

RICHARD MÜLLER und WINFRIED MÜLLER

Über Silikone, XCVII¹⁾

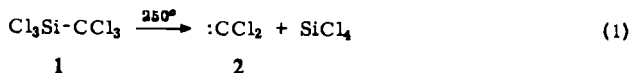
Die Anlagerung von Dichlorcarben an Alkenylchlorsilane

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

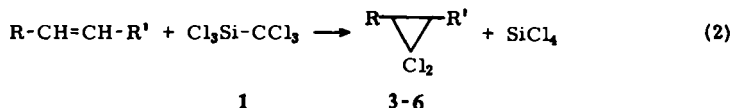
(Eingegangen am 8. März 1965)

Das durch Pyrolyse von Trichlorsilyl-trichlormethan gebildete Dichlorcarben lagert sich an Vinyl-, Propenyl-, Allyl- und Crotyltrichlorsilan an. In den dabei entstandenen Derivaten des 1.1-Dichlor-cyclopropan werden die Si-Cl-Bindungen von Methylmagnesiumbromid bzw. Antimon(III)-fluorid angegriffen, nicht aber die am Ring vorhandenen C-Cl-Bindungen.

Durch Anlagerung von Dichlorcarben an Olefine sind 1.1-Dichlor-cyclopropan-derivate gewonnen worden. Für die Herstellung des genannten Carbens sind zwar Verfahren bekannt²⁾, will man aber Alkenylchlorsilane an Stelle der üblichen Olefine einsetzen, so sind, infolge der Reaktionsfähigkeit der Si-Cl-Bindungen, die meisten der beschriebenen Reaktionen nicht verwendbar. Aus diesem Grunde ist bisher lediglich die Umsetzung von Dimethylvinylchlorsilan zum 1.1-Dichlor-2-dimethylchlorsilyl-cyclopropan veröffentlicht worden³⁾. Es wurde deshalb die von *Bevan*, *Haszeldine* und *Young*⁴⁾ berichtete α -Spaltung des, durch Chlorieren von Methyltrichlorsilan⁵⁾ leicht zugänglichen, Trichlorsilyl-trichlormethans (1) zu Dichlorcarben (2) nach Gl. (1) auf Brauchbarkeit untersucht.



Wir führten diese Reaktion in Gegenwart von Vinyl-, Propenyl-, Allyl- und Crotyltrichlorsilan durch. Dabei erhielten wir nach Gl. (2) entsprechende Derivate des 1.1-Dichlor-cyclopropan (3–6).



Aus Tab. 1 sind die erzielten Ausbeuten zu entnehmen. Diejenige an 3 ist auffallend niedrig, wofür einerseits die unter Einbau von CCl₂-Gruppen ablaufende, bei 4–6 nicht auftretende Polymerisation zu höhersiedenden Verbindungen, andererseits die

¹⁾ XCVI. Mitteil. über Silikone: *S. Sliwinski*, J. prakt. Chem., im Druck.

²⁾ *W. Kirmse*, Angew. Chem. **73**, 161 (1961).

³⁾ *D. Seyferth*, *R. J. Minasz*, *A. J. H. Treiber*, *J. M. Burlitch* und *S. R. Dowd*, J. org. Chemistry **28**, 1163 (1963).

⁴⁾ *W. I. Bevan*, *R. N. Haszeldine* und *J. C. Young*, Chem. and Ind. **1961**, 789.

⁵⁾ *F. Runge* und *W. Zimmermann*, Chem. Ber. **87**, 282 (1954).

7) W. v. E. Doering und P. M. LaFlamme, Tetrahedron [London] 2, 75 (1958).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ausgangsstoffe: 1 wurde durch Chlorieren von Methyltrichlorsilan bei Raumtemperatur⁵⁾, Vinyltrichlorsilan bei der Umsetzung von Vinylchlorid mit Trichlorsilan⁸⁾ gewonnen, während Propenyl-, Allyl- und Crotyltrichlorsilan durch Dehydrohalogenierung der entsprechenden Chloralkyl-chlorsilane dargestellt wurden⁹⁾.

Umsetzung von Trichlorsilyl-trichlormethan (1) mit Alkenylchlorsilanen: In einem Bombenrohr erhitzte man 20 g (79 mMol) 1 mit jeweils 80 mMol des Alkenylchlorsilans 2 Stdn. auf 250°. Die Reaktionsprodukte zweier in gleicher Weise durchgeführten Versuche wurden vereinigt und i. Vak. destilliert. Dabei ließen sich Siliciumtetrachlorid und das Cyclopropanderivat abtrennen. Das letzte konnte durch fraktionierte Destillation i. Vak. gereinigt werden. Das Siliciumtetrachlorid enthielt geringe Mengen Chloroform, das durch Spaltung von 1 entstanden war¹⁰⁾. Bei der Herstellung von 3 fielen außerdem 11 g unbekannte polymere Substanzen (Siedebereich 110–180°/3 Torr) an. Die Analysen der isolierten Verbindungen sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3. Trichlorsilylgruppen enthaltende 1.1-Dichlor-cyclopropane

Verbindung	Summenformel	Mol.-Gew. *)	Analysenwerte				
			C	H	Cl _(g) **)	Cl _(h) ***)	Si
3	C ₃ H ₃ Cl ₅ Si	Ber. 244.4	14.74	1.24	72.53	43.52	11.49
		Gef. 232	14.5	1.30	73.3	43.4	11.1
4	C ₄ H ₅ Cl ₅ Si	Ber. 258.4	18.59	1.95	68.59	41.15	10.87
		Gef. 246	18.5	2.1	68.8	41.1	10.2
5	C ₄ H ₅ Cl ₅ Si	Ber. 258.4	18.59	1.95	68.59	41.15	10.87
		Gef. 248	18.7	1.94	68.8	41.3	10.2
6	C ₅ H ₇ Cl ₅ Si	Ber. 272.5	22.04	2.59	65.06	39.04	10.31
		Gef. 260	22.1	2.57	65.1	39.1	9.9

*) kryoskop. in Benzol.

) Cl_(g) = gesamtes Chlor.*) Cl_(h) = hydrolysierbares Chlor.

Umsetzung von 3–6 mit Methylmagnesiumbromid: Zu einer äther. Lösung von 0.36 Mol Methylmagnesiumbromid tropfte man unter Eiskühlung jeweils 0.1 Mol des Chlorsilans, gelöst in 30 ccm Äther. Anschließend wurde 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Reaktionsmischung konnte wie üblich aufgearbeitet werden. Die isolierten Verbindungen sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tab. 4. Trimethylsilylgruppen enthaltende 1.1-Dichlor-cyclopropane

Verbindung	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysenwerte		n _D ²⁵
		C	H	
7	C ₆ H ₁₂ Cl ₂ Si (183.2)	Ber. 39.34	6.60	1.4554
		Gef. 40.0	6.78	Lit.: 1.4558 ³⁾ , 1.4554 ⁶⁾
8	C ₇ H ₁₄ Cl ₂ Si (197.2)	Ber. 42.63	7.16	1.4563
		Gef. 42.7	7.05	
9	C ₇ H ₁₄ Cl ₂ Si (197.2) *)	Ber. 42.63	7.16	1.4560
		Gef. 42.6	7.1	Lit.: 1.4558 ⁶⁾
10	C ₈ H ₁₆ Cl ₂ Si (211.2)	Ber. 45.49	7.64	1.4613
		Gef. 45.9	7.8	

*) Gef. 190 (kryoskop. in Benzol).

8) D. R. Weyenberg, Dtsch. Bundes-Pat. 936 445, C. 1956, 7085.

9) S. Munkelt und Rich. Müller, Chem. Ber. 92, 1012 (1959).

10) Rich. Müller und W. Müller, Chem. Ber. 97, 1115 (1964), Dissertat. W. Müller, Techn. Universität Dresden 1964.

Fluorierung von 3—6 mit Antimon(III)-fluorid

a) 26 g (0.1 Mol) **5** wurden unter Kühlen und Rühren zu 36 g *Antimon(III)-fluorid* so zugetropft, daß die Kolbentemperatur 70° nicht überstieg. Anschließend erhitze man die Reaktionsmischung noch 1 Stde. mittels eines Ölbad zum Sieden und destillierte dann das gebildete *Fluorsilan 13* ab. Durch fraktionierte Destillation i. Vak. konnten die Produkte gereinigt werden. In gleicher Weise ließ sich **3** umsetzen.

b) Wurden **4** und **6** nach Verfahren a) fluoriert, so waren die Ausbeuten an **12** bzw. **14** niedrig (Tab. 5). Deshalb wurden 0.1 Mol des *Chlorsilans* im Verlauf von 1 Stde. über 45 g *Antimon(III)-fluorid* geleitet, das sich in einem durch einen elektrischen Widerstandsofen auf 110—120° erhitzten Glasrohr (Länge 160 mm, Durchmesser 25 mm) befand. Die erhaltenen Fluorsilane konnten wie unter a) angegeben gereinigt werden.

Tab. 5. Trifluorsilylgruppen enthaltende 1.1-Dichlor-cyclopropane

Verbindung	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ausb. %	Herstellungs- verfahren	Analysenwerte	
				Cl	F
11	C ₃ H ₃ Cl ₂ F ₃ Si (195.0)	87	a	Ber. 36.36 Gef. 36.6	29.23 28.8
12	C ₄ H ₅ Cl ₂ F ₃ Si (209.1)	76	b	Ber. 33.91	27.26
		48	a	Gef. 33.8	26.8
13	C ₄ H ₅ Cl ₂ F ₃ Si (209.1)	81	a	Ber. 33.91	27.26
				Gef. 33.4	27.0
14	C ₅ H ₇ Cl ₂ F ₃ Si (223.1)	72	b	Ber. 31.78	25.55
		49	a	Gef. 32.0	25.3

[107/65]