg zur gleichzeitigen Darstellung von Silylethern und Alkylethern der Dichlorophosphorsäure. Die beiden Komponenten setzen sich wieder bereits bei Raumtemperatur exotherm miteinander um, im wesentlichen nach der Gleichung:



Die Reaktionsprodukte können durch fraktionierte Destillation voneinander getrennt und dabei in etwa 50-proz. Ausbeute, bezogen auf Gl. (11), erhalten werden.

Die beschriebenen Untersuchungen haben gezeigt, daß sowohl reine Siliciumäther —Si—O—Si— als auch gemischte Silicium-Kohlenstoffäther —Si—O—C— mit POCl_3 und $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ unter Bildung von Dichlorophosphorsäureestern reagieren können. Versuche, analoge Reaktionen auch mit Dialkyläthern durchzuführen, zeigten, daß dabei unter den angewandten Bedingungen keine Alkylester der Dichlorophosphorsäure gebildet werden. So konnte z. B. bei mehrstündigem Erhitzen von Diäthyläther $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ mit POCl_3 bzw. $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ keine Reaktion beobachtet werden. Dieser Befund bestätigt erneut, daß normalerweise nur die —Si—O-Bindung, nicht aber die —C—O-Bindung zu den beschriebenen Reaktionen befähigt ist.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. EGON WIBERG sind wir für die großzügige Gewährung von Institutsmitteln, ebenso dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für seine finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und für die Gewährung eines Forschungsstipendiums zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPOCl}_2$ aus POCl_3 und $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$: In einem 50-ccm-Zweihals-schlißkolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler werden 10 ccm = 16.75 g POCl_3 und 25 ccm = 19.05 g über Na getrocknetes Hexamethyldisiloxan vom Sdp.₇₂₀ 99° (Mol.-Verhältnis 1:1.07) gemischt und unter Rückfluß gekocht. Auf dem Rückflußkühler ist eine Destillationsbrücke angebracht und diese mit einem CaCl_2 -Rohr verschlossen. Nach 2 Stdn. wird das Kühlwasser des Rückflußkühlers abgelassen und so lange über die Brücke abdestilliert, bis die Siedetemperatur auf 98° angestiegen ist (Sdp.₇₂₀ 65–97°). Der Rückflußkühler wirkt dabei als Kolonne. Bevor nun das Kühlwasser wieder angeschaltet wird, läßt man aus dem Tropftrichter so viel ccm Hexamethyldisiloxan zutropfen, wie es dem Volumen des Destillats entspricht. Diese Operation wird noch zweimal wiederholt, bis praktisch nur noch Siloxan abdestilliert. Abschließend wird der Rückstand vom Sdp.₇₂₀ > 98° i. Vak. fraktioniert. Als letzte Fraktion werden 2.5 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp.₁₀ 63–64° erhalten. Schmp. –20.5°, n_D^{20} 1.4290, d_{25} 1.2105. Ausb. 11% d. Th., bezogen auf POCl_3 , quantitativ, bezogen auf verbrauchtes POCl_3 .

$\text{C}_3\text{H}_9\text{Cl}_2\text{O}_2\text{PSi}$ (207.1) Ber. Cl 34.25 P 14.96 Gef. Cl 34.06, 34.36 P 14.71, 15.00

2. $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPOCl}_2$ aus $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{PO}$ und POCl_3

a) $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{PO}$ aus Silberphosphat und Trimethylchlorsilan: Einer Suspension von 10 g Ag_3PO_4 in 50 ccm CH_2Cl_2 (über P_4O_{10} destilliert) läßt man unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 9.1 ccm = 7.8 g Trimethylchlorsilan zutropfen. Der gelbe Niederschlag wandelt sich im Laufe von etwa 90 Min. in grauweißes Silberchlorid um. Die überstehende Lösung wird nach dem Absitzen rasch dekantiert, der Rückstand mit 2×10 ccm CH_2Cl_2 nachgewaschen und die vereinigten Lösungen i. Vak. fraktioniert. Ausb. 6 g $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{PO}$ (80% d. Th.) vom Sdp._{1,5} 57–59°.

b) $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{PO}$ aus wasserfreier H_3PO_4 und Trimethylchlorsilan: 27 g wasserfreie krist. H_3PO_4 werden nach und nach mit einem kleinen Überschuß der dreimolaren Menge (105 ccm) Trimethylchlorsilan versetzt. Aus dem mit Rückflußkühler und Trockenrohr versehenen Zweihals-Schliffkolben entweichen schon bei Raumtemperatur, schneller bei 50°, große Mengen HCl. Sobald sich die Phosphorsäure im Reaktionsgemisch gelöst hat, wird der Kolbeninhalt magnetisch stark gerührt. Nach etwa 3–4 Stdn. bei 50° hat die Gasentwicklung nachgelassen. Zu ihrer Beendigung wird über Nacht stehengelassen und dann i. Vak. dreimal fraktioniert destilliert. Man erhält eine Fraktion vom Sdp._{1,1} 56–57° in einer Reinausbeute von ca. 30 g (35% d. Th.); Sdp._{10,5} 104–106°, Sdp.₇₂₀ 228–229°, Schmp. +3.5°, n_D^{20} 1.4090.

$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{O}_4\text{PSi}_3$ (314.6) Ber. P 9.85 Gef. P 9.98

c) Umsetzung von Trimethylsilylorthophosphat mit Phosphoroxychlorid: In einem 25-ccm-Schliffkolben wird ein Gemisch von 6.9 g $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{PO}$ und 6.7 g POCl_3 (Mol.-Verh. 1:2) 2 Stdn. im Ölbad bei 135° unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß erhitzt. Die anschließende fraktionierte Vakuumdestillation ergibt nach einem Vorlauf von Trimethylchlorsilan, Hexamethyldisiloxan und POCl_3 ein Destillat vom Sdp.₁₀ 38–73° (4.75 g) und einen polymeren Rückstand. Die erneute fraktionierte Destillation liefert schließlich 3.8 g des gewünschten $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOPOCl}_2]$ vom Sdp.₁₀ 62–64°. Ausbeuten: 3.8 g (= 27.9% d. Th.) an $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPOCl}_2$, 2.55 g (71% d. Th.) an $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOPO}_2]_x$ und 3.64 g (72.7% d. Th.) an $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$.

3. $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPOCl}_2$ aus $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$: 2 ccm = 3.16 g $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ werden in einem 10-ccm-Schliffkolben mit der äquimolaren Menge von 3 ccm = 2.28 g Hexamethyldisiloxan versetzt. Das Gemisch erwärmt sich von selbst, ohne zum Sieden zu kommen. Während einer Stunde bei 80° im Wasserbad wird die Reaktion schließlich unter Feuchtigkeitsausschluß zu Ende geführt und das Produkt destilliert. Bei Sdp.₁₄ 69–71° geht die gesamte Menge einheitlich über. Ausb. 4.95 g (95% d. Th.) an reinem $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPOCl}_2$.

4. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OPOCl}_2$ aus POCl_3 und $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$: Unter starkem magnetischem Rühren und Feuchtigkeitsausschluß versetzt man 4.38 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$ (37 mMol) langsam tropfenweise mit 5.7 g POCl_3 (37 mMol). Nach leichtem Erwärmen mit dem Föhn setzt exotherme Reaktion ein, die unter Rückfluß bei 100° in 1 Stde. zu Ende geführt wird. Das Reaktionsgemisch liefert bei der anschließenden fraktionierten Destillation bei Sdp.₇₂₀ 54–65° 3.7 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (92.0% d. Th.) und bei Sdp.₁₂ 54–56° 5.75 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{OPOCl}_2$ (95.2% d. Th.); Schmp. –42.5°, n_D^{18} 1.4350.

$\text{C}_3\text{H}_9\text{ClSi}$ (108.7) Ber. Cl 32.63 Gef. Cl 32.61

$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}$ (162.9) Ber. Cl 43.52 P 19.04 Gef. Cl 43.22 P 19.25

Die Darstellung der homologen Alkyldichlorophosphate erfolgt in derselben Weise.

5. $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$: Unter starkem magnetischem Rühren und guter Kühlung im Eisbad versetzt man 5 ccm = 7.9 g $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ (31.4 mMol) langsam mit 3.26 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$

(31.3 mMol), erhitzt dann im Wasserbad 2 Std. auf 50–60° und fraktioniert schließlich. Aus dem sehr schwer trennbaren Gemisch an flüchtigen Produkten lassen sich die beiden folgenden Fraktionen isolieren: 2.4 g (51% d. Th.) $\text{CH}_3\text{OPOCl}_2$ vom Sdp._{11.5} 52–54°; n_D^{20} 1.4350; Schmp. –59°; und 2.95 g (46% d. Th.) $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPOCl}_2$ vom Sdp.₁₁ 62–67°.

$\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}$ Ber. Cl 47.63 Gef. Cl 46.35

$\text{C}_3\text{H}_9\text{Cl}_2\text{O}_2\text{PSi}$ (207.1) Ber. Cl 34.25 Gef. Cl 35.12

Die Reaktion mit den homologen Alkoxysilanen verläuft in derselben Weise.

MAX SCHMIDT und HUBERT SCHMIDBAUR

Über Silanolester anorganischer Säuren, III¹⁾

Schwefelsäureester von Methylsilanolen²⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 19. Dezember 1959)

Als erster mehrfunktioneller Silanolester der Schwefelsäure konnte dimeres Dimethylsilylsulfat $[(\text{CH}_3)_2\text{SiSO}_4]_2$ sowohl durch Umsetzung von Dimethyldichlorsilan mit Schwefelsäure als auch aus SO_3 und Dimethylpolysiloxan in sehr guten Ausbeuten erhalten werden. CH_3SiCl_3 reagiert mit H_2SO_4 langsam unter Bildung von hochpolymerem, harzigem $[(\text{CH}_3\text{Si})_2(\text{SO}_4)_3]_x$, während Gemische von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ mit H_2SO_4 neben $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{SO}_4$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{SiSO}_4]_2$ Verbindungen der Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_3\text{SiSO}_4[(\text{CH}_3)_2\text{SiSO}_4]_x\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ liefern.

Obwohl Schwefelsäureester von Alkylsilanolen bei vielen Reaktionen in der Siliconchemie häufig als wichtige Zwischenprodukte postuliert und auch eine Reihe von physikalisch-chemischen Untersuchungen zum Nachweis der intermediären Existenz solcher Verbindungen durchgeführt wurden^{3–14)}, konnten bis jetzt nur zwei der ein-

¹⁾ II. Mitteil.: M. SCHMIDT, H. SCHMIDBAUR und ANNEMARIE BINGER, Chem. Ber. **93**, 872 [1960], vorstehend.

²⁾ Vorläufige Mitteil.: M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, Angew. Chem. **70**, 470 [1958].

³⁾ W. I. PATNODE und D. F. WILCOCK, J. Amer. chem. Soc. **68**, 358 [1946].

⁴⁾ D. W. SCOTT, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2294 [1946].

⁵⁾ E. G. ROCHOW, Einführung in die Chemie der Silicone, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1952, S. 96.

⁶⁾ I. C. S., S. 93.

⁷⁾ F. P. PRICE, J. Amer. chem. Soc. **70**, 871 [1948].

⁸⁾ L. H. SOMMER, W. P. BARIE und J. R. GOULD, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3765 [1953].

⁹⁾ P. A. DIGIORGIO, W. A. STRONG, L. H. SOMMER und F. C. WHITMORE, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1380 [1946].

¹⁰⁾ L. H. SOMMER, D. L. BAILEY, W. A. STRONG, F. C. WHITMORE, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1881 [1946].

¹¹⁾ B. O. PRAY, L. H. SOMMER, G. M. GOLDBERG, G. T. KERR, P. A. DIGIORGIO und F. C. WHITMORE, J. Amer. chem. Soc. **70**, 433 [1948].

¹²⁾ L. H. SOMMER, G. T. KERR und F. C. WHITMORE, J. Amer. chem. Soc. **70**, 445 [1948].

¹³⁾ Engl. Pat. 781 314; C. A. **51**, 18 512 f [1957].

¹⁴⁾ Ital. Pat. 542 370, C. A. **52**, 105 220 [1958], u. a.