

ausbeute: 0.25 g (70% d. Th.) vom Schmp. 115–121° (Zers.). Die Lösung des Rohproduktes in 1.2 ccm Wasser wurde mit 2.4 ccm Isopropylalkohol versetzt; nach 9 Stdn. bei 20° wurde von wenig gelblichem Öl abgossen; nach Zugabe von 1 ccm Isopropylalkohol fiel nochmals gelbliches Öl aus. Nach Abgießen wurde mit weiterem Isopropylalkohol versetzt. Es kristallisierten weiße Nadeln, die mit Isopropylalkohol gewaschen wurden. Ausb. 0.11 g *saures D-Isogalaktosamin-oxalat* vom Schmp. 128–129° (Zers.). $[\alpha]_D^{25}$: -7.7° ($c = 7$, in Wasser). R_F : 0.13 \pm 0.01.

$C_6H_{13}NO_5 \cdot H_2C_2O_4$ (269.2) Ber. C 35.69 H 5.62 N 5.20 Gef. C 35.32 H 5.60 N 4.94

MAX SCHMIDT und HUBERT SCHMIDBAUR

Über Silanolester anorganischer Säuren, IV¹⁾

Sulfatierung von Alkylsiloxanen mit Halogenschwefelsäuren und Halogenschwefelsäureestern

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 24. Februar 1961)

Alkylsiloxane werden durch Chloroschwefelsäure unter Chlorwasserstoffabspaltung zu Alkylsilylsulfaten sulfatiert. Mit Fluoroschwefelsäure entstehen dagegen Alkylfluorsilane und Pyroschwefelsäure. Während Alkylester der Chloroschwefelsäure kaum mit Siloxanen reagieren, erweisen sich die Silylester als starke Sulfatierungsmittel, welche in der Lage sind, Siloxane unter Freisetzung von Alkylchlorsilanen in Alkylsilylsulfate überzuführen.

Die den Siliconen zugrunde liegenden Alkylsiloxane sind, trotz ihrer hohen thermischen Stabilität und ihrer beachtlichen Resistenz gegenüber vielen chemischen Reagenzien, gegen Mineralsäuren überraschend empfindlich. Die Ursache dafür ist in der leichten Aufspaltung der Si—O—Si-Brücken unter Bildung von Silylestern der betreffenden Säure zu suchen. Wir haben früher die einschlägige Literatur zitiert und über eigene Versuche berichtet, welche die Spaltung von Siloxanen durch Schwefeltrioxyd zum Gegenstand hatten^{1,2)}. Solche Sulfatierungsreaktionen mit SO_3 führten schon unter milden Bedingungen zur Bildung von Alkylsilylsulfaten.

Daraus war abzuleiten, daß Halogenschwefelsäuren, welche die siloxanspaltende Wirkung der Mineralsäuren und die sulfatierende Wirkung des SO_3 in sich vereinigen, in ausgezeichneter Weise dazu geeignet sein sollten, Silicone zu spalten und in Silylester überzuführen. Die vorliegenden Untersuchungen über die Einwirkung von Chloroschwefelsäure auf Siloxane haben diese Erwartungen eindeutig bestätigt. Auch

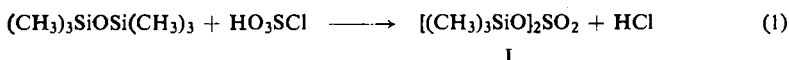
¹⁾ III. Mittel.: M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, Chem Ber. 93, 878 [1960].

²⁾ M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, Angew. Chem. 70, 470 [1958].

die erst vor kurzem bekannt gewordenen Silylester dieser Säure³⁾ erwiesen sich als starke Sulfatierungsmittel gegenüber Siloxanen, wogegen die Chloroschwefelsäurealkylester diese Eigenschaft kaum zeigten. Die Reaktion von Fluoroschwefelsäure mit Alkylsiloxanen geht im Gegensatz dazu ganz neue Wege und führt wegen der großen Affinität des Fluors zum Silicium zu einer Fluorierung des Silicons, so daß also nur Alkylfluorsilane entstehen, die sich von der daneben gebildeten Schwefelsäure oder deren Anhydrid nicht mehr sulfatieren lassen.

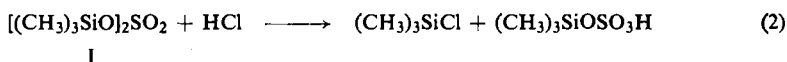
1. CHLOROSCHWEFELSÄURE UND ALKYL-SILOXANE

Hexamethyldisiloxan, das Grundglied der homologen Reihe der Alkylsiloxane, reagiert schon bei Raumtemperatur mit Chloroschwefelsäure unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung nach der Gleichung:



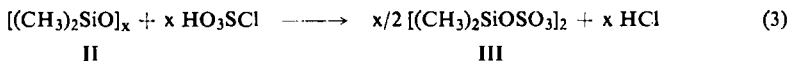
Werden die Reaktionskomponenten in stöchiometrischen Mengen eingesetzt, so entsteht in hohen Ausbeuten Bis-trimethylsilyl-sulfat (I), welches durch Vakuumdestillation von Nebenprodukten getrennt und gereinigt werden kann.

Die Bildung von Nebenprodukten erklärt sich aus der Spaltung des gebildeten I durch Chlorwasserstoff, einer Gleichgewichtsreaktion, welche durch die Gleichung:



formuliert werden kann. Die geringe Menge des im Gleichgewicht vorliegenden Trimethylchlorilsilans wird durch den entweichenden Chlorwasserstoff laufend aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Die Ausbeuten an I liegen deshalb im Mittel bei 80–85% d. Th.

Octamethylcyclotetrasiloxan (II, $x = 4$) oder Dimethylpolysiloxan (II, $x = n$) unterliegen unter analogen Bedingungen der gleichen Reaktion. Aus beiden Siloxanen bildet sich bei der Einwirkung stöchiometrischer Mengen Chloroschwefelsäure Dimethylsilylsulfat (III) und die entsprechenden Mengen Chlorwasserstoff werden in Freiheit gesetzt:



Hierbei tritt in beiden Fällen ($x = 4$ und $x = n$) die Nebenreaktion einer Chlorilsilanbildung, welche im Falle des Hexamethyldisiloxans die Ausbeuten erniedrigt hatte (Gl. (2)), mehr in den Hintergrund, weshalb die Ausbeuten an III um fast 10% höher liegen, nämlich bei 90% d. Th.

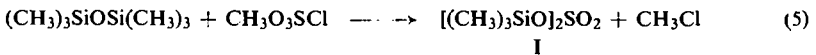
Damit ist gezeigt, daß die sulfatierende Wirkung der Chloroschwefelsäure gegenüber Siloxanen der des Schwefeltrioxyds gleichkommt, mit dem sie ja nach Gl. (4) im Gleichgewicht liegt:



³⁾ M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, *Angew. Chem.* 70, 657 [1958].

2. CHLOROSCHWEFELSÄURE-ALKYLESTER UND ALKYL-SILOXANE

Im Gegensatz zur freien Chloroschwefelsäure erweisen sich ihre Alkylester gegenüber Alkylsiloxanen als sehr reaktionsträge. Methyl- und Äthylester zeigten im Temperaturbereich bis 100° weder mit Hexamethyldisiloxan noch mit Octamethylcyclotetrasiloxan eine stärkere Reaktion, obwohl geringe Mengen an I und CH₃Cl bzw. C₂H₅Cl einen prinzipiell möglichen Reaktionsablauf nach Gl. (5) anzeigten:

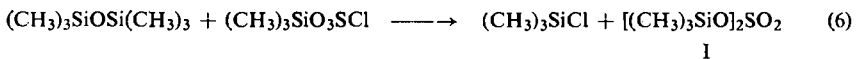


Es wurde nicht versucht, die Reaktion bei noch höherer Temperatur und unter Druck zu erzwingen, da dann bereits eine Vielzahl von Nebenreaktionen ablaufen, wie einige Vorversuche gezeigt hatten. Unsere Ergebnisse stehen in Einklang mit der Tatsache, daß Chloroschwefelsäure-alkylester auch in anderen Umsetzungen nur sehr schwache Sulfatierungsmittel darstellen.

3. CHLOROSCHWEFELSÄURE-ALKYLSILYLESTER UND ALKYL-SILOXANE

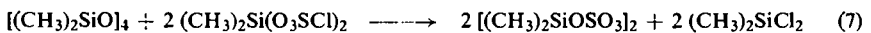
Die Chloroschwefelsäureester der Alkylsilanole sind hochreaktive Verbindungen und zählen zu den stärksten bekannten Sulfatierungsmitteln³⁾. Dementsprechend werden auch Alkylsiloxane bereits bei Normalbedingungen rasch in Alkylsilylsulfate übergeführt. Gleichzeitig wird Alkylchlorsilan in Freiheit gesetzt.

Das einfachste Beispiel für diesen Reaktionstyp ist die Umsetzung von Hexamethyldisiloxan mit Chloroschwefelsäure-trimethylsilylester³⁾ nach der Gleichung:



Sie verläuft exotherm und liefert die Produkte Trimethylchlorsilan und I in sehr guten Ausbeuten.

Ganz analog entstehen aus Octamethylcyclotetrasiloxan und Dimethylpolysiloxan mit dem Bis-chloroschwefelsäureester des Dimethylsilandiols³⁾ die Produkte III und Dimethyldichlorsilan nach der Gleichung:



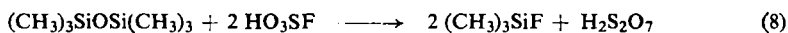
Alle nach Gleichung (6) und (7) erhaltenen Produkte sind in ihren Eigenschaften gut bekannt, weshalb ihre Identifizierung keine Schwierigkeiten bereitet.

4. FLUOROSCHWEFELSÄURE UND ALKYL-SILOXANE

Aus dem bei der Chloroschwefelsäure beobachteten Reaktionsablauf wurde auch für die Fluoroschwefelsäure eine ähnliche sulfatierende Wirkung auf Alkylsiloxane erwartet. So sollten etwa aus Hexamethyldisiloxan und Fluoroschwefelsäure in Analogie zu Gl. (1) I und Fluorwasserstoff entstehen.

Unsere Versuche zeigten aber schon am Beispiel dieser Reaktion, daß solche Umsetzungen einen ganz anderen Verlauf nehmen. Äquimolare Mengen von Fluoroschwefelsäure und Hexamethyldisiloxan liefern auch bei höheren Temperaturen keinen Fluorwasserstoff, sondern lediglich große Mengen Trimethylfluorsilan als einziges bei Raumtemperatur flüchtiges Produkt. Als Rückstand hinterbleibt ein untrennbares Gemisch von Schwefelsäure, Schwefeltrioxyd, Fluoroschwefelsäure und

Schwefelsäure-silylestern. Dementsprechend wird bei molarem Verhältnis der Ausgangsstoffe nicht alles enthaltene Silicium als Trimethylfluorsilan wiedergewonnen, sondern teilweise auch im Rückstand gebunden. Wird jedoch ein mehrfacher Überschuß an Fluoroschwefelsäure eingesetzt, so können über 80% des nach der Gleichung:



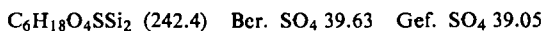
erwarteten $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ isoliert werden. Eine Abtrennung und Isolierung der Komponenten des Rückstandes ist dagegen nicht möglich, da unter ihnen mannigfaltige Umlagerungs- und Komproportionierungsreaktionen stattfinden können.

Das Ergebnis unserer Versuche stimmt damit überein, daß Fluoroschwefelsäure auch in anderen Fällen nur dann sulfatierend wirkt, wenn die zu sulfatierende Substanz keine besonders große Affinität zu Fluor aufweist. In allen anderen Fällen überwiegt dagegen die fluorierende Wirkung. Bei der Chloroschwefelsäure hingegen wird deren chlorierende Wirkung in nahezu allen Fällen von der sulfatierenden Wirkung weit übertroffen. Über die Reaktionen der Halogenschwefelsäuren mit Alkylchlorosilanen wird in einer folgenden Arbeit berichtet.

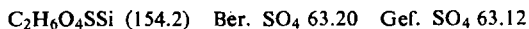
Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Egon WIBERG, sind wir für die großzügige Gewährung von Institutsmitteln zu großem Dank verpflichtet. Gleichfalls danken wir dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für finanzielle Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Hexamethyldisiloxan und Chloroschwefelsäure*: 11.6 g (0.10 Mol) Chloroschwefelsäure werden unter magnetischem Rühren und unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur zu 16.2 g (0.10 Mol) Hexamethyldisiloxan gegeben. Es setzt sofortige Chlorwasserstoffentwicklung ein. Die entweichenden Gase werden nach Passieren eines Rückflußkühlers und eines Trockenrohres in einer Vorlage mit Wasser absorbiert. (Schon bald tritt in der Vorlage eine starke Trübung auf und auf der Wasseroberfläche wird Hexamethyldisiloxan abgeschieden, weil der Chlorwasserstoff beträchtliche Mengen des leichtflüchtigen Trimethylchlorosilans mit sich führt.) Nachdem die Hauptreaktion abgeklungen ist, wird die Umsetzung durch 2stdg. Erwärmen auf 100° beendet. Wenn anschließend i. Vak. der Rest an flüchtigen Produkten abgezogen wird, kristallisiert der Rückstand im Kolben zu noch unreinem I. Nach Vakuumdestillation im Schwertkolben 19.8 g (82% d. Th.), Schmp. 55–57° (Lit.⁴⁾: 56–58°.



2. *Octamethylcyclotetrasiloxan und Chloroschwefelsäure*: 16.5 g (0.143 Mol) Chloroschwefelsäure werden in gleicher Weise mit 10.5 g (0.0355 Mol) Octamethylcyclotetrasiloxan zur Reaktion gebracht. Die Umsetzung verläuft etwas weniger rasch und kann bereits von Anfang an durch leichtes Erwärmen beschleunigt werden. Der entwickelte Chlorwasserstoff führt etwas Dimethyldichlorsilan mit sich, was zur Abscheidung von Siliconöl in der Vorlage führt. Nach dem Abziehen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. hinterbleiben verklebte Kristalle von III, deren Reinheit durch Hochvak.-Destillation im Schwertkolben oder durch Umkristallisieren aus sorgfältig getrocknetem Benzol/Petroläther-Gemisch unter Feuchtigkeitsausschluß noch verbessert werden kann. Vollständige Reinigung ist aber sehr schwierig¹⁾. Ausb. 18.9 g (89.0% d. Th.), Schmp. 100–116° (Lit.¹⁾: 103–120°.



⁴⁾ L. H. SOMMER, E. W. PIETRUSZA, G. T. KERR und F. C. WHITMORE, J. Amer. chem. Soc. 68, 156 [1946].

3. *Chloroschwefelsäureester und Hexamethyldisiloxan*: Gemische von stöchiometrischen Mengen CH_3O_3SiCl oder $C_2H_5O_3SiCl$ mit Hexamethyldisiloxan werden mehrere Stdn. unter Feuchtigkeitssausschluß am Rückflußkühler erhitzt (Sdp. des Siloxans 100°). Ein dazu geschaltetes System von Kühlfallen von -30 und -78° zeigte nur geringe Mengen Kondensat von Alkylchloriden. Die Ausgangsstoffe waren durch frakt. Destillat. größtenteils wieder zurückzugewinnen. Der Rückstand bestand aus kleinen Mengen an I.

4. *Chloroschwefelsäure-trimethylsilylester und Hexamethyldisiloxan*: 5.25 g (0.0282 Mol) Chloroschwefelsäure-trimethylsilylester³⁾ werden, wie oben beschrieben, mit 4.52 g (0.0282 Mol) Hexamethyldisiloxan zur Reaktion gebracht. Die Umsetzung verläuft bei Raumtemperatur exotherm und wird durch mehrstdg. Erwärmen unter Rückfluß beendet. Aus dem Reaktionsgemisch lassen sich durch frakt. Destillat. 2.86 g *Trimethylchlorsilan* (93.4% d. Th.), Sdp. $55-56.5^\circ$, und 6.48 g *I* (94.5% d. Th.), Sdp.₃ $80-83^\circ$, Schmp. $55-57^\circ$, erhalten.

5. *Bis-chloroschwefelsäureester des Dimethylsilandiols und Octamethylcyclotetrasiloxan*: Ganz analog entstehen aus 8.65 g (0.03 Mol) des Bis-chloroschwefelsäureesters³⁾ und 4.44 g (0.015 Mol) Octamethylcyclotetrasiloxan als leicht flüchtiges Produkt 3.65 g (94.3% d. Th.) *Dimethyldichlorsilan* und als Rückstand *III* vom Schmp. $98-110^\circ$ in einer Rohausb. von 9.35 g (100% d. Th.). Die Reinigung dieser Substanz gestaltet sich wie in anderen Fällen sehr schwierig und gelingt nicht vollständig. *III* von brauchbarer Reinheit und nur noch geringem Chlorgehalt fällt in einer Ausb. von 7.76 g (84% d. Th.) an, Schmp. $103-118^\circ$, Sdp._{0,1} $145-148^\circ$.

6. *Fluoroschwefelsäure und Hexamethyldisiloxan*: 6.1 g (0.0376 Mol) Hexamethyldisiloxan werden unter magnetischem Rühren und unter Feuchtigkeitsausschluß allmählich mit 15.6 g (0.156 Mol) Fluoroschwefelsäure versetzt. Es entwickelt sich lebhaft gasförmiges Trimethylfluorsilan, welches in einer mit der Apparatur verbundenen Kühlfalle bei -30° aufgefangen wird. Nach 3.5 Stdn. bei 80° sind ca. 6.0 g einer farblosen klaren Flüssigkeit einkondensiert. Redestillation ergibt 5.55 g (80.0% d. Th.) reines *Trimethylfluorsilan* vom Sdp.₇₂₅ $12-14.5^\circ$ (Lit.: 15°). Der Rückstand besteht aus einem äußerst aggressiven Gemisch von HO_3SF , SO_3 , H_2SO_4 und Schwefelsäure-silylestern, welches nicht weiter aufgetrennt werden kann. Lediglich SO_3 kann in geringen Mengen i. Vak. abgepumpt und qualitativ identifiziert werden.