

## Über die Umsetzung von Polyorganosiloxanen mit JOZITSCH-Reagens und die Möglichkeit des Bestehens von Mehrfachbindungen zwischen Silicium und Sauerstoff

Von M. F. SCHOSTAKOVSKIJ und N. V. KOMAROV<sup>1)</sup>

### Inhaltsübersicht

Es wird erörtert, ob nicht zwischen Silicium und Sauerstoff Doppelbindungen möglich seien. Man spaltete Polyorganosiloxane mit Alkyläthynylmagnesiumbromiden und fand bei anschließender Hydrolyse Acetylsilanol. Man vermutet einen Ablauf über Alkyläthynylmagnesiumbromsilanolate. Dieser Mechanismus wurde bei der Synthese von Acetylenpoly-siloxanen aus den Silanolaten bzw. Alkoholaten und Chlorsilanen gesichert. Wie bei der Spaltung von Polyoxymethylenglykolen, wo Formaldehyd entsteht, bilde sich bei der Depolymerisation von Polysiloxandiolen vorübergehend „Silanon“  $R_2Si=O$ .

Die Frage, vermag das Siliciumatom Mehrfachbindungen zu bilden, beschäftigte die Forscher schon frühzeitig. Gegenwärtig besteht die Meinung, daß das Silicium nicht zur Bildung von Mehrfachbindungen befähigt sei<sup>2) 3)</sup>. Die Chemiker versuchten nämlich vergeblich, die Siliciumanaloge des Äthylens ( $H_2Si=SiH_2$ )<sup>4) 5)</sup> des Acetylens ( $HSi\equiv SiH$ )<sup>6) 7)</sup> sowie Verbindungen mit Mehrfachbindungen zwischen Silicium und Kohlenstoff<sup>8) 9)</sup>,

<sup>1)</sup> Vorgetragen von N. V. KOMAROV auf dem II. Dresdner Symposium für organische und nichtsilikatische Siliciumchemie (26.—30. März 1963). Wie schon in der Diskussion zu diesem Vortrag zum Ausdruck kam, erscheint es gewagt, aus Reaktionsabläufen Schlüsse auf die Struktur sich bildender Verbindungen zu ziehen, zumal auch andere Erklärungen zwanglos durchaus möglich sind. Der Vortrag wird trotzdem auf ausdrücklichen Wunsch des Verfassers in dieser Form veröffentlicht.

<sup>2)</sup> C. EABORN, „Organosilicon compounds“, London, 1960, S. 113.

<sup>3)</sup> V. BAŽANT, V. CHVALOVSKY u. J. RATHOUSKY, „Silikony“, IL., Moskau, 1960 S. 193.

<sup>4)</sup> LEBO, C. r. **148**, 435 (1909).

<sup>5)</sup> F. WÖHLER u. MÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. **130**, 69 (1924).

<sup>6)</sup> M. J. OGIER, Ann. (5) **20**, 34 (1894).

<sup>7)</sup> F. S. KIPPING, A. S. MURRAY u. J. S. MALTEY, J. chem. Soc. (London) 1180 (1929).

<sup>8)</sup> W. SCHLENK und RENNING, Liebigs Ann. Chem. **394**, 221 (1912).

<sup>9)</sup> F. S. KIPPING, J. chem. Soc. (London) 104 (1927); 2719 (1927); 2205 (1932).

Sauerstoff<sup>9)</sup> 13) und anderen Atomen<sup>14–18)</sup> darzustellen. Diese Versuche führten jedes Mal bekanntlich zur Bildung von Polymeren.

Die zur Zeit bestehende Vorstellung muß unserer Meinung nach aber auch heute noch als nicht endgültig bewiesen betrachtet werden. Neueste Angaben<sup>19)</sup> 20) gestatten die Annahme, daß ein Zustand des gebundenen Siliciumatoms möglich sei, der dem von Mehrfachbindungen ähnlich ist, obwohl es noch niemandem gelang, solche siliciumorganischen Verbindungen darzustellen.

ANDRIANOV und SOKOLOV<sup>22)</sup> könnten allerdings vorübergehendes Auftreten von Bruchstücken mit Molgewichten, die denen der Dialkylsilanone  $R_2Si=O$  entsprachen, massenspektroskopisch feststellen.

Ausgehend von den bekannten Umsetzungen von Polyorganosiloxanen mit GRIGNARD-Reagenzien<sup>23)</sup> 24) entschlossen wir uns, durch Verwendung gerade dieser auf Carbonylgruppen besonders stark wirkenden Verbindungen festzustellen, ob in entsprechender Weise Verbindungen mit den bisher hypothetischen SiO-Doppelbindungen zu gewinnen wären. Zu diesem Zweck wurde die Umsetzung von Polyorganosiloxanen mit verschiedenen JOZITSCH-Reagenzien<sup>26–29)</sup> untersucht.

<sup>10)</sup> A. LADENBURG Ber. 4, 725 (1871).

<sup>11)</sup> W. DILTHEY u. F. EDOUARDOFF, J. chem. Soc. 37, 1139 (1904); 39, 4132 (1905).

<sup>12)</sup> R. ROBINSON u. F. S. KIPPING, J. chem. Soc. 93, 439 (1908); 100, 2142 (1912).

<sup>13)</sup> A. STOCK u. C. SOMIESKI, Ber. 52, 695, 1851 (1919).

<sup>14)</sup> T. LEUFELD, Amer. chem. J. 21, 53 (1899).

<sup>15)</sup> L. SUFFERMAN, Ber. 22, 194 (1899).

<sup>16)</sup> O. RUFF u. C. ALBERT, Ber. 38, 222 (1905).

<sup>17)</sup> R. SCHWARZ u. W. SEXAUER, Ber. 59, 2, 333 (1926).

<sup>18)</sup> R. REYNOLDS, Proc. 21, 249 (1905); J. chem. Soc. (London) 95, 505 (1909).

<sup>19)</sup> M. E. VOLPIN, J. D. KORES KOV u. D. I. KURSANOV, Mitt. Akad. Wissensch. d. UdSSR, Abt. Chemie 1355 (1961).

<sup>20)</sup> M. E. VOLPIN, J. D. KORES, V. D. DULOVA u. D. I. KURSANOV, Tetrahedron 18, 107 (1962).

<sup>21)</sup> D. N. KURSANOV u. M. E. VOLPIN, Ztschr. der Chem. Allunionsgesellschaft „D. I. MENDELEJEW“ 7, 282 (1962).

<sup>22)</sup> K. A. ANDRIANOV u. N. N. SOKOLOV, Ber. Akad. d. Wissensch. d. UdSSR 82, 909 (1952).

<sup>23)</sup> F. S. KIPPING u. J. E. HACKFORD, J. chem. Soc. (London) 99, 138 (1911).

<sup>24)</sup> R. O. SAUER, J. Amer. chem. Soc. 66, 1707 (1944).

<sup>25)</sup> W. C. SCHUMB u. C. M. SUFFER, J. Amer. chem. Soc. 61, 363 (1939).

<sup>26)</sup> M. F. SCHOSTAKOVSKIJ, N. V. KOMAROV u. J. V. MAROSIN, Ber. Akad. Wissensch. d. UdSSR 139, 913 (1961).

<sup>27)</sup> M. F. SCHOSTAKOVSKIJ u. N. V. KOMAROV, Ztschr. f. Allgemeine Chemie (russ.) 32, 320 (1962).

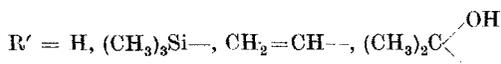
<sup>28)</sup> M. F. SCHOSTAKOVSKIJ, N. V. KOMAROV u. J. V. MAROSIN, UdSSR-Patent Nr. 141 155 (1961).

<sup>29)</sup> N. V. KOMAROV, J. V. MAROSIN, A. D. LEBEDEVA u. L. N. ASTAFJEVA, Mitt. Akad. Wissensch. d. UdSSR, Abt. Chemie 1, 97 (1963).

Die Umsetzungen von Magnesiumbromacetylenen mit verschiedenen Polydialkylsiloxanen führten bei nachfolgender Hydrolyse zu entsprechenden Acetylsilanolen.

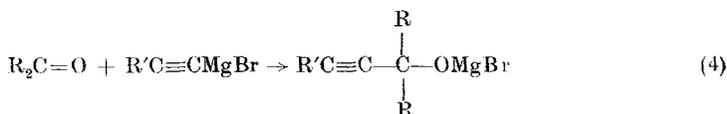
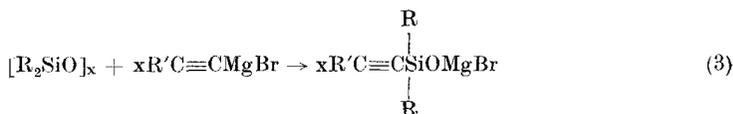


wobei  $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{i-C}_3\text{H}_7$  usw.

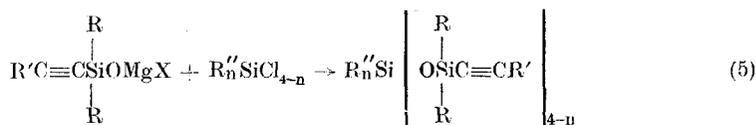


$\text{X} = \text{Hal.}$  sind.

Deren Synthese verläuft wahrscheinlich in gleicher Weise wie die der tert. Acetylenalkohole aus Magnesiumbromacetylenen und Ketonen. Während der Umsetzungen der Siloxane mit JOZITSCH-Reagenzien findet vorübergehend offenbar Bildung von Acetylenmagnesiumbromsilanolaten<sup>3)</sup>, ähnlich wie die von -alkoholaten (4) bei der Synthese von Acetylenalkoholen statt.

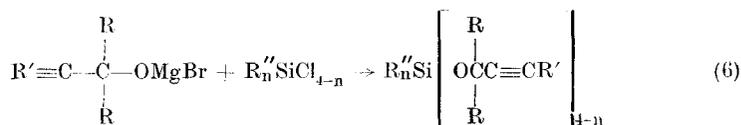


Zwischenzeitlich entstehende Acetylenmagnesiumbromsilanolate wurden von uns bei der entsprechenden Synthese von Acetylenpolysiloxanen nachgewiesen. Bei Behandlung des Reaktionsgemisches mit verschiedenen Chlorsilanen erhält man schließlich Acetylsiloxane (5):



wobei  $\text{R}, \text{R}'$  und  $\text{R}''$  — gleiche, bzw. verschiedene organische Radikale,  $n = 2$  oder  $3$  sind.

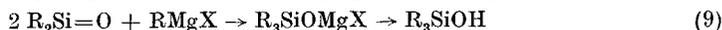
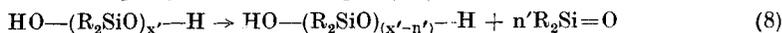
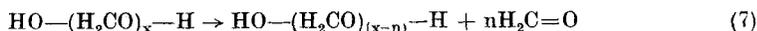
Entsprechende Verbindungen erzielte man durch Einwirken von Chlorsilanen auf Acetylenmagnesiumbromalkohole:



Diese Ähnlichkeit und die oben erwähnten anderen Umstände<sup>2)19-20)22)30)</sup> lassen die Möglichkeit zu, daß SiO-Doppelbindungen in den Spaltstücken  $R_2Si=O$ , zumindest während der Wechselwirkung zwischen den Polydialkylsiloxanen und den magnesiumorganischen Verbindungen vorkommen können.

Am Beispiel des Dimethylvinyläthynilsilanols stellten wir fest, daß sich nicht alle Polydimethylsiloxane gleich gut mit Magnesiumbromvinylacetylen umsetzten. Die beste Ausbeute an Silanol erzielte man bei der Reaktion von Magnesiumbromvinylacetylen mit verhältnismäßig hochpolymeren Polydimethylsiloxan ( $Sdp_{.1} > 100^\circ C$ ). Bei Verwendung niedriger siedender Produkte wurden diese zu 85–90% unverändert wiedergewonnen.

In Zusammenhang mit dem oben Gesagten ist es angebracht, noch eine Übereinstimmung zu erwähnen. Nimmt man an, daß auch bei der Depolymerisation der Polysiloxane als Zwischenprodukte Bruchstücke entstehen, die zwischen Silicium und Sauerstoff eine Mehrfachbindung enthalten (8):



dann kann dieser Vorgang mit der entsprechenden Depolymerisation der Polyoxymethylenglykole unter Bildung von monomerem Formaldehyd verglichen werden (7).

Natürlich geht das hypothetische „Silanon“  $R_2Si=O$ , das, wenn es entsteht, eine hohe Reaktionsfähigkeit besitzen müßte, sofort eine Umsetzung mit der magnesiumorganischen Verbindung ein (9).

Wir glauben, einige experimentelle Daten erbracht zu haben, die zusätzlich darauf hinweisen, daß die Forschung damit rechnen muß, daß Gruppierungen mit SiO-Doppelbindungen vorkommen können.

Neben den hier geschilderten Feststellungen über die Möglichkeit von Doppelbindungen zwischen Silicium und Sauerstoff sind zur endgültigen Sicherung allerdings noch weitere Untersuchungen notwendig.

<sup>30)</sup> L. H. SOMMER u. L. J. TYLER, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1030 (1954).

Irkutsk, Inst. f. Org. Chemie der Akad. d. Wissensch. d. UdSSR, Sibirische Abteilung.

Übersetzt von E. HASENBRÜCK, Leipzig N 21, Straße der DSF 29, und J. A. KÖHLER, Leipzig C 1, Balzacstr. 17.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Juli 1963.