

Über oligomere Siliciumverbindungen mit funktionellen Gruppen

14. Mitt.* Über die Metallierung von *p*-Chlorphenyldimethylsilan und die Herstellung einiger Silphenylenderivate

Von GERD GREBER und ALBERTO BALCIUNAS**

(Eingegangen am 6. August 1963)

ZUSAMMENFASSUNG:

Die Metallierung von *p*-Chlorphenyldimethylsilan mit Magnesium und Lithium wurde untersucht. Mit Hilfe der dabei erhaltenen metallorganischen Verbindungen wurden einige Silphenylenderivate synthetisiert.

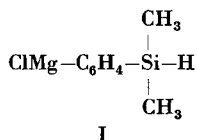
SUMMARY:

The metallation of *p*-chlorophenyldimethylsilane by magnesium and lithium was investigated. The organometallic compounds thus prepared were used for the synthesis of some silphenylene derivatives.

Allgemeiner Teil

In früheren Arbeiten beschäftigten wir uns mit der Herstellung von oligomeren Polysilmethylen-derivaten mit endständigen funktionellen Gruppen. Als Ausgangsprodukt diente neben Chlormethyldimethylchlor-silan¹⁾ vor allem das Chlormethyldimethylsilan²⁾. Dieses ließ sich mit Magnesium praktisch quantitativ zum Dimethylsilylmethylmagnesiumchlorid $\text{ClMgCH}_2\text{--Si(CH}_3)_2\text{--H}$ umsetzen, das die einfache Einführung des Dimethylsilylmethylrestes in Chlorsilane und Chlorsilmethylen ermöglichte.

Zur Synthese entsprechender Silphenylenderivate erschien es daher zweckmäßig, von *p*-Dimethylsilylphenylmagnesiumchlorid



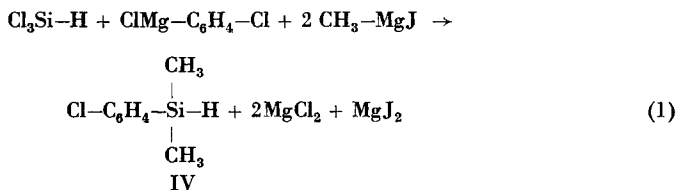
auszugehen und dieses mit geeigneten Si–Cl-Verbindungen umzusetzen.

*) 13. Mitt.: Vgl. Makromolekulare Chem., **67** (1963) 98.

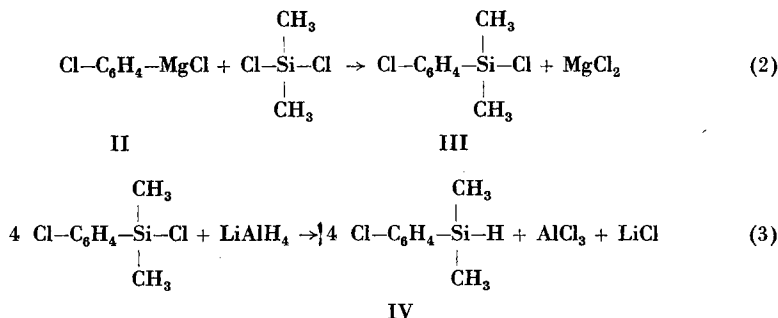
**) Auszug aus der Diplomarbeit und beabsichtigten Doktorarbeit von A. BALCIUNAS, Universität Freiburg i. Br.

Die GRIGNARD-Verbindung I, insbesondere auch die analoge lithiumorganische Verbindung, interessierte uns außerdem im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Initiierung anionischer Polymerisationen durch metallorganische Starter mit funktionellen Gruppen*).

Das für die Herstellung des gesuchten *p*-Dimethylsilylphenylmagnesiumchlorids benötigte *p*-Chlorphenyldimethylsilan IV wurde von BAINES und EABORN³⁾ auf folgendem Weg hergestellt, wobei jedoch keinerlei Angaben über die Ausbeute gemacht wurden:

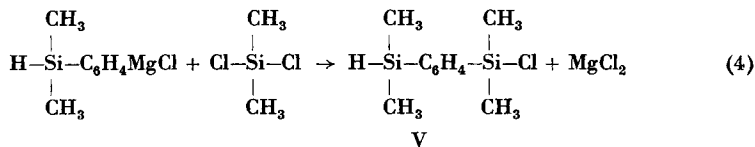


Wir stellten das *p*-Chlorphenyldimethylsilan IV durch Umsetzen von *p*-Chlorphenylmagnesiumchlorid II mit überschüssigem Dimethyldichlorsilan (55,5 % Ausbeute) und Hydrieren von *p*-Chlorphenyldimethylchlorsilan III mit LiAlH_4 (88,5 % Ausbeute) her.



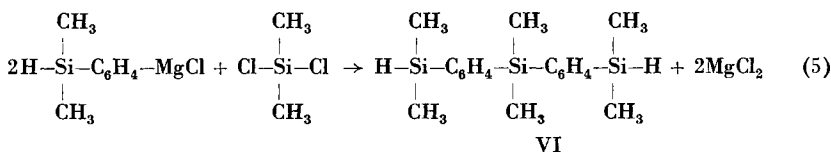
Die Grignardierung von *p*-Chlorphenyldimethylsilan führte wie erwartet in guter Ausbeute zum *p*-Dimethylsilylphenylmagnesiumchlorid I.

Die Reaktion von I mit Dimethyldichlorsilan im Molverhältnis 1:1 ergab mit 65 % Ausbeute *p*-Dimethylsilylphenyldimethylchlorsilan V.

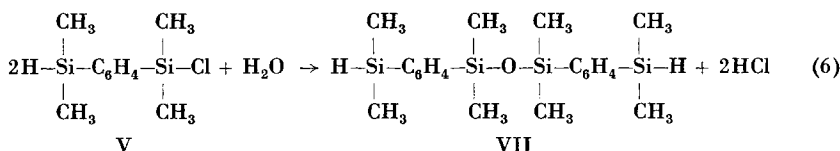


*) Makromolekulare Chemie, im Druck.

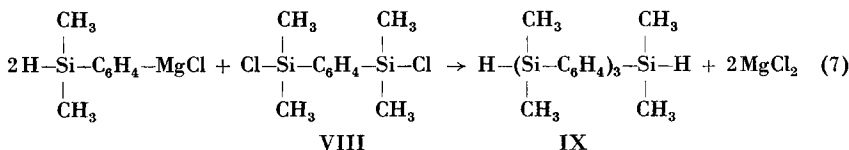
Verwendet man Dimethyldichlorsilan im Unterschuß, dann werden beide Chloratome ersetzt, und man erhält das 1,5-Dihydrotrisilphenylen*):



Als Nebenprodukt wurde das bereits bekannte 1,3-Bis-(*p*-dimethylsilylphenyl)-disiloxan⁴⁾ VII isoliert, das bei der Hydrolyse des Reaktionsansatzes aus *p*-Dimethylsilylphenyldimethylchlorsilan V entsteht:



Durch Umsetzen von *p*-Dimethylsilylphenylmagnesiumchlorid mit 1,4-Bis-(dimethylchlorsilyl)-benzol⁵⁾ VIII im Molverhältnis 2:1 bildet sich das 1,7-Dihydrotetrasilphenylen IX:



das drei Phenylkerne und zwei Si-H-Endgruppen enthält.

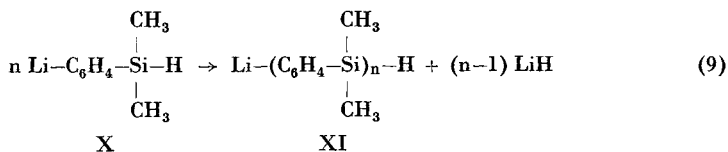
Bei der Metallierung von *p*-Chlorphenyldimethylsilan mit Lithium muß berücksichtigt werden, daß lithiumorganische Verbindungen mit Si-H-Gruppen unter Abspaltung von Lithiumhydrid und Einführung des organischen Restes in das Silan reagieren können⁶⁻⁸⁾.



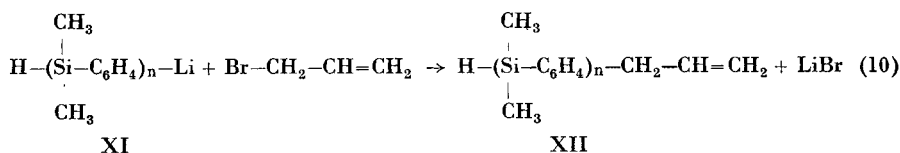
Bei *p*-Dimethylsilylphenyllithium, das die Si-H- und C₆H₄-Li-Gruppe im gleichen Molekül enthält, sollten demnach in einer Polykondensations-

*) In der verwendeten Nomenklatur wird der Phenylkern als eine Einheit gezählt, um diese Produkte mit analogen oligomeren Polysiloxanen und Polysilmethylenen vergleichen zu können. Der Einfachheit halber werden außerdem die Methylgruppen weggelassen und nur Art und Zahl der Endgruppen genannt.

reaktion unter Abspaltung von LiH oligomere Polysilphenylenderivate mit einer Si-H- und einer C₆H₄-Li-Endgruppe (XI) entstehen



Die Titration eines solchen Metallierungsansatzes in Tetrahydrofuran (THF) mit *n*/10 HCl ergab eine scheinbare Ausbeute von 72 % titrierbarer metallorganischer Verbindung. Diese Ausbeute entspricht jedoch keiner realen Konzentration an Li-C₆H₄-Si(CH₃)₂-H, wie durch folgende Umsetzung mit Allylbromid bewiesen wurde:



Hierbei erhielten wir ein halogenfreies Produkt (Schmp. 166–168 °C), das im IR-Spektrum die Si-H-Bande (2150 cm⁻¹) und die Si-CH₂-CH=CH₂-Bande (1640 cm⁻¹) zeigt.

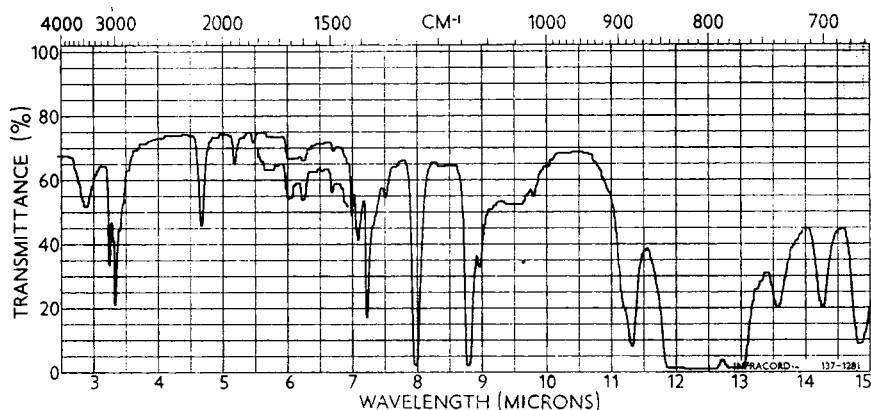


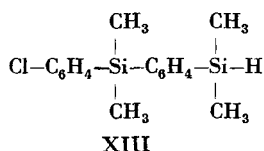
Abb. 1. IR-Spektrum der Verbindung XII

Das Molgewicht dieser Verbindung wurde kryoskopisch zu 1010, durch Endgruppentitration (vgl. S. 68) zu 930 bestimmt. Hieraus berechnet sich ein mittlerer Polykondensationsgrad von *n* = 7, mit dem auch der

gefundene C—H-Wert etwa in Übereinstimmung steht. Somit ist erwiesen, daß bei der Metallierung von *p*-Chlorphenyldimethylsilan mit Lithium ein oligomeres Silphenylen mit der Struktur XI entsteht, das eine Si—H-Endgruppe und eine Lithium-Phenyl-Endgruppe enthält.

Das Ergebnis der Titration mit 72 % metallorganischer Verbindung wird dadurch erklärt, daß das bei der Polykondensation entstehende Lithiumhydrid in Tetrahydrofuran löslich ist⁹⁾ und die äquivalente Menge Säure verbraucht wie die intermediär entstehende metallorganische Verbindung X.

Die Metallierung von *p*-Chlorphenyldimethylsilan mit Lithium in Äther führte in unvollständiger Reaktion zu oligomeren, chlorhaltigen Polykondensaten. Hauptprodukt ist das erste Glied der homologen Reihe, das *p*-Dimethylsilylphenyl-*p'*-chlorphenyldimethylsilan XIII,



das in analysenreiner Form isoliert werden konnte.

Experimenteller Teil

1. *p*-Chlorphenyldimethylchlorsilan III

In einem 1,5-l-Dreihalskolben, der Rückflußkühler und Tropftrichter mit je einem Trockenrohr sowie einen KPG-Rührer trägt, wurden 258,0 g (2,0 Mole) Dimethyldichlorsilan (etwa 20 % Überschuß) in 250 ml trockenem THF vorgelegt und unter Rühren und Eiskühlung 1,66 Mole *p*-Chlorphenylmagnesiumchlorid¹⁰⁾ in 880 ml Tetrahydrofuran eingetropft, wobei MgCl ausfiel. Danach wurde noch 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, das ausgefallene Salz durch eine G-3-Fritte unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert und der Salzurückstand mit absol. Benzol (ca. 200 ml) gewaschen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand über eine Kolonne fraktioniert, wobei das *p*-Chlorphenyldimethylchlorsilan bei 103 °C/12 Torr destillierte. Ausbeute: 190,0 g (0,925 Mole) *p*-Chlorphenyldimethylchlorsilan (55,7 %). Sdp.₁₂ 103 °C; $n_D^{20} = 1,5210$; $d_4^{20} = 1,1567$.

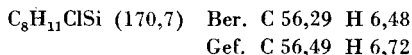
$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{Si}$ (205,2)	Ber. C 46,83 H 4,91 Cl*) 34,56
	Gef. C 46,78 H 5,01 Cl 34,40

2. *p*-Chlorphenyldimethylsilan IV

In einen 750-ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter wurden 0,30 Mole Lithiumaluminiumhydrid in 200 ml absol. THF unter Feuchtigkeitsausschluß bei

*) Der Gesamtchlorgehalt wurde nach WURZSCHMITT und ZIMMERMANN¹⁴⁾ bestimmt, vgl. Seite 69.

Rückflußtemperatur in eine Lösung von 195,0 g (0,97 Mole) *p*-Chlorphenyldimethylchlor-silan III in 100 ml absol. THF eingetropt. Nach weiterem einstdg. Erhitzen wurde der abgekühlte Kolbeninhalt unter Rühren langsam in 5-proz. eiskalte Schwefelsäure gegossen, die organische Phase nach dreimaligem Waschen mit Wasser über Na_2SO_4 und Sikkon*) getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels über eine Kolonne destilliert. Ausbeute: 146,0 g (0,86 Mole) *p*-Chlorphenyldimethylsilan (88,5%). Sdp.₁₂ 78°C; $n_D^{20} = 1,5185$; $d_4^{20} = 1,0220$.

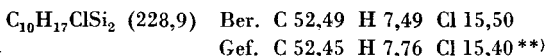


3. *p*-Dimethylsilylphenylmagnesiumchlorid I

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter wurde unter intensivem Rühren und Stickstoffspülung zu 19,5 g (0,80 g-Atome) Magnesiumspänen und 25 ml absol. THF eine Mischung von 134,0 g (0,79 Mole) *p*-Chlorphenyldimethylsilan mit 175 ml absol. THF so zugeetropt, daß die Reaktionstemperatur etwa 65°C betrug. Nach beendigtem Eintropfen und weiterem vierstdg. Kochen wurde der Kolbeninhalt auf Raumtemperatur abgekühlt und die Ausbeute an *p*-Dimethylsilylphenylmagnesiumchlorid durch Titration zu 85% bestimmt.

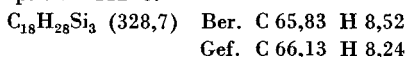
4. *p*-Dimethylsilylphenyldimethylchlorsilan V

In der unter 1. beschriebenen Apparatur wurden 0,442 Mole *p*-Dimethylsilylphenylmagnesiumchlorid zu 61,0 g (0,47 Mole) Dimethyldichlorsilan in 300 ml absol. THF eingetropt, wobei eine starke Wärmeentwicklung auftrat und MgCl_2 ausfiel. Von diesem wurde nach zweistdg. Kochen unter Feuchtigkeitsausschluß durch eine G-3-Fritte abfiltriert, viermal mit 50 ml absol. Äther nachgewaschen, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand an der Kolonne destilliert. Ausbeute: 65,5 g (0,287 Mole) *p*-Dimethylsilylphenyldimethylchlorsilan (65%). Sdp._{0,1} 63°C; $n_D^{20} = 1,5053$; $d_4^{20} = 0,9816$.



5. 1,5-Dihydrotrisilphenylen VI

0,67 Mole I wurden zu 40,0 g (0,31 Mole) Dimethyldichlorsilan in 60 ml absol. THF eingetropt, wobei eine starke Wärmeentwicklung auftrat und Magnesiumchlorid ausfiel. Nach 3stdg. Kochen wurde abgekühlt, mit einem Gemisch von verd. Schwefelsäure und Eis zersetzt, die organische Phase in Äther aufgenommen und über Natriumsulfat und Sikkon getrocknet. Nach Entfernen des Äthers gab die Destillation nach einem geringen Vorlauf einen festen, farblosen Rückstand, der sich nach dem Umkristallisieren aus Acetonitril und Aceton als das gesuchte 1,5-Dihydrotrisilphenylen (VI) erwies. Ausbeute: 41,0 g (0,125 Mole, 40%). Schmp. 111–112°C.



*) Sikkon = CaSO_4 der Fa. Fluka.

**) Die Bestimmung des hydrolysierbaren Chlors erfolgte nach der von PATNODE entwickelten Methode, die von ROCNOW beschrieben wird, vgl. E. G. ROCNOW, Einführung in die Chemie der Silikone, Verlag Chemie, Weinheim 1952, S. 170.

Der Vorlauf, der bei 128°C/0,001 Torr siedet, erwies sich nach Analyse und IR-Spektrum als 1,3-Bis-(*p*-dimethylsilylphenyl)-disiloxan⁴⁾ (VII), das aus dem als Nebenprodukt entstandenen *p*-Dimethylsilylphenyldimethylchlorsilan durch Hydrolyse und Weiterkondensation entstanden ist. Ausbeute: 22,0 g (0,055 Mole) 1,3-Bis-(*p*-dimethylsilylphenyl)-disiloxan (35%). Sdp._{0,001} 128°C.

$C_{20}H_{34}OSi_4$ (402,9) Ber. C 59,64 H 8,50

Gef. C 59,29 H 8,40

6. 1,7-Dihydrotetrasilphenylen

31,5 g (0,12 Mole) VIII in 100 ml THF wurden zu 0,24 Mol *p*-Dimethylsilylphenylmagnesiumchlorid in 100 ml THF unter Rühren zugegeben, wobei unter exothermer Reaktion Magnesiumchlorid ausfiel. Die Mischung wurde noch 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und dann zu verd., eiskalter Schwefelsäure gegeben. Die organische Phase wurde in Äther aufgenommen, neutral gewaschen und über Natriumsulfat/Calciumhydrid getrocknet. Nach Abziehen des Äthers wurde ein fester, gelber Rückstand erhalten, der nach zweimaligem Umkristallisieren aus Acetonitril und Äthanol bei Verwendung von Aktivkohle weiß wurde und sich als das gesuchte 1,7-Dihydrotetrasilphenylen erwies (IX). Ausbeute: 15,0 g (0,0325 Mole, 27%). Schmp. 118–119°C.

$C_{26}H_{38}Si_4$ (463,0) Ber. C 67,45 H 8,27

Gef. C 67,55 H 8,22

7. Metallierung von *p*-Chlorphenyldimethylsilan mit Lithium in THF

In einem 100-ml-Dreihalsholben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter wurden unter Argonspülung 10 ml absol. THF und 4,9 g (0,7 g-Atome) Lithiumspäne vorgelegt und eine Lösung von 51 g (0,3 Mole) *p*-Chlorphenyldimethylsilan in 90 ml absol. THF bei Zimmertemperatur zugetropft. Bereits nach Zugabe von ca. 10 ml der Mischung startete die Reaktion, der Kolben wurde dann auf –20°C abgekühlt und bei dieser Temperatur die restliche Lösung zugetropft. Danach wurde noch 40 Min. bei –20°C gerührt und die dunkelblaue Lösung unter Feuchtigkeitsausschluß und Argon abfiltriert und mit *n*/10 HCl auf metallorganische Verbindung titriert. Der gefundene Wert von 0,216 Mol = 72% d. Th. entspricht jedoch nicht einer tatsächlichen Konzentration an $Li-C_6H_4-Si(CH_3)_2-H$, vgl. S. 65.

8. Umsetzung der metallierten Verbindung mit Allylbromid

Zu einer aus 102,0 g (0,60 Mole) *p*-Chlorphenyldimethylsilan und 9,3 g (1,34 g-Atome) Lithium wie unter 7. hergestellten lithiumorganischen Verbindung wurden bei –55°C 60,5 g (0,5 Mole) Allylbromid in 200 ml absol. THF langsam zugetropft. Die Temperatur stieg dabei auf –10°C, und die dunkelvioletten Färbung der metallorganischen Verbindung hellte sich auf. Nach 12stdg. Rühren bei Zimmertemperatur wurde etwas verd. Schwefelsäure zugefügt, die organische Phase in Äther aufgenommen und getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels blieb eine feste Substanz zurück. Diese wurde mit Aktivkohle aus Äthanol, Aceton und Acetonitril umkristallisiert. Ausbeute 46 g (55%). Schmp. 166–168°C.

Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Benzol zu 1010, durch Endgruppentitration mit Bromlösung^{11, 12)} zu 930 bestimmt.

$C_{59}H_{76}Si_7$ (981,9) Ber. C 72,17 H 7,80

Gef. C 71,00 H 8,15

9. Metallierung von *p*-Chlorphenyldimethylsilan mit Lithium in Äther

30 g (0,175 Mole) *p*-Chlorphenyldimethylsilan in 50 ml Äther und 2,9 g (0,42 g-Atome) Lithium wurden unter Argon zum Rückfluß erhitzt, wobei Lithiumchlorid ausfiel. Nachdem das Lithium nach 9 Stdn. zu ca. $\frac{2}{3}$ verbraucht war, wurde der Metallierungsansatz in 5 ml 10-proz. Schwefelsäure zersetzt, die Ätherphase abgetrennt, neutral gewaschen und über $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{CaH}_2$ getrocknet. Nach Abziehen des Äthers hinterblieb ein Öl, das nach Destillieren die folgenden Fraktionen gab:

Sdp.₁₂ 70 °C, 6 g (0,034 Mole) *p*-Chlorphenyldimethylsilan (19,5 %).

Sdp._{0,001} 116 °C, 12 g (0,039 Mole) *p*-Dimethylsilylphenyl-*p'*-chlorphenyldimethylsilan XIII (44,5 %). $n_D^{20} = 1,5580$; $d_4^{20} = 1,0284$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{ClSi}_2$ (305,0) Ber. C 63,01 H 6,94 Cl 11,62

Gef. C 63,16 H 6,98 Cl 11,16

Es blieben 5 g einer festen, chlorhaltigen Substanz zurück, die wahrscheinlich aus einem Gemisch oligomerer Polykondensationsprodukte bestand.

Die CH-Bestimmungen wurden nach der Mikromethode von PREGL und ROTH¹³⁾ und Chlor nach WURZSCHMITT und ZIMMERMANN¹⁴⁾ von Herrn O. WINDISCH und Frau H. DIETLICHER im Institut für makromolekulare Chemie der Universität Freiburg i. Br. ausgeführt.

Zur Dichtebestimmung bei 20 °C wurde ein Pyknometer von 10 ccm bzw. von 2 ccm verwendet, wenn nur geringere Substanzmengen vorhanden waren.

Die Brechungsindizes wurden mit einem ZEISS-ABBE-Refraktometer, Modell I, bei 20 °C und einer Natriumlampe als Lichtquelle bestimmt.

Die IR-Spektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-Infracord aufgenommen.

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach den Angaben von WEISSBERGER und PROSKAUER¹⁵⁾ gereinigt und getrocknet.

Frau Prof. Dr. E. HUSEMANN, Direktor des Instituts für makromolekulare Chemie, Freiburg i. Br., danken wir herzlich für wertvolle 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- & SODAFABRIK AG., Ludwigshafen, FARBENFABRIKEN BAYER AG., Leverkusen, FARBWERKE HOECHST AG., Frankfurt/M.-Höchst, TH. GOLDSCHMIDT AG., Essen, und WACKER-CHEMIE GMBH., München, unterstützten diese Arbeit durch Überlassen von Chemikalien.

¹⁾ G. GREBER und G. DEGLER, Makromolekulare Chem. **52** (1962) 174.

²⁾ G. GREBER und G. DEGLER, Makromolekulare Chem. **52** (1962) 199.

³⁾ J. E. BAINES und L. EABORN, J. chem. Soc. [London] **1956**, 1436.

- ⁴⁾ A. L. KLEBANSKIJ, L. P. FOMINA, S. B. DOLGOPLOSK, Zurn. Vsez. chim. obsc. im Men-deleeveva 7/5 (1962) 594; vgl. C. A. **58** (1963) 4707.
- ⁵⁾ U.S.P. 2561429 (E. I. du Pont de Nemours, 1951), Erf.: M. SVEDA.
- ⁶⁾ H. GILMAN und S. P. MASSIE jr., J. Amer. chem. Soc. **68** (1946) 1128.
- ⁷⁾ R. N. MEALS, J. Amer. chem. Soc. **68** (1946) 1880.
- ⁸⁾ W. H. NEBERGALL, J. Amer. chem. Soc. **72** (1950) 4702.
- ⁹⁾ GMELIN, Handbuch der anorganischen Chemie (Lithium), Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1960, Bd. 20, S. 254.
- ¹⁰⁾ J. R. LEEBRICK und H. E. RAMSDEN, J. org. Chemistry **23** (1958) 953.
- ¹¹⁾ H. P. KAUFMANN und J. BALTES, Ber. dtsh. chem. Ges. **70** (1937) 2537.
- ¹²⁾ G. GREBER und L. METZINGER, Makromolekulare Chem. **39** (1960) 189.
- ¹³⁾ F. PREGL und H. ROTH, Quantitative Org. Mikroanalyse, Springer-Verlag, Wien 1949, S. 50.
- ¹⁴⁾ B. WURZSCHMITT und W. ZIMMERMANN, Fortschr. chem. Forsch. **1** (1950) 485.
- ¹⁵⁾ A. WEISSBERGER und E. S. PROSKAUER, Organic Solvents, Intersci. Publ. Inc., New York 1955.