

11, 15, 19 und 22 aus, verwandelte sie mit absol. ätherischer Salzsäure ins Hydrochlorid, trocknete bei 40° i. Hochvak. und nahm IR- und UV-Spektren auf. Die Hydrochloridfraktionen wiesen in beiden Absorptionsbereichen *keine* spektroskopischen Unterschiede auf, wonach keine Auftrennung in diastereomere Racemate eingetreten sein kann.

## SIEGFRIED MUNKELT und RICHARD MÜLLER

### Über Silikone, XLIII<sup>1)</sup>

### Darstellung von Alkenyl-chlorsilanen aus Chloralkyl-chlorsilanen<sup>2)</sup>

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

(Eingegangen am 12. Juli 1958)

Die kontinuierliche Dampfphasen-Dehydrochlorierung von Halogenalkyl-chlorsilanen zur Darstellung von Vinyl-trichlorsilan (VII) und Methyl-vinyl-dichlorsilan (XIII) wird auf Chlorpropyl-trichlorsilane übertragen. Es wird ferner über ein sehr einfaches Verfahren zur Gewinnung von Allyl- (I), Propenyl- (II), sowie Crotyl-trichlorsilan (IV) aus den entsprechenden Chloralkyl-trichlorsilanen berichtet. Sie entstehen aus den Chloralkyl-chlorsilanen durch Behandeln mit „großoberflächigen“ Stoffen, wie Silicium-, Kupfer- oder Eisenpulver bei oder unterhalb ihrer Siedetemperaturen.

In letzter Zeit gewannen die Alkenyl-halogenisilane als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Polymeren und Elastomeren sowie als Zwischenharze für Glasfasern steigende Bedeutung. Neben anderen Darstellungsmethoden, über die kürzlich berichtet wurde<sup>2)</sup>, erfolgt ihre Gewinnung durch Dehydrohalogenierung von Chloralkyl-chlorsilanen in der Dampfphase bei 300–500°<sup>3)</sup>. Bei manchen Alkenyl-halogenisilanen befriedigen dabei die Ausbeuten aber nicht. Auch die durch  $\text{AlCl}_3$  katalysierte Dehydrochlorierung ist infolge von dabei nicht ausschaltbaren Nebenreaktionen<sup>4,5)</sup> in bezug auf erwünschte Produkte unvollkommen.

Es wurde nun beobachtet, daß beim Erhitzen von Chloralkyl-trichlorsilanen in Gegenwart von Ferrosilicium/Kupfer- oder Eisenpulver schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen Dehydrohalogenierung erfolgt. Alkenyl-trichlorsilane werden mit guten Ausbeuten gebildet. Die Leichtigkeit, mit der die Umsetzung erfolgt, hängt

<sup>1)</sup> 42. Mitteil.: RICH. MÜLLER, J. prakt. Chem. (im Druck).

<sup>2)</sup> Vorgetragen von S. MUNKELT auf dem Symposium für organische und nichtsilikatische Siliciumchemie in Dresden am 13. Mai 1958; Angew. Chem. 70, 510 [1958]; ferner RICH. MÜLLER und H. BEYER, Chem. Ber. 92, 1018 [1959], nachstehend und J. prakt. Chem.

<sup>3)</sup> RICH. MÜLLER, M. WEIST und K. SCHNURRBUSCH, Dtsch. Pat. (DDR) W. P. 13480 (9. 2. 1955); RICH. MÜLLER und K. SCHNURRBUSCH, Chem. Ber. 91, 1805 [1958]; Dissertat. K. SCHNURRBUSCH, Techn. Hochschule Dresden 1956.

<sup>4)</sup> S. H. WAGNER, D. L. BAILEY, A. N. PINES, M. L. DUNHAM und D. B. MCINTIRE, Ind. Engng. Chem. 45, 367 [1953].

<sup>5)</sup> D. L. BAILEY und A. N. PINES, Ind. Engng. Chem. 46, 2363 [1954].

von der Länge der Alkylkette ab. Die Stellung des Chlors beeinflußt bei kurzen Ketten wesentlich die Reaktion, ist aber bei längeren Ketten nicht mehr ausschlaggebend. Die Lage der Doppelbindung in der schließlich entstehenden Verbindung ist von der Stellung des Halogens im Ausgangsprodukt nahezu unabhängig. Da sich die schließlich gebildeten ungesättigten Verbindungen unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht ineinander umlagern, ist zu schließen, daß in Gegenwart der eingesetzten Katalysatoren schon vor der Dehydrohalogenierung eine Isomerisierung erfolgt. Eine Bevorzugung der Doppelbindung zwischen dem zweiten und dritten Kohlenstoffatom war allerdings erkennbar. Deswegen ist das bei der Chlorierung der entsprechenden Alkyl-trichlorsilane anfallende Isomerengemisch ohne Trennung einsetzbar. Das Verfahren eignet sich besonders für die Darstellung von Allyl- (I) und Crotyl-trichlorsilan (IV). Störende Nebenreaktionen laufen so gut wie nicht ab.

Wird ein Chloratom am Silicium des Chloralkyl-trichlorsilans durch eine Methylgruppe ersetzt, so tritt eine Erschwerung der Dehydrochlorierung ein. Methyl-vinyl-dichlorsilan konnte nach der neuen Methode nicht mehr erhalten werden. Die Bildung von Methyl-allyl- (XV) und Methyl-propenyl-dichlorsilan (XVI) erfolgte schwerer als die des Allyl- und Propenyl-trichlorsilans. Hierbei war die Stellung des Chlors in der Alkylkette besonders ausschlaggebend.

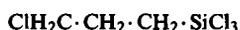
Bei Einsatz von feingemahlenem Ferrosilicium-, Kupfer- und Eisenpulver als Katalysatoren in Mengen von 1–5 Gew.-% konnten erhebliche Unterschiede im Reaktionsablauf nicht festgestellt werden.



I



II



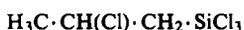
III



IV



V



VI



VII



VIII



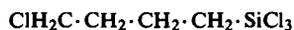
IX



X



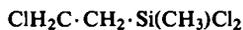
XI



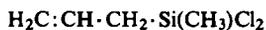
XII



XIII



XIV



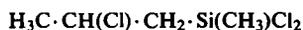
XV



XVI



XVII



XVIII



XIX

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Aus über hundert ausgeführten Versuchen wurden nur einige besonders kennzeichnende ausgewählt.

### A. Dampfphasen-Dehydrochlorierung

#### zur Herstellung von Allyl-(I) und Propenyl-trichlorsilan (II)

Diese Versuche wurden in einem mit jeweils 500 g Ferrosilicium gefüllten Röhrenofen ausgeführt. Das Ferrosilicium (97.7 % Si, 1.2 % Fe, 0.2 % Al, 0.3 % Ca, 0.05 % C, 0.46 % O, 0.86 % SiO<sub>2</sub>) wurde 15 Stdn. im Stickstoffstrom bei 500° getrocknet. Die Geschwindigkeit der Zugabe des Chlorpropyl-trichlorsilans betrug 20 ccm/Stde., Stickstoff (15 l/Stde.) diente als Trägergas. Die Umsetzungsprodukte wurden durch Wasserkühlung und mit Trockeneis gekühlte Fallen verdichtet. Die Kondensate wurden über eine mit Raschig-Ringen gefüllte 1-m-Glaskolonne fraktioniert.

*Versuche bei 400°:* Bei dem Dampfphasen-Dehydrochlorierungs-Verfahren<sup>3)</sup> mit Ferrosilicium erzielten wir bei Anwendung der für Chloräthyl-trichlorsilan und Methylchloräthyl-dichlorsilan günstigsten Temperaturen von 400–450°, auf das Chlorpropyl-trichlorsilan bezogen, nur Ausbeuten von 3–5% und gewannen höchstens etwa 10% des Ausgangsmaterials zurück. Der nicht näher untersuchte Hauptanteil der Umsetzungsprodukte siedete oberhalb des Siedepunktes des eingesetzten Chlorpropyl-trichlorsilans. Daneben wurden aber auch noch niedrigsiedende, unerwünschte Anteile, hauptsächlich Siliciumtetrachlorid, gefunden. Die Entstehung des letzten ist auf eine der  $\beta$ -Spaltung des [ $\beta$ -Chlor-äthyl]-trichlorsilans<sup>2)</sup> entsprechende Reaktion zurückzuführen, wobei es neben Propylen gebildet wird. Ebenfalls in sehr geringen Mengen beobachtetes Trichlorsilan stammt wahrscheinlich aus der Nebenreaktion des Chlorwasserstoffs mit dem Ferrosilicium.

Aus 1012 g [ $\gamma$ -Chlor-propyl]-trichlorsilan (III) (Sdp. 179°, ber. Cl 66.9, gef. Cl 66.7;  $d_4^{20}$  1.3663) wurden 940 g Kondensat erhalten. Die Destillation ergab 319 g eines Gemisches aus Siliciumchloroform und -tetrachlorid, 65 g eines Gemisches aus I und II, 45 g unumgesetztes III und 500 g eines über 180° siedenden Rückstandes.

*Versuche bei 350°:* Bei Erniedrigung der Umsetzungstemperatur auf 350° wurden I + II in Ausbeuten von 52% d. Th. erhalten. Etwa ein Viertel der Kondensate bestand aber auch bei dieser Temperatur noch aus Siliciumtetrachlorid und wenig Siliciumchloroform. Der Rest enthielt neben geringen Mengen unveränderten Ausgangsstoffs noch hochsiedende Polymere.

Aus 1680 g III wurden 1600 g Kondensat folgender Zusammensetzung erhalten: 290 g Siliciumchloroform und -tetrachlorid, 140 g I (Sdp. 117–118°;  $d_4^{20}$  1.2301), 625 g II (Sdp. 126°;  $d_4^{20}$  1.2356), 365 g unumgesetztes III und 175 g höher siedender Rückstand.

I und II wurden immer nebeneinander und auch unter scheinbar denselben Bedingungen in wechselndem Verhältnis erhalten. Wir fanden z. B. in 1360 g Kondensat auch 283 g Siliciumchloroform und -tetrachlorid, 622 g I, 150 g II und 262 g III einschl. höher siedenden Rückstandes. Die Gründe für die verschiedene Zusammensetzung konnten nicht gefunden werden. Offenbar erfolgt bei den angewandten Temperaturen die Isomerisierung der eingesetzten Chlorpropyl-trichlorsilane in verschiedenem Ausmaß.

I: C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub>Si (175.5) Ber. Cl 60.6 Gef. Cl 60.4

II: C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub>Si (175.5) Ber. Cl 60.6 Br-Zahl 0.911 Gef. Cl 60.9 Br-Zahl 0.921

### B. Dehydrochlorierung beim Sieden in Gegenwart von großoberflächigen Substanzen

Bei Aufarbeitung der Kondensate obiger Dampfphasen-Dehydrochlorierung wurde beobachtet, daß nichtumgesetztes III sich bei der Destillation in Gegenwart von etwas aus dem Reaktionsofen ins Kondensat mitgerissenem Ferrosilicium bei stetig fallender Siedetemperatur unter erneuter Bildung von I und II zersetzt.

Solche Dehydrochlorierungen sind bisher nur mit Aluminiumchlorid als Katalysator in Arbeiten von S. H. WAGNER und Mitarbb.<sup>4)</sup> und von D. L. BAILEY und A. N. PINES<sup>5)</sup> beschrieben worden. Bei Verwendung von Aluminiumchlorid laufen außer der gewünschten Dehydrochlorierung noch verschiedene Nebenreaktionen ab. Es erfolgt  $\beta$ -Spaltung unter Bildung von Alkenen und Halogensilanen. Auch gehen die gebildeten Alkenylverbindungen sehr bereitwillig in unerwünschte, hochsiedende polymere Produkte über. Dadurch ergeben sich ungünstige Ausbeuten an Alkenylverbindungen.

Angeregt durch obige Beobachtung, untersuchten wir die durch Silicium usw. katalytisch geförderte Dehydrochlorierung von Chlorpropyl- und Chlorbutyl-trichlorsilanen. Das Ziel war, eine danach möglich erscheinende einfache Darstellung für I und IV bei Einsatz der isomeren Chlorpropyl-trichlorsilane bzw. Chlorbutyl-trichlorsilane zu finden.

Die Apparatur bestand aus einem der Ansatzmenge jeweils entsprechenden Rundkolben, der mit einem Innenthermometer und einer 10 bis 20 cm hohen, mit Raschig-Ringen gefüllten Kolonne versehen war. Die Kolonne trug einen Destillationsaufsatz mit Kühler. Der Kolben befand sich in einem Ölbad. Der beim Erhitzen entwickelte Chlorwasserstoff wurde über den Kühler durch einen Stickstoffstrom zur Bestimmung zu Waschflaschen getragen, deren Füllung aus  $n$  NaOH bestand. Durch Rücktitration wurde die abgespaltene Menge Chlorwasserstoff festgestellt. Als Katalysator wurde das oben näher beschriebene Ferrosilicium verwendet. Auch andere „großoberflächige“ Stoffe, wie gewöhnliches Gußeisen oder handelsübliches Zement-Kupfer, waren in feingemahlenem Zustand (1–5 Gew.-%, bez. auf das umzusetzende Chloralkyl-chlorsilan) brauchbar. Bei obigen Mengen konnte zwischen den Katalysatoren kein erheblicher Unterschied in der Art des Reaktionsablaufes festgestellt werden. Je nach Art des Katalysators war aber die Zeit bis zum Einsatz der Reaktion, die sich durch beginnende Chlorwasserstoffentwicklung bemerkbar machte, verschieden lang. Mit Kupfer wurde immer ein besonders schnelles Anspringen beobachtet. Zwischen den isomeren Chloralkyl-chlorsilanen konnte in bezug auf den Reaktions-Beginn kein Unterschied bemerkt werden. Beträchtliche Unterschiede in der Stärke der nach Anspringen ablaufenden Reaktion wurden aber beobachtet.

#### 1. Allyl- (I) und Propenyl-trichlorsilan (II)

Der getrennte Einsatz der drei Chlorpropyl-trichlorsilane erbrachte in jedem Falle als Hauptprodukt I. Ferner entstand oft, aber nicht immer, ein aus Siliciumtetrachlorid und Siliciumchloroform bestehender Vorlauf (bis 2%). Als Rückstand wurden manchmal mitgerissenes, durch Destillation wiedergewinnbares Ausgangsmaterial (bis 5%) festgestellt. Das Verhältnis zwischen I und II war bei den einzelnen Versuchen je nach eingesetztem Isomeren und verwendetem Katalysator verschieden.

990 g [ $\alpha$ -Chlor-propyl]-trichlorsilan (V) (Sdp. 157°; ber. Cl 66.92, gef. Cl 66.8;  $d_4^{20}$  1.3395) und 40 g Ferrosilicium wurden im Reaktionskolben so erhitzt, daß im Ölbad 170° herrschten. 4 Stdn. nach Siedebeginn war die Temperatur am Destillationskopf unter 130° abgesunken. Das Destillat wurde danach laufend abgenommen. In 200 Stdn. wurden 6 g eines Gemisches aus Siliciumchloroform und -tetrachlorid, 545 g eines Gemisches aus I und II im Verhältnis 6:1, ferner 220 g unverändertes V und 102 g Rückstand erhalten. Daraus ergibt sich, bez. auf umgesetztes Chlorpropyl-trichlorsilan, eine Ausb. an Alkenylverbindungen von 86% d. Th.

Wurden 1150 g III und 90 g Ferrosilicium-Pulver umgesetzt, so konnte mit der Entnahme von Destillat nach 5 Stdn. begonnen werden. Es wurden 6 g eines Gemisches aus Siliciumchloroform und -tetrachlorid, 700 g I/II-Gemisch (2:1) und 130 g Rückstand erhalten.

Bei diesen Umsetzungen von V bzw. III mit Ferrosilicium überrascht die gleichzeitige Bildung beider Isomeren, da aus dem ersten nur II und aus dem letzten nur I zu erwarten gewesen wären. Daraus muß geschlossen werden, daß in Gegenwart dieser Katalysatoren eine Isomerisierung erfolgte. Ohne Katalysator konnte keine Isomerisierung der Chloralkylgruppe bei längerem Erhitzen festgestellt werden. Ebenso wurde nach 100stdg. Kochen mit Ferrosilicium keine Umwandlung von II in I und umgekehrt beobachtet.

Bei Einsatz von 990 g [ $\beta$ -Chlor-propyl]-trichlorsilan (VI) (Sdp. 163°; ber. Cl 66.92, gef. Cl 67.4;  $d_4^{20}$  1.3500) und 45 g Eisenpulver wurden nach 75stdg. Kochen 518 g I/II-Gemisch im Verhältnis 3.4:1, ferner 355 g VI und 73 g Rückstand gewonnen. Ausb. 96% d. Th., bez. auf umgesetztes Ausgangsmaterial. Siliciumtetrachlorid entstand nicht.

Bei einem Versuch mit 45 g Kupfer an Stelle des Eisenpulvers und sonst gleichen Bedingungen verschob sich das Verhältnis von I zu II sogar auf 21:1.

Ein im Verhältnis 1:6:7 aus [ $\alpha$ -Chlor-propyl]-, [ $\beta$ -Chlor-propyl]- und [ $\gamma$ -Chlor-propyl]-trichlorsilan bestehendes Gemisch, wie es bei der Chlorierung von n-Propyl-trichlorsilan (Sdp. 123–124°; ber. Cl 60.9, gef. Cl 59.9;  $d_4^{20}$  1.1980) mit Sulfurylchlorid anfiel, gab mit einem Ferrosilicium/Kupfer-Gemisch bei der Dehydrochlorierung eine Ausb. von ca. 80% an I und II im Verhältnis 10:1.

2100 g eines Gemisches aus gleichen Teilen VI und III und 100 g Ferrosilicium-Pulver lieferten unter sofortigem Absinken der Temperatur am Destillationskopf auf unter 130° nach 8stdg. Erhitzen 1000 g I/II-Gemisch (Verhältnis 12:1), 685 g unumgesetztes Ausgangsmaterial und 160 g Rückstand. Das entspricht einer Ausb. von 85% d. Th.

## 2. Vinyl-trichlorsilan (VII)

Bei Einsatz von [ $\beta$ -Chlor-äthyl]-trichlorsilan (VIII) (Sdp. 152–153°; ber. Cl 71.7, gef. Cl 72.2;  $d_4^{20}$  1.4360) und Ferrosilicium bzw. Kupfer als Katalysatoren zur Darstellung von VII dauerte es wesentlich länger als bei den Chlorpropylverbindungen, bis die Kopftemperatur so weit abfiel, daß mit der Abnahme der Dehydrochlorierungsprodukte begonnen werden konnte.

990 g VIII wurden mit 45 g Ferrosilicium-Pulver unter Rückfluß erhitzt. Wie die langsame Chlorwasserstoffabspaltung und das langsame Absinken der Temperatur am Destillationskopf zeigte, erfolgte die Bildung von VII nur langsam. Das erlaubte zunächst keine laufende Abnahme. Nach 245 Stdn. konnten aber doch 13 g eines Gemisches von Siliciumchloroform und -tetrachlorid und 516 g VII (Sdp. 91–92°;  $d_4^{20}$  1.2717) abdestilliert werden.

VII:  $C_2H_3Cl_3Si$  (161.5) Ber. Cl 65.9 Br-Zahl 0.988 Gef. Cl 65.6 Br-Zahl 0.972

Die Menge an Vorlauf lag auch hier nur bei ca. 2%. Daraus kann auf eine fast völlig unterdrückte  $\beta$ -Spaltung und – wie auch in allen anderen Fällen – fast völlig ausbleibende Umsetzung des gebildeten Chlorwasserstoffs mit Ferrosilicium geschlossen werden.

Wurde jedoch derselbe Versuch mit [ $\alpha$ -Chlor-äthyl]-trichlorsilan (IX) (Sdp. 138°; ber. Cl 71.7, gef. Cl 71.9;  $d_4^{20}$  1.3975) angesetzt, so konnte bei Einsatz aller drei Katalysatoren selbst nach 360 Stdn. kein VII erhalten werden. IX wurde in jedem Falle unverändert zurück-erhalten.

## 3. Crotyl-trichlorsilan (IV)

War bei der Verkleinerung der Chloralkylkette vom Chlorpropyl zum Chloräthyl eine starke Verlangsamung der Reaktion beobachtet worden, so konnte bei Verlängerung der

Kette umgekehrt eine Zunahme der Umsetzungsgeschwindigkeit erwartet werden. Zur Umsetzung von Chlorbutyl-trichlorsilanen mit Ferrosilicium genügte in der Tat eine wesentlich kürzere Reaktionszeit. Aus 80 g [ $\beta$ -Chlor-butyl]-trichlorsilan (X) (Sdp. 186–187°; ber. Cl 62.8, gef. Cl 62.5;  $d_4^{20}$  1.2975) und 4 g Ferrosilicium entwickelte sich beim Erhitzen sofort Chlorwasserstoff. Die Entnahme von Destillat konnte bei 145° erfolgen. In 3 Stdn. wurden 52 g IV vom Sdp. 143–144°,  $d_4^{20}$  1.1986, gewonnen. Unter Berücksichtigung von 11 g nicht-umgesetztem Ausgangsmaterial betrug die Ausb. 90 % d. Th.

IV:  $C_4H_7Cl_3Si$  (189.6) Ber. Cl 56.2 Gef. Cl 56.2

Versuche mit [ $\gamma$ -Chlor-butyl]-trichlorsilan (XI) (Sdp. 190–191°; ber. Cl 62.8, gef. Cl 62.4;  $d_4^{20}$  1.3005) und mit [ $\delta$ -Chlor-butyl]-trichlorsilan (XII) (Sdp. 207–209°; ber. Cl 62.8, gef. Cl 63.0;  $d_4^{20}$  1.3233) zeigten unter gleichen Bedingungen denselben Verlauf. Ebenso wie das Ferrosilicium verhielten sich bei diesen Versuchen Eisen und Kupfer. Besondere Unterschiede konnten bei Anwendung der drei Isomeren nicht beobachtet werden. In jedem Fall trat mit wenigstens 90-proz. Ausb. nur IV als Umsetzungsprodukt auf.

#### 4. Methyl-vinyl-dichlorsilan (XIII)

Um festzustellen, wie sich der Ersatz eines Chloratoms der Trichlorsilylgruppe durch eine Methylgruppe in bezug auf Lockerung der  $\beta$ -ständigen C–Cl-Bindung auswirkte, wurden 950 g Methyl- $[\beta$ -chlor-äthyl]-dichlorsilan (XIV) (Sdp. 157–158°; ber. Cl 60.0, gef. Cl 60.1;  $d_4^{20}$  1.2585) 160 Stdn. mit 45 g Ferrosilicium-Pulver erhitzt. HCl-Abspaltung trat nicht ein. Das Ausgangsprodukt wurde unzersetzt zurückerhalten. Ein etwa 2 % betragender, Methyl-trichlorsilan enthaltender Vorlauf deutete auf eine geringe  $\beta$ -Spaltung hin. Auch mit Eisen- und Kupferpulver in gleichen Mengen konnte eine Alkenylbildung nicht festgestellt werden.

Bei Einführung einer zusätzlichen Methylgruppe am Silicium wurde also die Dehydrohalogenierung vollständig unterdrückt.

#### 5. Methyl-allyl- (XV) und Methyl-propenyl-dichlorsilan (XVI)

Dagegen wurde ein solcher verzögernder Einfluß einer eingeführten Methylgruppe beim Methyl-[chlor-propyl]-dichlorsilan bereits nicht mehr bei allen Isomeren beobachtet. Bei der Behandlung von Methyl- $[\gamma$ -chlor-propyl]-dichlorsilan (XVII) (Sdp. 187°; ber. Cl 55.6, gef. Cl 55.8;  $d_4^{20}$  1.2139) mit Ferrosilicium verlief die Chlorwasserstoffabspaltung fast ebenso schnell und glatt wie beim [ $\gamma$ -Chlor-propyl]-trichlorsilan (III).

150 g XVII wurden mit 7 g Ferrosilicium erhitzt. HCl-Entwicklung setzte sofort ein. Die Temperatur am Destillationskopf sank gleich nach Siedebeginn unter 130°. In 6 Stdn. konnten 55 g XV/XVI-Gemisch (Sdp. 122–128°), das nicht weiter getrennt wurde, gewonnen werden.

Niedrigsiedende Nebenprodukte fielen nicht an. Unter Berücksichtigung von 73 g nicht-umgesetztem XVII betrug die Ausb. 88 % d. Th.

Vergleichsversuche zwischen [ $\beta$ -Chlor-propyl]-trichlorsilan (VI) und Methyl- $[\beta$ -chlor-propyl]-dichlorsilan (XVIII) (Sdp. 163°; ber. Cl 55.6, gef. Cl 55.9;  $d_4^{20}$  1.1921) ergaben, daß zur Bildung etwa gleicher Mengen sich entsprechender Alkenylverbindungen bei letzterem mindestens die doppelte Zeit benötigt wurde. Aus 150 g XVIII und 7 g Ferrosilicium hatten sich bereits nach 2 Stdn. 50 g Alkenylverbindung gebildet. Nach 5 Stdn. wurden 90 g XV/XVI-Gemisch erhalten. 28 g XVIII blieben zurück, so daß sich eine Ausb. von 91 % d. Th. errechnet.

Bei Einsatz von Methyl- $[\alpha$ -chlor-propyl]-dichlorsilan (XIX) (Sdp. 158–159°; ber. Cl 55.6, gef. Cl 55.5) konnte nach 10stdg. Erhitzen mit Ferrosilicium keine Chlorwasserstoffabspaltung festgestellt werden. Das Ausgangsmaterial wurde unzersetzt zurückgewonnen.

Diese Versuchsergebnisse lassen deutlich den verzögernden Einfluß auf die Dehydrochlorierung erkennen, den der Austausch eines Chloratoms der Trichlorsilylgruppe durch einen Methylrest auch noch auf die Chlorpropylkette ausübt.

### *C. Dehydrochlorierung unter vermindertem Druck*

Die für die Dehydrochlorierung erforderlichen Temperaturen können durch Arbeiten bei Unterdruck noch weiter herabgesetzt werden. Eine Grenze ist nur durch den Wunsch gesetzt, das gebildete Alkenyl-chlorsilan in der Vorlage bei Raumtemperatur noch als Flüssigkeit entnehmen zu können.

2100 g eines Gemisches aus je 50 % III und VI (Sdp. 170–178°) wurden in einem mit Thermometer und einer 20-cm-Kolonne mit Vakuumdestillationsaufsatz versehenen 2 $\frac{1}{2}$ -l-Rundkolben mit 95 g Ferrosilicium-Pulver bei 135 bis 145 Torr so erhitzt, daß in der Blase 100–120° herrschten. Bei einer Temperatur von 65° am Kopf des Vakuumaufsatzes konnten 990 g eines Gemisches aus I und II neben 790 g unumgesetztem III und VI gewonnen werden. Das entspricht einer Ausb. von 91.3 % d. Th.

## RICHARD MÜLLER und HORST BEYER

Über Silikone, XLIV<sup>1)</sup>

### Umsetzung von Tetrachlorkohlenstoff mit Silicium<sup>2)</sup>

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

(Eingegangen am 12. Juli 1958)

Bei nochmaliger Untersuchung der Umsetzung von  $\text{CCl}_4$  mit Si/Cu-Gemischen werden, wie bereits bekannt,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  und  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  gefunden. Darüber hinaus lief eine direkte Synthese. Sie führte wahrscheinlich zur Bildung des allerdings dabei nicht nachgewiesenen  $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{SiCl}_3$ . Dagegen wurde die nach der direkten Synthese entstandene Verbindung  $\text{C}(\text{SiCl}_3)_4$  erstmalig aufgefunden. — Die Entstehung der ebenfalls nachgewiesenen Verbindungen  $\text{Cl}_3\text{Si}\cdot\text{C}:\text{C}:\text{SiCl}_3$  und  $\text{Cl}_3\text{Si}\cdot(\text{Cl})\text{C}:\text{C}(\text{Cl})\cdot\text{SiCl}_3$  wird durch Dechlorierungen des  $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{SiCl}_3$  mit Kupfer erklärt. — Für die neuen Verbindungen wurden Strukturbeweise geführt. Es wurden  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  und  $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{SiCl}_3$  mit Si/Cu-Gemischen umgesetzt. Die letzte Umsetzung ergab dieselben Reaktionsprodukte wie das  $\text{CCl}_4$ , so daß auch bei diesem eine direkte Synthese über das  $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{SiCl}_3$  glaubhaft gemacht ist.

Bei der Umsetzung von Alkylchloriden mit Silicium in Gegenwart von Kupfer erhält man Verbindungen, in denen das Halogen des Alkylchlorids durch Trichlorsilylgruppen ersetzt ist.

So bildet sich z. B. aus Methylchlorid das Methyltrichlorsilan. Methylenchlorid führt zu Bis-trichlorsilyl-methan. Aus Chloroform erhält man Tris-trichlorsilyl-methan,  $\text{HC}(\text{SiCl}_3)_3$ <sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> 43. Mittel.: S. MUNKELT und RICH. MÜLLER, Chem. Ber. 92, 1012 [1959], vorstehend.

<sup>2)</sup> Vorgetragen von H. BEYER auf dem Symposium für organische und nichtsilikatische Siliciumchemie in Dresden am 14. Mai 1958; s. Angew. Chem. 70, 510 [1958]. Weitere Vorträge sind im J. prakt. Chem. im Druck. Teil einer bei der Techn. Hochschule Dresden einzureichenden Dissertat.

<sup>3)</sup> RICH. MÜLLER und G. SEITZ, Chem. Ber. 91, 22 [1958].