

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 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, XLIV¹⁾

Umsetzung von Tetrachlorkohlenstoff mit Silicium²⁾

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

(Eingegangen am 12. Juli 1958)

Bei nochmaliger Untersuchung der Umsetzung von CCl_4 mit Si/Cu-Gemischen werden, wie bereits bekannt, SiCl_4 , C_2Cl_4 und Si_2Cl_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 C_2Cl_4 und $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{SiCl}_3$ mit Si/Cu-Gemischen umgesetzt. Die letzte Umsetzung ergab dieselben Reaktionsprodukte wie das 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, $\text{HC}(\text{SiCl}_3)_3$ ³⁾.

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

²⁾ 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.

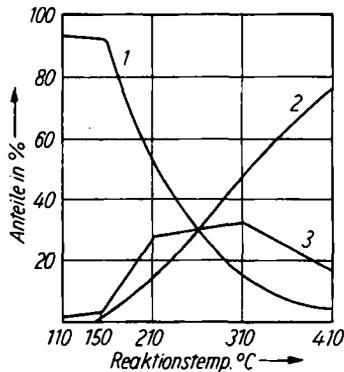
³⁾ RICH. MÜLLER und G. SEITZ, Chem. Ber. 91, 22 [1958].

Aus Tetrachlorkohlenstoff wäre danach Tetrakis-trichlorsilyl-methan zu erwarten. Falls diese Verbindung aus sterischen Gründen nicht gebildet werden kann, müßte Tris-trichlorsilyl-chlormethan³⁾ entstehen.

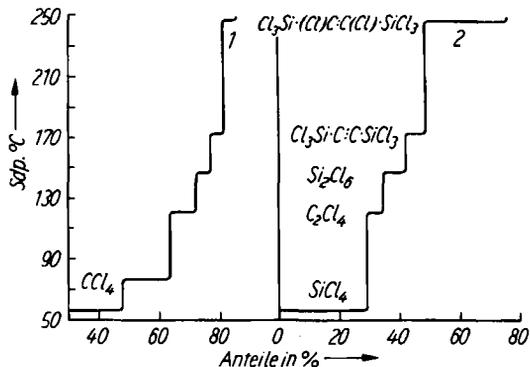
W. PATNODE und R. SCHESSLER⁴⁾ haben angegeben, daß bei der Reaktion von Tetrachlorkohlenstoff mit Silicium in Gegenwart von Kupfer neben Siliciumtetrachlorid und Hexachlordisilan in erster Linie Tetrachloräthylen gebildet wurde. Den bei ihren Versuchen entstandenen höher siedenden Rückstand haben die Autoren nicht näher untersucht. Nach ihren Ergebnissen findet also im Widerspruch zu den Erfahrungen bei den anderen Chlorderivaten des Methans mit Tetrachlorkohlenstoff keine direkte Synthese statt. Daher wurde diese Reaktion nochmals untersucht und die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Temperatur, der Katalysatormenge sowie der Kontaktzeit ermittelt. Den Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Menge der isolierten Verbindungen zeigt Abbild. 1.

Danach nimmt der Gehalt an unumgesetztem Tetrachlorkohlenstoff beim Überleiten über Silicium/Kupfer-Gemische mit steigender Temperatur erheblich ab und derjenige an Umsetzungsprodukten, vor allen an Siliciumtetrachlorid, stark zu. Es entstanden dabei in steigendem Ausmaß Verbindungen mit Siedepunkten über 100°. Deren Bildung zeigt bei 310° ein Maximum, bei dem ungefähr 33% der Reaktions-

Abbild. 1
Anteiliges Verhältnis der bei der Umsetzung von CCl_4 mit Si/Cu-Gemischen gebildeten Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.
(1) CCl_4 , (2) SiCl_4 und (3) Verbindungen vom Sdp. > 100°



Abbild. 2
Vergleich der nach direkten Synthesen von Si/Cu-Gemischen mit CCl_4 (Kurve 1) und mit $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{SiCl}_3$ (Kurve 2) gebildeten, durch ihre Siedepunkte gekennzeichneten Verbindungen



⁴⁾ Amer. Pat. 2381001 [1945]; C. A. 39, 4888 [1945].

produkte hochsiedende Anteile sind. Sie setzen sich, wie die linke idealisierte Siedekurve in Abbild. 2 und Tab. 1 zeigen, aus Tetrachloräthylen (I), Hexachlordisilan (II), Bis-trichlorsilyl-äthin, $\text{Cl}_3\text{Si} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{SiCl}_3$ (III), 1,2-Dichlor-1,2-bis-trichlorsilyl-äthen, $\text{Cl}_3\text{Si} \cdot (\text{Cl})\text{C} : \text{C}(\text{Cl}) \cdot \text{SiCl}_3$ (IV) und höher siedendem Rückstand zusammen.

Tab. 1. Anteiliges Verhältnis der bei der Umsetzung von CCl_4 mit Si/Cu-Gemischen gebildeten Reaktionsprodukte vom Sdp. $> 100^\circ$

Reakt.- Temp.	I	II	III	IV	Rückstand
	C_2Cl_4	Si_2Cl_6	$\text{Cl}_3\text{Si} \cdot \text{C} : \text{C} : \text{SiCl}_3$	$\text{Cl}_3\text{Si} \cdot \text{CCl} : \text{CCl} \cdot \text{SiCl}_3$	
	%	%	%	%	%
110		sehr wenig Substanz, nicht trennbar			
150		sehr wenig Substanz, nicht trennbar			
210	38.3	14.7	10.5	13.8	11
310	28	14.5	15.3	11.6	22.2
410	35.5	9.4	17.5	—	30

Daraus ist zu entnehmen:

1. Die günstige Reaktionstemperatur zur Bildung von Tetrachloräthylen liegt in Übereinstimmung mit PATNODE und SCHIESSLER⁴⁾ bei 210° .

2. Der Gehalt an III steigt mit der Reaktionstemperatur, während gleichzeitig der Gehalt an IV sinkt.

3. Der noch höher siedende Rückstand nimmt mit steigender Reaktionstemperatur ebenfalls zu.

Aus einer Versuchsreihe, die in Abhängigkeit von der Katalysatormenge ausgeführt wurde, ergab sich, daß eine Erhöhung der Kupfermenge sich wie eine Temperaturerhöhung auswirkt. So besitzen z. B. Reaktionsprodukte aus Versuchen bei 310° mit Zusatz von 50% Kupfer und bei 410° mit Zusatz von nur 10% Kupfer fast dieselbe Zusammensetzung. Dagegen hat die Durchsatzgeschwindigkeit im von uns gemessenen Bereich nur geringen Einfluß auf die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte.

Unsere Ergebnisse stimmen mit den Ergebnissen von Patnode und Schiessler in bezug auf die Menge des gebildeten Tetrachloräthylens überein. Der Kohlenstoffgehalt des Ofenrückstandes stieg auch bei uns von 4% bei 210° auf 20% bei 310° an. Außerdem wurden von uns aber noch Bis-trichlorsilyl-äthin (III) (s. o.), 1,2-Dichlor-1,2-bis-trichlorsilyl-äthen (IV) (s. o.) und aus den noch höher siedenden Rückständen Tetra-trichlorsilyl-methan, $\text{C}(\text{SiCl}_3)_4$, isoliert.

KENNZEICHNUNG DES BIS-TRICHLORSILYL-ÄTHINS (III)

Zunächst zeigte die Analyse, daß das gesamte Chlor hydrolytisch abspaltbar war. Die sechs Chloratome sind also „silicofunktionell“.

Durch Methanolyse der Verbindung wurde das Bis-trimethoxysilyl-äthin (V) erhalten.

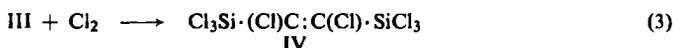


Mit Methylmagnesiumbromid entstand nach

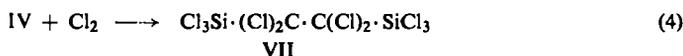


das Bis-trimethylsilyl-äthin (VI), das bereits von A. D. PETROW und L. L. SCHTSCHUKOWSKAJA⁵⁾ durch Umsetzung von Acetylen-bis-magnesiumbromid mit Trimethyl-chlorsilan dargestellt worden war.

Unsere weiteren Bemühungen richteten wir vor allem auf Umsetzungen an der Kohlenstoffdreifachbindung. Nach der Methode von H. P. KAUFMANN⁶⁾ gelang es nicht, mit Brom die Dreifachbindung nachzuweisen. Jedoch addierte die Verbindung Chlor. Diese Addition verlief, zumindestens für die erste Stufe bei schnell ansteigender Temperatur, stürmisch. Wurde aber vorsichtig, d. h. bei steter Kühlung auf Raumtemperatur und zunächst mit einem Unterschub an Chlor gearbeitet, so konnten wir ohne weiteres IV als Zwischenprodukt isolieren.



Chlorierte man dann noch weiter bis zur Gewichtskonstanz, so entstand in wesentlich milderer Reaktion aus dem Äthenderivat das 1.1.2.2-Tetrachlor-1.2-bis-trichlor-silyl-äthan (VII).



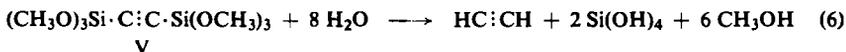
Daß die Geschwindigkeit der Reaktion (3) wesentlich größer als diejenige der Reaktion (4) war, konnte außerdem durch zeitliche Verfolgung der Gewichtszunahme festgestellt werden.

Das Vorhandensein einer Dreifachbindung wurde ferner noch durch Reaktionen nachgewiesen, bei denen die Si—C-Bindungen von III bzw. seinen Abkömmlingen gespalten und Acetylen bzw. Acetylide aufgefunden wurden.

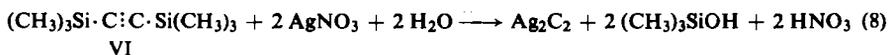
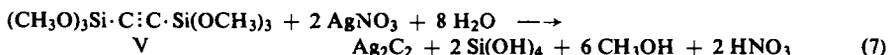
Das bei Einwirkung von Natronlauge auf III entwickelte Acetylen konnte mit ammoniakalischer Cu(I)-Salzlösung eindeutig nachgewiesen werden.



Im nach Gleichung (1) dargestellten Bis-trimethoxysilyl-äthin (V) bzw. dessen Hydrolyseprodukt waren die Si—C-Bindungen nicht einmal gegen Wasser beständig. Bei Raumtemperatur wurde daraus langsam, bei höherer Temperatur schnell ebenfalls Acetylen abgespalten.



Dagegen scheint das nach Gleichung (2) gewonnene Bis-trimethylsilyl-äthin (VI) gegen Wasser beständig zu sein. Mit Silbernitratlösung erfolgte jedoch sowohl bei der Methoxy- als auch bei der Methylverbindung Spaltung, wobei Silberacetylid ausfiel.



⁵⁾ Ber. Akad. Wiss. UdSSR [N.S.] 86, 551 [1952].

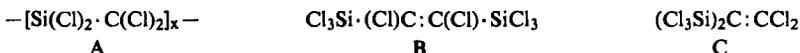
⁶⁾ H. P. KAUFMANN und E. HANSEN-SCHMIDT, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 263, 32 [1925].

Auch hier reagiert die Methyl- langsamer als die Methoxyverbindung. Dieser Unterschied kann u. U. einerseits durch die unterschiedliche Elektronegativität der Liganden am Silicium andererseits durch die beobachtete schlechte Benetzbarkeit des Bis-trimethylsilyl-äthins durch Wasser erklärt werden.

Durch die Überführung in die Methoxy- bzw. Methylverbindung, die Chloraddition sowie die Acetylenbildung bei den Spaltungen ist die Konstitution III bewiesen.

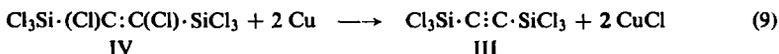
KENNZEICHNUNG DES 1,2-DICHLOR-1,2-BIS-TRICHLORSILYL-ÄTHENS (IV)

Die Elementaranalyse ergab das Atomverhältnis C:Si:Cl = 1:1.03:3.92, das mit den Strukturen A, B oder C in Einklang steht.



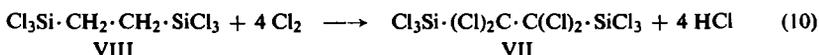
Auf Grund der Werte für hydrolysierbares Chlor (Ber. für A 39%, für B und C 58.5%, gef. 59%) scheidet A aus.

Es gelang nun, aus der Verbindung die beiden am Kohlenstoff gebundenen Chloratome mit Kupfer abzuspalten. Dabei entstand Bis-trichlorsilyl-äthin (III), wodurch die Struktur B gesichert ist.



Außerdem wurde durch Chlorierung von IV die Decachlorverbindung VII dargestellt (s. Gl. (4)).

VII wurde zur Bestätigung auch durch Chlorieren des 1,2-Bis-trichlorsilyl-äthans (VIII) erhalten:



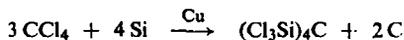
Beide Verbindungen stimmten überein.

AUFFINDUNG UND KENNZEICHNUNG DES TETRAKIS-TRICHLORSILYL-METHANS

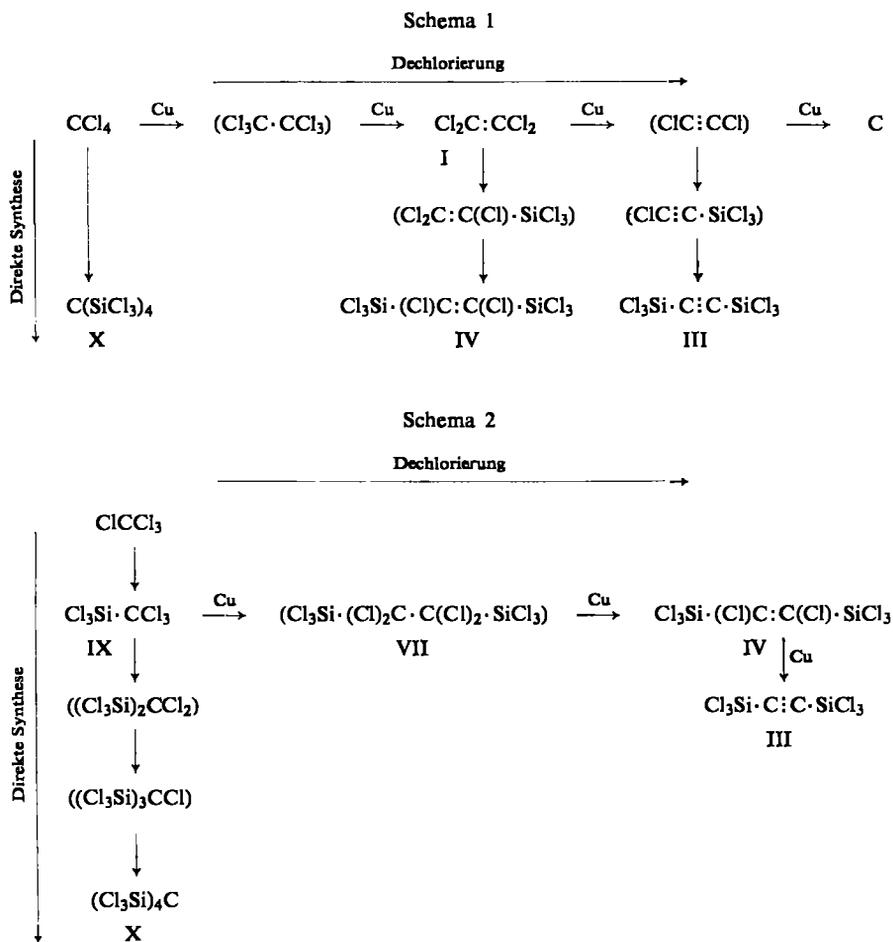
Aus dem höher siedenden Rückstand ließ sich eine weitere weiße, kristalline Verbindung isolieren. Die Elementaranalyse ergab das Atomverhältnis C:Si:Cl_(g):Cl_(h) = 1:3.9:11.76:11.73 (g = gesamtes Chlor; h = hydrolysierbares Chlor).

Das gesamte Chlor ist verseifbar. Es handelt sich also um das einleitend bereits erwähnte Tetrakis-trichlorsilyl-methan, (Cl₃Si)₄C. Auffallend ist der auf stark symmetrischen Bau hinweisende sehr hohe Schmelzpunkt dieser Verbindung von 420° (Zers.). Die Substanz ist i. Vak. sublimierbar. Außerdem läßt sie sich aus Benzol umkristallisieren. Das Mol.-Gew. wurde durchschnittlich zu 555 bestimmt (ber. 549.7).

Die Auffindung dieser Verbindung ist ein Beweis für den Ablauf einer direkten Synthese zwischen Tetrachlorkohlenstoff und Si/Cu-Gemischen nach folgender, idealisierter Gleichung:



Auch das Auftreten von III und IV in den Umsetzungsprodukten beweist, daß grundsätzlich eine direkte Synthese stattfindet. Für das Entstehen dieser Verbindungen kommen vor allem die beiden in den folgenden Schemata aufgezeigten Wege in Frage:



Eine Entscheidung ließ sich durch das Verhalten der als Zwischenprodukte angenommenen Verbindungen, Tetrachloräthylen (I) (Schema 1), und Trichlormethyl-trichlorsilan (IX) (Schema 2), treffen:

Tetrachloräthylen lieferte mit Si/Cu-Gemischen bis zu 57% Siliciumtetrachlorid, aber höchstens 1% über 125° siedenden Rückstand. Dagegen ergab das nach C. TAMBORSKI und H. POST⁷⁾ hergestellte *Trichlormethyl-trichlorsilan* (IX) mit Si/Cu-Gemischen unter den Bedingungen der Umsetzung von Tetrachlorkohlenstoff ein Gemisch, das nach der idealisierten Siedekurve 2 (s. Abbild. 2) fast genau demjenigen der Versuche mit Tetrachlorkohlenstoff (Kurve 1) entspricht. Somit dürften III und IV nach dem zweiten Schema entstanden sein.

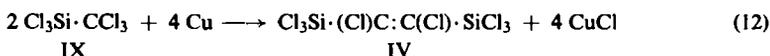
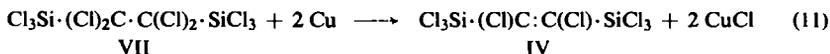
Das Auftreten von Trichlormethyl-trichlorsilan als Zwischenprodukt der direkten Synthese mit Tetrachlorkohlenstoff zeigt außerdem, daß die Bildung des Tetrakis-

⁷⁾ J. org. Chemistry 17, 1400 [1952].

trichlorsilyl-methans (X) durch stufenweisen Ersatz der Chloratome im Tetrachlorkohlenstoff durch Trichlorsilylgruppen erfolgt ist.

DECHLORIERUNGEN

Um die als Nebenreaktion der direkten Synthese in Gegenwart von Kupfer gefundene Dechlorierung nochmals zu bestätigen, dienten in Anlehnung an Gl. (9) Versuche, durch einfaches Kochen von Perchloralkyl-chlorsilanen mit Kupfer ungesättigte Verbindungen herzustellen:



Beide Reaktionen verliefen glatt und bestätigen somit den in Schema 2 diskutierten Reaktionsablauf.

Da aus den Reaktionsprodukten der Versuche mit Tetrachlorkohlenstoff sowie bei den entsprechenden Dechlorierungen VII nicht isoliert werden konnte, verläuft die offenbar allein verantwortliche Dechlorierung verhältnismäßig schnell gleich bis zum Äthenderivat. Die Abspaltung der letzten beiden Chloratome vom Kohlenstoff, die Überführung in das Acetylderivat, bereitet dagegen offenbar ziemliche Schwierigkeiten. Umgekehrt verläuft, wie oben gezeigt wurde, in Übereinstimmung damit die Addition von Chlor an das Acetylderivat schnell und stark exotherm bis zum Äthenderivat und von dort nur langsam bis zum Äthenderivat weiter.

Herrn Dr. rer. nat. habil. H. REUTHER sind wir für die Mol.-Gewichts-, Brechungsexponent- und Dichtemessungen, Herrn Dr. rer. nat. H. ROTZSCHE für die Durchführung der Analysen sehr zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Direkte Synthese mit Tetrachlorkohlenstoff

Die Umsetzung von *Tetrachlorkohlenstoff* mit einem *Silicium/Kupfer*-Gemisch wurde in einem Ofen mit Rührwelle³⁾ ausgeführt. Das verwendete Silicium (92,7%) enthielt 3,6% Eisen und 1,7% Aluminium. Als Katalysator (10%) wurde zementiertes Kupfer verwandt, das vor jedem Versuch im Ofen bei 500° mit Wasserstoff nachreduziert wurde. Den Wasserstoff entfernte man durch Spülen mit Stickstoff. Der dampfförmige Tetrachlorkohlenstoff wurde mit Stickstoff verdünnt, die Reaktionsprodukte in 3 Vorlagen kondensiert (Kühlmittel: Luft, Eis, Trockeneis/Methanol-Gemische). Das *Siliciumtetrachlorid* und der unumgesetzte Tetrachlorkohlenstoff wurden von den höher siedenden Verbindungen über eine 1-m-Vakuummantelkolonne mit Raschig-Ringen getrennt und ihre Menge mit den vorhergehenden Versuchen der jeweiligen Versuchsreihe verglichen. Danach erfolgte je nach Menge der im Einzelversuch gebildeten, höher siedenden Verbindungen die Aufarbeitung gemeinsam. *Tetrachloräthylen* (I) und *Hexachlordisilan* (II) wurden bei Atmosphärendruck, *Bis-trichlorsilyl-äthin* (III) und *1,2-Dichlor-1,2-bis-trichlorsilyl-äthen* (IV) i. Vak. abgetrennt. Aus den gesammelten Destillationsrückständen aller Versuchsreihen wurde durch Sublimation bei 3 Torr zwischen 175–185° das *Tetrakis-trichlorsilyl-methan* (X) gewonnen. Die Reinigung erfolgte durch Umkristalli-

sieren aus Benzol und nochmalige Sublimation. Im einzelnen wurden folgende Verbindungen isoliert:

Tab. 2. Übersicht über die bei der Umsetzung von Tetrachlorkohlenstoff mit einem Si/Cu-Gemisch isolierten Produkte

Verb.	Formel (Mol.-Gew.)	Sdp. °C	n_D^{20}	d_{20}	Analysenwerte				
Silicium-tetrachlorid	SiCl ₄ (169.9)	57.1		1.484	Ber. Cl 83.48				
Tetrachlorkohlenstoff	CCl ₄	76.7	1.4604	1.591	Gef. Cl 83.08				
I	C ₂ Cl ₄	121	1.5056	1.621					
						C	Cl(g)	Cl(h)	Si
II	Si ₂ Cl ₆ (268.9)	147.3					Ber. 79.1	20.9	
							Gef. 79.3	20.1	
III	Cl ₃ Si·C:C·SiCl ₃ (292.9)	173—174 Schmp. 23—24			Ber. 8.20	72.6	72.6	19.2	
					Gef. 8.26	71.5	71.6	19.6	
IV	Cl ₃ Si·(Cl)C: C(Cl)·SiCl ₃ (363.8)	246—247 Schmp. 43—45			Ber. 6.6	78.0	58.5	15.4	
					Gef. 6.7	77.5	59.0	16.1	
X	(Cl ₃ Si) ₄ C*) (549.7)	Subl. b. 3 Torr/ 175—185 Schmp. 420 (Zers.) (schnell erhitzt)			Ber. 2.19	77.4	77.4	20.4	
					Gef. 2.24	77.8	77.6	20.4	

*) Mol.-Gew. 586, 555, 524 (kryoskop. in Benzol)

Direkte Synthese mit Tetrachloräthylen

Die wie mit Tetrachlorkohlenstoff ausgeführten Versuche lieferten neben sehr wenig höher siedendem Rückstand (< 1%) und unumgesetztem Tetrachloräthylen in größerer Menge nur *Siliciumtetrachlorid* vom Sdp. 57.3°.



Direkte Synthese mit Trichlorsilyl-trichlormethan (IX)

IX wurde durch Chlorieren aus Methyltrichlorsilan dargestellt⁷⁾. Nach Umkristallisieren aus Petroläther und 3maligem Sublimieren i. Vak. siedete die Verbindung bei 156—157° und schmolz bei 118°.



Die Umsetzung mit dem Silicium/Kupfer-Gemisch und die ähnlich wie bei den Versuchen mit Tetrachlorkohlenstoff ausgeführte Aufarbeitung lieferte die in Tab. 3 aufgeführten Reaktionsprodukte.

Tab. 3. Übersicht über die bei der Umsetzung von Trichlorsilyl-trichlormethan (IX) mit einem Si/Cu-Gemisch isolierten Produkte

Verb.	Formel (Mol.-Gew.)	Sdp. °C	Analysenwerte			
Silicium- tetrachlorid	SiCl ₄ (169.9)	57.5	Ber. Cl 83.48	Gef. Cl 83.16		
I	C ₂ Cl ₄	121	n_D^{20} 1.5055			
			C	Cl(g)	Cl(h)	Si
II	Si ₂ Cl ₆ (268.9)	147.7		Ber. 79.1	20.9	
				Gef. 79.7	20.8	
III	Cl ₃ Si·C≡C·SiCl ₃ (292.9)	173—174	Ber. 8.20	72.6	72.6	19.2
			Gef. 8.03	73.2	72.4	19.3
IV	Cl ₃ Si·(Cl)C: C(Cl)·SiCl ₃ (363.8)	246—247	Ber. 6.68	78.0	58.5	15.4
			Gef. 6.65	77.1	58.5	15.4

Umsetzungen von Bis-trichlorsilyl-äthin (III)

Bis-trimethoxysilyl-äthin (V): Zu 120 g III ließ man langsam 105 g Methanol tropfen, wobei der gebildete Chlorwasserstoff mit Stickstoff aus dem Gemisch ausgetrieben wurde. Anschließend wurde das Reaktionsgut 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Bei der Rektifikation über eine 1-m-Vigreux-Kolonnen konnten 77 g (70% d. Th.) V vom Sdp.₂ 88° isoliert werden.

C₈H₁₈O₆Si₂ (266.4) Ber. C 36.07 H 6.8 Si 21.1 OCH₃ 69.9
Gef. C 35.93 H 6.9 Si 20.9 OCH₃ 70.4

Bis-trimethylsilyl-äthin (VI): Der Lösung von 135 g III in 300 ccm absol. Benzol ließ man innerhalb von 3 Stdn. unter lebhaftem Rühren 3.387 Mol äther. Methylmagnesiumbromid-Lösung zutropfen. Es schied sich sofort das Magnesiumsalz aus. Nach weiterem 4stdg. Kochen wurde das Salz abfiltriert und gut mit Benzol extrahiert. Rektifikation über eine 1-m-Vigreux-Kolonnen ergab 44 g (56% d. Th.) VI vom Sdp. 135—136°.

C₈H₁₈Si₂ (170.3) Ber. C 56.4 H 10.62 Si 33.0 Gef. C 56.6 H 10.68 Si 33.6

Spaltung von III mit Natronlauge: 10 g III wurden mit gesätt. Natriumchloridlösung versetzt. Dann ließ man bis zur Gasentwicklung ungefähr 50-proz. Natronlauge zutropfen. Das entstehende Gas wurde entweder in oder über die ammoniakalische Cu(I)-Salzlösung geleitet. Es entstand ein tieferer Niederschlag von Cu₂C₂. Aus Calciumcarbid dargestelltes Acetylen ergab denselben Niederschlag.

Spaltung von V mit Wasser: Bei der Hydrolyse von V bei Raumtemperatur entwich langsam Acetylen, das als Ag₂C₂ nachgewiesen wurde. Die Acetylenabspaltung verlief bei ungefähr 100° wesentlich schneller.

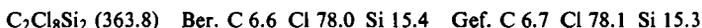
Spaltung von V bzw. VI mit Silbernitratlösung: Zu V bzw. VI wurde 2n AgNO₃ gegeben. Es fiel bei V sofort, bei VI langsamer Ag₂C₂ aus.

Die Filtrate reagierten sauer. Der Niederschlag wurde vorsichtig getrocknet. Er detonierte beim Erhitzen.

Chlorierungen

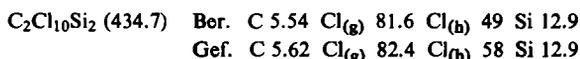
1,2-Dichlor-1,2-bis-trichlorsilyl-äthin (IV) aus III: Durch 182 g III wurde 20 Stdn. lang ein schwacher Chlorstrom geleitet, wobei die Reaktionstemperatur durch Kühlen mit Eis auf

25–30° gehalten wurde. Nach einer Gewichtszunahme von 41 g wurden durch Rektifikation i. Vak. aus 219 g Rohprodukt 75 g Ausgangsprodukt und 121 g (91 % d. Th.) IV erhalten.

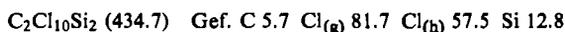


1.1.2.2-Tetrachlor-1.2-bis-trichlorsilyl-äthan (VII)

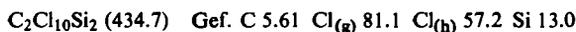
a) *Aus VIII*: In 98 g VIII wurde 19 Stdn. lang bis zu 125° unter UV-Bestrahlung in schwachem Strom Chlor (Gewichtszunahme 46 g) eingeleitet. Nach dem Umkristallisieren des Rohproduktes (144 g) aus Petroläther und anschließender Vakuumdestillation (Sdp.₇ 134–135°) schmolz VII bei 50–51°. Ausb. 90 % d. Th.



b) *Aus III*: Durch 130 g III wurde 100 Stdn. lang bei 22–25° (anfangs ist Kühlung mit Eis unbedingt notwendig) Chlor geleitet und anschließend noch 24 Stdn. bei 50° bis zur Gewichtskonstanz (Gewichtszunahme 60 g) nachchloriert. Die Reinigung erfolgte durch Vakuumdestillation (Sdp.₄ 124–125°, Schmp. 50–51°). Ausb. 93 % d. Th.



c) *Aus IV*: 50 g IV wurden bei 70° etwa 68 Stdn. lang bis zur Gewichtskonstanz (Aufnahme 8 g) chloriert. Die Substanz wurde durch Vakuumdestillation gereinigt. Ausb. 81 % d. Th.



Eine Erklärung für die zu hohen Werte für Cl_(h) hoffen wir später geben zu können.

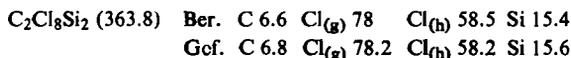
Dechlorierungen

Bis-trichlorsilyl-äthin (III) aus IV: 100 g IV wurden mit 60 g Kupferpulver unter lebhaftem Rühren etwa 70–80 Stdn. auf 215–225° erhitzt, wobei gleichzeitig langsam das tiefer siedende Äthinderivat und Nebenprodukte abgenommen wurden. Bei der Rektifikation erhielt man Siliciumtetrachlorid, unumgesetztes Ausgangsprodukt und 43 % d. Th. III.



1.2-Dichlor-1.2-bis-trichlorsilyl-äthen (IV)

a) *Aus VII*: 72 g VII wurden 9 Stdn. mit 62 g Kupferpulver unter starkem Rühren auf 170–190° erhitzt. Anschließend konnten 52 g (86 % d. Th.) IV i. Vak. abdestilliert werden.



b) *Aus IX*: Zu 253 g IX wurden bei 125° 190 g Kupferpulver gegeben. Danach wurde die Temperatur innerhalb von 4 Stdn. auf 155° gesteigert. Nach weiterem 7stdg. Erhitzen auf 155–165°, wobei gleichzeitig tiefer siedende Substanz abdestillierte, wurden die Reaktionsprodukte i. Vak. vom Rückstand (Cu + CuCl) abgetrennt. Bei der Rektifikation konnten 77 g (42 % d. Th.) IV neben Siliciumtetrachlorid isoliert werden.

