

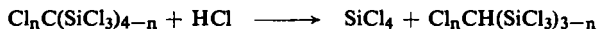
## RICHARD MÜLLER und WINFRIED MÜLLER

Über Silikone, LXXXIII<sup>1)</sup>**Spaltung von Si—C-Bindungen in Trichlorsilylgruppen enthaltenden Methanen und Chlormethanen<sup>2)</sup>**

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

(Eingegangen am 21. November 1963)

Aus Trichlorsilylgruppen enthaltenden Chlormethanen wurde mit Chlorwasserstoff in Gegenwart geringer Mengen Dimethylanilin eine dieser Gruppen als Siliciumtetrachlorid abgespalten:



Von den entsprechenden Methanen ging nur Tris-trichlorsilyl-methan diese Reaktion ein. Das beschriebene Verfahren kann zur Aufklärung der Struktur dieser und ähnlicher Verbindungen dienen.

Die schwach polare Si—C-Bindung wird durch Substituenten in verschiedener Weise beeinflusst, je nachdem an welches der beiden Elemente diese gebunden sind. So steigt z. B. infolge verstärkter Polarität die Empfindlichkeit der Si—C-Bindung gegenüber heterolytischer Spaltung, wenn am Kohlenstoff Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist<sup>3)</sup>.

Davon ausgehend, haben G. FRITZ, J. GROBE und D. KSINSIK<sup>4)</sup> ein quantitatives Verfahren zur Gruppenbestimmung in kohlenstoffchlorierten Methylchlorsilanen und Silmethylenen durch alkalische Hydrolyse entwickelt. Der Einfluß der Substituenten am Silicium auf die Beständigkeit der Si—C-Bindung gegenüber Halogenwasserstoffen wurde weiterhin von G. FRITZ und D. KUMMER<sup>5)</sup> an Phenylsilanen untersucht. Danach vermindert sich mit steigender Negativität des Substituenten der polare Anteil der Si—C-Bindung, wodurch diese gegenüber heterolytischen Angriffen weniger empfindlich wird.

Wir untersuchten bei den von uns in anderem Zusammenhang<sup>1,6)</sup> bearbeiteten Trichlorsilylgruppen enthaltenden Methanen und Chlormethanen die Spaltung der Si—C-Bindungen durch Chlorwasserstoff in Gegenwart geringer Mengen Dimethylanilin. Der Zusatz des tertiären Amins war notwendig, da Chlorwasserstoff allein lediglich Trichlorsilyl-trichlormethan (Ic) und auch dieses nur in 6-proz. Ausbeute spaltete.

<sup>1)</sup> LXXXII. Mitteil.: RICH. MÜLLER und W. MÜLLER, Chem. Ber. 97, 1111 [1964], vorstehend.

<sup>2)</sup> Teil einer bei der Techn. Universität Dresden einzureichenden Dissertat. von WINFRIED MÜLLER.

<sup>3)</sup> W. NOLL, Chemie und Technologie der Silicone, S. 204, 415, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1960.

<sup>4)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 302, 175 [1959].

<sup>5)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 308, 105 [1961].

<sup>6)</sup> RICH. MÜLLER und W. MÜLLER, Chem. Ber. 96, 2894 [1963].



Gef.  $\text{Cl}_{(\text{h})}$  \*) 50.0. Aus dem Wert für hydrolysierbares Chlor errechnete sich folgende Zusammensetzung: 27.6 g (163 mMol) II (Ausb. 81 %) und 18.4 g (154 mMol) III c (Ausb. 76 %).

II ließ sich durch Umsetzen des erhaltenen Reaktionsgemisches mit absol. Äthanol in *Tetraäthoxysilan*  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  überführen. Ausb. 23.0 g (110 mMol, 67 %), Sdp. 168–169°,  $n_D^{20}$  1.3834 (Lit.<sup>3)</sup>: 1.3831). Aus dem bei dessen Destillation anfallenden Vorlauf schied sich III c durch Versetzen mit Wasser ab. Der flüssige Anteil mit dem höheren spezif. Gewicht wurde abgetrennt, getrocknet und destilliert. Sdp. 60–62°,  $n_D^{20}$  1.4450 (Lit.<sup>7)</sup>: 1.4455). III c wurde auch gaschromatographisch identifiziert.

b) *Ohne tert. Amin*: Eingesetzt wurden 51.0 g (202 mMol) Ic; Reaktionszeit 3 1/2 Stdn., Temperatur 150°. Reaktionsprodukte: 3.0 g, Siedebereich 48–57°; Gef.  $\text{Cl}_{(\text{h})}$  45.0. Hieraus errechneten sich: 1.62 g (9.5 mMol) II (Ausb. 5 %) und 1.38 g (11.6 mMol) III c (Ausb. 6 %). Aufarbeitung wie unter a).

2. *Spaltung von Ib*: Eingesetzt wurden 100 g (284 mMol) Ib und 10 g Dimethylanilin; Reaktionszeit 4 Stdn., Temperatur 140°. Reaktionsprodukte: 42 g (247 mMol) II (Ausb. 87 %), Sdp. 56–58°.

$\text{Cl}_4\text{Si}$  (169.9) Ber.  $\text{Cl}_{(\text{h})}$  83.47 Gef.  $\text{Cl}_{(\text{h})}$  83.3

50 g (229 mMol) III b (Ausb. 81 %), Sdp. 146–147°.

$\text{CHCl}_3\text{Si}$  (218.4) Ber. C 5.50 H 0.46  $\text{Cl}_{(\text{h})}$  48.71 Si 12.86

Gef. C 5.4 H 0.6  $\text{Cl}_{(\text{h})}$  48.9 Si 12.6

Die Ausbeuten sind in weitem Bereich von der Menge des Katalysators unabhängig (vgl. Tab. 2).

Tab. 2. Abhängigkeit der Ausbeute an II von der Menge des Katalysators bei der Spaltung von Ib

Katalysator (%)	Lösungsmittel	Ausb. an II (%)
5	—	82
2	—	82
1	Xylol	70

3. *Spaltung von Ia*: Eingesetzt wurden 50 g (111 mMol) Ia und 5 g Dimethylanilin; Reaktionszeit 6 Stdn., Temperatur 60°. Reaktionsprodukte: 14 g (82 mMol) II (Ausb. 74 %), Sdp. 57–58°; Gef.  $\text{Cl}_{(\text{h})}$  83.2.

28 g (88 mMol) III a (Ausb. 79 %), Sdp. 67–69°.

$\text{CHCl}_7\text{Si}_2$  (317.4) Ber.  $\text{Cl}_{(\text{h})}$  67.03 Gef.  $\text{Cl}_{(\text{h})}$  67.2

4. *Spaltung von IV*: Eingesetzt wurden 155 g (372 mMol) IV und 15.5 g Dimethylanilin; Reaktionszeit 3 Stdn., Temperatur 100°. Reaktionsprodukte: 52 g (306 mMol) II (Ausb. 82 %), Sdp. 56–58°; Gef.  $\text{Cl}_{(\text{h})}$  83.3.

85 g (300 mMol) V (Ausb. 81 %), Sdp. 184–186°.

$\text{CH}_2\text{Cl}_6\text{Si}_2$  (282.9) Ber.  $\text{Cl}_{(\text{h})}$  75.19 Gef.  $\text{Cl}_{(\text{h})}$  75.20

##### 5. Reaktionsbedingungen erfolglos versuchter Spaltungen

a) *Tetrakis-trichlorsilyl-methan*: In eine Lösung von 5.0 g  $(\text{Cl}_3\text{Si})_4\text{C}$  und 0.5 g Dimethylanilin in Toluol wurde in der Siedehitze 3 Stdn. lang Chlorwasserstoff eingeleitet.

b) *Bis-trichlorsilyl-chlormethan (III a)*: 64.0 g III a und 6.4 g Dimethylanilin wurden 4 Stdn. unter Einleiten von Chlorwasserstoff auf 150° erhitzt.

\*)  $\text{Cl}_{(\text{h})}$  = hydrolysierbares Chlor.

7) Chemiker-Kalender, S. 213, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956.