

# **Darstellung von siliciumorganischen Verbindungen durch Anlagerung von Siliciumhydriden an einige ungesättigte Verbindungen<sup>1)</sup>**

Von A. W. TOPTSCHIEW, N. S. NAMETKIN, T. I. TSCHERNY SCHEWA  
und S. G. DURGARIAN

## **Inhaltsübersicht**

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Umsetzung von Siliciumhydriden mit Mono- und Diallylderivaten des Siliciums, mit Alloxysilanen, Allylalkohol und ungesättigten tertiären Alkoholen zu organischen Siliciumverbindungen.

Insbesondere wurde die Anlagerung von Trichlorsilan an verschiedene Trialkylallylsilane, an das Trichlorallylsilan und an das Triphenylallylsilan erforscht. Als Katalysator wurde Benzoylperoxyd verwendet.

Durch Umsetzung von Trimethylallylsilan und Triäthylallylsilan mit Trichlorsilan in einem Autoklaven bei 100–120° C wurden  $\gamma$ -Trimethylsilylpropyltrichlorsilan und  $\gamma$ -Triäthylsilylpropyltrichlorsilan mit Ausbeuten von 2 bzw. 10% erhalten. Unter Normaldruck gelangen diese Anlagerungen nicht.

Die Anlagerung von Trichlorsilan an Tributylallylsilan dagegen verläuft unter Normaldruck mit einer Ausbeute von 13%. Die Anlagerungen von Trichlorsilan an das Dimethylphenylallylsilan und an Allyltrichlorsilan erfolgten mit Ausbeuten von 22% bzw. 62%. Das deutet darauf hin, daß die Additionsneigung der in den Allylsilanen enthaltenen Doppelbindung von der Art der am Silicium zusätzlich gebundenen Radikale abhängig ist. Ersetzt man die Alkylradikale in Trialkylallylsilanen durch elektrisch negative Substituenten (Phenyl, Chlor), so nimmt die Umsetzungsfähigkeit der Doppelbindung der Allylsilane bedeutend zu. Eine ähnliche Beobachtung wurde von uns bei der Umsetzung von Triphenylsilan und Allylabkömmlingen des Siliciums gemacht. Die Reaktion zwischen Triphenylsilan und Trimethylallylsilan lieferte Trimethylsilyltriphenylsilylpropan in einer Ausbeute von 2,8%, während die Reaktion zwischen Triphenylsilan und Triphenylallylsilan 36% Bis-(triphenylsilyl)-propan ergab.

<sup>1)</sup> Vorgetragen auf dem Symposium für organ. und nichtsilikatische Siliciumchemie, Dresden vom 12. bis 14. Mai 1958, von N. S. NAMETKIN.

Die Umsetzung zwischen den Diallyldialkylsilanen und Trichlor-  
silan wurde in einem Autoklaven bei 190–200° in Gegenwart von plati-  
nierter Kohle als Katalysator ausgeführt.

Es wurde festgestellt, daß mit Trichlorsilan bei der Addition an Di-  
methyl-, Diäthyl- und Dibutyldiallylsilan in Abhängigkeit von Um-  
setzungszeit und Art der am Silicium gebundenen Radikale sowohl eine  
als auch beide Doppelbindungen reagieren können.

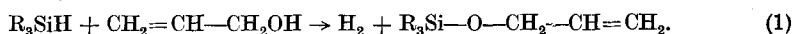
Auch die Anlagerung von Trialkylsilanen an Dialkyldiallylsilane  
wurde in Ampullen mit platinierter Kohle als Katalysator ausgeführt.  
Die Trialkylsilane lagerten sich an zwei Allylradikale an und lieferten  
folgende Ausbeuten:

	Ausbeute
Triäthylsilan an Diäthyldiallylsilan . . . .	13%
Tripropylsilan an Dipropyldiallylsilan . . . .	15%
Tributylsilan an Dibutyldiallylsilan . . . .	24%

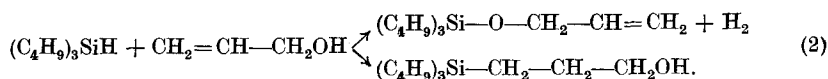
Diese Arbeiten führten zur Darstellung einer Reihe siliciumorgani-  
scher Verbindungen, deren Molekeln drei durch Propylenbrücken mit-  
einander verbundene Siliciumatome enthielten.

Es erschien uns interessant, zu versuchen, siliciumorganische Alkohole  
durch Anlagerung von Siliciumhydriden an ungesättigte Alkohole zu  
gewinnen.

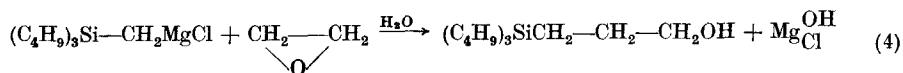
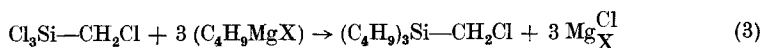
Es wurden Additionen von Trimethylsilan, Triäthylsilan und Tri-  
butylsilan an Allylalkohol durchgeführt. Als Katalysator wurde plati-  
nierte Kohle verwendet. Beim Trimethyl- und Triäthylsilan führte  
die Reaktion unter Abscheidung von Wasserstoff zur Bildung von  
Trialkylalloxysilanen:



Die Anlagerung von Tributylsilan an Allylalkohol verlief in zwei  
Richtungen, wobei sowohl Tributylalloxysilan als auch das  $\gamma$ -Hydro-  
oxypropyltributylsilan gebildet wurden

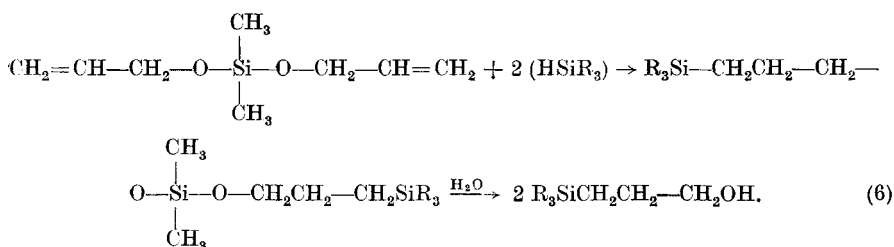
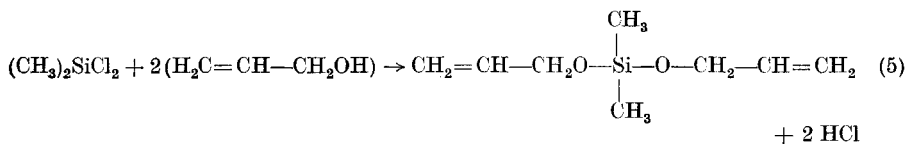


Um die Struktur der dargestellten Produkte zu ermitteln, wurde der  
Aufbau des  $\gamma$ -Hydroxypropyltributylsilans in entgegengesetzter Richtung  
durchgeführt:



Da es uns nicht gelang, siliciumorganische Alkohole durch Anlagerung von Siliciumhydriden an Allylalkohol darzustellen, wurde versucht, siliciumorganische Alkohole mit Alloxysilanen zu erhalten.

Es erschien interessant, die Möglichkeit einer Anlagerung von Siliciumhydriden an Alloxysilane und die Spaltung der Si—O-Bindung solcher Anlagerungsprodukte zur Bildung siliciumorganischer Alkohole nach folgender Gleichung zu erforschen:



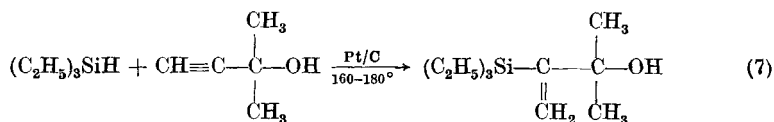
Durch Anlagerung von Triäthylsilan an Triäthylalloxysilan und Dimethyldialloxysilan, ferner von Methylchlorosilan an Dimethyldialloxysilan und schließlich von Tributylsilan an Trimethylalloxysilan wurde die Möglichkeit der Anlagerung von Siliciumhydrid an Alloxysilane nachgewiesen.

Durch Spaltung der in den dargestellten Anlagerungsprodukten enthaltenen Si—O-Bindungen wurden  $\gamma$ -Hydroxypropyltrimethylsilan,  $\gamma$ -Hydroxypropyltriäthylsilan und  $\gamma$ -Hydroxypropyltributylsilan erhalten.

Wir erforschten auch die Umsetzung von Siliciumhydriden mit ungesättigten tertiären Alkoholen. Es wurde die Anlagerung des Tributylsilans an Dimethyläthynylcarbinol und Dimethyläthylen-carbinol, ferner des Triäthylsilans an Dimethyläthynylcarbinol und schließlich des Triphenylsilans an Methyläthynylcarbinol untersucht. In allen Fällen vollzog sich die Addition an der Doppel- und Dreifachbindung des ungesättigten tertiären Alkohols. Diese Anlagerungen können im Gegensatz zum Verhalten des primären Allylalkohols durch räumliche Faktoren und durch die ausgesprochene Negativität des tertiären Radikals erklärt werden.

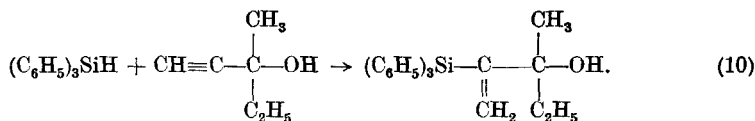
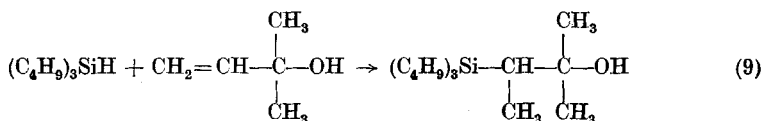
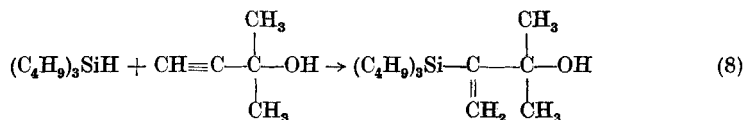
PETROW und SCHUKOWSKAJA haben die Anlagerung von Triäthylsilan an Dimethyläthynylcarbinol durchgeführt. Ihre RAMAN-Spektren

zeigten, daß sie sich nach der Regel von MARKOWNIKOW vollzieht



Wir haben eine Reihe der von uns durch Anlagerung von Siliciumhydriden an tertiäre ungesättigte Alkohole dargestellten Verbindungen der Spektralanalyse unterworfen. Die von PETROW und von uns aufgenommenen Spektren des durch Anlagerung von Triäthylsilan an Dimethyläthynyl-carbinol gewonnenen siliciumorganischen Alkohols (7) waren identisch.

Wir vertreten infolgedessen die Meinung, daß auch diese Anlagerungen sich nach der Regel von MARKOWNIKOW vollziehen.



*Moskau, Erdöl-Institut der Akademie der Wissenschaften der UdSSR.*

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Februar 1959.