

Bildung siliciumorganischer Verbindungen. XX¹⁾**Über eine Umlagerung im Si—C—Si-Gerüst
bei der Methylierung von $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH—CH}_3$** Von G. FRITZ²⁾ und G. SONNTAG

Mit 5 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Bei der Umsetzung von $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH—CH}_3$ mit CH_3MgCl bildet sich neben dem zu erwartenden $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CH—CH}_3$ zu etwa 18% das isomere $(\text{CH}_3)_3\text{Si—CH}_2\text{—CH}_2\text{—Si}(\text{CH}_3)_3$. Mit LiCH_3 erfolgt eine ähnliche Reaktion, bei der jedoch noch weitere Umsetzungsprodukte gebildet werden. Die Umlagerung vollzieht sich im Zusammenhang mit der Methylierung der SiCl-Gruppen; $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CH—CH}_3$ lagert sich unter den Reaktionsbedingungen nicht um.

Summary

$(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH—CH}_3$ reacts with CH_3MgCl yielding 18% of the isomeric $(\text{CH}_3)_3\text{Si—CH}_2\text{—CH}_2\text{—Si}(\text{CH}_3)_3$ besides the expected $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CH—CH}_3$. A similar reaction is observed with LiCH_3 forming however still some other products. The conversion proceeds in connection with the methylation of SiCl groups.

Bei der Methylierung der SiCl-Gruppen von Silicium-methylenen, deren Brücken-C-Atom chloriert ist, z. B. $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$, wird auch diese C—Cl-Gruppe verändert, während z. B. $(\text{CH}_3)_2\text{ClSi—CH}_2\text{Cl}$ unter gleichen Bedingungen zum $(\text{CH}_3)_3\text{Si—CH}_2\text{Cl}$ reagiert³⁾. Aus $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ bilden sich mit CH_3MgCl u. a. $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{C=CH}_2$ (84%); $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CH—CH}_3$ (2%); mit LiCH_3 u. a. $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{C=CH}_2$ (3%); $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CH—CH}_3$ (23%). Diese Veränderung am Brücken-C-Atom in Silicium-methylenen gegenüber der üblichen Si—C-Gruppe kommt auch in Spaltungsreaktionen zum Ausdruck. Während $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{C=CH}_2$ mit HBr um -80°C in $(\text{CH}_3)_3\text{Si—CH=CH}_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ zerlegt wird, zeigt $(\text{CH}_3)_3\text{Si—CH=CH}_2$ unter gleichen Bedingungen keine Reaktion⁴⁾. Daraus ergibt sich die Frage, ob auch Ände-

1) XIX. Mitt.: G. FRITZ u. W. KEMMERLING, Z. anorg. allg. Chem. **322**, 34 (1963).

2) Neue Anschrift: Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Gießen.

3) G. FRITZ u. J. GROBE, Z. anorg. allg. Chem. **309**, 77 (1961).

4) G. FRITZ u. J. GROBE, Z. anorg. allg. Chem. **309**, 98 (1961).

rungen am Brücken-C-Atom oder im Si—C—Si-Gerüst bei der Methylierung der SiCl-Gruppen solcher Silicium-methylene auftreten können, deren Brücken-C-Atom nicht chloriert ist. Für die Untersuchung wurde das $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH—CH}_3$ ausgewählt, da hier relativ einfache Verhältnisse zu erwarten waren.

Die Untersuchung ergibt, daß bei der Methylierung des $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH—CH}_3$ mit CH_3MgCl (100% Überschuß) neben dem zu erwartenden $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CH—CH}_3$ etwa 18% des isomeren $(\text{CH}_3)_3\text{Si—CH}_2\text{—CH}_2\text{—Si}(\text{CH}_3)_3$ entstehen. Weitere Umsetzungsprodukte wurden nicht beobachtet. Die Bildung des 1,2-Isomeren scheint sich direkt mit der Methylierung der SiCl-Gruppen zu vollziehen; denn die laufende gaschromatographische Untersuchung des Reaktionsgemisches, das nach Eintropfen des Chlorsilans in der GRIGNARD-Lösung über 72 Stunden auf 100–120 °C erhitzt wurde, zeigt keine Veränderung im Verhältnis der beiden Reaktionsprodukte mehr. Ebenso läßt sich nach Erwärmen des reinen $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CH—CH}_3$ mit den Reaktionskomponenten (gleiche Bedingungen) keine Bildung des 1,2-Isomeren nachweisen.

Bei der Reaktion von $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH—CH}_3$ mit LiCH_3 (30% Überschuß) entsteht neben dem $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CH—CH}_3$ ebenfalls die isomere 1,2-Verbindung; außerdem bilden sich vier weitere, noch nicht aufgeklärte Verbindungen, wobei 1,1- und 1,2-bis-trimethylsilyl-äthan etwa 40% des gesamten Umsetzungsproduktes ausmachen. Bei der Methylierung der SiCl-Gruppen in Silicium-methylenen ist demnach auch dann mit Änderungen am Si—C—Si-Gerüst zu rechnen, wenn das Brücken-C-Atom der Ausgangsverbindung nicht chloriert ist.

Einzelheiten der Untersuchung

Die Gewinnung der Ausgangsverbindung $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH—CH}_3$ erfolgte aus $\text{Cl}_2\text{HC—CH}_3$ durch Umsetzung mit einem Si—Cu-Kontakt (80:20) bei 360–380 °C im wesentlichen nach den Angaben von PETROW und Mitarb.⁵⁾; z. B. wurden bei der Umsetzung von 600 g des Si—Cu-Kontaktes mit 1,81 $\text{Cl}_2\text{HC—CH}_3$ 1133 g eines Chlorsilan-Gemisches erhalten. Zur Isolierung der gewünschten Verbindung wurden zunächst alle unter 150 °C bei Normaldruck siedenden Verbindungen abdestilliert (Sdp. der Verbindungen mit zwei Si-Atomen liegt höher) und die vereinigten Rückstände aus mehreren Ansätzen (1234 g) auf einer Füllkörperkolonne (1 m Säulenlänge, Braunschweiger Wendel) fraktioniert destilliert. Es wurden 28 Fraktionen abgetrennt, von denen fünf zwischen 200–203 °C (762 mm Hg) und vier zwischen 81–85 °C (12,5 m Hg) nach der gaschromatographischen Untersuchung (4,5 m Säule S, 250 °C; Säule S: 20 Gew.-Teile Siliconfett auf 100 Teile Sterchamol) und Analyse anscheinend nur das gewünschte $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH—CH}_3$ enthielten; Ausbeute: 325 g des wasserklaren Präparates. Die eingehendere Untersuchung ergab aber (Abb. 1), daß neben der gesuchten Verbindung noch

⁵⁾ A. D. PETROW, Ss. I. SSADYCHSADE u. I. L. ZETLIN, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] **107**, 99 (1956); Chem. Zbl. **1958**, 7091.

das isomere $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$ vorlag, was nach den Angaben der Literatur⁵⁾ nicht erwartet wurde. In einer wiederholten Destillation waren Fraktionen abzutrennen, die neben dem $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH}-\text{CH}_3$ noch 10–16% $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$, Sdp. 197 bis 198,5 °C (760 mm Hg) enthielten. Diese wurden vereinigt und erneut auf einer Ringspaltkolonne nach JANTZEN (Säulenhöhe 50 cm) destilliert. Dabei geht neben dem 1,1-Isomeren bevorzugt das 1,2-Isomere über, so daß schließlich das reine $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH}-\text{CH}_3$ verblieb. Es wurden 86 g der reinen Verbindung isoliert. In dieser Untersuchung wurde sichtbar, daß in den Umsetzungsprodukten von $\text{Cl}_2\text{HC}-\text{CH}_3$ mit Si—Cu unter den Substanzen mit zwei Si-Atomen im Siedebereich von 150–203 °C nicht nur die von PETROW und Mitarb.⁵⁾ angegebenen Verbindungen $(\text{Cl}_2\text{HSi})_2\text{CH}-\text{CH}_3$, $\text{Cl}_2\text{HSi}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{SiCl}_3$, $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH}-\text{CH}_3$ vorliegen, sondern daß hier insgesamt sechs Verbindungen auftreten. Dabei handelt es sich neben den angegebenen um die Isomeren: $\text{Cl}_2\text{HSi}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SiHCl}_2$ bzw. $\text{ClH}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$, $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SiHCl}_2$ und $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$. Es war beabsichtigt, dieses Verbindungsgemisch, in dessen Molekülgerüst die beiden Grundtypen $\text{>Si}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{Si}<$ und $\text{>Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}<$ vorhanden sind, durch Chlorierung der SiH-Gruppen in die beiden Verbindungen $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH}-\text{CH}_3$ und $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$ zu überführen und damit durch Zurückführung auf die beiden bekannten Verbindungen das Vorliegen der übrigen noch näher zu belegen. Mit HgCl_2 war die Chlorierung der SiH-Gruppen nicht zu erreichen. Jedoch wurden die SiH-Gruppen durch Einleiten von Chlor in das in CCl_4 gelöste Substanzgemisch (Eiskühlung) chloriert und nach beendeter Umsetzung war das Gemisch in die beiden vollchlorierten Isomeren 1,1- und 1,2-bis-trichlorsilyl-äthan überführt.

Die Methylierung des $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH}-\text{CH}_3$ erfolgte mit CH_3MgCl (100% Überschuß), das durch Einleiten von CH_3Cl in 1,21 abs. Äther mit 50 g Magnesiumspänen dargestellt

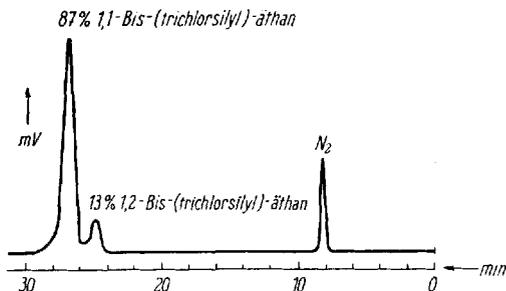


Abb. 1. Gaschromatogramm des eingesetzten 1,1- und 1,2-bis-trichlorsilyl-äthans

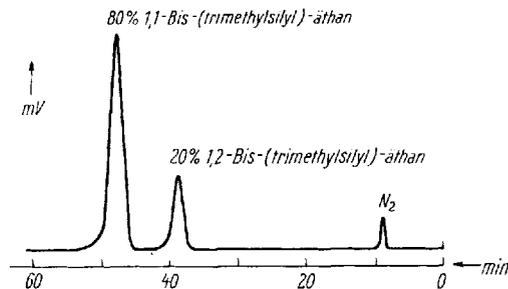


Abb. 2. Gaschromatogramm des Methylierungsproduktes (CH_3MgCl). Bedingungen: Säule S (20 Gew.-Teile Siliconfett auf 100 Teile Sterchamol) Länge 12 cm, 250 °C, He 14 ml/min

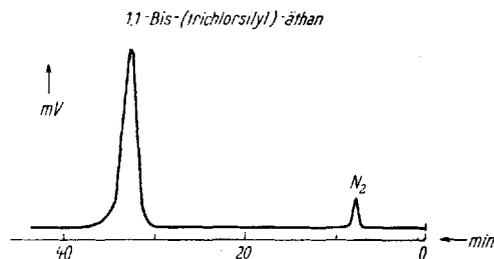


Abb. 3. Gaschromatogramm des eingesetzten 1,1-bis-trichlorsilyl-äthans. Säule S, 12 mm, 180 °C, He 14 ml/min

wurde. 50 g $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH}-\text{CH}_3$ wurden unter kräftigem Rühren in die eisgekühlte GRIGNARD-Lösung in schneller Tropfenfolge gegeben. Danach wurde die Kühlung langsam entfernt, wobei das Reaktionsgemisch durchreagierte und sich im Kolben ein fester Kuchen bildete. Anschließend wurde 2 Stunden bis zum Sieden des Äthers erwärmt, dann der Äther abdestilliert und der Kolbeninhalt im Bad 48 Stunden auf 100–120°C gehalten. Darauf wurde das Reaktionsgut mit dem vorher abdestillierten Äther vereint, durchgeschüttelt und die entstandene Emulsion unter Rühren in einen 5-l-Filterstutzen auf Eis gegossen, dem 120 ml konz. HCl zugesetzt waren. Nach Abtrennen der ätherischen Schicht, Ausschütteln mit Äther, war aus den vereinigten und getrockneten Ätherlösungen das Lösungsmittel abzudestillieren,

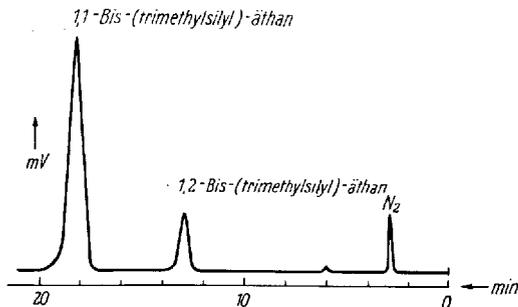


Abb. 4. Gaschromatogramm des Methylierungsproduktes (CH_3MgCl) . Säule S, 12 mm, 180°C, He 14 ml/min

wobei 23,5 g des Umsetzungsproduktes erhalten wurden, das zu 82% aus $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CH}-\text{CH}_3$ und zu 18% aus $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ besteht. Bei fraktionierter Destillation auf einer JANTZEN-Kolonne läßt sich daraus das reine 1,1-bis-trimethylsilyl-äthan abtrennen. Die Substanzen wurden durch Analyse, Eigenschaften und gaschromatographischen Vergleich mit den anders erhaltenen reinen Verbindungen identifiziert. Analyse: ber. C 55,2; Si 32,2; H 12,6%; Mol.-Gew. 174; gef.: 55,7; 32,4; 12,9%; 170 (kryoskopisch). Falls das für die Methy-

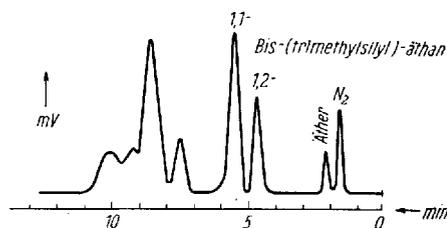


Abb. 5. Gaschromatogramm der Methylierungsprodukte (LiCH_3) von $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH}-\text{CH}_3$. Säule S, 4,5 m, 180°C, He 14 ml/min

lierung eingesetzte Chlorsilan geringe Mengen der 1,2-Verbindung enthält, so ist auch deren Anteil im Endprodukt etwas höher. Aus den Gaschromatogrammen der Abb. 1 bis 4 sind die dargelegten Verhältnisse zu erkennen. — Um zu überprüfen, wie weit sich durch Verlängerung der Reaktionszeit das Verhältnis der bei der Methylierung gebildeten Isomeren verändern läßt, wurde bei der wie vorher durchgeführten Umsetzung das Reaktionsprodukt 72 Stunden auf 120°C gehalten und in Zeitabständen von 24 Stunden Proben entnommen (wie oben angegeben aufgearbeitet), und das Verhältnis der 1,1- und 1,2-Verbindung gaschromatographisch bestimmt. Danach liegt das angegebene Verhältnis der beiden Isomeren im Methylierungsprodukt bereits nach Eintropfen des Chlorsilans in die GRIGNARD-Lösung vor und wird beim anschließenden Erwärmen auf 120°C nicht geändert. Es wird dadurch lediglich die Gesamtausbeute am Methylierungsprodukt erhöht.

Zur Methylierung des reinen $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH}-\text{CH}_3$ (vgl. Abb. 3) wurden 10 g in eisgekühltes

LiCH_3 (30% Überschuß; 2 g kleingeschnittenes Li, 250 ml abs. Diäthyläther, CH_3Cl , Reaktion bis zum Verschwinden des Li zwei Tage) eingetropft, anschließend 2 Stunden zum Sieden des Äthers erwärmt und nach Abdestillieren des Äthers 48 Stunden im Bad auf 100–120°C gehalten. Nach Erkalten wird der Kolbeninhalt wiederholt mit 200 ml durchgeschüttelt und die Flüssigkeit nach Absitzen der festen Bestandteile auf Eis mit 10 ml konz.

HCl gegeben. Die Ätherextrakte werden wie üblich aufgearbeitet. Das Gaschromatogramm (Abb. 5) läßt das Ergebnis erkennen. Neben dem identifizierten 1,1- und 1,2-bis-trimethylsilyl-äthan haben sich vier noch nicht isolierte Substanzen gebildet, die bei der Methylierung mit CH_3MgCl nicht entstehen.

Dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Land Nordrhein-Westfalen danken wir für die Förderung der Untersuchung.

Münster (Westf.), Anorganisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Oktober 1962.