

Über Silikone. LXIV<sup>1)</sup>**Elementares Fluor als Radikalspender  
bei der Chlorierung von Methylchlorsilanen**

Von RICH. MÜLLER und R. KÖHNE

Mit 2 Abbildungen

**Inhaltsübersicht**

Methylchlorsilane lassen sich in Gegenwart von geringen Mengen elementaren Fluors ohne Einwirkung von Licht in der Methylgruppe chlorieren. Das Fluor wirkt dabei als Radikalspender. Am Silizium oder am Kohlenstoff fluoriierte Verbindungen entstehen nur ganz untergeordnet.

(Chlormethyl)methyldichlorsilan, (Chlormethyl)dimethylchlorsilan und (Dichlormethyl)dimethylchlorsilan wurden abgetrennt.

---

Am Silizium gebundene Methylgruppen in dampfförmigen wie auch flüssigen Methylchlorsilanen lassen sich bekanntlich bei Bestrahlung mit UV-Licht mit elementarem Chlor über Chlor-Radikale chlorieren<sup>2)</sup><sup>3)</sup>. Zur Erzielung hoher Ausbeuten an monochloriertem Produkt müssen die Umsetzungsprodukte möglichst schnell aus der Reaktionszone entfernt werden. Bei der Dampfphasenchlorierung erhitzt man das Chlorsilan in einem Kolben (s. Abb. 2, rechter Teil) zum Sieden und läßt den Dampf durch eine Füllkörperkolonne in den Reaktionsraum eintreten, in den Chlor eingeleitet und der gleichzeitig mit UV-Licht bestrahlt wird. Das Umsetzungsprodukt wird über einen Rückflußkühler und die Kolonne in den Kolben zurückgeführt, so daß sich das chlorierte, höher siedende Produkt darin anreichert, während das noch nicht chlorierte, niedriger siedende Ausgangsprodukt immer wieder in den Chlorierungsraum getrieben wird. Der Vorgang ist beendet, wenn im Kolben die Siedetemperatur des monochlorierten Produktes erreicht ist<sup>4)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Über Silikone 63: s. RICH. MÜLLER u. D. MROSS, Z. anorg. allg. Chemie, im Druck.

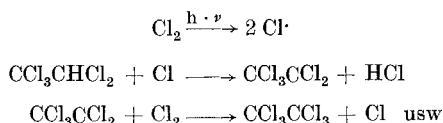
<sup>2)</sup> R. H. KRIEBLE u. J. R. ELLIOTT, J. Am. Chem. Soc. **67**, 1810 (1945).

<sup>3)</sup> J. L. SPEIER, J. Am. Chem. Soc. **71**, 273 (1949).

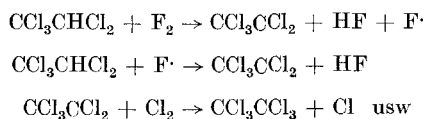
<sup>4)</sup> V. F. MIRONOV u. V. A. PONOMARENKO, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk 1957, 199.

Es wurden in dieser Weise Dimethyldichlorsilan, Trimethylchlorsilan, Tetramethylsilan und Hexamethyldisiloxan „mono“-chloriert. Es gab dabei — wahrscheinlich nach vorübergehender Hemmung und dann plötzlich wieder einsetzender Reaktion — oft Explosionen unter starker Rußabscheidung vor allem an den Wandungen, wodurch das UV-Licht unwirksam wurde. Die Explosionen konnten auch durch Beimischen von Stickstoff zum Chlor (Vol.-Verh. 2:1) nicht mit Sicherheit vermieden werden.

Außerdem wurden die UV-Brenner bei Dauerbenutzung schnell unbrauchbar und mußten durch neue ersetzt werden. Es wurde daher nach einer anderen Quelle für die Chlorierung initiiierende Radikale gesucht. Nach W. T. MILLER, S. D. KOCH und F. W. MACLAFFERTY<sup>5)</sup> reagiert Pentachloräthan mit Chlor im Dunkeln bei 80—100°C nicht. Erst beim Bestrahlen mit UV-Licht setzt die Reaktion unter Bildung von Hexachloräthan ein:



Pentachloräthan liefert aber auch im Dunkeln Hexachloräthan, wenn man es als Flüssigkeit bei 97—105°C mit einem Gemisch von Chlor und Fluor (100:1) behandelt. Es entsteht nur sehr wenig Pentachlorfluoräthan. Wegen der im Vergleich zu anderen Halogenen sehr niedrigen Dissoziationsenergie der Fluormolekel und der hohen Bindungsenergie des Fluorwasserstoffs findet offenbar folgender Vorgang statt:



Der gebildete Fluorwasserstoff wirkt nicht fluorierend.

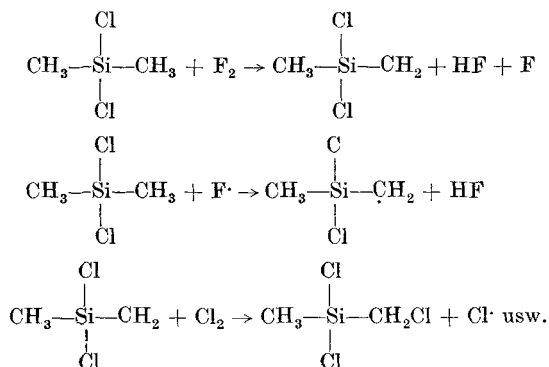
In entsprechender Weise konnten nun auch Methylchlorsilane als Dampf im Dunkeln chloriert werden, wenn man Chlorgas einleitete, dem 3—5% Fluor beigemischt waren. Es wurden in gleichen Zeiten die gleichen Ausbeuten an Monochlorierungsprodukt wie bei der Dampfphasenchlorierung im UV-Licht erzielt.

Bei Übertragung des Verfahrens in den Großbetrieb kann bei diesem Verfahren mit Fluor von nicht bruchfesten Glas- oder Quarzapparaturen abgegangen werden.

Das von uns erhaltene Ergebnis war nicht ohne weiteres zu erwarten, da zunächst angenommen werden mußte, daß das sehr angriffsfreudige Fluor

<sup>5)</sup> W. T. MILLER, S. D. KOCH u. F. W. MACLAFFERTY, J. Amer. chem. Soc. 78, 4992 (1956).

bevorzugt die sehr reaktionsfähigen Si—Cl- in Si—F-Bindungen verwandeln werde. Überraschenderweise konnte aber verseifbares Fluor nur in sehr geringen Mengen nachgewiesen werden (um 0,3%). Auch unverseifbares an Kohlenstoff gebundenes Fluor, also z. B. in Form von  $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{F})\text{SiCl}_2$ , war kaum vorhanden. Fluorolyse, also Sprengung der C—Si-Bindungen, trat nicht in Erscheinung. Es laufen offenbar folgende Vorgänge ab:



### Versuchsteil

Zur Darstellung des Fluors wurde ein kleiner Laboratoriums-Generator verwendet, der von L. M. DENNIS, J. M. VEEDER und E. G. ROCHOW<sup>6)</sup> und (etwas vereinfacht) von A. L. HENNE<sup>7)</sup> beschrieben worden ist (Abb. 1).

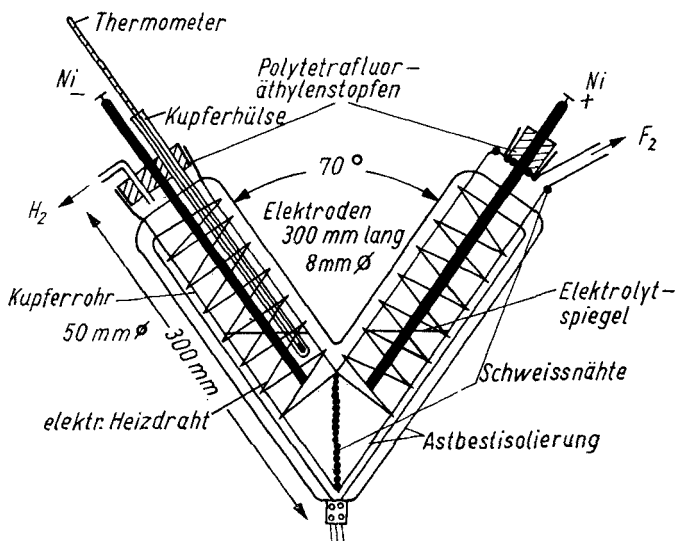


Abb. 1. Fluorgenerator

<sup>6)</sup> L. M. DENNIS, J. M. VEEDER u. E. G. ROCHOW, J. Amer. chem. Soc. **53**, 3263 (1931).

<sup>7)</sup> A. L. HENNE, J. Amer. chem. Soc. **60**, 96 (1938).

Er ist verhältnismäßig leicht aufzubauen. Wir konnten mit ihm wochenlang ununterbrochen arbeiten, ohne daß eine besondere Wartung erforderlich gewesen wäre.

Er lieferte als Mitteltemperaturzelle bei etwa 110—170 °C mit  $\text{KF} \cdot 2 \text{HF}$  als Elektrolyten etwa 1 g Fluor/Std. Fluorwasserstoff wurde nicht nachgefüllt, wodurch der Elektrolyt allmählich an diesem verarmte. Dadurch erklärte sich der Temperaturanstieg. Die Elektroden bestanden aus Nickel. Der Anodenraum wurde mit Stickstoff gespült, wodurch im Anfang immer wieder auftretende Explosionen schließlich vermieden wurden. Statt der in der Literatur angegebenen Schraubverschlüsse benutzten wir Polytetrafluoräthylenstopfen. Die Spannung betrug etwa 12 Volt, die Stromstärke lag bei etwa 2,5 Amp.

### (Chlormethyl)-methyldichlorsilan

600 g Dimethyldichlorsilan (Sdp. 70 °C) wurden 37 Std. mit einem über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrockneten Chlor-Stickstoffstrom im Vol.-Verh. 1:2, dem etwa 3% Fluor (bezogen auf Chlor) zugemischt waren, chloriert. Es wurde die gleiche Glasapparatur verwendet wie bei der Chlorierung im UV-Licht (Abb. 2). Kurz vor dem Chlorierungsaufsatz wurde dem Chlor-Stickstoff-

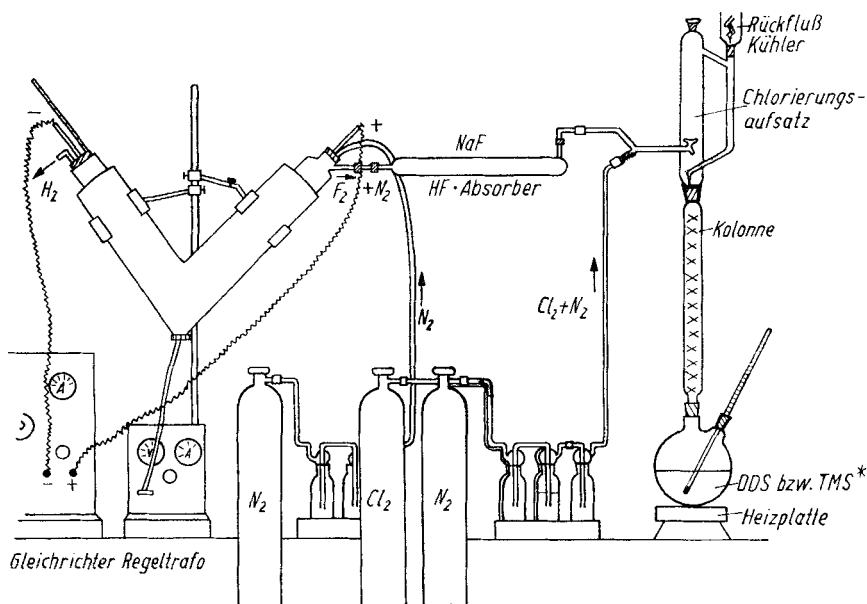


Abb. 2. Chlorierung in Gegenwart von Fluor ohne UV-Licht.

\* Dimethyldichlorsilan bzw. Trimethylmonochlorsilan

Strom das gleichfalls mit etwas Stickstoff verdünnte Fluor beigemischt, das in dem Labor-Generator entwickelt und in einem mit  $\text{NaF}$  beschickten eisernen Absorptionsgefäß von mitgerissenem  $\text{HF}$  befreit wurde. Die Menge Fluor errechneten wir aus den elektrischen Daten bei Annahme einer Stromausbeute von 50%.

Sobald im Kolben eine Siedetemperatur von 122 °C erreicht war, wurde die Chlorierung abgebrochen. Aus dem Rohprodukt (735 g) wurden durch frakt. Destillation neben etwa 80 g unumgesetztem Dimethyldichlorsilan, 382 g (Chlormethyl)-methyldichlorsilan (Sdp.

122°C) erhalten (50,2% Ausbeute, bez. auf  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ ). Der Rückstand bestand aus höher chlorierten Produkten:

$(\text{CH}_2\text{Cl})\text{CH}_3\text{SiCl}_2$  (163,5)

gef.:  $\text{Cl}_{\text{hydrol.}}$  43,3%;  $\text{F}_{\text{gesamt}}$  0,2%;  $\text{F}_{\text{hydrol.}}$  0,2%; Mol.-Gew. 169

ber.:  $\text{Cl}_{\text{hydrol.}}$  43,37%;  $\text{F}_{\text{gesamt}}$  —;  $\text{F}_{\text{hydrol.}}$  —;

	gefunden:	% $\text{F}_{\text{gesamt}}$	% $\text{F}_{\text{hydrol.}}$
Vorlauf	(128 g)	0,7%	0,3%
Rückstand	(170 g)	0,2%	0,2%

### (Chlormethyl)-dimethylchlorsilan

1000 g Trimethylchlorsilan (Sdp. 57°C) wurden 75 Std., wie oben beschrieben, chloriert, bis die Siedetemperatur im Kolben 126°C erreicht hatte. (Chlormethyl)-dimethylchlorsilan siedet bei 115°C. Die Endtemperatur wurde bei diesem Versuch absichtlich höher gewählt, um auch mehrfach chlorierte Produkte isolieren zu können. Es wurden 1154 g Rohprodukt erhalten und durch fraktionierte Destillation in einer 1,2-m-Füllkörperkolonne 540 g (Chlormethyl)-dimethylchlorsilan (Sdp. 115°C, 40,9% Ausbeute, bez. auf  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$ ) und 66 g (Dichlormethyl)dimethylchlorsilan (Sdp. 148—150°C, 3,8% Ausbeute) abgetrennt.

$(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$  (143,1)

gef.:  $\text{Cl}_{\text{hydrol.}}$  25,0%;  $\text{F}_{\text{gesamt}}$  0,5%;  $\text{F}_{\text{hydrol.}}$  0,3%; Mol.-Gew. 143

ber.:  $\text{Cl}_{\text{hydrol.}}$  24,78%;  $\text{F}_{\text{gesamt}}$  —;  $\text{F}_{\text{hydrol.}}$  —;

$(\text{CHCl}_2)(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$  (177,5)

gef.: C 20,46%; H 4,11%; Si 15,4%;  $\text{F}_{\text{gesamt}}$  0,4%;  $\text{F}_{\text{hydrol.}}$  0,3%; Mol.-Gew. 174

ber.: C 20,30%; H 3,98%; Si 15,82%;  $\text{F}_{\text{gesamt}}$  —;  $\text{F}_{\text{hydrol.}}$  —;

	gefunden:	% $\text{F}_{\text{gesamt}}$	% $\text{F}_{\text{hydrol.}}$
Vorlauf	(86 g)	0,6	0,4
Rückstand	(149 g)	0,7	0,7

Für die Molgewichtsbestimmungen sowie für die Analysen sind wir den Herren Dr. rer. nat. habil. REUTHER und Dr. rer. nat. ROTZSCHE zu besonderem Dank verpflichtet.

Radebeul-Dresden, Institut für Silikon- und Fluorkarbon-Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Januar 1963.