

RICHARD MÜLLER und WINFRIED MÜLLER

Über Silikone, LXXIV¹⁾

Die Umsetzung von Bis-trichlorsilyl-dichlormethan und Tris-trichlorsilyl-chlormethan mit Silicium²⁾

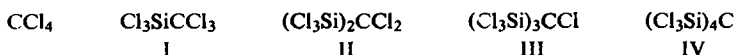
Aus dem Institut für Silikon- und Fluorkarbon-Chemie, Radebeul-Dresden

(Eingegangen am 20. Mai 1963)

Bis-trichlorsilyl-dichlormethan und Tris-trichlorsilyl-chlormethan, zwei der möglichen Zwischenverbindungen bei der Reaktion von Silicium-Kupfer-Gemischen mit Tetrachlorkohlenstoff, wurden mit jenen ebenfalls umgesetzt. Die isolierten Reaktionsprodukte bestätigten den seinerzeit angenommenen, schrittweisen Ersatz der an Kohlenstoff gebundenen Chloratome durch Trichlorsilylgruppen. Daneben lief stets eine Dechlorierung ab, die bei höheren Temperaturen außerdem von einer Pyrolyse begleitet war. Verbindungen, die diesen Nebenreaktionen entstammen, wurden isoliert.

Bei der Umsetzung von Chloroform bzw. Tetrachlorkohlenstoff mit einem Silicium-Kupfer-Gemisch waren Trichlorsilylgruppen enthaltende Methane entstanden. Ihre Bildung wurde durch schrittweisen Ersatz der Chloratome in den Ausgangssubstanzen durch Trichlorsilylgruppen erklärt^{3,4)}.

Für Tetrachlorkohlenstoff ergab sich damit folgende Reihe:



Trichlorsilyl-trichlormethan (I), Bis-trichlorsilyl-dichlormethan (II) und Tris-trichlorsilyl-chlormethan (III) ließen sich bei der direkten Synthese mit Tetrachlorkohlenstoff damals nicht isolieren. Ihre vorübergehende Bildung wurde aber angenommen, da Produkte gefunden wurden, die nur aus jenen durch Nebenreaktionen entstanden sein konnten.

Zur Bestätigung dieser im Widerspruch zu A. D. PETROW und Mitarbb.⁵⁾ stehenden Ansicht wurden II und III mit Silicium-Kupfer-Gemischen umgesetzt.

UMSETZUNGEN MIT BIS-TRICHLORSILYL-DICHLORMETHAN (II)

Die Reaktion wurde bei 300 und 360° durchgeführt. Die untere Grenze ergab sich dadurch, daß bei ihr die direkte Synthese ohne gleichzeitige Pyrolyse mit erträglichen Ausbeuten verlief. 360° wurden im Vergleich zu den Versuchen A. D. PETROWS⁵⁾ angewendet.

¹⁾ LXXIII. Mitteil.: CHR. DATHE und J. ECKHARDT, *Plaste u. Kautschuk* **10**, 404 [1963].

²⁾ Teil einer bei der Techn. Universität Dresden einzureichenden Dissertat. von WINFRIED MÜLLER.

³⁾ RICH. MÜLLER und G. SEITZ, *Chem. Ber.* **91**, 22 [1958]; Dissertat. G. SEITZ, *Techn. Hochschule Dresden* 1954.

⁴⁾ RICH. MÜLLER und H. BEYER, *Chem. Ber.* **92**, 1018 [1959].

⁵⁾ A. D. PETROW, S. J. SADYCHSADE, E. A. TSCHERNYSCHEW und W. F. MIRONOW, *J. allg. Chem. (russ.)* **26**, 1248 [1956].

Auf Grund früherer Untersuchungen⁶⁾ war damit zu rechnen, daß außer der direkten Synthese und der bereits erwähnten Pyrolyse auch Dechlorierungsreaktionen abliefen. Um zu entscheiden, welche Verbindungen aus einer dieser drei Reaktionen stammten, wurde II unter gleichen Bedingungen auch mit Kupfer allein umgesetzt. Die bei den verschiedenen Versuchen isolierten Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Übersicht über die bei den Umsetzungen von jeweils 100 g Bis-trichlorsilyl-dichlormethan (II) erhaltenen Verbindungen

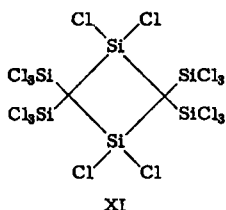
		Entstandene Verbindungen (g) bei der Umsetzung mit Silicium-Kupfer-Gemisch		Kupfer	
		300°	360°	300°	360°
SiCl ₄	(V)	15	21	6	24
Si ₂ Cl ₆	(VI)	3	2	—	—
Cl ₃ SiC≡CSiCl ₃	(VII)	—	—	—	5
(Cl ₃ Si) ₃ CH	(VIII)	2	2	—	—
	III	0.2	0.2	—	—
(Cl ₃ Si) ₂ C:C(SiCl ₃) ₂	(IX)	—	—	30	—
(Cl ₃ Si) ₂ C:C:C(SiCl ₃) ₂	(X)	—	5	—	12
	IV	11	10	—	—

Hexachlordisilan (VI), Tris-trichlorsilyl-methan (VIII), III und IV fehlen bei den Umsetzungen mit Kupfer allein (s. Tab. 1, Spalte 4 und 5). Sie sind deshalb eindeutig nach der direkten Synthese entstanden. Mit dem Nachweis von III in den Reaktionsprodukten ist es sogar gelungen, eine der für die direkte Synthese mit Tetrachlorkohlenstoff angenommenen Zwischenverbindungen zu fassen.

Die übrigen Substanzen sind einige der Nebenprodukte, die bei der Umsetzung von Tetrachlorkohlenstoff mit Silicium-Kupfer-Gemisch anfielen^{4,6)}.

UMSETZUNGEN MIT TRIS-TRICHLORSILYL-CHLORMETHAN (III)⁷⁾

Die direkten Synthesen mit III wurden auf zweierlei Art durchgeführt. Sie unterschieden sich von den sonst üblichen deshalb, weil die kristalline Ausgangsverbindung bei 204° schmilzt.



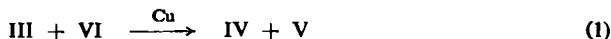
a) III wurde in Siliciumtetrachlorid (V) gelöst und die Lösung in das Reaktionsrohr dosiert.

b) Die Reaktion erfolgte lösungsmittelfrei im Vakuum, wobei III in den Reaktor hineinsublimiert wurde.

Aus den Reaktionsprodukten ließen sich IV und als neue Verbindung 1.1.3.3-Tetrachlor-2.2.4.4-tetrakis-trichlorsilyl-1.3-disilacyclobutan (XI) isolieren.

1. Tetrakis-trichlorsilyl-methan (IV)

IV ist nach der direkten Synthese unter Ersatz des Chloratoms am Kohlenstoff von III durch eine Trichlorsilylgruppe entstanden. Diese Substitution läßt sich auch durch Umsetzung von III mit VI in Gegenwart von Kupfer bei 380° erreichen:



⁶⁾ RICH. MÜLLER und H. BEYER, Chem. Ber. 92, 1957 [1959].

⁷⁾ RICH. MÜLLER und W. MÜLLER, Dtsch. Wirtsch.-Pat. (DDR) 22 169, C. 1962, 13571.

Eine ähnliche Umsetzung, allerdings von *Aryl*chloriden mit substituierten Disilanen haben D. MOHLER und J. E. SELLERS⁸⁾ beschrieben. Sie ließen Chlorbenzol mit Methylchlordisilanen reagieren und erhielten Methyl-phenyl-dichlorsilan.

Bei dem Ablauf gemäß (1) fiel mehr Siliciumtetrachlorid an, als es dem stöchiometrischen Verhältnis entsprach. Offenbar zersetzte sich unter diesen Bedingungen VI, wie es H. W. KOHLSCHÜTTER und H. MATTNER angeben⁹⁾.

Ein weiteres Nebenprodukt der Umsetzung von III mit VI ist VIII. Mit VI wird Chlorwasserstoff eingeschleppt, der nach (2) zur Bildung von VIII führt.



Entsprechend entsteht VIII auch als Nebenprodukt bei der direkten Synthese mit III nach

a) und bei der direkten Synthese mit II.

Die dadurch mit Trichlorsilylgruppen verbundenen C-Atome neigen demnach dazu, an Kohlenstoff weiterhin gebundenes Chlor gegen Wasserstoff auszutauschen. Hierüber werden wir später eingehender berichten.

2. Kennzeichnung von 1.1.3.3-Tetrachlor-2.2.4.4-tetrakis-trichlorsilyl-1.3-disilacyclobutan (XI)

Aus der Elementaranalyse errechnet sich C : Si : Cl = 1 : 2.98 : 7.95. Auf Grund des ebullioskopisch in Benzol ermittelten Mol.-Gewichtes von durchschnittlich 750 ergibt sich die Summenformel $\text{C}_2\text{Cl}_{16}\text{Si}_6$. Das gesamte Chlor ist verseifbar, d. h. es ist an Silicium gebunden. Da bei der alkalischen Hydrolyse kein Wasserstoff entwickelt wird, kann die isolierte Substanz keine Si—Si-Bindung enthalten. Somit kommt ihr die angegebene Strukturformel XI zu.

Eine ähnliche Verbindung mit einem derartigen Si—C-Vierring ist vor uns von W. H. KNOTH und R. V. LINDSEY¹⁰⁾ beschrieben worden. Die Verfasser wiesen auf die Labilität des stark gespannten Ringes hin. Sie nahmen an, daß bei der Reaktion mit Brom bzw. Silbernitrat jeweils Ringöffnung eintrete, isolierten aber keine Reaktionsprodukte. In letzter Zeit war die von KNOTH und LINDSEY bearbeitete Verbindung Gegenstand weiterer Untersuchungen¹¹⁾.

Während sich der Vierring unserer Substanz gegenüber Brom und Chlor als beständig erweist, wird er bei der Umsetzung mit Äthanol in Gegenwart von Pyridin unter Bildung von Tris-triäthoxysilyl-methan $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}]_3\text{CH}$ gespalten.

Tris-triäthoxysilyl-methan ist identisch mit der Verbindung, die bei der Äthoxylierung von VIII erhalten wurde³⁾.

Chlorwasserstoff spaltet XI bereits in siedendem Petroläther nahezu quantitativ nach:



Eine entsprechende Umsetzung mit Bromwasserstoff findet nicht statt.

⁸⁾ Amer. Pat. 2598434, C. A. 46, 9342 [1952].

⁹⁾ Z. anorg. allg. Chem. 282, 169 [1955].

¹⁰⁾ J. org. Chemistry 23, 1392 [1958].

¹¹⁾ RICH. MÜLLER, R. KÖHNE und H. BEYER, Chem. Ber. 95, 3030 [1962], dort weitere Literatur; G. FRITZ, W. KEMMERLING, G. SONNTAG, H. J. BECHER, E. A. V. EBSWORTH und J. GROBE, Z. anorg. allg. Chem. 321, 10 [1963].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Apparatur: Als Reaktionsgefäß diente, wenn nicht anders angegeben, ein eisernes Rohr von 545 mm Nutzlänge und 50 mm Weite, das von einem mit einer Kalium-/Natriumnitrat-Schmelze gefüllten Doppelmantel umgeben war. Auf diesem befand sich eine elektrische Widerstandsheizung. Das Ableitungsrohr für die Reaktionsprodukte wurde durch den Doppelmantel geführt, um Verstopfungen durch die hochsiedenden Komponenten zu vermeiden.

Ausgangsmaterialien: Das verwendete Silicium war 97.0-proz. (1.0% Eisen, 0.5% Aluminium, 0.4% Calcium und 0.1% Kohlenstoff).

Als Katalysator (10%) wurde zementiertes, vor jedem Versuch mit Wasserstoff bei 350° reduziertes Kupfer eingesetzt. Eine Füllung des Reaktionsgefäßes betrug 150 g.

II und III waren durch Chlorieren von Bis-trichlorsilyl- und Tris-trichlorsilyl-methan erhältlich, die wiederum bei der direkten Synthese mit Chloroform³⁾ anfielen.

Direkte Synthese mit II bei 300 und 360°: 240 g (0.68 Mol) II wurden im Verlauf von 7 Stdn. in den Reaktor dosiert. Das erhaltene Reaktionsprodukt ließ sich in die kristallinen und in die flüssigen Anteile trennen (die letzten wurden rektifiziert). Das während der Vakuumdestillation sublimierende IV und die kristallinen Umsetzungsprodukte wurden aus Petroläther umkristallisiert. Einzelheiten dieser Reinigungen sind bereits beschrieben^{3,4,6)}.

Umsetzung von II mit Kupfer bei 300 und 360°: Umsetzung und Aufarbeitung erfolgte in gleicher Weise wie oben.

Die bei den verschiedenen Umsetzungen von II isolierten Verbindungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tab. 2. Übersicht über die bei der Umsetzung von Bis-trichlorsilyl-dichlormethan (II) mit Silicium-Kupfer-Gemisch bzw. Kupfer isolierten Produkte

Verbindung	Summenformel (Mol.-Gew.)	Sdp.°C (Torr)	Schmp.°C	Analysenwerte			
				C	H	Cl(h) ^{a)}	Si
V	Cl ₄ Si (169.9)	57—58		Ber.		83.47	
				Gef.		83.6	
VI	Cl ₆ Si ₂ (268.9)	147—148		Ber.		79.16	
				Gef.		78.8	
VII	C ₂ Cl ₆ Si ₂ (292.9)	62—64 (14)	23—24	Ber.	8.20	—	72.62 19.18
				Gef.	8.1	0.1	72.5 18.9
VIII	CHCl ₉ Si ₃ (416.4)	124—126 (10)	65—66	Ber.	2.88	0.24	76.64 20.24
				Gef.	3.3	0.4	76.6 19.9
IX	C ₂ Cl ₁₂ Si ₄ (561.8)	sublimiert	168—169	Ber.	4.28	—	75.73 20.0
				Gef.	4.3	0.2	75.9 20.1
X	C ₃ Cl ₁₂ Si ₄ (573.8)	124—125 (4)		Ber.	6.28	—	74.14 19.58
				Gef.	6.1	0.1	74.6 19.5
IV	CCl ₁₂ Si ₄ (549.8)	sublimiert	420 (Zers.)	Ber.	2.18	—	77.38 20.44
				Gef.	2.2	0.1	77.1 20.0

^{a)} Cl(h) = hydrolysisierbares Chlor.

Der qualitative und quantitative Nachweis von III erfolgte mit Hilfe der IR-Spektroskopie.

Direkte Synthese mit III

a) Eine Lösung von 100 g (0.22 Mol) III in 400 g V wurde im Verlauf von 5 Stdn. in das auf 380° geheizte Reaktionsrohr dosiert. Von dem erhaltenen Umsetzungsprodukt wurde das Lösungsmittel schrittweise abdestilliert, bis keine Kristalle mehr ausfielen. Die Destillation des so erhaltenen Rückstandes ergab 18 g VIII (s. Tab. 3). Die Kristallfraktionen wurden aus Petroläther umkristallisiert und i. Vak. sublimiert. Dabei konnten 15 g IV und 25 g XI (s. Tab. 3) erhalten werden.

b) Die Umsetzung erfolgte bei 400°/5 Torr in einem einseitig zugeschmolzenen Glasrohr von 1100 mm Länge und 30 mm Durchmesser. Das Silicium-Kupfer-Gemisch (55 g) befand sich in der beheizten Zone von 1000 mm Länge. Zuvor waren in den abgeschmolzenen Teil, der 100 mm aus dem elektrischen Widerstandsofen herausragte, 50 g (0.11 Mol) III gegeben worden. Dieses wurde durch Erhitzen mit einer Infrarotlampe möglichst gleichmäßig innerhalb von 4 Std. in die Reaktionszone sublimiert. Die Aufarbeitung der Umsetzungsprodukte erfolgte durch Umkristallisieren bzw. Destillation. Dabei konnten 4 g IV, 7 g XI, 3 g V sowie 24 g unumgesetztes III erhalten werden (s. Tab. 3).

Tab. 3. Übersicht über die bei der Umsetzung von Tris-trichlorsilyl-chlormethan (III) mit Silicium-Kupfer-Gemisch isolierten Produkte

Verbin- dung	Summenformel	Sdp. °C	Schmp. °C	Mol.-Gew.	Analysenwerte			
					C	H	Cl _(h)	Si
V	Cl ₄ Si	57—58		Ber. 169.9 Gef.			83.47 83.4	
VIII	CHCl ₃ Si ₃	124—126 (10 Torr)	65—66	Ber. 416.4 Gef. 426	2.88 2.98	0.24 0.48	76.64 76.8	20.24 20.2
IV	CCl ₁₂ Si ₄		420 (Zers.)	Ber. 549.8 Gef. 593	2.18 2.20	— 0.10	77.38 77.7	20.44 20.6
XI	C ₂ Cl ₁₆ Si ₆		275—278	Ber. 759.9 Gef. 750	3.16 3.17	— 0.09	74.66 74.6	22.18 22.0

Umsetzung von III mit Hexachlordisilan (VI): Die Lösung von 45 g (0.1 Mol) III in 80 g VI wurde im Verlauf von 145 Min. über 180 g auf 380° erhitztes Kupferpulver geleitet. Aus den Reaktionsprodukten ließen sich 24 g (43.6 mMol) IV (44%) isolieren.

CCl₁₂Si₄ (549.8) Ber. C 2.18 Cl 77.38 Si 20.44 Gef. C 2.3 Cl 77.2 Si 20.2

Außerdem fielen an:

14 g (82.4 mMol) V, Sdp. 57—58°, Gef. Cl 83.3; 42 g VI, Sdp. 146—148°, Gef. Cl 79.1; 9 g VIII, Schmp. 63—65°, Sdp. 120—123°, Gef. Cl 76.4.

Umsetzungen von XI

a) mit Äthanol: Zur Lösung von 12.5 g (16.4 mMol) XI in Petroläther wurde bei Raumtemperatur langsam ein Gemisch aus 21.0 g Pyridin und 25.0 g Äthanol gegeben. Tris-tri-äthoxysilyl-methan ließ sich durch Destillation gewinnen. 9.5 g (18.9 mMol) (58%), Sdp. 142 bis 144°, n_D^{20} 1.4180.

C₁₉H₄₆O₉Si₃ (502.8) Ber. C 45.38 H 9.15 Si 16.76 Gef. C 45.0 H 9.2 Si 16.8
Mol.-Gew. 510 (kryoskop. in Benzol)

b) mit Chlorwasserstoff: In eine Lösung von 2.00 g (2.63 mMol) XI in Petroläther wurde in der Siedehitze trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Bei der Destillation des nach Abtreiben des Petroläthers verbliebenen Rückstandes ließen sich 2.00 g (4.80 mMol) VIII (91%) erhalten. Sdp.₁₀ 124—126°, Schmp. 65—66°.

CHCl₃Si₃ (416.4) Ber. C 2.88 H 0.24 Cl 76.64 Si 20.24
Gef. C 3.2 H 0.4 Cl 76.2 Si 19.9
Mol.-Gew. 423 (kryoskop. in Benzol)

Das IR-Spektrum der Verbindung ist mit dem einer Vergleichssubstanz, die aus Chloroform in direkter Synthese³⁾ hergestellt wurde, identisch.