

ÜBER DIE HERSTELLUNG VON ALLYLÄTHOXYSILANEN UND DIE UNTERSUCHUNG VOM MECHANISMUS DES LÖSUNGSMITTELFREIEN KATALYTISCHEN GRIGNARD-VERFAHRENS

Von

J. NAGY und K. PÁLOSSY

Lehrstuhl für anorganische Chemie. Technische Universität Budapest

(Eingegangen am 7. Juli 1961)

Vorgelegt von Prof. Dr. J. PROSZT

Die Bedeutung der ungesättigte Gruppen enthaltenden Siloxane in der Industrie ist in ständigem Wachsen begriffen, weshalb auch die Herstellung ungesättigter Silanmonomere zunehmend an Wichtigkeit gewinnt. Betriebsmäßig werden in erster Linie Vinylgruppen enthaltende Polyorganosilane verwendet, die Allyl enthaltenden nur weniger, weil deren Herstellung im Vergleich zu den Vinylmonomeren zur Zeit unwirtschaftlich ist. Deshalb wurde eine Untersuchung der zur Herstellung von Allylsilanmonomeren bisher angewandten Verfahren für nötig gehalten.

Aus der amerikanischen Fachliteratur ist der Umstand bekannt, daß Allylmonomere hauptsächlich aus Chlorosilanen hergestellt werden. Eines der bekanntesten Verfahren ist die direkte Synthese [1], doch hat diese den Nachteil, daß die Reaktionsprodukte bei der Reaktionstemperatur (230—300 °C) eine Pyrolyse erleiden und polymerisieren, und daß überdies das gewonnene Diallyldichlorsilan im Vergleich zu den Alkoxysilanmonomeren weniger stabil ist und an der Luft langsam polymerisiert.

Bekannt ist das sogenannte Dehydrohalogenierungsverfahren [2], bei welchem in Gegenwart von $AlCl_3$ als Katalysator α , β , γ -Chlorpropylchlorosilane dehydrochloriert werden, wobei nebeneinander Allylchlor- bzw. β -Methylvinylchlorosilane entstehen. Die Reaktionsprodukte sind nicht beständig und polymerisieren in Anwesenheit des Katalysators ($AlCl_3$), weshalb das Verfahren praktisch schwer verwertbar ist. Zur Herstellung von Allyläthoxysilanen hat man sich auch früher des Grignard-Verfahrens [3] mit ätherischem Lösungsmittel bedient, doch hat dieses Verfahren in der Industrie keine Verbreitung gefunden, weil es teuer und gefährlich ist und — auf das Allylchlorid gerechnet — eine niedrige Ausbeute (ca. 30%) ergibt.

Eine günstigere Abänderung des mit Äther als Lösungsmittel durchgeführten Grignard-Verfahrens stellt die von K. ANDRIANOV entwickelte Methode [4] dar, die statt Äther einen aromatischen Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel verwendet bzw. ohne Lösungsmittel arbeitet. Leider sind die

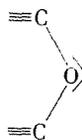
zur Verfügung stehenden literarischen Angaben über dieses Verfahren sehr mangelhaft. Seit 1938 befaßt man sich mit diesem Verfahren nicht. Die Behauptung des Verfassers, daß das entstandene Produkt nur Allyltriäthoxysilan sei ist nicht als fehlerfrei zu betrachten, das war vielmehr ein Gemisch verschiedener Allyläthoxysilanen. Die günstigen Angaben über die Gesamtausbeute dieses Verfahrens (ca. 50%) haben uns jedoch dazu angeregt, das lösungsmittelfreie katalytische Grignard-Verfahren [5—6] — welches wir an unserem Lehrstuhl schon früher ausgearbeitet haben, und das sich bei der Herstellung von Alkyl- und Aryläthoxysilanen schon gut bewährt hat — zwecks Herstellung der Allyläthoxysilanen weiter zu entwickeln.

Nach diesem Verfahren stellten wir Allyltriäthoxy-(T), Diallyldiäthoxy-(D) und Triallyläthoxysilan (M) aus Tetraäthoxysilan auf folgende Weise her: Einer Suspension aus errechneten Mengen von Magnesium und Tetraäthoxysilan in der wir zuvor katalytische Menge Jod lösten, tropften wir in einem später zu beschreibenden, innengekühlten Grignard-Apparat unter Rühren bei 70—80 °C nach einer Äthylbromid-Initiierung — Allylchlorid zu. Damit war in einem Schritt die Vermischung der oben aufgezählten Äthoxysilane erzielt, die natürlich nicht reagiertes Tetraäthoxysilan enthielt. Die Ausbeute an Allyläthoxysilanen, auf das Allylchlorid bezogen, liegt zwischen 55—70%.

I. Die Bildung der Allyl-Magnesiumverbindungen

Um die optimalen Umstände der Reaktion auswählen zu können, mußten wir den Mechanismus der heterogenen Reaktion eingehend untersuchen.

Der Prozeß setzt offenbar mit der Bildung des Grignardschen Reagens, nach einem Radikalmechanismus ein. Eine wichtige Rolle dürfte im Prozeß die Alkoxysilanbindung haben, die offenbar die des Äthers spielt, dadurch daß sich das in der $p\pi - d\pi$ Dativ-Bindung teilnehmende Elektronenpaar an das Magnesium koordiniert. Hierzu sei aber bemerkt, daß die Koordinationsfähigkeit des in der Alkoxysilanbindung anwesenden Sauerstoffes kleiner ist, als die des Sauerstoffes in der Ätherbindung weil das an der dativen Bindung teilnehmende »p«-Elektronenpaar an der Ätherbindung nicht beteiligt ist.



Ätherbindung

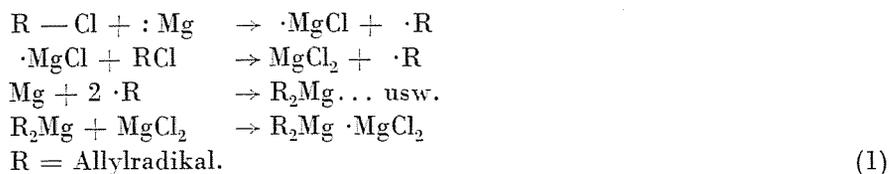


Alkoxysilanbindung

Damit erklärt sich vermutlich die Tatsache, daß sich das Allylmagnesiumchlorid in unserem Verfahren bei einer höheren Temperatur (70—80 °C) bildet

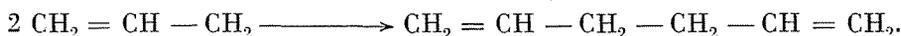
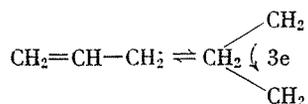
als im ätherischen Lösungsmittel (34,6 °C). Dieselbe Beobachtung machten wir auch bei der Herstellung von Phenyläthoxysilanen bei welcher es gelang, die Bildung des Grignardschen Reagens von der Arylierung zu trennen. — Es bestätigte sich, daß die während der Reaktion beobachtete Temperatur von 130—150 °C zur Herstellung des Phenylmagnesiumchlorids benötigt wird, und die Grignardsche Koppelung (Arylierung) sich bei einer niedrigeren Temperatur vollzieht. Hierfür spricht auch die Tatsache, daß sich Methylmagnesiumjodid aus Methyljodid in Trimethyläthoxy- oder Triäthyläthoxysilanlösung nur bei einer Temperatur von ca. 100 °C bildet (7—8).

Die Öffnungs-Radikal-Prozesse können mit den folgenden Gleichungen beschrieben werden:

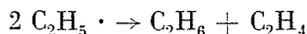


Nach den neuesten Hypothesen [9] stellt das Endprodukt einen Komplex mit der Zusammensetzung von $R_2Mg \cdot MgCl_2$ dar, zur Beschreibung der Grignard-Koppelungsreaktion wird die in der Wirklichkeit nicht existierende, doch verbreitete Formel $R - Mg - Cl$ angewendet.

Neben der Bildung des Grignardschen Reagens treten auch Nebenreaktionen auf, wie z. B. die Bildung von Diallyl:



In jeder Grignard-Reaktion bildete sich Diallyl, besonders in Anwesenheit des Tetrabutoxytitans als Katalysator, weil dieses den Radikalmechanismus wesentlich beschleunigt. Die Diallylbildung tritt in der ersten Phase der Reaktion auf, solange dem Gemisch auch noch initierende Stoffe zugeführt werden. Die Alkyl- bzw. Aryljodide und -bromide, die wir nur als Initiatoren verwendeten, ergeben außer Diallyl verschiedene Kohlenwasserstoffe. Da wir als Initiator Äthylbromid verwendeten, mußten wir mit der Bildung von Äthylen und Äthan rechnen.

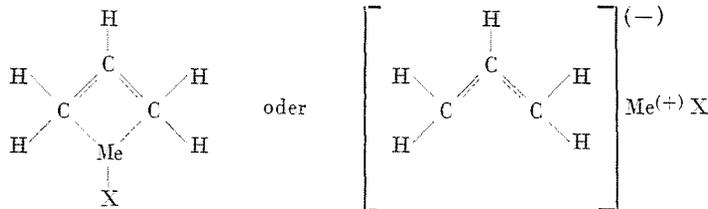


An den aufgezählten Nebenreaktionen nehmen die Chloride in geringem Maße teil als die Bromide, weil der induktomere Effekt der C — Cl Bindung klein ist: die Energie der C — Cl Bindung (70,0 kcal/mol) ist größer als

diejenige der C — Br Bindung (57,0 kcal/mol). Bei einer gut durchgeführten Allyl-Grignard-Reaktion ist die Diallylbildung minimal, weil die aktiven Allyl-Radikale mit dem Tetraäthoxysilan (als Substratum) sofort weiter reagieren.

2. Die Molekularstruktur der Allylmagnesiumverbindung

Einen wichtigen Teil unserer Untersuchungen bildete die Aufgabe, die wahrscheinlichste Struktur der Allylmagnesiumverbindungen innerhalb der Grenzen unserer Möglichkeiten zu bestimmen. NORDLANDER und ROBERTS [10] behaupten auf Grund ihrer magnetischen Kernresonanzmessungen, die Allylmagnesiumverbindungen können über eine konjugierte Chelat- oder ionisch-konjugierte Struktur verfügen, und ihren Feststellungen nach seien beide Formen gleich wahrscheinlich. Eine ähnliche Struktur nehmen auch HECK und BRESLOW [11] bei den Kobaltkarbonylen an.



wo Me = Mg oder Co

X = die verschiedenen organischen Radikale
(CO)₃ Gruppen oder Br.

Unter Berücksichtigung dessen, schien es zur Ermittlung der möglichen Strukturen der Allylmagnesiumverbindungen erforderlich, die mit den experimentellen Angaben übereinstimmende Molekülbahn zu berechnen. Nach den Angaben von ORVILLE—THOMAS und JONES [12] kann die L. C. A. O. — (Linear Combinations of Atomic Orbitals) — Molekülbahn berechnung auch auf die aus heteronuklearen Atomen bestehenden Moleküle angewandt werden. Die Verfasser haben die erwähnte Methode bei der Berechnung der Molekülbahn des Zyanamids, Diazomethans und Ketens verwendet. Bei der Lösung dieses Problems verwendeten wir die L. C. A. O.-Methode mit der folgenden Näherung:

Die Elektronegativität eines Elements läßt sich nach ORVILLE—THOMAS [13] aus der Formel:

$$x_1 = 0,31 \left(\frac{n+1}{r} \right) + 0,50 \quad \text{berechnen,} \quad (1a)$$

wobei

x_i — die Elektronegativität des Atoms der i -ten Art bedeutet, welches an der Bindung teilnimmt.

n — die Zahl der an der Atomhülle des neutralen Atoms liegenden Elektronen

r — Radius des einfach-kovalenten Atoms.

Der Durchschnittswert der Elektronegativität des Magnesiums und des Kohlenstoffs beträgt nach PAULING $r_c = 0,77 \text{ \AA}$. In der Fachliteratur sind keine genauen Angaben über den kovalenten Atomradius des Magnesiums bekannt, doch kann er in Kenntniss der Elektronegativitätswerte aus Gleichung (1a) ausgerechnet werden:

$$r_{Mg} = 1,33 \text{ \AA}$$

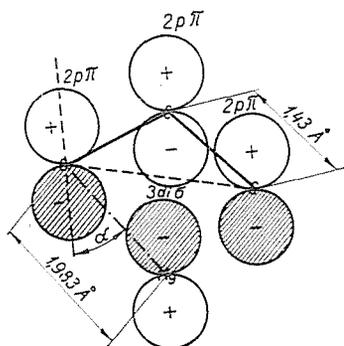


Abb. 1.

Die Bindungsweite des Magnesium-Kohlenstoffatoms berechneten wir im Besitze dieser beiden Daten nach der Methode von SCHOMAKER und STEVENSON:

$$R^0_{Mg-C} = r_C + r_{Mg} - 0,09(x_C + x_{Mg}), \quad (2)$$

woraus $R_{Mg-C} = 1,983 \text{ \AA}$, was auf Grund des Elektronenradius des Wasserstoffes ($a_H = 0,528$), in Atomeinheiten umgerechnet,

$$R_{Mg-C} = \frac{R^0}{a_H} = 3,76$$

ergibt.

Auf Grund dieser Werte war die Berechnung des Überlappungsintegrals der Magnesium-Kohlenstoff-Bindung mit Hilfe der von MULLIKEN und Mitarbeitern gegebenen Tabellen [14] möglich geworden. Das Überlappungsintegral der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung nahmen wir auf Grund der der Allylgruppe ähnelnden konjugierten π -Bindung des Benzols für $S = 0,25$ und der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsweite für $1,43 \text{ \AA}$ an. Nach Versuchsangaben kann angenommen werden, daß die äusseren $p\pi$ -Bahnen der Allylradikale die senkrecht zur Ebene der σ -Bindungen liegen, mit der diagonal hybriden Bahn ($3 d_i \sigma$) des Magnesiums eine Bindung bilden. Hinsichtlich

des Magnesiums ist also die mit der p -Bahn der beiden äußeren C-Atome der Allylgruppe gebildete Bindung eine konjugierte σ -Bindung.

Wie aus Abb. 2 deutlich hervorgeht, liegt das Magnesium in der Ebene zwischen den beiden Allylgruppen (Sandwich-bindungsartig); das Überlappungsintegral zwischen Kohlenstoff und Magnesium wird mithin kleiner, als wenn das Magnesium und Kohlenstoff der in Abb. 1 gestrichelt eingezeichneten Bindungsachse entlang eine Bindung bilden würde. Auf dieser Grundlage und in Kenntniss der Kohlenstoff-Magnesium Bindungs-Achse und der in

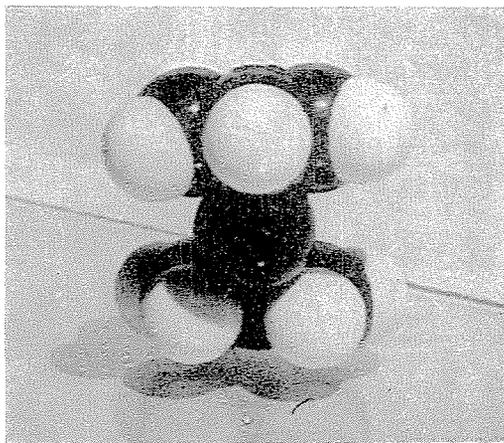


Abb. 2. Das »Kalotte«-Modell der Allylmagnesiumverbindung

Abb. 1 mit gestrichelter Linie bezeichneten Winkel (α), der Bindungsweiten und des Bindungswinkels $\text{C} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{C}$ (120°) kann man

$$\cos \alpha = 0,78$$

berechnen.

Das Überlappungsintegral (S) erhält man annähernd, wenn man den Wert des idealisierten Überlappungsintegrals (S_0) mit $\cos \alpha$ multipliziert:

$$S = S_0 \cdot \cos \alpha \quad (3)$$

Hybridisation vorausgesetzt, läßt sich nun das idealisierte Überlappungsintegral (S_0) mit Hilfe der in der Tabelle I zusammengefaßten Angaben berechnen.

Tabelle I

| Bindung | RA^0 | p_S | t_S | p_p | t_p |
|---------|--------|-------|-------|-------|-------|
| C—Mg | 1,983 | 5,08 | 0,18 | 4,62 | 0,33 |

wobei $p_S; t_S; p_P; t_P$ die Mullikensche Parameter [14] bedeuten.

$$S_0(2p\sigma, 3\text{ dis}, p, t) = 0,234$$

$$S_{MgC} = 0,234 \cdot 0,78 = 0,182. \quad (4)$$

Außer dem angegebenen Wert des Überlappungsintegrals benötigen wir zur Berechnung der Molekülbahn auch die Werte der Coulombschen- (a_i), und der Resonanzintegrale (β_{ik}). Diese Werte können nach GORDY und THOMAS aus den bekannten Elektronegativitätswerten auf das Coulombsche Integral des Kohlenstoffs bezogen, aus der Gleichung

$$a_i = a(C) \frac{x_i}{x_C} = a + \delta\beta \quad (5)$$

berechnet werden, in der

- a_i — das Coulombsche Integral des i -ten Atoms
- a — $a(C)$ das Coulombsche Integral des Kohlenstoffatoms,
- x_C — die Elektronegativität des Kohlenstoffatoms
- x_i — die Elektronegativität des i -ten Atoms bedeutet.

Aus den Werten der Benzol-Molekülbahnberechnung ist bekannt, daß

$$a/\beta = 4,1$$

wobei β das Resonanzintegral der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung bedeutet. Das Resonanzintegral (β_{ik}) können wir auf Grund des Überlappungs- (S_C) und des Resonanzintegrals des Kohlenstoffs durch die Gleichung

$$\beta_{ik} = \beta \frac{S_{ik}}{S_C} \quad (6)$$

ausdrücken. In Tabelle II sind die anhand der Gleichungen (4), (5) und (6) errechneten Werte zusammengefaßt, die bei den weiteren Berechnungen benötigt werden.

Tabelle II

Zur Berechnung der Molekülbahn C-Mg erforderliche Werte

| x_C | x_{Mg} | a_C | a_{Mg} | β_{MgC} | β_{CC} | S_{MgC} | S_{CC} |
|-------|----------|-------------|---------------|---------------|--------------|-----------|----------|
| 2,5 | 1,2 | 4,1 β | 1,968 β | 0,728 β | 1 β | 0,182 | 0,25 |

Für die tetrazentrische Allyl-Magnesium-Molekülbahn kann anhand der Abb. 3 und der Gleichung (7) folgende Matrixgleichung aufgeschrieben werden:

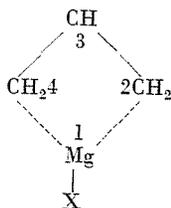


Abb. 3

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + c_3 \psi_3 + c_4 \psi_4 \quad (7)$$

$$\begin{vmatrix} \alpha_{\text{Mg}} - \varepsilon & \beta_{\text{Mg}-\text{C}} & 0 & \beta_{\text{Mg}-\text{C}} \\ \beta_{\text{C}-\text{Mg}} & \alpha_{\text{C}} - \varepsilon & \beta_{\text{CC}} & 0 \\ 0 & \beta_{\text{CC}} & \alpha_{\text{C}} - \varepsilon & \beta_{\text{CC}} \\ \beta_{\text{CMg}} & 0 & \beta_{\text{CC}} & \alpha_{\text{C}} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (8)$$

Die Lösung des Determinanten der Gleichung ergibt die der Molekülbahn zugehörigen Eigenwerte und die Koeffizienten c_1, c_2, c_3, c_4 . Das Ergebnis der Berechnungen enthält die Tabelle III in der auch die Zahl der an den Molekülbahnen Platz nehmenden Elektronen (n) angegeben ist.

Tabelle III

| N | ε | c_1 | c_2 | c_3 | c_4 | n |
|---|------------------|--------|---------|---------|---------|-----|
| 1 | 5,6648 β_0 | 0,2020 | 0,5131 | 0,6565 | 0,5131 | 2 |
| 2 | 4,1000 β_0 | 0,0000 | 0,7071 | 0,0000 | -0,7071 | 2 |
| 3 | 3,0834 β_0 | 0,4739 | 0,3635 | -0,7142 | 0,3635 | 0 |
| 4 | 1,4199 β_0 | 0,8475 | -0,3191 | 0,2381 | -0,3191 | 0 |

Aus den Angaben der Tabelle III geht hervor, daß die vier bindenden Elektronen (mit Spinkompensation) auf der ersten bzw. zweiten Molekülbahn sind, während auf die dritte und vierte lockernde Bahn nur erregte Elektronen gelangen können. Um die Konjugationsenergie berechnen zu können, vergleichen wir die genannten delokalisierten mit gänzlich lokalisierten Molekülbahn-Strukturen. Die Matrix der »-CH₂-MgX-« Bindung der gänzlich lokalisierten Form CH₂ = CH-CH₂-Mg-X ist die folgende:

$$\begin{vmatrix} \alpha_{\text{Mg}} - \varepsilon & \beta_{\text{C}-\text{Mg}} \\ \beta_{\text{C}-\text{Mg}} & \alpha_{\text{C}} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (9)$$

Nach Tabelle II ist der Eigenwert der Bindungsmolekülbahn $4,3240 \beta_0$. Der Eigenwert des »Vinylteils« beträgt der Matrixgleichung

$$\begin{vmatrix} a_c - \varepsilon & \beta_{cc} \\ \beta_{cc} & a_c - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (10)$$

gemäß $5,1 \beta_0$. Aus den erwähnten Angaben berechneten wir die Gesamtenergie ($\Sigma \varepsilon_{DL}$) der an der delokalisierten Molekülbahn liegenden Elektronen:

$$\Sigma \varepsilon_{DL} = 2(5,6648 + 4,1)\beta_0 = 19,5296\beta_0 \quad (11)$$

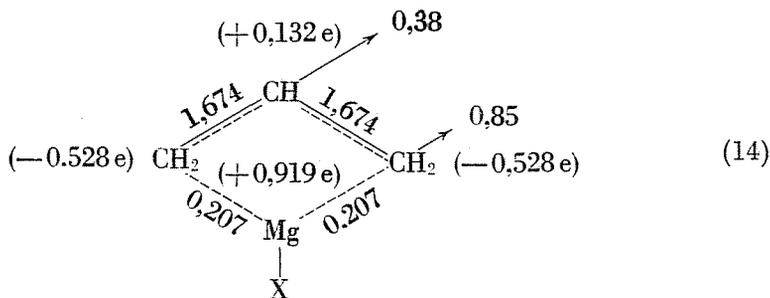
und die Gesamtenergie ($\Sigma \varepsilon_L$) der an der lokalisierten Molekülbahn liegenden Elektronen:

$$\Sigma \varepsilon_L = 2(5,1 + 4,324)\beta_0 = 18,848\beta_0 \quad (12)$$

Danach ergibt sich die Konjugationsenergie:

$$C \varepsilon = 0,6816\beta_0 \quad (13)$$

Der Wert der Konjugationsenergie zeigt, daß die Chelat-Struktur stabiler ist als die lineare Form. Mit Hilfe der Angaben aus Tabelle III läßt sich nach der Methode von COULSON [15] auch der Doppelbindungscharakter der Ringform errechnen.

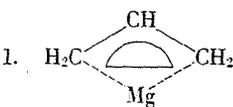
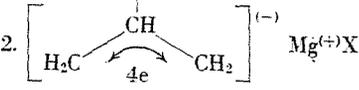
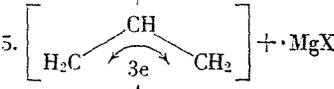


Anhand dieser Rechnungen schlagen wir für die Elektronenstruktur des Diallylmagnesiums folgende Bezeichnung vor:



In Tabelle IV und in Abb. 4 (Termschema) sind alle möglichen Strukturen zusammengefaßt, und wie oben haben wir zu allen möglichen Strukturen die Gesamtenergie der Bindungselektronen berechnet.

Tabelle IV

| Formel | Zeichen | Elektronenenergie der Bindungselektronen |
|--|---------|--|
| 1.  | KDLMO | 19,5296 β_0 |
| 2.  | IDLMO | 19,2284 β_0 |
| 3. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{MgX}$ | KLMO | 18,8480 β_0 |
| 4. $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2]^{(-)}\text{Mg}^{(+)}\text{X}$ | ILMO | 18,400 β_0 |
| 5.  | RDLMO | 17,0964 β_0 |
| 6. $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 + \text{MgX}$ | RLMO | 16,268 β_0 |

KDLMO = kovalente delokalisierte Molekülbahn

IDLMO = ionische delokalisierte Molekülbahn

KLMO = kovalente lokalisierte Molekülbahn

ILMO = ionische-lokalisierte Molekülbahn

RDLMO = radikale delokalisierte Molekülbahn

RLMO = radikale lokalisierte Molekülbahn

Auf Grund der Angaben in Tabelle IV und des Termschemas läßt sich nachweisen, daß die lokalisierte Ringform (1) stabiler ist als die ionische delokalisierte Form (2). Anhand magnetischer Kernresonanzmessungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit angenommenen Strukturen ist also — den Molekülbahnrechnungen zufolge — die kovalente Ringform stabiler. Aus all dem folgt, daß falls sich Allyl-Grignard-Reagens bildet, so stabilisiert es sich in einer kovalenten Ringform und wandelt sich nur durch Aktivieren zu einem konjugierten oder isolierten Allylradikal.

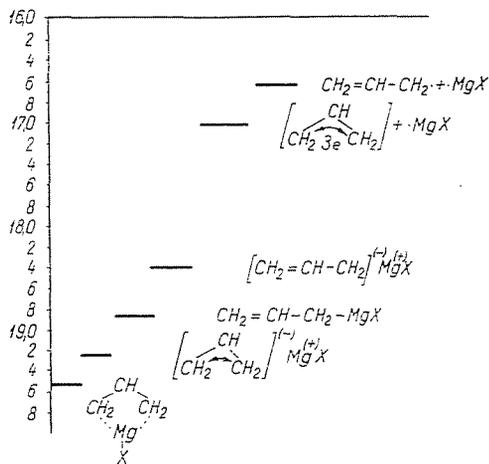


Abb. 4. Termschema

3. Mechanismus der Grignard-Koppelung

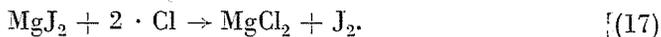
In unserem Falle kann die im Abschnitt I bereits eingehend beschriebene Bildung des Grignardschen Reagens vom Alkylieren nicht getrennt werden, die beiden Vorgänge folgen einander und der größte Teil des in der einleitenden Kettenreaktion sich bildenden Allylradikals (siehe Vorgang 1) reagiert mit der Alkoxysilanbindung (mit dem Substratum) weiter, wie dies gleichfalls bereits ausführlich beschrieben wurde.

Es tritt die Frage hervor, ob die Grignardsche Koppelung nach einem Ionen- (S_N) oder Radikalmechanismus (S_R) verläuft.

Mit den auf unserem Lehrstuhl schon früher durchgeführten und in der Literatur veröffentlichten Arbeiten haben wir bewiesen, daß die Grignard-Koppelung ein Radikal-Mechanismus ist, wie sich dies auch im vorliegenden Fall erwiesen hat.

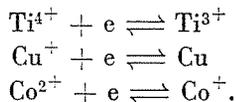
Der initierende Vorgang ist radikalartig, ein separates Lösungsmittel gibt es nicht. Die Grignard-Reaktion verläuft bei einer höheren Temperatur als die üblichen; aus diesem Grunde kann man annehmen, daß die Koppelung radikalartig ist, das geht auch daraus hervor, daß sich während der Reaktion Produkte mit Disilanbindung bilden.

Wir beobachteten auch, daß sich an der Stelle des Eintröpfelns von Allylchlorid in der Mischung sofort Jod ausschied, welches aus dem als Initiator in katalytischer Menge verwendete Jod stammte. Die Jodausscheidung verläuft nach der Gleichung



Mit zunehmender Entfernung der Stelle des Eintröpfelns verschwindet jedoch die Farbe des ausgeschiedenen Jodes sehr rasch.

Die katalytische Wirkung in dem gegebenen System hängt somit von den Werten des Redoxpotentials ab, welches aus dem Gleichgewicht der oxydierten und reduzierten Form des verwendeten Katalysators entstanden ist:



In einer tetraäthoxysilanigen (nicht wässrigen) Lösung ist das Redoxpotential der $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ und $\text{Co}^+/\text{Co}^{2+}$ wahrscheinlich negativer als das von Cu/Cu^+ , und die Kettenreaktion mit freien Radikalen nimmt in solchem Umfang zu, daß sich zu viel Diallyl bildet. Bei der Verwendung von Kobalt(II)chlorid z. B. geht die Ausbeute erheblich zurück.

Unsere Erfahrungen mit den Katalysatoren können wir folgendermaßen zusammenfassen.

Bei einem Wert um $R/\text{Si} = 1$ erreichen wir das beste Ergebnis ohne Verwendung von Katalysatoren. Die Verwendung von Tetrabutoxytitan als Katalysator empfiehlt sich nicht, weil es die Diallylbildung weitgehend begünstigt. Im Falle der Allylierung bei höheren R/Si Werten ($R/\text{Si} = 1,5-2$) ist das Kupfer(I)chlorid der beste Katalysator. Diese Feststellungen sollen die in der Tabelle V. mitgeteilten Versuchsangaben bestätigen.

Tabelle V

| Nr. | $k_{\text{theoretisch}}$ | $k_{\text{experim.}}$ | Katalysator | q | t | d | m | Ausbeute % a |
|-----|--------------------------|-----------------------|------------------|--------|--------|--------|--------|-----------------|
| 1. | 1 | 0,5186 | Kupfer(I)chlorid | 0,6057 | 0,2722 | 0,1201 | 0,0022 | 51,86 |
| 2. | 1 | 0,5683 | — | 0,5594 | 0,3129 | 0,1277 | — | 56,83 |
| 3. | 1 | 0,5992 | Tetrabutoxytitan | 0,5274 | 0,3466 | 0,1263 | — | 59,92 |
| 4. | 1,5 | 0,8179 | — | 0,4306 | 0,3441 | 0,2018 | 0,0234 | 54,52 |
| 5. | 1,5 | 0,8471 | Kupfer(I)chlorid | 0,4029 | 0,3870 | 0,2101 | — | 56,3 |
| 6. | 2 | 0,8851 | Tetrabutoxytitan | 0,3621 | 0,3903 | 0,2474 | — | 44,25 |
| 7. | 1,8 | 1,025 | Kupfer(I)chlorid | 0,3561 | 0,3338 | 0,2378 | 0,0722 | 57,1 |
| 8. | 2,1 | 1,3527 | Kupfer(I)chlorid | 0,1502 | 0,3600 | 0,4764 | 0,0133 | 64,41 |

a = Die Ausbeute ist auf Allylchlorid bezogen
 q = Molbruch des Tetraäthoxysilans
 t = Molbruch des Allyltriäthoxysilans
 d = Molbruch des Diallyldiäthoxysilans
 m = Molbruch des Triallyläthoxysilans

Die Angaben der Tabelle wurden durch Fraktionieren der nach Grignard-Reaktion erhaltene Mischung in einer Destillierkolonne bei 20—30 Hgmm und durch Analyse der resultierenden Fraktionen gewonnen. Die Analyse wurde nach zweierlei Methoden durchgeführt:

a) durch Bestimmung des spezifischen Refraktionwertes und b) durch die bromatometrische Analyse.

a) Die Brechungszahlmessungen und die Ermittlung der spezifischen Gewichte, die zu unserer auf Bestimmung der spezifischen Refraktion begründeten Methode erforderlich sind, wurden bei einer Temperatur von $25 \pm 0,05$ °C durchgeführt. Das Verhältnis $k = R/Si$ (Allylgruppe [Si-Atom]) läßt sich mit Hilfe dieser Angaben aus der Beziehung

$$k = R/Si = t + 2d + 3m \quad (20)$$

berechnen, in der

t = Molbruch des Allyltriäthoxysilans (Trifunktion)

d = Molbruch des Diallyldiäthoxysilans (Difunktion)

m = Molbruch des Tryallyläthoxysilans (Monofunktion).

Bekanntlich setzt sich die Molrefraktion der Mischungen aus der Molrefraktion der Komponenten additiv zusammen. Die spezifische Refraktion schreibt sich also zu.

$$r = \frac{R}{M} = \frac{R_Q(q + t + d + m)}{M_Q(q + t + d + m)} + \frac{\Delta(t + 2d + 3m)}{a(t + 2d + 3m)}, \quad (21)$$

worin

q = Molbruch des Tetraäthoxysilans

R_Q = Molrefraktion des Tetraäthoxysilans

M_Q = Molgewicht des Tetraäthoxysilans

Δ = Differenz zwischen der Molrefraktion des Tetraäthoxysilans (R_Q) und des Allyltriäthoxysilans (R_T)

$$\Delta = (R_Q - R_T) \quad (22)$$

a = Differenz zwischen dem Molgewichte des Tetraäthoxysilans (M_Q) und des Allyltriäthoxysilans (M_T) gemäß

$$a = M_Q - M_T. \quad (23)$$

Da die Summe der Molbrüche $(q + t + d + m) = 1$, kann mit Hilfe der Gl. (20) die spezifische Refraktion in der Form

$$r = \frac{R_Q + \Delta k}{M_Q + ak} \quad (24)$$

auch einfacher ausgedrückt werden, woraus

$$k = R/Si = \frac{R_Q - rM_Q}{ar - \Delta}. \quad (25)$$

Der Wert ergibt sich aus der bekannten Beziehung

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{s}, \quad (26)$$

in welcher

n = die Brechungszahl

s = das spezifische Gewicht.

b) Die bromatometrische Methode werden wir im Versuchsteil ausführlich besprechen, die Beziehungen jedoch auf die sich die Berechnungen gründen, sollen hier kurz dargelegt werden. Vor allem ist

$$q = \frac{a}{b} = \frac{kA_{C_3H_5}}{M}, \quad (27)$$

worin

a = die Menge der Allylgruppe in Gramm

b = die Menge des eingemessenen Musters in Gramm.

Das Durchschnittsmolgewicht des Musters (\bar{M}) läßt sich (entsprechend der Regel der Additivität) aus der Gleichung

$$\bar{M} = kA_{C_3H_5} + (4 - k)A_{(OC_2H_5)} + A_{Si} \quad (28)$$

ermitteln, in der

$A_{C_3H_5}$ = das Radikalgewicht der Allylgruppe,

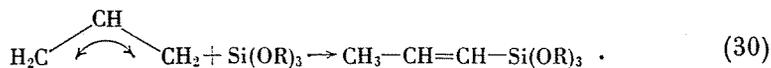
$A_{(OC_2H_5)}$ = das Radikalgewicht der Äthoxygruppe,

A_{Si} = das Atomgewicht des Siliziums.

Der $k = R/Si$ -Wert aus den Gleichungen (27) und (28):

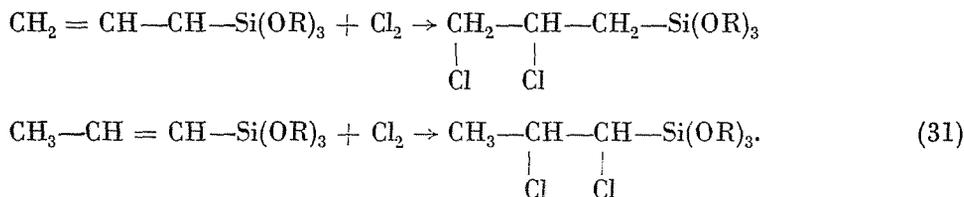
$$k = \frac{4q(A_{OC_2H_5}) + qA_{Si}}{A_{C_3H_5} + qA_{OC_2H_5} - qA_{(C_3H_5)}}. \quad (29)$$

Bei der Untersuchung der Reinigkeit unseres Produktes tauchte auch die Frage auf, ob während der Grignard-Reaktion in der Allylgruppe nicht eine intramolekulare Umlagerung erfolgt, d. h. ob sich neben den Allyläthoxysilanen auch noch Methylvinyläthoxysilane bilden. Die angenommene intramolekulare Umlagerung verläuft nach der Gleichung:

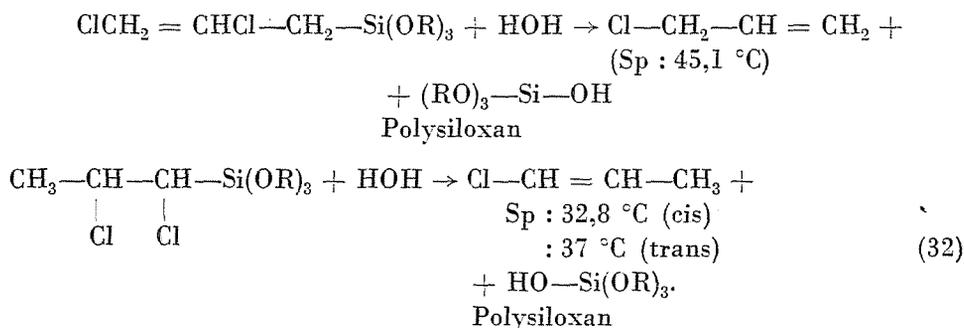


Die Umlagerung war deshalb zu erwarten, weil sich bei der Dehydrohalogenierung der α -, β -, γ -Chlorpropylchlorsilane unabhängig von Stellung des Chlors stets Methylvinylchlorsilan bildete [2]. Um die Frage zu entscheiden, bedien-

ten wir uns des chemischen Beweises weil die Produkte wegen ihrer beinahe gleichen Siedepunkte durch fraktionierte Destillation nicht trennbar sind. Unsere chemische Methode war folgende: Wir chlorierten bei 0 °C eine mit der Grignard-Reaktion hergestellte Allyltriäthoxy- und eine als Methylvinyltriäthoxysilan angenommene Mischung, worauf sich die folgenden additiven Reaktionen abspielten:



Die chlorierten Produkte unterzogen wir einer schwachen alkalischen Zusetzung, der bekanntlich die Dehydrochlorierung und die Zerreißung der Kohlenstoff-Siliziumbindung folgt:



Nach Abspalten wurde die organische Phase abgetrennt und destilliert. Das Produkt siedete bei einer Temperatur zwischen 46—47,5 °C, was also den Beweis dafür lieferte, daß es selbst Allylchlorid war, und in unserem Falle Methyl-Vinyl-Äthoxysilan nicht bildet.

Im Zusammenhang mit unserer Arbeit soll noch erwähnt werden, daß sich Tetraallylsilan (Nonfunktion) während unserer Versuche niemals bildete. Dieselbe Erfahrung machten wir bei der Herstellung von Methyl-, Äthyl- bzw. Phenyläthoxysilanen [16]. Diese Tatsache läßt sich damit erklären, daß die Si—O-Bindung im Triallyläthoxysilan wegen der freien Rotation der Äthoxy-Gruppe sehr verschattet und doppelbindungsartig ist. Überdies macht der Hyperkonjugationseffekt das Siliziumatom negativer, womit sich die Polarität der Silizium-Sauerstoffbindung wesentlich vermindert (Iönität 11,6%). Gleichzeitig wird die Polarisierbarkeit der Bindung sehr klein und die Bindungsenergie sehr groß. Die Reaktionsfähigkeit der Si—OR Gruppe wird durch

die Verminderung der Polarität und durch die dazugehörige Verstärkung der partiellen Doppelbindung sowie der Verschattung sehr verringert.

Aus literarischen Angaben ist es bekannt, daß Chlorsilan mit dem Grignardschen Reagens leicht Tetraallylsilan bildet, da die Polarisierbarkeit (der Induktomereffekt) der Si—Cl-Bindung größer ist als die der Si—O-Bindung. Außerdem ist auch der nicht verschattete partielle Doppelbindungscharakter der Bindung kleiner, so daß sie in einer ätherischen Lösung alkalisiert werden kann.

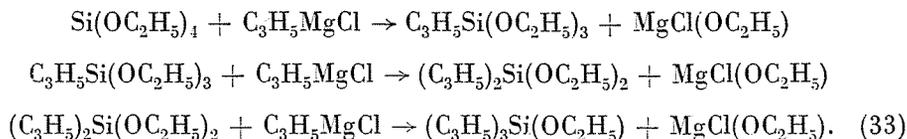
Schließlich wollen wir noch bemerken, daß sich das Diallyldiäthoxysilan zu Triallyläthoxysilan (Monofunktion) umsetzen kann, weil es über eine gedämmt rotierende Molekularstruktur verfügt: weiterhin üben die benachbarten Si—O-Bindungen eine induktive Wirkung aufeinander, wodurch die Polarität der Si—O-Bindung größer wird (Ionität 15,50%), was die Verbindung reaktionsfähig macht.

4. Die funktionelle Verteilung der durch lösungsmittelfreien katalytischen Grignard-Verfahren hergestellten Allyläthoxysilane

Die funktionelle Verteilung der entstandenen Allyläthoxysilane ist vom Molverhältnis zwischen den Ausgangstetraäthoxysilan und Allylchlorid abhängig. Vermutlich ist die Allylierungsreaktion irreversibel, es zeigte sich jedoch, daß unter der Einwirkung des Natriumäthylats als Katalisators in einer äthylalkoholischen Lösung (nach dem Ionmechanismus) auch eine molekulare Umlagerung erfolgen kann [17].

Während der Herstellung von Allyläthoxysilanen auf Grund der Grignardschen Reaktion gibt es weniger Möglichkeiten zum Entstehen der Ionreaktionen, weil die Alkoxy-silan-Lösung solche Reaktionen nicht ermöglicht. Diese Frage soll jedoch noch geprüft werden.

Wird nach dem Grignardschen Verfahren Tetraäthoxysilan allyliert so sind, wie schon erwähnt, im Hinblick auf den sukzessiven Aufbau, folgende Reaktionen möglich:



Tetraallylsilan ist nicht entstanden. Auch hieraus läßt sich der Schluß ziehen, daß die Verteilung nach den endgültigen Funktionen durch die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen den verschiedenen Allyläthoxysilanen und dem Grignardschen Reagens, ferner — wie schon erwähnt — durch das Molverhältnis zwischen Allylchlorid und Tetraäthoxysilan bestimmt wird.

Die Endverteilung der im Verlaufe der Reaktion entstandenen Produkte haben wir aus unseren Versuchsangaben nach der Theorie von Fuoss [18] berechnet.

$$y_1 = y_0 \frac{y_0^{(a-1)}}{1-a}$$

$$y_2 = ay_0 \left[\frac{y_0^{(a-1)}}{(a-\beta)(1-\beta)} - \frac{y_0^{(a-1)}}{(a-\beta)(1-a)} + \frac{1}{(1-a)(1-\beta)} \right]$$

$$y_3 = 1 - (y_1 + y_2 + y_3 + y_0),$$

$$x = y_1 + 2y_2 + 3y_3 = k = R/Si$$

y_0 = der Molbruch des nach Erlangung des Gleichgewichtes zurückgebliebenen Tetraäthoxysilans

y_1 = der Molbruch des Allyltriäthoxysilans (Trifunktion)

y_2 = der Molbruch des Diallyldiäthoxysilans (Difunktion)

y_3 = der Molbruch des Triallyläthoxysilans (Monofunktion)

$x = k$ = der Wert R/Si

a und β = die relativen Umwandlungskoeffizienten in der Reaktion des Grignardschen Reagens mit dem Tetraäthoxysilan.

Aus unseren Versuchsangaben berechneten wir für die Umwandlungskoeffizienten folgende Werte:

$$1 : a : \beta = 1 : 0,95 : 0,2.$$

Die anhand der Umwandlungskoeffizienten berechneten Werte sind im Diagramm der Abb. 5 aufgetragen und in Tabelle V zusammengefaßt.

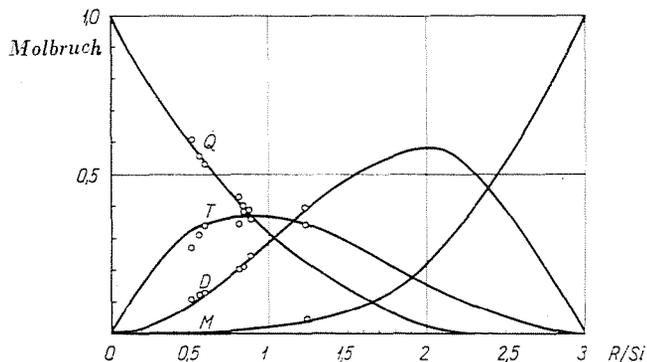


Abb. 5. Verteilungsdiagramm der Allyläthoxysilane

Tabelle V

| N | k | y ₀ | y ₁ | y ₂ | y ₂ |
|------|-------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| k | 0,52 | 0,605 | 0,272 | 0,120 | 0,002 |
| 1 sz | 0,52 | 0,590 | 0,320 | 0,095 | 0,002 |
| Δ | | +0,015 | -0,048 | +0,015 | 0 |
| k | 0,568 | 0,559 | 0,312 | 0,127 | 0,0 |
| 2 sz | 0,568 | 0,559 | 0,337 | 0,110 | 0,003 |
| Δ | | 0 | -0,025 | +0,017 | -0,003 |
| k | 0,599 | 0,527 | 0,346 | 0,126 | 0,0 |
| 3 sz | 0,599 | 0,540 | 0,345 | 0,121 | 0,008 |
| Δ | | -0,013 | +0,001 | +0,005 | -0,008 |
| k | 0,817 | 0,430 | 0,344 | 0,201 | 0,023 |
| 4 sz | 0,817 | 0,410 | 0,367 | 0,206 | 0,01 |
| Δ | | +0,020 | -0,023 | -0,005 | +0,013 |
| k | 0,847 | 0,403 | 0,387 | 0,210 | 0,0 |
| 5 sz | 0,847 | 0,394 | 0,370 | 0,220 | 0,013 |
| Δ | | +0,009 | +0,017 | -0,010 | -0,013 |
| k | 0,885 | 0,362 | 0,390 | 0,247 | 0,0 |
| 6 sz | 0,885 | 0,370 | 0,370 | 0,238 | 0,015 |
| Δ | | -0,008 | +0,020 | 0,011 | -0,015 |

k = den Versuchswert,
 sz = den berechneten Wert,
 Δ = die Differenz dieser beiden Werte.

Die Übereinstimmung der berechneten Werte mit den Versuchswerten liegt innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler. Die Abweichungen stammen hauptsächlich aus den Destillationsverlusten.

Dagegen beweisen die Werte der relativen Umwandlungsquotienten, daß das Tetraäthoxysilan die größte Reaktionsfähigkeit hat und daß die des Allyltriäthoxysilans nicht weit von ihr entfernt ist. Wie schon bewiesen, setzt sich das Diallyldiäthoxysilan in viel geringerem Maße zu Triallyläthoxysilan um, und aus ihm bildet sich auch kein Tetraallylsilan mehr.

Ausgehend von Methyltriäthoxysilanen haben wir außer den Allyläthoxysilanen auch Methylallyläthoxysilane erzeugt, deren Herstellung im Versuchsteil beschrieben wird.

5. Versuchsteil

I. Die Herstellung von Allylthoxysilanen

1. Die Grignard-Reaktion

In den in Abb. 6 dargestellten Apparat messen wir 80 g (3 mol + 10% Überschuß) Magnesiumspäne, 624 g (3 mol) frisch destilliertes Tetraäthoxysilan, 1,5–2 g Jod, 10 ml abs. Äther und als Katalysator 4 g Kupfer(I)chlorid ein.

Nach sorgfältigem Abschließen des Apparates wird die (äußere) Kühlung angelassen, worauf wir die Reaktionsmischung (mit einem Tauchsieder) in einem Wasserbad wärmen, bis sie eine Temperatur von 70–75 °C erreicht. Hierauf beginnt die Chargierung des Äthyl-

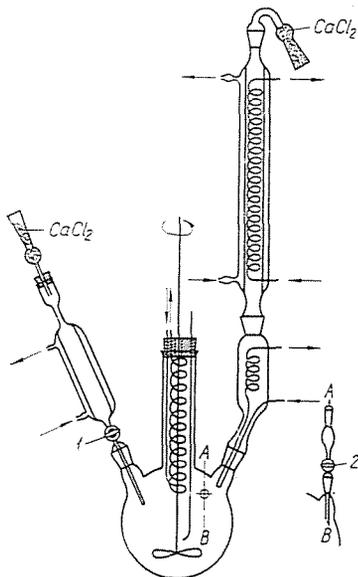


Abb. 6. Apparat für das Grignard-Verfahren

bromid-Jodes durch die Chargieröffnung Nr. 2 des Apparats. Bei den obengenannten Zusätzen benötigten wir zum Auslösen der Reaktion 20 ml Äthylbromid und 1 g Jod. Das Auslösen der Reaktion erkennt man am größeren Reflex, an der Erschwerung der Mischungsmöglichkeiten (klumpig werden der Magnesiumspäne) und in erster Linie an der schnellen Erhöhung der Innentemperatur (von 60 °C → 100–120 °C). Sobald dies eingetreten ist stellen wir die Zugabe des Äthylbromid-Jods sofort ab, schalten die äußere Heizung aus und beginnen das Allylchlorid durch die Chargieröffnung Nr. 1 chargieren. Ist der Reflex zu stark und läuft die Reaktion zu heftig an, dann schalten wir die Innenkühlung ein und stellen sie so ein, daß die Innentemperatur der Reaktionsmischung weiterhin auf 90–100–110 °C bleibt.

Der Zusatz der berechneten Menge von 229,5 g (3 mol) Allylchlorid dauert 1,5–2 Stunden. Die Geschwindigkeit der Zumessung, die Innenkühlung und die Heizung des Warmbades während der Zumessung wird so reguliert, daß das Reaktionsgemisch auch weiterhin auf einer Temperatur um 100 °C bleibt.

Nach der Zumessung des Allylchlorids rühren wir die Mischung in einem 80–90 °C warmen Bad noch 5–6 Stunden lang und kühlen sie dann langsam auf Zimmertemperatur ab.

2. Die Verarbeitung der Grignardschen Mischung

Die auf diese Weise hergestellte Grignardsche Mischung schütten wir schnell in einen 2–2,5 l fassenden Kolben um, der mit Claisensche-Aufsatz, Kühler und Empfänger ausgestattet und dessen Entlüftungsöffnung mit einem Kalziumchlorid-Rohr versehen ist.

Den Kolben erhitzen wir in einem Ölbad auf 160–170 °C, worauf wir das Allylchlorid-Diallyl-Destillat bei atmosphärischem Druck bis zu einer Temperatur von 60 °C abnehmen. Im Hinblick auf den niedrigen Siedepunkt des Produktes kühlen wir den Empfänger mit Eis.

Nach dem Abtrieb des Destillats tauschen wir den Empfänger aus, kühlen das Ölbad auf mindestens 100 °C ab und schalten an den Apparat vorsichtig ein Vakuum von 10–15 Hgmm.

Hierauf wird das Ölbad wieder langsam erhitzt, und die Entladung fortgesetzt, bis das Grignardsche Salz ganz trocken wird. (Ölbad-Temperatur: 290–300 °C).

Die entladene Grignardsche Mischung wird sodann durch eine über eine theoretische Bodenzahl von 30 verfügende Kolonne bei 20–30 Hgmm fraktioniert.

Das konnten wir aber in Hinsicht der naheliegenden Siedepunkte und wegen der Schwankungen des Vakuums auf Grund der Änderung der Kopftemperatur nicht genau vollbringen. Deswegen mußte auch die Änderung der Brechungszahl je 5–10 ml Fraktion kontrolliert werden. (Bei der Trennung der Di- und Monofunktionen ergaben sich aber auch so große Schwierigkeiten.) Die physikalischen Konstanten der Allyläthoxysilane sind in Tabelle VI zusammengefaßt.

Tabelle VI

| | Siedepunkt | Brechungszahl n_D^{25} |
|--------------------------------|-----------------|-----------------------------|
| Tetraäthoxysilan | 165,5/760 Hgmm | 1,3850 |
| Allyltriäthoxysilan | 175,8/760 Hgmm | 1,4063 |
| Diallyldiäthoxysilan | 189,5/760 Hgmm | 1,4316 |
| Triallyläthoxysilan | 127–129/84 Hgmm | 1,4569 |

Bemerkung : Unsere Versuche zur Herstellung von Allyläthoxysilanen führten wir in jedem Falle nach dem soeben geschilderten Verfahren durch: Abweichungen kamen dabei fallweise nur im Molverhältnis zwischen Tetraäthoxysilan und Allylchlorid und in den verwendeten Katalysatoren vor.

II. Die Herstellung von Methylallyldiäthoxysilanen

1. Die Grignard-Reaktion

Katalysator: CuCl. Molverhältnis zwischen Methyltriäthoxysilan und Allylchlorid 1 : 1. In einem Apparat gemäß Abb. 6 messen wir 616 g (3,5 Mol) Methyltriäthoxysilan (destilliert), 95 g (3,5 Mol) Magnesiumspäne, 2 g Jod, 10 ml wasserfreien Äther und 4 g CuCl (Kupfer(I)chlorid) als Katalysator zu.

Im weiteren folgte die Herstellung dem soeben beschriebenen Verfahren. Zum Auslösen der Reaktion war eine Mischung von 25 ml Äthylbromid und 1 g Jod erforderlich.

Die Zumessung der benötigten 268 g (3,5 Mol) Allylchlorid dauerte zwei Stunden lang. Die Temperatur des Reaktionsgemisches betrug während der Zumessung 90–100 °C. Die Verarbeitung des Reaktionsgemisches geschah weiter ebenso wie im vorigen Beispiel.

III. Chlorierung und alkalischer Abbau des Allyltriäthoxysilans

Die Chlorierung erfolgte 11 Stunden lang in einem mit Eiskühler, Rührer und Gaseinführung versehenen Dreiblasenapparat.

Nach Beendigung der Chlorierung wurde die Mischung in Anwesenheit von Phenolphthalein mit 2 n NaOH alkalisch eingestellt, worauf wir nach von einigem Laugenüberschuß die Mischung in einem Wasserbad 3–4 Stunden lang erwärmten.

Die Mischung wurde in einen Destillierkolben geschüttet und (bis zur Erreichung einer Kopftemperatur von 100 °C) abgetrieben, worauf das Produkt mit CaCl₂-haltigem Wasser öfter kräftig durchgewaschen wurde. Die organische Phase fraktionierten wir nach der Trocknung auf CaCl₂. Das gewonnene Produkt destillierte beim Siedepunkt des Allylchlorids (zwischen 46 °C und 47,5 °C).

IV. Die bromatometrische Bestimmung der Allylthoxysilane

Mit einer analytischen Waage messen wir in einen 50 ml Meßkolben aus den zu untersuchenden Material 0,2–0,3 g ein, und füllen den Kolben bis zur Marke mit Kohlentetrachlorid (CCl_4 pro anal.) Danach messen wir in einen gutschließend geschliffenen Erlenmeyerkolben der Reihe nach folgende Stoffe ein:

- 10 ml der obigen Stammlösung
- 25 ml 0,1 n Kaliumbromatlösung (KBrO_3)
- 2 g Kaliumbromid (KBr)
- 10 ml 10%ige H_2SO_4 -Lösung.

Nach sorgfältigem Verschließen und kräftigem schütteln lassen wir den Kolben eine halbe Stunde lang in einem dunklen Raum stehen. Danach setzen wir 1 g NaJ in wässriger Lösung zu und titrieren nach 2–3 Minuten das ausgeschiedene Jod mit einer 0,1 n Natriumthiosulfat-Meßlösung in Anwesenheit von Stärke. Die Titrierung muß mit Rücksicht auf die zwei Phasen sehr langsam und unter sehr kräftigem Schütteln durchgeführt werden.

Abschließend möchten wir Herrn Prof. J. Proszk, der unsere Arbeit stets mit größter Aufmerksamkeit verfolgte, unseren verbindlichen Dank aussprechen. Ebenso danken wir der Technikerin Frau László Rédey, für die fachkundige Mitwirkung bei unseren Versuchen.

Zusammenfassung

1. In unseren Versuchen haben wir Allylthoxysilane und Methylallylthoxysilane nach dem lösungsmittelfreien Grignardschen Verfahren hergestellt.

2. Die Molekularstruktur der während der Grignard-Reaktion gebildeten Allylmagnesiumverbindung haben wir mittels Molekülbahnrechnungen untersucht. Auf Grund von literarischen Angaben und Molekülbahnrechnungen können wir feststellen, daß sich die Allylmagnesiumverbindung in einer ringartig konjugierten Form stabilisiert.

3. Wir bewiesen, daß sich die Allylierung nach einem Radikal-Mechanismus vollzieht, dessen Kontinuität sich mit Hilfe von CuCl (Kupfer(I)chlorid) als Katalysator sichern läßt. Ferner stellten wir fest, daß bei Allylierung nur Allylthoxysilane entstehen, daß also die entstehenden Produkte keine Methylvinylthoxysilane enthalten.

4. Auf Grund unserer Versuchsangaben berechneten wir die relativen Umwandlungskoeffizienten der verschiedenen funktionellen Allylthoxysilane und trugen das Verteilungsdiagramm auf.

5. Schließlich befaßten wir uns auch mit der quantitativen Analyse der Allylthoxysilane.

Literatur

1. DALLAS, HURD, T.: Journ. Am. Chem. Soc. **67**, 1813 (1945).
2. BAILEY, PINES, N.: Industrial Eng. Chem. 2363 (1954).
3. Chem. Abstracts 11228 i (1952).
4. ANDRIANOV, K., KAMENSKAJA: Schurnal Obschtsch Chimiji **8**, 969 (1938).
- 5.—6. PROSZK, J., LIPOVETZ, I., NAGY, J.: Magy. Kém. Lapja **11–12** (1952).
7. NAGY, J.: Periodica Polytechnica Ch. Vol. 2, **2**, 241 (1958).
8. NAGY, J., GÁBOR, T.: Unter Druck.
9. DESSY, HANDLER, G.: Journ. Am. Chem. Soc. **19**, 3476 (1957).
10. NORDLANDER, J., ROBERTS, J. D.: Journ. Am. Chem. Soc. **81**, 1769 (1959).
11. RICHARD, HECK, F., BRESLOW, D. S.: Journ. Am. Chem. Soc. **82**, 750 (1960).
12. ORVILLE-THOMAS, W. S., JONES, W. J.: Zeitschr. f. Elektrochem. **1**, 5–714 (1960).
13. GORDY, N. J., ORVILLE-THOMAS, W. S.: Journ. of Chem. Physics, **24**, 439 (1956).
14. MULLIKEN, R. S. u. Mitarb.: Journ. of Chem. Physics **12**, 1248 (1949).
15. COULSON, C. A.: Valance (1952)
16. NAGY, J.: Kand. Dissertation, Technische Universität, Budapest (1960).
17. U. S. P. 2,723985.
18. FUOSS, R. M.: Journ. Am. Chem. Soc. **65**, 2406 (1943).

J. NAGY }
K. PÁLOSSY } Budapest XI., Gellért-tér 4, Ungarn