

Über Silikone, LXXI¹⁾**Versuche zum Nachweis
eines flüchtigen Kupfermethyls²⁾**

Von R. MÜLLER und H. GÜMBEL

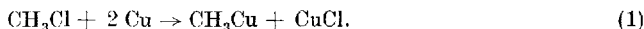
Inhaltsübersicht

Bei der Umsetzung von Methylchlorid mit Kupfer wird dieses teilweise wegtransportiert, was HURD und ROCHOW³⁾ mit der Bildung von Kupfermethyl erklärten. Es wird gezeigt, daß man durch Sublimation und ggf. anschließende Reduktion des gleichzeitig entstehenden Kupfer(I)-chlorids die beobachteten Transporterscheinungen auch ohne Annahme des Auftretens von Kupfermethyl deuten kann. Dessen Nachweis mit Hilfe von Methylradikalen gelang nicht.

Summary

The supposed formation of copper methyl during the interaction between copper and methyl chloride could not be confirmed. The occurring transport of copper is assumed to be due to the sublimation of copper(I) chloride which subsequently may be reduced to elemental copper.

Die Synthese von Methylchlorsilanen aus Methylchlorid und Silicium wird durch Kupfer katalysiert. Um dessen Wirkung zu erklären, formulierten HURD und ROCHOW³⁾ die Spaltung des Methylchlorids wie folgt:



Das Methylkupfer (Lebensdauer $3 \cdot 10^{-8}$ Sekunden) übertrage entweder die Methylgruppe direkt an ein (anchloriertes) Siliciumatom oder zerfalle zunächst zu $\text{CH}_3\cdot$ und Cu.

Als Beweis führt HURD einige von ihm beobachtete Transporterscheinungen an. Wir arbeiteten die entsprechenden Versuche nach, konnten aber für das Auftreten flüchtiger⁴⁾ Kupfermethyl-Verbindungen keine Anhaltspunkte finden.

¹⁾ 70. Mitt. s. R. MÜLLER u. H. GÜMBEL, Z. anorg. allg. Chem. **327**, 293 (1964).

²⁾ Teil einer bei der Technischen Universität Dresden einzureichenden Dissertation von HARALD GÜMBEL.

³⁾ D. T. HURD u. E. G. ROCHOW, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1057 (1945).

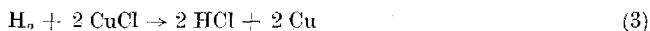
⁴⁾ Ein festes polymeres Kupfermethyl kann bei -15°C dargestellt werden: H. GILMAN, R. G. JONES u. L. A. WOODS, J. org. Chemistry **17**, 1630 (1952).

HURD ließ Methylchlorid bei 250 °C über eine Kupferschicht strömen. Nach einiger Zeit befand sich nur noch die Hälfte des Kupfers, und zwar als CuCl, an der ursprünglichen Stelle. Die andere Hälfte sei nach (1) als CuCH₃ abtransportiert worden.

Auch wir stellten fest, daß sich unter geeigneten Bedingungen ein Teil des Kupfers verflüchtigte, konnte diesen jedoch an den kälteren Stellen des Reaktionsrohres als CuCl wiederfinden (Tab. 1).

Die gleiche Menge wurde auch abgeschieden, wenn wir unter denselben Bedingungen statt einer Schicht von Kupfer eine solche von Kupfer(I)-chlorid einem Methylchlorid-Strom aussetzten. Ein etwaiger Transport von Kupfer über Kupfermethyl würde daher im vorliegenden System durch Sublimation von Kupfer(I)-chlorid überdeckt werden.

Sogar das sekundäre Auftreten elementaren Kupfers⁵⁾ vermag (1) nicht zu beweisen, da das transportierte Kupfer(I)-chlorid sowohl von Wasserstoff



als auch von CH₃·



reduziert werden kann. Die letzte Umsetzung wiesen wir dadurch nach, daß wir Azomethan in einem Quarzrohr bei 2 Torr thermisch zersetzten und die dabei entstehenden Methylradikale anschließend über eine Schicht von Kupfer(I)-chlorid leiteten, die mit einer Heizspirale erhitzt wurde. In den danach aufgefangenen Reaktionsprodukten wurden Methylchlorid, Äthan und Methan gefunden.

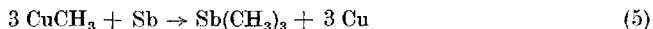
HURD teilte ferner mit, daß ein Methylchlorid-Strom nach Passieren erhitzten Kupfers eine Blei-Schicht auflöste. Auch diese Beobachtung, die wir mit Antimon bestätigen konnten, beweist zwar das Auftreten von Methylradikalen, nicht aber das von Kupfermethyl. Die bei Kupfermethylbildung

Tabelle 1
Umsetzung von Methylchlorid mit Kupfer

Ofentemperatur	270 °C	290 °C
Reaktionsdauer	24 Stdn.	10 Stdn.
Eingesetztes Cu	2,0 mg	2,9 mg
Nicht umgesetztes Cu	0,04 mg	0,32 mg
Cu als CuCl (an der Stelle des Cu-Spiegels)	2,08 mg	1,43 mg
Cu als CuCl (im Reaktionsrohr)	0,02 mg	1,28 mg
Cu wiedergefunden	2,14 mg	3,03 mg

⁵⁾ P. TRAMBOUZE u. B. IMELIK, J. Chim. Physique 51, 505 (1954).

zu erwartende Abscheidung von Kupfer



konnten wir nämlich nicht nachweisen.

Weiterhin leiteten wir Methylradikale, die durch thermische Zersetzung von Bleitetramethyl oder Azomethan entstanden waren, im Wasserstoffstrom bei 2 Torr und 20 bis 100 °C über Schichten von aufgedampftem Kupfer, die eine scharfe Begrenzung besaßen. Eine Verwischung der Begrenzung, die das Auftreten von Kupfermethyl bewiesen hätte, trat nicht ein.

Da somit für (1) keine sichere experimentelle Begründung vorliegt, nehmen wir an, daß bei der Reaktion von Methylchlorid mit Kupfer Methylradikale nicht auf dem Umweg über Kupfermethyl, sondern unmittelbar entstehen:



Dresden-Radebeul, Institut für Silikon- und Fluorkarbonchemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Mai 1963.