

## RICHARD MÜLLER, SIGRID REICHEL und CHRISTIAN DATHE

Über Silikone, LXXXVI<sup>1)</sup>Trifluorsilylsubstituierte Methane und Chlormethane<sup>2)</sup>

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

(Eingegangen am 29. Januar 1964)

Durch Fluorierung der entsprechenden Chlorverbindungen mit Antimontrifluorid wurden Mono- und Bis-trifluorsilyl-methane und -chlormethane sowie Tris-trifluorsilyl-methan dargestellt.

Im Rahmen von Arbeiten über am Silicium verschieden substituierte Silylmethane und -chlormethane haben wir die, mit Ausnahme von IV<sup>3)</sup>, bisher nicht beschriebenen Trifluorsilyl-methane und -chlormethane I—VII aus den entsprechenden Chlorsilanen durch Fluorierung mit Antimontrifluorid hergestellt.

$F_3SiCH_2Cl$	$F_3SiCHCl_2$	$F_3SiCCl_3$	$(F_3Si)_2CH_2$	
I	II	III	IV	
$(F_3Si)_2CHCl$	$(F_3Si)_2CCl_2$	$(F_3Si)_3CH$	$Cl_3SiCH_3$	
V	VI	VII	VIII	
$Cl_3SiCH_2Cl$	$Cl_3SiCHCl_2$	$Cl_3SiCCl_3$	$(Cl_3Si)_2CH_2$	
IX	X	XI	XII	
$(Cl_3Si)_2CHCl$	$(Cl_3Si)_2CCl_2$	$(Cl_3Si)_3CH$	$(Cl_3Si)_3CCl$	$(Cl_3Si)_4C$
XIII	XIV	XV	XVI	XVII

Die Chlorverbindungen des Methyltrichlorsilans (VIII) waren durch Chlorieren bei Raumtemperatur im UV-Licht erhältlich. Bei dreifachem Überschuß an VIII fielen die drei möglichen Chlorierungsprodukte IX—XI nebeneinander an. XI wurde allerdings besser durch Perchlorieren von VIII nach F. RUNGE und W. ZIMMERMANN<sup>4)</sup> dargestellt.

Entsprechend erhielten wir nach Gl. (1) durch unvollständige Chlorierung von Bis-trichlorsilyl-methan<sup>5)</sup> (XII) sowohl Bis-trichlorsilyl-mono- (XIII) als auch -dichlormethan<sup>6)</sup> (XIV) im Verhältnis 1 : 1.

1) LXXXV. Mittel.: RICH. MÜLLER und G. MEIER, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

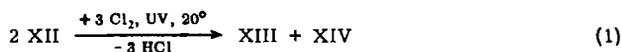
2) Teile bei der Techn. Universität Dresden einzureichender Dissertatt. von SIGRID REICHEL und CHRISTIAN DATHE.

3) H. GROSSE-RUYKEN und H. BEYER, Chem. Techn. 8, 689 [1956].

4) Chem. Ber. 87, 282 [1954].

5) RICH. MÜLLER und G. SEITZ, Chem. Ber. 91, 22 [1958]; Dissertat. G. SEITZ, Techn. Hochschule Dresden 1954.

6) A. D. PETROW, W. F. MIRONOW, W. A. PONOMARENKO und Je. A. TSCHERNYSCHEW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR [N. S.] 97, 687 [1954], C. 1955, 6013.



XIV stellten wir einfacher durch vollständige Chlorierung von XII her<sup>6)</sup>.

Tris-trichlorsilyl-methan (XV) bildet sich bei der Umsetzung von Chloroform mit Silicium-Kupfer-Gemischen. Es wurde geschmolzen und in entsprechender Weise zum Tris-trichlorsilyl-chlormethan (XVI)<sup>5)</sup> chloriert. Tetrakis-trichlorsilyl-methan (XVII) erhält man durch direkte Synthese aus XVI<sup>7)</sup>. Die Verbindungen IX, X, XIII und XIV konnten durch mehrmalige fraktionierte Destillation gaschromatographisch rein gewonnen werden. XI, XVI und XVII ließen sich durch Sublimation reinigen.

#### DARSTELLUNG DER TRIFLUORSILYLVERBINDUNGEN

Die untersuchten Chlorsilane verhielten sich gegenüber Antimontrifluorid verschieden. Während zum Erzielen brauchbarer Ausbeuten an I, II, IV, V und VI Verwendung von Lösungsmitteln (Benzol, Toluol, Xylol) nicht unbedingt notwendig, Kühlen wegen exothermer Reaktion dagegen vorteilhaft war, mußte die Umsetzung von XV, besonders aber von XI, mit Antimontrifluorid unter sehr milden Bedingungen durchgeführt werden. Ohne Lösungsmittel erfolgte in diesen Fällen trotz Kühlung weitgehende Zersetzung unter Abspaltung erheblicher Mengen von Siliciumtetrafluorid, auch wenn das gebildete Fluorsilan sofort abdestilliert wurde.

Beim Versuch, XVI mit  $\text{SbF}_3$  in obigen Lösungsmitteln zu fluorieren, wurde schon bei  $5-10^\circ$  die Si-C-Bindung gespalten. Auch bei  $-70^\circ$  in Di-n-butyläther wurde das in der Ausgangssubstanz enthaltene Silicium fast vollständig in  $\text{SiF}_4$  verwandelt. Fluorsilane waren nur in Spuren durch Schwarzfärbung bei Zugabe von Ammoniumfluorid und Silbernitrat nachweisbar<sup>8)</sup>. Die geringen Mengen reichten zur Abtrennung nicht aus. Mit Zinkfluorid als milderem Fluorierungsmittel erscheint diese Umsetzung aussichtsreicher. XVII reagierte in Xylol nicht mit Antimontrifluorid, in Äther oder Di-n-butyläther aber setzte es sich glatt zum Fluorsilan um. Über die Fluorierungen von XVI und XVII wird in einer späteren Arbeit berichtet werden. Offenbar entstehen die entsprechenden Trifluorsilylverbindungen, die wir jedoch bisher nicht isolieren konnten. Die Neigung zur Spaltung von Si-C-Bindungen unter Bildung von Siliciumtetrafluorid nimmt zu in der Reihe: IX, XII < X < XIII < XIV < XV < XI < XVI.

Aus den Trichlorsilylverbindungen IX-XV wurden mit Antimontrifluorid die entsprechenden Trifluorsilyl-derivate I-VII erhalten.

Da auf Grund der Analysen der verwendeten Chlorsilane und der aus ihnen erhaltenen Trifluorsilylverbindungen nicht an der Reinheit der letzten zu zweifeln war, ergibt sich (s. Tab. I), daß bei den Verbindungen IV, V und VI die Zahl der Chloratome am Kohlenstoff, im Gegensatz zu der Zahl der entsprechenden Cl-Atome bei I, II und III, auf die Lage der Siedepunkte keinen Einfluß hat. Weiterhin sind die Chloratome am Kohlenstoff in sämtlichen isolierten Verbindungen erhalten geblieben. Um C-Cl-Bindungen mit Antimontrifluorid umzusetzen, müssen bestimmte Voraussetzungen in bezug auf den Bau der Molekel erfüllt sein. Nur geminale oder trigemi-

<sup>7)</sup> RICH. MÜLLER und W. MÜLLER, Chem. Ber. 96, 2894 [1963].

<sup>8)</sup> RICH. MÜLLER und CHR. DATHE, J. prakt. Chem. [4] 22, 232 [1963].

Tab. 1. Ergebnisse der Fluorierungsreaktionen

Fluorsilan	Ausgangsprodukte		Sdp. des fluorierten Produktes (°C/760 Torr)	Rohausb. (% d. Th.)	Analysen	
	Chlor- silan (Mol)	SbF <sub>3</sub> (Mol)			Mol.-Gew.*)	F (%)
I	0.50	1.00	26–27	86	Ber. 134.5 Gef. 135	42.53 41.8
II	0.50	0.75	39.5	80	Ber. 169.0 Gef. 169	33.72 33.8
III	0.53	0.52	45	80**)	Ber. 203.5 Gef. 204	28.01 28.1
IV	0.30	1.00	35.5	82	Ber. 184.2 Gef. 187	61.89 61.4
V	0.16	0.60	37–38	84	Ber. 218.6 Gef. 221	52.14 52.2
VI	0.41	1.10	34–34.5	84	Ber. 253.1 Gef. 255	45.03 44.9
VII	0.20	0.62	42	76**)	Ber. 268.3 Gef. 261	63.73 62.1***)
(F <sub>3</sub> Si) <sub>3</sub> CCl	0.09	0.60	—	(70 SiF <sub>4</sub> )**)		

\*) Aus den Dampfdichten nach REGNAULT.

\*\*\*) In Xylol bzw. Benzol.

\*\*\*\*) Benzol-haltig s. u.

nale Chloratome in unmittelbarer Nähe halogenierter Doppelbindungen lassen sich gegen Fluor<sup>9)</sup> austauschen. Solche Chloratome sind gegebenenfalls in X, XI und XIV vorhanden, da sich das kovalent ungesättigte, halogenierte Siliciumatom unter Umständen ähnlich wie eine Doppelbindung auswirken kann. R. A. BENKESER und Mitarbb.<sup>10)</sup> haben nämlich gezeigt, daß sich die Gruppierung  $\text{>C}=\text{C}-\text{Si}<$  wie eine konjugierte Doppelbindung, welche die Meerwein-Reaktion gibt, verhalten kann. Beide Voraussetzungen reichten aber unter den bisher angewandten Versuchsbedingungen in fast allen Fällen nicht aus, um eine Fluorierung der C–Cl-Bindungen ohne deren gleichzeitige Spaltung unter Bildung von SiF<sub>4</sub> zu bewirken. Nur bei XI scheinen in geringem Umfang, offenbar begünstigt durch die trigeminalen Chloratome, auch Fluorierungen am Kohlenstoff stattgefunden zu haben. Die nur in sehr kleiner Menge erhaltenen Produkte müssen noch näher untersucht werden.

Verglichen mit H<sub>3</sub>CSiF<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>2</sub> und (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiF<sup>8)</sup> fällt die große Hydrolysenempfindlichkeit der hergestellten Verbindungen auf, was sie in dieser Hinsicht den Alkoxyfluorsilanen verwandt erscheinen läßt<sup>11)</sup>.

Für die Überlassung der Substanzen XII, XV und XVII, für die Bestimmung der Mol.-Gewichte sowie für die gaschromatographischen und sonstigen Analysen danken wir den Herren Dipl.-Chem. W. MÜLLER, Dr. rer. nat. habil. H. REUTHER, Dr. rer. nat. H. ROTZSCHE und Dr. rer. nat. L. HEINRICH.

<sup>9)</sup> RICH. MÜLLER und CHR. DATHE, J. prakt. Chem. [4] 13, 306 [1961].

<sup>10)</sup> R. A. BENKESER, E. W. BENNETT und R. A. HICKNER, J. Amer. chem. Soc. 79, 6253 [1957].

<sup>11)</sup> D. F. PEPPARD, W. G. BROWN und W. C. JOHNSON, J. Amer. chem. Soc. 68, 76 [1946].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Fluorierungen wurden in gleicher Weise durchgeführt. Dabei mußte wegen der großen Hydrolysenempfindlichkeit der Chlor- und Fluorsilane Luftfeuchtigkeit sorgfältig ausgeschlossen werden. Als Apparat diente ein mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Intensivkühler versehener Dreihalskolben. Der Kühler trug zum Ableiten von gegebenenfalls sich bildendem  $\text{SiF}_4$  ein Rohr, das über eine Sicherheitsflasche zu einer mit 100 ccm Methanol<sup>12, 13</sup>) beschickten, auf  $-78^\circ$  gekühlten Falle führte.

Als Beispiele für die Darstellung auch aller übrigen Verbindungen seien aufgeführt:

*Tris-trifluorsilyl-methan (VII)*: 83 g (0.20 Mol) *XV* wurden in 150 ccm gut getrocknetem Xylol (oder auch Benzol bzw. Toluol) gelöst und unter Rühren und Kühlen mit Eis/Kochsalz zu einer Suspension von 110 g (0.62 Mol) *Antimontrifluorid* in 150 ccm Xylol getropft. Nach 1–2 Stdn. ließ man das Reaktionsgemisch langsam Raumtemperatur annehmen und über Nacht stehen. In der mit Methanol beschickten Kühlfalle wurden 4 g *Siliciumtetrafluorid* gefunden. Es hatten sich demnach 6.4% des in der Ausgangssubstanz enthaltenen Siliciums in  $\text{SiF}_4$  verwandelt.

Um zu vermeiden, daß nicht umgesetztes Antimontrifluorid unter Spaltung von Si–C-Bindungen mit den Fluorsilanen weiter reagierte, mußte vor der Destillation von den Feststoffen abgesaugt werden. Beim Absaugen kondensierten 41 g (76%) mit ~3% Benzol verunreinigtes *VII* in zwei auf  $-78^\circ$  gekühlten Fallen. Zur Reinigung wurde das Produkt 2mal über eine kleine Vigreux-Kolonnen destilliert. Das Benzol bildet mit *VII* ein bei  $42^\circ$  siedendes Azeotrop, so daß es sich nicht vollständig entfernen läßt. Reines, wie *VI* ohne Lösungsmittel hergestelltes *VII* siedet bei  $39.5-40.5^\circ$ . (Wegen des hohen Dampfdruckes der jeweiligen Destillate mußten die Vorlagen mit Kohlendioxidschnee gekühlt werden.)

*Bis-trifluorsilyl-dichlormethan (VI)*: An der mit 196 g (1.10 Mol) *Antimontrifluorid* beschickten, oben beschriebenen Apparatur wurde der Rückflußkühler gegen eine Rektifikationskolonne ausgetauscht. Nach Zusatz von 145 g (0.41 Mol) *XIV* ließ sich entstehendes *VI* sofort bei  $34-34.5^\circ$  abdestillieren. Die Reaktionstemperatur wurde durch ein höchstens  $90^\circ$  heißes Wasserbad so geregelt, daß die Umsetzung innerhalb von ~10 Stdn. beendet war. *VI* (88 g, 84%) wurde durch Rektifikation gereinigt.

Die Trifluorsilylverbindungen sind, in Glasgefäßen eingeschmolzen, bei  $-20^\circ$  monatelang haltbar. Bei Raumtemperatur werden die Ampullen u. U. durch Überdruck infolge Zersetzung gesprengt. Einzelheiten der Fluorierungsreaktionen, einschließlich der Mol.-Geww. und der Fluoranalysen der erhaltenen Produkte, sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Reinheit der Ausgangs- und Endprodukte wurde gaschromatographisch unter den in Tab. 2 aufgeführten Bedingungen geprüft.

Die IR-Spektren der dargestellten Fluorsilane werden später veröffentlicht.

Tab. 2. Ausführung der gaschromatographischen Analysen

Verbindungen	Länge (m)	Säule Durchmesser (mm)	Füllung	Temperatur ( $^\circ\text{C}$ )	Trägergas ( $\text{H}_2$ /Stde.)
I–VII	1.5	6.0	20% Silikonöl DC 704 auf Sterchamol	25	3
IX–XI	2.0	6.0	3% Silikongummi 7100 auf Rysorb*)	100	4
XII–XIV	2.0	6.0	3% Silikongummi 7100 auf Rysorb*)	180	4

\*) Trägermaterial aus der CSSR.

<sup>12)</sup> G. TARBUTTON, E. P. EGAN JR. und S. G. FRARY, J. Amer. chem. Soc. 61, 2555 [1939].

<sup>13)</sup> E. F. JZARD und STEPHANIE L. KWOLEK, J. Amer. chem. Soc. 73, 1156 [1951].