

Polymerisationsfähige und polymere Verbindungen. III<sup>1)</sup>

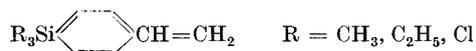
## Notiz zur Darstellung des Tetra-p-vinylphenyl-silans

Von G. DREFAHL und D. LORENZ

### Inhaltsübersicht

Es wird über die Darstellung von Tetra-p-vinylphenyl-silan mit Hilfe der WITTIG-Reaktion berichtet.

Elementorganoverbindungen des Styrols haben in letzter Zeit als Ausgangsmaterialien für Polymere mit interessanten chemischen und physikalischen Eigenschaften starke Beachtung gefunden. Vom Silicium wurden eine Reihe von Styrolderivaten des Typs



nach verschiedenen Methoden dargestellt<sup>2-7)</sup>.

Für das Tetra-p-vinylphenyl-silan erschien eine Darstellung mit Hilfe der WITTIG-Reaktion geeignet. Die WITTIG-Reaktion erlaubt die Einführung der Vinylgruppe unter schonenden Bedingungen bei Raumtemperatur, wodurch die Bildung von polymeren Reaktionsprodukten vermieden werden kann. Wir erhielten so das Tetra-p-vinylphenyl-silan in 50proz. Ausbeute.

Zur Darstellung des benötigten Phosphoniumsalzes wurde Tetra-p-tolyl-silan mit N-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff zum Tetra-p-brommethylphenyl-silan bromiert. Durch Erhitzen mit Triphenylphosphin in Dimethylformamid erhielt man hieraus in 62proz. Ausbeute Silicium-tetra-

<sup>1)</sup> II. Mitteil.: G. DREFAHL u. D. LORENZ, J. prakt. Chem., im Druck.

<sup>2)</sup> D. W. LEWIS, J. org. Chemistry **23**, 1893 (1958).

<sup>3)</sup> H. MANAMI u. S. NISHIZAKI, J. chem. Soc. [Japan] **62**, 1264 (1959).

<sup>4)</sup> A. E. SENEAR, J. WIRTH u. R. G. NEVILLE, J. org. Chemistry **25**, 807 (1960).

<sup>5)</sup> G. S. KOLESNIKOW u. S. L. DAWIDOWA, J. allg. Chem. (russ.) **29**, 2042 (1959).

<sup>6)</sup> J. G. NOLTES, H. A. BUDDING u. G. J. M. VAN DER KERK, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **79**, 1076 (1960).

<sup>7)</sup> A. D. PETROW, E. A. TSCHERNISCHEW u. T. L. KRASNOWA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **140**, 837 (1961).

[4-benzyl-triphenylphosphoniumbromid], das in die WITTIG-Reaktion eingesetzt wurde.

Das IR-Spektrum des Tetra-p-vinylphenyl-silans zeigt die Valenzschwingung der mit Phenyl-konjugierten Vinylgruppe bei  $1640\text{ cm}^{-1}$  und die CH und  $\text{CH}_2$  "out of plane" Deformationsschwingungen bei  $992\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $915\text{ cm}^{-1}$  sowie die  $\text{CH}_2$  "in plane" Deformationsschwingung bei  $1400\text{ cm}^{-1}$ . Ferner treten die CH "out of plane" Deformationsschwingungen des 1,4-substituierten Phenylrestes bei  $836\text{ cm}^{-1}$  auf.

Diese Werte stimmen mit den von A. E. SENEAR, J. WIRTH und R. G. NEVILLE<sup>4)</sup> beim p-Vinylphenyltrimethyl-silan ermittelten überein.

## Beschreibung der Versuche

### Tetra-p-brommethyl-phenyl-silan

12 g Tetra-p-tolylsilan<sup>8)</sup> und 22 g N-Bromsuccinimid werden in getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff unter Zusatz einer Spatelspitze Benzylperoxid 6 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird vom ausgeschiedenen Succinimid abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Als Rückstand verbleiben schwach gelbe Kristalle, die sich aus Aceton oder Tetrachlorkohlenstoff umkristallisieren lassen. Schmp.  $226\text{--}228^\circ$ . Ausbeute 10 g (47% d. Th.).

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Br}_4\text{Si}$  (708,2) ber.: Br 45,15; gef.: Br 45,84.

### Silizium-tetra-[4-benzyl-triphenylphosphoniumbromid]

1 g Tetra-p-brommethylphenyl-silan und 3 g Triphenylphosphin werden in  $15\text{ cm}^3$  Dimethylformamid gelöst und unter Rühren 4 Stunden auf  $150^\circ$  erwärmt. Beim Abkühlen beginnt das Phosphoniumsalz auszukristallisieren. Die Kristallisation wird durch Zugabe von  $150\text{ cm}^3$  Äther vervollständigt. Das Phosphoniumsalz läßt sich durch mehrmaliges Umfällen aus Alkohol/Äther reinigen.

Schwach gelbe Kristalle vom Schmp.  $255\text{--}260^\circ$  korr. Ausbeute 1,5 g (62% d. Th.).

$\text{C}_{160}\text{H}_{84}\text{Br}_4\text{P}_4\text{Si}$  (1757,3) ber.: Br 18,19; gef.: Br 17,78.

### Tetra-p-vinylphenyl-silan

1 g des Phosphoniumsalzes wird in  $18\text{ cm}^3$  absolutem Äthanol gelöst und mit einer Lösung von 120 mg Formaldehyd in  $2\text{ cm}^3$  absolutem Äthanol vereinigt. Zu dieser Mischung gibt man 120 mg Lithiumäthylat in  $5\text{ cm}^3$  absolutem Äthanol. Es tritt vorübergehend die orangerote Farbe des Ylids auf. Nach  $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen werden einige Kristalle Pikrinsäure als Polymerisationsinhibitor zugegeben und die Lösung mit  $7\text{ cm}^3$  Wasser versetzt. Nach 12 Stunden im Eisschrank hat sich ein flockig, amorpher Niederschlag abgeschieden. Dieser wird abgesaugt und zur weiteren Reinigung in Hexan gelöst und über eine Säule mit

<sup>8)</sup> W. G. SCHUMB u. C. M. SAFFER, J. Amer. chem. Soc. **61**, 363 (1939).

Aluminiumoxid chromatographiert. Es resultieren farblose Blättchen vom Schmp. 134 bis 138° korr. Ausbeute 120 mg (50% d. Th.).

$C_{32}H_{28}Si$  (440,6) ber.: Si 6,63; gef.: Si 6,10.

Jena, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. August 1963.