

Alkylchlordisilyläthane und deren Abkömmlinge¹⁾

N. P. SMETANKINA und V. P. KUSNETZOVA

Inhaltsübersicht

Untersucht wurde die Umsetzung von Alkylchlorvinylosilanen mit Hydrosilanen mit Hilfe von Platinchlorwasserstoffsäure. Der Einfluß der Struktur des Hydrosilans auf die Ausbeute an Anlagerungsprodukten wurde studiert. Durch Umsetzung von 1,2-Alkylchlordisilyläthanen mit Wasser oder Essigsäureanhydrid erhielt man die entsprechenden Silanole, Siloxane und Acetoxysilane. Die Umsetzung des Alkoholates des Magnesiumbromdimethyläthynylcarbinols mit 1,2-Alkylchlordisilyläthanen wurde untersucht. Ferner wurde ein Verfahren zur Darstellung ein- und zweibasischer siliciumhaltiger Acetylenalkohole der 1,2-Disilyläthanreihe ausgearbeitet und deren erste Vertreter gewonnen. Einige chemische Eigenschaften der ein- und zweibasischen Acetylenalkohole der 1,2-Disilyläthanreihe wurden in bezug auf Dehydratation und Umsetzung mit einfachen Vinyläthern bezüglich intramolekularer Wasserabspaltung und Ausbildung von Doppelbindungen geprüft.

Verbindungen mit Kohlenwasserstoffgliedern zwischen den Siliciumatomen stehen ihren Eigenschaften nach zwischen den Siloxanen und organischen Polymeren. Es ist deshalb das Interesse verständlich, das ihnen in letzter Zeit entgegengebracht wurde.

Wir begannen mit der Synthese und Erforschung der Pentaalkylchlordisilyläthane und gingen dann zu den bifunktionellen Verbindungen mit Äthylenbrücke über. Bei Beginn unserer Untersuchungen gab es nur spärliche Angaben über die Darstellung derartiger Verbindungen²⁻⁵⁾. Am bequemsten erwies sich die Anlagerung einiger der einfachsten reaktionsfähig-

¹⁾ Vorgetragen auf dem II. Dresdner Symposium für organische und nichtsilikatische Siliciumchemie (26.—30. März 1963).

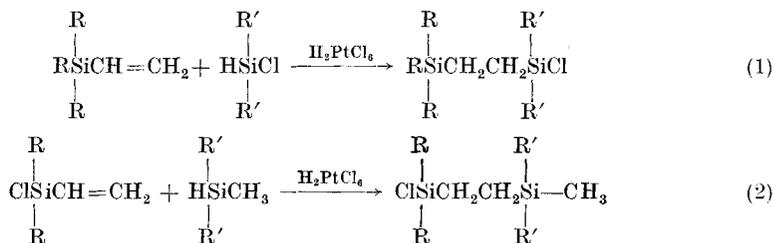
²⁾ V. M. VDOVIN, K. C. PUŠČEVAJA u. J. D. PETROV, Mitt. d. Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Abt. Chemie, 281 1961.

³⁾ A. D. PETROV u. V. M. VDOVIN, Mitt. d. Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Abt. Chemie, 1139, 1959.

⁴⁾ V. F. MIRONOV u. L. L. ŠČUKOVSKAJA, Mitt. d. Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Abt. Chemie, 760, 1960.

⁵⁾ V. A. PONOMARENKO, G. V. ODABASJAN u. A. D. PETROV, Berichte d. Akademie der Wissenschaften der UdSSR, **130**, 333 (1960).

sten Hydrosilane an Vinylsilane, wobei man als Katalysator eine 0,1 mol. Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure in Isopropylalkohol verwendet³⁾⁵⁾⁷⁾. Einige physikalische Eigenschaften der Verbindungen, die nach (1) und (2) bei normalem Druck mit Ausbeuten von 60–90% synthetisiert wurden,



sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Durch Anlagerung von Hydrosilanen an Vinylsilane erhaltene Telomerisate

Nr.	Erh. Verbindung	Sdp. °C	Ausbeute
I	$\text{Cl}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$	203/741	93
II	$\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)_2$	118/2	80
III	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$	91/2	52
IV	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	112,5/5	60
V	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	117/2	72
VI	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}$	145/4	57
VII	$(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{Cl}$	135/5	78
VIII	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}$	173/4	58

Es gibt verschiedene sich widersprechende Angaben in der Literatur über den Einfluß der Anzahl elektronegativer Gruppen am Siliciumatom im Alkenylsilan auf die Ausbeute an Anlagerungsprodukten⁷⁾⁸⁾. Aus den von uns erzielten Werten (Tab. 1) ist ersichtlich, daß negative Chloratome die Doppelbindung aktivieren, was sich aus den Ausbeuten z. B. im Falle des Pentachlormethylidisilyläthans (I) und 1-(Diäthylchlorsilyl)-2-(methylpropylsilyl)äthans (II) erkennen läßt. Die Struktur der Hydrosilane übt ebenfalls einen Einfluß auf die Ausbeuten aus. Bei sonst gleichen Bedingungen führt beim Methyläthylchlorsilan der Austausch des Äthyl- gegen Propyl-

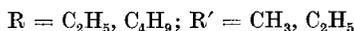
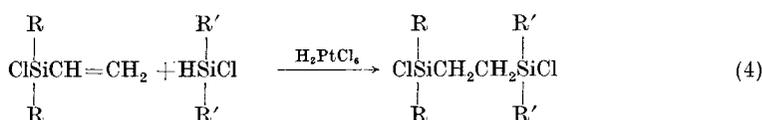
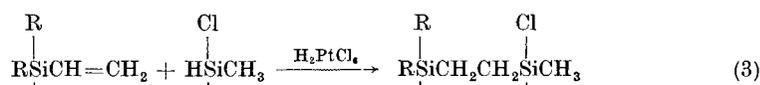
⁶⁾ V. M. VDOVIN u. A. D. PETROV, Zeitschr. f. allg. Chemie, **30**, 839 (1960).

⁷⁾ T. V. ODABAŠJAN, T. A. ZURAVLEVA u. A. D. PETROV, Berichte d. Akademie der Wissenschaften der UdSSR, **142**, 604 (1962).

⁸⁾ A. V. TOPČIEV, N. S. NAIJETKIN u. S. G. DURGARJAN, Berichte der Akademie der Wissenschaften der UdSSR **130**, 105 (1960).

und Butyl-radikale zur Erhöhung des Anfalles an entsprechenden Pentaalkylchlordisilyläthanen (s. Tab. 1, III, IV, V).

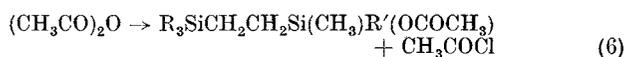
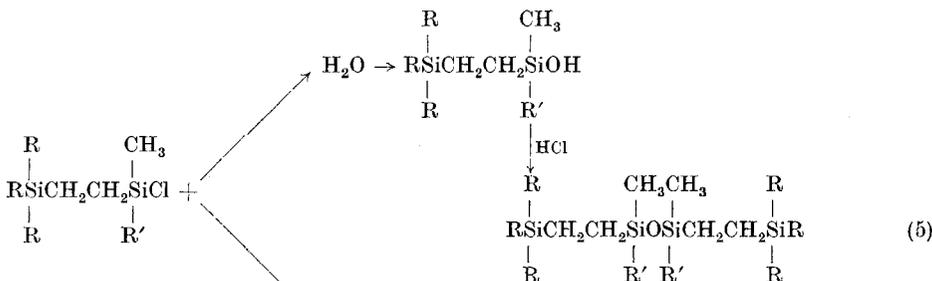
Die Anlagerung der Hydrosilane an Vinylsilane verläuft unter den gegebenen Bedingungen entgegen der Regel von MARKOVNIKOV, was aus den Infrarotaufnahmen der Anlagerungsprodukte hervorgeht. In allen Spektren der erhaltenen Pentaalkylchlordisilyläthane, die mit dem Spektrometer IKS-14 aufgenommen wurden, sind bei 1140 cm^{-1} und 1060 cm^{-1} die charakteristischen Frequenzen für die Disilyläthan-Umlagerung zu finden. Die Dichlortetraalkyldisilyläthane mit Chloratomen an ein und demselben und verschiedenen Siliciumatomen sind in derselben Weise mit Ausbeuten zwischen 60 und 80% dargestellt worden:



Die Dichloralkyldisilyläthane sind farblose, an feuchter Luft leicht hydrolysierbare, bewegliche Flüssigkeiten, wobei deren spezifisches Gewicht weniger als 1 beträgt.

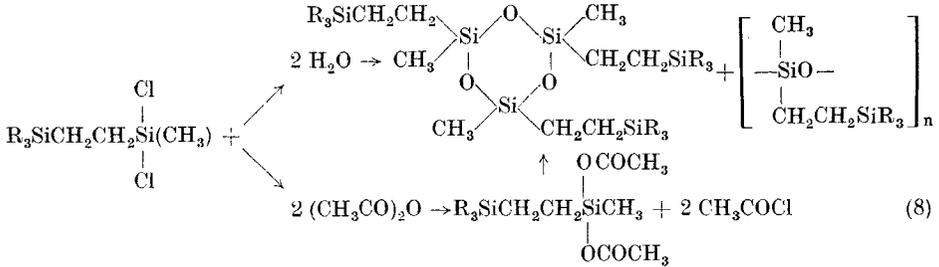
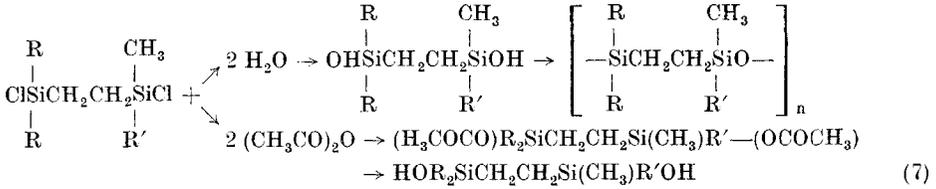
Die reaktionsfähigen Chloratome in den Alkylchlordisilyläthanen werden leicht gegen Hydroxyl ausgetauscht und reagieren mit GRIGNARD-Reagenzien, Alkoholen, Essigsäureanhydrid und anderen Verbindungen.

Wir untersuchten die chemischen Eigenschaften der Alkylchlordisilyläthane in bezug auf Hydrolyse (5), nachfolgende Kondensation zum Siloxan (5) und Umsetzung mit Essigsäureanhydrid (6):



Die Ausbeute erreichte 90%.

In entsprechender Weise, jedoch mit geringeren Ausbeuten, verlief die Umsetzung mit 1, 2-Dichlor- (7) und 1, 1-Dichlortetraalkyldisilyläthanen (8):

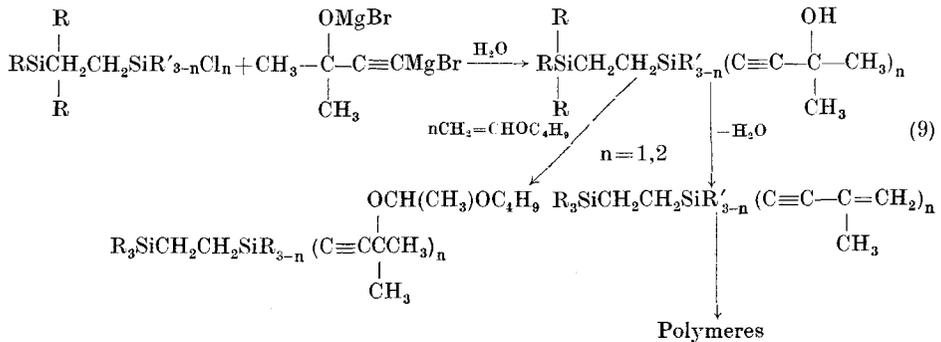


Die Acetoxyalkyldisilyläthane werden durch 1 norm. Natronlauge leicht zu den entsprechenden Silanolen verseift. Auf diese Weise erhielt man 1, 1, 1-Dibutyldihydroxy-2, 2, 2-methyläthylhydroxy-disilyläthan.

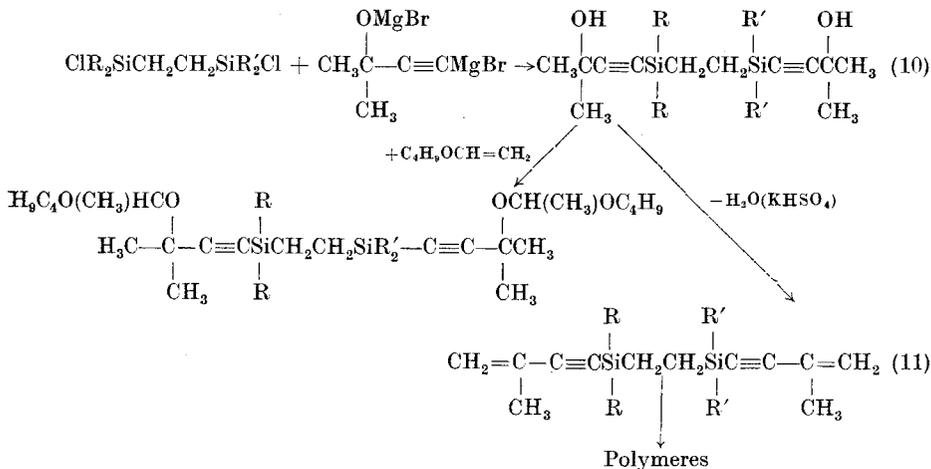
Diese so erhaltenen Silanole wurden quantitativ zu Siloxanen kondensiert. Mit Hilfe von uns gewonnener Mono- und Dichloralkyldisiläthane stellten wir Verbindungen mit ungesättigten funktionellen Gruppen dar und erforschten deren Eigenschaften.

Als Ausgang für die Darstellung ähnlicher Verbindungen dienten Arbeiten⁹⁾¹⁰⁾ über die Gewinnung siliciumorganischer Acetylenalkohole.

Wir untersuchten die Umsetzung von symmetrischen und asymmetrischen Chlorpentaalkyldisilyläthanen und Dichlortetraalkyldisilyläthanen mit JOZIRZSCH-Reagens¹¹⁾.



wobei R = C₂H₅, C₃H₇; C₄H₉; R' = CH₃, C₂H₅, C₄H₉, C₆H₅.



wobei $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9$.

Die Alkylchlordisilyläthane gehen Umsetzungen mit diesem GRIGNARD-Reagens des Acetylenylcarbinols unter Bildung entsprechender tertiärer Acetylenalkohole der 1,2-Disilyläthanreihe ein.

Zur Bestätigung der Struktur dieser Verbindungen wurden mit dem Spektrometer IKS-14 Infrarotspektren aufgenommen. Die 1,2-Disilyläthan-Gruppierung wird durch die Frequenzen 1140 cm^{-1} und 1060 cm^{-1} und die Acetylenbindung durch diejenigen von 2130 bis 2140 cm^{-1} nachgewiesen. Die Dreifachbindung konnte auch durch Hydrierung über RANAY-Nickel bestätigt werden.

Zum Nachweis der Hydroxyl-Gruppe diente die Umsetzung zwischen den gewonnenen tertiären Acetylenalkoholen und einfachen Vinyläthern nach (11).

Entsprechende Verbindungen können mit 33proz. HCl mit guten Ausbeuten synthetisiert werden.

Durch Dehydratation oben genannter Alkohole mit Kaliumbisulfat unter Erhitzen wurden die Vinylacetylenkohlenwasserstoffe der 1,2-Disilyläthan-

⁹⁾ M. F. ŠOSTAKOVSKIJ, I. A. ŠIČIJEV u. N. V. KOMAROV, Berichte der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, **109**, 344 (1956).

¹⁰⁾ M. F. ŠOSTAKOVSKIJ, I. A. ŠIČIJEV, N. V. KOMAROV u. L. A. KAJUTENKO, Mitteilungen der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Abt. Chemie **1957**, 1139.

¹¹⁾ Z. I. JOZITZSCH, Zeitschr. d. russischen chemischen Gesellschaft **34**, 100, 242, (1902); Zeitschr. der russ. chem. Gesellschaft **36**, 1545 (1904).

Reihe gewonnen, die beim Stehen leicht zu durchsichtigen glasartigen Polymeren polymerisierten.

Kiew, Institut für Polymere und Monomere, Akademie d. Wissensch. d. UdSSR.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Juli 1963.