

Über oligomere Siliciumverbindungen mit funktionellen Gruppen

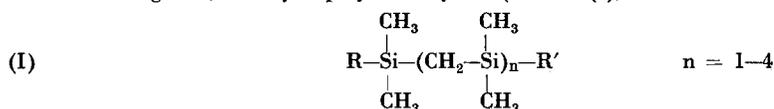
8. Mitt.: Über die Herstellung von Hydropolysilmethylenen und deren Addition an ungesättigte Verbindungen*

VON GERD GREBER und GERHARD DEGLER**

(Eingegangen am 22. Dezember 1961)

ZUSAMMENFASSUNG:

Die homologen ω, ω' -Dihydropolysilmethylene (Formel (I), R und R' = H)



wurden auf zwei verschiedenen Wegen hergestellt:

a) durch Reduktion der entsprechenden ω, ω' -Dichlorpolysilmethylenhomologen (Formel (I), R und R' = Cl) mit Lithiumaluminiumhydrid und

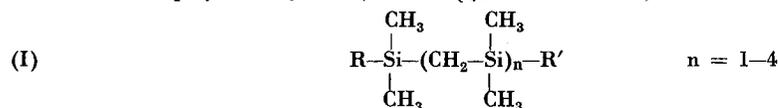
b) durch Umsetzung der ω, ω' -Dichlorpolysilmethylenhomologen und Dimethyldichlorosilan mit dem bisher nicht beschriebenen Dimethylsilylmethylmagnesiumchlorid.

Mit Hilfe dieser GRIGNARD-Verbindung waren auch die interessanten Monochlormonohydropolysilmethylene (Formel (I), R = Cl und R' = H) einfach zugänglich, die mit den Allyl- und Vinylmagnesiumhalogeniden in die entsprechenden Monoallylmonohydro- und Monovinylmonohydropolysilmethylene (Formel (I), R = H und R' = Allyl bzw. Vinyl) übergeführt wurden.

Mit den hergestellten Hydropolysilmethylenderivaten wurden Additions- und Polyadditionsreaktionen an ungesättigte Verbindungen durchgeführt.

SUMMARY:

ω, ω' -Dichloropolysilmethylenes (formula (I), R and R' = Cl)



were used as starting materials for the synthesis of ω, ω' -dihydropolysilmethylenes (formula (I), R and R' = H), since they are easily reduced by lithiumaluminiumhydride to the corresponding hydrides. Another method of preparation of the ω, ω' -dihydropolysilmethylenes consists in reacting the GRIGNARD reagent of chloromethyldimethylsilane with dimethyldichlorosilane and ω, ω' -dichloropolysilmethylenes respectively. This method is

* Auszugsweise vorgetragen anlässlich des erweiterten Makromolekularen Kolloquiums in Freiburg i. Br., März 1961, vgl. *Angew. Chem.* **73** (1961) 243.

** Auszug aus der Dissertation G. DEGLER, Universität Freiburg i. Br., 1961.

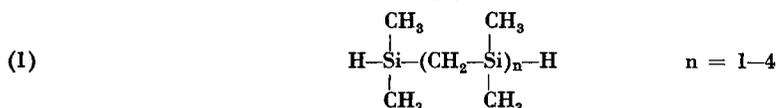
especially important as monochloromonohydropolysilmethylenes (formula (I), $R = Cl$ and $R' = H$), which can be prepared by halfchlorination only with difficulty, are easily accessible by this GRIGNARD reaction. The reaction of monochloromonohydropolysilmethylenes with allyl- or vinylmagnesiumhalides yielded the corresponding monoallyl- and monovinylmonohydropolysilmethylenes (formula (I), $R = H$ and $R' = \text{allyl}$ or vinyl) respectively.

Moreover addition reactions of hydropolysilmethylenes with unsaturated compounds were carried out.

A. Allgemeiner Teil

In einer früheren Arbeit¹⁾ hatten wir durch Reduktion der ω, ω' -Dichlorpolysiloxanhomologen mit Lithiumaluminiumhydrid die ω, ω' -Dihydropolysiloxane hergestellt. Ihre siliciumständigen Wasserstoffatome sind durch das benachbarte Sauerstoffatom der Siloxanbindung sehr aktiviert und lagern sich leicht und in exothermer Reaktion u.a. an ungesättigte C-C-Bindungen an. So erhielten wir z. B. mit Acetylen je nach den Bedingungen sowohl Vinylierung als auch Polyaddition zu den Polysiloxysilalkylenen, in denen Polysiloxanreste über Äthylenbrücken verknüpft sind. Analoge Verbindungen erhielten wir auch bei der Polyaddition der ω, ω' -Dihydropolysiloxane an ω, ω' -Divinyl- und ω, ω' -Diallylpolysiloxane.

Nachdem wir inzwischen die ω, ω' -Dichlorpolysilmethylenhomologen^{1a)} synthetisiert hatten, interessierten uns vergleichsweise auch die ω, ω' -Dihydropolysilmethylene (Formel (1)),



die eine weitere Gruppe von oligomeren Verbindungen mit relativ hohem Siliciumgehalt und reaktionsfähigen Endgruppen darstellen. Wenn hier auch ein aktivierender Einfluß auf die siliciumständigen Wasserstoffatome fehlt, so sollten diese doch eine den Trialkylsilanen vergleichbare Additionsfähigkeit an ungesättigte Verbindungen besitzen. Solche Hydropolysilmethylenaddukte müßten im Gegensatz zu den entsprechenden Hydropolysiloxanaddukten nicht nur sehr temperaturbeständig, sondern auch gegen die verschiedensten chemischen Agenzien stabil sein.

1. Herstellung der ω, ω' -Dihydropolysilmethylene*

Die ω, ω' -Dihydropolysilmethylenhomologen (Formel (1), vgl. auch Tab. 1) sind auf zwei verschiedenen Wegen in guten Ausbeuten zugänglich:

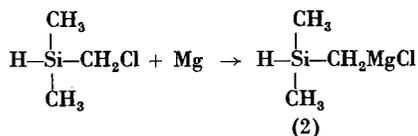
*) Da alle Untersuchungen nur mit Methylpolysilmethylenen durchgeführt wurden, wird in der Nomenklatur zwecks besserer Übersichtlichkeit die Anzahl und Stellung der Methylgruppen weggelassen und nur Art, Stellung und Anzahl der Endgruppen sowie die Anzahl der Silmethylengruppen angegeben.

a) Durch Umsetzung der ω, ω' -Dichlorpolysilmethylene mit Lithiumaluminiumhydrid

In Analogie zu den Chlorsilanen^{1b)} und Chlorpolysiloxanen¹⁾ gelingt die Reduktion der homologen ω, ω' -Dichlorpolysilmethylene zu den ω, ω' -Dihydropolysilmethylene (vgl. Tab. 1) mit LiAlH_4 in guten Ausbeuten. Da die Si—C—Si-Bindungen dieser ω, ω' -Dichlorpolysilmethylene im Gegensatz zu den Si—O—Si-Bindungen der entsprechenden Polysiloxanderivate¹⁾ gegen LiAlH_4 stabil sind, verwendet man dieses zweckmäßigerweise im Überschuß. Auch spielt die Reihenfolge, in der die Komponenten zur Umsetzung gebracht werden, keine Rolle.

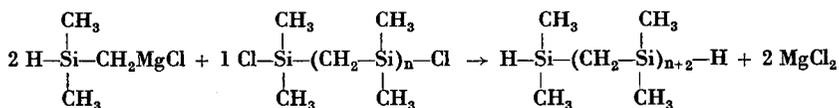
b) Durch Umsetzung mit Dimethylsilylmethylmagnesiumchlorid

Dieser Weg ist besonders für die höheren Homologen viel zweckmäßiger und eleganter, da hierbei aus dem leicht zugänglichen Dimethyldichlorsilan bzw. den niederen ω, ω' -Dichlorpolysilmethylenhomologen in einem Reaktionsschritt bereits die übernächsten, um zwei Silmethyleinheiten höheren Homologen aufgebaut werden. Ermöglicht wird er dadurch, daß das Chlormethyldimethylsilan in praktisch quantitativer Ausbeute eine sehr stabile und reaktionsfähige GRIGNARD-Verbindung (Formel 2) bildet:



Diese ist so stabil, daß sie sich stundenlang ohne Beeinträchtigung der Ausbeute zum Sieden erhitzen läßt. Dies ist bemerkenswert, da am Silicium stehende Wasserstoffatome mit GRIGNARD-Reagenzien gegen den Rest dieser magnesiumorganischen Verbindungen ausgetauscht werden konnten^{2,3)}.

Dieses GRIGNARD-Reagenz ist für weitere Synthesen wertvoll, da es in einfacher Weise die Einführung des Dimethylsilylmethylrestes in die verschiedensten Moleküle erlaubt. So kann man z. B. ganz allgemein auch siliciumständige Halogenatome gegen diesen Rest austauschen, und bei der Umsetzung mit Dimethyldichlorsilan bzw. mit den ω, ω' -Dichlorpolysilmethylene im Molverhältnis 2:1 erhielten wir



die ω, ω' -Dihydropolysilmethylene in guten Ausbeuten.

Ihre physikalischen Eigenschaften sind in der Tab. 1 zusammengefaßt:

Tab. 1. Physikalische Eigenschaften der ω, ω' -Dihydropolysilmethylene



n	Sdp. (°C)	(Torr)	n_D^{20}	d^{20}
1 ⁴⁾	103–104	729	1,4140 ⁴⁾	0,7373 ⁴⁾
2	98–100	48	1,4429	0,7944
3	67–68	0,08	1,4572	0,8251
4	96	0,2	1,4668	0,8412

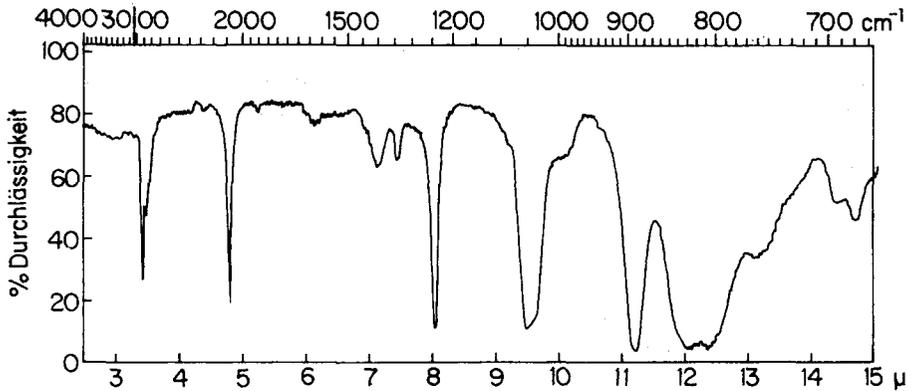
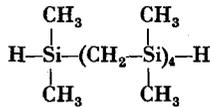


Abb. 1. UR-Spektrum des 1,9-Dihydropentasilmethylen^{*)}



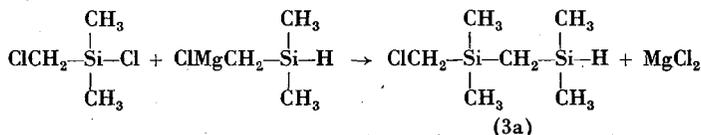
Die Si-H-Absorptionsbande liegt im Bereich von 2100–2300 cm^{-1} ⁵⁾. Beim Vorhandensein der Gruppierung CH_3SiH treten zwei Absorptionsbanden bei etwa 11,2 μ (893 cm^{-1}) und 13,2 μ (757 cm^{-1}) auf⁶⁾.

^{*)} Für die Beratung bei der Auswertung der UR-Spektren danken wir dem Direktor des Institutes für physikalische Chemie der Universität Freiburg i.Br., Herrn Prof. Dr. R. MECKE, und Herrn Dr. G. NONNENMACHER.

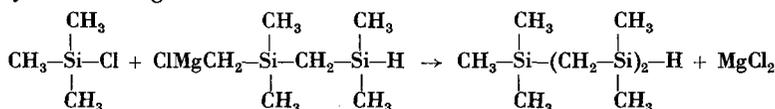
2. Herstellung von Monohydropolysilmethylenen

Auch das einfachste vollmethylierte Monohydrosilmethylenderivat, das 1-Hydrodisilmethylen⁷⁾ (vgl. Formel (4), Tab. 2), war durch Umsetzung von Dimethylsilylmethylmagnesiumchlorid mit Trimethylchlorsilan leicht zugänglich.

Verwendet man an Stelle von Trimethylchlorsilan z.B. das Chlor-methyl-dimethylchlorsilan, so erhält man das 1-Hydro-3-chlormethyl-disilmethylen:

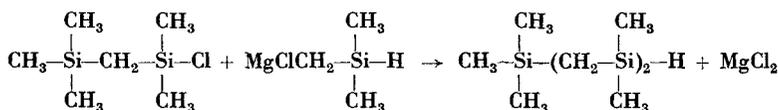


Dieses ergibt wiederum eine stabile GRIGNARD-Verbindung, bei deren Umsetzung mit Trimethylchlorsilan das nächsthöhere Monohydropolysilmethylenhomologe,



das 1-Hydro-5-chlormethyltrisilmethylen, entsteht.

Dasselbe Produkt erhält man auch bei der Umsetzung von 1-Chlor-disilmethylen^{1a)} mit Dimethylsilylmethylmagnesiumchlorid:



Dieser Weg ist im Bedarfsfalle für die Synthese der höheren 1-Hydropolysilmethylenhomologen vorzuziehen, da die benötigten höheren 1-Chlorpolysilmethylene jeweils durch Chlorierung der homologen 1-Hydropolysilmethylene einfach zugänglich sind.

Tab. 2. Physikalische Eigenschaften der Monohydropolysilmethylene

(4)

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3\text{-Si-(CH}_2\text{-Si)}_n\text{-H} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$$

n	Sdp. (°C)	(Torr)	n _D ²⁰	d ²⁰
1 ⁷⁾	118—119	735	1,4158 ⁷⁾	0,7454 ⁷⁾
2	72	9	1,4433	0,8297

3. Herstellung der Monochlormonohdropolysilmethylene

Besonders interessierten uns die Monochlormonohdropolysilmethylene (Formel (5)), die auf Grund ihrer zwei verschiedenen reaktionsfähigen Endgruppen eine Reihe weiterer Synthesen ermöglichen. Zunächst versuchten wir sie durch einseitige Chlorierung der ω, ω' -Dihdropolysilmethylene herzustellen. Neben viel der entsprechenden beidseitig chlorierten ω, ω' -Dichlorpolysilmethylen-derivate entstanden die gesuchten Produkte jedoch nur in sehr geringer Ausbeute.

Dagegen führte die Umsetzung von Dimethylsilylmethylmagnesiumchlorid mit Dimethyldichlorsilan bzw. den ω, ω' -Dichlorpolysilmethylenen im Molverhältnis 1:1 in guten Ausbeuten zu den Monochlormonohdropolysilmethylenen, deren physikalische Eigenschaften in der Tab. 3 zusammengestellt sind.

Tab. 3. Physikalische Eigenschaften der Monochlormonohdropolysilmethylene



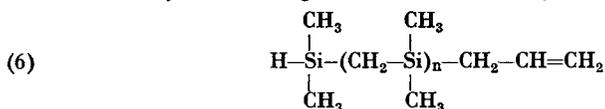
n	Sdp. (°C)	(Torr)	n_D^{20}	d^{20}
1	142	740	1,4328	0,8894
2	85	10	1,4538	0,8972
3	70	0,1	1,4633	0,9031
4	80	0,0003	1,4725	0,9045

4. Herstellung der Monoallylmonohydro- und Monovinylmonohdropolysilmethylene

Die Monoallylmonohydro- und Monovinylmonohdropolysilmethylene (Formel (6) und (7)) erhielten wir dann in guten Ausbeuten bei den Umsetzungen der homologen Monochlormonohdropolysilmethylene mit den Allylmagnesiumhalogeniden bzw. mit Vinylmagnesiumchlorid⁸⁾. Man kann hierbei die Herstellung der GRIGNARD-Verbindungen und ihre weiteren Umsetzungen getrennt vornehmen oder auch direkt das Gemisch der beiden Reaktionspartner mit Magnesium in einem Eintopfverfahren umsetzen.

In den Tab. 4 und 5 sind die physikalischen Eigenschaften der Monoallylmonohydro- und der Monovinylmonohdropolysilmethylene zusammengefaßt:

Tab. 4. Physikalische Eigenschaften der Monoallylmonohydropolysilmethylene



n	Sdp. (°C)	(Torr)	n _D ²⁰	d ²⁰
1	163	741	1,4429	0,7826
2	97	10	1,4599	0,8205
3	78	0,15	1,4692	0,8391
4	108—109	0,002	1,4736	0,8538

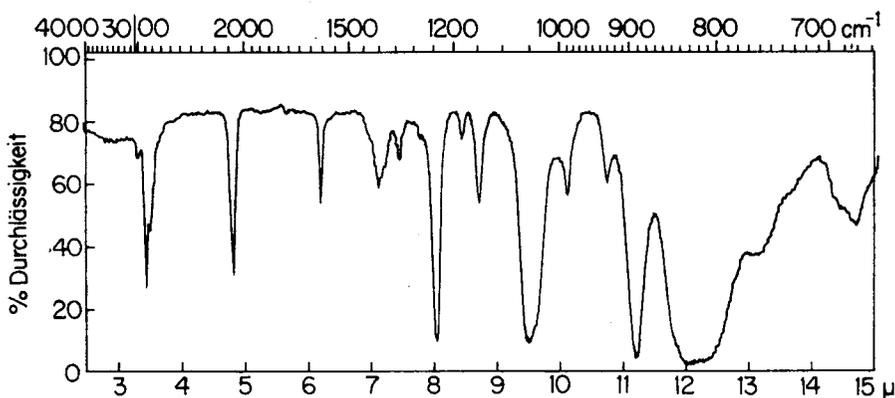
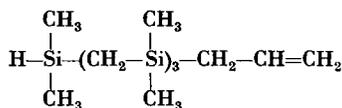
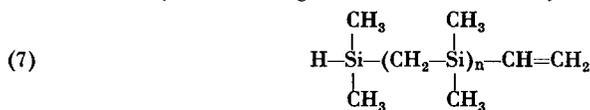


Abb. 2. UR-Spektrum des 1-Allyl-7-hydroxytetrasilmethylenes



Tab. 5. Physikalische Eigenschaften der Monovinylmonohydropolysilmethylene



n	Sdp. (°C)	(Torr)	n _D ²⁰	d ²⁰
1	140—141	745	1,4342	0,7740
2	78—80	10	1,4528	0,8116
3	60	0,03	1,4660	0,8371
4	86	0,001	1,4670	0,8401

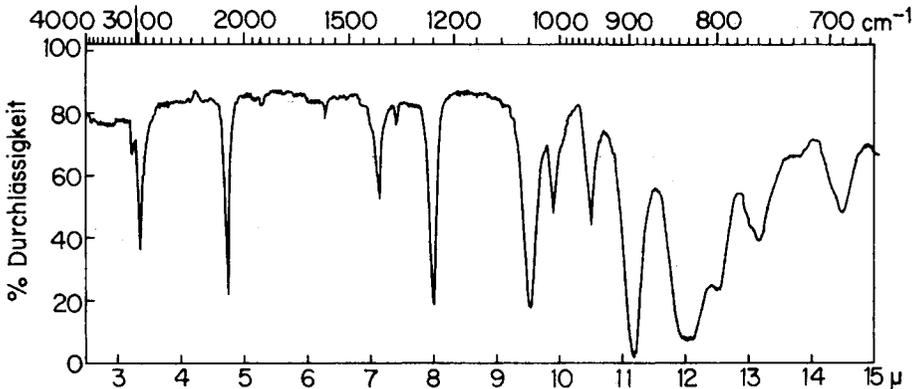
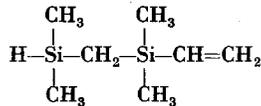


Abb. 3. UR-Spektrum des 1-Vinyl-3-hydrodisilmethylens



5. Die Addition und Polyaddition von Polysilmethylenhydriden an ungesättigte Verbindungen

Mit Ausnahme der metallorganischen Synthese ist die u. a. durch Platin und Platinverbindungen katalysierte Addition von Si-H-Verbindungen an ungesättigte C-C-Bindungen eine der wenigen präparativ wichtigen Methoden zur Knüpfung neuer Kohlenstoff-Siliciumbindungen und wurde dementsprechend in der letzten Zeit intensiv untersucht.

Hierbei üben die außer Wasserstoff noch an das Siliciumatom gebundenen Reste einen starken Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit der Si-H-Bindung aus. So geht z. B. bei den Mono-, Di- und Trichlorsilanen mit abnehmendem Chlorgehalt die Addition an ungesättigte Gruppen immer schlechter. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die am gleichen Siliciumatom stehenden negativen Gruppen die Si-H-Bindung stärker polarisieren, das heißt reaktionsfähiger machen^{9,10}.

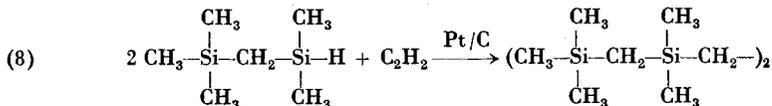
Dies bestätigte sich auch bei den Polysiloxanhydriden¹¹). Hier aktiviert das am gleichen Siliciumatom stehende Sauerstoffatom der Siloxanbindung die Silicium-Wasserstoff-Bindung so, daß die meisten Anlagerungen stark exotherm und in guten Ausbeuten verlaufen.

Im Vergleich zu den Polysiloxanhydriden interessierte uns nun die Additionsfähigkeit der hergestellten Hydropolysilmethylen-derivate an ungesättigte C-C-Bindungen. Diese sollte erwartungsgemäß viel geringer sein, da ein aktivierender Einfluß fehlt.

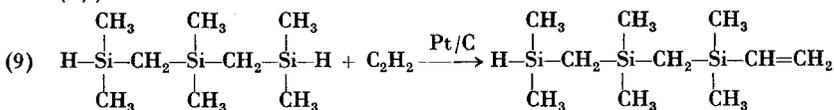
Zu diesem Zweck wurden die ω,ω' -Dihydropolysilmethylene unter dem katalytischen Einfluß von Platin/Kohle (5 % Pt) mit Acetylen und den

Divinylpolysilmethylen bzw. die Monovinylmonohydrodipolysilmethylene mit sich selbst umgesetzt:

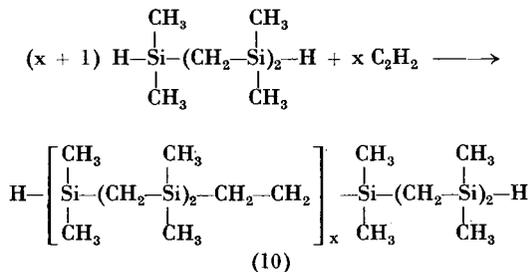
a) Die Addition von 1-Hydrodisilmethylen an Acetylen führte in glatter Reaktion zum Diadditionsprodukt (Formel (8)):



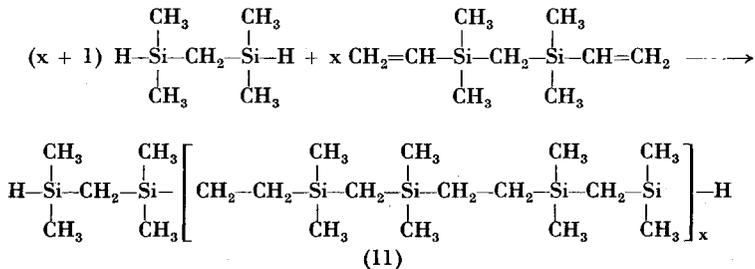
b) Bei der Addition von 1,5-Dihydrotrisilmethylen an Acetylen bei 130–135 °C wurde je etwa zur Hälfte 1-Vinyl-5-hydrotrisilmethylen (Formel (9))



und ein viskoses, nicht destillierbares Öl (Formel (10)) erhalten, das formal Si-H-Endgruppen enthält, da Acetylen im Unterschub verwendet wurde.



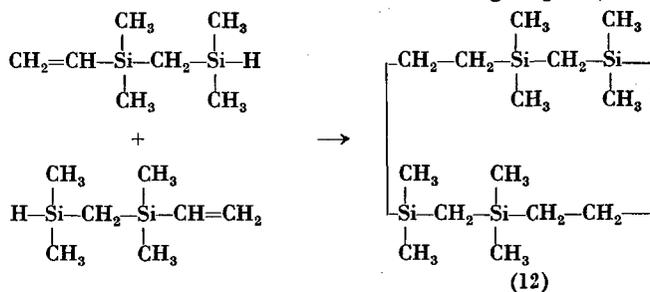
c) 1,3-Dihydrodisilmethylen lagerte sich bei 135 °C an 1,3-Divinyl-disilmethylen unter Bildung eines viskosen Öles (Formel (11)) an, dessen Molekulargewicht kryoskopisch zu ca. 1150 ermittelt wurde. In geringer Menge entstand dabei auch die kristalline dimere cyclische Verbindung (vgl. Formel (12))



Bei der obigen Formulierung (Formel (11)) ist die Si-H-Verbindung im Überschuß vorhanden, und so trägt das Polyadditionsprodukt formal Si-H-Endgruppen. Liegt umgekehrt das Divinyldisilmethylen im Überschuß vor, so enthält das Polymere Vinyl-Endgruppen.

d) Da 1-Vinyl-3-hydrodisilmethylen sowohl eine Vinylgruppe als auch eine Si-H-Gruppe trägt, kann es mit sich selbst in Reaktion treten unter Bildung linearer oder cyclischer Reaktionsprodukte. Der Vorteil dieser Homopolyaddition besteht darin, daß die reaktionsfähigen Gruppen in genau äquimolaren Mengen vorliegen, was Voraussetzung für die Erreichung eines hohen Molekulargewichtes ist.

Tatsächlich treten auch hier wieder die beiden Konkurrenzreaktionen – Cyclisierung und Polyaddition – nebeneinander auf. Etwa $\frac{1}{3}$ des Umsetzungsproduktes bestand aus dem dimeren Ringkörper (Formel (12)),



die anderen $\frac{2}{3}$ aus einem viskosen Öl (Formel (13)):

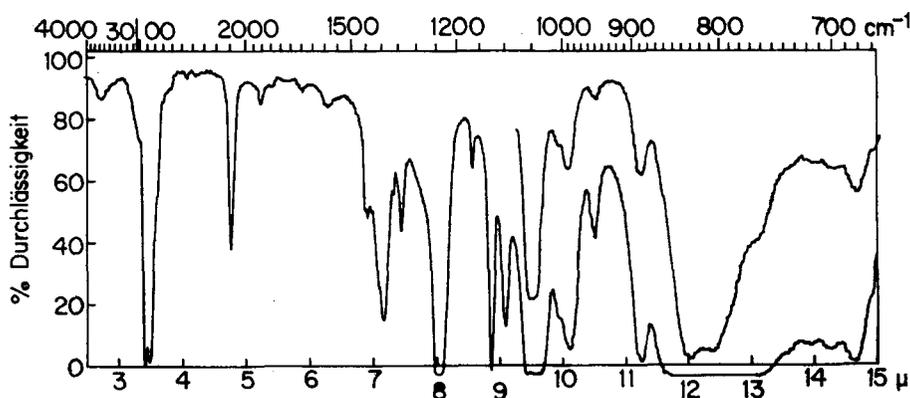
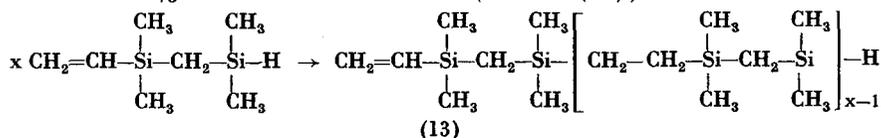
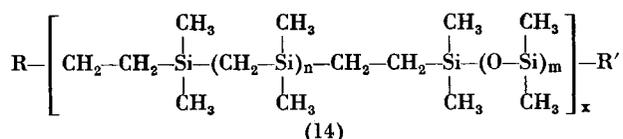


Abb. 4. UR-Spektrum des nicht destillierbaren Rückstandes (Formel (13))

Für den bei 0,3 Torr bis 300 °C destillierenden Anteil dieses Öles wurde das mittlere Molekulargewicht zu etwa 1250, für den nicht mehr destillierbaren Rückstand zu etwa 2000 ermittelt. Beide Produkte zeigen im UR-Spektrum sowohl die Si-H- als auch die Si-Vinylbanden der Endgruppen (vgl. Abb. 4).

Ähnliche Ergebnisse waren auch von CURRY^{12,13}) erzielt worden, der bei der Homopolyaddition von Vinyl- und Allylsilanen außer öligen Polymeren noch niedere Ringverbindungen erhielt.

e) Polyadditionsprodukte, in denen abwechselnd Polysilmethylenreste und Polysiloxanreste über Äthylengruppen verknüpft sind (Formel (14)), erhielten wir durch Polyaddition der ω, ω' -Dihydropolysiloxane¹⁾ an die ω, ω' -Divinylpolysilmethylene.



Wie bei allen Polyadditionsreaktionen ist auch hier eine möglichst genaue äquimolekulare Einwaage zur Erreichung eines hohen Molekulargewichts erforderlich. Liegt eine der Komponenten im geringen Überschuß vor, so trägt das Reaktionsprodukt an den Enden die funktionellen Gruppen (Si-H- oder Si-Vinylgruppen) der überschüssigen Komponente.

Die mittleren Molekulargewichte der Polyadditionsprodukte von 1,3-Divinyldisilmethylen an 1,3-Dihydrodisiloxan (Formel (14), n und $m = 1$) bzw. 1,7-Dihydro-tetrasiloxan (Formel 14, $n = 1$, $m = 3$) liegen mit etwa 2200 bzw. 3300 ca. doppelt so hoch wie bei Verwendung von 1,3-Dihydrodisilmethylen. Dies ist auf die größere Additionsfähigkeit der ω, ω' -Dihydropolysiloxane gegenüber den ω, ω' -Dihydropolysilmethylenen zurückzuführen.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Additionsfähigkeit der Hydropolysilmethylen-derivate an ungesättigte C-C-Bindungen erwartungsgemäß geringer ist als die der entsprechenden Hydropolysiloxane. Ihre Additionsreaktionen verlaufen daher nur unter energiereicheren Bedingungen, d.h. höheren Temperaturen und längeren Reaktionszeiten. In Konkurrenz zur Polyaddition tritt dabei in mehr oder weniger großem Maße auch Ringbildung ein. Daß es sich bei den Polyadditionsprodukten nicht etwa um höhermolekulare Ringe, sondern um lineare Polyaddukte handelt, beweisen die UR-Spektren, die jeweils die entsprechenden Endgruppen (Si-H- bzw. Si-Vinyl-Gruppen) deutlich erkennen lassen (vgl.

Abb. 4). Auf Grund dieser Si—H- bzw. Si-Vinyl-Endgruppen entfärben diese Produkte auch Bromlösung. Sie sind sehr temperaturstabil und zersetzen sich unter Stickstoff bei 400 °C nicht merklich. Mit Ausnahme der unter 5e) aufgeführten siloxanhaltigen Produkte sind sie auch sehr chemikalienresistent, so z. B. gegen starke Basen und Säuren, aluminiumorganische Verbindungen und Titanhalogenide.

II. Experimenteller Teil

1. Herstellung der ω,ω' -Dihydropolysilmethylene

a) Durch Umsetzung der ω,ω' -Dichlorpolysilmethylene mit Lithiumaluminiumhydrid

Herstellung von 1,3-Dihydrodisilmethylen (Formel (3), $n = 1$)

Zu 250 ml einer 0,83 molaren Lithiumaluminiumhydridlösung in Tetrahydrofuran (THF) (0,208 Mol) wurden unter Feuchtigkeitsausschluß bei Rückflußtemp. 60 g (0,335 Mol) 1,3-Dichlordisilmethylen in 50 ml absol. THF eingetroppt. Nach weiterem 1stdg. Erhitzen wurde der abgekühlte Kolbeninhalt unter Rühren langsam in eine 5-proz. eiskalte Schwefelsäurelösung gegossen und die organische Phase nach zweimaligem Waschen mit Wasser, Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels über eine Kolonne mit ca. 12 theoretischen Böden destilliert.

Ausb.: 23 g (0,174 Mol) = 52% 1,3-Dihydrodisilmethylen⁴⁾.

Herstellung der ω,ω' -Dihydropolysilmethylene (Formel (3), $n = 1-5$)

An Stelle eines ω,ω' -Dichlorpolysilmethylenhomologen kann man auch direkt das bei der Synthese der ω,ω' -Dichlorpolysilmethylene^{1a)} anfallende polymerhomologe Gemisch hydrieren. Seine destillative Auftrennung in die einzelnen Homologen wird dadurch erleichtert, daß die ω,ω' -Dihydropolysilmethylene vergleichsweise viel tiefer siedeln als die ω,ω' -Dichlorpolysilmethylene:

Zu 48 g (1 Mol) Magnesium wurde eine Mischung aus 154,8 g (1,2 Mol) Dimethyldichlorsilan, 143 g (1 Mol) Chlormethyldimethylchlorsilan und 700 ml trockenem THF im Laufe von 5 Stdn. zugetropft. Danach wurde noch 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, vom ausgefallenen Salz durch eine G-3-Fritte abfiltriert, das überschüssige Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit einer Lösung von 15 g Lithiumaluminiumhydrid in 500 ml THF durch 2stdg. Kochen unter Rückfluß hydriert und wie üblich aufgearbeitet:

$n = 1$	33 g = 0,249 Mol = 24,9%	1,3-Dihydrodisilmethylen
$n = 2$	16 g = 0,078 Mol = 15,6%	1,5-Dihydrotrisilmethylen
$n = 3$	9 g = 0,032 Mol = 9,6%	1,7-Dihydotetrasilmethylen
$n = 4$	8 g = 0,022 Mol = 8,8%	1,9-Dihydropentasilmethylen

b) Durch Umsetzung von Dimethyldichlorsilan und den ω,ω' -Dichlorpolysilmethylene mit Dimethylsilylmethylmagnesiumchlorid

Herstellung von Dimethylsilylmethylmagnesiumchlorid (Formel (2)):

Zu 60 g (2,47 Mol) Magnesium und 100 ml absol. THF wurde eine Mischung von 186,8 g (1,72 Mol) Chlormethyldimethylsilan und 500 ml absol. THF so zugetropft, daß sich die

Reaktionstemp. um 65°C hielt. Nach beendigtem Eintropfen und 1stdg. Kochen wurde der Kolbeninhalt auf Raumtemp. abgekühlt und unter Stickstoff in einen graduierten Tropftrichter überführt, wobei 890 ml GRIGNARD-Lösung erhalten wurden. Hydrolyse und Titration mit 0,1 n HCl ergaben eine Ausb. von 1,63 Mol = 95% an Dimethylsilylmethylmagnesiumchlorid.

Herstellung der ω, ω' -Dihydropolysilmethylene (Formel (3), $n = 2-4$)

Zu einer Lösung von 7,45 Mol Dimethylsilylmethylmagnesiumchlorid in THF, die in der üblichen Weise aus 216 g (9 Mol) Magnesium, 872 g (8 Mol) Chlormethyldimethylsilan und 3 l trockenem THF hergestellt worden war, wurden 481 g (3,73 Mol) Dimethyldichlorsilan im Laufe von 30 Min. zugetropft. Nach 9stdg. Kochen unter Rückfluß wurde der Kolbeninhalt aufgearbeitet, wie unter 1a) beschrieben.

Ausbeute 593 g (2,90 Mol) = 78% 1,5-Dihydrotrisilmethylen.

Die Verbindungen mit $n = 3$ und 4 wurden analog und in praktisch denselben Ausbeuten hergestellt.

Siedepunkte, Brechungsindices, Dichten und Analysen der unter 1a) und 1b) hergestellten ω, ω' -Dihydropolysilmethylene:

$n = 1$ 1,3-Dihydrodisilmethylen⁴⁾; Sdp.₇₂₉: 103–104°C.

$n = 2$ 1,5-Dihydrotrisilmethylen; Sdp.₇₂₉: 186°C; n_D^{20} : 1,4429; d^{20} : 0,7944.

$C_8H_{24}Si_3$ Ber. C 46,99 H 11,83
Gef. C 46,83 H 11,77

$n = 3$ 1,7-Dihydrotetrasilmethylen; Sdp._{0,08}: 67–68°C; n_D^{20} : 1,4572; d^{20} : 0,8251.

$C_{11}H_{32}Si_4$ Ber. C 47,76 H 11,66
Gef. C 47,63 H 11,40

$n = 4$ 1,9-Dihydropentasilmethylen; Sdp._{0,2}: 96°C; n_D^{20} : 1,4668; d^{20} : 0,8412.

$C_{14}H_{40}Si_5$ Ber. C 48,21 H 11,56
Gef. C 48,38 H 11,31

2. Herstellung von Monohydropolysilmethylenen

a) 1-Hydrodisilmethylen (Formel (4), $n = 1$)

Zu 0,95 Mol einer aus 26,4 g (1,1 Mol) Magnesium, 108,5 g (1 Mol) Chlormethyldimethylsilan und 400 ml absol. THF hergestellten Lösung von Dimethylsilylmethylmagnesiumchlorid wurden im Laufe von 15 Min. 108,5 g (1 Mol) Trimethylchlorsilan zugetropft, wobei eine starke Wärmetönung auftrat. Nach 6stdg. Erhitzen wurde aufgearbeitet, wie unter 1a) beschrieben:

$n = 1$ 1-Hydrodisilmethylen; Ausb.: 110 g (0,752 Mol)=79,1%, bez. auf GRIGNARD-Verb.; Sdp.₇₃₅: 118–119°C.

b) 1-Chlormethyl-3-hydrodisilmethylen (Formel (3a))

Eine Lösung von 2,71 Mol Dimethylsilylmethylmagnesiumchlorid in 1200 ml THF wurde zu 380 g (2,71 Mol) Chlormethyldimethylchlorsilan beim Kochen unter Rückfluß zugetropft. Nach beendigter Zugabe wurde nochmals 9 Stdn. unter Rückfluß gekocht und das Reaktionsgemisch wie unter 1a) aufgearbeitet.

Ausb.: 345 g (1,91 Mol) = 73,1% d.Th.; Sdp.₁₀: 53°C; n_D^{20} : 1,4477; d^{20} : 0,8912.

$C_8H_{17}ClSi_2$ Ber. C 39,86 H 9,48 Cl 19,61
Gef. C 39,96 H 9,82 Cl 19,43

c) 1-Hydrotrisilmethylen (Formel (4), $n = 2$)

In einen 1,5-l-Dreihalskolben wurden zu 21,6 g (0,9 Mol) Magnesium und 100 ml absol. THF 139 g (0,77 Mol) 1-Chlormethyl-3-hydrodisilmethylen (Formel (3a)) in 400 ml absol. THF zugetropft und nach beendigter Zugabe noch 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Die Titration mit 0,1 n HCl ergab eine Ausbeute von 0,732 Mol (95% an metallorganischer Verbindung). Zu 0,73 Mol dieser GRIGNARD-Lösung wurden 85 g (0,78 Mol) Trimethylchlor-silan im Laufe von einigen Min. zugetropft und das Reaktionsgemisch noch 13 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgte wie unter 1a) beschrieben.

$n = 2$ 1-Hydrotrisilmethylen; Ausb.: 65 g (0,298 Mol) = 40,8% d.Th.; Sdp.₁₃: 72–73°C; n_D^{20} : 1,4433; d^{20} : 0,7885.

$C_9H_{26}Si_3$ Ber. C 49,47 H 12,00
Gef. C 49,68 H 11,81

3. Herstellung der Monochlormonohydropolysilmethylene (Formel (5), $n = 1-4$)

a) 1,634 Mol Dimethylsilylmethylmagnesiumchlorid wurden zu 451 g (3,5 Mol) Dimethyldichlorasilan, die mit 300 ml absol. THF verdünnt waren, innerhalb 2 Stdn. eingetropt, wobei eine starke Wärmeentwicklung auftrat und Magnesiumchlorid ausfiel. Von diesem wurde nach 8 stdg. Kochen durch eine G-3-Fritte abfiltriert, 4 mal mit je 100 ml Benzol nachgewaschen, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand an der Kolonne destilliert:

$n = 1$ 1-Chlor-3-hydrodisilmethylen; Ausb.: 197 g (1,181 Mol) = 69% d.Th., Sdp.₇₄₀: 142°C; n_D^{20} : 1,4328; d^{20} : 0,8894.

$C_5H_{15}ClSi_2$ Ber. C 36,01 H 9,07 Cl 21,26
Gef. C 35,57 H 9,40 Cl 21,15

b) 102 g (0,507 Mol) 1,3-Dichlordisilmethylen wurden mit 0,507 Mol Dimethylsilylmethylmagnesiumchlorid in 345 ml THF analog 3a) umgesetzt und aufgearbeitet.

$n = 2$ 1-Chlor-5-hydrotrisilmethylen; Ausb.: 63 g (0,263 Mol) = 52,1% d.Th.; Sdp.₁₀: 85°C; n_D^{20} : 1,4538; d^{20} : 0,8972.

$C_8H_{23}ClSi_3$ Ber. C 40,22 H 9,70 Cl 14,84
Gef. C 40,48 H 9,86 Cl 14,84

Als Nebenprodukt gingen bei 110–112°C/10 Torr noch 20 g (0,072 Mol) = 14% 1,7-Dihydrotetrasilmethylen über.

c) 203 g (0,745 Mol) 1,5-Dichlortrisilmethylen und 100 ml absol. THF wurden mit 0,745 Mol Dimethylsilylmethylmagnesiumchlorid in 380 ml THF analog 3a) umgesetzt und aufgearbeitet.

$n = 3$ 1-Chlor-7-hydrotetrasilmethylen; Ausb.: 88,9 g (0,286 Mol) = 38,3% d.Th.; Sdp._{0,1}: 70°C; n_D^{20} : 1,4633; d^{20} : 0,9031.

$C_{11}H_{31}ClSi_4$ Ber. C 42,47 H 10,05 Cl 11,40
Gef. C 42,66 H 10,13 Cl 11,70

d) In einem 4-l-Dreihalskolben wurden 259 g (0,72 Mol) 1,9-Dihydropentasilmethylen mit 2 l Tetrachlorkohlenstoff verdünnt und unter heftigem Rühren mit 34 g (0,48 Mol) Chlor bei -15°C chloriert. Die abgewogene Chlormenge wurde dabei aus einer Waschflasche, die in einem Methanol/Trockeneis-Bad von -80°C stand, mit einem Stickstoffstrom in das Reaktionsgefäß überführt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand an der Kolonne destilliert, wobei nur 12 g 1-Chlor-9-hydropentasilmethylen neben nicht umgesetztem Ausgangsmaterial und viel ω,ω' -Dichlorpentasilmethylen erhalten wurden.

$n = 4$ 1-Chlor-9-hydropentasilmethylen; Ausb.: 12 g (0,031 Mol) = 6,5% d.Th.;

Sdp._{0,0003}: 80°C ; n_{D}^{20} : 1,4725; d^{20} : 0,9045.

$\text{C}_{14}\text{H}_{39}\text{ClSi}_5$ Ber. C 43,88 H 10,26 Cl 9,25

Gef. C 43,66 H 10,22 Cl 9,30

4 a) Herstellung der Monoallylmonohydropolysilmethylene

(Formel (6), $n = 1-4$)

Zu 0,835 Mol Allylmagnesiumbromid — hergestellt aus 157 g (1,3 Mol) Allylbromid, 36,5 g (1,5 Mol) Magnesium und 400 ml absol. THF — wurden 50 g (0,3 Mol) 1-Chlor-3-hydrodisilmethylen in wenigen Min. zugegeben, 15 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und das Reaktionsprodukt in der üblichen Weise aufgearbeitet.

Analog wurden die polymerhomologen Verbindungen mit $n = 2, 3$ und 4 hergestellt.

$n = 1$ 1-Allyl-3-hydrodisilmethylen; Ausb.: 38 g (0,22 Mol) = 73,3% d.Th.; Sdp.₇₄₁: 163°C ; n_{D}^{20} : 1,4429; d^{20} : 0,7826.

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Si}_2$ Ber. C 55,74 H 11,70

Gef. C 55,96 H 11,99

$n = 2$ 1-Allyl-5-hydrotrisilmethylen; Ausb.: 75% d.Th.; Sdp.₁₀: 97°C ; n_{D}^{20} : 1,4599; d^{20} : 0,8205.

$\text{C}_{11}\text{H}_{28}\text{Si}_3$ Ber. C 54,03 H 11,54

Gef. C 54,30 H 11,52

$n = 3$ 1-Allyl-7-hydrotetrasilmethylen; Ausb.: 75% d.Th.; Sdp._{0,15}: $78-79^{\circ}\text{C}$; n_{D}^{20} : 1,4692; d^{20} : 0,8391.

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{Si}_4$ Ber. C 53,10 H 11,46

Gef. C 52,88 H 11,51

$n = 4$ 1-Allyl-9-hydropentasilmethylen; Ausb.: 60,1% d.Th.; Sdp._{0,002}: $108-109^{\circ}\text{C}$; n_{D}^{20} : 1,4736; d^{20} : 0,8538.

$\text{C}_{17}\text{H}_{44}\text{Si}_5$ Ber. C 52,51 H 11,41

Gef. C 52,51 H 11,56

4 b) Herstellung der Monovinylmonohydropolysilmethylene

(Formel (7), $n = 1-4$)

Zu 0,98 Mol Vinylmagnesiumchlorid⁸⁾ in 500 ml THF wurden 125 g (0,75 Mol) 1-Chlor-3-hydrodisilmethylen im Laufe von 35 Min. zugetropft, nach beendigter Zugabe noch 15 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und wie üblich aufgearbeitet.

Auf gleiche Weise wurden die Verbindungen mit $n = 2, 3$ und 4 erhalten.

n = 1 1-Vinyl-3-hydrodisilmethylen; Ausb.: 85 g (0,537 Mol) = 71,6% d.Th.; Sdp.₇₄₅: 140–141°C; n_D²⁰: 1,4342; d²⁰: 0,7740.

C₇H₁₈Si₂ Ber. C 53,10 H 11,46
Gef. C 52,95 H 11,61

n = 2 1-Vinyl-5-hydrotrisilmethylen; Ausb.: 47,7% d.Th.; Sdp.₁₀: 78–80°C; n_D²⁰: 1,4528; d²⁰: 0,8116.

C₁₀H₂₆Si₃ Ber. C 52,11 H 11,37
Gef. C 52,14 H 11,58

n = 3 1-Vinyl-7-hydrotetrasilmethylen; Ausb.: 46,5 g (0,154 Mol) = 73% d.Th.; Sdp._{0,03}: 59°C; n_D²⁰: 1,4660; d²⁰: 0,8371.

C₁₃H₃₄Si₄ Ber. C 51,59 H 11,32
Gef. C 51,81 H 11,34

n = 4 1-Vinyl-9-hydropentasilmethylen; Ausb.: 35,1 g (0,094 Mol) = 65,3% d.Th. Sdp._{0,001}: 86°C; n_D²⁰: 1,4670; d²⁰: 0,8401.

C₁₆H₄₂Si₅ Ber. C 51,27 H 11,30
Gef. C 51,23 H 11,17

5. Die Addition und Polyaddition von Polysilmethylenhydriden an ungesättigte Verbindungen

a) Addition von 1-Hydrodisilmethylen an Acetylen (Formel (8))

Zu einer Suspension von 10 mg Platinkohle (5% Platin) in siedendem Toluol wurden im Laufe von 3,5 Stdn. 69 g (0,48 Mol) 1-Hydrodisilmethylen unter schnellem Einleiten von Acetylen zugetropft. Dann wurde noch weitere 41 Stdn. bei einer Badtemp. von 155 bis 160°C Acetylen eingeleitet, vom Katalysator durch eine G-3-Fritte abfiltriert, das Lösungsmittel und unumgesetztes Ausgangsmaterial entfernt und der Rückstand an der Kolonne destilliert, wobei 21 g 2,2,4,4,7,7,9,9-Octamethyl-2,4,7,9-tetrasiladecan (Formel (8)) erhalten wurden.

Ausb.: 21 g (0,066 Mol) = 27,5% d.Th.; Sdp._{0,1}: 70–72°C.

C₁₄H₃₈Si₄ Ber. C 52,76 H 12,02
Gef. C 52,67 H 12,04

b) Polyaddition von 1,5-Dihydrotrisilmethylen an Acetylen (Formel (9) und (10))

In 15,9 g (0,078 Mol) 1,5-Dihydrotrisilmethylen und 20 mg Platinkohle (5% Platin) wurde unter Rühren bei einer Temp. von 130–135°C 31 Stdn. Acetylen eingeleitet und das Reaktionsprodukt durch eine G-3-Fritte vom Katalysator abfiltriert. Bei der Destillation wurden bei 96°C/20 Torr 8,0 g (0,035 Mol) = 44,9% 1-Vinyl-5-hydrotrisilmethylen neben einem nicht destillierbaren viskosen Öl erhalten:

(C₁₀H₂₆Si₃)_x Ber. C 52,11 H 11,37
Gef. C 51,11 H 11,15

c) Polyaddition von 1,3-Dihydrodisilmethylen an 1,3-Divinylidisilmethylen (Formel (11))

6,615 g (0,05 Mol) 1,3-Dihydrodisilmethylen und 9,22 g (0,05 Mol) 1,3-Divinylidisilmethylen wurden in einem 200-ml-Dreihalskolben mit 10 mg Platinkohle versetzt (5%

Platin) und unter Rühren im Ölbad 26 Stdn. auf 130–135°C erhitzt. Es bildete sich ein viskoses Öl, dessen durchschnittliches Molekulargewicht kryoskopisch in Benzol zu ca. 1150 ermittelt wurde. Es entfärbt Bromlösung und zeigt im UR-Spektrum Si–H-Banden.

$(C_{14}H_{30}Si_4)_x$ Ber. C 53,10 H 11,46 $\overline{MG} = 1267,20$ (für $x = 3$)

Gef. C 52,43 H 11,49 $\overline{MG} = 1150$ (kryosk. in Benzol)

In geringer Menge wurde auch noch ein kristallines Produkt vom Schmp. 98–99°C isoliert, das als 10gliedriges cyclisches Dimerisationsprodukt identifiziert wurde (vgl. 5d, Formel (12)).

d) Polyaddition von 1-Vinyl-3-hydrodisilmethylen (Formel (12) und (13))

70 g (0,442 Mol) 1-Vinyl-3-hydrodisilmethylen wurden mit 20 mg Platinkohle (5% Platin) 5 Tage auf 150°C erhitzt. Nach Abfiltrieren des Katalysators durch eine G-3-Fritte und Entfernen des unumgesetzten Monomeren (25 g = 0,158 Mol) wurde das Reaktionsprodukt der Destillation unterworfen, wobei bei 105–140°C/0,3 Torr 14,5 g (0,092 Mol) = 32,2% (bez. auf umgesetztes Monomeres) einer kristallinen Substanz (I) und bei 300°C/0,001 Torr 5 g eines viskosen Öles (II) erhalten wurden, während der Rückstand aus einem höher viskosen Öl bestand (III).

(I) Die feste Substanz hatte nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äthanol einen Schmelzpunkt von 98–99°C und entfärbte Bromlösung nicht (Formel (12)).

$C_7H_{18}Si_2$ Ber. C 53,10 H 11,46 $\overline{MG} = 316,8$ (für $x = 2$)

Gef. C 53,43 H 11,20 $\overline{MG} = 339$ (kryosk. in Benzol)

(II) Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung des destillierbaren Öles ergab ein mittleres Molekulargewicht von etwa 1250, entsprechend einem mittleren Polyadditionsgrad von etwa 8 (Formel (13)).

$(C_7H_{18}Si_2)_x$ Ber. C 53,10 H 11,46 $\overline{MG} = 1267,20$ (für $x = 8$)

Gef. C 52,40* H 11,08 $\overline{MG} = 1250$ (kryosk. in Benzol)

Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung des nicht destillierbaren Rückstandes ergab ein mittleres Molekulargewicht von etwa 2040, entsprechend einem mittleren Polyadditionsgrad von etwa 13 (Formel (13)).

$(C_7H_{18}Si_2)_x$ Ber. C 53,10 H 11,46 $\overline{MG} = 2059,20$ (für $x = 13$)

Gef. C 51,54* H 10,95 $\overline{MG} = 2040$ (kryosk. in Benzol)

Eine Probe der Fraktion III wurde unter Stickstoff bei 400°C 6 Stdn. einem Pyrolyseversuch unterworfen. Dabei destillierten zwar zunächst noch einige niedermolekulare Anteile über, der Hauptteil widerstand jedoch dieser Behandlung unzersetzt.

Probe (III) vor der Pyrolyse C 51,54 H 10,95

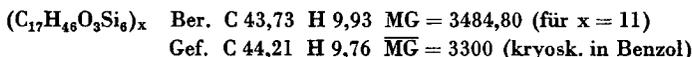
Probe (III) nach der Pyrolyse C 51,92 H 11,01

Sowohl Fraktion (II) als auch Fraktion (III) entfärbten Bromlösung und zeigen im UR-Spektrum Si–H- und Si–Vinyl-Banden.

* Erfahrungsgemäß unterliegen die CH-Werte polymerer silicium-organischer Verbindungen oft etwas größeren Schwankungen, als dies bei niedermolekularen silicium-organischen Verbindungen der Fall ist.

e) Addition von 1,3-Dihydrodisiloxan bzw. 1,7-Dihydrotetrasiloxan an 1,3-Divinyl-disilmethylen (Formel (14), n und $m = 1$)

Zu einer Suspension von 10 mg Platin auf Aktivkohle in 12,7 g (0,069 Mol) 1,3-Divinyl-disilmethylen wurden bei 150°C 19,46 g (0,069 Mol) 1,7-Dihydrotetrasiloxan im Laufe einer Stunde zugetropft. Nach beendigter Zugabe wurde noch 72 Std. auf 190°C erhitzt und als Endprodukt ein zähes Öl erhalten, dessen Molekulargewicht sich in Benzol kryoskopisch zu ca. 3330 ergab. Es entfärbt Bromlösung und zeigt im UR-Spektrum Si—H-Banden.



Ein Polyadditionsprodukt mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 2000 entstand bei der analogen Umsetzung von 1,3-Divinyl-disilmethylen mit 1,7-Dihydrotetrasiloxan (Formel (14), $n = 1$ und $m = 3$).

Produkte mit etwa denselben Molekulargewichten ergaben sich auch bei Verwendung einer 1-proz. H_2PtCl_6 -Lösung in Diäthylenglykoldimethyläther an Stelle von Platin auf Aktivkohle.

Bezüglich der CH- und Cl-Analysen sowie der Bestimmungen der Brechungsindices und Dichten vgl. vorstehende 6. Mitt. S. 182.

Frau Prof. Dr. E. HUSEMANN, Direktor des Institutes für makromolekulare Chemie, Freiburg i. Br., danken wir herzlich für ihre wertvollen Anregungen und die großzügige Unterstützung, die sie dieser Arbeit stets zuteil werden ließ. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Bereitstellung von Mitteln zur Gerätebeschaffung. Die Firmen BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK A.G., Ludwigshafen, FARBENFABRIKEN BAYER A.G., Leverkusen, FARBERWERKE HOECHST A.G., Frankfurt/M.-Höchst, TH. GOLDSCHMIDT A.G., Essen, und WACKER-CHEMIE GmbH., München, unterstützten diese Arbeit durch Überlassung von Chemikalien.

¹⁾ G. GREBER und L. METZINGER, Makromolekulare Chem. **39** (1960) 189.

^{1a)} G. GREBER und G. DEGLER, Makromolekulare Chem. **52** (1962) 174.

^{1b)} A. E. FINHOLT, A. C. BOND jr., K. E. WILZBACH und H. I. SCHLESINGER, J. Amer. chem. Soc. **69** (1947) 1199, 2692.

²⁾ H. GILMAN und E. A. ZUECH, J. Amer. chem. Soc. **79** (1957) 4560.

³⁾ H. GILMAN und E. A. ZUECH, J. Amer. chem. Soc. **81** (1959) 5925.

⁴⁾ Das 1,3-Dihydrodisilmethylen wurde erstmals von A. V. TOPCHIEV, N. S. NAMETKIN und L. S. POVAROV aus dem 1,1,3,3-Tetrachlor-1,3-dihydrodisilmethylen durch Alkylierung mit Methylmagnesiumjodid synthetisiert, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **109** (1956) 332; C.A. **51** (1957) 1826.

⁵⁾ L. J. BELLAMY, „Ultraschwarz-Spektrum und chemische Konstitution“, S. 258. Verlag Steinkopff, Darmstadt 1955.

- 6) W. NOLL, „Chemie und Technologie der Silikone“, S. 434. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1960.
- 7) wurde erstmals von A. V. TOPCHIEV, N. S. NAMETKIN und L. S. POVAROV durch Alkylierung von Pentachlordisilmethylen mit Methylmagnesiumjodid hergestellt. Ber. Akad. Wiss. UdSSR **97** (1954) 99; C.A. **49** (1955) 8792.
- 8) H. E. RAMSDEN, J. R. LEEBRICK, S. D. ROSENBERG *et al.*, J. org. Chemistry **22** (1957) 1602.
- 9) E. W. PIETRUSZA, L. H. SOMMER und F. C. Whitmore, J. Amer. chem. Soc. **70** (1948) 484.
- 10) C. A. BURKHARD und R. H. KRIEBLE, J. Amer. chem. Soc. **69** (1947) 2687.
- 11) G. GREBER und L. METZINGER, Makromolekulare Chem. **39** (1960) 189.
- 12) J. W. CURRY, J. Amer. chem. Soc. **78** (1956) 1686.
- 13) J. W. CURRY und G. W. HARRISON jr., J. org. Chemistry **23** (1958) 1219.