

Untersuchungen auf dem Gebiet der siliciumorganischen Verbindungen

Von A. W. TOPTSCHIJEW.

Inhaltsübersicht

Seit 1946 führe ich gemeinsam mit N. S. NAMJOTKIN Arbeiten auf dem Gebiet der siliciumorganischen Verbindungen durch. In der Zwischenzeit haben wir etwa 50 Mitteilungen über unsere Arbeiten veröffentlicht und der Fachpresse zugeleitet, die folgende Hauptrichtungen betreffen:

1. Einige in der Literatur bisher nicht behandelte direkte Reaktionen der Alkyl- und Arylhalogenide mit Silicium und die direkte Synthese der siliciumorganischen Verbindungen aus Dihalogenalkylen.

2. Bildung von siliciumorganischen Verbindungen über die magnesiumorganischen Verbindungen in Abhängigkeit von der Natur des Radikals der magnesiumorganischen Verbindung und von der Natur der Ausgangsverbindung des Siliciums [SiCl_4 ; SiBr_4 ; $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$].

3. Bildung der siliciumorganischen Verbindungen aus wasserstoffhaltigen Siliciumverbindungen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

4. Einige Umwandlungen der gewonnenen monomeren siliciumorganischen Verbindungen mit dem Ziel, neue Klassen von monomeren und polymeren Verbindungen herzustellen.

5. Studium der physikalisch-chemischen Eigenschaften der erhaltenen siliciumorganischen Verbindungen in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung und in einigen Fällen ihre Gegenüberstellung den organischen analogen Verbindungen.

6. Möglichkeiten der praktischen Anwendung einiger monomerer und polymerer siliciumorganischer Verbindungen.

1946 untersuchten wir die direkte Synthese von Methylbromsilanen. Durch systematische Untersuchungen wurden Zusammensetzung der Reaktionsprodukte, optimale Reaktionstemperatur und Einfluß des Katalysators festgestellt. Aus dem Gemisch der Reaktionsprodukte wurden individuelle Methylbromsilane isoliert. In den späteren Jahren untersuchten wir die Reaktionen von Äthylbromid, Propylbromid, Butylbromid und Brombenzol mit Silicium, ferner die Reaktionen von Methylchlorid und Dichloräthan mit Silicium.

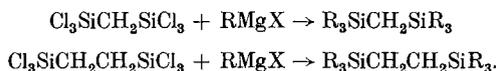
Wir studierten die Zusammensetzung der flüssigen und gasförmigen Reaktionsprodukte bei verschiedenen Temperaturen.

Unsere Arbeiten zeigten die Möglichkeit, mit guter Ausbeute Methylbromsilane und Phenylbromsilane zu erhalten. Die Herstellung

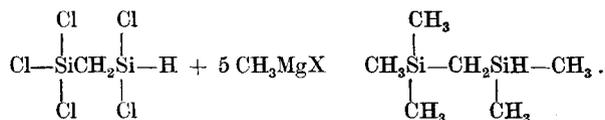
von individuellen Äthylbromsilanen auf „direktem Wege“ ist wegen ihrer schwierigen Ausscheidung aus dem Reaktionsgemisch erschwert. Die direkten Reaktionen des Propylbromides und Butylbromides mit Silicium führen praktisch zu keiner Bildung von Propylbromsilanen und Butylbromsilanen, bedingt durch die bei niedrigeren Temperaturen stattfindende Pyrolyse der Ausgangsbromide in Bromwasserstoff und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, als sie für die Bildung von Propyl- und Butylbromsilanen erforderlich sind.

Von besonderem Interesse sind die Reaktionen zwischen Dihalogenalkylen und Silicium. Wir untersuchten die Reaktionen von Methylenechlorid und Dichloräthan mit Silicium. Aus den Reaktionsprodukten wurden verschiedene Halogenabkömmlinge isoliert: Hexachlordisilanmethan, Pentachlordisilanmethan, Tetrachlordisilanmethan; 1,1,3,3,5,5-Hexachloreyclotrimethyltrisilan und Hexachlordisilanäthan.

Wir konnten zeigen, daß die Hexachlorabkömmlinge von Disilanmethan und Disilanäthan bei der Reaktion mit magnesiumorganischen und lithiumorganischen Verbindungen leicht alle sechs Chloratome gegen Alkylradikale austauschen, wobei einfache Verbindungen entstehen, bei denen Si- und C-Atome einander folgen:



Bei entsprechendem Verhältnis der Ausgangskomponenten führt die Reaktion von Pentachlordisilanmethan und Tetrachlordisilanmethan mit magnesiumorganischen Verbindungen infolge der festen Bindung von Si-H an die magnesiumorganische Verbindung zur Bildung von Pentaalkyl- und Tetraalkyldisilanmethan:

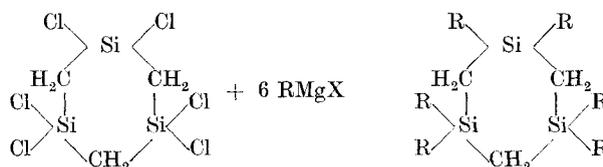


Dieser Siliciumkohlenwasserstoff — Pentamethyldisilanmethan — ist das siliciumorganische Analogon von 2,2,4-Trimethylpentan. Anschließend bringen wir einige physikalisch-chemische Daten für 2,2,4-Trimethylpentan im Vergleich zum siliciumorganischen Analogon.

Zwecks Ausarbeitung eines Syntheseverfahrens und Studiums der Eigenschaften von cyclischen Siliciumkohlenwasserstoffen mit einem Si-Atom im Ring untersuchten wir die Reaktion von 1,1,3,3,5,5-Hexachloreyclotrimethyltrisilan mit magnesiumorganischen und lithium-

Formel der Verbindung	Siedepunkt in ° C/mm Hg	Schmelz- punkt	δ_4^{20}	n_D^{20}
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $	99,23/760	-107,3	0,6919	1,3914
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{CH}_2\text{SiH} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $	119,7/751	-123	0,7454	1,4158

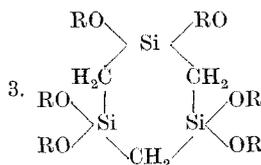
organischen Verbindungen nach folgendem Reaktionsschema:



Ausgehend von den Reaktionsprodukten der Umsetzung zwischen Methylenechlorid oder Dichloräthan mit Silicium synthetisierten wir einige Dutzend bisher in der Literatur nicht beschriebener Siliciumkohlenwasserstoffe.

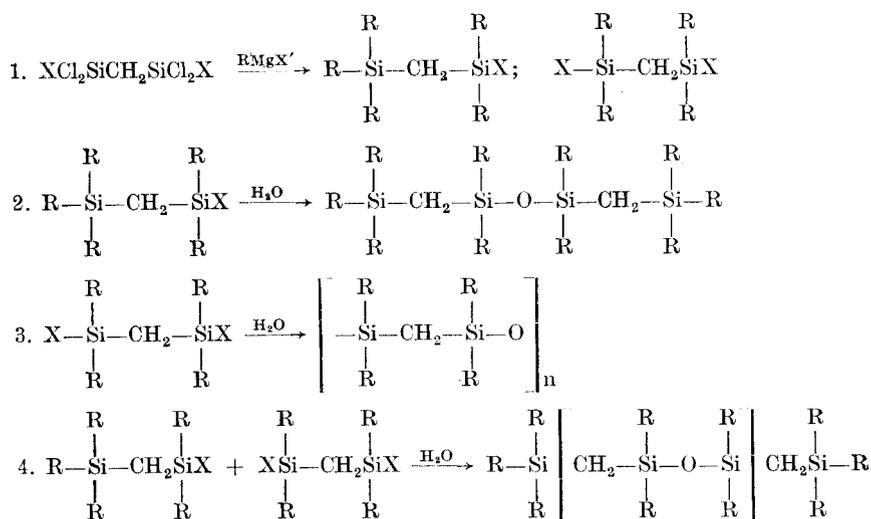
Durch Einwirkung von Alkoholen und Phenolen auf Hexachlordisilanmethan, Hexachlordisilanäthan und 1, 1, 3, 3, 5, 5-Hexachlorcyclo-trimethylentrisilan erhielten wir erstmalig über 30 aromatische und hydroaromatische Hexoxyabkömmlinge sowie Alkoxyabkömmlinge von Disilanmethan, Disilanäthan und Cyclo-trimethylentrisilan:

1. $(\text{RO})_3\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{OR})_3$
2. $(\text{RO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OR})_3$



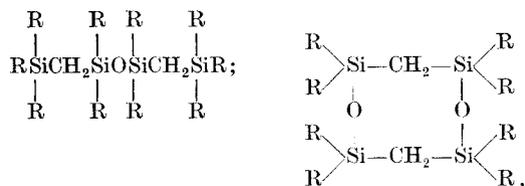
Die Verwendung der Reaktionsprodukte von Methylenechlorid und Silicium für die Herstellung von Verbindungen mit Siloxankohlenstoffketten ist von besonderem Interesse. Hexachlordisilanmethan, Pentachlordisilanmethan und Tetrachlordisilanmethan können in Verbindungen umgewandelt werden, bei denen abwechselnd Siloxanglieder und

Kohlenstoffatome vorkommen ($-\text{Si}-\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$):



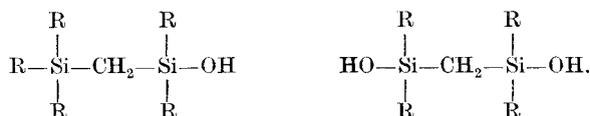
Das von uns vorgeschlagene Verfahren für die Herstellung von Verbindungen mit aufeinanderfolgenden Siloxangliedern und Kohlenstoffatomen ermöglicht die Gewinnung von siliciumorganischen Verbindungen mit verschiedenen organischen Radikalen, während die in der Literatur beschriebenen, auf den Umwandlungen des an das Siliciumatom gebundenen Chlormethylradikals beruhenden Verfahrens praktisch nur zu Verbindungen mit Methylresten führen.

Wir synthetisierten lineare und cyclische Tetramere mit einer Siloxankohlenwasserstoffkette und Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Butylresten:



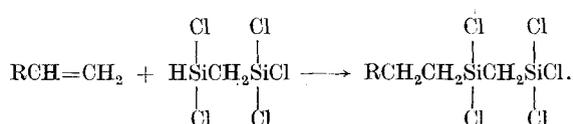
wo $\text{R} = \text{CH}_3; \text{C}_2\text{H}_5; \text{C}_3\text{H}_7; \text{C}_4\text{H}_9$.

Die linearen Tetramere erhält man bei der Kondensation der entsprechenden Silanole, die cyclischen Tetramere mit Disilandiolen:



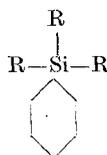
Einige der genannten Silanole und Disilandiole wurden von uns ebenfalls dargestellt und beschrieben.

Wir konnten feststellen, daß die halogenhaltigen Abkömmlinge des Disilanmethans (Pentachlordisilanmethan und Tetrachlordisilanmethan), ähnlich den wasserstoffhaltigen Abkömmlingen des Monosilans, an die ungesättigten Kohlenwasserstoffe unter Bildung der entsprechenden Alkylhalogendisilane angelagert werden:



Bei den Untersuchungen über die Synthese siliciumorganischer Verbindungen aus wasserstoffhaltigen Verbindungen des Disilanmethans und ungesättigten Kohlenwasserstoffen erhielten wir eine Reihe neuer siliciumorganischer Halogenverbindungen, die ihrerseits mit Hilfe der magnesium- und lithiumorganischen Verbindungen in bisher in der Literatur nicht beschriebene Siliciumkohlenwasserstoffe umgewandelt wurden.

Wir untersuchten auch die Synthese der siliciumorganischen Monosilanabkömmlinge. Erstmals wurde die Reaktion zwischen Tribromsilan und ungesättigten Kohlenwasserstoffen studiert. Die vergleichende Untersuchung der Aktivität von Tribromsilan (SiHBr_3) und Trichlorsilan (SiHCl_3) bei der Reaktion mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen ergab eine größere Aktivität der Bromide gegenüber den Chloriden. Im Vergleich zu den Alkyldichlorsilanen (RHSiCl_2) zeigten die Alkylbromsilane (RHSiBr_2) ebenfalls eine stärkere Aktivität bei der Reaktion mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Auf der Grundlage der wasserstoffhaltigen Monosilane synthetisierten wir eine große Zahl in der Literatur nicht beschriebener Alkyl- und Dialkyl(Alkylaryl)-Halogensilane. Von letzteren ausgehend, wurden sehr interessante Siliciumkohlenwasserstoffe komplizierter Struktur erhalten, z. B. verschiedene Trialkylcyclohexylsilane:



wo $\text{R} = \text{CH}_3; \text{C}_2\text{H}_5; \text{C}_3\text{H}_7; \text{C}_4\text{H}_9$.

Außer den oben genannten Reaktionen untersuchten wir bei der Synthese siliciumorganischer Verbindungen mit Hilfe der magnesium-

organischen Verbindungen auch die Reaktion des GRIGNARDSchen Reagens mit Tetrachlorsilan, Tetrabromsilan und Tetraäthoxysilan. Der Einfluß der Ausgangsverbindung des Siliciums [SiCl_4 ; SiBr_4 ; $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$] und des organischen Radikals in der magnesiumorganischen Verbindung wurde an den nachstehenden Reaktionen untersucht: Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Phenylmagnesiumbromid mit Tetrachlorsilan, Tetrabromsilan und Tetraäthoxysilan.

Unsere Studien zeigten, daß das Reaktionsvermögen der magnesiumorganischen Verbindungen bei der Alkylierung von Tetrachlorsilan, Tetrabromsilan und Tetraäthoxysilan mit zunehmendem organischem Radikal abnimmt.

Die Reaktion des Tetrabromsilans mit den magnesiumorganischen Verbindungen war vor unseren Arbeiten nicht untersucht worden. Unsere Versuchsergebnisse berechtigen zu der Annahme, daß das Reaktionsvermögen des Tetrabromsilans bei der Alkylierung durch magnesiumorganische Verbindungen größer ist als das von Tetrachlorsilan. Durch unsere Untersuchungen wurde also gezeigt, daß die Literaturangaben über die geringe Aktivität des Tetrabromsilans bei den Reaktionen mit magnesiumorganischen Verbindungen nicht den Tatsachen entsprechen.

Beim Studium der Reaktion des Tetraäthoxysilans mit magnesiumorganischen Verbindungen zeigten wir als erste die Möglichkeit auf, alle vier Äthoxygruppen durch Phenylgruppen zu ersetzen. Es wurde die Darstellung von Diphenylsilandiol aus Diphenyldiäthoxysilan untersucht, die chemische Umwandlung des von uns erstmalig gewonnenen Triphenyläthoxysilans studiert.

Beim Studium der physikalisch-chemischen Eigenschaften der von uns erstmalig hergestellten siliciumorganischen Verbindungen klärten wir auch die Möglichkeiten ihrer praktischen Anwendung. Von Interesse sind auch jene Daten, die von uns bei den vergleichenden Untersuchungen über die Kohlenwasserstoffe und ihre siliciumorganischen Analoga erzielt wurden.

Moskau, Akademie der Wissenschaften der UdSSR.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Februar 1955.