

RICHARD MÜLLER und GÜNTHER SEITZ

Über Silikone, XL¹⁾Die Synthese siliciumorganischer Verbindungen aus Chloroform²⁾

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

(Institutsdirektor: Prof. Dr. RICH. MÜLLER)

(Eingegangen am 7. Juni 1957)

Bei der Umsetzung von Silicium mit Chloroform wurden neben den anorganischen Chlorsilanen SiHCl_3 , SiCl_4 und Si_2Cl_6 Chlorderivate des Disilylmethans und erstmalig auch des Trisilylmethans abgetrennt und durch Darstellung von Abkömmlingen gekennzeichnet. Außerdem entstanden über Si—C—Si-Bindungen polymerisierte Oligomere.

Im Jahre 1934 beobachtete der eine von uns³⁾, daß die seit WARREN⁴⁾ bekannte Synthese des Trichlorsilans aus Si und HCl durch Kupferzusatz bis zu 85% Ausbeute an Trichlorsilan gesteigert werden konnte. Die Anwendung von CH_3Cl statt HCl lag nahe und führte ebenso zum Erfolg wie die Verwendung anderer Alkyl- und auch Arylhalogenide⁵⁾. Die Umsetzungen von Methylenchlorid und Tetrachlorkohlenstoff mit Silicium wurden vor allem von W. I. PATNODE und R. W. SCHIESSLER⁶⁾ näher untersucht, während über die Umsetzung des vierten Chlormethanderivats, des Chloroforms, mit Silicium bisher so gut wie noch nichts veröffentlicht worden ist.

Der eine von uns hatte zwar bereits im Jahre 1934 festgestellt, daß Chloroform mit Silicium zu reagieren vermag³⁾, die Versuche wurden aber wieder eingestellt, da, wie A. HUNYAR⁷⁾ später auch bemerkt, „bei dieser Reaktion keine brauchbaren Produkte (offenbar in Bezug auf Vorprodukte für technisch verwendbare Silikone) zu erwarten sind“.

In einer Arbeit von W. D. ENGLISH, A. TAURINS und R. U. U. NICHOLLS⁸⁾ über die Umsetzung von Dichloralkanen mit Silicium, die während unserer Untersuchungen bekannt wurde, ist als einziges Reaktionsprodukt des Chloroforms mit Silicium das Hexachlordisilan in 0,3-proz. Ausbeute erwähnt; Trisilylmethanderivate sollen nach dieser Arbeit nicht entstehen.

Zur Darstellung der Umsetzungsprodukte wurden zunächst bei 300° jeweils 1700 g Chloroform mit einer Geschwindigkeit von 16 ccm/Stde. über 400 g feingemahlenes

1) 39. Mittel.: H. REUTHER, J. prakt. Chem., im Druck.

2) Teile einer Dissertat. von G. SEITZ an der Techn. Hochschule Dresden 1954; s. a. Angew. Chem. 66, 750 [1954].

3) RICH. MÜLLER, Chem. Industrie 4, 562 [1952].

4) H. W. WARREN, Chem. News 66, 113 [1892]; s. a. C. A. KRAUS und W. K. NELSON, J. Amer. chem. Soc. 56, 195 [1934].

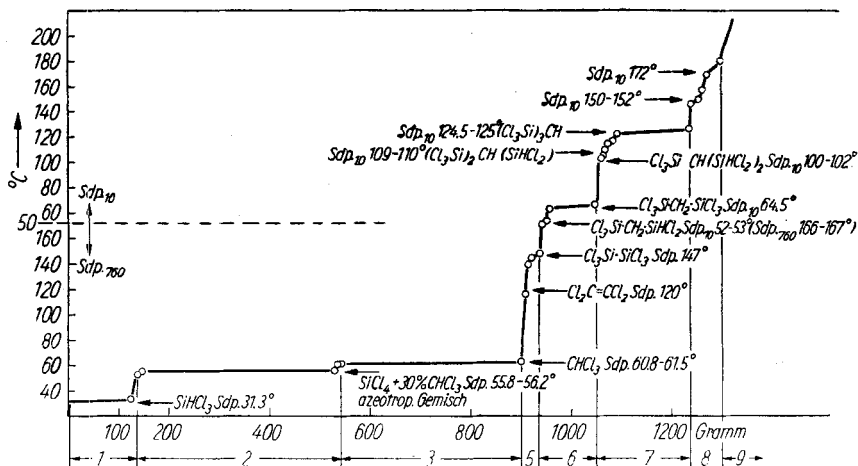
5) RICH. MÜLLER, Chem. Techn. 2, 7, 41 [1950], DWP 5348/AW 2950/C.; E. G. ROCHOW, Amer. Pat. 2380995, C. A. 39, 4889 [1945].

6) Amer. Pat. 2381000 bis 2381002; C. A. 39, 4888, 4889 [1945].

7) A. HUNYAR, Chemie der Silikone, Verlag Technik Berlin 1952, S. 46.

8) Canad. J. Chem. 30, 646 [1952].

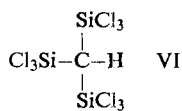
90-proz. Silicium und 45 g Kupferkatalysator geleitet. Die Mischung wurde in einem waagrechten heizbaren eisernen Rohr gerührt. Neben einem festen Rückstand im Ofen, Wasserstoff und Chlorwasserstoff wurde vor allem ein flüssiges Kondensat erhalten, das durch Destillation zerlegt werden konnte. Die Siedekurve (s. Abbild.) zeigt acht



Siedekurve der Reaktionsprodukte von 1700 g CHCl_3 und 400 g Si bei 300° , 16 cm/Stde.; Mittelwerte von 4 Versuchen. Rohausbeute 1436 g

charakteristische Fraktionen, die bei einmaliger Destillation befriedigend zu trennen waren. Die mengenmäßige Verteilung der bei 300° entstandenen Reaktionsprodukte auf die einzelnen Fraktionen geht ebenfalls aus dem Bild für die Siedekurve hervor. Die Fraktionen und die Zwischenläufe aus mehreren Versuchen wurden gesammelt und einer Feintrennung unterzogen, damit kein u. U. für den Reaktionsverlauf wichtiges Nebenprodukt der Beobachtung entgehen konnte.

Neben Trichlorsilan, Tetrachlorsilan und Hexachlordisilan wurden geringe Anteile an Tetrachloräthylen (bei späteren Versuchen, bei einer Reaktionstemperatur von



400° , auch Tetrachlorkohlenstoff) isoliert. An höhersiedenden Produkten, die vom Sdp. $_{760}$ 160° ab im Vakuum abgetrennt wurden, fanden wir einerseits Derivate des Disilylmethans, andererseits des Trisilylmethans, besonders das Tris-trichlorsilyl-methan (VI).

Weitere Verbindungen, die wahrscheinlich über $\text{Si}-\text{C}-\text{Si}$ -Bindungen polymerisiert waren, kamen in kleinen Mengen vor (s. Tab. 2, Verb. XIII und XIV).

Die von uns abgetrennten Derivate des Disilylmethans entstehen auch bei der Umsetzung des Methylenechlorids mit Silicium⁶⁾. Der Anteil an Pentachlor-disilylmethan (V) (Tab. 1), das eine $\text{Si}-\text{H}$ -Bindung enthält, betrug unter den oben genannten Bedingungen etwa 5–10% des in größerer Menge gebildeten Hexachlor-disilylmethans (I). Die Analysenwerte für die gefundenen Verbindungen und die der zu ihrer Kennzeichnung dargestellten Abkömmlinge zeigt Tab. 1.

Bemerkenswert ist die Möglichkeit, die beiden Methylenewasserstoff-Atome zu chlorieren. Das dargestellte Bis-trichlorsilyl-dichlormethan (IV) war thermisch sehr

stabil. Seine C—Cl-Bindungen zeigten sich gegen Hydrolyse beständig. Verbindungen mit drei an einem C-Atom gebundenen Si-Atomen sind bisher völlig unbekannt. Deshalb waren wir bestrebt, die Identität der zunächst nur vermuteten Trisilylmethanderivate im Laufe unserer Versuche einwandfrei zu sichern, insbesondere durch die Darstellung mehrerer Abkömmlinge. Die Analysenwerte zeigt Tab. 2. Auch hier sei auf die gelungene Chlorierung der C—H-Bindung besonders hingewiesen. Sie führte zu einer ungewöhnlichen Erhöhung des Schmelzpunktes (s. Tab. 2). Das Tris-trichlorsilyl-chlormethan (X) löste sich in Wasser, Säuren und Laugen zu einer klaren Lösung, die bei längerem Stehenlassen bzw. auf Zusatz von Äther oder Aceton ausflockte. Die Einführung von Brom unter den von der Chlorierung her übernommenen Bedingungen mißlang sowohl beim Bis-trichlorsilyl-methan als auch beim Tris-trichlorsilyl-methan. Die Umsetzung des letzteren mit Methylmagnesiumbromid zu Tris-trimethylsilyl-methan (VII) war erst unter verschärften Bedingungen möglich⁹⁾.

Seines geringen Anteils wegen wurde das Heptachlor-trisilylmethan (XII) nicht völlig rein erhalten. Es scheint uns aber erlaubt, auf Grund des gelungenen Nachweises der Nona- und Oktachlorverbindung (XI) auf die Heptaverbindung zu schließen und uns deshalb mit der erzielten, nicht ganz befriedigenden Genauigkeit der Analyse zu begnügen.

Oberhalb der Siedetemperatur der Trisilylmethanderivate ging eine weitere Verbindung über, Sdp.₁₀ 150.6—151.5°, Schmp. 86.6—88° (XIII). Ebenso wie bei der nächsten ziemlich konstant siedenden Fraktion vom Sdp.₁₀ 171.5—172.5° (XIV) gelang es nicht, einheitliche Derivate herzustellen. Wir verzichteten infolgedessen darauf, den Verbindungen eindeutige Formeln zuzuordnen, und beschränken uns auf die Feststellung, daß es sich hierbei um Oligomere mit Si—C—Si-Bindungen handeln muß. Diesen Schluß erlaubt einerseits die Beobachtung, daß alles Chlor leicht hydrolytisch abspaltbar war. Es kann somit nicht an ein α -Kohlenstoffatom gebunden sein. Andererseits können Si—Si- und Si—H-Bindungen ausgeschlossen werden. Sie hätten mit wäßrigem bzw. alkoholischem Alkali elementaren Wasserstoff bilden müssen (s. Versuchsteil).

Gleichartige Beobachtungen ergab die Aufarbeitung des Destillationsrückstandes. Unter 10⁻² Torr war er zwar noch weiterer Aufspaltung durch Destillation zugänglich; es ließ sich aus ihm aber trotzdem keine definierte Verbindung isolieren. Alle abgetrennten Fraktionen dieser letzten Destillation zeigten einen sehr kleinen Gehalt an mit Alkali abspaltbarem Wasserstoff. Er lag schon innerhalb der Fehlergrenze für diese Bestimmung. Si—Si-Ketten, die nach den Arbeiten von R. SCHWARZ und U. GREGOR¹⁰⁾ sowie G. FRITZ¹¹⁾ u. U. zu erwarten gewesen wären, glauben wir deshalb ausschließen zu können, so daß wir auch in diesen Rückständen hauptsächlich Polymere über Si—C—Si-Bindungen vermuten. PATNODE und SCHIESSLER⁶⁾ fanden bei Versuchen mit Methylchlorid ähnliches und schlossen daraus ebenfalls auf polymere Verbindungen. In unserem Falle dürfte die zu erwartende Anzahl von Polymeren durch das Auftreten der trifunktionellen Methingruppe noch größer als bei den genannten Autoren sein.

⁹⁾ Vgl. G. GRÜTTNER und E. KRAUSE, Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 1559 [1917].

¹⁰⁾ Z. anorg. allg. Chem. **241**, 394 [1939].

¹¹⁾ Z. Naturforsch. **5 b**, 444 [1950]; **7 b**, 207 [1952].

Die bei 300° erhaltenen Rückstände im Ofen enthielten neben 20% Silicium etwa 15–20% Kohlenstoff und 30% Chlor. Bei 400° wurden unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen darin 6–9% Si, 35–40% C und 37–39% Cl ermittelt. Den höchsten Chlorgehalt von 43% hatten die Rückstände bei einer Temperatur des Ofens von 250°. Daneben wurden bei demselben Versuch 29% Si und 15% C gefunden.

3–5% der Rückstände waren in Benzol löslich und bestanden somit wahrscheinlich aus nicht völlig entfernten, polymeren Anteilen. Aus dem Rest konnte mit heißem Wasser CuCl herausgewaschen werden. Die ausgewaschenen Rückstände enthielten noch 2.8% Chlor, obwohl durch den Waschprozeß nur ein Gewichtsverlust von 9% eintrat. Neben der Selbsterwärmung beim Behandeln mit kaltem Wasser dürfte der geringe Gewichtsverlust auf einen für Si–Cl-Bindungen charakteristischen Austausch von Chlor gegen Sauerstoff oder OH-Gruppen hinweisen. Ein großer Teil des in den Rückständen enthaltenen Chlors mußte demnach an Silicium gebunden sein und in benzolunlöslicher Form vorgelegen haben. Man kann daraus auf Si–Cl-Bindungen an größeren Silicium-Aggregaten schließen.

Ähnliches fand bei solchen Reaktionen G. MARTIN¹²⁾. Auch L. HOLZAPFEL¹³⁾ vermutet solche Zwischenstufen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Umsetzungsapparatur bestand aus einem eisernen, mit keramisch isolierten Heizbändern versehenen Rohr von 600 mm Nutzlänge und 50 mm Nennweite. Ein schwertförmiger Rührer war auf eine hohle Welle von 20 mm \varnothing aufgeschweißt und bewegte den Ofeninhalt über ein Wechselgetriebe mit 10 Umdrehungen/Min., wobei sich der Drehsinn nach jeweils 20 Umdrehungen umkehrte. Am vorderen Ende war die Rührwelle durch eine Stopfbüchse geführt. Im Inneren der Welle, in der Mitte des Ofens, wurde die Temperatur mit einem Thermoelement gemessen. Das Chloroform wurde durch eine automatische Bürette in einen auf 120° geheizten Verdampfer tropfen gelassen und der Dampf unmittelbar hinter der Stopfbüchse in den Ofen geleitet. Am Ofenende war mit einem Gummistopfen ein Glasvorstoß angeschlossen, der eine Vorlage und ein Gasableitungsrohr trug, das mit zwei Kühlfallen verbunden war, die bei 0° bzw. –78° weitere Umsetzungsprodukte kondensieren sollten. Nach den Kühlfallen wurde die gebildete Salzsäure in eingestellter NaOH absorbiert und das nicht kondensierte Gas in einem Gasometer aufgefangen.

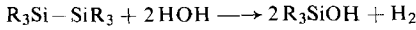
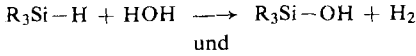
Das verwendete Silicium enthielt 6% Fe, 2.5% Al, 0.6% Ca und ca. 2% SiO₂. Der Kupferkatalysator wurde durch alkalisches Herauslösen des Siliciums aus einer CuSi-Legierung dargestellt. Das Kondensat wurde über eine 60-cm-Raschigring-Kolonne bis 140° zunächst grob abdestilliert, wobei das Destillat hauptsächlich die anorganischen, der Rückstand die organischen Chlorsilane enthielt. Beide Anteile wurden anschließend über eine beheizte 2-m-Vakuummantelkolonne, die mit Glasraschigringen gefüllt war, nochmals fraktioniert. Deren Wirkungsgrad betrug ca. 30 theoretische Böden. Die Feintrennung des Destillates bis 160° wurde bei Atmosphärendruck durchgeführt. Der Rückstand wurde i. Vak. getrennt.

Trichlorsilan, Tetrachlorsilan, Hexachlordisilan sowie CCl₄ und C₂Cl₄ wurden durch Sdp- und Analyse charakterisiert. Bei Verbindungen mit Si–H- und Si–Si-Bindungen wurde

¹²⁾ G. MARTIN, J. chem. Soc. [London] **105**, 2836 [1914]; s. a. W. C. SCHUMB und Mitarbb., Inorg. Syntheses **1**, 42 [1939]; J. Amer. chem. Soc. **60**, 2486 [1938].

¹³⁾ Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **54**, 273 [1950].

außerdem der H_V -Wert herangezogen. Das ist der bei der alkalischen Verseifung nach den Gleichungen:



gemessene Wasserstoff.

Die Darstellung der Alkoxyverbindungen (III, VIII, IX) erfolgte durch Zutropfen von gut getrocknetem Alkohol zu den in Petroläther (1:1) gelösten Chlorsilanen. Dann wurde 4 Stdn. auf 60–80° in einem Bad erwärmt. Anschließend wurde destilliert. In allen Fällen hinterblieb ein höher-kondensierter Destillationsrückstand. Die Ausbeuten betragen beim Ester von I 84 %, beim Methyl- bzw. Äthylester von VI 40 bzw. 50 % d. Th.

Die Methylverbindungen (II, VII) wurden durch Umsetzung der Chlorsilane mit Methylmagnesiumbromid (30% Überschuß) in ätherischer Lösung dargestellt. Der Äther wurde nach 10stdg. Sieden bei II innerhalb von 5 Stdn., bei VII von 36 Stdn. abdestilliert und die Badtemperatur dabei auf 100 bzw. 200° gesteigert⁹⁾. Nach Zugabe der Hälfte des abdestillierten Äthers wurde mit verd. Salzsäure hydrolysiert und auf die übliche Art aufgearbeitet. Ausb. 65 bzw. 67 % d. Th.

Die Chlorierung von I bzw. VI erfolgte mit Chlor bei UV-Bestrahlung. Die Temperatur wurde innerhalb von 35 Stdn. auf 240° gesteigert. Ausb. an Rohprodukt 85 bzw. 95 % d. Th. Verbindung IV wurde durch Destillation, X durch Sublimation i. Vak. und Umkristallisieren aus Petroläther gereinigt.

Die Analysen und einige physikalische Konstanten der isolierten oder dargestellten Disilyl- bzw. Trisilyl- bzw. Disilyl- bzw. Trisilyl- Methan- bzw. Trisilyl- Methan-Derivate sind in den Tab. 1 und 2 zusammengestellt. Die Daten wurden im analytischen bzw. physiko-chemischen Labor des Instituts für Silikon- und Fluorkarbonchemie bestimmt, wofür wir den Herren Dr. LÄMMER und Dr. habil. REUTHER zu Dank verpflichtet sind.



Tab. 1. Derivate des Disilylmethans

Verbindung	Sdp./Torr	d_{20}^4	n_D^{20}	Summenformel	Mol.-Gew.	C	H	Cl _v ^{*)}	Si	$H_V^{**)$
I R = H; R', R'' = SiCl ₃	63,2–64,5°/10 183–184°/750	—	—	CH ₂ Cl ₆ Si ₂	Ber. 282,9 Gef. 274	4,2 4,5	0,7 0,9	75,7 75,6	19,5 19,5, 19,8	0 0
II R = H; R', R'' = Si(CH ₃) ₃	133°/752	0,7520	1,4172	C ₇ H ₂₀ Si ₂	Ber. 160,4 Gef. 156	52,43 52,2, 52,4	12,57 12,4, 12,6	—	35,00	—
III R = H; R', R'' = Si(OC ₂ H ₅) ₃	113–114°/3,5	0,973	1,4079	C ₁₃ H ₃₂ O ₆ Si ₂	Ber. 340,5 Gef. 314	45,85 46,0, 46,2	9,47 8,9, 9,1	—	16,48 16,3, 16,4	—
IV R = Cl; R', R'' = SiCl ₃	96,2–96,5°/10,5	—	—	CCl ₆ Si ₂	Ber. 351,8 Gef. 337	3,41 3,5	—	60,48 60,5, 60,7	15,95 16,2	—
V R = H; R' = SiCl ₃ ; R'' = SiHCl ₂	50,3–50,6°/10	—	—	CH ₃ Cl ₅ Si ₂	Ber. 249 Gef. 240	4,85 4,9, 5,0	1,21 1,2, 1,4	71,39 71,3, 71,6	22,56 22,3	0,40 0,35

*) Mit NaOH titrierbares Chlor. **) Bei alkalischer Verseifung gemessener Wasserstoff.

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ R'-C-R'' \\ | \\ R \end{array}$$
 Tab. 2. Derivate des Trisilylmethans $R'-C-R''$

Verbindung	Sdp. (Torr)	Schmp. °C	d_4^{20}	n_D^{20}	Summenformel	Mol.-Gew.	C	H	Cl(%)	Si	H _V (**)
VI R, R' = SiCl ₃ ; R'' = H	124–126°/10 264,4–264,8°/751	65,5°	—	—	CHCl ₆ Si ₃	Ber. 416,3 Gef. 416	2,88 2,8, 3,1	0,24 0,3, 0,3	76,65 76,7, 76,8	20,23 20,0, 20,3	0 0
VII R, R' = Si(CH ₃) ₃ ; R'' = H	93–95°/13,5 219,1–219,3°/753	—	0,8357	1,4630	C ₁₀ H ₂₈ Si ₃	Ber. 232,5 Gef. 219	51,68 51,4, 51,7	12,10 11,9, 12,2	—	36,22 36,3, 36,5	—
VIII R, R' = Si(OCH ₃) ₃ ; R'' = H	124–125°/5 145,5–146,5°/10 268° (Zers.)/746	—	1,144	1,4210	C ₁₀ H ₂₀ O ₆ Si ₃	Ber. 376,5 Gef. 372	31,9 32,2, 32,3	7,5 7,5, 7,6	—	22,4 22,5, 22,5	—
IX R, R' = Si(OC ₂ H ₅) ₃ ; R'' = H	144,5°/4 166,4–166,5°/10 284° (Zers.)/746	—	—	1,4175	C ₁₀ H ₁₆ O ₆ Si ₃	Ber. 502,7 Gef. 480	45,4 45,4, 45,4	9,2 8,9, 9,1	—	16,8 16,7, 16,8	—
X R, R' = SiCl ₃ ; R'' = Cl	290,6–291,6°/758	202°	—	—	CCl ₁₀ Si ₃	Ber. 450,8 Gef. 424	2,67 2,9	0 0	70,8 70,4, 70,4	18,68 18,7	—
XI R = SiCl ₃ ; R' = SiHCl ₂ ; R'' = H	108,6–110,5°/10	—	—	—	CH ₂ Cl ₆ Si ₃	Ber. 382,1 Gef. 366	3,14 3,4, 3,5	0,53 0,6, 0,7	74,24 74,2, 74,4	22,03 22,3, 22,4	0,26 0,24, 0,25
XII R = SiHCl ₂ ; R' = SiCl ₃ ; R'' = H	100–102°/10	—	—	—	CH ₃ Cl ₇ Si ₃	Ber. 347,4 Gef. 327, 335	3,46 4,0, 4,0	0,88 0,9, 1,1	71,45 70,6, 70,9	24,23 23,1, 23,1	0,58 0,36
XIII Oligomere	150,6–151,5°/10	86,6–88°	—	—	—	Gef. 397, 437, 519	5,5, 5,5	0,9, 0,9	71,8, 71,8	23,3	0,02
XIV Oligomere	171,5–172,2°/10	—	—	—	—	Gef. 458, 491	4,8, 5,5	0,9, 1,4	73,4, 73,5	19,8, 21,8	0,00

* Mit NaOH titrierbares Chlor. ** Bei alkalischer Verseifung gemessener Wasserstoff.