

RICHARD MÜLLER und WINFRIED MÜLLER

Über Silikone, XCVII¹⁾

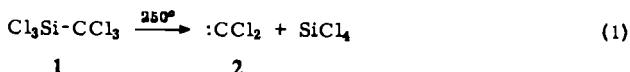
Die Anlagerung von Dichlorcarben an Alkenylchlorsilane

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

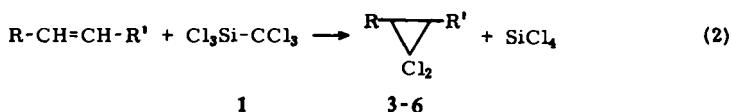
(Eingegangen am 8. März 1965)

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-cyclopropans (**3–6**).



Aus Tab. 1 sind die erzielten Ausbeuten zu entnehmen. Diejenige an **3** ist auffallend niedrig, wofür einerseits die unter Einbau von CCl_2 -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. Seydel, 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.

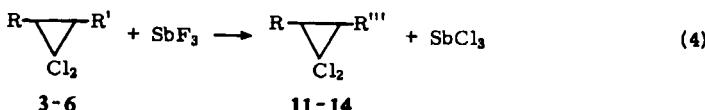
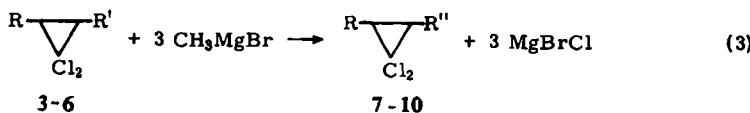
⁵⁾ *F. Runge* und *W. Zimmermann*, Chem. Ber. **87**, 282 (1954).

Tab. 1. 1,1-Dichlor-cyclopropanederivate aus Alkenylchlorsilanen und Trichlorsilyl-trichlor-methan (1)

Verbindung	R	R'	% Ausb.	Sdp.
3	H	SiCl ₃	50	186–187°
4	CH ₃	SiCl ₃	65	201–202°
5	H	CH ₂ —SiCl ₃	85	209–210°
6	CH ₃	CH ₂ —SiCl ₃	72	220–222°

Schwächung der Basizität der olefinischen Doppelbindung durch die in α -Stellung stehende Trichlorsilylgruppe verantwortlich sind. Die letzte erklärt auch den Unterschied in den Ausbeuten von 4 und 5. Die hier beobachtete Wirkung von Trichlorsilylgruppen ist allerdings weniger stark, als sie bei Trimethylsilylgruppen festgestellt wurde⁶⁾.

Obwohl in 3 und 4 die an den Cyclopropanring gebundenen Chloratome jeweils in β -Stellung zu Trichlorsilylgruppen stehen, erwiesen sie sich als sehr reaktionsträge und konnten, selbst bei 300°, weder mit Zink noch mit Kupfer abgespalten werden. Infolgedessen gelang uns eine Allensynthese nach Doering und LaFlamme⁷⁾ nicht. Auch bei der Überführung der Trichlorsilylgruppen enthaltenden 1,1-Dichlor-cyclopropane 3–6 mit Grignard-Reagenzien nach Gl. (3) in entsprechende Trimethylsilyl- (7–10) bzw. mit Antimontrifluorid nach Gl.(4) in Trifluorsilylderivate (11–14) wurden die C–Cl-Bindungen nicht mit umgesetzt (Tab. 2).



Tab. 2. Umsetzungsprodukte der 1,1-Dichlor-cyclopropane 3–6 mit Methylmagnesiumbromid bzw. Antimon(III)-fluorid

Verbindung	R	R''	R'''	% Ausb.	Sdp./Torr
7	H	Si(CH ₃) ₃	—	77	51–52°/11
8	CH ₃	Si(CH ₃) ₃	—	77	61–62°/11
9	H	CH ₂ —Si(CH ₃) ₃	—	73	66–67°/11
10	CH ₃	CH ₂ —Si(CH ₃) ₃	—	65	78–79°/11
11	H	—	SiF ₃	87	98–99°/750
12	CH ₃	—	SiF ₃	76	119–120°/750
13	H	—	CH ₂ —SiF ₃	81	126–127°/750
14	CH ₃	—	CH ₂ —SiF ₃	72	134–135°/750

Für Bestimmung der Molekulargewichte und Ausführung der Analysen danken wir den Herren Dr. rer. nat. habil. H. Reuther, Dr. rer. nat. H. Rotzsche und Dr. rer. nat. L. Heinrich.

⁶⁾ J. Cudlin und V. Chvalovsky, Collect. czechoslov. Chem. Commun. **27**, 1658 (1962).

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-cholsilane dargestellt wurden⁹⁾.

Umsetzung von Trichlorsilyl-trichlormethan (1) mit Alkenylchlorsilanen: In einem Bombenrohr erhielt 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 Cyclopropan-derivat 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	Summen-formel	Mol.-Gew. ^{*)}	Analysenwerte					Si
			C	H	Cl _(g) ^{**)}	Cl _(h) ^{***)}		
3	C ₃ H ₃ Cl ₅ Si	Ber. 244.4	14.74	1.24	72.53	43.52	11.49	11.1
		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	10.2
		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	10.2
		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	9.9
		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 Lit.: 1.4558 ³⁾ , 1.4554 ⁶⁾	
		Gef. 40.0	6.78		
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 Lit.: 1.4558 ⁶⁾	
		Gef. 42.6	7.1		
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).³⁾ D. R. Weyenberg, Dtsch. Bundes-Pat. 936 445, C. 1956, 7085.⁴⁾ S. Munkelt und Rich. Müller, Chem. Ber. 92, 1012 (1959).⁵⁾ 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 erhitzte man die Reaktionsmischung noch 1 Stde. mittels eines Ölbades 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° erhitzen 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 48	b a	Ber. 33.91 Gef. 33.8	27.26 26.8
13	C ₄ H ₅ Cl ₂ F ₃ Si (209.1)	81	a	Ber. 33.91 Gef. 33.4	27.26 27.0
14	C ₅ H ₇ Cl ₂ F ₃ Si (223.1)	72 49	b a	Ber. 31.78 Gef. 32.0	25.55 25.3

[107/65]