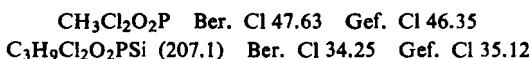


(31.3 mMol), erhitzt dann im Wasserbad 2 Stdn. auf 50–60° und fraktioniert schließlich. Aus dem sehr schwer trennbaren Gemisch an flüchtigen Produkten lassen sich die beiden folgenden Fraktionen isolieren: 2.4 g (51% d. Th.) CH_3OPOCl_2 vom Sdp._{11.5} 52–54°; n_D^{20} 1.4350; Schmp. –59°; und 2.95 g (46% d. Th.) $(CH_3)_3SiOPOCl_2$ vom Sdp.₁₁ 62–67°.



Die Reaktion mit den homologen Alkoxy silanen 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 $[(CH_3)_2SiSO_4]_2$ sowohl durch Umsetzung von Dimethyl-dichlorsilan 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, harzartigem $[(CH_3Si)_2(SO_4)_3]_x$, während Gemische von $(CH_3)_3SiCl$ und $(CH_3)_2SiCl_2$ mit H_2SO_4 neben $[(CH_3)_3Si]_2SO_4$ und $[(CH_3)_2SiSO_4]_2$ Verbindungen der Zusammensetzung $(CH_3)_3SiSO_4[(CH_3)_2SiSO_4]_xSi(CH_3)_3$ 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. ⁵⁾, 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. 781314; C. A. 51, 18512f [1957].

¹⁴⁾ Ital. Pat. 542370, C. A. 52, 105220 [1958], u. a.

fachsten Vertreter dieser Stoffklasse, das Trimethylsilylsulfat, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{SO}_4$, und das Triäthylsilylsulfat, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}]_2\text{SO}_4$, dargestellt werden¹⁵⁻¹⁸. Versuche zur Gewinnung von Dimethylsilylsulfat als erstem mehrfunktionellem Silanolester der Schwefelsäure waren erfolglos verlaufen¹⁹.

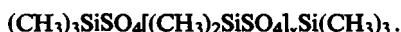
Wir konnten diese Verbindung nach zwei verschiedenen Verfahren in sehr guten Ausbeuten erstmals darstellen:

Bringt man Dimethyldichlorsilan, $[(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2]$, mit 100-proz. Schwefelsäure unter Feuchtigkeitsausschluß zusammen, dann mischen sie sich zuerst nicht miteinander. Erst allmählich beginnt eine langsame Chlorwasserstoffentwicklung, die immer rascher verläuft, wobei sich im gleichen Maße das zunächst zweiphasige Gemisch homogenisiert. Nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur ist die Reaktion

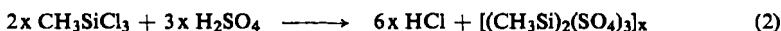


zu etwa 75% abgelaufen. Erwärmen beschleunigt den Reaktionsablauf. Wird nach Beendigung der Gasentwicklung bei etwa 85° der Rest an flüchtigen Bestandteilen $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ und HCl i. Vak. entfernt, dann wird der Rückstand fest. Die Kristalle können unter Feuchtigkeitsausschluß aufbewahrt werden. Die Ausbeuten sind, bezogen auf die eingesetzte Schwefelsäure, quantitativ. Bei dieser Reaktion wird nach unserer Vorstellung das Chlor durch den nucleophilen Angriff eines Hydrogensulfat-Anions vom Silicium abgedrängt, wobei für das Silicium ein pentakovalenter Zwischenzustand angenommen werden muß.

Wird zur Umsetzung mit 100-proz. Schwefelsäure nicht reines Dimethyldichlorsilan, sondern ein Gemisch von Dimethyldichlorsilan und Trimethylchlorsilan eingesetzt ($(\text{CH}_3)_3\text{SiCl} : (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 2 : 1 : 2$), dann entsteht ein Gemisch von Trimethylsilylsulfat, Dimethylsilylsulfat und Verbindungen des Typs

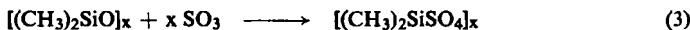


Mit Methyltrichlorsilan reagiert Schwefelsäure nur sehr langsam (Mol.-Verhältnis $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 2 : 3$). Bei 100° ist erst nach etwa 7 Tagen das gesamte Chlor als Chlorwasserstoff entwichen. Das nach



entstandene sehr zähe, fast schwarze Methylsilylsulfat ist wegen seiner hochmolekularen Struktur naturgemäß nicht mehr destillierbar und in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Mit Wasser reagiert es heftig unter Bildung von Schwefelsäure und farblosen, flockigen Siliconharzen, die den Hydrolyseprodukten von Methyltrichlorsilan gleichen.

Ein zweiter Darstellungsweg führt nach



¹⁵⁾ W. I. PATNODE und F. C. SCHMIDT, J. Amer. chem. Soc. **67**, 2272 [1945].

¹⁶⁾ L. H. SOMMER, E. W. PIETRUSZA und F. C. WHITMORE, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2282 [1946].

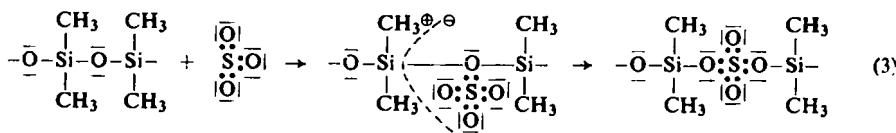
¹⁷⁾ L. H. SOMMER, E. W. PIETRUSZA, G. T. KERR und F. C. WHITMORE, J. Amer. chem. Soc. **68**, 156 [1946].

¹⁸⁾ H. H. ANDERSON, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2371 [1952].

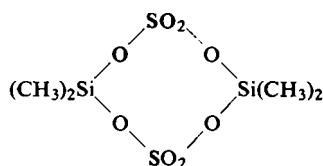
¹⁹⁾ H. H. ANDERSON, J. Amer. chem. Soc. **72**, 195 [1950].

ebenfalls in praktisch quantitativer Ausbeute, bezogen auf Dimethylpolysiloxan, zum Dimethylsilylsulfat. Dazu wird SO_3 in Siliconöl geleitet und nach beendeter Reaktion das überschüssige Schwefeltrioxyd im Vakuum abgezogen. Nur peinlichster Ausschluß von Feuchtigkeit und organischen Verunreinigungen führt zu farblosen Produkten.

Es liegt nahe, als Primärschritt dieser Reaktion die Addition von SO_3 an ein Elektronenpaar des Siloxansauerstoffs anzunehmen. Das Addukt kann sich durch Wanderung eines Dimethylsiloxyl-Kations an ein Sauerstoffatom des Schwefeltrioxys stabilisieren. Diese Reaktion müßte sich dann an allen anderen Siloxansauerstoffatomen wiederholen:



Nach den Ergebnissen der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung, die in $[(CH_3)_2SiSO_4]_x$ für $x = 2$ ergab, liegt eine ringförmige Struktur entsprechend der

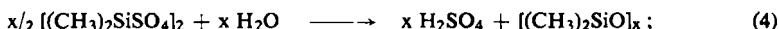


nebenstehenden Formel vor. Das auch nach wiederholter Reinigung gleichbleibende Schmelzintervall von 103–120° sowie die langsame Rekristallisation der Schmelze (trotz Impfens zeigt sie erst nach 2–3 Std. wieder den alten Schmelzpunkt) erklären wir damit, daß sich bei etwa 100° die kleinen Ringe in Ketten bzw.

höhergliedrige Ringe umzulagern beginnen. Die langsame Rekristallisation ist dann ein Maß für die Rückbildungsgeschwindigkeit des kleinen Ringes.

Dimethylsilylsulfat löst sich gut in absolutem Diäthyläther und Tetrahydrofuran, dagegen bei tiefen Temperaturen nur langsam in Benzol, aus dem es auch nur schlecht wieder auskristallisiert. Zur Reinigung eignet sich besser die Vakuumdestillation bei Drucken unterhalb von 2 Torr. Sdp. $\sim 148^\circ$. Erhitzen über 150° bei Normaldruck führt zum Zerfall in Siliconöl und SO_3 in Umkehrung der Bildungsgleichung (3).

Wasser hydrolysiert in heftiger Reaktion nach



Methanol reagiert exotherm, aber nicht stürmisch, nach



Von Chlorwasserstoff wird Dimethylsilylsulfat bei Anwesenheit von Ammoniumsulfat teilweise in Umkehrung der Bildungsgleichung (1) in Dimethyldichlorsilan und Schwefelsäure gespalten.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. EGON WIBERG sowie dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen ebenso herzlich wie den Firmen TH. GOLDSCHMIDT AG, Essen, und WACKER CHEMIE AG, München, für die kostenlose Überlassung von Methylchlorsilanen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung von Dimethylsilylsulfat [$(CH_3)_2SiSO_4$]₂

a) Aus Dimethyldichlorsilan und Schwefelsäure: In einem 100-ccm-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und magnetischem Rührer werden 23.3 ccm ($\frac{1}{5}$ Mol) *Dimethyldichlorsilan* im Laufe von 2–3 Stdn. mit 10 ccm ($\frac{1}{5}$ Mol) 101-proz. *Schwefelsäure* (5% Unterschuß) versetzt. Die anfänglich schwache Gasentwicklung wird im Zuge der Homogenisierung der ursprünglich in zwei getrennten Phasen vorliegenden Komponenten immer stärker. Der Chlorwasserstoff wird nach Passieren des Rückflußkühlers und eines Chlorcalciumrohres in Wasser absorbiert, wo er zur Verfolgung des Reaktionsablaufs acidimetrisch bestimmt werden kann. Abschließend wird auf 85° erwärmt, sodann werden nach Abkühlen an der Wasserstrahlpumpe vor einem Trockenrohr die flüchtigen Bestandteile abgesaugt, wobei nochmals auf etwa 50° erwärmt wird. Beim Absaugen unter Röhren erstarrt der Rückstand zu einem festen Kristallkuchen, der im Schwertkolben im Ölpumpenvakuum destilliert werden kann. Schmp. 101–118°. Ausb. 28.5 g Rohprodukt (97% d. Th.).

b) Aus Dimethylsiloxan und Schwefeltrioxyd: In einer Falle, die sich an den Vorstoß der Schwefeltrioxyd-Entwicklungsapparatur anschließt, werden 14.8 g ($\frac{1}{5}$ Mol) *Dimethylpolysiloxan* magnetisch stark gerührt und dann unter Kühlung mit Eiswasser langsam etwa 20 g ($\frac{1}{5}$ Mol) *Schwefeltrioxyd* (25% Überschuß) eindestilliert. Dabei findet sofort eine exotherme Reaktion statt, die ein teilweises Erstarren des Gemisches zur Folge hat. Nachdem alles SO₃ zugegeben ist, wird der Vorstoß gegen einen Schliffaufsatz mit Chlorcalciumrohr vertauscht (kein Schliffett!) und die Falle im Wasserbad allmählich auf 100° erwärmt. Anschließend wird der Überschuß an SO₃ an der Wasserstrahlpumpe (Trockenrohr!) und schließlich noch an der Ölpumpe (Schutzfalle!) abgezogen. Dabei darf die Temperatur nochmals auf etwa 100° steigen. Der Rückstand erstarrt beim Abkühlen allmählich zu den trockenen Kristallen des Dimethylsilylsulfats, Schmp. 103–121°. Ausb. 29 g (97.5% d. Th.) Rohprodukt, bezogen auf Dimethylsiloxan. Durch Vakuumdestillation wird reine Substanz erhalten.

C₄H₁₂O₈S₂Si₂ (308.4) Ber. SO₄ 62.30

Gef. SO₄ a) 63.50, 63.01; b) 62.65

Mol.-Gew. 323.7 (kryoskop. in wasserfreiem Benzol)

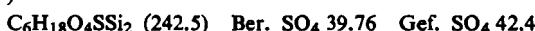
Methanolysis des Dimethylsilylsulfats: Unter häufigem Umschwenken versetzt man 15 g ($\frac{1}{10}$ Mol) *Dimethylsilylsulfat* unter Kühlung mit Eiswasser und unter Feuchtigkeitsausschluß tropfenweise mit 10 ccm ($\frac{1}{5}$ Mol) absol. *Methanol*. In exothermer Reaktion bilden sich in dem Zweihalskolben 2 flüssige Schichten, die nach Beendigung der Umsetzung im Scheidetrichter getrennt werden können.

Spaltung von Dimethylsilylsulfat mit Chlorwasserstoff: In einem Zweihalskolben, dessen einer Hals mit zwei Fallen, die auf –78° gekühlt sind, verbunden ist, wird durch ein Gas-einleitungsrohr trockner *Chlorwasserstoff* in eine Mischung von 30 g ($\frac{1}{5}$ Mol) *Dimethylsilylsulfat* und 26 g ($\frac{1}{5}$ Mol) Ammoniumsulfat, die bei 135° zum Schmelzen gebracht wurde, eingeleitet. Der Chlorwasserstoff wird durch eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure und ein langes Trockenrohr mit Chlorcalcium getrocknet. Das andere Ende der Fallen ist durch ein zweites Chlorcalciumrohr abgesichert. Nach 2 Stdn. finden sich in der ersten Falle ca. 8 ccm (30% d. Th.) an *Dimethyldichlorsilan*, das große Mengen Chlorwasserstoff gelöst enthält. Der Kolbeninhalt erstarrt zu einem Gemisch von Ammoniumhydrogensulfat, Ammoniumsulfat und Dimethylsilylsulfat.

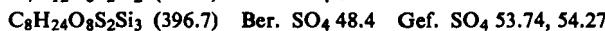
Darstellung der Mischsulfate von Trimethylsilanol und Dimethylsilanol: In einem 150-ccm-Zweihalskolben mit Rückflußkühler versetzt man ein magnetisch stark gerührtes Gemisch von 25 ccm ($\frac{1}{5}$ Mol) *Trimethylchlorsilan* und 12 ccm ($\frac{1}{10}$ Mol) *Dimethyldichlorsilan* langsam

tropfenweise mit 10 ccm ($\frac{1}{5}$ Mol) 101-proz. *Schwefelsäure*. Das Gemisch entwickelt große Mengen Chlorwasserstoff, der beim Austritt aus der Apparatur absorbiert wird. Nachdem im Laufe von 2 Stdn. die Schwefelsäure zugesetzt ist, wird noch $\frac{1}{2}$ Stde. bei Raumtemperatur weitergeführt und dann auf 50° im Wasserbad erwärmt. Im Vak. wird schließlich vor Chlorcalcium abgesaugt, um flüchtige Reste zu entfernen. Dazu soll nochmals auf 50° erwärmt werden. Der Rückflußkühler wird dabei gegen einen Schliffstopfen, der Tropftrichter gegen einen Absaugstutzen mit Schliff ausgetauscht. Das Rohprodukt wird nun an der Ölspalte bei 1 Torr fraktioniert.

a) 55% der Gesamtmenge gehen im Schwerkolben bei 73–80° unter 1 Torr über und erstarren zu unreinen Kristallen von *Trimethylsilylsulfat*, Schmp. 35–46° (Lit.: Schmp. 46–48°, Sdp. $_{\text{3}} 87^{\circ}$)



b) Als zweite Fraktion folgt bei 150–158° unter 1 Torr ein Gemisch von Dimethylsilylsulfat und dem erwarteten Produkt $(\text{CH}_3)_3\text{SiSO}_4[(\text{CH}_3)_2\text{SiSO}_4]\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ im Verhältnis von 3:4. Ausb. 30% des Rohproduktes.



c) Der Rückstand (15% des Rohprodukts) stellt eine viskose, nicht flüchtige Flüssigkeit dar (Sdp. $> 160^{\circ}/1$ Torr). Der Analysenwert (gef. 55.3% SO₄) entspricht der mittleren Zusammensetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiSO}_4[(\text{CH}_3)_2\text{SiSO}_4]_{3.6}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

Darstellung von Methylsilylsulfat: In einem kleinen Schliffkolben mit Rückflußkühler werden 20 ccm ($\frac{2}{15}$ Mol) *Methyltrichlorsilan* bei Raumtemperatur und Feuchtigkeitsauschluß mit 10 ccm ($\frac{1}{5}$ Mol) 101-proz. Schwefelsäure versetzt und langsam unter Rückfluß gekocht. Nach etwa 2 Stdn. homogenisieren die beiden Reaktionspartner unter Chlorwasserstoffentwicklung. Dazu ist intensives Rühren erforderlich. Die Abnahme des Chlorgehaltes als Funktion der Zeit und Analysen der Produkte zeigt folgende Tabelle:

Chlor- und Sulfatgehalt von Methylsilylsulfat

| | Einwaage | ccm n/10 AgNO ₃ | ccm n/10 NaOH | % Cl | % SO ₄ |
|--------------|----------|-------------------------------|------------------|-------|-----------------------|
| nach 2 Stdn. | 0.1343 g | 5.6 | 23.0 | 14.79 | 62.2 |
| nach 2 Tagen | 0.1120 g | 3.6 | 19.5 | 11.20 | 68.2 |
| nach 1 Woche | 0.1421 g | 0.6 | 23.8 | 1.497 | 78.42 (ber. 77.10) |

Erst nach 1 Woche Reaktionszeit bei 100° liegt ein zähes Harz der Bruttozusammensetzung eines Methylsilylsulfats vor. Eine weitere Reinigung dieser Verbindung war nicht möglich.