

## MAX SCHMIDT und HUBERT SCHMIDBAUR

Über Silanol- und Germanolester anorganischer Säuren, IX<sup>1)</sup>

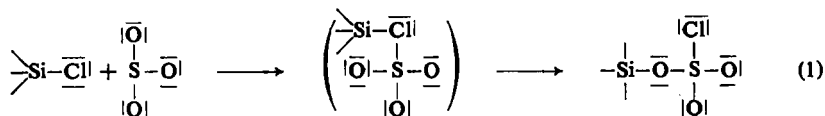
### Zur Kenntnis von Chloroschwefelsäure-silylester<sup>2)</sup>

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

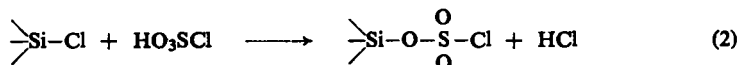
(Eingegangen am 7. Juni 1961)

Alkylsilylester der Chloroschwefelsäure werden durch Sulfatierung von Alkylchlorosilanen erhalten. Als Sulfatierungsmittel eignen sich am besten Schwefeltrioxid und Chloroschwefelsäure. Auch die Reaktion von Fluoroschwefelsäure mit Alkylchlorosilanen liefert unter gleichzeitiger Bildung von Alkylfluorsilanen und Chlorwasserstoff Silyl-chlorsulfonate.

Wie bereits früher gezeigt, lagert sich die Lewis-Säure Schwefeltrioxid unter geeigneten Bedingungen an Alkylaminosilane<sup>3)</sup> sowie an Alkylalkoxysilane<sup>4)</sup> und Alkylsiloxane<sup>5)</sup> an. Die Addukte von SO<sub>3</sub> an die Lewis-Basen  $\text{—Si—}\overline{\text{N}}\text{—}$  und  $\text{—Si—}\overline{\text{O}}\text{—}$  stabilisieren sich dabei durch Umlagerung unter Bildung von Silylester der Amidoschwefelsäuren, Alkylschwefelsäuren und Schwefelsäure. Nach diesen Ergebnissen lag es nahe, SO<sub>3</sub> auch mit der Base  $\text{>Si—}\overline{\text{Cl}}\text{—}$  umzusetzen und so durch Umlagerung des Primäradduktes nach einem Mehrzentrenprozeß zu Silylester der Chloroschwefelsäure zu gelangen nach:

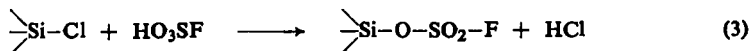


Vertreter der gleichen Verbindungsklasse sollten darüber hinaus auch direkt bei der Einwirkung freier Chloroschwefelsäure auf Alkylchlorosilane unter Austausch des Chlors durch den Chloroschwefelsäurerest und HCl-Abspaltung entstehen:



In der Tat liefern beide Verfahren die gewünschten Produkte in ausgezeichneten Ausbeuten.

In Analogie zur letztgenannten Reaktion könnte man zunächst bei der Umsetzung von Fluoroschwefelsäure mit Alkylchlorosilanen die Bildung von Silylester der Fluoroschwefelsäure und HCl erwarten nach



<sup>1)</sup> VIII. Mittel.: M. SCHMIDT, H. SCHMIDBAUR und J. RUIDISCH, *Angew. Chem.* **73**, 408 [1961].

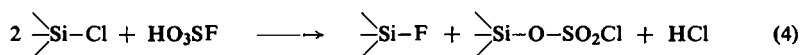
<sup>2)</sup> Vorläufige Mittel.: M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, *Angew. Chem.* **70**, 657 [1958].

<sup>3)</sup> M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, *Angew. Chem.* **70**, 657 [1958]; *Chem. Ber.* **93**, 878 [1960].

<sup>4)</sup> M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, *Angew. Chem.* **70**, 470 [1958] und *Chem. Ber.* **93**, 878 [1960].

<sup>5)</sup> M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, *Angew. Chem.* **70**, 469 [1958].

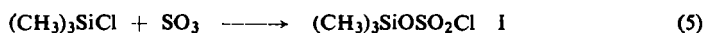
Wir haben aber gefunden, daß beim Einsatz von *Fluoro*-schwefelsäure ebenfalls Silyl-ester der *Chloro*-schwefelsäure entstehen, wobei gleichzeitig Alkylfluorsilan und HCl entwickelt werden:



Wie bei der Einwirkung auf Alkylsiloxane überwiegt also auch hier die fluorierende Wirkung der Fluorosphwefelsäure ihren sulfatierenden Einfluß<sup>6)</sup>.

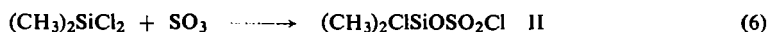
#### ALKYLCHLORSILANE UND SCHWEFELTRIOXID

Äquimolare Mengen an Trimethylchlorsilan und Schwefeltrioxid reagieren bei Temperaturen um  $-30^\circ$  exotherm und quantitativ unter Bildung von Chloroschwefelsäure-trimethylsilylester (I):

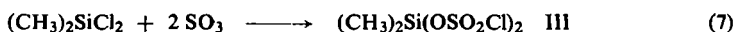


Nebenprodukte entstehen dabei nicht, wenn reine Ausgangssubstanzen eingesetzt werden.

Die beiden Chloratome im *Dimethyldichlorsilan* lassen sich ganz analog stufenweise in Chlorsulfonat-Gruppen überführen. So liefert die Umsetzung von  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  mit einem Mol.  $\text{SO}_3$  Chloroschwefelsäure-[dimethylchlorsilylester] (II):

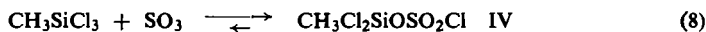


Mit 2 Moll.  $\text{SO}_3$  entsteht dagegen in zweiter Stufe der Bis-chloroschwefelsäureester des Dimethylsilandiols (III):



Auch diese beiden Ester entstehen wie I in hohen Ausbeuten und ohne wesentliche Nebenprodukte.

An die Chloratome in Alkyltrichlorsilanen, z. B. im *Methyltrichlorsilan*, werden die  $\text{SO}_3$ -Moleküle nur noch sehr locker gebunden. Aus den Addukten kann lediglich Chloroschwefelsäure-[monomethyldichlorsilylester] (IV) als destillierbare Verbindung erhalten werden. Der über diese Zusammensetzung hinausgehende Gehalt an  $\text{SO}_3$  wird im Vakuum bereits oberhalb von  $30^\circ$  wieder abgegeben:



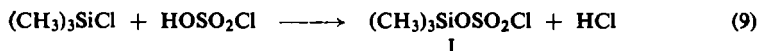
Auch *Siliciumtetrachlorid* wird von  $\text{SO}_3$  nicht mehr zu Chloroschwefelsäurederivaten des Siliciums sulfatiert. Offensichtlich wird durch den zunehmenden Einfluß der Halogenatome die Fähigkeit der Si-Cl-Bindung zur Einlagerung von  $\text{SO}_3$  so stark zurückgedrängt, daß sie beim  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  nur noch teilweise, beim  $\text{SiCl}_4$  gar nicht mehr möglich ist.

#### ALKYLCHLORSILANE UND CHLOROSCHWEFELSÄURE

Chloroschwefelsäure reagiert bereits bei Raumtemperatur mit stöchiometrischen Mengen an *Trimethylchlorsilan* unter stetiger Chlorwasserstoffentwicklung. Diese

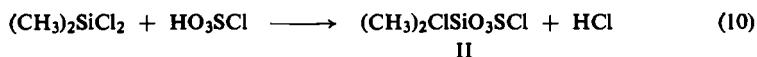
<sup>6)</sup> M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, Chem. Ber. 94, 2446 [1961].

Gasentwicklung wird bei höherer Temperatur stark beschleunigt. Als einziges Produkt entsteht dabei neben HCl I:

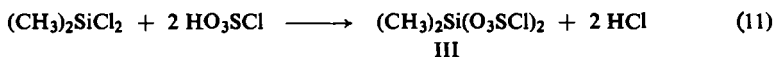


Ein Überschuß an Trimethylchlorsilan kann leicht entfernt werden, während überschüssige Chloroschwefelsäure die Aufarbeitung erschwert und eine Isolierung des Produkts in reiner Form verhindert.

Im *Dimethyldichlorsilan* lassen sich nacheinander beide Cl-Atome gegen  $\text{O}_3\text{SiCl}$ -Reste ersetzen. Aus  $\text{HO}_3\text{SiCl}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  im Molverhältnis 1:1 entsteht II neben HCl

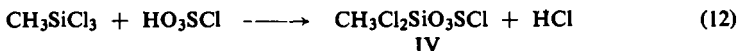


Im Molverhältnis 2:1 entstehen aus den gleichen Komponenten III und HCl:



Sind bei Ansätzen mit beliebigem Molverhältnis Gemische von II und III entstanden, so lassen sich diese durch Destillation leicht voneinander trennen.

Auch mit *Methyltrichlorsilan* ist Chloroschwefelsäure zur Chlorwasserstoffentwicklung befähigt, wenn diese auch schon langsamer verläuft als bei den niederen Methylchlorsilanen. Es entsteht in erster Stufe IV nach der Gleichung:

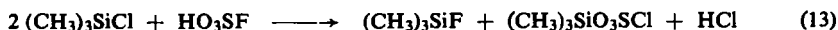


Bereits dieses Monosubstitutionsprodukt zerfällt aber bei der Vakuumdestillation langsam wieder in Umkehrung der Gleichung (8). Höher siedende Produkte sind nicht faßbar. Wie bei der Sulfatierung mit  $\text{SO}_3$  kann also auch nach dieser Methode nur ein Mol  $\text{SO}_3$  pro  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  aufgenommen werden. *Siliciumtetrachlorid* zeigt mit  $\text{HO}_3\text{SiCl}$  keine nennenswerte Reaktion mehr.

#### ALKYLCHLORSILANE UND FLUORSCHWEFELSÄURE

Aus stöchiometrischen Mengen *Trimethylchlorsilan* und Fluorschwefelsäure entwickelt sich bereits unter Normalbedingungen eine große Menge Gas, das deutlich in zwei gut unterscheidbaren Stufen abgegeben wird. Qualitative Untersuchungen ergaben, daß es sich dabei um HCl und Trimethylfluorsilan handelt. Der nicht flüchtige Rückstand verhält sich bei der Destillation recht unübersichtlich und liefert nahezu untrennbare azeotrope Gemische von Silylestern der  $\text{HO}_3\text{SF}$ ,  $\text{HO}_3\text{SiCl}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , deren Zusammensetzung wegen der gleichzeitigen Anwesenheit von  $\text{SO}_3$  und den freien Säuren selbst nicht eindeutig geklärt werden konnte. Daraus war klar zu ersehen, daß die Umsetzung keinesfalls nach der einfachen Gl. (3) verlaufen konnte. Die offensichtlich von Nebenreaktionen begleitete Substitution des Halogens ließ sich auch durch Variation der Versuchsbedingungen nicht vereinfachen.

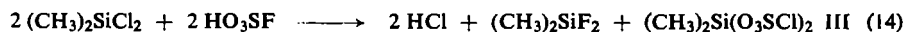
Die Verhältnisse werden jedoch sofort klarer, wenn man die Ausgangsstoffe in anderem Mengenverhältnis miteinander zur Reaktion bringt.  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  und  $\text{HO}_3\text{SF}$  reagieren im Molverhältnis 2:1 eindeutig miteinander nach:



Die Reaktionsprodukte lassen sich dabei in Ausbeuten von über 75% d. Th. isolieren. Da die verwendete Fluoroschwefelsäure immer etwas Schwefelsäure enthält, wird als Nebenprodukt meist auch noch etwas Trimethylsilylsulfat gefunden. Diese Nebenreaktion kann nicht ganz ausgeschlossen werden, weil die Analyse reiner Fluoroschwefelsäure eine recht problematische Aufgabe darstellt und weil sich jede Spur von Feuchtigkeit im Reaktionsgemisch nach der gleichen Richtung hin auswirkt. Ein weiterer Überschuß an Trimethylchlorosilan wirkt sich auf den Reaktionsverlauf nicht mehr aus, erschwert aber wegen seiner Leichtflüchtigkeit die Aufarbeitung.

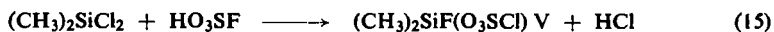
Die Untersuchungen über die Reaktionen von *Dimethyldichlorsilan* mit Fluoroschwefelsäure gestalten sich wegen der stark vermehrten Zahl der Möglichkeiten einer Verbindungsbildung weit schwieriger. Die beiden Stoffe reagieren bereits bei Raumtemperatur unter Gasentwicklung miteinander; im Laufe von einigen Stunden homogenisiert sich das anfangs zweiphasige Gemisch. Zur Auftrennung und Identifizierung der im Reaktionsprodukt enthaltenen Verbindungen bedurfte es einer Aufteilung in ca. 15 verschiedene Fraktionen. Obwohl dadurch die wirklichen Ausbeuten an einigen Produkten nicht mehr einwandfrei feststellbar waren, konnten die hauptsächlichsten Reaktionswege doch im wesentlichen festgelegt werden:

Bei einem äquimolaren Ansatz von  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  und  $\text{HO}_3\text{SF}$  vereinigen sich ca. 55% d. Th. unter Bildung von Chlorwasserstoff, Dimethyldifluorsilan und III nach der Gleichung:



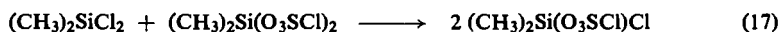
Chlorwasserstoff und  $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$  finden sich zusammen in der ersten, schon bei Raumtemperatur flüchtigen Fraktion; sie lassen sich durch Einleiten in kaltes Wasser, in dem nur HCl absorbiert wird, voneinander trennen. III erscheint bei der Vakuumdestillation als schwerstflüchtige Verbindung.

Beim gleichen Ansatz setzen sich daneben weitere 40% d. Th. unter Bildung von HCl und der neuen Verbindung  $(\text{CH}_3)_2\text{FSiO}_3\text{SiCl}$  (V) um:



Das gebildete Dimethylfluorsilyl-chlorsulfonat erscheint als mittlere Fraktion, die am schwersten von den übrigen Nebenprodukten abtrennbar ist. Die angegebenen 40% Ausbeute sind nicht in Reinsubstanz gefaßt worden; der Wert wurde durch Berechnung aus der Menge an Nebenprodukten extrapoliert.

Neben den bisher genannten Hauptprodukten wurden zusammen mit den leichtflüchtigen Verbindungen HCl und  $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$  auch noch nicht umgesetztes  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  sowie geringe Mengen an Dimethylfluorchlorsilan,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiClF}$ , gefunden. Die mittleren Fraktionen enthalten außer III und V noch nicht zu vernachlässigende Mengen an II. Schließlich hinterbleibt bei der Destillation als nichtflüchtiger Rückstand kristallines Dimethylsilylsulfat<sup>3)</sup>. Während diese letzte Verbindung wieder auf eine geringe Verunreinigung der Fluoroschwefelsäure durch Schwefelsäure zurückzuführen ist, läßt sich die Bildung der anderen Nebenprodukte durch Gl. (16) und (17) erklären:



Die Komproportionierungsreaktion (17) ist experimentell verifizierbar. Alle zuletzt genannten Substanzen entstehen nur in untergeordnetem Maße und lassen sich nicht in präparativen Mengen isolieren. Trotzdem verursachen sie die erwähnten großen Schwierigkeiten bei der Trennung durch fraktionierte Destillation, weil sie durch Bildung azeotroper Gemische und durch mannigfaltige Komproportionierungsreaktionen die quantitative Durchführung der Operationen verhindern können.

Triebkraft der Hauptreaktionen (14) und (15) ist das große Bestreben zur Ausbildung von Si—F-Bindungen, zu deren Gunsten die Si—Cl-Bindungen gerne aufgegeben und in Chlorsulfonatgruppen übergeführt werden. Wie in der Silicon-Chemie häufig beobachtet, sind auch hier wieder die symmetrischen Verbindungen  $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$  und III am meisten begünstigt.

#### EIGENSCHAFTEN DER NEUEN ESTER

Die nach den oben beschriebenen Methoden leicht darstellbaren Methylsilylchlorsulfonate stellen ausnahmslos farblose, destillierbare Flüssigkeiten dar, die sich in inerten organischen Lösungsmitteln gut lösen. In reinem Zustand sind sie lange haltbar, wenn auf peinliche Sauberkeit der Geräte geachtet wird (Schliffette jeder Art werden zersetzt und gelöst). Die Ester rauchen an feuchter Luft so stark wie Chlorschwefelsäure oder Oleum und haben einen erstickenden Geruch. Von Wasser werden sie in stürmischer Reaktion augenblicklich total hydrolysiert unter Bildung von Salzsäure, Schwefelsäure und Alkylsilanolen bzw. Alkyldisiloxanen. Darin unterscheiden sich diese Verbindungen stark von den analogen Alkylestern, die ja bekanntlich wesentlich langsamer hydrolysiert werden.

Chlorschwefelsäure-silylester sind ausgeprägte, starke Sulfatierungsmittel: Amine (auch Pyridin usw.) werden rasch und exotherm in ihre  $\text{SO}_3$ -Addukte übergeführt. Äther und Alkohole werden zu Alkylsulfaten und Alkylschwefelsäuren sulfatiert. Alkylsiloxane und Alkylalkoxysilane werden in Alkylsilylsulfate und -alkylsulfate übergeführt. Als Nebenprodukt entsteht dabei in allen Fällen das zugrundeliegende Alkylchlorsilan.

Darüber hinaus ist auch das Chloratom des Chlorschwefelsäurerestes substituierbar. Mit stöchiometrischen Mengen Wasser in organischen Lösungsmitteln entsteht bei geeigneter Versuchsführung Silylschwefelsäure, mit Schwefelwasserstoff bei tiefen Temperaturen Silylthioschwefelsäure und Disilyltrithionsäure usw. Über diese Reaktionen soll später ausführlich berichtet werden<sup>7,8)</sup>.

Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. WIBERG sind wir für die großzügige Gewährung von Institutsmitteln zu großem Dank verpflichtet. Gleichfalls danken wir dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für finanzielle Unterstützung.

<sup>7)</sup> M. SCHMIDT, H. FISCHER, K. PICHL und H. SCHMIDBAUR, unveröffentlicht.

<sup>8)</sup> M. SCHMIDT und G. TALSKY, Chem. Ber. 94, 1352 [1961].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der Chlorsilane mit  $SO_3$ 

Das zu sulfatierende *Chlorsilan* wird in eine Kühlfalle eingewogen; deren Aufsatz ist mit dem  $P_4O_{10}$ -Rohr des  $SO_3$ -Generators, aus dem die berechnete Menge  $SO_3$  eindestilliert werden kann, verbunden und mit einem  $P_4O_{10}$ - $CaCl_2$ -Rohr verschlossen. Die Apparatur wird auf die erforderliche Temperatur gekühlt (Tab. 1) und unter magnetischem Rühren  $SO_3$  einkondensiert. Anschließend wird das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur gebracht und schließlich kurze Zeit auf  $50^\circ$  erwärmt. Der gebildete Ester wird durch Vakuumdestillation gereinigt. Ausbeuten und Analysen geben die Tab. 1 und 4 (Sdp. s. u.).

## 2. Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der Chlorsilane mit Chloroschwefelsäure

In einem Zweihalsschliffkolben wird eine bekannte Menge reinen *Alkylchlorsilans* magnetisch stark gerührt und aus einem Tropftrichter mit Trockenrohr mit der stöchiometrischen Menge *Chloroschwefelsäure* versetzt. Das gebildete HCl wird nach Passieren eines Rückflußkühlers und eines Trockenrohres in einer Wasservorlage absorbiert. Seine Menge kann acidimetrisch bestimmt werden. Das Reaktionsgemisch wird zuerst bei Raumtemperatur, später bei  $50^\circ$  solange weitergerührt, bis die Gasentwicklung vollkommen aufgehört hat. Nach der Überführung in eine Destillationsapparatur wird das Produkt i. Vak. fraktioniert. Ansätze, Ausbeuten und Analysen geben die Tab. 2 und 4.

Tab. 1. Alkylchlorsilane und  $SO_3$ 

$SO_3$		Chlorsilan		Reakt.-Temp.		Produkt		
[g]	[Mol]	[g]	[Mol]	[°C]		[g]	% d. Th.	Sdp./Torr
6.0	0.075	8.5	0.0785	-30		$(CH_3)_3SiO_3SiCl$		
						11.7	83	$66^\circ/12$
6.0	0.075	10.6	0.082	-15		$(CH_3)_2SiCl(O_3SiCl)$		
						14.2	90	$68^\circ/12$
12.0	0.150	10.6	0.082	-5		$(CH_3)_2Si(O_3SiCl)_2$		
						19.6	90.5	$101^\circ/12$
2.5	0.031	5.0	0.033	10		$CH_3SiCl_2(O_3SiCl)$		
						4.2	58.5	$66^\circ/12$ (Zers.)*

Tab. 2. Alkylchlorsilane und Chloroschwefelsäure

$HO_3SiCl$		Chlorsilan		Reakt.-Zeit		Produkt		
[g]	[Mol]	[g]	[Mol]	[Std.]	[°C]	[g]	% d. Th.	Sdp./Torr
5.8	0.05	5.4	0.05	2	25	$(CH_3)_3SiO_3SiCl$		
						8.0	85.0	$168-169^\circ/730$
17.4	0.15	16.5	0.152	2.5	25	$(CH_3)_2SiCl(O_3SiCl)$		
						25.0	88.5	$66^\circ/12$
17.4	0.15	19.3	0.15	2.5	35	$(CH_3)_2Si(O_3SiCl)_2$		
						25.4	81.0	$68^\circ/12$
11.6	0.10	6.4	0.05	2	35	$(CH_3)_2Si(O_3SiCl)_2$		
						11.5	79.0	$99^\circ/11$
11.6	0.10	15.0	0.10	3	50	$CH_3SiCl_2(O_3SiCl)$		
						17.5	76.0	$66^\circ/12$ (Zers.)*

\*) Destillationsvorlage wird spontan stark erwärmt durch die Rekombination von  $SO_3$  mit Methylchlorsilan (Rückreaktion der Gl. (8)).

## 3. Fluoroschwefelsäure und Trimethylchlorsilan

An den Rückflußkühler der unter 2. beschriebenen Apparatur schließt sich zusätzlich eine Kühlfalle von  $-30^\circ$  an; aus ihr wird der Chlorwasserstoff durch ein Trockenrohr in das

Absorptionsgefäß mit Wasser geleitet. In der Falle kondensiert das bei der (wie unter 2. ausgeführten) Reaktion gebildete Trimethylfluorsilan. Zur Reinigung wird dieses Rohkondensat, in dem große Mengen HCl gelöst sind, durch kaltes Wasser geleitet und nach Passieren eines Trockenrohres erneut auskondensiert. Sowohl der Chlorwasserstoff wie auch evtl. mitgerisenes Trimethylchloresilan werden in Wasser absorbiert bzw. hydrolysiert. Das flüssige Reaktionsgemisch, das im eigentlichen Reaktionskolben hinterbleibt, wird i. Vak. fraktioniert und das reine I abgetrennt. Die geringen Mengen an kristallinem Destillationsrückstand bestehen aus Bis-trimethylsilyl-sulfat vom Schmp. 50–52° (Lit. 9): 56–58°. Ansätze, Ausbeuten und Siedepunkte geben zusammen mit den Analysen die Tab. 3 und 4.

Tab. 3. Alkylchlorosilane und Fluoroschwefelsäure

HO <sub>3</sub> SF		Chlorsilan		Reakt.-Zeit		Produkte						
[g]	[Mol]	[g]	[Mol]	Temp. [°C]	Zeit [Stdn.]	[g]	% d. Th.	Sdp./Torr	[g]	% d. Th.	Sdp./Torr	
10.8	0.108	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCl	23.2	0.21	40/90	1+2	9.5	95.5	17°/730	17.7	86.7	66°/12
10.8	0.108	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCl	23.2	0.21	20/80	1+2	9.2	93.0	17°/730	16.0	78.6	66°/12
20.0	0.20	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	25.8	0.20	20/90	3+2	4.4	46.0	1.8°/730	16.0	55.0	101°/12

Tab. 4. Analysenwerte der Chloroschwefelsäureester, dargestellt mit a) SO<sub>3</sub>, b) HO<sub>3</sub>SiCl und c) HO<sub>3</sub>SF

Formel	Mol.-Gew.	Ber.	Cl			Ber.	SO <sub>3</sub>		
			a	Gef. b	c		a	Gef. b	c
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiO <sub>3</sub> SiCl	188.7	18.36	18.76	18.79	18.41	42.43	42.43	42.53	42.60
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl(O <sub>3</sub> SiCl)	209.1	33.93	33.58	33.18	33.31	38.29	38.15	38.10	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(O <sub>3</sub> SiCl) <sub>2</sub>	289.2	24.52	23.06	24.19	24.74	55.38	54.90	54.93	54.72
CH <sub>3</sub> SiCl <sub>2</sub> (O <sub>3</sub> SiCl)	229.5	46.40	—	46.03	—	34.90	—	38.18	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiF(O <sub>3</sub> SiCl)	192.7	18.40	—	—	18.60	41.55	—	—	41.26

#### 4. Fluoroschwefelsäure und Dimethyldichlorsilan

Diese Umsetzung verläuft im wesentlichen, wie unter 2. und 3. beschrieben. Sollen aus dem komplexen Reaktionsgemisch aber reine Substanzen isoliert werden, so ist eine weitestgehende Auftrennung in eine große Zahl von Fraktionen nötig. Tab. 3 gibt den Ansatz, die Ausbeuten und Siedepunkte der beiden Hauptprodukte. Daneben wurden 9.9 g V (25.5% d. Th.) in einigermaßen reiner Form erhalten. Die Rohausb. dieser Verbindung vom Sdp.<sub>9.5</sub> 46–48° ist jedoch auf ca. 40% d. Th. zu veranschlagen, da die über und unter diesem Siedebereich liegenden Fraktionen noch ca. 5 g der gleichen Substanz enthalten dürften. Sie waren daraus durch Destillation nicht abtrennbar, obwohl nur etwa 5% Verunreinigungen enthalten waren. Weiterhin wurden beim gleichen Ansatz Dimethylfluorchlorsilan vom Sdp. 34°, II vom Sdp.<sub>9.5</sub> 64° und kristallines Dimethylsilylsulfat vom Schmp. 100–105° isoliert. Die Ausbeuten waren nicht exakt bestimmbar und nur geringe Mengen wurden in reiner Form gefaßt. Analysenwerte gibt die Tab. 4.

9) W. I. PATNODE und F. C. SCHMIDT, J. Amer. chem. Soc. 67, 2272 [1945], und L. H. SOMMER, E. W. PIETRUSZA, G. T. KERR und F. C. WHITMORE, ebenda 68, 156 [1946].