

Umsetzungen von Silicium-Kohlenstoff-Heterocyclen unter Einwirkung von Aluminiumchlorid¹⁾

Von V. M. VDOVIN, N. S. NAMETKIN, V. I. ZAV'JALOV und K. S. PUSCEVAJA

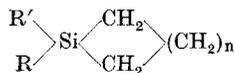
Inhaltsübersicht

Mit 1,1-Dimethylsilacyclopentan läßt sich mit AlCl_3 eine Ring-Ketten-Polymerisation zu öligen oder kautschukartigen Produkten durchführen. Sind Chlor, Phenyl- oder Benzylgruppen bzw. Reste mit carbofunktionellen Liganden als Substituenten vorhanden, so tritt die Polymerisation nicht ein. Bis(methyltetramethylensila)äthylen polymerisierte zu einem unlöslichen Trimeren. Aus 1-(γ -Chlorpropyl)-1-methylsilacyclopentan entstand mit AlCl_3 das entsprechende Chlorsilan unter Abspaltung von Cyclopropan. Bei der Einwirkung von AlCl_3 auf 1-Chlormethyl-1-methylsilacyclopentan bildete sich ein Sechsring.

Das Polymere des 1-Hydro-1-methylsilacyclopentans kann mit Luftsauerstoff oxydiert und vernetzt werden. An die HSi-Gruppen können γ -Cyanopropylreste angelagert werden. Die Reaktionen wurden durch IR-Spektren verfolgt, Reaktionsmechanismen diskutiert.

Gegenwärtig ist die Ring-Kettenpolymerisation von Heterocyclen Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten, was sich daraus erklärt, daß dieses Verfahren zur Gewinnung von Polymeren mit verschiedenen Atomen in der Kette führen kann. Wir untersuchten in dieser Hinsicht Silicium-Kohlenstoff-Heterocyclen.

Wir spalteten Heterocyclen von der Art



$n = 1$; $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$

$n = 2$; R u. $\text{R}' =$ Alkyl-, Wasserstoff-, Phenyl-, Benzyl-, Chloralkylrest mit funktionellen Gruppen

$n = 3$; $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$

unter Einwirkung katalytischer Mengen von Aluminiumchlorid.

Insbesondere interessierte uns die Reaktionsfähigkeit der genannten Heterocyclen in Gegenwart eines elektrophilen Katalysators in bezug auf

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

Ringgröße und Art der Substituenten. Die Versuche wurden in einem Glas Kolben bei konstanter Temperatur unter Rühren bei Atmosphärendruck und 20–120 °C unter Argon durchgeführt. Dabei polymerisierte in Gegenwart von 1–5% Aluminiumchlorid von den drei 1,1-Dimethylsilacycloalkanen (Silacyclobutan, Silacyclopentan und Silacyclohexan) nur das 1,1-Dimethylsilacyclopentan zu Poly-1,1-dimethylsilapentan. Die Polymerisation lief bereits bei 20 °C ab und wurde mit steigender Reaktionstemperatur beträchtlich beschleunigt. Das Molgewicht des entstehenden öartigen Polymeren hing im Bereich von 20–60 °C kaum ab von der Reaktionszeit oder -temperatur.

Bei Erhöhung der Temperatur auf 80 °C verlief die Reaktion sehr stürmisch. An Stelle der bei niedrigeren Temperaturen gewonnenen löslichen bildeten sich unlösliche kautschukartige und wahrscheinlich auch vernetzte Produkte.

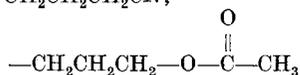
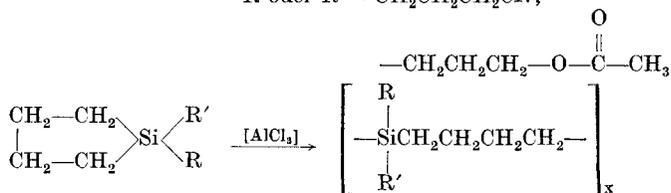
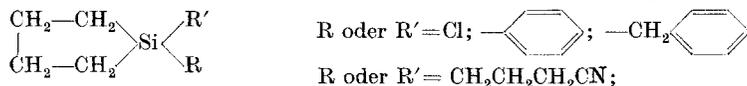
1,1-Dimethylsilacyclohexan veränderte sich im Gegensatz zu 1,1-Dimethylsilacyclopentan bei 120 °C in Gegenwart von 6 Molprozent Aluminiumchlorid überhaupt nicht.

Weder durch Änderung der prozentualen Menge an Aluminiumchlorid noch durch Verwendung von Lösungsmitteln (Heptan oder Benzol) konnte man das Molgewicht des Poly-1,1-dimethylsilapentans erhöhen.

Führte man die Umsetzung mit sorgfältig gereinigtem AlCl_3 in zuge-schmolzenen Ampullen unter Argon durch, so ging die Reaktionsgeschwindigkeit spürbar zurück; das Molgewicht des Polymeren wurde nicht höher.

Bei allen Versuchen erhielt man Poly-Siliciumkohlenwasserstoffe, deren analytische Zusammensetzung der des als Ausgangsmaterial dienenden 1,1-Dimethylsilacyclopentans entsprach. Außer dem Aluminiumchlorid wurde die katalytische Wirkung auch anderer Halogenide (BF_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , FeCl_3) untersucht. Diese erwiesen sich als unwirksam, wobei das FeCl_3 unter den Reaktionsbedingungen unter Reduktion zu FeCl_2 die Si—C-Bindungen des Silacyclopentans unter Bildung von Si—Cl-Bindungen spaltete.

Ferner wurde das Verhalten von Silacyclopentanen mit verschiedenartigen Substituenten, am Silicium untersucht. Es wurde festgestellt, daß die

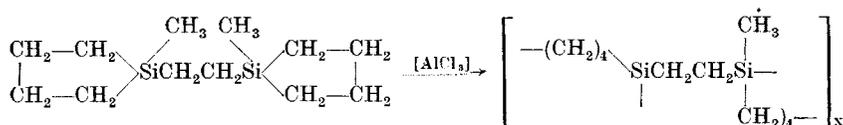


Silacyclopentane dann, wenn auch nur einer der Substituenten eine Chlor-, Phenyl- oder eine Benzylgruppe war, unter den von uns gewählten Bedingungen nicht polymerisierten.

Lagen als Substituenten Äthylgruppen oder Wasserstoff bzw. deren Kombinationen mit Methylgruppen vor, so verlief die Polymerisation der Silacyclopentan-Heterocyclen ähnlich wie beim Dimethylsilacyclopentan.

Es bildeten sich farblose, hochviskose, polymere, in den üblichen organischen Lösungsmitteln lösliche Kohlenwasserstoffe mit Molgewichten unter 3000.

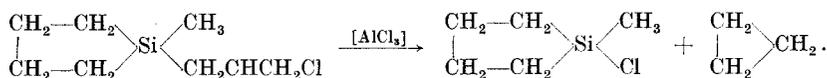
Auch die bicyclische Verbindung Bis(methyltetramethylensila)-äthylen polymerisierte und bildete, wie zu erwarten, ein unlösliches Trimeres.



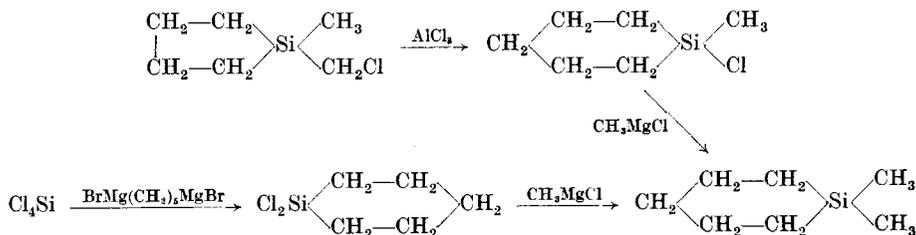
Auf Grund der Spektren nehmen wir an, daß in den angeführten Fällen, bei denen sich aus Silacyclopentanen Polymere bilden, die Polymerisationsreaktion, vor allem in der Öffnung der Si—C-Bindungen der Ringe besteht.

Bei Verwendung von Silacyclopentanen, die carbofunktionelle Gruppen enthalten, wurde keine Polymerisation beobachtet. Silacyclopentane, die z. B. Stickstoff oder Sauerstoff enthielten, blieben unverändert.

Silacyclopentane mit Chloralkylgruppen reagierten in Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Beteiligung der carbofunktionellen Gruppen. So wurde 1-(γ -Chlorpropyl)-1-methylsilacyclopentan quantitativ umgesetzt:



Diese Reaktion ähnelte der von SOMMER durchgeführten Umsetzung von γ -Chlorpropyltrimethylsilan, wo sich gleichfalls Cyclopropan und als siliciumhaltige Komponente Trimethylchlorsilan bildeten. Die bisher unbekannte Erweiterung des Siliciumkohlenstoffringes beobachteten wir bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf 1-Chlormethyl-1-methylsilacyclopentan.



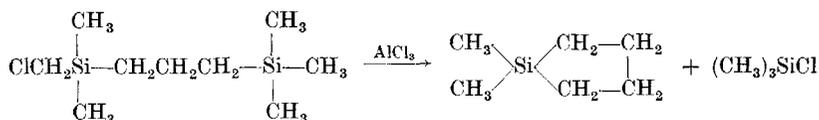
Die Umsetzung erfolgte ungewöhnlich heftig bei Ausbeuten an Silacyclohexan von über 90%.

Die Bildung des sechsgliedrigen Heterorings wurde durch Umsetzung in das bekannte 1,1-Dimethylsilacyclohexan nachgewiesen. Nach der gaschromatographischen Analyse betrug die Reinheit der sechsgliedrigen Ringverbindung mehr als 98%.

Bei dem Chlormethylderivat des Silacyclopentans erfolgte also eine Vergrößerung der Tetramethylen- zu einer Pentamethylenfolge. Diese trat als sechsgliedriger, thermodynamisch wahrscheinlich begünstigter Ring in Erscheinung.

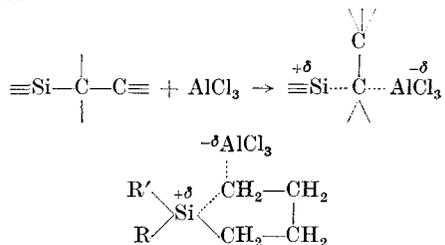
Interessant ist, daß wir eine ähnliche Reaktion auch bei linearen Verbindungen mit einer Chlormethyl- und Polymethylengruppen in der Molekel beobachteten.

Hier wurde die Trimethylen- zu einer Tetramethylengruppe gleichfalls erweitert und ebenfalls in ein Ringsystem verwandelt.



Der von uns beobachtete Unterschied hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit der Silacycloalkane kann aus der Wechselwirkung der organosubstituierten Silane auf die Metallhalogeniden erklärt werden.

Nach diesen, erfolgreich von RUSSEL entwickelten Vorstellungen besteht die Rolle der elektrophilen Metallhalogenide in der Wechselwirkung mit den α -Kohlenstoffatomen.



Als Ergebnis dieser Wechselwirkung wird die entsprechende Si—C-Bindung „aufgelockert“. Dadurch werden Möglichkeiten zu einer intermolaren Umsetzung mit Radikalen (Disproportionierungsreaktion) geschaffen.

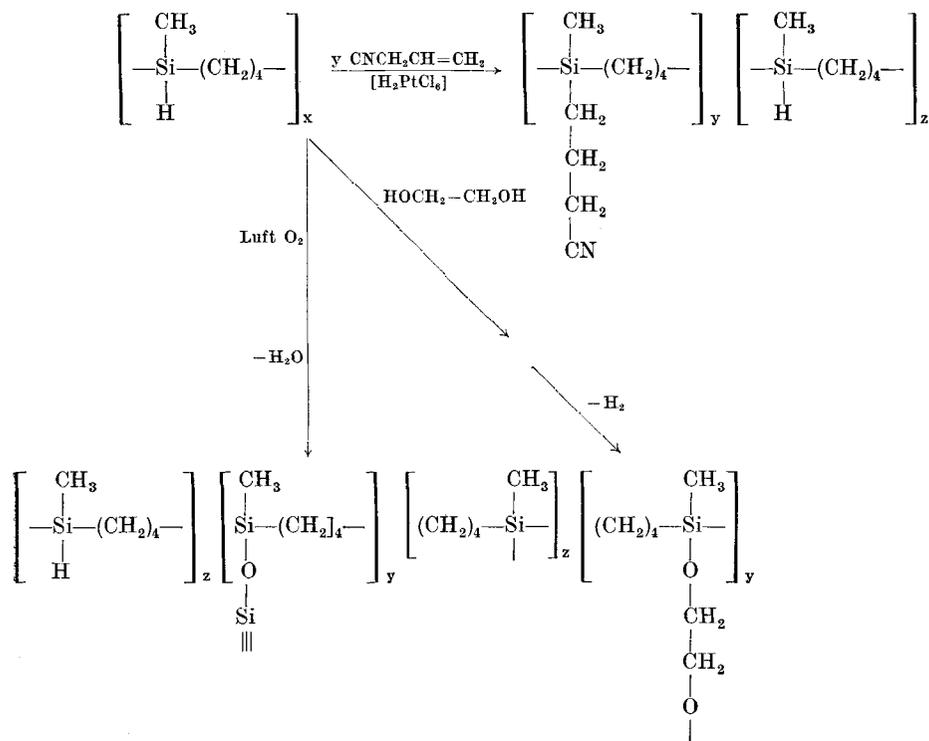
In unserem Fall kann man für den Ablauf der Polymerisation der Silacyclopentane annehmen, daß die Si—C-Bindung des Rings geschwächt wird.

Mit anderen Worten, es ist vor der Reaktion die Bildung eines Komplexes an einem der α -Kohlenstoffatome des Rings notwendig. Natürlich erfolgt der erste Angriff des Aluminiumchlorids an der sterisch zugänglichen

und vor allem an der am stärksten polaren Bindung bzw. an einem elektro-negativen Atom. Auf Grund der obigen Ausführungen ist verständlich, daß das Aluminiumchlorid im Falle von Silacycloalkanen mit polaren Gruppen diese im Alkylradikal angreift.

Die Trägheit chloresubstituierter Silacyclopentane bezüglich Öffnung des Ringes stimmt gut mit Angaben in der Literatur über die Festigung der Si—C-Bindungen in Organochlorsilanen gegenüber Aluminiumchlorid auf Grund des induktiven Effektes des Halogenatoms überein.

Besonders interessant ist unter den von uns dargestellten 1,1-substitu-ierten Silacyclopentanen das Polymere des 1-Hydro-1-methylsilacyclo-pentans, weil darin Si—H-Gruppen vorliegen. Diese haben sich im Poly-meren als ebenso reaktionsfähig wie in den Triorganosilanen erwiesen.



Wir besitzen vorläufige Ergebnisse über die mögliche Abwandlung eines Siliciumkohlenwasserstoffpolymeren durch Anlagerung von Allylcyanid an die HSi-Gruppen des Polymeren.

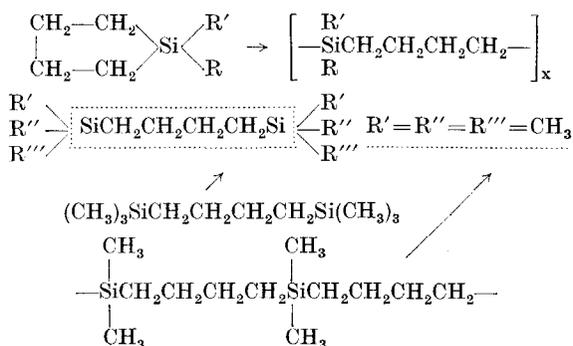
Auf Grund von IR-Spektren konnten über 40% der Si—H-Gruppen durch γ -Cyanopropylreste ersetzt werden. Es wurde die Intensität der Frequenzen an Si—H- und die der γ -Cyanopropylgruppen bei 2250 cm⁻¹ am Polymeren und an Vergleichssubstanzen gemessen.

Es konnte festgestellt werden, daß das Molgewicht des Polymeren bis zur Bildung vernetzter unlöslicher Produkte durch Oxydation der Si—H-Gruppe mit Luftsauerstoff möglich ist. Beim Hindurchperlen von Luft durch eine toluolische Lösung des Polymeren bildet sich ein unlösliches Gel. Ein vernetztes Produkt in Form eines festen elastischen Filmes entstand auch bei dem hydridhaltigen Polymeren, wenn man bei 20 °C einen Film des flüssigen Produktes der Einwirkung von Luft aussetzte. Die Verfolgung des Reaktionsablaufes konnte leicht durch Aufnahme von IR-Spektren durch Beobachtung der Änderung der Intensität der für die Si—H-Bindungen charakteristischen und der neu auftretenden Frequenzen der Si—O—Si-Bindungen bewerkstelligt werden.

Vernetzte Produkte bildeten sich auch bei Einwirkung von Glykolen auf hydridhaltige Polysiliciumkohlenwasserstoffe. Bis-(silacyclopentylmethyl)-äthylen kann Mischpolymerisate mit 1,1-Dimethylsilacyclopentan geben.

Die IR-Spektren der von uns erhaltenen Präparate wurden von V. D. OP-PENGEJM an einem Gerät der Type IKS-14 (Bereich von 650—2200 und 2800 bis 3000 cm^{-1}) im Laboratorium von Prof. M. M. KUSAKOV durchgeführt.

Die Schlüsse bezüglich der Bildung von Polymeren aus Silacyclopentan durch Ringöffnung und Polymerisation wurden aus den Spektren der Monomeren, der Polymeren und einiger anderer Vergleichsverbindungen mit entsprechenden Bauelementen gezogen, wie sie für die sich bildenden Polymeren der Silacyclopentane angenommen werden.



Die in den Spektren der einzelnen Silacyclopentane beobachtete Gruppe der für den Ring charakteristischen Frequenzen änderte sich vollständig beim Übergang zu den Polymeren. Demgegenüber blieben die charakteristischen Frequenzen für die Substituenten R und R' für die Monomeren und die Polymeren unverändert. Andererseits bestätigt ein Vergleich der Spektren polymerisierter Silacyclopentane mit denen von Modellverbindungen, die Disilyltetramethylengruppen enthalten, daß die für diese charakteristischen Frequenzen auch in denen polymerer Silacyclopentane vorliegen.

Interessant ist, daß im Spektrum der Modellverbindung Hexamethyldisilylbutan und des Polymeren aus dem 1, 1-Dimethylsilacyclopentan, dessen Aufbau oben angegeben ist, die für beide charakteristischen Frequenzen zusammenfallen, wobei sogar die relativen Intensitäten der einen oder anderen Absorptionsbande übereinstimmen. Das kann man so erklären, daß im Polymeren und in der monomeren Verbindung die gleichen Dimethylbutanbauelemente und Si—CH₃-Gruppen vorliegen.

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

Moskau, Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Institut für petrochemische Synthese.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Juli 1963.