Polymerisation von Cyclosilazanen

Von Dr. C. R. Krüger und Prof. Dr. E. G. Rochow

Harvard University, Cambridge, Massachusetts (USA)

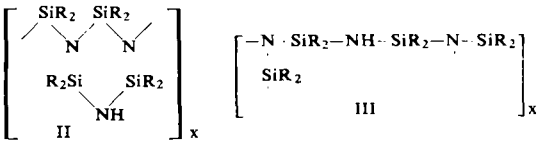
Cyclosiloxane lassen sich in stark sauren Medien zu linearen Polysiloxanen polymerisieren [1]. Wir versuchten, diese Reaktion auf Cyclosilazane zu übertragen und benutzten als saure Katalysatoren Ammoniumhalogenide. Es ergab sich jedoch, daß unter Ammoniak-Abspaltung eine Vernetzung über tertiär gebundenen Stickstoff gegenüber der linearen Polymerisation bevorzugt ist.

So entwickelt Hexamethyl-cyclotrisilazan (190–300 °C, 1 bis 10 % Ammoniumbromid) in 200 bis 300 min 70 % der nach Gl. 1 berechneten Menge Ammoniak.

$$\mathrm{I}\ (R_2SiNH)_3 \longrightarrow [2\,(R_2Si)_3/_2N]_x + NH_3$$

Es entstehen neben 27–32 % destillierbaren Oligomeren 57–67 % eines hochpolymeren, je nach Polymerisationsgrad wachsartigen bis elastischen Materials mit ausgezeichneter Stabilität gegenüber Alkalien, jedoch geringer Beständigkeit gegen konz. Säuren. Es ist löslich in unpolaren organischen Lösungsmitteln. Die Substanz zeigt erst ab 495 °/2 Torr geringe Zersetzungserscheinungen. Si_3N_4 eignet sich als Füllmaterial.

Analysen, IR-Spektren, die quantitative Auswertung der Protonenresonanzspektren wie auch die quantitativ verfolgte Addition von Phenylisocyanat an die verbliebenen NH-Gruppen [2] zeigen, daß ungefähr $^2/_3$ der Stickstoffatome in vollständig silyl-substituierter Form vorliegen. Die bisherigen Untersuchungen sprechen angenähert für die Strukturen II oder III.



Die Substanz läßt sich in Ligroin am verbleibenden NH mit Butyllithium metallieren, die N-Metallverbindung anschließend mit Halogensilanen umsetzen.

Mitteilungen über Modifizierungen der Polymerisationsreaktion durch Zusatz von Kettenstoppern (z. B. Hexamethyldisilazan) sowie Anwendungen werden folgen.

Eingegangen am 20. Juni 1962 [Z 307]

[1] *D. W. Scott*, J. Amer. chem. Soc. *68*, 2294 (1946); *D. T. Hurd*, ibid. *77*, 2998 (1955).

[2] *U. Wannagat, C. Krüger* u. *J. Pump*, Z. anorg. allg. Chem., in Vorbereitg.

Decarboxylierung von Diacylperoxyden zu Carbonestern

Von Prof. Dr. R. Huisgen und Dipl.-Chem. W. Edl [1]

Institut für Organische Chemie der Universität München

Die Angabe von *Reynhart* [2], daß Dibenzoylperoxyd in Gegenwart von $AlCl_3$ Benzol zu benzoxylieren vermag, ist unzutreffend. Auch in Toluol oder nichtaromatischen Lösungsmitteln wird Phenylbenzoat erhalten. Als elektrophiler Katalysator für diese intramolekulare Esterbildung unter CO_2-Abgabe ist Borfluorid, das Dibenzoylperoxyd in Methylenchlorid bei 0–20 °C zu 89 % in Phenylbenzoat überführt, besonders geeignet. Die noch raschere Esterbildung aus Di-[p-toluyl]-peroxyd und die Resistenz des Di-[p-nitrobenzoyl]-peroxyds gegenüber Borfluorid legen eine intramolekulare elektrophile Kernsubstitution nahe. Bei gemischten Aroyl- oder Alkoyl-benzoylperoxyden konkurrieren die beiden zu I und II führenden Reaktionswege (Tabelle 1; die Zeitangaben beziehen sich auf das Verschwinden des Peroxyd-Titers und bieten ein grobes Maß für den Geschwindigkeitsablauf).

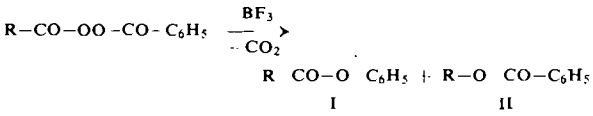
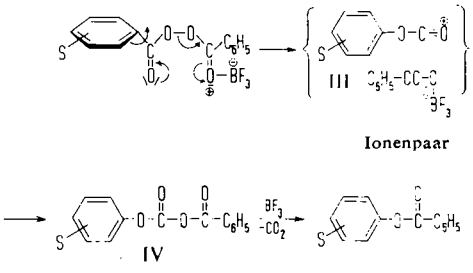


Tabelle 1. Carbonester aus gemischten Diacylperoxyden mit BF_3 in Methylenchlorid bei 0–20 °C

R	Rk.-Zeit	% Ester	Verhältn. I:II
$p-CH_3OC_6H_4$	10 min	66	0:100
$p-CH_3C_6H_4$	10 min	92	11:89
C_6H_5	3 h	89	50:50
$p-ClC_6H_4$	2 h	95	50:50
$p-BrC_6H_4$	2 h	94	45:55
$p-NO_2C_6H_4$	16 h	59	100:0
$o-CH_3OC_6H_4$	10 min	68	0:100
$o-CH_3C_6H_4$	10 min	87	0:100
$o-ClC_6H_4$	30 min	76	0:100
$o-NO_2C_6H_4$	34 h	11	100:0
CH_3	20 min	77	100:0
$ClCH_2$	70 min	53	100:0
C_2H_5	50 min	88	100:0
$C_6H_5{\cdot}CH_2$ [*]	40 h	75	0:100
$C_6H_5{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2$	90 min	63	66:34

[*] = ohne Borfluorid bei 30 °C.

Analog zur Bildung eines Acylcarbonats aus p-Methoxy-p'-nitro-dibenzoylperoxyd in Thionylchlorid [3] schlagen wir folgenden Mechanismus vor:



Ionenpaar

Danach ist die Heterolyse der Peroxydbindung zeitlich mit einer elektrophilen Kernsubstitution gekoppelt, die im Zuge einer Umlagerung zum Carboxonium-Ion III führt. Das Acylcarbonat IV ist unter den Reaktionsbedingungen nicht isolierbar; am Beispiel IV, S=H überzeugten wir uns von der raschen Esterbildung (92 %) bei 0 °C in Gegenwart von BF_3. Mit diesem Chemismus ist auch ein Versuch [4] mit Dibenzoylperoxyd-[$C^{18}O$], $AlCl_3$ und Benzol vereinbar [5].

Die Tabelle 1 zeigt für p-Chlor- und p-Brom-dibenzoylperoxyd eine interessante Verletzung der *Hammett*-Beziehung, die ein Nebeneinander mehrerer Chemismen nahelegt. Auffallend ist die bevorzugte Einbeziehung o-subst. Phenylreste in die Umlagerung. Die sterische Mesomeriehinderung im Grundzustand ist hier bereits als Vorleistung auf den Aktivierungsbedarf der elektrophilen Kernsubstitution zu werten.

Eingegangen am 20. Juni 1962 [Z 306]

[1] Diplomarbeit *W. Edl*, Univers. München 1960.

[2] *A. F. A. Reynhart*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas *46*, 54 (1927).

[3] *J. E. Leffler*, J. Amer. chem. Soc. *72*, 67 (1950); vgl. die ^{18}O-Markierungsversuche von *D. B. Denney*, ibid. *78*, 590 (1956); *79*, 4806 (1957).

[4] *D. B. Denney* u. *H. M. Weiss*, Chem. and Ind. *1962*, 818; die Autoren gehen noch von der inzwischen überholten Annahme einer intermolekularen Esterbildung aus.

[5] Anmerkung bei der Korrektur: In einer soeben erschienenen Publikation (Canad. J. Chem. *40*, 804 (1962)) beschreiben auch *J. T. Edward, H. S. Chang* u. *S. A. Samad* die Esterbildung aus Dibenzoylperoxyd und $AlCl_3$ als intramolekular.