

RICHARD MÜLLER, ROLF KÖHNE und HORST BEYER

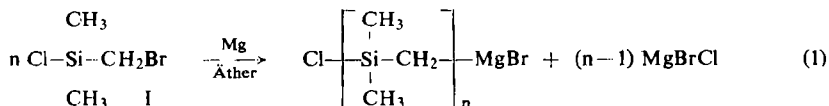
Über Silikone, LX¹⁾**Tetramethyl-cyclodisilmethylen, eine von Doppelbindungen freie Verbindung der Summenformel C₆H₁₆Si₂**

Aus dem Institut für Silikon- und Fluorkarbonchemie, Radebeul-Dresden

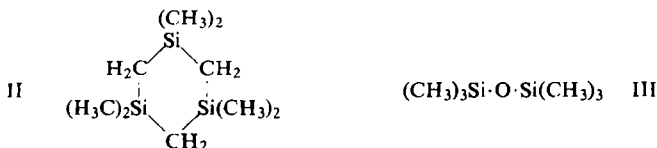
(Eingegangen am 22. Juni 1962)

G. FRITZ und J. GROBE²⁾ beschreiben eine linear gebaute Verbindung (C₆H₁₆Si₂) mit einer Si—C-Doppelbindung, (CH₃)₂Si:CH·Si(CH₃)₃, die sie aus Pyrolyseprodukten des Si(CH₃)₄ gewonnen haben. Es wurde eine Verbindung mit der gleichen Zusammensetzung und den gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften erhalten, der auf Grund ihrer Darstellung aus Brommethyl-dimethyl-chlorsilan und Magnesium jedoch Vierring-Struktur (VI) ohne Doppelbindung zukommen muß.

Beim Grignardieren von Brommethyl-dimethyl-chlorsilan (I) und der dabei stattfindenden Umsetzung von —CH₂MgBr-Gruppen mit Si—Cl-Bindungen entstehen nach (1) hoch- und niedrigmolekulare Produkte, von denen die ersten (55—70%) langkettige Polydimethylsil-methylene mit einer CH₂MgBr- oder CH₂Br-Gruppe an dem einen und einer Si—Cl-Gruppe am anderen Kettenende sind.



Die niedrigmolekularen Anteile (30—45%) enthalten daneben ringförmige Polydimethylsil-methylene³⁾ (z. B. II).



Nach Hydrolyse konnte aus den zunächst i. Vak. grob, dann unter Normaldruck fein destillierten leichtsiedenden Anteilen eine Fraktion (7.5% des Gesamthydrolysats) abgetrennt werden, die bei 101·130° siedete. Gaschromatographisch wurden darin in der Hauptsache zwei Substanzen gefunden, von denen die zuerst angezeigte ~45 und die danach erscheinende ~55% ausmachten. Die erste wurde als Hexamethyl-disiloxan (III) erkannt, das aus in I noch vorhandenem Trimethylchlorsilan stammte.

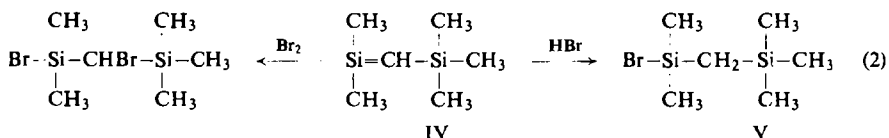
¹⁾ LIX. Mittel.: CHR. DATHE, Plaste und Kautschuk 9, 325 [1962].

²⁾ Z. anorg. allg. Chem. 311, 325 [1961].

³⁾ Es wurden auch bei diesen noch bromhaltige Verbindungen gefunden.

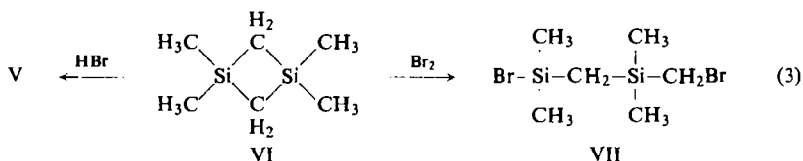
Feinfraktionierung des Gemisches an einer besonders wirksamen Vigreux-Kolonne⁴⁾ ergab neben bei 99.6° siedendem III (~45%) einen Anteil (~40%) mit einem Sdp. von 120.6°, n_D^{20} 1.4430. Aus der Elementaranalyse und dem Mol.-Gew. errechnete sich die Summenformel $C_6H_{16}Si_2$.

G. FRITZ und J. GROBE²⁾ beschreiben eine Verbindung gleicher Zusammensetzung mit einem Sdp. von 122.8° und einem Brechungsindex von 1.4430. Sie haben sie aus Pyrolyseprodukten des $Si(CH_3)_4$ abgetrennt und glauben, darin, was sehr aufsehenerregend war⁵⁾, eine Si-C-Doppelbindung gefunden zu haben (IV). Sie stützen ihre Ansicht hauptsächlich auf die Beobachtung, daß ihre Verbindung Brom und Bromwasserstoff addierte.

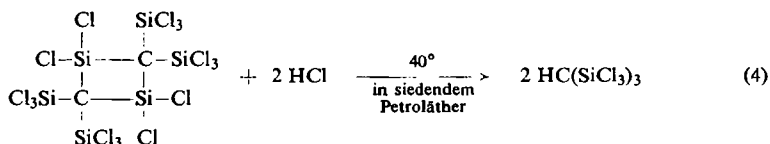


Es müßten also Pentamethyl-brom-disilmethylen (V) und dessen in der Methylen-Gruppe bromierter Abkömmling entstehen. Auch die von uns gefundene Verbindung nimmt unter heftiger Reaktion etwa äquimolare Mengen an Brom und Bromwasserstoff auf. Auf Grund des von uns beschrittenen Weges (1) schließen wir jedoch, daß es sich um einen viergliedrigen Ring handelt und der Verbindung die Struktur VI eines Tetramethyl-cyclodisilmethylens zukommt.

Die beobachteten Anlagerungen von Brom und Bromwasserstoff erfolgen dann unter Aufspaltung des stark gespannten Vierringes:



Eine ähnliche Sprengung eines Si-C-Vierringes⁶⁾ ist uns bekannt.



VI ist, was G. FRITZ und J. GROBE offenbar entgangen ist, schon beschrieben worden. W. H. KNOTH, JR. und R. V. LINDSEY, JR.⁷⁾ stellten es dar, indem sie Chlormethyl-pentamethyl-disiloxan zusammen mit Chlormethyl-dimethyl-chlorsilan mit Magnesium in Äther umsetzten, das erhaltene $(CH_3)_3Si \cdot O \cdot Si(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot Si(CH_3)_2 \cdot CH_2Cl$ mit BF_3 spalteten und das so entstandene $FSi(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot Si(CH_3)_2 \cdot CH_2Cl$ mit

4) Nach J. D. RAY, Rev. sci. Instruments **28**, 200 [1957].

5) E. G. ROCHOW, Chem. and Ind. **1962**, 666.

6) RICH. MÜLLER und W. MÜLLER, Dtsch. Wirtsch.-Pat. (DDR) 22169 [1959].

7) J. org. Chemistry **23**, 1392 [1958]; Amer. Pat. 2850514 [1958], C. A. **53**, 4166a [1959].

Magnesium in Äther zum Ringschluß brachten. Ihr Produkt VI (25 g) war nicht sehr rein (Sdp. 117–119°, n_D^{27} 1.4380).

Während der Abfassung unserer Arbeit erschienen zwei Veröffentlichungen von G. GREBER und G. DEGLER⁸⁾, in der diese VI auch noch auf anderem Wege darstellten.

Chlormethyl-dimethyl-silan wurde in Tetrahydrofuran grignardiert und das $(CH_3)_2HSi \cdot CH_2 \cdot MgCl$ mit Chlormethyl-dimethyl-chlorsilan in Tetrahydrofuran umgesetzt⁹⁾. Das entstandene 1-Chlormethyl-3-hydro-tetramethyl-disilmethylen wurde in CCl_4 chloriert und dabei 1-Chlormethyl-3-chlor-tetramethyl-disilmethylen gewonnen. Dieses wurde mit Magnesium in Tetrahydrofuran behandelt und so der Ringschluß erreicht. Es wurden 117 g eines bei 120°/749 Torr siedenden Produktes ($n_D^{20} = 1.4432$, $d^{20} = 0.7985$) erhalten. Die Bearbeiter erkannten aber nicht, daß ihre cyclische Verbindung in ihren Eigenschaften offenbar mit der von FRITZ und GROBE irrtümlich als Olefin beschrieben übereinstimmte.

W. SCHLENK und J. RENNING¹⁰⁾ hatten schon 1912 behauptet, dadurch eine Verbindung mit einer Si—C-Doppelbindung gefunden zu haben, daß sie aus $(C_6H_5)_2(CH_3)SiOH$ Wasser abspalteten und $(C_6H_5)_2Si=CH_2$ erhielten. Sie belegten die vermeintliche Existenz dieser Verbindung durch Elementaranalyse und Mol.-Gewichtsbestimmung, teilten aber auch mit, daß sie weder Brom addierte noch alkal. Permanganatlösung entfärbte. F. S. KIPPING¹¹⁾ wies 1927 nach, daß statt der beschriebenen Verbindung ein Gemisch aus $(C_6H_5)_2(CH_3)SiOH$, $(C_6H_5)_2Si(CH_3)_2$ und wahrscheinlich Biphenyl vorgelegen hatte.

Man muß infolgedessen an der bisherigen Ansicht festhalten, daß es Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen, an denen Silicium beteiligt ist, nicht gibt.

$\left[\begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{Si-H} \right]^{\ominus}$ Aromatische, delokalisierte Si—C—, „Doppelbindungen“ scheinen dagegen, wie BENKESER und Mitarbb.¹²⁾ an nebenstehendem Fünfring gezeigt haben, möglich zu sein¹³⁾.

Wir danken Herrn Dipl.-Chem. W. ZIEGER vom Organ.-Chem. Institut der Technischen Universität Dresden für freundliche Überlassung der Vigreux-Kolonne.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Grignardierung von Brommethyl-dimethyl-chlorsilan (I) und Verseifung des Reaktionsgemisches: In einem 20-l-Gefäß mit Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Thermometer wurden 220 g (9 Mol) Magnesiumspäne in 2.5 l über Ätznatron getrocknetem Äther vorgelegt und innerhalb von 8 Stdn. 1700 g I (durch Gasphasenbromierung aus Trimethylchlorsilan hergestellt, Sdp. 131.5–135°) in 2.5 l Äther zugetropft. Die Reaktion verlief unter leichtem Sieden und sofort eintretender Abscheidung von $MgClBr$. Danach wurde noch 2 Stdn. erhitzt. Das Magnesium löste sich bis auf 5 g. Der Ansatz wurde mit 5 l Eiswasser hydrolysiert und die

8) Makromolekulare Chem. **52**, 174 [1962].

9) Makromolekulare Chem. **52**, 210 [1962].

10) Liebigs Ann. Chem. **394**, 221 [1912].

11) J. chem. Soc. [London] **1927**, 104.

12) R. A. BENKESER, R. F. GROSMAN und G. M. STANTON, J. Amer. chem. Soc. **83**, 5029 [1961].

13) Im übrigen kündigten inzwischen G. FRITZ und J. GROBE, Z. anorg. allg. Chem. **315**, 167 [1962], eine ausführlichere Arbeit an, in der auch sie ihre Ansicht über eine lokalisierte olefinische Doppelbindung zugunsten des Vierringes aufgeben werden (Anm. während des Druckes, 14. 8. 1962).

äther. Lösung 1 Stde. mit 2/20-proz. Salzsäure am Rückflußkühler erhitzt, viermal mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 und Kaolin getrocknet. Der Äther wurde dann abdestilliert und der getriebene Rückstand (761 g) nochmals über Na_2SO_4 filtriert. Bei 3 Torr konnten 263 g leichtsiedende ($32-195^\circ$) Anteile abdestilliert werden. Als Rückstand blieben 453 g (70%) eines trüben, bräunlichen Öls, das nach Filtrieren über Aktivkohle aber vollkommen klar und nur noch blaßgelb gefärbt war. Das Produkt ist so hochmolekular, daß die Endgruppen (nach der Hydrolyse $\text{Si}-\text{CH}_3$ oder $\text{Si}-\text{CH}_2\text{Br}$ an dem einen, $\text{Si}-\text{OH}$ an dem anderen Kettenende) analytisch wenig ins Gewicht fallen.

	d_4^{20}	n_D^{20}	ν_{20}	Stockpkt.	Flammpkt.
	0.910	1.4923	464 cSt	-50°	275°
$(\text{C}_3\text{H}_8\text{Si})_n$ (72.2) _n	Ber. C 49.9 H 11.2 Si 38.9		Gef. C 50.3 H 11.0 Si 37.1		

Isolierung des Tetramethyl-cyclodisilmethylens (VI): Bei der fraktionierenden Destillation obiger 263 g leichtsiedender Anteile an einer 2-m-Füllkörperkolonne (Raschig-Ringe) unter Atmosphärendruck konnten zunächst 56 g einer bei $101-130^\circ$ siedenden Fraktion (n_D^{20} 1.4087; d_4^{20} 0.783; Mol.-Gew. 162) isoliert werden. Gaschromatographisch wurden 44.8% Hexamethyldisiloxan (III) und 53.9% einer weiteren Substanz gefunden. Eine Feinfraktionierung an einer 1.20-m-Vigreux-Kolonne mit einem Durchmesser von 6 mm ergab bei $99.6^\circ/750$ Torr 19.15 g (45.7%) III (n_D^{20} 1.3772) und bei $120.6^\circ/760$ Torr 17.00 g (40.5%) VI.

Gaschromatographisch ergab sich darnach für I eine Reinheit von $\sim 98\%$.

	Schmp.	d_4^{20}	n_D^{20}	R_M
Gcf.	-2°	0.7985	1.4430	47.77 (ber. 47.04)
$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Si}_2$ (144.4) (VI)	Ber. C 49.9 H 11.2 Si 38.9		Gef. C 49.3 H 11.0 Si 38.0 Mol.-Gew. 144	

Pentamethyl-brom-disilmethylen (V): In 3.84 g (26.7 mMol) VI, das sich in einem 10-ccm-Kölbchen mit Gaseinleitungsrohr befand, wurde 1 Stde. lang bei etwa 0° trockener Bromwasserstoff eingeleitet. Die Umsetzung verlief unter starker Wärmeentwicklung, so daß gut gekühlt werden mußte (Trockeneis/Alkohol). Es trat eine Gewichtszunahme von 2.35 g ein (theor. 2.16 g). Am Ende des Einleitens hatte sich in dem blaßgelben Umsetzungsprodukt eine geringe Menge einer orangefarbenen Flüssigkeit abgeschieden, die im Scheidetrichter abgetrennt wurde. Das Hauptprodukt (5.04 g) wurde unter Verwendung eines kleinen Aufsatzes destilliert (2.36 g = 10.5 mMol). Sdp. $165-167^\circ$.

$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{BrSi}_2$ (225.3)	Br	35.5	$\text{Br}_{\text{hydrol}}$	35.5
	Gef. $\text{Br}^{14)}$	35.9	$\text{Br}_{\text{hydrol}}$	35.3 Mol.-Gew. 238

Das gesamte Brom liegt danach am Silicium gebunden vor.

1.1.3.3-Tetramethyl-3-brommethyl-1-brom-disilmethylen (VII): Zu 3.70 g (25.7 mMol) VI in einem 10-ccm-Kölbchen mit Tropftrichter wurden innerhalb von 30 Min. unter Kühlung mit Trockeneis 4.25 g (26.5 mMol) Brom getropft, wobei heftiges Zischen und Erwärmen erfolgte. Die Lösung wurde schnell entfärbt; erst bei Bromüberschuß blieb die rote Färbung erhalten. Es wurden etwa äquimolare Mengen aufgenommen. Das Reaktionsprodukt (7.25 g, 23.9 mMol) wurde mit Hilfe eines kleinen Aufsatzes destilliert und 3.78 g eines bei etwa $235-250^\circ$ siedenden Produktes erhalten.

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{Si}_2$ (304.2)	Br	52.5	$\text{Br}_{\text{hydrol}}$	26.3
	Gef. $\text{Br}^{14)}$	52.0	$\text{Br}_{\text{hydrol}}$	26.0 Mol.-Gew. 307

Nur die Hälfte des Broms ist verseifbar; sie ist also am Silicium, die andere am Kohlenstoff gebunden.

¹⁴⁾ Parr-Bombe.