

Nach dem Trocknen im warmen Stickstoffstrom wurde mit 25 ccm heißem Benzol vom Filter gelöst. Die Lösung schied beim Abkühlen das Radikal in Form schöner, roter Kristalle aus, die auf dem Filter mit kaltem Benzol und Petroläther gewaschen wurden. Unter Stickstoff abgeschmolzen, ist das 5.9-Dioxa-9.14-dihydro-cöranthryl (I) haltbar. Schmp. 155 bis 161° (Zers.). Das feste Radikal und seine Lösung zeigen intensive, rote Fluoreszenz.

Aus der benzol. Lösung scheidet sich bei Luftzutritt das Peroxyd ab. Schmp. 210° (Zers.).

$C_{38}H_{22}O_6$ (574.6) Ber. C 79.43 H 3.86 Gef. C 79.58 H 4.27

RICHARD MÜLLER und KARL SCHNURRBUSCH

Über Silikone, XLI¹⁾

Die Umsetzung von Chloräthyl-trichlorsilanen mit Silicium²⁾

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

(Institutsdirektor: Prof. Dr. RICH. MÜLLER)

(Eingegangen am 5. Mai 1958)

Bei der Umsetzung von Chloräthyl-trichlorsilanen mit Silicium bildet sich durch Pyrolyse Vinyltrichlorsilan in erheblicher Ausbeute. Daneben läuft vor allem bei Zusatz von Kupfer eine direkte Synthese unter Bildung von



Durch Dimerisierung entsteht $[Cl_3Si \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2$. — $[\alpha$ -Chlor-äthyl]-trichlorsilan wird umgelagert. Es entstehen dieselben Verbindungen wie aus $[\beta$ -Chlor-äthyl]-trichlorsilan. Aus $(CH_3)(ClC_2H_4)SiCl_2$ war Methylvinyl-dichlorsilan zu gewinnen. Bei den Umsetzungen erhaltenes $SiCl_4$, CH_3SiCl_3 und C_2H_4 werden durch β -Spaltungen erklärt. Polymeres Vinyltrichlorsilan entstand in unerheblicher Menge.

Alkenylhalogensilane und ihre Abkömmlinge werden in steigendem Maße zur Vorbehandlung von Glasfasern zur Erzeugung von Polyester-Schichtpreßstoffen³⁾ und für die Herstellung von Methylvinyl-Silikonkautschuk⁴⁾ usw. gebraucht.

Die zur Darstellung von funktionellen Alkenylsilanen eingeschlagenen Wege befriedigten aus mancherlei Gründen nicht. Zwar führt die Grignard-Synthese (mit all ihren Vor- und Nachteilen) bei höheren Alkenylverbindungen grundsätzlich zum Ziel. Die Darstellung von Vinyl-silanen über Grignard-Reagenz war jedoch bei Beginn dieser Arbeit unbekannt, da bis dahin kein Vinyl-Grignard-Reagenz erhalten worden war. Erst nach Beendigung der vor-

¹⁾ XL. Mittel.: RICH. MÜLLER und G. SEITZ, Chem. Ber. 91, 22 [1958].

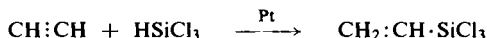
²⁾ Teile eines Vortrages anlässlich eines Colloquiums in Moskau am 2.2.56; Dissertat. K. SCHNURRBUSCH, Techn. Hochschule Dresden, 1956. DDRW. P. 13480 (9. II. 55).

³⁾ K. SCHNURRBUSCH, Plaste und Kautschuk 4, 45 [1957].

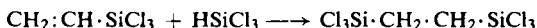
⁴⁾ M. L. DUNHAM, D. L. BAILEY und R. Y. MIXER, Ind. Engng. Chem. 49, 1373 [1957].

liegenden Untersuchung gelang die Darstellung von Vinyl-magnesiumhalogeniden⁵⁾. Mit deren Hilfe wurden kürzlich Vinylverbindungen von Zinn⁶⁾, Germanium⁷⁾ und Silicium⁸⁾ hergestellt. Hierbei handelt es sich jedoch nicht um silico-funktionelle Verbindungen, sondern um Tetraorganosilane.

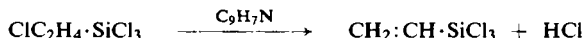
HURD⁹⁾ untersuchte die Umsetzung von Vinyl- und Allylchlorid mit Silicium bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Kupfer als Katalysator und fand, daß die Ausbeute nur mit Allylchlorid einigermaßen tragbar war. Die besten Ergebnisse bei der Herstellung von Vinylsilanen lieferte die Umsetzung von Siliciumchloroform mit Acetylen unter Druck in Gegenwart von Platin als Katalysator¹⁰⁾.



Durch Addition eines weiteren Mol. Siliciumchloroform an Vinyltrichlorsilan trat jedoch ein mehr oder weniger großer Anteil an 1,2-Bis-trichlorsilyl-äthan als unerwünschtes Nebenprodukt auf.

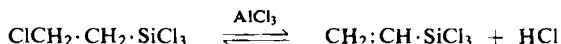


Diese Verbindung wurde bereits von C. A. BURKHARD und R. H. KRIEBLE¹¹⁾ bei derselben Umsetzung, jedoch mit Peroxyd als Katalysator sogar als Hauptprodukt erhalten. Dessen Bildung konnte auch ohne Druck, aber bei entsprechend erhöhter Temperatur nicht verhindert werden¹²⁾. Neue Darstellungsmöglichkeiten für funktionelle Vinylsilane waren deshalb erwünscht. Die richtungsweisenden Arbeiten stammen von HURD. Er chlorierte Äthyltrichlorsilan zu einem Gemisch von [α -Chlor-äthyl]- und [β -Chlor-äthyl]-trichlorsilan, behandelte dieses bei 200° mit einem 30-proz. Überschuß an trockenem Chinolin und destillierte das sich dabei mit 50-proz. Ausbeute bildende Vinyltrichlorsilan ab.



In gleicher Weise behandeltes Methyl-chloräthyl-dichlorsilan lieferte mit 35-proz. Ausbeute Methyl-vinyl-dichlorsilan ($\text{CH}_3(\text{CH}_2:\text{CH})\text{SiCl}_2$).

Von WAGNER und Mitarbb. wurden nicht nur Untersuchungen über die Umsetzung von Vinylchlorid mit Silicium¹³⁾, sondern auch über die HCl-Abspaltung durchgeführt. Sie fanden, daß sich bei Gegenwart von wasserfreiem AlCl_3 das Gleichgewicht



5) H. NORMANT, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **239**, 1510 [1954]; H. E. RAMSDEN, A. E. BALINT, W. R. WHITFORD, S. D. ROSENBERG, J. J. WALBURN, J. R. LEEBRICK und R. CSERR, Abstracts of Papers Presented at the 130th Meeting of the Amer. Chem. Soc. (16. – 21. 9. 1956) S. 80.

6) D. SEIFERTH und F. G. A. STONE, J. Amer. chem. Soc. **79**, 515 [1957].

7) D. SEIFERTH, J. Amer. chem. Soc. **79**, 2738 [1957].

8) S. D. ROSENBERG, J. J. WALBURN, TH. E. STANKOVICH, A. E. BALINT und H. E. RAMSDEN, Abstracts of Papers Presented at the 130th Meeting of the Amer. Chem. Soc. (16. – 21. 9. 1956), S. 81.

9) D. T. HURD, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1813 [1945]; Inorg. Syntheses **3**, 58 [1950]; Amer. Pat. 2420912 v. 11. 6. 45, ausg. 20. 5. 47; C. A. **41**, 5145 [1947]; D. T. HURD und G. F. ROEDEL, Ind. Engng. Chem. **40**, 2078 [1948].

10) G. H. WAGNER, Amer. Pat. 2637738 v. 17. 9. 49, ausg. 5. 5. 53; C. A. **48**, 8254 [1954].

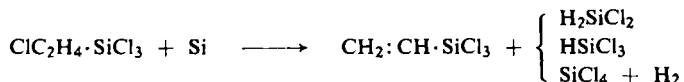
11) J. Amer. chem. Soc. **69**, 2687 [1947]; R. H. KRIEBLE, Amer. Pat. 2510642 v. 8. 4. 47, ausg. 6. 6. 50; C. A. **44**, 9473 [1950].

12) C. L. AGRE und W. HILLING, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3895 [1952].

13) C. O. STROTHER und G. H. WAGNER, Amer. Pat. 2532430 v. 3. 1. 47, ausg. 5. 12. 50; C. A. **45**, 2968 [1951].

einstellt, das zugunsten der rechten Seite verschoben werden kann, wenn man das entstehende Vinyltrichlorsilan so schnell als möglich dem Einfluß des AlCl_3 entzieht¹⁴⁾.

Wir haben ebenfalls Versuche zur Darstellung von Vinyltrichlorsilan unter HCl -Abspaltung aufgenommen. Ausgehend von der von D. B. HATCHER¹⁵⁾ angegebenen Pyrolyse von Chloräthyl-trichlorsilan versuchten wir die HCl -Abspaltung nicht an unglasiertem Porzellan, sondern in Gegenwart von HCl aufnehmenden und dadurch die Abspaltung begünstigenden Substanzen. Silicium schien dafür geeignet; wir erwarteten folgende Umsetzungen:



Obwohl bei der Umsetzung Vinyltrichlorsilan in technisch brauchbaren Ausbeuten auftrat, mußten diese Ansichten über den Ablauf der Umsetzung auf Grund der gewonnenen Versuchsergebnisse aufgegeben werden.

Sowohl α - als auch β -Chloräthyl-trichlorsilan, deren organisch gebundene Chloratome sich in ihrer Reaktivität stark unterschieden¹⁶⁾, wurden unter den verschiedensten Bedingungen in einem Drehrohrofen mit Silicium erhitzt. Wir setzten dem Silicium zunächst Kupfer als Katalysator zu. Um gute Ausbeuten an Vinyltrichlorsilan zu erzielen, wurde mit einem Trägergas bei möglichst schnellem Durchsatz gearbeitet. Die Umsetzung mit [β -Chlor-äthyl]-trichlorsilan war gegen Änderung der Verdünnung und des Durchsatzes weit empfindlicher als die der α -Verbindung. Die Ausbeuten an Vinyltrichlorsilan unterschieden sich im übrigen unter vergleichbaren Bedingungen bei beiden Isomeren nur sehr wenig und wurden je nach den Umsetzungsbedingungen vor allem bei niedrigen Temperaturen durch Bildung höher siedender Anteile, die als Destillations-, „Rückstand“ auftraten, beeinträchtigt. Neben $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{SiCl}_3$ entstanden andererseits als noch niedriger siedende Produkte vor allem SiCl_4 und HSiCl_3 , wie die idealisierte Siedekurve (s. Abbild. 1) zeigt. Die Länge der waagerechten Kurventeile gibt etwa die Mengen der gebildeten Produkte an. Bei Erhöhung der Temperatur nahm der Destillations-, „Rückstand“ ab und dafür der Anteil an Siliciumtetrachlorid zu. Unter Destillations-, „Rückstand“ wird der Teil des bei den einzelnen Versuchen anfallenden Kondensats verstanden, der oberhalb des [β -Chlor-äthyl]-trichlorsilans, Sdp. 152° , siedete (Abbild. 1). Er konnte dadurch herab- und die Ausbeute an Vinyltrichlorsilan heraufgesetzt werden, daß der Kupferzusatz unterblieb (vgl. Abbild. 2).

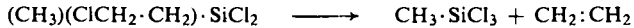
Vor Deutung dieses Befundes muß noch eine Nebenreaktion mitgeteilt werden, auf die wir aufmerksam wurden, als nach demselben Verfahren Methyl-vinyl-dichlorsilan aus Methyl-chloräthyl-dichlorsilan dargestellt wurde. Die HCl -Abspaltung verlief dabei genau so glatt wie beim Chloräthyl-trichlorsilan. Die Ausbeute lag ebenfalls bei 50%; jedoch war das vorherrschende Nebenprodukt hier nicht ein „Rückstand“,

¹⁴⁾ G. H. WAGNER, D. L. BAILEY, A. N. PINES, M. L. DUNHAM und D. B. MCINTIRE, Ind. Engng. Chem. **45**, 367 [1953].

¹⁵⁾ Amer. Pat. 2574390 v. 27. 3. 48, ausg. 6. 11. 51; C. A. **46**, 1814 [1952].

¹⁶⁾ L. H. SOMMER und F. C. WHITMORE, J. Amer. chem. Soc. **68**, 485 [1946].

sondern Methyltrichlorsilan. Das Auftreten dieser Verbindung konnte nur einer β -Spaltung^{16,17)} gemäß



zugeschrieben werden. Das Äthylen konnte auch tatsächlich durch Umsetzen der Reaktionsgase mit Brom als Äthylenbromid nachgewiesen werden. Dieser Befund

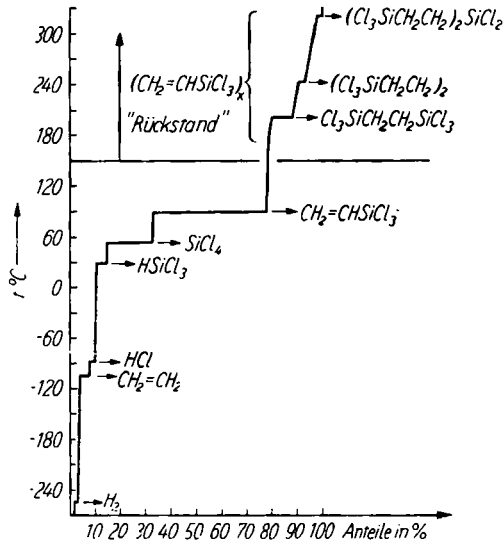


Abbildung 1. Idealierte Siedekurve der bei der Umsetzung von Chloräthyl-trichlorsilanen mit Silicium auftretenden Umsetzungsprodukte

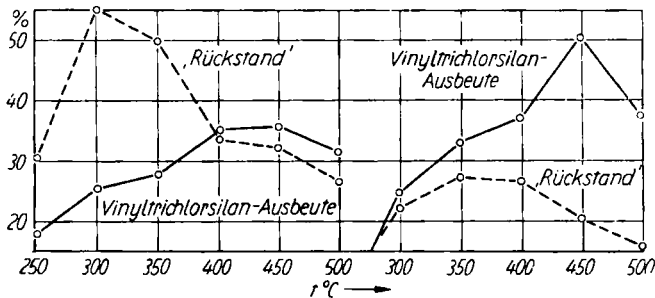
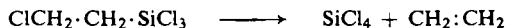


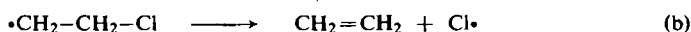
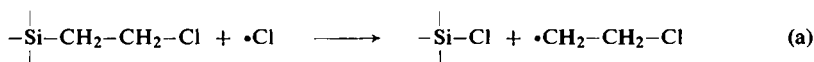
Abbildung 2. Beeinflussung der Ausbeute an Vinyltrichlorsilan und höhersiedenden „Rückständen“ in Abhängigkeit vom Kupferzusatz bei der Umsetzung von [β-Chlor-äthyl]-trichlorsilan mit Silicium. Links: mit Kupferzusatz, rechts: ohne Kupferzusatz

führte zu der Annahme, daß auch bei der Umsetzung von Chloräthyl-trichlorsilan β -Spaltung nach

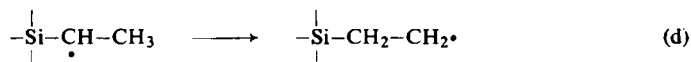
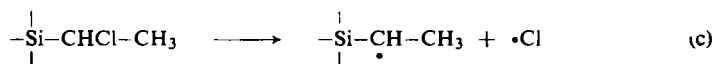


¹⁷⁾ L. H. SOMMER, E. DORFMAN, G. M. GOLDBERG und F. C. WHITMORE, J. Amer. chem. Soc. 68, 488, 1083 [1946].

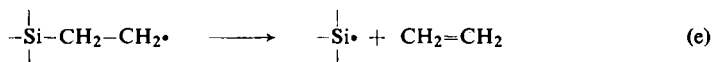
auftreten könnte und daß das gefundene Tetrachlorid also u. U. nicht nur aus der Umsetzung von Silicium mit Chlorwasserstoff stammt. Tatsächlich konnte bei Versuchen mit [β -Chlor-äthyl]-trichlorsilan zwischen 300 und 600° stets Äthylen gefunden werden. Zur Erklärung der bei dieser thermischen β -Spaltung ablaufenden Vorgänge wird in Anlehnung an bisherige Ansichten¹⁸⁾ folgender Radikalmechanismus für wahrscheinlich gehalten:



Bei den Versuchen mit [α -Chlor-äthyl]-trichlorsilan konnte ebenfalls Äthylen nachgewiesen werden, jedoch erst bei höheren Temperaturen. Dieser Beobachtung kann aber keine β -Spaltung zugrunde liegen, da ja eine $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Gruppierung nicht von vornherein vorhanden ist. Dadurch wird es notwendig, folgende Umlagerung anzunehmen:



Bei dem nach d) entstehenden β -Silyläthyl-Radikal dürfte nun bei höheren Temperaturen die Si-C-Bindung gespalten werden, was nicht als β -Spaltung im eigentlichen Sinne, sondern als Crackung anzusehen ist.



Eine Umlagerung, wie sie der Schritt d) darstellt, ist — allerdings als Ionenvorgang formuliert — bereits mehrfach erwähnt worden^{14,19)}. Schritt c) und, wie später ausgeführt wird, auch Schritt d) gehen bereits bei 300° vor sich, wo noch kein Äthylen auftritt. Erst bei 500° und darüber wurde die Si-C-Bindung gespalten.

Die eben erwähnte, verhältnismäßig leichte Abspaltbarkeit des Chlors und die sich daran anschließende β -Umlagerung ergaben sich aus folgenden Beobachtungen. Als Hauptprodukt konnte aus dem eingangs erwähnten „Rückstand“ das 1.2-Bis-trichlorsilyl-äthan²⁰⁾ isoliert werden. Dessen Entstehung wurde zunächst einer Nebenreaktion zwischen Vinyltrichlorsilan und Siliciumchloroform zugeschrieben.

Die Fraktionierung des oberhalb von 1.2-Bis-trichlorsilyl-äthan siedenden Anteils des „Rückstands“ gestaltete sich sehr schwierig, da es sich hierbei zum Teil um Polymere des Vinyltrichlorsilans handelte, wie Bestimmungen des Chlorgehaltes, des Mol.-Gew. und der Bromzahl nach KAUFMANN²¹⁾ ergaben.

¹⁸⁾ L. H. SOMMER, D. L. BAILEY und F. C. WHITMORE, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2869 [1948].

¹⁹⁾ D. L. BAILEY und A. N. PINES, Ind. Engng. Chem. **46**, 2363 [1954].

²⁰⁾ W. I. PATNODE und R. W. SCHIESSLER, Amer. Pat. 2381000 v. 4. 3. 42, ausg. 7. 8. 45; C. A. **39**, 4889 [1945].

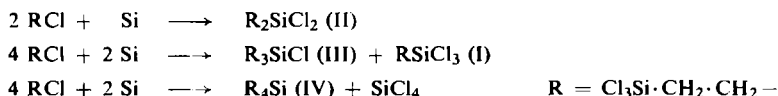
²¹⁾ H. P. KAUFMANN und E. HANSEN-SCHMIDT, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **263**, 32 [1925]; H. P. KAUFMANN, Z. Unters. Lebensmittel **51**, 3 [1926].

In diesem polymeren Anteil mußte aber nach dem Verlauf der Siedekurve, nach der Änderung des Chlorgehaltes und der Bromzahl von Fraktion zu Fraktion eine ungesättigte Verbindung vorliegen. Für die Frage nach der Art dieser Verbindung war entscheidend, daß der Anteil des im „Rückstand“ vorhandenen 1.2-Bis-trichlorsilyl-äthans bei den Versuchen (mit Kupfer) bei 300° am höchsten war und mit zunehmender Temperatur, wie aus der Tab. ersichtlich ist, immer mehr zurückging.

Gegenüberstellung der „Rückstände“ bei Versuchen mit $[\alpha\text{-Chlor-äthyl}]$ - und $[\beta\text{-Chlor-äthyl}]$ -trichlorsilan und Katalysatorzusatz

Temp. °C	$[\alpha\text{-Chlor-äthyl}]$ -trichlorsilan				$[\beta\text{-Chlor-äthyl}]$ -trichlorsilan			
	eingesetzte Menge in g	Rückstand in g	Anteil an 1.2-Bis-trichlorsilyl-äthan im Rückstand in g in %		eingesetzte Menge in g	Rückstand in g	Anteil an 1.2-Bis-trichlorsilyl-äthan im Rückstand in g in %	
300	1442	727	190	26.2	1476	553	220	39.8
350	1442	581	133	22.8	1476	644	233	36.3
400	1456	353	72	20.4	1476	426	133	31.2
450	1442	347	72	20.7	1476	409	133	32.5
500	1442	238	22	9.3	1476	268	60	22.4

Da die Addition von Siliciumchloroform an Olefine aber durch Erhöhung der Temperatur im allgemeinen begünstigt wird, wäre gerade das umgekehrte Verhalten zu erwarten gewesen. Die Addition erreicht nach Angaben in der Literatur nur dann ein merkliches Ausmaß, wenn entweder jeweils unter Druck, mit ultraviolettem Licht *oder* einem Katalysator bzw. unter Druck *und* Anwendung eines Katalysators gearbeitet wird. Darüber hinaus ließen Versuche, bei denen über das von uns verwendete Silicium-Kupfer ein Gemisch von Vinyltrichlorsilan und Siliciumchloroform geleitet wurde, erst oberhalb 450° Anzeichen für eine einsetzende Addition erkennen. Das 1.2-Bis-trichlorsilyl-äthan mußte also aus dem Chloräthyl-trichlorsilan unmittelbar entstanden sein. Im $\text{ClCH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SiCl}_3$ braucht an Stelle des Chloratoms in der Seitenkette nur eine SiCl_3 -Gruppe einzutreten, um nach einem Vorgang, wie er von der direkten Synthese her bekannt ist, zu dieser Verbindung zu gelangen. Faßt man das Chloräthyl-trichlorsilan als ein durch eine Trichlorsilylgruppe in β -Stellung substituiertes Äthylchlorid auf und bezeichnet man dieses mit RCl , so müßten nach der direkten Synthese folgende vereinfacht dargestellte Vorgänge ablaufen:



Stellen wir uns die Bildung von 1.2-Bis-trichlorsilyl-äthan (I) nach der direkten Synthese vor, so werden alle bisher nur schwer erklärbaren Ergebnisse unserer Versuche leicht verständlich.

1. Die Annahme der Bildung von I nach der direkten Synthese ist einleuchtender als die einer drucklosen Addition von Siliciumchloroform an Vinyltrichlorsilan.

2. Für die direkte Synthese liegt die günstigste Temperatur für viele Vorgänge bei 300–350°. Das erklärt die Bildung einer großen Menge „Rückstand“ und dessen

hohen Gehalt an I bei 300–350°. Dadurch wird beider Abnahme mit steigender Temperatur verständlich (vgl. Tab.).

3. Umgekehrt wird dadurch die Notwendigkeit, für eine gute Ausbeute an Vinyltrichlorsilan ein Trägergas zu verwenden, gut erklärt. Es dient nicht nur zur schnellen Entfernung des gebildeten Vinyltrichlorsilans aus der Reaktionszone, wodurch dessen Polymerisation oder (wie anfangs vermutet wurde) Addition an Siliciumchloroform herabgesetzt werden, sondern drängt auch den Ablauf der direkten Synthese durch die große Verdünnung zurück. Bei einem Versuch bei 300° mit Katalysator (Kupfer), aber ohne Trägergas, fielen neben 26 % nicht umgesetztem Ausgangsmaterial nur 9 % Vinyltrichlorsilan, dafür aber 50 % „Rückstand“ an, der zum überwiegenden Teil aus I bestand.

4. Schließlich wird verständlich, warum Versuche ohne Kupfer einen geringeren „Rückstand“, dafür aber eine im allgemeinen erhöhte Ausbeute an Vinyltrichlorsilan lieferten.

Durch die Anwesenheit des Kupfers wird der Ablauf der direkten Synthese begünstigt, und es tritt eine größere Menge „Rückstand“, also mehr I usw., auf, was sich vor allem bei niedrigen Temperaturen auswirken muß. Bei höheren Temperaturen verläuft die Reaktion entweder auch ohne Katalysator in genügendem Maße, oder aber es tritt Pyrolyse ein, auf die das Kupfer praktisch keinen Einfluß hat. Auch dies konnte durch die experimentellen Befunde bestätigt werden.

Die Deutung der Bildung von I nach der direkten Synthese konnte dadurch noch wahrscheinlicher gemacht werden, daß wir den hochsiedenden Anteil des „Rückstandes“ noch weiter auftrennten. Wir suchten vor allem nach der Verbindung II. Da sie gesättigt ist, mußten die ungesättigten Polymeren des Vinyltrichlorsilans von gesättigten Anteilen getrennt werden, was sich als schwierig erwies. Aus 3.5 kg konnten schließlich aber doch 40 g eines kristallinen Produktes erhalten werden, das bei 137–138°/3 Torr siedete und im geschlossenen Rohr bei 41–43° schmolz. Beim Abkühlen kristallisierte es wieder in weißen Blättchen. Nach den Analysendaten, die sich deutlich von den für polymeres Vinyltrichlorsilan geforderten Werten unterschieden, mußte das bei Annahme einer direkten Synthese erwartete Bis-[β -trichlorsilyl-äthyl]-dichlorsilan (II) vorliegen.

Diese bisher nicht beschriebene Verbindung wurde zur Charakterisierung mittels Natriummethylats in die Methoxy-Verbindung übergeführt. Weiterhin konnten mit Methylmagnesiumbromid unter verschärften Bedingungen alle acht Chloratome durch Methylgruppen ersetzt werden. II ist somit durch Darstellung von Oktamethoxy-trisiläthylen und Oktamethyl-trisiläthylen eindeutig nachgewiesen und so auch der Ablauf einer direkten Synthese sichergestellt.

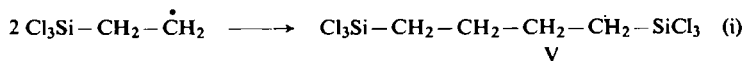
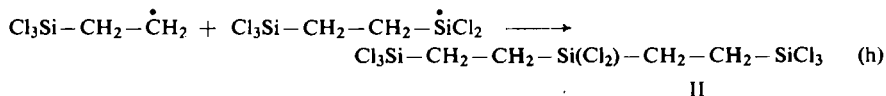
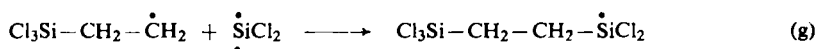
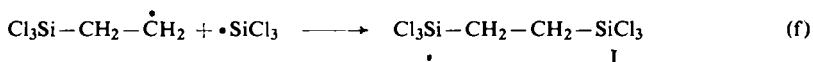
Auch das überwiegende Anfallen von 1.2-Bis-trichlorsilyl-äthan (I) ist mit der Annahme einer direkten Synthese aus Chloräthyl-trichlorsilan gut zu vereinbaren.

Noch eine weitere nach der direkten Synthese zu erwartende Verbindung, das 1.4-Bis-trichlorsilyl-butan (V) vom Sdp.₇₅₃ 246–247°, konnte aus dem „Rückstand“ isoliert werden. Sein Auftreten ist einer bei der direkten Umsetzung von Organohalogeniden mit Silicium auch sonst beobachteten Dimerisation zuzuschreiben.

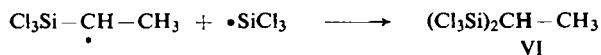
In der Literatur fanden sich nur spärliche Angaben über diese Verbindung. So wird von ENGLISH und Mitarbb.²²⁾ lediglich der Siedepunkt mit 97–99°/5 Torr (korr.) angegeben, während es sich bei der von BAILEY und PINES¹⁹⁾ beschriebenen Substanz auf Grund der in der Arbeit angegebenen Reaktionsgleichungen nicht um die von uns gefundene Verbindung, sondern um 1.3-Bis-trichlorsilyl-butan handeln dürfte. Die angegebenen Analysendaten weichen beträchtlich von den theoretischen Werten ab, so daß die von den Autoren ermittelten physikalischen Konstanten (Sdp. 250°, d^{20} 1.37 und n_D^{20} 1.4776) uns nur als Richtwerte dienen konnten.

Wir haben unsere Verbindung deshalb durch Umsetzung mit Natriummethylat als 1.4-Bis-[trimethoxy-silyl]-butan näher gekennzeichnet.

Für das Auftreten von I, II und von 1.4-Bis-trichlorsilyl-butan (V) im Kondensat unserer Versuche sollen von den bei der direkten Synthese möglichen Umsetzungen nur diejenigen herausgegriffen werden, die die Entstehung dieser Substanzen über Radikale zur Folge haben.



Während so alle erhaltenen Reaktionsprodukte in Übereinstimmung mit den Versuchsbedingungen erklärt werden konnten, bereitete anfänglich das Verständnis folgenden Umstandes ziemliche Schwierigkeiten. Setzt man nämlich in das obige Reaktionsschema nicht [β -Chlor-äthyl]-trichlorsilan, sondern die isomere α -Verbindung ein, so müßte entsprechend Gl. (f) nach



1.1-Bis-trichlorsilyl-äthan (VI) zu erwarten sein. Wir konnten jedoch das von ENGLISH und Mitarbb.²²⁾ bei der Umsetzung von 1.1-Dichlor-äthan mit Silicium erhaltene VI in unseren Kondensaten nicht nachweisen.

Es trat *auch* bei den Versuchen mit [α -Chlor-äthyl]-trichlorsilan in der Hauptsache nur 1.2-Bis-trichlorsilyl-äthan auf, dessen Bildung aus der α -Verbindung nicht ohne weiteres erklärt werden kann. Es muß eine Umordnung der Gruppierung >CHCH_3 in $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ vor sich gegangen sein. Eine solche Umlagerung wurde bereits oben für die Erklärung des Auftretens von Äthylen bei den Versuchen mit [α -Chlor-äthyl]-trichlorsilan angenommen.

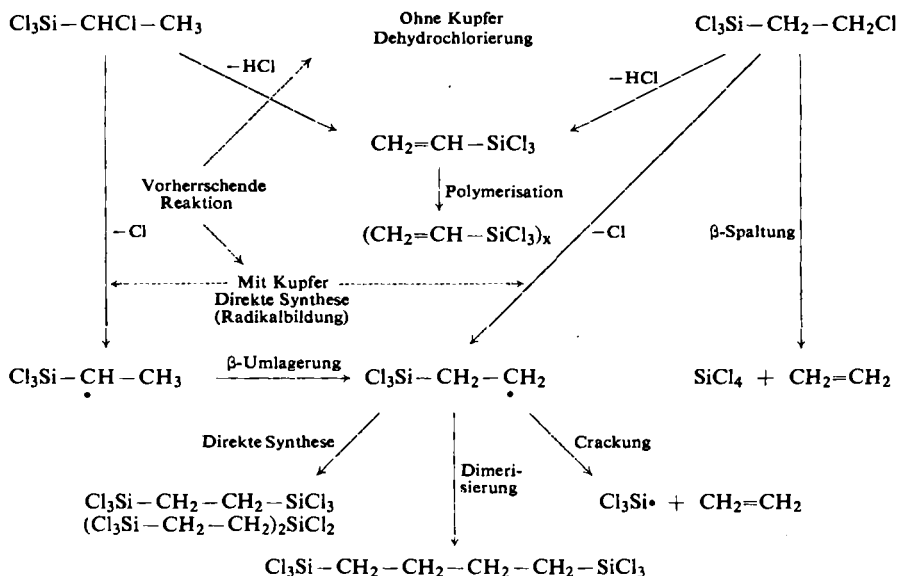
Da nun 1.2-Bis-trichlorsilyl-äthan auch beim [α -Chlor-äthyl]-trichlorsilan bereits bei 300° und zwar auch in größerer Menge auftrat, müssen Chlorabspaltung, direkte

²²⁾ W. D. ENGLISH, A. TAURINS und R. V. V. NICHOLLS, Canad. J. Chem. 30, 646 [1952].

Synthese und die β -Umlagerung gleichzeitig schon bei niedrigen Temperaturen erfolgen. Die Annahme eines radikalartigen Ablaufs gewinnt durch diese Beobachtungen an Wahrscheinlichkeit, da für Umsetzungen nach der direkten Synthese allgemein nur Radikalmechanismen erörtert werden.

Die erst bei höheren Temperaturen stattfindende Abspaltung von Äthylen weist andererseits auf die Beständigkeit der Si—C-Bindung im $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ -Radikal im Gegensatz zum $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2^{\ominus}$ -Ion¹⁸⁾ hin. Eingangs wurde erwähnt, daß bei Verwendung von $[\alpha\text{-Chlor-äthyl}]$ - und $[\beta\text{-Chlor-äthyl}]$ -trichlorsilan bezüglich der Ausbeute an Vinyltrichlorsilan keine wesentlichen Unterschiede gefunden wurden, obwohl sich bei anderen Reaktionen (Hydrolyse, Umsetzung mit Grignard-Verbindungen usw.) das an Kohlenstoff gebundene Chlor im β -Isomeren als weit reaktiver erwiesen hat. Bei der HCl-Abspaltung treten also Unterschiede nicht in Erscheinung. Bei der direkten Synthese jedoch weist $[\beta\text{-Chlor-äthyl}]$ -trichlorsilan doch eine größere Umsetzungsneigung als die α -Verbindung auf. Aus der Tab. ist ersichtlich, daß die Ausbeuten des im „Rückstand“ vorhandenen, nach der direkten Synthese entstandenen 1.2-Bis-trichlorsilyl-äthans bei Einsatz des β -Isomeren bei allen Temperaturen um etwa 13 % höher lagen als bei Verwendung des α -Isomeren. Hieraus ist auch die oben angeführte stärkere Empfindlichkeit der β -Verbindung gegenüber Änderungen des Durchsatzes und Verdünnungsgrades zu erklären.

Die den Ablauf erklärenden Vorgänge sind in folgendem Reaktionsschema zusammengefaßt worden:



Als weitere Reaktion könnte noch die Addition von Siliciumchloroform an Vinyltrichlorsilan angeführt werden, da ein geringer Teil des anfallenden 1.2-Bis-trichlorsilyl-äthans möglicherweise doch, bei höheren Temperaturen sogar sehr wahrscheinlich, nach dieser Umsetzung entstanden sein kann.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Untersuchungen wurden in einem Drehrohrföfen durchgeführt (ausführlich beschrieben von G. SEITZ²³⁾).

Das Ferrosilicium kam in Pulverform (0.1 mm Maschenweite) zur Anwendung und besaß einen durchschnittlichen Siliciumgehalt von 90 %. Nebenbestandteile waren 6 % Fe, 2.5 % Al, 0.6 % Ca und ca. 2 % SiO₂. Als Katalysator wurde aus Kupfersulfat und Eisen hergestelltes Zementkupfer angewandt. Die Füllung betrug bei den Arbeiten mit Katalysatorzusatz 400 g Ferrosilicium und 100 g Katalysator und bei den Versuchen ohne Katalysator 500 g Ferrosilicium. Nach der Prüfung auf Dichtigkeit der Apparatur wurde etwa 10 Stdn. bei 450° unter Stickstoff angeheizt und bei den Versuchen mit Katalysatorzusatz vorher noch mit Wasserstoff mehrere Stdn. reduziert. Nach Beendigung eines jeden Versuches wurde die Apparatur so lange bei 500° mit Stickstoff gespült, bis in den Vorlagen keine Volumenzunahme mehr festzustellen war. Danach wurden die Chloräthylchlorsilane im Stickstoffstrom zugeführt. Bei 400–450° erwies sich eine Verdünnung von 1:400 bis 1:750 und ein Durchsatz von 15 l/Stde. als am vorteilhaftesten. Die erhaltenen Kondensate wurden durch Destillation sorgfältig getrennt. Es wurden festgestellt (s. Abbild. 1): *HSiCl₃*, *SiCl₄*, *Vinyl-trichlorsilan* (Sdp. 91–91.5°), *1.2-Bis-trichlorsilyl-äthan (I)* (Sdp. 93–93.5°), *Bis-β-trichlorsilyl-äthyl-dichlorsilan (II)* (Sdp.₃ 137–138°, Schmp. 41–43°).

$C_4H_8Cl_8Si_3$	(423.9)	Ber. C 11.3	H 1.9	Cl 66.9	Si 19.9
		Gef. C 12.1, 12.2	H 1.8, 1.9	Cl 65.9, 66.1	Si 19.0, 19.1
$(CH_2:CHSiCl_3)_x$	(161.5) _x	Ber. C 14.9	H 1.9	Cl 65.8	Si 17.4

Die geringen Abweichungen von den für II berechneten Werten lassen sich auf Verunreinigungen durch Spuren von polymerem Vinyltrichlorsilan zurückführen, die trotz Destillation unter Bromzusatz nicht abgetrennt werden konnten.

1.4-Bis-trichlorsilyl-butan (V) (Sdp.₇₅₃ 246–247°, d_4^{20} 1.439).

$C_4H_8Cl_6Si_2$	(325.0)	Ber. C 14.8	H 2.5	Cl 65.4	Si 17.3
		Gef. C 15.0, 15.0	H 2.4, 2.4	Cl 64.7, 64.8	Si 17.4 Mol.-Gew. 336

1.1-Bis-trichlorsilyl-äthan (VI) konnte auch bei den Versuchen mit [α-Chlor-äthyl]-trichlorsilan nicht nachgewiesen werden.

Bei der von ENGLISH²²⁾ als Sdp. angegebenen Temperatur von 191° konnten wir nie Haltepunkte feststellen. Sowohl bei den Versuchen mit [β-Chlor-äthyl]- als auch mit [α-Chlor-äthyl]-trichlorsilan stiegen die Siedetemperaturen stetig auf 198–200° an. Ein mehr oder weniger großer Vorlauf wurde nach Ansammlung aus mehreren Versuchen wiederholt erfolglos fraktioniert.

Auf gleiche Weise erhielten wir bei Einsatz von Methyl-[chlor-äthyl]-dichlorsilan das Methyltrichlorsilan und das Methylvinyl-dichlorsilan (Sdp. 93°). Äthylen wurde durch Umwandlung in Dibromäthan nachgewiesen.

Die *Darstellung der Chloräthyl-chlorsilane* erfolgte nach Angaben von L. H. SOMMER und F. C. WHITMORE¹⁶⁾ durch Chlorieren der Äthylverbindungen mit Sulfurylchlorid in Gegenwart kleiner Mengen Benzoylperoxyd. Äthyltrichlorsilan und Methyläthyl-dichlorsilan wurden durch Umsetzung von SiCl₄ bzw. CH₃SiCl₃ mit Äthylmagnesiumbromid erhalten.

1.4-Bis-(trimethoxy-silyl)-butan: 32.5 g *1.4-Bis-trichlorsilyl-butan (V)*, in 70 ccm Benzol gelöst, wurden mit einer Lösung von 14 g Natrium in 200 ccm wasserfreiem *Methanol* um-

²³⁾ G. SEITZ, Dissertat. Techn. Hochschule Dresden 1955, S. 85; vgl. auch RICH. MÜLLER und G. SEITZ, Chem. Ber. 91, 22 [1958].

gesetzt. Nach 4stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde filtriert, überschüss. Methanol und Benzol abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. *1.4-Bis-[trimethoxy-silyl]-butan* siedete bei 134°/17 Torr; n_D^{20} 1.4206.

$C_{10}H_{26}O_6Si_2$ (298.5) Ber. C 40.3 H 8.7 Si 18.8
Gef. C 40.5 H 8.7 Si 19.1 Mol.-Gew. 290

1.1.1.4.4.7.7.7-Oktamethoxy-1.4.7-trisila-heptan: Aus 42.5 g *II*, in 100 ccm Benzol gelöst, und einer aus 18 g Natrium und 200 ccm Methanol hergestellten *Natriummethylat*-Lösung erhielt man die farblose, den charakteristischen Geruch der Methoxysilane besitzende Flüssigkeit vom Sdp.₃ 143—145°; n_D^{20} 1.4259.

$C_{12}H_{32}O_8Si_3$ (388.0) Ber. C 37.2 H 8.3 Si 21.6
Gef. C 37.7 H 8.1 Si 20.2 Mol.-Gew. 337

2.2.5.5.8.8-Hexamethyl-2.5.8-trisila-nonan: Die Lösung von 0.8 Mol *Methylmagnesiumbromid* in 250 ccm Äther ließ man der Lösung von 13 g (0.03 Mol) *II* in 80 ccm wasserfreiem Äther zutropfen, erhitze das Reaktionsgemisch 5 Stdn. unter Rückfluß, destillierte den Äther ab und erhitze den Rückstand noch 3 Stdn. im Ölbad auf 160°. Nach Aufnahme des Rückstandes in Äther wurde wie üblich hydrolysiert, die äther. Lösung getrocknet und der Äther abdestilliert. Das verbliebene Rohprodukt siedete nach Rektifikation bei 92—93°/4 Torr; n_D^{20} 1.4452.

$C_{12}H_{32}Si_3$ (260.0) Ber. C 55.3 H 12.4 Si 32.3
Gef. C 55.6 H 12.1 Si 32.0 Mol.-Gew. 254

Die Bestimmung der Mol.-Gewichte erfolgte in Oktamethylcyclotetrasiloxan (vgl. hierzu H. REUTHER und E. ROSENBAUM²⁴⁾).

²⁴⁾ Chem. Techn. 7, 333 [1955]; 8, 359 [1956].