

Prom. Nr. 2950

**ÜBER
POLYALKYLKIESELSÄUREESTER**

**Von der
Eidgenössischen Technischen
Hochschule in Zürich**

**zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte**

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

ROLF EGLI

dipl. Ing.-Chem. E. T. H.
von Oberkirch (Kt. Luzern)

Referent: Herr Prof. Dr. H. Hopff
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. Deuel

Juris-Verlag Zürich
1959

Leer - Vide - Empty

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Leer - Vide - Empty

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. H. Hopff,

danke ich für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen und die wertvollen Ratschläge.

Leer - Vide - Empty

INHALTSVERZEICHNIS

EINLEITUNG	9
ALLGEMEINER TEIL	10
DARSTELLUNG VON POLYALKYLKIESELSÄUREESTERN	10
Literatur	10
Kondensationen von Dialkylsilylderivaten R_2SiX_2 mit difunktionellen Kohlenstoffverbindungen	10
Reaktionen funktioneller Alkylalkoxysilane $R_nSi(OR'_X)_{(4-n)}$	12
Kondensationsversuche	14
Silicium-Alkoxybindung	14
1:1 und 1:2 Kondensation	18
Darstellung der Polykondensate	21
Kondensation von Dihydroxyverbindungen mit Dialkyldichlorsilanen	21
1:1 Kondensate	21
Glykole	21
Diphenole	27
Andere Dihydroxyverbindungen	30
1:2 Kondensate	31
Glykole	31
Diphenole	31
Reaktionen funktioneller Alkylalkoxysilane $R_nSi(OR'_X)_{(4-n)}$	33
Polymerisation	33
Polykondensation	34
Eigenschaften	35
Beständigkeit der Si-O-C Bindung	35
Molekulargewichte	37
PRAKTISCHER TEIL	38
Ausgangsprodukte	38
Kondensation von Chlorsilanen mit Hydroxyverbindungen	41
Reaktionen funktioneller Alkylalkoxysilane $R_nSi(OR'_X)_{(4-n)}$	44

Polymerisation	44
Polykondensation	44
Analytisches	45
Zusammenfassung	47
Literaturverzeichnis	48

EINLEITUNG

Die Silikone haben in den letzten Jahren stark an Bedeutung gewonnen, da sie wegen ihrer hohen Temperaturbeständigkeit und stark wasserabweisenden Natur für viele Spezialzwecke in zunehmendem Masse Verwendung finden. Den Silikonen oder Polysiloxanen liegt das von den Polykieselsäuren her bekannte, vollständig anorganische Bauprinzip von -O-Si-O-Si- Ketten zugrunde, deren thermische Stabilität mit der grossen Affinität von Silicium zu Sauerstoff erklärt werden kann.

Alkylchlorsilane $R_nSiCl_{(4-n)}$ lassen sich leicht mit Alkoholen und Phenolen $R'OH$ unter Chlorwasserstoffaustritt zu entsprechenden Alkylalkoxysilanen $R_nSi(OR')_{(4-n)}$ umsetzen.

Noch wenig untersucht wurde die Kondensation von Dihydroxyverbindungen mit Dialkyldichlorsilanen R_2SiCl_2 , welche zu Polyalkylkieselsäureestern^{*)} führen muss. Die Darstellung und Charakterisierung solcher Polyester wurde aus diesem Grunde zum Hauptgegenstand der vorliegenden Arbeit gewählt.

*) Nomenklatur nach Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Silicium, Teil C, Syst. Nr. 15, Seite 190 (1958).

ALLGEMEINER TEIL

DARSTELLUNG VON POLYALKYLKIESELSÄUREESTERN

Literatur

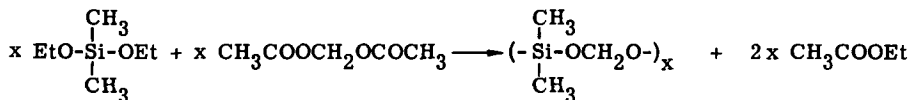
Polyalkylkieselsäureester können entweder als Ester von Alkylkieselsäuren, oder als Polyäther aufgefasst werden, da die siliciumgebundenen Hydroxylgruppen äusserst schwach sauer reagieren und eher alkoholischen Charakter besitzen.

Kondensationen von Dialkylsilylderivaten R_2SiX_2 mit difunktionellen Kohlenstoffverbindungen

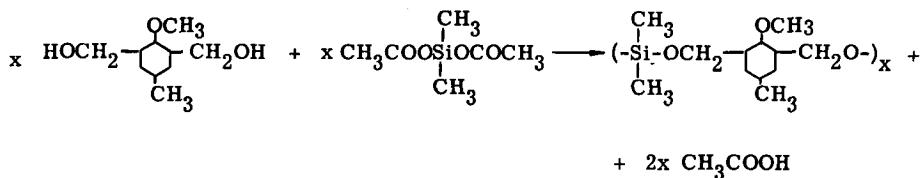
Diese Kondensation führt zu linear gebauten Polyestern mit Silicium in der Hauptvalenzkette; ihre Bildungs- und Reaktionsweise sind weitgehend analog den bekannten Alkylalkoxysilanen, sodass nachstehend auch auf Arbeiten über solche Verbindungen Bezug genommen wird. Für die Darstellung von Polyalkylkieselsäureestern kommen folgende Methoden in Betracht:

1) durch Umesterung

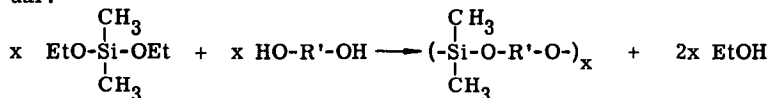
F. Henglein¹⁾ gelang es durch Umsetzen von Dimethyldiäthoxysilan mit Methylenglykoldiacetat in Gegenwart von Natriummethylat eine Reihe verschieden hoch molekularer Polymethylsilylformale zu isolieren:



W. Martin²⁾ erhielt durch Erhitzen von 2,6-Bis-(hydroxymethyl)-4-methyl-anisol mit Dimethyldiacetoxysilan ein hochmolekulares Kondensat:



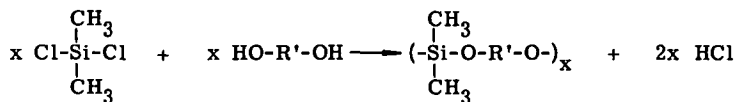
R. H. Krieble und C. A. Burkhard³⁾ stellten durch Umesterung von Dimethyldiäthoxysilan mit verschiedenen Glykolen und p-Toluolsulfonsäure als Katalysator eine Anzahl cyclischer Alkylkieselsäureester mit zum Teil hoher Gliederzahl dar:



Dieselbe Methode wurde ebenfalls von M. Sprung⁴⁾ angewandt, jedoch mit Amberlite JR 100H als Katalysator.

2) aus Dialkyldichlorsilanen

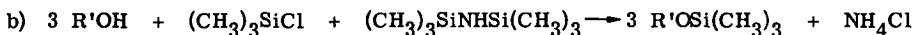
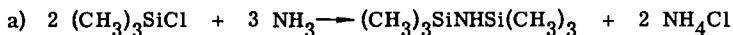
R. H. Krieble und C. A. Burkhard³⁾ versuchten in Erweiterung ihrer Arbeit, durch Kondensation von Dimethyldichlorsilan mit entsprechenden Glykolen, die beschriebenen cyclischen Ester darzustellen:



Die Ausbeuten fielen aber gering aus, da der freiwerdende Chlorwasserstoff wahrscheinlich mit dem Glykol unter Bildung entsprechender Alkylchloride und Wasser reagiert, und ein Teil des Chlorsilans durch Hydrolyse und Kondensation in Polysiloxane übergeführt wird. H. A. Clark⁵⁾ erhielt in Verbesserung des Verfahrens fast quantitative Ausbeuten, indem das flüssige Chlorsilan im Gegenstrom mit dem dampfförmigen Alkohol umgesetzt, und der entstehende Chlorwasserstoff sofort abgeführt wird. E. Hanford⁶⁾ patentierte die Herstellung harzartiger Polyester durch Erhitzen von Dialkyldichlorsilanen mit mehrwertigen Alkoholen; sein Patent umfasst auch Polyvinylalkohol.

Eine wesentlich bessere Reaktionsführung gestatten Methoden, bei welchen der gebildete Chlorwasserstoff chemisch gebunden, d. h. in Form eines unlöslichen Salzes ausgefällt und dem chemischen Ablauf der Reaktion entzogen wird.

R. A. Benkeser⁷⁾ und andere Autoren^{8, 9)} brachten an Stelle der freien Alkohole, deren Alkalisalze zum Umsatz und erzielten so, besonders bei niederen Alkoholen, gute Ausbeuten. S. H. Langer⁹⁾ stellte ferner, ausgehend von Alkylchlorsilanen, die entsprechenden Silazane her und gelangte mit einem zweistufigen Verfahren nach folgenden Gleichungen zum Ziel: z. B.



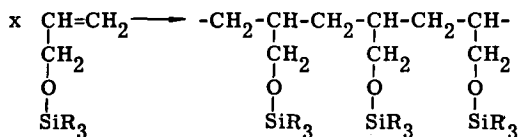
Als Chlorwasserstoffakzeptoren, die als solche dem Reaktionsgemisch zugefügt werden, haben sich besonders organische Stickstoffbasen bewährt. Pyridin wird von verschiedenen Autoren⁹⁻¹²⁾ erwähnt, ferner Chinolin¹³⁾ und tertiäre Amine wie Dimethylanilin¹⁴⁾; als Lösungsmittel wurde Benzol oder Toluol^{15, 16)} verwendet.

F. Henglein¹²⁾ kondensierte Chloralhydrat mit Dialkyldichlorsilanen, wobei mit Pyridin als Chlorwasserstoffakzeptor in Chloroform gearbeitet wurde. Die erhaltenen Kondensate waren von öligler Konsistenz und hatten Molekulargewichte unter 2000; bei den Kondensationen mit Diäthyl-dichlorsilan wurde eine ausgesprochene Cyclisationstendenz beobachtet.

Reaktionen funktioneller Alkylalkoxysilane $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}'\text{X})_{(4-n)}$

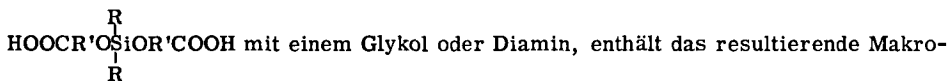
Durch Einbau geeigneter funktioneller Gruppen in den siliciumgebundenen Alkoxyrest, wurde eine völlig andere Methode zur Darstellung von Polyalkylkieselsäureestern geschaffen; die für die Polyaddition, Polymerisation oder Polykondensation verantwortlichen Gruppen sind kohlenstoffständig, und die -O-Si-O- Gruppe kann als heteroatomiger Einbau in den entsprechenden Monomeren aufgefasst werden.

Monomere, die durch Polyaddition oder Polymerisation in hochmolekulare Stoffe übergeführt werden, liefern, da es sich um die Reaktion von nur einer funktionellen Gruppe handelt, Kettenmoleküle folgender Struktur: z. B.

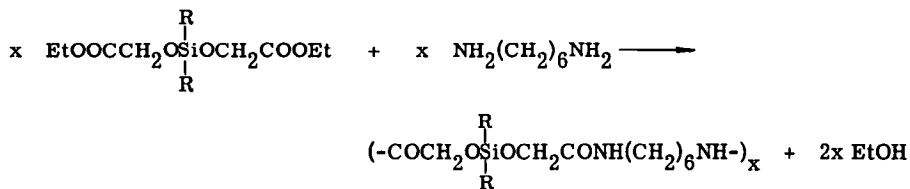


Die Trialkylsilylgruppe ist hier als Seitenkette am Fadenmolekül vorhanden.

Bei der Polykondensation einer entsprechend gebauten Dikarbonsäure



molekül die Dialkylsilylgruppe hingegen in der Hauptvalenzkette: z. B.



In einem Patent hat bereits R. W. Martin¹⁷⁾ die Darstellung und Polyaddition von Alkylglycidoxysilanen eingehend beschrieben, sodass in der Folge das Augenmerk auf die noch wenig untersuchten Alkylalkoxysilane ungesättigter Alkohole und deren Polymerisation gerichtet wurde.

D. F. Peppard und Mitarbeiter¹⁸⁾ stellten n-Amyltriallyloxy- und Di-n-amyldiallyloxysilan durch Umesterung entsprechender Alkyläthoxysilane mit Allylalkohol in Gegenwart katalytischer Mengen Siliciumtetrachlorid mit 84%-iger, resp. 81%-iger Ausbeute dar. R. Nagel und H. W. Post¹⁹⁾ erhielten durch Umsetzen von Vinyltrichlorsilan mit Allylalkohol und Verjagen des Chlorwasserstoffs das Vinyltriallyloxysilan in 65%-iger Ausbeute. Ueber allfällige Polymerisationseigenschaften wurde nichts mitgeteilt. Einzig in einem Patent von P. J. Garner²⁰⁾ wird die Copolymerisation von Tetraallyloxysilan mit Styrol, Methylmetacrylat und Vinylacetat beschrieben, wobei das Gemisch der beiden Komponenten 30 Stunden auf 230^o bei 1000 Atm. Druck erhitzt wurde; die erhaltenen, durchscheinenden Harze sollen als kratzfeste Ueberzüge geeignet sein.

Ueber die Darstellung und Polykondensation von Dikarbonsäuren mit eingebauten Dialkylsilylgruppen liegt eine Veröffentlichung von M. Sprung²¹⁾ vor. Gestützt auf die Arbeiten von F. Henglein²²⁾ hatte er verschiedene Alkylchlorsilane mit Milchsäure- und α -Oxyisobuttersäureestern umgesetzt und die erhaltenen Dikarbonsäureester mit Glykolen kondensiert; Natriummethylat oder Bleiacetat wurden als Katalysatoren verwendet. Die so gewonnenen Produkte waren zum Teil gelartig. Ferner wurde gefunden, dass die Reaktion in den meisten Fällen nicht am Karbonsäureester, sondern an der Si-O-C Bindung angreift; bei den Diphenylsilylderivaten wurde auch eine Abspaltung von Benzol festgestellt.

Kondensationsversuche mit Diaminen wurden keine beschrieben.

Kondensationsversuche

Silicium-Alkoxybindung

Von den zahlreichen, in der Literatur beschriebenen Wegen zur Darstellung von Alkylalkoxysilanen und Polyalkylkieselsäureestern musste vorerst eine geeignete Methode für die Kondensation von Glykolen und Diphenolen mit entsprechenden Silanen gefunden werden; möglichst quantitativer Umsatz bei schonenden Bedingungen und geringem apparativem Aufwand waren dabei anzustreben.

Zuerst wurde die von R. H. Kriebel und C. A. Burkhard³⁾, für Glykole mit Erfolg angewandte Umesterung mit Dialkyldialkoxysilanen am Beispiel von 4,4'-Dioxydiphenyl-2,2-propan (Bisphenol A) geprüft und als ungeeignet befunden, da das Umesterungsgleichgewicht, wie später wiederholt beobachtet wurde, stark zu Gunsten der leichtflüchtigen Dialkyldialkoxysilane verschoben ist.

Wesentlich reaktiver erwiesen sich die entsprechenden Dialkyldichlorsilane beim Umsetzen mit Hydroxyverbindungen; besonders in Anwesenheit katalytischer Mengen chlorwasserstoffbindender Stickstoffbasen wie Pyridin, trat sofort eine heftige Reaktion unter Entwicklung von Salzsäuregas ein. Durch langsames Erhitzen einer ätherischen Lösung äquimolarer Mengen Bisphenol A und Dimethyldichlorsilan mit wenig Pyridin auf 200^o, konnte ein hartes, sprödes Harz gewonnen werden, das sich aber beim Stehen an der Luft unter Chlorwasserstoffentwicklung zersetzte.

Die Unzulänglichkeit dieses Verfahrens bestand vor allem in der unzureichenden Entfernbarekeit des entstehenden Chlorwasserstoffs, der das Reaktionsgleichgewicht nicht nur ungünstig beeinflusst, sondern im fertigen Harz eine säurekatalytisch beschleunigte Hydrolyse hervorruft.

Versuche, vom Dinatriumsalz des Bisphenols auszugehen, scheiterten, sodass die frühere Methode wieder aufgegriffen und durch Verwendung stöchiometrischer Mengen Pyridin so verbessert wurde, dass der Chlorwasserstoff in Form seines Pyridinsalzes entfernt werden konnte. Das so erhaltene Kondensat von Bisphenol A mit Dimethyldichlorsilan war ein tieferweichender, harzartiger Körper, aus dessen Schmelze sich ein endloser Faden von geringer Reissfestigkeit ziehen liess.

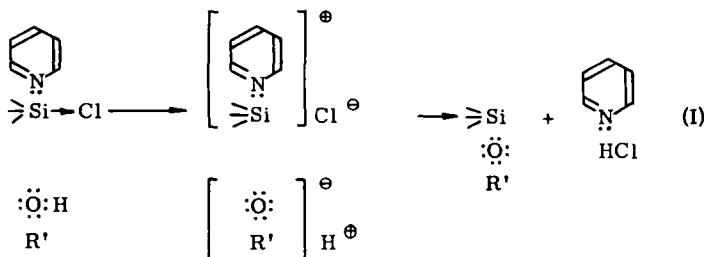
In Weiterentwicklung des Verfahrens wurden andere, in nichtionogenen Lösungsmitteln aktive Basen geprüft, die den Chlorwasserstoff ebenfalls durch Komplexbildung (additive Reaktion), jedoch stärker als Pyridin zu binden befähigt sind.

In der Folge zeigte sich, dass trockenes Ammoniakgas den gestellten Anforderungen genügte und sowohl für Kondensationen von Verbindungen mit alkoholischen,

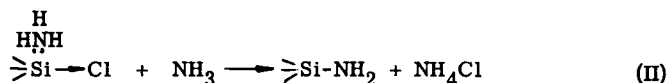
wie phenolischen Hydroxylgruppen verwendet werden konnte. Aus den Analysenergebnissen solcher, nach der "Ammoniakmethode" hergestellter Kondensate, lässt sich ein quantitativer Umsatz im gewünschten Sinne ablesen; die anfängliche Befürchtung, ein Teil des Dialkyldichlorsilans entziehe sich durch Bildung von Silazanen der angestrebten Reaktion, konnte damit ausgeschlossen werden. Die ausgesprochen grosse Tendenz von Silicium, Sauerstoff als Bindungspartner zu haben, kommt auch hier deutlich zum Ausdruck.

Wie S. H. Langer⁹⁾ gezeigt hat, reagiert Hexamethyldisilazan mit Alkoholen unter Austritt von Ammoniak, wobei die entsprechenden Trialkylalkoxysilane gebildet werden.

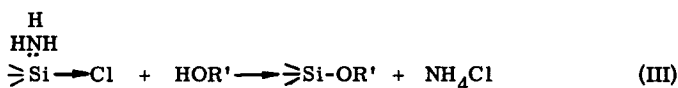
Wird jedoch in erster Stufe Dimethyldichlorsilan in ätherischer Lösung mit Ammoniakgas zum Polydimethylsilazan umgesetzt und nachher eine Lösung des Bisphenols zugefügt, tritt nur ein unvollständiger Umsatz ein; die vorher gebildeten, hochpolymeren und zum Teil vernetzten Polysilazane, sind offenbar der angestrebten Reaktion nicht mehr restlos zugänglich. Bei der Umsetzung von Dihydroxyverbindungen mit Dialkyldichlorsilanen und Ammoniakgas als Chlorwasserstoffakzeptor ist daher eine intermediäre Bildung von Polysilazanen unwahrscheinlich. Zur weiteren Aufklärung des Reaktionsverlaufes wurden vergleichende Versuche mit tertiären Stickstoffbasen, wie Pyridin, angestellt: Wird eine ätherische Lösung von Bisphenol mit Dimethyldichlorsilan versetzt, kann bei Zimmertemperatur keine Reaktion wahrgenommen werden - beim Zufügen von selbst kleinsten Mengen Pyridin jedoch, wird eine heftige Reaktion ausgelöst, wobei unter starker Wärmeentwicklung eine stürmische Chlorwasserstoffbildung einsetzt. Offenbar lagert sich Pyridin in Form eines labilen Komplexes an das Chlorsilan an, wodurch schliesslich die anionische Abspaltung des Halogens ermöglicht wird. Das bewegliche Wasserstoffion der Hydroxylverbindung tritt mit dem Chlorion zu Chlorwasserstoff zusammen, und der negativ geladene Alkoxyrest bildet unter Ablösung der Stickstoffbase die Alkoxysilicium-Bindung:



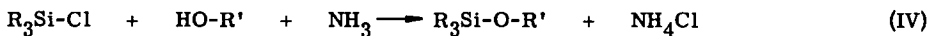
Der oben angenommene Komplex existiert tatsächlich; er bildet sich leicht als weisser Niederschlag beim Zufügen von Pyridin zu Dialkyldichlorsilanen (auch bei anderen tertiären Stickstoffbasen konnte das gleiche Verhalten festgestellt werden). Diese Beobachtungen lassen vermuten, dass sich Ammoniak mit Chlorsilanen ebenfalls zu einem Komplex verbindet, der aber in Abwesenheit von Hydroxyverbindungen unter Bildung von Silazanen zerfällt:



Ist jedoch eine Hydroxyverbindung mit einem genügend beweglichen Proton in der Reaktionslösung, zerfällt der Komplex unter Bildung des Alkoxysilans und Ammoniumchlorid:



Summarisch lässt sich die Reaktion wie folgt formulieren:



Für die meisten Versuche wurden katalytische Mengen Pyridin verwendet, womit besonders beim Anlaufen der Reaktion eine beschleunigende Wirkung erzielt wurde.

Die Kondensationen wurden im allgemeinen nach der gleichen Arbeitsvorschrift durchgeführt:

Je 1/20 bis 1/10 Mol reine, wasserfreie Hydroxyverbindung und die entsprechende Menge Alkylchlorsilan wurden in abs. Aether oder Aether/Dioxan-Gemisch gelöst und unter Rühren trockenes Ammoniakgas eingeleitet; ein kleines Tröpfchen Pyridin (Katalysator) wurde in die Ammoniakleitung gegeben und dort verdunsten gelassen.

Nach beendeter Reaktion wurde abfiltriert und das Filtrat von Lösungsmittel befreit. Je nach Konsistenz des erhaltenen Kondensates wurde noch am Vakuum und bei erhöhter Temperatur das restliche Lösungsmittel verjagt.

Im Laufe der Untersuchungen zeigten sich verschiedene Fälle, in denen die Methode versagte. Als Ursachen wurden gefunden:

- a) zu geringe Reaktionsfreudigkeit der Hydroxyverbindung
- b) sterische Hinderung der Kondensationsreaktion
- c) Reaktion der Hydroxyverbindung mit Ammoniak

Abnehmende Reaktionsfreudigkeit konnte bei den Glykolen mit zunehmender Anzahl Methylengruppen festgestellt werden: Okta- und Dekamethylenglykol schieden sich nach beendeter Reaktion unverändert wieder aus. Die gleiche Erscheinung zeigte sich bei der Kondensation von Xylylenglykol mit Dimethyldichlorsilan. Obwohl die abgeschiedene Menge Ammoniumchlorid einem quantitativen Umsatz entsprach, hatte keine Reaktion zwischen der Hydroxyverbindung und dem Chlorsilan stattgefunden. Unter Feuchtigkeitseinwirkung entwickelte nämlich die zurückbleibende, ölige Flüssigkeit Ammoniak - es handelte sich um Silazanverbindungen, die sich infolge der geringen Acidität der Hydroxyverbindung hatten bilden können. Wie S. H. Langer⁹⁾ gezeigt hat, ist die Reaktion zwischen Silazanen und Hydroxyverbindungen thermodynamisch möglich, wird aber im vorliegenden Fall zufolge der geringen Wasserstoffbeweglichkeit der Hydroxygruppe kaum ablaufen.

Beim Umsatz von Alkylchlorsilanen mit Hydroxyverbindungen, die in unmittelbarer Nachbarschaft zur funktionellen Gruppe grössere Substituenten, wie z. B. die Methylgruppe, tragen, wurde stets ein Gemisch von Ausgangsmaterial und Nebenprodukten erhalten; bei Alkylchlorsilanen mit grossen organischen Resten war dieser Effekt besonders ausgeprägt. So verlief die Kondensation von Pinakon, t-Butanol und α -Oxyisobuttersäureester mit Dimethyldichlorsilan nicht im gewünschten Sinne, sondern ergab ein Gemisch von Ausgangsmaterial und vorwiegend Silazanen, die beim Stehenlassen an der Luft unter Ammoniakabspaltung in Polysiloxane übergingen. 2,6-Dimethylphenol und 4,4'-Dioxy-3,3',5,5'-tetramethyldiphenylmethan zeigten beim Umsetzen mit Dimethyldichlorsilan, besonders deutlich aber mit dem entsprechenden Diphenylderivat, das gleiche Verhalten. Aus Stuart-Modellen ging deutlich hervor, dass solche Alkylalkoxysilane stark rotationsgehindert wären und sich daher unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen nicht, oder nur in geringem Masse bilden können.

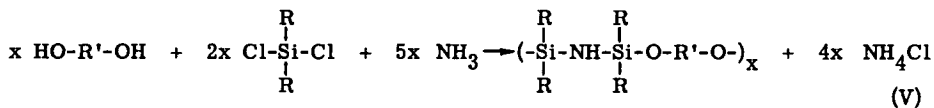
Indessen gelang es M. Sprung²¹⁾, Dimethyldichlorsilan mit α -Oxyisobuttersäureäthylester und überschüssigem Pyridin als Chlorwasserstoffakzeptor zu kondensieren; durch Destillieren in einer hochwirksamen Kolonne konnte das gewünschte Produkt in 64%-iger Ausbeute gewonnen werden.

Reaktion von Ammoniak mit der Hydroxyverbindung konnte nur in der Reihe der phenolischen Vertreter beobachtet werden. Bei Phenolen mit stark elektrophilen Gruppen in ortho- oder para-Stellung zur Hydroxygruppe trat wegen erhöhter Acidität Salzbildung ein, wie sie von der Pikrinsäure her bekannt ist. p-Oxybenzoesäureäthylester, 4,4'-Dioxydiphenylsulfon und 2,6-Dichlorphenol entzogen sich so durch Ammonsalzbildung der Reaktion.

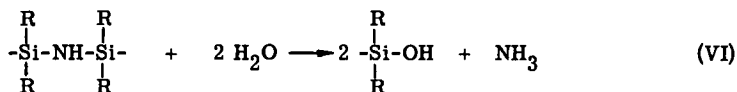
1:1 und 1:2 Kondensation

Die Kondensation von 1 Mol Dihydroxyverbindung und 1 Mol Dialkyldichlorsilan mit Ammoniak als Chlorwasserstoffakzeptor, führt unter geeigneten Bedingungen zu den entsprechenden Polyalkylkieselsäureestern $(-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{Si}}}-\text{O}-\text{R}'-\text{O}-)_x$. Diese Methode wird im weitem einfach als 1:1 Kondensation und die daraus resultierenden Produkte als 1:1 Kondensate bezeichnet.

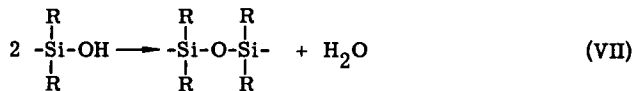
Werden aber im Gegensatz zur 1:1 Kondensation nicht äquivalente Anteile Hydroxykomponente und Alkylchlorsilan, sondern ein Ueberschuss an Siliciumverbindung umgesetzt, nimmt die Kondensation folgenden Verlauf: Primär tritt eine Reaktion mit den Hydroxygruppen unter Bildung der Alkoxysilanbindung ein, und die verbleibenden Si-Cl Gruppen setzen sich mit dem im Ueberschuss vorhandenen Ammoniak zu Silazanen um. Die Reaktion von 1 Mol Dihydroxyverbindung mit 2 Mol Dialkyldichlorsilan in Gegenwart überschüssigen Ammoniaks kann summarisch so formuliert werden:



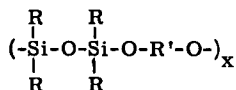
Statistisch sind die Dialkylsilylgruppen paarweise zwischen die Dihydroxyverbindungen verteilt. Die Silazanverknüpfung lässt sich ihrer Hydrolysenempfindlichkeit wegen leicht unter Bildung von zwei Silanolen aufspalten:



Die Silanolgruppe neigt aber besonders bei kleinem Rest R zur Kondensation,



sodass die, sich auf diese Weise ergebenden 1:2 Kondensate folgender Struktur sind:



Bei ihrer Darstellung wurde im allgemeinen nach folgender Vorschrift vorgegangen:

1/20 bis 1/10 Mol reine, wasserfreie Dihydroxyverbindung und der doppelte Molanteil Dialkyldichlorsilan wurden, wie bei der 1 : 1 Kondensation, umgesetzt. Nach beendeter Reaktion wurde abfiltriert und mit der nach Gleichung VII benötigten Menge Wasser versetzt; vollständige Hydrolyse der Silazanbindung wurde schliesslich durch Vibromischen bei erhöhter Temperatur herbeigeführt. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels erfolgte die Kondensation unter Rühren bei 170 - 180°.

Besonders wichtig war das Erhitzen des Hydrolysates bei den phenylsubstituierten Silanolen, da sie, im Gegensatz zu den Dimethylanalogen, bei Zimmertemperatur beständige Körper ohne jede Kondensationstendenz sind.

Im Laufe der Versuche stellte sich die Frage, ob bei der Hydrolyse der Silazanbindung nicht gleichzeitig eine teilweise Spaltung der Si-O-C Bindung eintritt, und somit unter Bildung von Polysiloxanen wieder ein Teil der Dihydroxyverbindung abgespalten wird. Demnach sollten die 1 : 2 Kondensate ein Gemisch von Polyalkylkieselsäureestern, Polysiloxanen und Dihydroxyverbindung sein. Beim Aufarbeiten ätherischer Lösungen solcher Harze liessen sich aber keine Ausgangsstoffe isolieren. Während 10-stündigem Erhitzen des 1 : 2 Kondensates von Hydrochinon auf 200° konnte kein Entweichen der leichtflüchtigen Hydroxyverbindung festgestellt werden. In diesem Zusammenhang wurde auch die Hydrolysenbeständigkeit der Phenoxysilanbindung geprüft (nur Diphenole lieferten brauchbare 1 : 2 Kondensate): Dimethyl- und Diphenyldiphenoxysilan waren gegen kochendes Wasser beständig, hingegen trat beim Kochen mit 1/10 n Salzsäure, rascher aber mit 1/10 n Natronlauge, bei Dimethyldiphenoxysilan eine Zersetzung ein, was beim entsprechenden Phenylderivat nicht festgestellt werden konnte.

Im weitem wurde versucht, den 1 : 2 Kondensaten entsprechende Modellverbindungen mit Phenol als Hydroxykomponente darzustellen: Aequivalente Mengen Phenol und Dialkyldichlorsilan wurden nach obiger Vorschrift umgesetzt, hydrolysiert und im Brasselkolben langsam erhitzt. Der Versuch mit Dimethyldichlorsilan lieferte, neben uneinheitlichen Nebenprodukten, in der Hauptsache Phenol. Im Versuch mit Diphenyldichlorsilan wurde eine ölige Flüssigkeit erhalten, aus der sich nach einigem Stehen eine kristalline Substanz ausschied, die nach dreimaligem Umkristallisieren aus Aether/Methanol einen Schmelzpunkt von 103° aufwies; die Analyse ergab, C: 75,01% H: 5,30% Molekulargewicht (kryoskopisch): 274. Bei einem Vergleich mit den Werten von Diphenylphenoxysilanol, C: 76,28% H: 5,34% Molekulargewicht: 292 dürfte es sich bei der gefundenen Substanz um das erwähnte Silanol handeln, dessen Kondensationsträgheit durchaus eine erwartete Eigenschaft ist.

Damit darf angenommen werden, dass die Hydrolyse tatsächlich zu Silanolverbindungen unterschiedlicher Stabilität führt, die dann unter Wasseraustritt in Siloxane übergeführt werden.

Diese experimentellen Befunde dokumentieren also eindeutig den Verlauf der Reaktionen V, VI und VII. Ob es sich, besonders bei Reaktion VI und VII um einen quantitativen Umsatz handelt, hängt weitgehend von den Reaktionsteilnehmern und den gewählten Bedingungen ab. Da es sich aber um Reaktionen von Makromolekülen handelt, dürfte in keinem Falle ein 100%-iger Ablauf erwartet werden.

Darstellung der Polykondensate

Kondensation von Dihydroxyverbindungen mit Dialkyldichlorsilanen

1:1 Kondensate

Glykole Bereits R. H. Krieble und C. A. Burkhard³⁾ hatten Kondensationen verschiedener Glykole mit Dimethyldichlor- und Dimethyldiäthoxysilan durchgeführt und in der Hauptsache cyclische Dimethylpolymethylenedioxyasilane erhalten.

Ausgehend von dieser Arbeit, wurden nun nach der beschriebenen Ammoniakmethode analoge Versuche nach folgender Vorschrift durchgeführt:

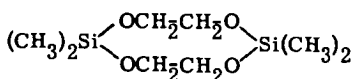
Je 3/10 Mol Glykol und Dimethyldichlorsilan wurden in 100 ml abs. Dioxan gegeben und unter Rühren trockenes Ammoniakgas eingeleitet (Pyridin als Katalysator). Nach beendeter Reaktion wurde abfiltriert, das Filtrat vom Dioxan befreit und einer fraktionierten Destillation im Brasselkolben unterworfen. Der Filterkuchen (Ammoniumchlorid) wurde nach dem Trocknen gewogen (Sollwert: 0,6 Mol = 32,1 gr).

Es wurden folgende Resultate erhalten:

Glykol: HO(CH₂)₂OH NH₄Cl: 31 gr = 0,58 Mol

Fraktion Nr.	Eigene Werte							Literaturwerte ³⁾			
	Kp	F	Analyse				F	Analyse			
	°C(mm Hg)	°C	C	H	Cl	N	MG.	°C	C	H	MG.
Fraktion 1		60	39,94	8,38	-	-	172	55	40,8	8,68	-
Fraktion 2	65-67(0,07)	-	34,23	8,82	-	-	126	-	-	-	-
Fraktion 3	95-97(0,07)	-	a) 34,84 b) 37,31	8,32 9,83	-	-	253 86	-	-	-	-

Der Festkörper aus Fraktion 1 wurde aus Ligroin bei -70° umkristallisiert. Analyse und Schmelzpunkt deuten auf das von den beiden Autoren gefundene, cyclische dimere Dimethyläthylendioxyasilan hin:



C: 40,63% H: 8,53% MG.: 236

Das gefundene, stark abweichende Molekulargewicht ist auf die äusserst leicht eintretende, reversible Polymerisation der Substanz zurückzuführen - die Kristalle zer-

fließen selbst unter Luftabschluss zu einer öligen Flüssigkeit, die nach Angaben der beiden Autoren höhermolekular sein soll; ferner fanden sie im Ultrarot-Spektrum eine für Hydroxygruppen charakteristische Bande bei 290 m μ .

Das Ultrarot-Spektrum der kristallinen Substanz zeigte ausser der beschriebenen, noch eine Bande bei 344 m μ , die nach Literaturangaben²³⁾ für freie -OH Gruppen typisch ist; mit einem Vergleichsspektrum von Aethylenglykol konnte dies bestätigt werden.

Wie bereits die beiden Autoren vermutet hatten, werden diese Polymerisations- und Depolymerisationsreaktionen stets durch eine geringe Hydrolyse eingeleitet; beim Destillieren der flüssigen Produkte lässt sich das kristalline Dimere schliesslich wieder zurückgewinnen.

Ueber Fraktion 2 lassen sich keine exakten Aussagen machen. Die Analysenwerte nähern sich stark denjenigen von Dimethylpolysiloxanen mit C: 32,4% und H: 8,1%. Es ist daher anzunehmen, dass es sich nur um ein Gemisch von niedermolekularen Polysiloxanen und Aethylenglykol handelt.

Fraktion 3 trennte sich beim Stehen in eine obere (a) und eine untere (b) Schicht, die gesondert untersucht wurden. Die Identität der Analysen und Ultrarot-Spektren von Schicht a mit Fraktion 2 weist auf gleiche chemische Zusammensetzung hin, jedoch dürfte es sich bei jener um eine höher molekulare Substanz handeln. Schicht b konnte auf Grund der Analysenwerte, dem Molekulargewicht, dem Ultrarot-Spektrum und einem Gaschromatogramm durch Vergleich mit den Daten von Aethylenglykol als verunreinigtes Glykol identifiziert werden.

Die Kondensation mit Tetramethylenglykol lieferte neben Ausgangsmaterial und einem nichtdestillierbaren Oel, eine Fraktion bei 60 - 62^o (11 mm Hg), deren Analysenwerte jedoch nicht identisch waren mit denjenigen von Dimethyl-(tetramethylen-1,4-dioxy)-silan (Krieble und Burkhard). Bei wiederholtem Destillieren trat zunehmende Zersetzung in Glykol und Polysiloxane ein.

Die Kondensation mit Hexamethylenglykol führte zu einem viskosen Oel, aus dem sich beim Stehen wieder 1/3 der eingesetzten Menge Glykol ausschied. Die verbleibende Flüssigkeit liess sich, wie schon die erwähnten Autoren festgestellt hatten, nicht destillieren; das Ultrarot-Spektrum wies eine starke Bande bei 290 m μ auf (Hydroxygruppen).

Okta- und Dekamethylenglykol reagierten nicht und schieden sich fast quantitativ wieder aus; es bildeten sich vorallem Silazane.

Obwohl die durchgeführten Versuche vermuten liessen, dass Glykole ganz allgemein nur instabile Si-O-C Bindungen zu bilden vermögen, wurden im Sinne einer systematischen Untersuchung eine Reihe leicht zugänglicher Glykole geprüft, wobei als Dialkyldichlorsilane Dimethyl-, Diäthyl- und Diphenyldichlorsilan gewählt wurden.

Folgende 10 Glykole wurden umgesetzt:

Tabelle 1

Nr.	Glykol	Formel
a	Aethylenglykol	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$
b	Trimethylenglykol	$\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$
c	Butandiol-(1, 4)	$\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$
d	Pentamethylenglykol	$\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{OH}$
e	Butendiol-(1, 4)	$\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$
f	Butindiol-(1, 4)	$\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$
g	Pinakon	$\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$
h	Diäthylenglykol	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$
i	Triäthylenglykol	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$
k	Phenylglykol	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OH}$

Die Kondensationen wurden nach folgender Vorschrift durchgeführt:

Je 1/10 Mol Glykol und Dialkyldichlorsilan wurden in einem hälftigen Gemisch von Aether/Dioxan mit Ammoniak (Pyridin-Katalyse) kondensiert. Nach beendeter Reaktion wurde abfiltriert und am Vakuum von Lösungsmittel befreit.

Tabelle 2

Kondensationen mit Dimethyldichlorsilan

Vers.	Glykol	Kondensat			
Nr.	Nr.	Konsistenz	Aussehen	Geruch	sonstige Eigenschaften
1	a	flüssig	farblos klar	-	kristalline Ausscheidung, löst sich wieder
2	b	flüssig	gelblich klar	-	verflüchtigt sich
3	c	flüssig	farblos klar	kampfer-ähnlich	äther- und benzol-löslich
4	d	ölig	farblos klar	kampfer-ähnlich	äther- und benzol-löslich
5	e	flüssig	gelblich klar	kampfer-ähnlich	äther- und benzol-löslich
6	f	flüssig	gelblich trüb	fruchtig	kristalline Ausscheidung
7	g	flüssig	gelb klar	kampfer-ähnlich	Ammoniakentwicklung, Dunkelwerden
8	h	flüssig	farblos klar	kampfer-ähnlich	äther- und benzol-löslich
9	i	ölig	farblos klar	fruchtig	äther- und benzol-löslich
10	k	halbfest	weiss trüb	-	äther- und benzol-löslich

Anmerkung: Versuche 2, 8, 9: Krieble und Burkhard³⁾ erhielten mit diesen Glykolen analoge cyclische Verbindungen, wie sie mit Aethylen- und Butylenglykol erzielt wurden.

Versuch 6: Die kristalline Substanz wurde 3 x aus Essigester/Cyclohexan umkristallisiert, F.: 113⁰; auf Grund der Analyse (C: 48,4% H: 7,28% MG: 214) konnte der Substanz keine bestimmte Struktur zugeordnet werden.

Versuch 7: Die Ammoniakentwicklung ist auf Silazanbildung zurückzuführen.

Tabelle 3

Kondensationen mit Diäthyl-dichlorsilan

Vers.	Glykol	Kondensat			
Nr.	Nr.	Konsistenz	Aussehen	Geruch	sonstige Eigenschaften
11	a	ölig	farblos klar	kampfer-ähnlich	äther- und benzol-löslich
12	b	ölig	gelblich klar	kampfer-ähnlich	äther- und benzol-löslich
13	c	flüssig	farblos klar	Terpen-tinöl	äther- und benzol-löslich
14	d	flüssig	farblos klar	-	äther- und benzol-löslich
15	e	flüssig	gelblich klar	Terpen-tinöl	äther- und benzol-löslich
16	f	ölig	gelblich klar	-	äther- und benzol-löslich
17	g	flüssig	gelblich klar	kampfer-ähnlich	Ammoniakentwicklung, Dunkelwerden
18	h	ölig	gelblich klar	kampfer-ähnlich	äther- und benzol-löslich
19	i	ölig	farblos klar	-	äther- und benzol-löslich
20	k	hoch-viskos	farblos klar	-	geringe kristalline Ausscheidung

Anmerkung: Versuch 17: Die Ammoniakentwicklung ist auf Silazanbildung zurückzuführen.

Tabelle 4
















Kondensationen mit Diphenyldichlorsilan

Vers.	Glykol	Kondensat		
Nr.	Nr.	Konsistenz	Aussehen	sonstige Eigenschaften
21	a	honigartig	farblos klar	fettähnliches Verhalten
22	b	viskos	farblos klar	beim Stehen kristallinische Ausscheidung
23	c	ölig	farblos klar	kristallinische Ausscheidung
24	d	ölig	farblos klar	beim Stehen kristallinische Ausscheidung
25	e	ölig	farblos klar	kristallinische Ausscheidung
26	f	honigartig	gelblich klar	verfärbt sich beim Stehen
27	g	honigartig	gelblich klar	Ammoniakentwicklung
28	h	honigartig	gelblich klar	fettähnliches Verhalten
29	i	honigartig	farblos klar	fettähnliches Verhalten
30	k	harzartig	farblos klar	äther- und benzol-löslich

Anmerkung: Versuch 27: Die Ammoniakentwicklung ist auf Silazanbildung zurückzuführen.

Diphenole Ueber die Kondensation von Diphenolen mit Dialkyldichlorsilanen ist in der Literatur noch nichts bekannt. Die von H. Schnell²⁴⁾ untersuchten Polykarbonate und deren gute Eigenschaften veranlassten zur Untersuchung von Polyalkylsilsäureestern entsprechender Diphenole. Folgende Körper wurden umgesetzt:

Tabelle 5

Nr.	Verbindung	
A	Hydrochinon	HO —  — OH
B	p, p'-Biphenol	HO —  —  — OH
C	4, 4'-Dioxydiphenylmethan	HO —  — CH ₂ —  — OH
D	4, 4'-Dioxydiphenyl-1, 1-äthan	HO —  — CH —  — OH CH ₃
E	4, 4'-Dioxydiphenyl-2, 2-propan	HO —  — C —  — OH CH ₃ CH ₃
F	4, 4'-Dioxydiphenyl-3, 3-pentan	HO —  — C —  — OH C ₂ H ₅ C ₂ H ₅
G	4, 4'-Dioxydiphenylsulfon	HO —  — SO ₂ —  — OH
H	4, 4'-Dioxy-3, 3', 5, 5'-tetramethyl-diphenylmethan	HO —  — CH ₂ —  — OH CH ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₃

Die Kondensationen wurden nach folgender Arbeitsvorschrift durchgeführt: Je 1/10 Mol Dihydroxyverbindung und Dialkyldichlorsilan wurden in abs. Aether gelöst und Ammoniakgas (Pyridin-Katalyse) eingeleitet. Nach beendeter Reaktion wurde abfiltriert und bei erhöhter Temperatur am Vakuum von Lösungsmittel befreit.

Tabelle 6

Kondensationen mit Dimethyldichlorsilan

Vers.	Dioxy- verb.	Kondensat			
Nr.	Nr.	Konsistenz	Aussehen	E. P. * °C	sonstige Eigenschaften
31	A	bröcklig kristallin	weiss	-	beim Erhitzen klare Schmelze
32	B	wachsartig hart	weiss	120°	beim Erhitzen klare Schmelze
33	C	harzartig	weiss	100°	beim Erhitzen klare Schmelze
34	D	hart spröd	gelblich klar	50°	-
35	E	hart spröd	farblos trüb	60°	kann kristallin gewon- nen werden
36	F	hart spröd	farblos trüb	40°	-
37	G	keine Reaktion, Bildung des Ammoniumsalzes			
38	H	keine Reaktion			

Anmerkung: * Bestimmung der Erweichungspunkte: Bei der angegebenen Temperatur waren die Proben nach 24 Stunden thermoplastisch.

Versuche 31, 33: Die Kondensate sind sehr schlecht ätherlöslich.

Versuch 35: Die Kondensation ohne Pyridin führt zu einem kristallinen Produkt, das bei -10° aus Aether umkristallisiert werden kann, Erweichungspunkt: 80°, Analyse: C: 70,53%, H: 6,73%, MG.: 909. Für $(C_{17}H_{20}O_2Si)_1$ C: 70,54%, H: 7,40%, MG.: 284.

Versuch 37: Die gewünschte Kondensation konnte auch nicht mit Pyridin als Chlorwasserstoffakzeptor herbeigeführt werden; die Umesterung mit Dimethyldiäthoxysilan führte ebenfalls nicht zum Ziel.

Tabelle 7

Kondensationen mit Diäthyl-dichlorsilan

Vers.	Dioxy-verb.	Kondensat			
Nr.	Nr.	Konsistenz	Aussehen	E.P. C	sonstige Eigenschaften
39	A	honigartig	farblos klar	-	beim Stehen kristall- nische Ausscheidung
40	B	honigartig	weiss trüb	-	benzollöslich
41	C	honigartig klebrig	gelblich klar	-	äther- und benzollöslich
42	D	honigartig zäh	gelblich klar	-	ätherlöslich
43	E	hart zäh	farblos glasklar	30°	ätherlöslich
44	F	harzartig weich	farblos trüb	-	-
45	G	keine Reaktion, Bildung von Ammoniumsalz			
46	H	keine Reaktion			

Tabelle 8

Kondensationen mit Diphenyldichlorsilan

Vers.	Dioxy-verb.	Kondensat			
Nr.	Nr.	Konsistenz	Aussehen	$E_o.P.$ C	sonstige Eigenschaften
47	A	harzartig	farblos klar	50°	bildet festen Schaum
48	B	harzartig spröd	weiss	50°	-
49	C	harzartig	farblos klar	60°	bildet festen Schaum
50	D	harzartig	farblos klar	70°	bildet festen Schaum
51	E	harzartig	farblos klar	80°	bildet festen Schaum
52	F	harzartig	farblos klar	80°	bildet festen Schaum
53	G	keine Reaktion, Bildung des Ammoniumsalzes			
54	H	keine Reaktion			

Andere Dihydroxyverbindungen Die mit Diphenolen erzielten Resultate veranlassten zur Untersuchung weiterer Dihydroxyverbindungen. Xylylenglykol $HOCH_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - CH_2OH$ als aromatisches Glykol verhielt sich wie ein aliphatischer Alkohol; beim Umsetzen mit Dialkyldichlorsilanen ergaben sich die selben Resultate wie bei Okta- und Dekamethylenglykol.

Wie F. Henglein²⁵⁾ an Kondensaten mit Chloralhydrat und anderen Chloralderivaten beobachtete, haben elektrophile Substituenten in α -Stellung zur Hydroxygruppe einen stabilisierenden Einfluss auf die Si-O-C Bindung.

Aus diesem Grunde wurde das leicht zugängliche Diamid aus Glykolsäure und Hexamethyldiamin, $HOCH_2CONH(CH_2)_6NHCOCH_2OH$ näher untersucht. Der nur in Wasser und Alkohol leicht lösliche Körper liess sich in keinem für Alkylchlorsilane inerten Lösungsmittel in genügendem Masse lösen, sodass die Versuche keine brauchbaren Ergebnisse zeitigten.

Versuche mit entsprechenden Derivaten der p-Oxybenzoesäure scheiterten ebenfalls an der unzureichenden Löslichkeit dieser Diamide in geeigneten Lösungsmitteln.

1:2 Kondensate

Glykole Aus der Glykolreihe wurden nur mit zwei Vertretern 1 : 2 Kondensate hergestellt. Aethylen- und Phenylglykol wurden nach folgender Vorschrift kondensiert: $\frac{1}{20}$ Mol Glykol und $\frac{1}{10}$ Mol Dialkyldichlorsilan wurden, wie in der 1 : 1 Reihe, umgesetzt; nach beendeter Reaktion wurde abfiltriert, das Filtrat mit 2 ml Wasser versetzt, auf dem Wasserbad eingeeengt und schliesslich am Vakuum von flüchtigen Anteilen befreit.

Die Kondensate mit Dimethyl- und Diäthyldichlorsilan ergaben klare, farblose ölige Flüssigkeiten. Mit Diphenyldichlorsilan wurde mit Aethylenglykol ein klarer, farbloser Honig erzielt, der sich jedoch beim Stehen zu trüben begann. Phenylglykol ergab ein klares, farbloses, bei 40⁰ erweichendes Harz.

Diphenole Wesentlich andere Ergebnisse lieferten die 1 : 2 Kondensate von Diphenolen.

Die Versuche wurden, mit Ausnahme von 4,4'-Dioxydiphenylsulfon und 4,4'-Dioxy-3,3',5,5'-tetramethyl-diphenylmethan, mit allen Diphenolen, einschliesslich Hydrochinon, durchgeführt, wobei nach folgender Vorschrift gearbeitet wurde: $\frac{1}{20}$ Mol Dihydroxyverbindung und $\frac{1}{10}$ Mol Dialkyldichlorsilan wurden, wie in der 1 : 1 Reihe, umgesetzt. Nach beendeter Reaktion wurde abfiltriert, das Filtrat mit 2 ml Wasser versetzt, bei 50⁰ unter Luftdurchleiten mit dem Vibromischer behandelt und schliesslich bei 170 - 180⁰ auskondensiert.

Für die Dihydroxyverbindungen werden in den nachfolgenden Tabellen wieder die bereits verwendeten Abkürzungen benützt.

Tabelle 9

Kondensationen mit Dimethyldichlorsilan

Vers.	Dioxy-verb.	Kondensat		
Nr.	Nr.	Konsistenz	Aussehen	sonstige Eigenschaften
55	A	harzartig weich	bräunlich klar	elastisch
56	B	harzartig weich	bräunlich	äther- und benzol- löslich
57	C	bröcklig weich	weiss	-
58	D	gummiartig weich	gelblich trüb	verfärbt sich beim Stehen
59	E	gummiartig zäh	farblos klar	bis 180° beständig
60	F	gummiartig weich	farblos trüb	-

Tabelle 10

Kondensationen mit Diäthyldichlorsilan

Vers.	Dioxy-verb.	Kondensat		
Nr.	Nr.	Konsistenz	Aussehen	sonstige Eigenschaften
61	A	honigartig	bräunlich klar	äther- und benzol- löslich
62	B	honigartig	bräunlich trüb	benzollöslich
63	C	honigartig klebrig	gelblich trüb	Ausscheidung beim Stehen
64	D	honigartig klebrig	bläulich klar	-
65	E	honigartig klebrig	farblos klar	äther- und benzol- löslich
66	F	honigartig klebrig	gelblich trüb	-

Tabelle 11

Kondensationen mit Diphenyldichlorsilan

Vers.	Dioxy-verb.	Kondensat			
Nr.	Nr.	Konsistenz	Aussehen	E. P. °C	sonstige Eigenschaften
67	A	harzartig hart	braun klar	40°	ätherlöslich
68	B	harzartig hart	bräunlich trüb	50°	benzollöslich
69	C	harzartig hart	bräunlich klar	50°	-
70	D	harzartig hart	farblos klar	50°	ätherlöslich
71	E	harzartig hart	farblos klar	60°	äther- und benzol- löslich
72	F	harzartig hart	bräunlich klar	100°	ergibt zähe Schmelze

Reaktionen funktioneller Alkylalkoxysilane $R_nSi(OR'X)_{(4-n)}$

Polymerisation

Allyl-, 2-Methylallyl- und 2-Chlorallylalkohol wurden nach der Ammoniakmethode mit Dimethyl-, Diäthyl- und Diphenyldichlorsilan in Aether umgesetzt. Sowohl mit 2-Methyl-, wie auch mit 2-Chlorallylalkohol, konnten keine einheitlichen Produkte erzielt werden; schon während der Destillation trat Trübung und Verfärbung ein, sodass mit den zur Verfügung stehenden Mitteln, selbst durch wiederholtes Destillieren, keine einheitlichen Fraktionen isoliert werden konnten. Mit Allylalkohol wurden die folgenden Alkylalkoxysilane erhalten:

Tabelle 12

Diallyloxy- derivat von	Kp	n_D^{20}
	$^{\circ}\text{C}$ (mm Hg)	
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{C}=\text{C}$	51 - 52 (10)	1,4182
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}=\text{C}=\text{C}$	77 (10)	1,4316
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}=\text{C}=\text{C}$	107 (0,01)	1,5406

Die Polymerisationsversuche wurden mit Benzoylperoxyd, Triäthylphosphin und Bortrifluorid als Katalysatoren in Stickstoffatmosphäre bei 25° , 50° , 70° und 100° durchgeführt, wobei jeweils 3 Tage bei der betreffenden Temperatur stehen gelassen wurde. In keinem dieser Versuche trat Polymerisation ein.

Copolymerisationsversuche mit Styrol, Maleinsäureanhydrid, Diallylphthalat, Triallylcitrat und Diallylmaleat verliefen ebenfalls erfolglos. Die geringe Polymerisationstendenz der Allyloxygruppe ist eine bekannte Tatsache, vor allem bei symmetrisch gebauten Verbindungen. Aus diesem Grund ist das stabile Verhalten von Dialkyldiallyloxysilanen verständlich.

Polykondensation

Glykolsäurebutyl- und α -Oxyisobuttersäureäthylester wurden nach der Ammoniakmethode mit Dimethyl-, Diäthyl- und Diphenyldichlorsilan umgesetzt.

Die Kondensationen mit α -Oxyisobuttersäureester lieferten neben Ausgangsmaterial ein Gemisch verschiedener Substanzen, das nicht getrennt werden konnte.

Die Derivate des Glykolsäureesters sind nachstehend zusammengestellt:

Tabelle 13

Glykolsäure derivat von	Kp	n_D^{20}
	$^{\circ}\text{C}$ (mm Hg)	
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{C}=\text{C}$	112 (0,09)	1,4328
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}=\text{C}=\text{C}$	129 (0,1)	1,4384
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}=\text{C}=\text{C}$	215 (0,03)	1,5104

Zur Polykondensation mit Hexamethylendiamin wurde das Gemisch der beiden Komponenten (je $\frac{1}{20}$ Mol) am Rückflusskühler auf $170 - 180^{\circ}$ erhitzt, nach 2 Stunden die flüchtigen Produkte am Vakuum abgesaugt und in einer Kühlfalle aufgefangen. Die Kondensation mit dem Dimethylsilylderivat ergab neben einem Oel, das Diamid von Glykolsäure und Hexamethylendiamin - es hatte also Spaltung der Si-O-C Bindung stattgefunden. Das aufgefangene, flüchtige Produkt (6,4 g; Sollwert: $\frac{1}{10}$ Mol = 7,4 g) bestand aus n-Butanol und Silanen (qualitativer Nachweis). Der Versuch mit dem Diäthylsilylderivat ergab eine braune, uneinheitliche Paste, aus der sich beim Stehen kristalline Produkte abschieden. Die aufgefangenen, flüchtigen Produkte (8,8 g) enthielten ebenfalls Silane.

Das mit dem Diphenylsilylderivat erzielte, braune, feste Produkt ergab bei 100° eine zähe Schmelze, aus der sich ein endloser, brüchiger Faden ziehen liess. Wahrscheinlich hatte aus sterischen Gründen die Spaltung der Si-O-C Bindung in geringerer Masse stattgefunden, sodass sich längere Kettenmoleküle ausbilden konnten. Das aufgefangene, flüchtige Produkt (7,35 g) enthielt keine Silane (Diphenylsilanole sind kristallin!).

Die Versuchsreihe wurde zufolge der leichten Spaltbarkeit der Si-O-C Bindung nicht weiter fortgeführt.

Eigenschaften

Beständigkeit der Si-O-C Bindung

Im Laufe der Untersuchungen stellte sich wiederholt die Frage nach einem Zusammenhang zwischen Hydrolysenbeständigkeit der Si-O-C Bindung und den Eigenschaften der entsprechenden Hydroxy- und Alkylsilylkomponente. Um eine Vergleichsmöglichkeit zu haben, wurden mit verschiedenen Alkoxysilanen Hydrolysenversuche durchgeführt:

$\frac{1}{400}$ Mol Alkylalkoxysilan wurden mit 5 ml Agens am Rückflusskühler bis zur vollständigen Hydrolyse gekocht, wobei die Zeit erst vom Moment des Siedens an gemessen wurde.

Vollständige Spaltung der wasserunlöslichen Produkte führte meistens zu einer homogenen oder getrübbten Lösung; in einigen Fällen schieden sich kleine Mengen Silikonöl ab. Im allgemeinen lief die Hydrolyse, einmal eingesetzt, rasch zu Ende, da die freiwerdende Hydroxyverbindung durch Lösungsvermittlung die Zersetzung stark förderte.

Tabelle 14

Hydrolysenbeständigkeit von $R_2Si(OR')_2$

Nr.	R	R'	MG.	Menge gr	H ₂ O	NaOH n/10	HCl n/10
					(Zeit in Minuten)		
1	CH ₃	C ₂ H ₅	148	0,37	55	10	01
2	CH ₃	CH ₂ CHCH ₂	172	0,43	16	12	05
3	CH ₃	C ₆ H ₅	244	0,61	--	70	--*
4	CH ₃	CH ₂ COOBu	320	0,80	--	--	30
5	C ₂ H ₅	CH ₂ CHCH ₂	200	0,50	--*	40	30
6	C ₂ H ₅	CH ₂ COOBu	348	0,87	--	--	--*
7	C ₆ H ₅	CH ₂ CHCH ₂	296	0,74	--	70	--*
8	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	368	0,92	--	--	--
9	C ₆ H ₅	CH ₂ COOBu	444	1,11	--	--	--

Anmerkung: -- bedeutet, nach einstündigem Kochen keine Veränderung.

--* bedeutet, nach einstündigem Kochen geringe Trübung.

Nr. 9: Beim Erkalten der sauren Probe kristallisierte eine Substanz in feinen Nadeln aus; wahrscheinlich handelte es sich dabei um die freie Dikarbonsäure.

Die Ergebnisse der Glykolsäurederivate bestätigten deutlich, die bereits von F. Henglein²⁵⁾ beobachtete, erhöhte Hydrolysenbeständigkeit von Alkoxysilanen mit stark elektrophilen Substituenten in α -Stellung zur Hydroxygruppe.

Die Phenoxyisilane sind im Vergleich zu den Alkoxysilanen beständiger. Der Einfluss der an Silicium gebundenen Alkylreste wird in erster Linie sterischer Natur sein: Die kleine Methylgruppe vermag durch ihre geringe Raumbeanspruchung nicht in dem Masse wie der Phenylrest die Si-O-C Bindung vor dem Zudringen angreifender Ionen abzuschirmen. Diese Erscheinung zeigte sich auch bei der Silazanspaltung der 1 : 2 Kondensate: Das Kondensat von Bisphenol A mit Dimethyldichlorsilan erleidet, in wässrig-methanolischem Milieu hydrolysiert, rasch vollständige Spaltung der Si-O-C Bindungen; das entsprechende Diphenylsilylderivat wird aber selbst bei erhöhter Temperatur nur sehr langsam angegriffen. Die bei der Hydrolyse auftretenden, charakteristisch riechenden Methoxysilane wiesen darauf hin, dass die Si-O-C Spaltung zum mindesten teilweise über diese hydrolysenempfindlichen Alkoxysilane führt.

Die Umesterungstendenz zu Gunsten niederer, flüchtiger Alkoxysilane wurde stets beim Lösen von Phenoxysilanen (1 : 1 und 1 : 2 Kondensate) in niederen Alkoholen, im besondern bei Dimethylsilylderivaten, festgestellt.

Molekulargewichte

Von den verschiedenen Wegen führte nur die Kondensation von Diphenolen mit Dialkyldichlorsilanen zu einheitlichen Polyalkylkieselsäureestern. Sowohl die 1 : 1 wie die 1 : 2 Kondensate haben Molekulargewichte zwischen 1000 und 2000; ihre ätherischen Lösungen sind nur in hoher Konzentration viskos. Der elastische Charakter der Dimethyl-, sowie der harte spröde der Diphenylsilylderivate der 1 : 2 Kondensate, ist in Uebereinstimmung mit den Eigenschaften von Dimethyl-, resp. Diphenylpolysiloxanen.

PRAKTISCHER TEIL

Ausgangsprodukte

Die drei Dialkyldichlorsilane wurden als reine Präparate (Dimethyldichlorsilan 99%, Diäthyldichlorsilan 98%, Diphenyldichlorsilan 95%) von der Firma Fluka AG., Buchs bezogen und direkt verwendet. Ein Grossteil der Alkohole und Phenole war ebenfalls im Handel erhältlich und wurde, wenn nötig, durch Destillation oder Umkristallisieren auf den erforderlichen Reinheitsgrad gebracht; absolute Wasserfreiheit war Haupterfordernis.

Einige Produkte mussten jedoch nach bestehenden Vorschriften selbst hergestellt werden.

Octamethylenglykol

Korksäure wurde mit Aethanol in 95%iger Ausbeute zum Korksäurediäthylester umgesetzt²⁶⁾. Durch anschliessende Reduktion mit Natrium in Alkohol nach der Methode von Bouveault-Blanc²⁷⁾ wurde das Glykol erhalten.

Ausbeute: 24% d. Th.

F.: 62,5° (Lit.: F.: 63°)

4,4'-Dioxydiphenylmethan

Die säurekatalysierte Kondensation von 2 Mol Phenol mit 1 Mol Formaldehyd²⁸⁻³¹⁾ ergab nur in sehr geringer Ausbeute das gewünschte Produkt; in der Hauptsache entstanden ölige und harzartige Kondensate.

Nach einer Vorschrift von W. Staedel³²⁾ war die Verbindung durch verkochende Diazotierung von 4,4'-Diaminodiphenylmethan leicht zugänglich. Die öligen Nebenprodukte liessen sich durch Aufkochen der wässrigen Reaktionslösung mit Aktivkohle entfernen. Nach zweimaligem Umkristallisieren des ausgefallenen Rohproduktes aus Aether/Benzol, wurde der anhaftende, braune Farbstoff durch Erhitzen auf 150° im Vakuum zerstört. Durch Auskristallisieren aus heisser, wässriger Lösung (10 g pro Liter), liess sich das Produkt in Form farbloser Plättchen gewinnen.

Ausbeute: 37% d. Th.

F.: 162° (Lit.: F.: 162°)

4,4'-Dioxydiphenyl-1,1-äthan

Nach Angaben von A. Lunjak³³⁾ wurde ein Gemisch von 50 g Acetaldehyd, 400 g Phenol und 5 Tropfen conc. Salzsäure (Katalysator) bei -17° homogen gerührt und schliesslich zwei Tage in der Kälte stehen gelassen. Nach dem Neutralisieren mit Kalk und Vertreiben des überschüssigen Phenols mit Wasserdampf, wurde von Wasser befreit und aus Aether/Benzol umkristallisiert. Die mit 1 Mol Phenol kristallisierende Substanz wurde durch Vertreiben des Phenols am Vakuum bei 120° rein erhalten.

Ausbeute: 12% d.Th.

F.: 123° (Lit.: F.: 123°)

4,4'-Dioxydiphenyl-3,3-pentan

450 g Phenol wurden nach einem Verfahren von A. Dianin³¹⁾ in einem Gemisch von 100 g Diäthylketon und 33 g conc. Salzsäure gelöst und zwei Tage bei 90° am Rückflusskühler stehen gelassen. Nun wurde mit Wasserdampf das überschüssige Phenol vertrieben, von Wasser befreit, aus Aether/Benzol umkristallisiert, abfiltriert und der Kristallkuchen mit Benzol gewaschen.

Ausbeute: 24% d.Th.

F.: 203° (Lit.: F.: 201°)

4,4'-Dioxydiphenylsulfon

Im wesentlichen wurde die Vorschrift von J. Annaheim³⁴⁾ befolgt.

2 Mol Phenol wurden mit 1 Mol Schwefelsäuremonohydrat unter Rühren am Rückflusskühler im Oelbad auf $180 - 190^{\circ}$ erhitzt. Nach 4 Stunden wurde das Reaktionsgemisch in 150 ml Wasser gegossen und schliesslich aus der 10-fachen Menge Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 34% d.Th.

F.: 240° (Lit.: F.: 240°)

2,6-Dimethylphenol

Nach einer Vorschrift von E. Bamberger³⁵⁾ wurde das 2,6-Dimethylphenol durch verkochende Diazotierung von 2,6-Dimethylanilin gewonnen. Das gelbliche Rohprodukt liess sich durch Sublimation in einer mit Pergamentpapier bedeckten Kristallschale bei 60° in Form farbloser Nadeln gewinnen.

Ausbeute: 83% d.Th.

F.: 48° (Lit.: F.: 48°)

4,4'-Dioxy-3,3',5,5'-tetramethyl-diphenylmethan

Die Kondensation von 2,6-Dimethylphenol mit Formaldehyd wurde nach Angaben von K. Auwers³⁶⁾ wie folgt durchgeführt:

20 g 2,6-Dimethylphenol wurden mit 40 g reiner 10%iger Natronlauge und gleicher Menge 40%iger Formaldehydlösung im Bombenrohr während 3 Stunden auf 100° erhitzt. Das kristallin angefallene Produkt wurde aus Methanol/Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 72% d.Th.

F.: 178° (Lit.: F.: 175°)

2,6-Dichlorphenol

Die Verbindung wurde nach einer Vorschrift der "Organic Syntheses"³⁷⁾ hergestellt: Ausgehend von p-Oxybenzoesäure, wurde mit Aethanol verestert und anschließend mit Sulfurylchlorid in 3- und 5-Stellung chloriert. Verseifung und Dekarboxylierung führten zu 2,6-Dichlorphenol; durch Sublimieren wurde ein farbloses, kristallines Produkt erhalten.

Ausbeute: 66% d.Th.

F.: 65° (Lit.: F.: 65°)

p-Xylylenglykol

Durch Reduktion von Terephthalsäuredichlorid mit Lithiumaluminiumhydrid³⁸⁻⁴⁰⁾ war das Glykol zugänglich. Nach beendeter Reaktion wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und schliesslich mit Kalk neutralisiert. Nun wurde zur Trockene eingengt, mit Aethylacetat extrahiert, das Extrakt in Wasser gegeben und nach dem Verjagen des organischen Lösungsmittels von öligen Nebenprodukten abgetrennt. Beim Einengen der wässrigen Lösung fiel das Glykol kristallin an.

Ausbeute: 35% d. Th.

F.: 114° (Lit.: F.: 112 - 113°)

Diamid von Glykolsäure und Hexamethylendiamin

160 g Glykolsäurebutylester, 58 g Hexamethylendiamin und 5 Tropfen conc. Schwefelsäure wurden in 200 ml Methanol während 60 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach völligem Entfernen des Lösungsmittels wurde aus äthanolischer Lösung umkristallisiert.

Ausbeute: 74% d.Th.

F.: 123 - 124°

Analyse für C₁₀H₂₀O₄N₂

Gef. C: 51,64% H: 8,87% N: 12,15% O: 27,37%

Ber. C: 51,70% H: 8,68% N: 12,06% O: 27,55%

Die entsprechenden Di(p-Oxybenzoesäure)-diamide wurden analog hergestellt.

2-Chlorallylalkohol

Nach der Vorschrift von W. Reppe⁴¹⁾ wurde an Propargylalkohol Chlorwasserstoff mit Quecksilber(I)chlorid als Katalysator angelagert. Das Reaktionsgemisch wurde mit feuchter Pottasche neutralisiert und ausgeäthert. Die anschliessende Destillation ergab ein bei 43 - 45^o (11 mm Hg) siedendes, analysenreines Produkt.

Ausbeute: 56% d.Th.

Kp. ₁₁: 43 - 45^o (Lit.: Kp.: 135 - 140^o)

Kondensation von Chlorsilanen mit Hydroxyverbindungen

Die Kondensationen wurden im allgemeinen nach folgender Vorschrift durchgeführt:

1/20 bis 1/10 Mol reine, wasserfreie Hydroxyverbindung wurde in einem 500-ml-Schliffkolben in 200 ml absolutem Lösungsmittel (Aether oder Aether/Dioxan-Gemisch) gelöst und die entsprechende Menge Alkylchlorsilan zugefügt.

Der Kolben mit dem homogenen Gemisch wurde nun mit einem Rückflusskühler versehen, durch den das Ammoniakleitungsrohr in den Kolben führte; ein locker auf dem Kühler sitzender Gummistopfen trug das Ammoniakrohr und schützte vor Feuchtigkeitszutritt. Das Ammoniakgas wurde in zwei Trockentürmen mit KOH-Pillen getrocknet; der Katalysator, als kleiner Tropfen in die Ammoniakleitung gegeben, gelangte dampfförmig, mit dem Gasstrom, in den Reaktionskolben.

Unter Rühren mit dem Magnetrührer wurde nun Ammoniakgas eingepert, wobei sich das Reaktionsgemisch erwärmte (Sieden des Aethers) und die Ausflockung von Ammoniumchlorid begann. Nach beendeter Reaktion (keine Wärmetönung mehr, Entweichen von Ammoniakgas, völliges Absetzen des Niederschlages) wurde durch eine Glasfilternutsche G3 filtriert, mit Lösungsmittel nachgewaschen und aufgearbeitet.

Die folgenden, typischen Beispiele sollen die Methode in ihrer praktischen Ausführung kurz erläutern.

Darstellung von Dimethyldiphenoxysilan

18,8 g (2/10 Mol) destilliertes Phenol und 12,9 g (1/10 Mol) Dimethyldichlorsilan wurden in 200 ml abs. Aether gelöst und anschliessend Ammoniakgas (Pyridin-Katalyse) eingeleitet. Nach beendeter Reaktion wurde abfiltriert, mit Aether nachgewaschen und das Filtrat von Lösungsmittel befreit.

Die Destillation am Wasserstrahlvakuum ergab nach einem geringen Vorlauf, eine Hauptfraktion bei 146 - 147^o, die nach erneutem Destillieren 17,5 g analysenreines Produkt lieferte.

Ausbeute: 72% d. Th.

Kp. $_{10}$: 146,5°

Analyse für $C_{14}H_{16}O_2Si$

Gef. C: 69,11% H: 6,70%

Ber. C: 68,81% H: 6,60%

Darstellung von Diphenyldiphenoxysilan

9,4 g ($1/10$ Mol) Phenol und 12,7 g ($1/20$ Mol) Diphenyldichlorsilan wurden in 200 ml abs. Aether gelöst und nach der erwähnten Ammoniakmethode kondensiert. Nach dem Abfiltrieren wurde vom Lösungsmittel befreit und die ölige Flüssigkeit stehen gelassen. Das nach einiger Zeit kristallin anfallende Diphenyldiphenoxysilan wurde aus Aether/Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 64% d. Th.

F.: 69° (Lit.⁴²): F.: 70°

Analyse für $C_{24}H_{20}O_2Si$

Gef. C: 77,75% H: 5,31%

Ber. C: 78,22% H: 5,47%

1 : 1 Kondensation von 4,4'-Dioxydiphenylmethan mit Dimethyldichlorsilan

10 g ($1/20$ Mol) 4,4'-Dioxydiphenylmethan und 6,45 g ($1/20$ Mol) Dimethyldichlorsilan wurden in 200 ml abs. Aether gelöst und nach der Ammoniakmethode umgesetzt. Wegen der geringen Aetherlöslichkeit des Kondensates wurde der Filterkuchen im Soxhletapparat extrahiert. Es wurde ein hartes, weisses Harz erhalten, das eine klare Schmelze ergab.

1 : 1 Kondensation von Hydrochinon mit Diphenyldichlorsilan

5,5 g ($1/20$ Mol) Hydrochinon und 12,7 g ($1/20$ Mol) Diphenyldichlorsilan wurden in 200 ml abs. Aether gelöst und nach der Ammoniakmethode kondensiert. Nach beendeter Reaktion wurde abfiltriert und das Filtrat am Vakuum bei erhöhter Temperatur eingeengt. Es wurde ein fester, weisser Schaum erhalten.

1 : 2 Kondensation von 4,4'-Dioxydiphenyl-2,2-propan (Bisphenol A) mit Dimethyldichlorsilan

22,8 g ($1/10$ Mol) Bisphenol A und 25,8 g ($2/10$ Mol) Dimethyldichlorsilan wurden in 300 ml abs. Aether gelöst und nach der Ammoniakmethode kondensiert. Nach beendeter Reaktion wurde abfiltriert. Eine Probe der ätherischen Silazanlösung wurde von Lösungsmittel befreit, wobei eine sehr klebrige, honigartige Flüssigkeit zurückblieb, die beim Stehen an der Luft langsam hart wurde.

Das Filtrat, mit 4 ml Wasser versetzt, wurde auf dem Wasserbad bei 50⁰ mit dem Vibromischer unter Luftdurchleiten (Spülgas) während 4 Stunden hydrolysiert (Entweichen von Ammoniak). Nach dem Verjagen des Aethers wurde die honigartige Masse unter Rühren im Oelbad bei 170 - 180⁰ bis zur Zähflüssigkeit kondensiert. Nach dem Erkalten blieb ein gummiartiger, farbloser Körper zurück.

1 : 2 Kondensation von Hydrochinon mit Dimethyldichlorsilan

5,5 g (1/20 Mol) Hydrochinon und 12,9 g (1/10 Mol) Dimethyldichlorsilan wurden in 200 ml abs. Aether gelöst und nach der beschriebenen Methode mit Ammoniak umgesetzt. Nach beendeter Reaktion wurde abfiltriert und das Filtrat mit 2 ml Wasser versetzt. Nach 4-stündigem Hydrolysieren in der oben beschriebenen Weise wurde bei 180⁰ unter Rühren auskondensiert.

Die zähe, weiche Masse verhielt sich bei plötzlicher Stossbeanspruchung wie ein hüpfender Kitt (bouncing putty).

1 : 2 Kondensation von Phenylglykol mit Diphenyldichlorsilan

3,45 g (1/40 Mol) Phenylglykol und 12,7 g (1/20 Mol) Diphenyldichlorsilan wurden in 200 ml abs. Aether gelöst und nach der üblichen Methode kondensiert. Nach beendeter Reaktion wurde abfiltriert, im ätherischen Filtrat 1 ml Wasser gelöst und auf dem Wasserbad langsam eingeengt. Nach Vertreiben der letzten Reste Wasser im Vakuum wurde ein farbloses, klares Harz erhalten.

1 : 2 Kondensation von Bisphenol A mit Diphenyldichlorsilan

11,4 g (1/20 Mol) Bisphenol A und 25,7 g (1/10 Mol) Diphenyldichlorsilan wurden in 200 ml abs. Aether gelöst und die Kondensation mit Ammoniak durchgeführt.

Das filtrierte Reaktionsgemisch wurde mit 2 ml Wasser versetzt und bei 50⁰ unter Luftdurchleiten mit dem Vibromischer behandelt. Nach 4 Stunden wurde von Lösungsmittel befreit und bei 180⁰ nach der beschriebenen Methode auskondensiert.

Es blieb ein bei 60⁰ erweichendes, hartes Harz.

Reaktionen funktioneller Alkylalkoxysilane $R_nSi(OR'X)_{(4-n)}$

Polymerisation

Die Dialkyldiallyloxysilane wurden wie folgt dargestellt: z. B. 58 g (1 Mol) Allylalkohol und 64,5 g (1/2 Mol) Dimethyldichlorsilan wurden in 500 ml abs. Aether gegeben und nach der Ammoniakmethode kondensiert.

Nach dem Abfiltrieren wurde der Aether verjagt und die zurückbleibende, leicht trübe Flüssigkeit destilliert. Die Hauptfraktion ging unter Wasserstrahlvakuum bei 51 - 52° über.

Ausbeute: 67% d.Th.

Die Polymerisationsversuche mit Dimethyl-, Diäthyl- und Diphenyldiallyloxysilan wurden in 10-ml-Ampullen durchgeführt:

Je 3 g Allyloxysilan wurden eingewogen, die Ampulle im Trockeneis abgekühlt und schliesslich 10 Minuten mit Stickstoff gespült. Nun wurden 2% Katalysator zugegeben und unter Stickstoff abgeschmolzen.

Als Katalysatoren wurden Benzoylperoxyd, Triäthylphosphin und Bortrifluorid verwendet.

Die Proben wurden je 3 Tage in einem thermostatierten Wasserbad bei 25°, 50° und 70° stehen gelassen; nach weiteren 3 Tagen im Trockenschrank bei 100° wurden die Versuche abgebrochen. Ausser geringer Verfärbung konnte keine Veränderung festgestellt werden.

Die Copolymerisation von Dimethyldiallyloxysilan mit Styrol, Maleinsäureanhydrid, Diallylphthalat, Triallylcitrat und Diallylmaleat in verschiedenen Verhältnissen mit 1% Benzoylperoxyd als Katalysator verlief erfolglos.

Polykondensation

Die Diester wurden nach der üblichen Methode dargestellt: 26,4 g (2/10 Mol) Glykolsäurebutylester und 25,3 g (1/10 Mol) Diphenyldichlorsilan wurden in 200 ml Aether gelöst und nach der beschriebenen Weise mit Ammoniak kondensiert. Nach dem Abfiltrieren wurde von Aether befreit und in einem gut isolierten Brasselkolben am Hochvakuum destilliert. Die Hauptfraktion ging bei 215° und 0,03 mm Hg Druck über.

Ausbeute: 64% d.Th.

Die Polykondensation wurde auf folgende Art durchgeführt:

Je $\frac{1}{20}$ Mol Diester und destilliertes Hexamethyldiamin wurden in einem 50-ml-Schliffkolben vermischt. Zur Kondensation wurde ein Rückflusskühler der oberhalb des Schliffes einen Absaugstutzen trug, auf den Kolben gesetzt; nach dem Spülen mit Stickstoff wurde im Oelbad langsam erhitzt. Damit durch den Absaugstutzen keine flüchtigen Produkte entweichen konnten, wurde dieser durch einen Hahn von der dahintergeschalteten, trockenisgekühlten Kühlspirale getrennt. Bei allen Versuchen wurde ein einheitliches, klares und farbloses Reaktionsgemisch erhalten, das aber bei 150° in zwei Schichten zerfiel: Die untere wurde nach kurzer Zeit trüb und verfärbte sich in den Versuchen mit den Diäthyl- und Diphenylsilylderivaten zusehends dunkelbraun; die obere blieb klar und farblos.

Nach 2 Stunden wurde der Hahn geöffnet und mit Wasserstrahlvakuum die flüchtigen Produkte in die tarierte Kühlfalle abgesogen. In allen Versuchen verflüchtigte sich die obere, klare Flüssigkeit (Butanol). Nach 2 Stunden wurde abgebrochen, die Kühlspirale gewogen und deren Inhalt untersucht. n-Butanol konnte anhand seiner physikalischen Daten nachgewiesen werden; das Auftreten weisser Nebel beim Verbrennen einer Probe bestätigte die Anwesenheit von Silanen.

Die Kondensate wurden auf Schmelzpunkt und Löslichkeit geprüft. Das Spaltprodukt, das Diamid von Glykolsäure und Hexamethyldiamin, wurde auf Grund seiner früher ermittelten physikalischen Eigenschaften identifiziert.

A n a l y t i s c h e s

Wegen des hohen Preises der Dialkyldichlorsilane wurde fast durchwegs mit 20-g-Ansätzen gearbeitet. Die Destillation der relativ geringen Mengen Reaktionsprodukt ermöglichte daher nicht in jedem Fall die Isolierung eines absolut reinen Präparates.

Tabelle 15

Analysen der Alkoxysilane

Alkoxysilan	Gefunden		Berechnet	
	%C	%H	%C	%H
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CHCH}_2)_2$	55,82	9,35	55,76	9,36
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{COOBu})_2$	52,79	9,18	52,47	8,81
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CHCH}_2)_2$	59,53	10,09	59,95	10,06
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{COOBu})_2$	55,61	9,30	55,14	9,26
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CHCH}_2)_2$	72,20	6,91	72,93	6,80
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{COOBu})_2$	64,75	7,25	64,83	7,26

Die Analysen wurden im Mikrolaboratorium der technisch-chemischen Abteilung der ETH ausgeführt. Herrn U. W y s s danke ich für seine mit Sorgfalt durchgeführte Arbeit.

Zusammenfassung

1. Es wurde die Kondensation von Dialkyldichlorsilanen mit aliphatischen und aromatischen Hydroxyverbindungen mit trockenem Ammoniakgas als Chlorwasserstoffakzeptor untersucht.
2. Die Reaktionsfähigkeit der Alkohole nimmt mit steigender Kettenlänge ab. Phenole mit elektrophilen Gruppen in ortho- oder para-Stellung bildeten nur Ammoniumsalze. Bei Hydroxyverbindungen mit Substituenten in Nachbarschaft zur funktionellen Gruppe wurde eine uneinheitliche Reaktionsweise festgestellt.
3. Die Stabilität der Si-O-C Bindung wurde durch Hydrolysenversuche geprüft. Die gesteigerte Beständigkeit von Diglykolyldialkylsilanen konnte bestätigt werden. Es wurde ferner gefunden, dass Dialkyldiphenoxysilane eine höhere Hydrolysenbeständigkeit als die entsprechenden Alkoxyderivate aufweisen. Ueber das Umestergleichgewicht zwischen Phenoxy- und Alkoxysilanen konnten qualitative Aussagen gemacht werden.
4. Die Kondensation von Dialkyldichlorsilanen mit Glykolen führte im allgemeinen zu flüssigen, unstabilen Verbindungen, mit zum Teil cyclischer Konstitution. Die Kondensation mit Diphenolen ergab honig- bis harzartige Produkte mit Molekulargewichten zwischen 1000 und 2000.
5. Durch Kondensation von 1 Mol Diphenol mit 2 Mol Dialkyldichlorsilan wurden hydrolysierbare Silazanverbindungen gewonnen, die sich zu honigartigen bis harten Produkten kondensieren liessen.
6. Die Polymerisation von Dialkyldiallyloxysilanen verlief negativ; die Copolymerisation von Dimethyldiallyloxysilan mit verschiedenen polymerisationsfähigen Körpern war ebenfalls erfolglos.
7. Die Kondensation von Diglykolyldialkylsilanen mit Hexamethyldiamin ergab uneinheitliche, braune Kondensate; es wurde Spaltung der Si-O-C Bindung beobachtet.

Literaturverzeichnis

- 1) F. Henglein, Makrom.Chem. 13, 53 (1954).
- 2) W. Martin, U.S. 2 707 191, zit. nach C.A. 49, 13691 (1955).
- 3) R.H. Kriebler, C.A. Burkhard, J.Amer.chem.Soc. 69, 2689 (1947).
- 4) M. Sprung, J.org.Chem. 23, 58 (1958).
- 5) H.A. Clark, U.S. 2 553 845, zit. nach C.A. 46, 130 (1952).
- 6) E. Hanford, U.S. 2 441 066, zit. nach C.A. 42, 5268 (1948).
- 7) R.A. Benkeser, J.Amer.chem.Soc. 74, 648 (1952).
- 8) H. Breederveld, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 72, 711 (1953).
- 9) S.H. Langer, J.org.Chem. 23, 50 (1958).
- 10) K.C. Frisch, J.Amer.chem.Soc. 75, 1249 (1953).
- 11) A. Petrov, C.A. 50, 11234 (1956).
- 12) F. Henglein, Chemiker-Ztg. 80, 611 (1956)
- 13) C.A. Burkhard, J.Amer.chem.Soc. 72, 1078 (1950).
- 14) H. Gilman, J.Amer.chem.Soc. 75, 3757 (1953).
- 15) R.O. Sauer, J.Amer.chem.Soc. 66, 1707 (1944).
- 16) R.E. Scott, J.Amer.chem.Soc. 73, 2599 (1951).
- 17) R.W. Martin, U.S. 2 730 535.
- 18) D.F. Peppard, J.Amer.chem.Soc. 68, 73 (1946).
- 19) R. Nagel, J.org.Chem. 17, 1382 (1952).
- 20) P.J. Garner, B.P. 576 938, zit. nach C.A. 42, 4000 (1948).
- 21) M. Sprung, J.org.Chem. 23, 1530 (1958).
- 22) F. Henglein, Makrom.Chem. 24, 5 (1957).
- 23) L.J. Bellamy, Ultrarotspektrum u. chemische Konstitution (1955).
- 24) H. Schnell, Angew.Chemie 68, 633 - 640 (1956).
- 25) F. Henglein, Makrom.Chem. 26, 236 (1958).
- 26) Organic Syntheses, 10, 48 (1930).
- 27) Organic Syntheses, Coll. Vol. II, 154 (1944).
- 28) E. Nölting, Chemiker-Ztg. 16, 185 (1892).
- 29) P. Traubenberg, Z.angew.Chem. 36, 515 (1923).
- 30) H. Bender, U.S. 2 464 207, zit.nach C.A. 43, 4698 (1949).
- 31) A. Dianin, Ber.deutsch.chem.Ges. 25c, 334 (1894).
- 32) W. Staedel, Liebigs Ann.Chem. 283, 163 (1894).
- 33) A. Lunjak, Liebigs Ann.Chem. 363, 255 (1908).
- 34) J. Annaheim, Liebigs Ann.Chem. 172, 36 (1874).
- 35) E. Bamberger, Ber.deutsch.chem.Ges. 36², 2036 (1903).

- 36) K. Auwers, Ber.deutsch.chem.Ges. 40², 2527 (1905).
- 37) Organic Syntheses, Coll. Vol. III, 267 (1955).
- 38) E. Grimeaux, Liebigs Ann.Chem. 155, 342 (1870).
- 39) E. Finholt, J.Amer.chem.Soc. 69, 1197 (1947).
- 40) W. Brown, Org.Reactions VI, 469 (1951).
- 41) W. Reppe, Liebigs. Ann.Chem. 596, 69 (1955).
- 42) F.S. Kipping, J.chem.Soc. London 1927, 2728 (1927).

Lebenslauf

Am 26. Oktober 1932 wurde ich in Zürich geboren. Nach dem Besuch der Primar- und Sekundarschule trat ich in die Kantonale Oberrealschule in Zürich ein, die ich im Herbst 1952 mit der Maturitätsprüfung abschloss. Das darauf begonnene Chemie-Studium an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich beendete ich im Herbst 1956 mit dem Ingenieur-Diplom.

Anschliessend führte ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Hopff die vorliegende Promotionsarbeit aus, die ich im April 1959 abschloss.