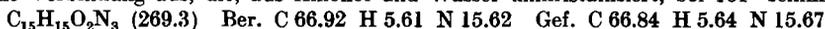


Bei 5–8° wird ein sehr verdünnter Strom Ozon hindurchgeleitet. Wenn Ozon im Abgas nachzuweisen ist, wird der Versuch abgebrochen. Die Lösung wird gleich darauf mit Raney-Nickel in der Kälte hydriert. Aufnahme 320 ccm Wasserstoff. Nach dem Filtrieren wird der Aldehyd mit verd. Salzsäure dem Essigester entzogen, mit Natriumacetat abgestumpft und mit essigsäurem Phenylhydrazin versetzt. Es fällt eine gelbliche Verbindung aus, die, aus Alkohol und Wasser umkristallisiert, bei 161° schmilzt:



138. Wolfgang Zimmermann: Über die Stabilität von chlorierten Methyl-chlorsilanen und chlorierten Methyl-siloxanen

[Aus dem Institut für Technische Chemie der Universität Halle (Saale)]

(Eingegangen am 1. April 1954)

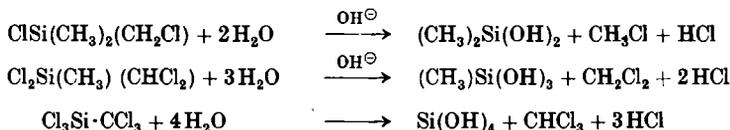
Bei der Einwirkung von Methanol auf Trichlormethyl-trichlorsilan wird im Gegensatz zur entspr. Reaktion mit Wasser der chlorierte Methylrest vom Silicium nicht abgespalten.

Perchlorierte Methyl-chlorsilane können plötzlich unter Wärmeentwicklung zerfallen, wobei die Bildung von Chlorwasserstoff und Verbindungen mit neuen Si-Cl-Bindungen neben anderen Zerfallsprodukten vorherrscht.

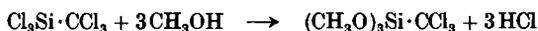
Dieser Zerfall tritt jedoch nur dann ein, wenn die Konstitution der chlorierten Methyl-chlorsilane bestimmten, hier festgelegten Bedingungen genügt. Bei der Perchlorierung von Methylpolysiloxanen treten starke strukturelle Veränderungen der Siloxanketten unter Aufspaltung und Kettenverzweigungen auf, die z.Tl. zu jenen labilen Chlormethyl-chlorsilanen führen.

Diese Tatsache rät zur Vorsicht bei der Durchführung der neuerdings in mehreren Patenten angegebenen Chlorierung an Silikonprodukten und deren Wärmehärtung.

Das chlorierte Derivat einer organischen Verbindung ist immer energiereicher als sein Ausgangsprodukt, und zwar nach L. Pauling¹⁾, um durchschnittlich 20.8 kcal/Mol bei Substitution eines Wasserstoffatoms; daher wird auch die Reaktionsfähigkeit einer chlorierten Verbindung mit der Anzahl der in ihr enthaltenen Halogenatome größer. Dementsprechend fanden R. H. Krieble und I. R. Elliott²⁾ bei chlorierten Methyl-chlorsilanen, daß die hydrolytische Abspaltbarkeit der substituierten Methylgruppen mit ihrem Chlorierungsgrad wächst:



Eine entsprechende Alkohololyse unter Sprengung der Silicium-Kohlenstoff-Bindung tritt hingegen nicht ein:



¹⁾ L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press Ithaca N. Y., 1942.

²⁾ J. Amer. chem. Soc. **67**, 1810 [1945].

Bei chlorreichen Molekülen besteht die Tendenz, von selbst explosiv in energieärmere Produkte zu zerfallen. Ein solcher Zerfall tritt aber nur ein, wenn im Molekül eine Trichlormethyl-Gruppe und zugleich mindestens ein an Kohlenstoff gebundenes Wasserstoffatom vorhanden sind, wobei dieses Kohlenstoffatom direkt am Silicium gebunden sein muß (Bildung des energiearmen Zerfallproduktes Chlorwasserstoff). Die Verbindung Cl_3SiCl_3 ist z. B. thermisch völlig beständig.

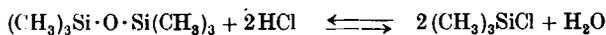
Die Substanzen müssen allerdings rein vorliegen; wenn sie z. B. mit niedriger chlorierten Derivaten verunreinigt sind, kann durch intermolekulare Reaktionen Stabilisierung eintreten, und die explosive Reaktion unterbleibt.

Ebenso kann bei den reinen labilen Verbindungen beim vorsichtigen Erwärmen ohne örtliche Überhitzungen eine langsame stetige Zersetzung eintreten.

Bemerkenswert ist, daß das dem labilen Dimethyl-trichlormethyl-chlorsilan in der Kohlenstoffchemie entsprechende *tert.* Chlor-isobuttersäure-trichlorid nicht zum Zerfall neigt.

Auch bei der Chlorierung von Methyl-polysiloxanen (Silikonen), welche von gewisser technischer Bedeutung ist³⁾, können entsprechende labile Verbindungen auftreten.

Der bei der Chlorierung entstehende Chlorwasserstoff sprengt Siloxanbindungen⁴⁾, z. B. nach folgender Gleichung:



Das Reaktionsgemisch enthält also nach der Chlorierung im wesentlichen die Chlorsubstitutionsprodukte von Methyl-siloxanen verschiedenen Molekulargewichts (im einfachsten Fall chloriertes Hexamethyl-disiloxan) neben den zugrunde liegenden chlorierten Methyl-chlorsilanen. Die daneben auftretende wäßrige Phase kann weiterhin hydrolytisch abspaltend auf an Silicium gebundene Trichlormethylgruppen einwirken. Die entstehenden Silanolgruppen kondensieren miteinander unter Bildung von Kettenverzweigungen, worauf nicht zuletzt auch die bei der Chlorierung von Methyl-siloxanen eintretende Viskositätserhöhung zurückzuführen ist.

Die Viscositätserhöhung, welche ein solches Reaktionsgemisch außerdem noch beim vorsichtigen Erwärmen erfährt³⁾, deutet auf eine Pyrolyse der mit Chlor beladenen Methylgruppen vom Silicium hin, wobei wieder das Auftreten neuer funktioneller Stellen eine Vernetzung unter Bildung neuer Siloxanbrücken ermöglicht (Absinken des Chlorgehalts). Dazu hat auch G. F. Roedel⁵⁾ nachgewiesen, daß die Abspaltung einer chlorierten Methylgruppe vom Silicium leichter vonstatten geht, wenn das betreffende Siliciumatom Bestandteil einer Siloxanbindung ist.

³⁾ R. R. McGregor u. E. L. Warrick, Dtsch. Bundes-Pat. 852088 [1952] (C. 1953, 2520); Dtsch. Bundes-Pat. 891 451 [1953] (C. 1954, 209); R. R. McGregor u. E. L. Warrick, Amer. Pat. 2435148 (C. A. 42, 2819 b [1948]); R. R. McGregor u. E. L. Warrick, Amer. Pat. 2522053 (C. 1951 II, 2121); I. R. Elliott u. R. H. Kriehle, Amer. Pat. 2457539 (C. A. 43, 3837 d [1949]).

⁴⁾ R. H. Kriehle u. I. R. Elliott, J. Amer. chem. Soc. 68, 2291 [1946] E. A. Flood, J. Amer. chem. Soc. 55, 1735 [1933]; R. N. Lewis, Franz. Pat. 967 592 (C. 1951 I, 1804).

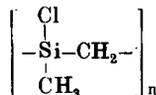
⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 71, 269 [1949].

Lineare Methyl-polysiloxane werden also nur unter weitgehendem Abbau der Siloxan-Kette perchloriert, während die Bruchstücke in sekundärer Reaktion zu regellos vernetzten Gebilden kondensieren können. Die bei der Perchlorierung von Methyl-siloxanen freiwerdende Wärme kann u.U. eine explosionsartige Zerfallsreaktion der entstandenen labilen Chlormethyl-chlorsilane auslösen, soweit diese in ihrer Konstitution den genannten Zerfallsbedingungen entsprechen⁶⁾.

Die Frage nach den Zerfallsprodukten kann für alle diese Chlormethyl-chlorsilane einheitlich beantwortet werden:

Sie scheinen primär an derjenigen Silicium-Kohlenstoffbindung aufzuspalten, deren Kohlenstoffatom drei Chloratome trägt. Die Bruchstücke suchen sich zu stabilisieren, wobei die Neigung zur Bildung neuer Silicium-Chlor-Bindungen und von Chlorwasserstoff besteht. Bedingt durch die starke Wärmetwicklung werden weitere pyrogene Umsetzungen hervorgerufen, so daß es letztlich zu einem Gemisch verschiedenartigster Zerfallsprodukte kommt, deren Mengen von den eingehaltenen Versuchsbedingungen abhängen. Es konnten beim thermischen Zerfall des Dimethyl-trichlormethyl-chlorsilans isoliert werden:

Chlorwasserstoff, Chloroform, Hexachlorbenzol, ferner die jeweils ein bis zwei Chloratome am Silicium mehr als das Ausgangsprodukt enthaltenden Methyl-chlorsilane (Dimethyl-dichlorsilan und Methyl-trichlorsilan). Weiter wurden Silmethylene etwa von obenstehendem Typ und schließlich elementares Silicium, vermischt mit Kohlenstoff, isoliert.



Beschreibung der Versuche

Trichlormethyl-trimethoxy-silan: 253 g (1 Mol) Trichlormethyl-trichlorsilan⁷⁾ werden in absol. Benzol gelöst und unter Rühren und Rückflußkühlung langsam mit 96 g (3 Mol) absol. Methanol versetzt. Auf dem Boden des Reaktionskolbens befindet sich etwas wasserfreies Natriumsulfat. Nach dem Eintropfen wird einige Zeit unter Rückfluß gekocht. Anschließend setzt man nochmals etwa 16 g absol. Methanol hinzu, trennt vom Natriumsulfat und destilliert bei Normaldruck auf dem Wasserbad ab. Der Rückstand wird dann bei 4 Torr fraktioniert, wobei nach einem geringen Vorlauf das Hauptprodukt bei 49–50° als farblose Flüssigkeit anfällt. Ausb. 48% d. Theorie. Sdp.₄ 49–50°; n_D^{20} 1.4411; d_4^{20} 1.3330.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3\text{Cl}_3\text{Si}$ (239.6) Ber. C 20.1 H 3.8 Cl 44.4 Si 11.7

Gef. C 19.3 H 3.7 Cl 44.2 Si 11.8 Mol.-Gew. (kryoskop.) 235.1

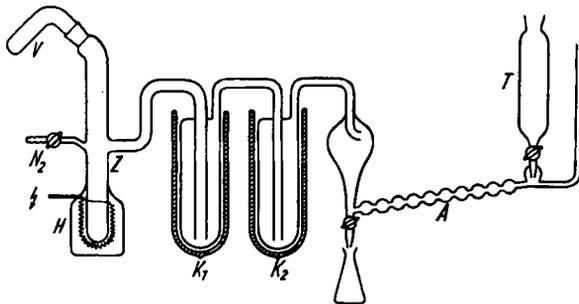
Die Hydrolyse ergibt Methanol, Chloroform und Kieselsäure.

Bestimmung der beim Zerfall von chlorierten Methyl-chlorsilanen entstehenden Produkte: 10 bis 20 g der Substanz werden in das Vorratsgefäß V (s. d. Abbild. S. 890) eingewogen, welches über eine Schlißverbindung drehbar an die Explosionspipette Z angesetzt wird. Nachdem die gesamte Apparatur mit trockenem Stickstoff durchgespült ist, wird durch langsames Drehen und Klopfen des Vorratsgefäßes die Substanz in kleinen Anteilen allmählich in die Explosionspipette eingeschüttet, die im unteren Teil H auf

⁶⁾ Vergl. R. Müller u. S. Sliwinski, *Chem. Technik* 5, 121 [1953].

⁷⁾ Über die Herstellung chlorierter Methyl-chlorsilane siehe F. Runge u. W. Zimmermann, *Chem. Ber.* 87, 282 [1954].

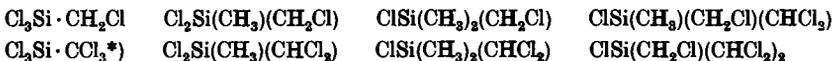
etwa 200° elektrisch aufgeheizt ist. Im Rhythmus des Eintragens explodiert die Substanz unter Feuererscheinung; die zur Auslösung der Reaktion zu Beginn nötige Heizung kann während des Versuches später abgeschaltet werden.



Apparatur zur Bestimmung der Zerfallsprodukte von chlorierten Methyl-chlorosilanen

Die Zersetzungsprodukte passieren die beiden mit Kohlensäureschnee/Methanol gekühlten Fallen K_1 und K_2 und werden anschließend in einem Adsorptionssystem A mit Wasser ausgewaschen. Nachdem alle Substanz reagiert hat, wird bei nunmehr wieder aufgeheizter Pipette ein langsamer Stickstoffstrom 2–3 Stdn. durch die Apparatur geleitet.

Bei folgenden chlorierten Methyl-chlorosilanen konnte kein Zerfall beobachtet werden:



Exotherm zerfallen dagegen die folgenden Verbindungen:

Methyl-trichlormethyl-dichlorsilan und dessen weitere Chlorderivate (Gr. A).
Dimethyl-trichlormethyl-chlorosilan und dessen weitere Chlorderivate (Gr. B).

Aufarbeitung der Zersetzungsprodukte:

- Die ausgewaschene Salzsäure wird titriert.
- Durch Destillation des Inhaltes beider Kühlfallen wird neben Chloroform erhalten:

Aus Gr. A: Methyl-trichlorsilan (Sdp. 66°).

$\text{CH}_3\text{Cl}_3\text{Si}$ (149.6) Ber. Cl 71.2 Gef. Cl 73.3 Mol.-Gew. (kryoskop.) 151.3

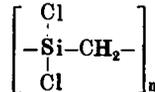
Aus Gr. B: Dimethyl-dichlorsilan (Sdp. 70°) und Methyl-trichlorsilan (Sdp. 66°).

$\text{C}_2\text{H}_6\text{Cl}_2\text{Si}$ (129.2) Ber. Cl 55.0 Gef. Cl 57.2 Mol.-Gew. (kryoskop.) 132.4

$\text{CH}_3\text{Cl}_3\text{Si}$ (149.6) Ber. Cl 71.2 Gef. Cl 70.3 Mol.-Gew. (kryoskop.) 148.2

c) Die Rückstände in der Explosionspipette werden mit absol. Äther extrahiert. Das nach dem Abtreiben des Äthers zurückbleibende braune Öl wird mit dem Destillationsrückstand von b) vereinigt und i. Vak. destilliert. Einige in die Vorlage gegebene Magnesiumspäne binden noch evtl. gelösten Chlorwasserstoff. Farblose Öle.

Aus Gr. A: höhermolekulare Silmethylene vom Typ etwa



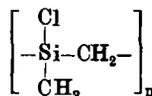
$(\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{Si})_n$ Ber. C 10.6 H 1.8 Cl 62.8 Si 24.8 Cl an Si geb. 62.8

Gef. C 11.8 H 2.1 Cl 59.7 Si 26.7 Cl an Si geb. 57.3

Mol.-Gew. (kryoskop.) von 423 bis 764

*) Ebenfalls zerfällt nicht das entspr. Trichlormethyl-trimethoxy-silan.

Aus Gr. B: höhermolekulare Silmethylene vom Typ etwa



$(\text{C}_2\text{H}_4\text{ClSi})_n$ Ber. C 25.9 H 5.4 Cl 38.3 Si 30.3 Cl an Si geb. 38.3

Gef. C 26.6 H 6.0 Cl 37.1 Si 30.5 Cl an Si geb. 35.6

Mol.-Gew. (kryoskop.) von 372 bis 779

d) Aus den schwerer flüchtigen Anteilen dieser Vakuumdestillation sublimiert Hexachlorbenzol (Schmp. 227°); die Menge an Hexachlorbenzol wird größer, wenn der Zerfall der Chlormethyl-chlorsilane unter Druck (Bombenrohr) vorgenommen wird.

C_6Cl_6 (284.8) Ber. C 25.2 Cl 74.8 Gef. C 25.0 Cl 74.9 Mol.-Gew. (kryoskop.) 283.1

e) Die in Äther nicht löslichen Anteile aus dem Innern der Pipette werden pulverisiert, mit Äther gewaschen und getrocknet. Die qualitative Analyse ergibt, daß eine Mischung von elementarem Kohlenstoff mit elementarem Silicium vorliegt.

Erschöpfende Chlorierung von Hexamethyl-disiloxan: 200 g Hexamethyl-disiloxan, verdünnt mit wenig Chloroform, werden unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht solange chloriert, bis etwa 71 bis 74% Chlor aufgenommen sind. Wichtig ist eine gute Kühlung des Reaktionsgefäßes (Explosionsgefahr!). Danach wird das Chloroform i. Vak. abgezogen, während einige zuvor in das Reaktionsgemisch gebrachte Magnesiumspäne noch evtl. vorhandenen Chlorwasserstoff binden. Es hinterbleibt eine zähe, wachsartige Substanz.

Gef. Cl 70.8 Cl an Si geb. 7.9 Mol.-Gew. (kryoskop.) 335.0

Dem Gesamtchlorgehalt entspräche die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_{10}\text{OSi}_2$ mit einem ber. Mol.-Gew. von 507.3. Das gefundene Mol.-Gew. läßt auf eine Sprengung von Siloxanbindungen schließen, was durch das Neuauftreten von Silicium-Chlor-Bindungen unterstrichen wird.

Die (alkalische) Hydrolyse ergibt neben Salzsäure ein Gemisch von verschiedenen Methyl-siloxanen, Chloroform, Methylenchlorid und Methylchlorid.

Aus dem wachsartigen Chlorierungsprodukt kann bei 3 Torr und sehr vorsichtigem Erhitzen auf dem Wasserbad ein krist. Gemisch perchlorierter Trimethyl-chlorsilane sublimiert werden:

Gef. C 11.1 H 1.1 Cl 77.8 Si 9.5 Cl an Si geb. 11.0 Mol.-Gew. (kryoskop.) 305.4

Die Hydrolyse ergibt außer Salzsäure große Mengen Chloroform neben Methylenchlorid und Methylchlorid, sowie Methyl-siloxane. Das wachsartige Chlorierungsprodukt von Hexamethyl-disiloxan wie auch die heraussublimierte Substanz sind in der beschriebenen Weise explosiv.

Tagelanges, zu Beginn vorsichtiges Erhitzen des perchlorierten Hexamethyl-disiloxans auf 130° an der Luft führt zu einem festen Harz, wobei der Chlorgehalt auf 24% sinkt. Das Harz neigt nicht mehr zum selbständigen Zerfall.

Erschöpfende Chlorierung von Methyl-polysiloxan (Methylsilikonöl): 300 g Methylsilikonöl (Viscosität 25 cSt), verdünnt mit etwas Chloroform, werden solange chloriert, bis keine Chlorwasserstoffbildung mehr zu beobachten ist. Die Aufarbeitung geschieht wie vorher; man erhält ebenfalls eine wachsartige Substanz.

Gef. Cl 69.3 Cl an Si geb. 6.5

Bei der Hydrolyse entstehen Salzsäure, Kieselsäure, Methylsiloxane, Chloroform, Methylenchlorid und Methylchlorid. Aus dem perchlorierten Silikonöl läßt sich bei 3 Torr eine krist. Substanz heraussublimieren, die ein Gemisch perchlorierter Trimethyl-chlorsilane und Dimethyl-dichlorsilane darstellt:

Gef. C 9.4 H 0.9 Cl 79.2 Si 10.7 Cl an Si geb. 23.8 Mol.-Gew. (kryoskop.) 257.2

Die Hydrolyse ergibt neben Salzsäure Chloroform, Methylenchlorid und Methylchlorid, sowie Methylsiloxane.

Das perchlorierte Silikonöl und besonders das aus ihm gewonnene Sublimat explodieren beim schnellen Erhitzen.

Das langandauernde Erhitzen des perchlorierten Silikonöls führt zu einem Harz, wobei der Chlorgehalt auf 29% sinkt. Das Harz neigt nicht mehr zum selbständigen Zerfall.