

Walter Simmler, Hans Niederprüm und Hans Sattlegger

Zur Kenntnis von funktionellen Si-Heterocyclen, VII¹⁾

Sila-dioxane, -dioxolane und -trioxane

Aus der Anorganischen Abteilung der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

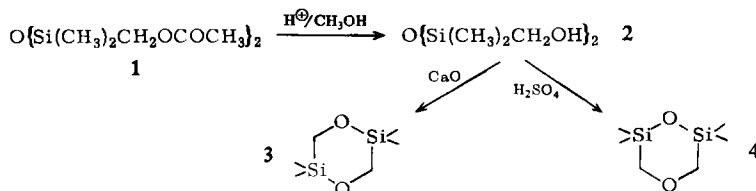
(Eingegangen am 1. Oktober 1965)

Aus Halogenmethylsilanen und -siloxanen werden über Acetoxymethylderivate durch Umesterung mittels *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator stabile und instabile Hydroxymethylsiliciumverbindungen hergestellt und zu ihren cyclischen, offenen und polymeren Äthern, inneren Kieselsäureestern und Acetalen umgesetzt. Solvolysereaktionen, IR- und PMR-Spektren von Verbindungen mit β -Sila-äthoxygruppen werden mitgeteilt.

Vorangegangene Arbeiten hatten gezeigt, daß C_α -funktionelle Si-Heterocyclen weitgehend unabhängig von anderen Atomen und ihrer Stellung am Ring oder von Substituenten am Ring recht stabile Verbindungen sind. Dies gilt gleichermaßen für die Beständigkeit der funktionellen Si—CH₂-Bindung als auch für die Beständigkeit der Molekülgröße: Obwohl Si—O—Si-, Si—O—C- oder Si—N—C-Gruppierungen vorhanden sind, ist die Polymerisierbarkeit nur schwach ausgeprägt; 2,6-Disila-tetrahydropyrane ließen sich sogar außerordentlich schwer polymerisieren¹⁾. Eine Weiterführung dieser Untersuchungen zu sauerstoffreichen Si-Heterocyclen ergab jedoch verschiedentlich polymere und auch teilweise entmethylierte Produkte, ohne daß zunächst definierte Verbindungen isolierbar waren.

Bereits in der Literatur²⁻⁴⁾ ist von Polymeren im Zusammenhang mit 1,3-Bis-hydroxymethyl-tetramethyldisiloxan (2)²⁾ und seinen isomeren Anhydriden, dem 2.2.5.5-Tetramethyl-2.5-disila-1.4-dioxan (3)^{3,4)} und 2.2.6.6-Tetramethyl-2.6-disila-1.4-dioxan (4) die Rede⁴⁾.

So ist bekannt die Herstellung des Diols 2 durch Umesterung von 1,3-Bis-acetoxymethyl-tetramethyldisiloxan (1) mittels Methanols und Salzsäure²⁾ sowie Wasserabspaltung aus 2 mittels Calciumoxids in Ausbeuten von 50% zum 2.5-Disila-dioxan 3^{3,4)}, mittels Schwefelsäure in Ausbeuten von 15% zum 2.6-Disila-dioxan 4⁴⁾:



1) VI. Mitteil.: W. Simmler, H. Niederprüm und H. Walz, Chem. Ber. **97**, 1047 (1964).

2) J. L. Speier, B. F. Daubert und R. R. McGregor, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1474 (1949); K. A. Andrianow und A. K. Dabagowa, J. allg. Chem. (russ.) **30**, 1968 (1960); K. A. Andrianow, W. I. Pachomow und N. E. Laptewa, Plast. Massen **11**, 17 (1961).

3) Dow Corning Corp. (Erf. B. A. Eynon), Amer. Pat. 2898346, 4. 8. 1959, C. A. **54**, 1576a (1960).

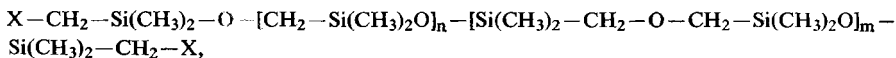
4) J. L. Speier, M. P. David und B. A. Eynon, J. org. Chemistry **25**, 1637 (1960).

Diese Reaktionen wurden im Rahmen einer allgemeinen Untersuchung von Verbindungen mit β -Sila-äthoxygruppen aufgeklärt; über Herstellung und Eigenschaften wird im folgenden berichtet.

Diol 2: Herstellung und allgemeines Verhalten

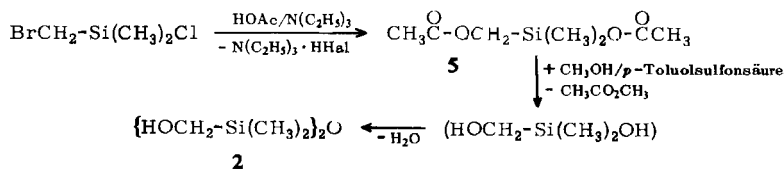
Wie wir fanden, ist die Herstellung des Diols 2 durch Umesterung mittels salzsauren Methanols aus mehreren Gründen problematisch. Einmal ist die Wirkung der Salzsäure konzentrationsabhängig. Unterhalb von 0.1% HCl in Methanol stellt sich das Umesterungsgleichgewicht so langsam ein, daß beträchtliche Mengen von unumgesetzten Acetoxymethylgruppen im Reaktionsprodukt verbleiben — es kann destillativ, wie unten beschrieben, kaum gereinigt werden —; oberhalb von 0.5% HCl erfolgt jedoch in zunehmendem Maße eine Umwandlung von gebildeten Hydroxymethylgruppen zu Chlormethylgruppen: Reines Diol 2 gab beim Vermischen mit konz. Salzsäure eine homogene Lösung, vermutlich unter Bildung eines Oxoniumkomplexes, die sich beim Erwärmen auf 50° eintrübte und 71% (nach Destillation) 1.3-Bis-chlormethyl-tetramethyldisiloxan (2, Cl statt OH) ausschied. Spaltungen der Si—C-Bindung wurden nicht in nennenswertem Umfang festgestellt.

Die zweite Schwierigkeit liegt darin, daß das Diol 2 schon ohne Zusätze oberhalb von etwa 100° dazu neigt, Wasser abzuspalten. In solchen Präparaten lassen sich Gemische und Baueinheiten der isomeren Disila-dioxane 3 und 4 nachweisen, deren Mengen aber beträchtlich unter den zum abgespaltenen Wasser äquivalenten liegen. Mithin entsprechen, wie auch spektroskopisch nachweisbar, alle solchermaßen hergestellten Präparate weniger der Zusammensetzung des Diols 2, sondern eher einem Gemisch der Bruttoformel

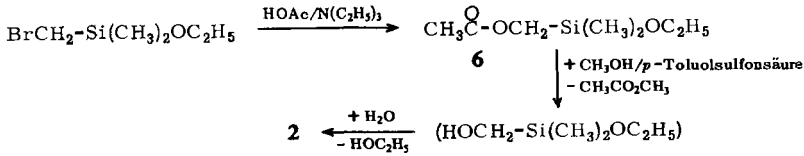


wobei X zur Hauptsache OH, daneben noch Cl und CH_3CO_2 ist und n und m je nach Versuchsdurchführung <1 oder >1 sind. Bei einer fraktionierten Destillation bleiben lediglich die mit m indizierten Fragmente des 2.6-Disila-dioxans 4 im Sumpf, während alle übrigen mit praktisch gleichem Siedepunkt übergehen. Überdies reagiert das mit n indizierte Fragment des 2.5-Disila-dioxans bei der OH-Bestimmung mittels Acetanhydrid/Pyridin teilweise mit und täuscht höhere OH-Werte vor.

Praktisch vollständig verläuft jedoch die Umesterung von 1 zum Diol 2, wenn man als Katalysator *p*-Toluolsulfonsäure verwendet. Auch an Acetoxymethyl-silanen wurde diese Umsetzung studiert: Aus Chlor-dimethyl-brommethyl-silan ließ sich mittels Essigsäure/Triäthylamin glatt Acetoxy-dimethyl-acetoxymethyl-silan (5) herstellen und zum Diol 2 umestern:

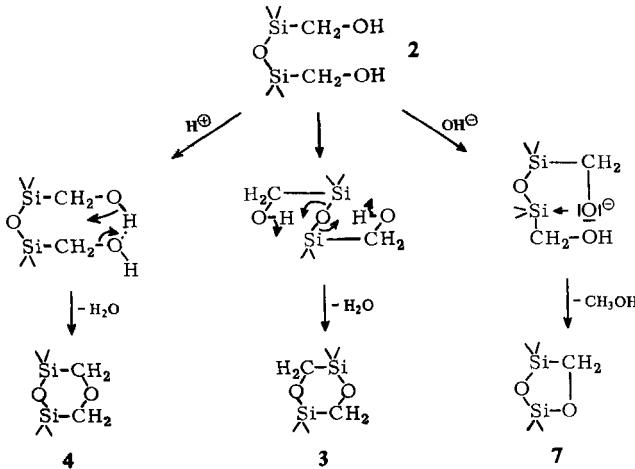


Analog wurde Äthoxy-dimethyl-brommethyl-silan zum Äthoxy-dimethyl-acetoxymethyl-silan (6) umgesetzt, wobei jedoch mittels eines großen Überschusses an Triäthylamin für die Erhaltung der Äthoxygruppe gesorgt werden mußte, da andernfalls größere Mengen der Diacylverbindung 5 mit entstehen:

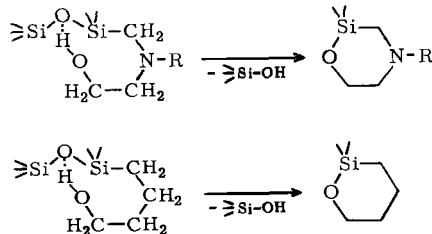


Nach jeder dieser Methoden konnte Diol **2** erhalten werden, sofern man eine Destillation unterließ; die Gewinnung als Rückstand ist nach diesen Verfahren infolge quantitativer Umsetzung möglich.

Unter Vorwegnahme der nachfolgend im einzelnen geschilderten Reaktionen zur Aufklärung der sich beim Erhitzen des Diols **2** abspielenden Vorgänge läßt sich dessen Verhalten folgendermaßen wiedergeben:



Die Wasserabspaltung durch Angriff der Hydroxylgruppe auf die eigene Siloxanbindung ist eine schon mehrmals beobachtete Reaktion, die immer dann möglich ist, wenn die Atomzahl zwischen Silicium und der Hydroxylgruppe die Ausbildung eines 6-gliedrigen Ringes erlaubt:



So gelingt es weder durch Kondensation des Brommethyl-disiloxans **8** mit Äthanolamin, ein entsprechendes Disiloxan herzustellen, noch das 1.3-Bis-[4-hydroxy-butyl]-tetramethyl-disiloxan zu destillieren, vielmehr erhält man ein Sila-morpholin^{5,6)} bzw. ein Sila-tetrahydropyran⁷⁾.

⁵⁾ W. Simmler, Chem. Ber. 94, 1585 (1961).

⁶⁾ W. Simmler, Chem. Ber. 96, 349 (1963).

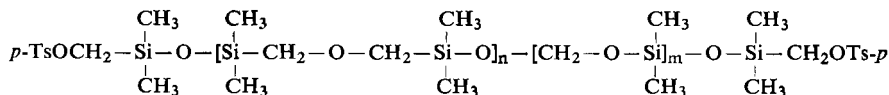
⁷⁾ H. Niederprüm, W. Simmler und H. Walz, Z. anorg. allg. Chem., in Vorbereitung.

Auch der Befund, daß die isomeren Dioxane **3** und **4** sich nicht ineinander umlagern, findet sein Gegenstück in den 2.5- und 2.6-Disila-piperazinen; selbst bei gemeinsamem Auftreten liegt für jedes Isomere ein eigener Reaktionsweg vor⁸⁾.

Die cyclischen Derivate des Diols **2** entstehen direkt jedoch nur in untergeordnetem Maße, primär überwiegen Polymere mit den Bauelementen der 2.5-Disila-dioxane, -dioxolane und 2.6-Disila-dioxane. Mittels *p*-Toluolsulfonsäure lassen die Polymeren sich teilweise in guten Ausbeuten zu Ringen depolymerisieren, wenn man diese laufend aus dem Depolymerisationsgleichgewicht abdestilliert.

Die Gruppierung Si—C—O—C—Si—O

Erhitzt man das Diol **2** mit *p*-Toluolsulfonsäure, so erhält man unter Wasserabspaltung einen polymeren Rückstand der Zusammensetzung



Geht man bei der Wasserabspaltung rasch auf 180° und arbeitet ohne oder mit geringeren Katalysatormengen, so kann $m > n$ werden, und die Depolymerisation führt zu Gemischen der Disila-dioxane **3** und **4**; reines 2.5-Disila-dioxan **3** oder höhergliedrige Oligomere dieser Baueinheit erhält man zwar auf diese Weise nicht, aber da das 2.6-Disila-dioxan **4** deutlich tiefer siedet als Verbindungen mit der Baueinheit des 2.5-Disila-dioxans, gelingt dessen destillative Abtrennung in Ausbeuten um 30%.

Erhitzt man **2** mit 3% *p*-Toluolsulfonsäure bei Atmosphärendruck und steigert die Temperatur nur allmählich nach Maßgabe der destillierenden Wassermenge von 100 auf 160°, so wird im Rückstand $n \gg m$; nach Zusatz von weiteren 4% Toluolsulfonsäure läßt sich dann beim Erhitzen auf 140–160° im Vakuum in Ausbeuten von 80 bis 90% reines 2.6-Disila-dioxan **4** im Zuge einer Crackdestillation gewinnen.

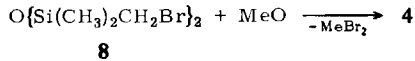
Anscheinend hat die langsame Entfernung des Wassers über eine Kolonne zur Folge, daß von den nebeneinander gebildeten 2.5- und 2.6-Disila-Gruppierungen erstere immer wieder hydrolysiert und als Hydroxymethylfragmente dadurch dauernd der irreversiblen Verätherung zur Verfügung gestellt werden.

Bemerkenswerterweise verdankt dieser neue Weg zum 2.6-Disila-dioxan **4** aber seine Existenz den in geringen Mengen vorliegenden Baueinheiten des 2.5-Isomeren **3** im Polymerisat. Denn ein aus reinem 2.6-Disila-dioxan **4** mittels saurer Katalysatoren hergestelltes Polymerisat ist mittels dieser Katalysatoren, auch mit *p*-Toluolsulfonsäure selbst bei 300° im Vakuum, nicht mehr zum 2.6-Disila-dioxan abzubauen, während ein Polymerisat mit 2.5-Disila-dioxan-Baueinheiten schon bei 100° im Vakuum rasch und vollständig zu Ringen abgebaut wird. Mithin ist die Verknüpfungsstelle zwischen den 2.5-Fragmenten **3** und den 2.6-Fragmenten **4** als „Sollbruchstelle“ der Kette bei der Depolymerisation zu betrachten.

Es ist ferner eigenartig, daß die Katalyse der Verätherung durch die *p*-Toluolsulfonsäure auf die Reaktion der Hydroxymethylgruppen miteinander beschränkt bleibt und nicht schon während der ebenfalls durch *p*-Toluolsulfonsäure katalysierten Umesterung zum Diol **2** eine Verätherung mit Methanol zustandekommt.

⁸⁾ H. Niederprüm und W. Simmler, Chem. Ber. **96**, 965 (1963).

Ein weiteres Darstellungsverfahren für das 2.6-Disila-dioxan **4** beruht auf der Umsetzung von 1.3-Bis-brommethyl-tetramethyldisiloxan (**8**) mit Metalloxiden:



Die Bildungsenthalpien der Bromide von Ca, Sr, Ba sind größer als die der Oxide, und am Kohlenstoff ist ohnehin der Übergang Bromid → Äther begünstigt. Die Verwendung von Dimethylformamid ermöglicht es, die heterogene Reaktion unter erträglichen Bedingungen und Ausbeuten ablaufen zu lassen. In anderen polaren Lösungsmitteln, wie Dimethylsulfoxid und Acetonitril, konnte keine Umsetzung beobachtet werden. Allerdings stellten wir infolge des alkalischen Milieus ein gewisses Maß an Si—C-Spaltung fest, erkennbar am Auftreten von Hexamethyl-cyclotrisiloxan und Octamethyl-cyclotetrasiloxan.

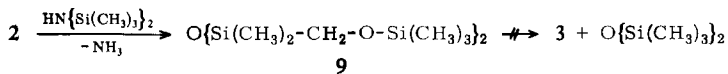
Das Dimethylformamid (DMF) muß in großem Überschuß verwendet werden, da es zur Bildung eines kristallinen Adduktes mit Calciumbromid, etwa im Verhältnis 6:1, verbraucht wird. Der dem von **4** naheliegende Siedepunkt sowohl von DMF als auch von Hexamethyl-cyclotrisiloxan macht die Reindarstellung schwierig.

Von den Metalloxiden erwies sich nur Calciumoxid als geeignet. Bei Verwendung von Strontiumoxid konnte **4** nur noch in kleinen Mengen neben den obigen cyclischen Methylsiloxanen nachgewiesen werden, bei Bariumoxid überhaupt nicht mehr. Der Vorteil der höheren Bildungsenthalpien von Strontium- und Bariumbromid gegenüber der des Calciumbromids wird also durch die erhöhte Basizität der Oxide, die sich in einer Zunahme der Si—C-Spaltung äußert, zunichte gemacht.

Auch aus dem homologen 1.3-Bis-chlormethyl-tetramethyldisiloxan erhält man mit Calciumoxid, in DMF suspendiert, **4**; die Ausbeuten sind jedoch geringer.

Die Gruppierung Si—CH₂—O—Si

Als Modellschubstanz wurde 1.3-Bis-trimethylsiloxymethyl-tetramethyldisiloxan (**9**) dargestellt, eine stabile Verbindung, die keine Tendenz zeigt, in Hexamethyldisiloxan und 2.5-Disila-dioxan **3** zu disproportionieren:



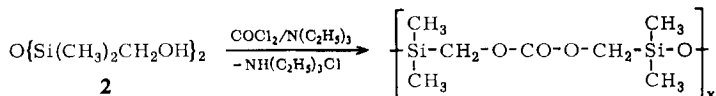
Von den cyclischen Derivaten mit Silicium in 2.5-Stellung ist bei rein thermischer Anhydrierung des Diols **2**, insbesondere im alkalischen Bereich, das 2.2.4.4-Tetramethyl-2.4-disila-1.3-dioxolan (**7**) vorherrschend.

Gezielt gewinnt man **7** nach zwei Methoden: Bei der Kondensation des Diols **2** mit seinem Brommethylderivat **8** erhält man den ursprünglich angestrebten Äther, also das 2.6-Disila-dioxan **4**, nur in geringen Mengen. Die schnellere Reaktion ist aber eine Quartärisierung von **8** mit Triäthylamin⁹⁾, wobei das entstandene Salz infolge des elektronegativen Ammoniumstickstoffes von der Hydroxymethylgruppe unter Bildung von Methyl-triäthylammoniumbromid gespalten wird, und es zu einem

⁹⁾ In Acetonitril haben wir ein quartäres kristallines Salz der Formel $\{\text{BrCH}_2\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\}_2\text{O}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ isolieren können⁷⁾.

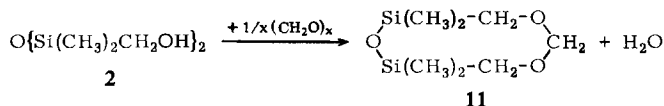
Die Gruppierung Si—C—O—C—O—C—Si

Setzt man das Diol **2** mit Phosgen um, so erhält man einen polymeren Kohlendioxid-ester:



Es gelingt nicht, diesen mittels *p*-Toluolsulfonsäure zum 8-gliedrigen Ring zu depolymerisieren.

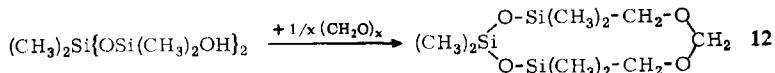
Versetzt man jedoch das Diol **2** in Gegenwart kleiner Mengen eines sauren Katalysators mit Paraformaldehyd und destilliert das gebildete Wasser mit Benzol azeotrop ab, so entstehen mit dem Verdünnungsgrad variierende Mengen des cyclischen Formals **11**:



Die daneben gebildeten Polyformale lassen sich bei erhöhter Temperatur unter dem Einfluß der noch von der Acetalisierung her vorhandenen Säure ebenfalls fast restlos in den 8-gliedrigen Heterocyclus überführen.

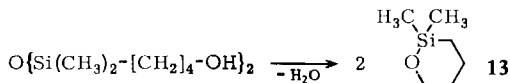
Auch aus weniger reinem Diol **2**, das von der Herstellung her noch Anteile an Halogenmethyl-, Acetoxymethyl- und Trisiloxan-Gruppen enthält, kann **11** in guter Ausbeute gewonnen werden.

Offensichtlich wird durch den sauren Katalysator nicht nur die Acetal-, sondern auch die Siloxanbindung geöffnet. Das sich im Gleichgewicht bildende Formal **11** wird laufend abdestilliert, während sich die Verbindungen mit nichtfunktionellen Endgruppen im Pyrolyserückstand anreichern. Die Trisiloxan-Einheiten geben schließlich das 10-gliedrige cyclische Formal **12** des 1.5-Bis-hydroxymethyl-hexamethyltrisiloxans, das durch fraktionierte Destillation abgetrennt werden kann:



Bei der Acetalisierung des Diols **2** werden nur geringe Mengen an 2.6-Disila-dioxan **4** gebildet; sie finden sich im Vorlauf der Destillation. Diese Konkurrenzreaktion verläuft also erheblich langsamer als die Reaktion mit dem Formaldehyd.

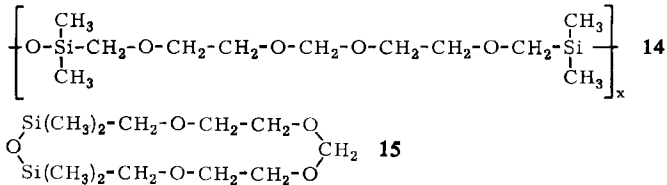
Überträgt man die Reaktion auf das 1.3-Bis-[4-hydroxy-butyl]-tetramethyldisiloxan, so erhält man überraschenderweise kein Formal, sondern als Produkt einer Siloxan-spaltung 2.2-Dimethyl-1-oxa-2-sila-cyclohexan (**13**).



Der 6-gliedrige Heterocyclus bildet sich unter diesen Bedingungen offensichtlich so schnell, daß die Acetalisierung nicht nachkommt.

Schließlich wurde auch das Verhalten von 1.3-Bis-[2-hydroxy-äthoxymethyl]-tetramethyldisiloxan — hergestellt durch Hydrolyse aus 2.2-Dimethyl-2-sila-1.4-dioxan — gegenüber Formaldehyd studiert. Beim Erhitzen des Diols mit Paraformaldehyd in

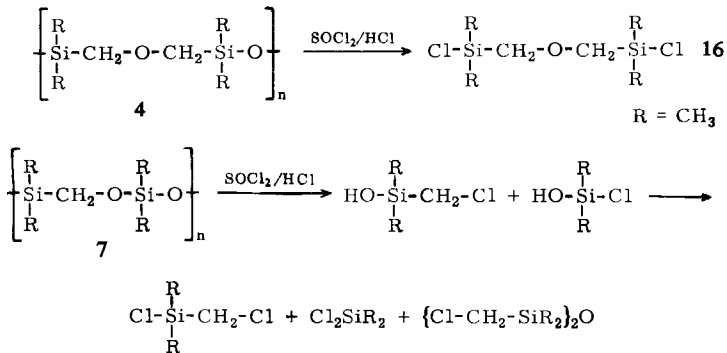
Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure und Benzol wird Wasser abgespalten, und es entsteht ein polymeres Produkt, dem nach ¹H-Kernresonanz-Untersuchungen die Struktur **14** zukommt. Bei höherer Temperatur zersetzt sich dieses Polyformal zu dem 14-gliedrigen heterocyclischen Ring **15** und in Abhängigkeit von den Depolymerisationsbedingungen auch zu beträchtlichen Mengen des 6-gliedrigen 2-Sila-1,4-dioxans und Formaldehyd.



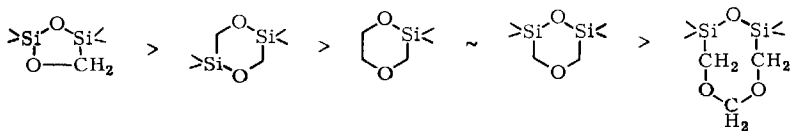
Das cyclische Formel **11** ist eine thermisch recht beständige Flüssigkeit, die jedoch mit Säure ein lineares Polyacetal bildet, das leicht wieder depolymerisierbar ist. Eine Zersetzung unter Formaldehydabspaltung und Bildung von Disila-dioxanen findet in merklichem Ausmaß nicht statt.

Spaltungsreaktionen

Definierte Produkte durch Ringspaltung erhielten wir bei der Umsetzung mit Thionylchlorid/Chlorwasserstoff: Das 2,6-Disila-dioxan **4** und seine Polymeren gehen über in den 1,3-Bis-chlordimethylsilyl-dimethyläther (**16**), das 2,5-Disila-dioxan **3** und 2,4-Disila-dioxolan **7** geben das isomere 1,3-Bis-chlormethyl-tetramethyldisiloxan neben Dichlor-dimethyl-silan:



Polymere Produkte entstehen, wie schon mehrfach erwähnt, bei sauerstoffreichen Si-Heterocyclen besonders leicht; auch das früher beschriebene 2-Sila-1,4-dioxan⁶⁾ polymerisierte von selbst im Laufe von wenigen Monaten¹¹⁾. Eine Reihenfolge der Polymerisationstendenz läßt sich wie folgt wiedergeben:



¹¹⁾ K. A. Andrianow und L. I. Makarowa, Doklady Akad. Nauk SSSR **127**, 1213 (1959), C. A. **54**, 262a (1960).

Die beiden ersten sind monomer kurzzeitig faßbar, aber nicht zu halten; die 2.6-Disila- und 2-Sila-1.4-dioxane polymerisieren langsam von selber, rasch im sauren Bereich, das 8-gliedrige Disila-trioxan läßt sich leicht polymerisieren oder mit Trioxan copolymerisieren¹²⁾.

Die Depolymerisierbarkeit zu cyclischen Verbindungen durch Crackdestillation der entsprechenden Polymeren ist in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure bei allen Produkten möglich, beim Polymeren des 2.6-Disila-dioxans **4** und dem polymeren Kohensäureester des Diols **2** allerdings nur geringfügig; **4** ist überdies nicht oxydationsbeständig.

Frisch destilliertes 2.6-Disila-dioxan **4** besitzt einen angenehmen, intensiv campherartigen Geruch; bereits nach wenigen Tagen lassen sich aber in nicht völlig gefüllten Flaschen deutlich Acetaldehyd, später ein saurer Geruch wahrnehmen. Sobald freie Säure auch mittels Indikatoren nachweisbar ist, beginnt die Eigenpolymerisation; das IR-Spektrum solcher Produkte zeigt dann u. a. Carbonylbanden. Wir vermuten eine autoxydative Ringöffnung durch Zerfall intermediärer Peroxyde.

Spektren und physikalische Daten

Die IR- und PMR-Spektren¹³⁾ der reinen und angereicherten Verbindungen erlauben nunmehr eine sichere Unterscheidung zwischen den verschiedenen Verbindungsgruppen, aber auch innerhalb dieser Gruppen nach dem Polymerisationsgrad. Andererseits ermöglichen sie einen tieferen Einblick in den Bau der Cyclen.

Die IR-Spektren (Abbild.) sind im charakteristischen Bereich von 7–15 μ vollständig wiedergegeben. Bei den Disila-dioxanen und beim Disila-dioxolan finden sich, sofern die Aufnahme unmittelbar nach Entnahme von Fraktionen während der Destillation erfolgt, die für die kleinstmöglichen Ringe typischen Banden, insbesondere zwischen 8 und 8.5 μ ; beim 2.5-Disila-dioxan geht die Bande (vermutlich CH₂ im Ring) innerhalb eines Tages stark zurück, beim 2.5-Disila-dioxolan schon nach Stunden. Zwischen Ringen verschiedener mittlerer Größe kann mittels der IR-Spektren nicht unterschieden werden, wohl aber zwischen den jeweils kleinstmöglichen und polymeren Ringen.

Die PMR-Spektren, aufgenommen nach der früher beschriebenen Methode¹⁴⁾, zeigen jedoch, daß ein Verteilungsgleichgewicht vorliegt, in dem aber die kleinstmöglichen Ringe nur noch mit untergeordnetem Anteil vertreten sind.

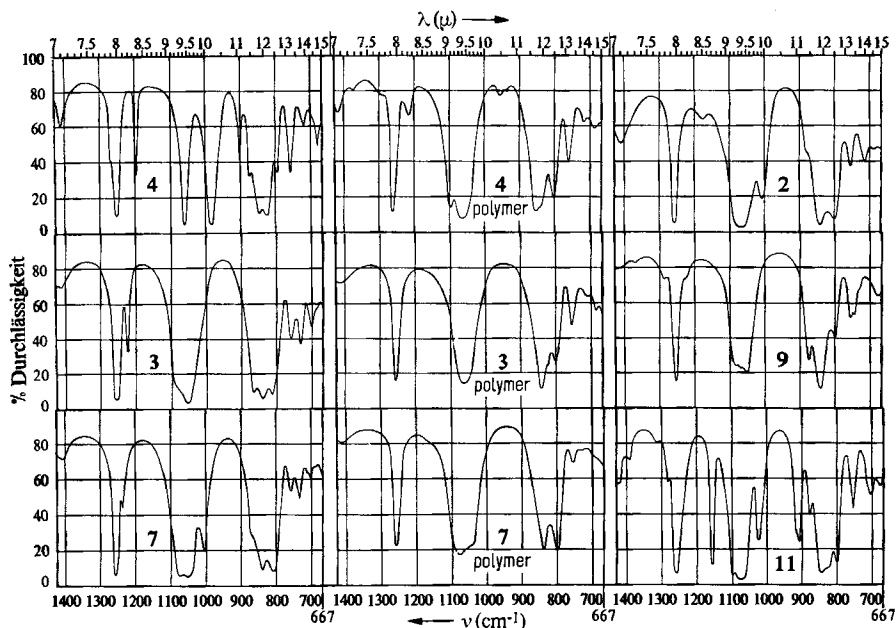
Die in Tab. 2 wiedergegebenen chemischen Verschiebungen des 2.5-Disila-dioxans und -dioxolans betreffen diejenigen, die bei unmittelbar aufgenommenen Proben am schnellsten zurückgehen und daher den kleinstmöglichen Ringen zugeordnet werden.

Zum Zeitpunkt der Aufnahme ist aus dem Verhältnis dieser Verschiebungen zu den übrigen Signalen der gleichen Gruppe der Anteil an kleinstmöglichem Ring zu jeweils rund 60% bestimmt worden; die etwas früher aufgenommenen IR-Spektren des 2.5-

¹²⁾ *Farbenfabriken Bayer AG* (Erf. *W. von der Emden, K. Wagner, H. Niederprüm* und *W. Simmler*), Dtsch. Bundes-Pat. Anm. F 45832 (1965).

¹³⁾ Den Herren *Dr. W. Meise* und *Dr. H. Walz* sind wir für Aufnahmen und Diskussionen der Spektren sehr zu Dank verpflichtet.

¹⁴⁾ *W. Simmler, H. Walz* und *H. Niederprüm*, Chem. Ber. **96**, 1495 (1963).



IR-Spektren einiger β -Sila-äthoxy-Verbindungen, aufgenommen als Film zwischen NaCl-Scheiben mit dem Leitz Prismenspektrograph, Modell 3

Disila-dioxans und -dioxolans zeigen auch schon außer den typischen Banden reiner 5- bzw. 6-gliedriger Ringe die der in Polymerisation begriffenen Systeme.

Nach den Siedepunkten und dem einheitlichen Destillieren zu schließen, sind 2.5-Disila-dioxan **3** und 2.4-Disila-dioxolan **7**¹⁵⁾ am Kolonnenkopf noch monomer; die in noch kürzerer Zeit bestimmbar Brechungsindices dürften daher einem noch höheren Anteil an kleinstmöglichen Ringen entsprechen als die IR-Spektren. Man beobachtet folgende Veränderungen (Tab. 1):

Tab. 1. Brechungsindices und Molgewichte der Dioläther

Verbindung	nach 5 Min.		nach 4 Wochen		Monomeres Mol.-Gew. ber.
	monomer	n_D^{20}	n_D^{20}	Mol.-Gew. gef. a)	
2.6-Disila-1.4-dioxan 4	100 %	1.4290	1.4349	1180 ^{b)}	176.4
2.5-Disila-1.4-dioxan 3	ca. 75 %	1.4302	1.4385	612 ^{c)}	176.4
2.4-Disila-1.3-dioxolan 7	ca. 75 %	1.4204	1.4342	650 ^{c)}	162.3

a) kryoskop. in Benzol; b) sauer katalysiert; c) Eigenpolymerisation.

Die PMR-Spektren weisen in den kleinstmöglichen Ringen insgesamt „sauerere“ Wasserstoffatome aus als in den Polymeren. In den Polymeren erscheinen für Si-CH₃- und Si-CH₂-Protonen meist 4–5 eng benachbarte Signale von ca. 0.3 ppm Differenz zwischen den Extremwerten; die in Tab. 2 für Polymere mitgeteilten Werte sind die intensivsten.

¹⁵⁾ Von anderen C-funktionellen Si-Heterocyclen ist die leichte Eigenpolymerisation bereits beschrieben worden: G. Rossmly und G. Koerner, Makromolekulare Chem. **73**, 85 (1964).

Tab. 2. Chemische Verschiebungen (ppm) der Protonen im NMR-Spektrum von β -Sila-äthoxy-Verbindungen *)

	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{X} \text{---} \text{Si} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{O---Y} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$			
1	$\text{H}_3\text{C---CO---O---CH}_2\text{---}(\text{CH}_3)_2\text{Si---O}$ wie rechts	0.15	3.70	CO---CH_3 1.98
6	$\text{H}_3\text{C---CH}_2\text{---O}$ 1.10	0.10	3.72	CO---CH_3 1.92
5	$\text{H}_3\text{C---CO---O}$ 1.99	0.31	3.81	CO---CH_3 1.99
2	$\text{HOCH}_2\text{---}(\text{CH}_3)_2\text{Si---O}$ wie rechts	0.11	3.25	H 4.95
10	$\text{HOCH}_2\text{---}(\text{CH}_3)_2\text{Si---O---}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2$ wie rechts	0.05	3.21	H 3.6
9	$(\text{CH}_3)_3\text{Si---O---CH}_2\text{---}(\text{CH}_3)_2\text{Si---O}$ wie rechts	0.05	3.13	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 0.05
7	monomer	0.11	3.50	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{I}$ 0.12
7	polymer	0.08	3.31	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{I}_x$ 0.10
		0.05	3.26	

2,5-Disila- 1,4-dioxan	3	dimer				\int	\int_2	
					0.10		3.3	
	3	polymer				\int	\int_x	
					0.09		3.15	
	16	offen	Cl		0.39		3.30	$\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{Cl}$
Äther	4	6-gliedrig	[O]		0.12		3.12	$\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$
	4	polymer	[O]		0.08		3.05	$\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{K}$
	11		[O]		0.10		3.22	$\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$
Formale	12*)	$[\text{O}-(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}$ wie rechts			0.09		3.22	$\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$
	15	14-gliedrig	[O]		0.09		3.10	$[\text{CH}_2]_2\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}[\text{CH}_2]_2\text{OCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$
	14	polymer	[O]		0.08		3.02	$[\text{CH}_2]_2\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}[\text{CH}_2]_2\text{OCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{K}$

*) Gemessen gegen TMS als inneren Standard; Verb. 2 in CCl_4 , alle übrigen ohne Lösungsmittel.

Tab. 3. Analytische Daten der dargestellten Verbindungen

Verbindung	% Ausb. (% Reinh. ^{a)}	Sdp./Torr n_D^{20}	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analysen		
				C	H	X
2	89 —	90°/0,5 1.4290	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₂ (194,4)	Ber. 37,07 Gef. 36,40	9,33 9,07	2 OH 17,5 OH 17,3
3	68 b)	67—70°/21 1.4302	C ₆ H ₁₆ O ₂ Si ₂ (176,4)	Ber. 40,85 Gef. 40,52	9,14 9,00	
4	88 (98,0)	30°/3 1.4288	C ₆ H ₁₆ O ₂ Si ₂ (176,4)	Ber. 40,85 Gef. 40,64	9,14 9,15	
1	86 (98,0)	147°/6 1.4230	C ₁₀ H ₂₂ O ₅ Si ₂ (278,5)	Ber. 43,13 Gef. 43,46	7,96 8,34	V.-Z. 403 V.-Z. 389
6	63 (99,2)	56°/2,5 1.4191	C ₇ H ₁₆ O ₃ Si (176,3)	Ber. 47,69 Gef. 47,38	9,15 8,8	V.-Z. 318 V.-Z. 322
5	84 (94,2)	65°/3 1.4220	C ₇ H ₁₄ O ₄ Si (190,3)	Ber. 44,19 Gef. 44,25	7,42 7,49	V.-Z. 589 V.-Z. 573
7	98 b)	45°/4 1.4204	C ₅ H ₁₄ O ₂ Si ₂ (162,3)	Ber. 37,00 Gef. 37,22	8,69 8,75	
9	76 (93,2)	115°/13 1.4124	C ₁₂ H ₃₄ O ₃ Si ₄ (338,7)	Ber. 42,54 Gef. 42,60	10,12 10,10	
11	65 (97,7)	64°/11 1.4338	C ₇ H ₁₈ O ₃ Si ₂ (206,4) ^{e)}	Ber. 40,74 Gef. 40,3	8,71 8,80	
12	ca. 10 —	92°/11 1.4277	C ₉ H ₂₄ O ₄ Si ₃ (280,6) ^{d)}	Ber. 38,53 Gef. 38,40	8,62 8,58	Si 30,0 Si 29,9
10	94 —	— 1.4321	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₄ (342,7)	Ber. 35,05 Gef. 35,18	8,82 8,81	
16	87 —	58°/40 1.4350	C ₆ H ₁₆ Cl ₂ O ₅ Si ₂ (231,3)	Ber. 31,16 Gef. 31,19	6,97 6,86	Cl 30,66 Cl 29,9
15	27 —	107°/11 1.4471	C ₁₁ H ₂₆ O ₅ Si ₂ (294,5) ^{e)}	Ber. 44,86 Gef. 45,20	8,90 9,13	Si 19,07 Si 19,5

a) Gaschromatographisch bestimmt (gemäß der beschriebenen Methode in l. c.¹⁾, S. 1054, Fußnote).

b) s. Versuchsteil und Abschnitt Spektren und physikalische Daten.

c) Gef. 198 (kryoskop. in Dioxan).

d) Gef. 282 (kryoskop. in Dioxan).

e) Gef. 284 (kryoskop. in Benzol).

Beschreibung der Versuche

(Analysen und physikalische Daten s. Tab. 1—3).

1.1.3.3-Tetramethyl-1.3-bis-acetoxymethyl-disiloxan (1): 320 g (1.0 Mol) *1.1.3.3-Tetramethyl-1.3-bis-brommethyl-disiloxan (8)* wurden zu einem Gemisch von 132 g (2.2 Mol) *Essigsäure* und 222 g (2.2 Mol) *Triäthylamin* gegeben. Nach Aufheizen auf etwa 100° erwärmte sich die Mischung bis auf 130° und erstarrte zu einem Kristallbrei. Dieser wurde nach dem Abkühlen in Wasser aufgenommen, die sich abscheidende Ölschicht abgetrennt und die Wasserphase ausgeäthert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und über eine Kolonne fraktioniert destilliert.

Acetoxymethyl-acetoxymethyl-silan (5): Zu 376 g (2.0 Mol) *Chlor-dimethyl-brommethyl-silan* und 404 g (4.0 Mol) *Triäthylamin*, mit 3.0 l Toluol verdünnt, wurde innerhalb 30 Min. unter kräftigem Rühren 240 g (4.0 Mol) *Eisessig* getropft und anschließend 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das ausgefallene Triäthylammoniumhalogenid wurde abfiltriert und mit Toluol gewaschen. Eine Titration ergab einen Umsatz von 89%, bez. auf Halogenid. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand i. Vak. fraktioniert.

Äthoxy-dimethyl-acetoxymethyl-silan (6): 985 g (5.0 Mol) *Äthoxy-dimethyl-brommethyl-silan* und 808 g (8.0 Mol) *Triäthylamin* wurden mit 4.0 l Toluol verdünnt, auf Siedehitze gebracht und innerhalb 2 Stdn. unter kräftigem Rühren 360 g (6.0 Mol) *Eisessig* zugetropft. Das ausgefallene Triäthylammoniumbromid wurde abfiltriert und mit Toluol gewaschen. Eine Titration ergab einen Umsatz von 92,3%, bez. auf Bromid. Das Filtrat wurde eingedampft und i. Vak. fraktioniert.

1.1.3.3-Tetramethyl-1.3-bis-hydroxymethyl-disiloxan (2)

a) *Aus dem Diacetylsilan 5*: Aus einer Lösung von 190.3 g (1.0 Mol) **5**, 320 g (10 Mol) *Methanol* und 5.7 g (0.033 Mol) *p-Toluolsulfonsäure* wurden in 4–5 Stdn. der sich bildende Essigsäure-methylester und *Methanol* bis 90° Sumpf- und 68° Kopf-temperatur abdestilliert. Dann wurde die *p-Toluolsulfonsäure* mit 2.24 g (0.040 Mol) *KOH* neutralisiert, das Salz abfiltriert und aus der Lösung restliches Lösungsmittel im CO_2 -Strom bei 25–30 Torr bis zu einer Sumpftemperatur von 100° ausgeblasen. **2** hinterblieb als Rückstand mit 16.95% OH , n_D^{20} 1.4388, d_4^{20} 0.985, Viskosität 45 cP (20°).

b) *Aus dem Diacetyl-disiloxan 1*: Durch Umesterung von **1** wie vorstehend, jedoch innerhalb 3 Stdn. erhielt man das farblose **2** mit n_D^{20} 1.4385.

Phenylurethan von 2: Zu einer Lösung von 119 g (1.0 Mol) *Phenylisocyanat* in 150 ccm *Hexan* wurde unter Rühren in 1/2 Stde. eine Lösung von 97 g (0.5 Mol) **2** in 150 ccm *Hexan* getropft, wobei eine exotherme Reaktion einsetzte. Nach Stehenlassen über Nacht bei 0° wurde der ausgefallene Kristallbrei abgesaugt und mehrfach mit wenig *Hexan* gewaschen. Ausb. nach Trocknen im Exsikkator über *KOH* 177 g (etwa 82%). Schmp. (korr.) 92–93°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5\text{Si}_2$ (432.6) Ber. C 55.52 H 6.52 N 6.48 Si 12.99

Gef. C 55.48 H 6.64 N 6.66 Si 12.8

Mol.-Gew. 442 (osmometr. in Aceton)

2.2.6.6-Tetramethyl-2.6-disila-1.4-dioxan (4)

a) *Aus dem Diol 2*: 48.5 g (0.25 Mol) **2**, 20 g *Methanol* und 3.0 g (6.2% von **2**) *p-Toluolsulfonsäure* wurden zum Sieden erhitzt und *Methanol* abdestilliert. Zwischen 115 und 185° Sumpftemperatur erhielt man ein zweiphasiges Destillat. Die untere Phase wurde als Wasser identifiziert; die obere enthielt das gewünschte **4**. Der Rückstand wurde mit weiteren 2 g *p-Toluolsulfonsäure* (5% des Rückstandes) fraktioniert destilliert. Die reine Verbindung **4** siedete bei 30–35°/2.5 Torr.

b) *Aus dem Diacetylsilan 5*: Die Umesterung von **5** wurde, wie bei **2** unter a) beschrieben, durchgeführt. Nach Abdestillieren des *Methanols* arbeitete man wie vorstehend weiter.

c) *Aus dem Bis-brommethyl-disiloxan 8*: 640 g (2.0 Mol) **8** wurden in 4 l *Dimethylformamid* gelöst, darin 112 g (2.0 Mol) *Calciumoxid* suspendiert und auf Rückflußtemperatur erhitzt. Bei einem Rücklaufverhältnis von etwa 10:1 wurde über eine Kolonne tropfenweise in 40 Stdn. 1.2 l Destillat abgenommen und dieses mit der 5fachen Menge Wasser versetzt, wobei sich **4** in der öligen oberen Phase und das *Dimethylformamid* in der wäßr. unteren Phase anreicherten. Die obere Phase wurde noch 2mal mit Wasser gewaschen, über *Natriumsulfat* getrocknet und ergab 244 g Rohprodukt, in dem gaschromatographisch *) 40.4% **4** nachgewiesen werden konnten. Dies entspricht einer Gesamtausbeute von 28%.

1.1.3.3-Tetramethyl-1.3-bis-trimethylsiloxymethyl-disiloxan (9): 97.2 g (0.50 Mol) **2** wurden mit 121 g (0.75 Mol) *Hexamethyldisilazan* 6 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Silazans wurde der Rückstand über eine Kolonne fraktioniert destilliert.

2.2.4.4-Tetramethyl-2.4-disila-1.3-dioxolan (7)

a) *Aus dem Diol 2*: 77.6 g (0.40 Mol) **2**, 128 g (0.40 Mol) **8** und 162 g (1.6 Mol) *Triäthylamin* wurden gemischt und unter Rückfluß 24 Stdn. erhitzt. Dann filtrierte man vom ausgefallenen Salz, das PMR-spektroskopisch als $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ identifiziert wurde, 3mal ab und heizte schließlich das Filtrat bei 70°/20 Torr aus. Der Rückstand wurde mit 3.0 g *p-Toluolsulfonsäure* versetzt und i. Vak. bei einer Sumpftemperatur von 110–125° fraktioniert destilliert.

*) S. Fußnote a) in Tab. 3.

b) Aus dem Silan **5**: 47.5 g (0.25 Mol) **5**, 37.0 g (0.25 Mol) *Diäthoxy-dimethyl-silan*, 80 g *Methanol* und 1.5 g *p-Toluolsulfonsäure* wurden unter einer Kolonne zum Sieden erhitzt und innerhalb von 3 Stdn. Essigsäure-methylester abdestilliert. Der Rückstand wurde allmählich auf 150° erhitzt (Abspaltung von Äthanol). Anschließend fraktionierte man i. Vak.

1.7-Bis-hydroxymethyl-octamethyltetrasiloxan (10): 26 g **7** wurden mit 5 ccm Wasser und 1 Tropfen konz. *Salzsäure* 8 Stdn. gerührt, ausgeäthert, die Ätherphase mit $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaHCO}_3$ behandelt, filtriert und bis 50°/2 Torr ausgeheizt. **10** hinterblieb als Rückstand.

2.2.5.5-Tetramethyl-2.5-disila-1.4-dioxan (3): 176 g (1.0 Mol) **6**, 420 g *Methanol* und 5.0 g *p-Toluolsulfonsäure* wurden unter einer Kolonne erhitzt und im Laufe von 4 Stdn. Essigsäure-methylester und *Methanol* bis zu einer Sumpftemperatur von 70° abgenommen. Sodann wurden 2.0 g KOH in 20 ccm *Methanol* zugesetzt, CO_2 eingeblasen und i. Wasserstrahlvak. bis 50° ausgeheizt. Man filtrierte vom Salz, setzte 2 g frische *p-Toluolsulfonsäure* zu und fraktionierte bei 2—4 Torr.

Umsetzung von 1.3-Bis-hydroxymethyl-tetramethyl-disiloxan (2) mit Salzsäure: Die homogene Lösung von 48.5 g (0.25 Mol) **2** in 200 ccm konz. *Salzsäure* wurde 2 Stdn. auf 50° erwärmt, die dann zweiphasige Mischung mit 400 ccm Wasser versetzt und zweimal mit je 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Durch fraktionierte Destillation wurden 41 g (71%) *1.1.3.3-Tetramethyl-1.3-bis-chlormethyl-disiloxan (2, Cl statt OH)*, Sdp.₁₄ 90—93°, n_D^{20} 1.4383, isoliert (Lit.¹⁶): Sdp.₇₆₀ 204.5°, n_D^{20} 1.4390).

Umsetzung von 1.3-Bis-hydroxymethyl-tetramethyl-disiloxan (2) mit Phosgen: 12.4 g (0.125 Mol) kondensiertes *Phosgen* wurde aus einer Kühlfalle in eine Lösung von 24.2 g (0.125 Mol) **2** und 90 g *Triäthylamin* in 100 ccm *Toluol* im Laufe von 4 Stdn. verdampft. Nach Filtration von dem als *Triäthylammoniumchlorid* IR-spektroskopisch identifizierten Salz wurde abgesaugt und destilliert. Man erhielt nach dem Amin und Lösungsmittel 5.8 g (0.025 Mol) *1.1.3.3-Tetramethyl-1.3-bis-chlormethyl-disiloxan* vom Sdp.₃ 70° und n_D^{20} 1.4382 (Lit.¹⁶): 1.4390); das IR-Spektrum stimmte mit dem einer Vergleichssubstanz überein. Es hinterblieb ein zähflüssiger Sumpf mit n_D^{20} 1.4425, in welchem IR-spektroskopisch Kohlensäureesterbanden nachgewiesen wurden. Beim Erhitzen auf 200° bei 3 Torr wurden auch nach Zusatz von 2 g *p-Toluolsulfonsäure* keine nennenswerten Anteile flüchtiger Substanzen abgespalten.

2.2.8.8-Tetramethyl-1.4.6-trioxa-2.8-disila-cyclooctan (11) und 2.2.4.4.10.10-Hexamethyl-1.3.6.8-tetraoxa-2.4.10-trisila-cyclodecan (12): 150 g **2** (15.55% OH, entspr. 1.37 Mol) wurden mit 100 ccm *Benzol* und 0.75 g *p-Toluolsulfonsäure* sowie 21.4 g (0.714 Mol, 5% Überschuß) *Paraformaldehyd* zum Sieden erhitzt. Nach Entfernung von etwa 12.5 g azeotrop mit *Benzol* übergehendem Wasser wurde über eine wirksame Kolonne das restliche Lösungsmittel entfernt und anschließend das zurückbleibende Öl i. Wasserstrahlvak. destilliert, wobei die Sumpftemperatur bis auf etwa 200° gesteigert wurde. Das bei einer Kopftemperatur von 50—100° abgenommene Destillat wurde fraktioniert und die beiden *cyclischen Formale* isoliert.

Polymerisation und Depolymerisation des cyclischen Formals 11: 103 g (0.5 Mol) **11** wurden mit 1 g *p-Toluolsulfonsäure* versetzt und einige Zeit geschüttelt, bis die Kristalle in Lösung gingen. Die Mischung wurde allmählich viskoser, und der Brechungsindex stieg an (n_D^{20} nach achtstdg. Stehenlassen 1.4422). Im IR-Spektrum des Polymeren verschwand die für **11** typische cyclische Si—O—Si-Bande bei 9.8 μ und fiel schließlich mit der C—O—C-Absorption bei 9.35 μ zusammen (breite Bande bei 9.3—9.7 μ). Durch fraktionierte Destillation — wobei die Sumpftemperatur bis auf 230° gesteigert wurde — erhielt man 77 g zurück, Sdp.₁₄ 67—70°, n_D^{20} 1.4345.

¹⁶ R. H. Kriebel und J. R. Elliott, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1810 (1965).

Umsetzung von 1.1.3.3-Tetramethyl-1.3-bis-[4-hydroxy-butyl]-disiloxan mit Formaldehyd zu **13**: 278.5 g (1.0 Mol) des *Diols* wurden mit 36 g (1.2 Mol) *Paraformaldehyd*, 1.5 g *p-Toluolsulfonsäure* sowie 500 ccm Benzol unter einer Kolonne zum Sieden erhitzt und das azeotrop übergehende Wasser entfernt. Anschließend wurde das Lösungsmittel bis ca. Sdp. 100° abdestilliert, der viskose Rückstand i. Vak. destilliert, wobei die Sumpftemperatur allmählich bis auf 250° gesteigert wurde und das bei Sdp.₁₅ ca. 30° übergehende Produkt (etwa 150 g) fraktioniert; die Hauptmenge siedete bei 123–126°, n_D^{20} 1.4275. Physikalische Daten und spektroskopische Untersuchungen bewiesen das Vorliegen von 2.2-Dimethyl-1-oxa-2-silacyclohexan (**13**)⁷⁾.

Polymeres 2.2.14.14-Tetramethyl-1.4.7.9.12-pentoxa-2.14-disila-tetradecan (**14**) und monomeres 2.2.14.14-Tetramethyl-1.4.7.9.12-pentoxa-2.14-disila-cyclotetradecan (**15**).

141 g (0.5 Mol) 1.3-Bis-[2-hydroxy-äthoxymethyl]-tetramethyldisiloxan, hergestellt durch Hydrolyse von 2.2-Dimethyl-2-sila-1.4-dioxan⁶⁾, wurden mit 0.5 g *p-Toluolsulfonsäure* und 18 g (0.6 Mol) *Paraformaldehyd* sowie 100 ccm Benzol versetzt. Durch azeotrope Destillation wurden etwa 10 ccm Wasser entfernt, gegen Ende der etwa einstündigen Reaktion entwich der überschüssige Formaldehyd und schied sich im Kühler in fester, polymerer Form ab. Das Reaktionsprodukt wurde durch Ausheizen, zuletzt bei 60°/1 Torr von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Es verblieb ein farbloses, viskoses Öl (**14**) in einer Menge von 147 g (= Theorie) und einem Brechungsindex von $n_D^{20} = 1.4507$. Eine geringe Trübung wurde durch Filtration entfernt.

(C₁₁H₂₆Si₂O₅)_x Ber. C 44.86 H 8.90 Si 19.07 Gef. C 45.04 H 8.95 Si 19.2

60 g dieses *Polyformals* wurden im Vakuum destilliert, wobei unter Gasentwicklung allmählich Verflüchtigung eintrat. Die Sumpftemperatur wurde bis auf 250° gesteigert. In der nachgeschalteten Kühlfalle wurden 28 g eines Gemisches von polymerem *Formaldehyd* und 2.2-Dimethyl-2-sila-1.4-dioxan (IR-spektroskopisch identifiziert) gefunden. Das bei einer Kopftemperatur von ca. 90–120°/1–3 Torr übergehende Destillat (16 g) wurde fraktioniert destilliert: **15**.

1.3-Bis-chlordimethylsilyl-dimethyläther (**16**): Zu 35.2 g (0.20 Mol) **4** und 118.0 g (1.0 Mol) *Thionylchlorid* wurden bei Rückflußtemperatur in einer Stde. 4.5 ccm Wasser langsam zugegeben und 1 Stde. nachgekocht. Dann wurde bis zu einer Sumpftemperatur von 100° die Hauptmenge an *Thionylchlorid* unter Normaldruck abdestilliert und i. Wasserstrahlvak. bei 20 Torr bis 75° Sumpftemperatur restliches *Thionylchlorid* ausdestilliert. Der Sumpf wurde i. Ölpumpenvak. bei 58–60°/4.0 Torr fraktioniert.

Umsetzung von 2.5-Disila-dioxan **3** mit *Thionylchlorid*: 35.2 g (0.20 Mol) **3** und 118.0 g (1.0 Mol) *SOCl₂* wurden unter Rückfluß erhitzt und im Laufe einer Stde. 3 ccm Wasser zugepft. Danach wurde bei Normaldruck bis 130° destilliert und im Destillat IR-spektroskopisch *Dichlor-dimethyl-silan* nachgewiesen. Anschließend wurde bei Sdp.₃ 90° IR-spektroskopisch identifiziertes 1.3-Bis-chlormethyl-tetramethyldisiloxan erhalten.

Umsetzung von 2.4-Disila-dioxolan **7** mit *Thionylchlorid*: Wie vorstehend wurde mit 16.2 g (0.10 Mol) **7** verfahren und das gleiche Ergebnis erzielt. [463/65]