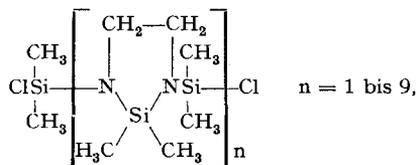


## ZUSAMMENFASSUNG

Aus Dimethyldichlorsilan und Äthylendiamin werden endständig-chlorfunktionelle Oligo-[1,3-diaza-2-sila-cyclopentane] dargestellt,



in denen sich das Halogen durch Butyl-, Phenyl-, Diäthylamino- oder Triorgano-siloxy-Reste ersetzen lässt.

MONSANTO RESEARCH SA  
Binzstrasse 39, 8045 Zürich

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] IX. Mitt.: W. FINK, *Helv.*, **49**, 1408 (1966).
- [2] VIII. Mitt.: W. FINK, *Chem. Ber.*, **99**, 2267 (1966).
- [3] F. A. HENGLEIN & K. LIENHARD, *Makromolekulare Chem.* **32**, 218 (1959).
- [4] D. KUMMER & E. G. ROCHOW, *Z. anorg. allg. Chem.* **327**, 21 (1963); L. W. BREED, R. L. ELLIOTT & A. F. FERRIS, *J. Polymer Sci.* **2**, 45 (1964); W. FINK, VIII. Mitt. [2].
- [5] E. G. ROCHOW & R. N. MINNÉ, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 5625, 5628 (1960).
- [6] D. KUMMER & E. G. ROCHOW, *Inorg. Chemistry* **4**, 1450 (1965).
- [7] W. FINK, *Helv.* **45**, 1081 (1962).
- [8] W. H. DAUDT & J. F. HYDE, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 386 (1952).
- [9] L. BIRKOFER, A. RITTER & H. DICKOPP, *Chem. Ber.* **96**, 1473 (1963).
- [10] W. S. TATLOCK & E. G. ROCHOW, *J. org. Chemistry* **17**, 1555 (1952).
- [11] M. SCHLOSSER, *Angew. Chem.* **76**, 258 (1964).

## 117. Beiträge zur Chemie der Si-N-Bindung, XI [1] Polymere 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentane

von **Walter Fink**

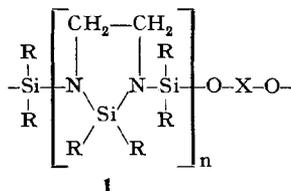
(26. VIII. 66)

Über monomere und oligomere 1,3-Disilyl-1,3-diaza-2-sila-cyclopentane wurde bereits berichtet [1] [2]. Bei der allgemein guten thermischen Stabilität dieser Verbindungen<sup>1)</sup> lag es nahe, lineare und thermisch beständige Polymere, die den 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentanring als Struktureinheit enthalten, aufzubauen. Ein erster Hinweis auf Polymere mit Silylaminfünfringstruktur findet sich bei HENGLEIN & LIENHARD [3]. 1,3-Dimethylchlorsilyl-1,3-diaza-2,2-dimethyl-2-sila-cyclopentan (**2a**) kondensiert sich bei 150°C unter Austritt von Dimethyldichlorsilan. Im Aufbau sollte

<sup>1)</sup> Eine zusammenfassende Darstellung thermischer Stabilitäten 1,3-alkyl-, -aryl- und -silyl-substituierter Cyclodisilazane, sowie 1,3-silylierter 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentane und -cyclohexane wird demnächst (voraussichtlich in der XVII. Mitteilung dieser Reihe; in Vorbereitung) gegeben werden.

dieses Polykondensat identisch sein mit einem von ROCHOW und Mitarb. [4] aus Äthylendiamin und Dimethyldichlorsilan (nach Temperung bei 300–350°) erhaltenen Polymeren, für das aus Protonenresonanz-Daten lineare Struktur mit ausschliesslich über Dimethylsilylbrücken verknüpften Fünfringen hergeleitet wird (vgl. Polymeres 6, Fig. 2) [5]. Polykondensation 1,3-RNHSiR<sub>2</sub>-substituierter 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentane unter Aminabspaltung führt zu Polymeren, in denen die Ringe über -R<sub>2</sub>SiNRSiR<sub>2</sub>-Einheiten verbunden sind [6].

Unser Interesse konzentrierte sich auf Polymere (1), in denen monomere bis oligomere 1,3-disilyl-substituierte 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentane über -OXO- bzw. -OSiO-Brücken verknüpft sind.



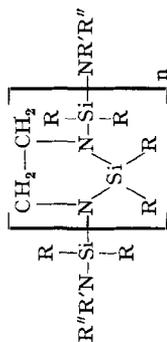
Der Aufbau von 1 erfolgt durch Polykondensation geeigneter monomerer oder oligomerer 1,3- bzw. – bei den Oligomeren – endständig funktioneller 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentane mit Bisphenolen oder difunktionellen Silanolen.

Die gegen Säure empfindliche Si-N-Bindung verbietet eine direkte, unter Chlorwasserstoff-Bildung verlaufende Kondensation der dimethylchlorsilyl-substituierten Silylamin-Fünfringe 2 und 3 mit den protonenaktiven Komponenten. Die Umsetzung von 2 und 3 mit den Alkalisalzen der Bisphenole und Silanole ist möglich; in diesem Falle bereitet jedoch die Abtrennung der gebildeten Alkalichloride und die Wahl des geeigneten Lösungsmittels (Vermeidung einer heterogenen Reaktion) Schwierigkeiten. Ausserdem macht sich das Fehlen einer Umsatzkontrolle während der Reaktion störend bemerkbar. Verwendet man an Stelle der in 1,3-Stellung bzw. endständig dimethylchlorsilyl-substituierten 2 und 3 die aminosilyl-substituierten 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentane 4 und 5, so lassen sich diese Schwierigkeiten umgehen.

Die permethylierten 4a–d gewinnt man über die Aminolyse des entsprechenden dimethylchlorsilyl-substituierten 2a–d in befriedigenden, wenn auch mit steigendem n fallenden Ausbeuten. Als Amin bewährte sich Diäthylamin, das dank seines niederen Siedepunkts leicht aus der Polykondensationsreaktion zu entfernen ist. Primäre Amine oder Ammoniak sind – zumindest bei den permethylierten Verbindungen – wegen der ausgeprägten Tendenz in 1,3-, bzw. endständig RNHSiR<sub>2</sub>- oder H<sub>2</sub>NSiR<sub>2</sub>-substituierter 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentane zur Eigenkondensation weniger geeignet [6].

Die leicht gelblichen Substanzen 4a, b sind flüssig; 4c, d haben wachsartige Konsistenz.

1,3-Diphenylchlorsilyl-1,3-diaza-2,2-diphenyl-2-sila-cyclopentan (3), das sich entgegen anderslautenden Angaben [6] direkt aus Äthylendiamin und Diphenyldichlorsilan (oder auch durch Umsilylierung von 2a mit drei Molen Diphenyldichlorsilan [1]) darstellen lässt, reagiert mit niedersiedenden sec. Aminen nicht mehr unter Aminolyse der Silicium-Halogen Bindung. Die Verwendung metallierter sec. Amine führt zu uneinheitlichen, hauptsächlich polymeren Reaktionsprodukten. Ammoniak

Tabelle 1. *Physikalische Daten und Analysen<sup>a)</sup> der Verbindungen 4a-d und 5a, b*

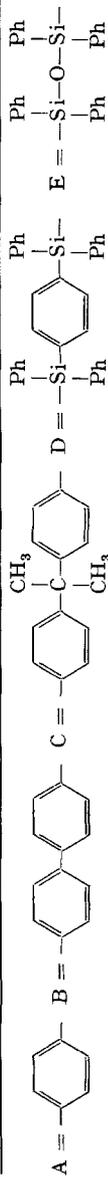
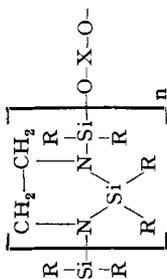
Verb. Nr.	n	R	R'	R''	Sdp./Torr	Smp.	$n_D^{20}$	Summenformel	Mol.-Gew. <sup>b)</sup>	C%	H%	N%
4a	1	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	112-114°/0,02	-	1,4632	C <sub>16</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>3</sub>	Ber. 374,8 Gef. 361	51,27 49,16	11,29 10,44	14,95 14,74
4b	2	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	180°/0,03	-	1,4748	C <sub>22</sub> H <sub>58</sub> N <sub>6</sub> Si <sub>5</sub>	Ber. 547,2 Gef. 552	48,29 47,96	10,68 10,38	15,36 15,57
4c	3	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	222-225°/0,03	-	1,4818	C <sub>28</sub> H <sub>74</sub> N <sub>8</sub> Si <sub>7</sub>	Ber. 719,6 Gef. 739	46,74 46,86	10,37 9,91	15,57 15,48
4d	4	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	270°/0,04	-	-	C <sub>34</sub> H <sub>90</sub> N <sub>10</sub> Si <sub>9</sub>	Ber. 892,0 Gef. 871	45,78 45,79	10,17 9,81	15,70 16,81
5a	1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	-	160°	-	C <sub>38</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>3</sub>	Ber. 635,0 Gef. 625	71,87 71,71	6,03 5,80	8,82 6,71
5b	1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-	151°	-	C <sub>44</sub> H <sub>60</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>3</sub>	Ber. 719,2 Gef. 683	73,48 73,25	7,01 6,54	7,79 7,87

a) Ausgeführt vom Mikroanalytischen Laboratorium I. Beerz, Kronach/Ofr., Deutschland.

b) Kryoskopisch in Benzol bestimmt.

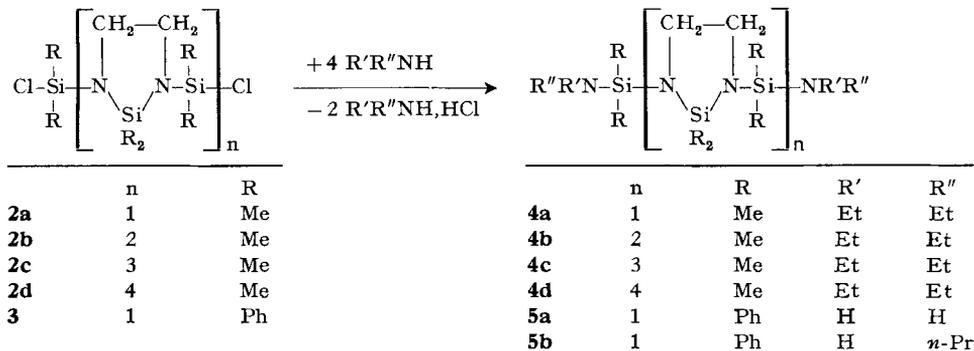
Tabelle 2. Analysen der Polymeren Ia-l

Verb. Nr.	n	R	X	Summenformel	Mol.-Gew.	C%	H%	N%
<b>Ia</b>	1	CH <sub>3</sub>	B	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	414,7	Ber. 57,92 Gef. 57,49	7,29 7,40	6,75 6,27
<b>Ib</b>	2	CH <sub>3</sub>	B	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>5</sub>	587,1	Ber. 53,19 Gef. 51,23	7,90 7,78	9,54 9,13
<b>Ic</b>	3	CH <sub>3</sub>	B	C <sub>32</sub> H <sub>62</sub> O <sub>2</sub> N <sub>6</sub> Si <sub>7</sub>	759,5	Ber. 50,60 Gef. 49,60	8,23 7,92	11,07 10,84
<b>Id</b>	4	CH <sub>3</sub>	B	C <sub>38</sub> H <sub>78</sub> O <sub>2</sub> N <sub>8</sub> Si <sub>9</sub>	931,9	Ber. 48,98 Gef. 48,13	8,44 8,16	12,03 11,73
<b>Ie</b>	1	CH <sub>3</sub>	A	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	338,6	Ber. 49,65 Gef. 49,58	7,74 7,63	8,27 9,01
<b>If</b>	1	CH <sub>3</sub>	C	C <sub>23</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	458,8	Ber. 60,21 Gef. 60,28	8,35 7,76	6,11 5,83
<b>Ig</b>	1	CH <sub>3</sub>	D	C <sub>38</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>5</sub>	703,3	Ber. 64,90 Gef. 65,21	6,59 6,48	3,98 3,92
<b>Ih</b>	1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	A	C <sub>44</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	711,1	Ber. 74,32 Gef. 72,98	5,39 5,28	3,94 3,86
<b>Ii</b>	1	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	B	C <sub>50</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	787,2	Ber. 76,29 Gef. 75,83	5,38 5,28	3,56 4,06
<b>Ij</b>	1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C	C <sub>53</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	829,2	Ber. 76,76 Gef. 76,83	5,83 5,78	3,38 3,41
<b>Ik</b>	1	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	D	C <sub>66</sub> H <sub>68</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>5</sub>	1051,6	Ber. 75,38 Gef. 75,48	5,56 5,10	2,66 2,58
<b>Il</b>	1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	E	C <sub>62</sub> H <sub>54</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>5</sub>	1015,6	Ber. 73,33 Gef. 73,28	5,36 5,43	2,76 2,50

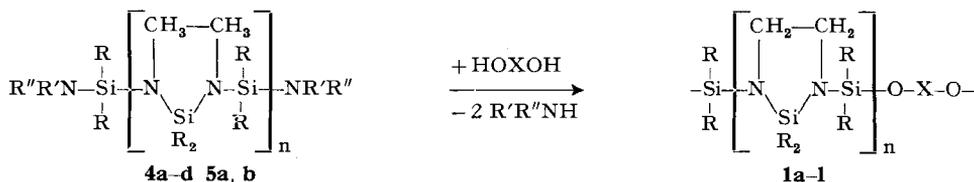


reagiert in siedendem Xylol mit **3** zu **5a**, das jedoch unter den Reaktionsbedingungen unter Ammoniakabspaltung Polykondensation eingeht und daher nur in bescheidener Ausbeute (maximal 15%) isoliert wird. Das Halogen in **3** ist jedoch durch prim. Amine – in unserem Falle *n*-Propylamin – austauschbar. Bei schonender Reaktionsführung wird keine Selbstkondensation beobachtet; die Ausbeuten an kristallinem **5b** sind nahezu quantitativ.

Die physikalischen Daten und Analysen der Verbindungen **4a–d** und **5a, b** sind in Tabelle 1 zusammengestellt.



Als phenolische Kondensationskomponente dienten 1,4- oder 4,4'-funktionelle Verbindungen wie 1,4-Dihydroxybenzol (HO-A-OH), 4,4'-Dihydroxydiphenyl (HO-B-OH) und 2,2-Bis-(*p*-hydroxyphenyl)-propan (HO-C-OH) («Bisphenol A»), die neben thermischer Beständigkeit einen einfachen und linearen Aufbau der Polymeren erwarten lassen. Die ausgeprägte Tendenz der Silanole sich unter Wasseraustritt zu Polysiloxanen zu kondensieren schränkte die Auswahl an difunktionellen Silanolen stark ein. Diphenylsilanol, 1,4-Bis-(dimethyl-hydroxysilyl)-benzol und



<b>l</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>	<b>f</b>	<b>g</b>	<b>h</b>	<b>i</b>	<b>j</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
n	1	2	3	4	1	1	1	1	1	1	1	1
R	Me	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph						
X	B	B	B	B	A	C	D	A	B	C	D	E

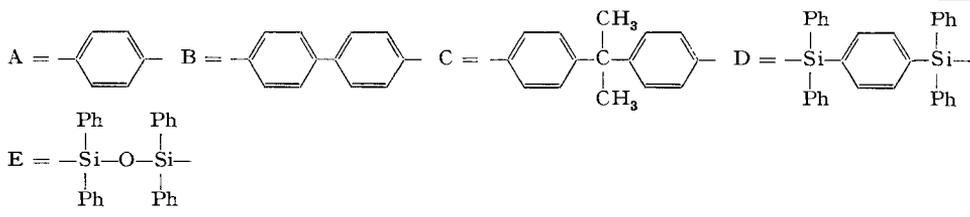
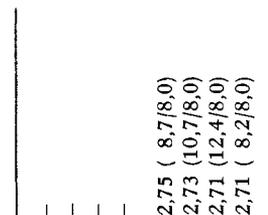
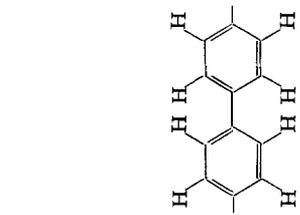


Tabelle 3. *Spektrale Zuordnung, chemische Verschiebung (in  $\tau$ ) und relative Intensität der Protonenresonanzen der Verbindungen 4a-d und 1a-d*<sup>a),b)</sup>

Verb. Nr.	n	a	b	c	d	CH <sub>3</sub> -	CH <sub>3</sub> -
<b>4a</b>	0	9,93	9,86	- <sup>e)</sup>	(18,5/18,0) <sup>c)</sup>	7,01	9,02 (12,0/12,0)
<b>4b</b>	1	9,93	9,86	9,90	(30,4/30,0) <sup>c)</sup>	7,05	9,03 (12,0/12,0)
<b>4c</b>	2	9,94	9,86	9,89	(43,0/42,0) <sup>c)</sup>	7,02	9,03 (12,0/12,0)
<b>4d</b>	3	9,93	9,86	9,89	(51,3/54,0) <sup>c)</sup>	7,00	9,03 (12,0/12,0)
<b>1a</b>	0	9,78	9,90	- <sup>e)</sup>	(18,1/18,0) <sup>c)</sup>	6,82 ( 3,6/ 4,0)	2,75 ( 8,7/8,0)
<b>1b</b>	1	9,72	9,85	9,90	(29,8/30,0) <sup>c)</sup>	6,88 ( 7,8/ 8,0)	2,73 (10,7/8,0)
<b>1c</b>	2	9,71	9,86	9,90	(41,2/42,0) <sup>c)</sup>	6,93 ( 8,4/12,0)	2,71 (12,4/8,0)
<b>1d</b>	3	9,72	9,86	9,90	(56,9/54,0) <sup>c)</sup>	6,93 (13,0/16,0)	2,71 ( 8,2/8,0)



a) Gemessen in CDCl<sub>3</sub>; Tetramethylsilan als innerer Standard.  
 b) Aufgenommen mit einem VARIAN-A-60-Gerät bei 60 MHz.  
 c) Summe aller CH<sub>3</sub>-Si-Protonen (a, b, c).  
 d) Summe aller -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Ring (d) und N-Äthyl-CH<sub>2</sub>-Protonen.  
 e) Bei n = 0 wird c = a.

Tetramethyl-1,3-dihydroxydisiloxan autokondensierten sich unter den Reaktionsbedingungen. Lediglich 1,4-Bis-(diphenyl-hydroxysilyl)-benzol (HO-D-OH) und Tetraphenyl-1,3-dihydroxydisiloxan (HO-E-OH) erwiesen sich als genügend stabil.

Die Polykondensationsreaktionen wurden in siedendem Xylol als Lösungsmittel durchgeführt. Die Kondensate bleiben auch bei hohen Umsätzen (98–99%) in Lösung. Die Reaktionszeiten variieren zwischen einer und 40 Std.

Die Analysen der dargestellten Polymeren finden sich in der Tabelle 2.

Die weiss bis (bei  $n > 2$ ) gelblichen, in Xylol und Benzol löslichen und daraus mit Hexan fällbaren Polymeren **1a–g** sind bei  $R = \text{Me}$ ,  $n = 1$  und  $2$  elastisch bis zäh. Mit zunehmender Kettenlänge der eingebauten oligomeren 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentane werden sie plastischer. Polymere **1h–l**, die perphenylierte Silylaminringe enthalten, sind spröde, lassen sich aber unterhalb ihrer Erweichungspunkte unter Druck zu transparenten Körpern verformen. Der Einfluss von X auf die physikalischen Eigenschaften der Polykondensate, wie Löslichkeit, Zähigkeit und thermische Stabilität, ist gering. Die Elastizität nimmt bei konstantem Silylamin-Anteil in der Reihe  $X = B < A < C$  (**1a, e, f**) etwas zu.

Der strukturelle Aufbau der Polymeren ergibt sich aus dem einfachen Syntheseweg und den Analysen. Ergänzend wurden an den Polymeren **1a–d** und den Monomeren **4a–d** die Protonenresonanz-Spektren zur konstitutionellen Sicherung herangezogen.

Die Resonanzen der  $\text{CH}_3\text{Si-Ring (b)}$ ,  $\text{CH}_3\text{Si-Kette (c)}$  und  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Ring (d)}$  Protonen (vgl. Tabelle 3) zeigen in den Monomeren und Polymeren etwa die gleiche chemische Verschiebung. Sie stimmt gut überein mit der, die wir für trimethylsiloxy-substituierte monomere und oligomere 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentane gefunden hatten [1]. Geringere magnetische Abschirmung der Methylprotonen in der  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{-O-Si}(\text{CH}_3)\text{-}$ Anordnung der Polymeren als in der Anordnung  $\text{R}_2\text{N-Si}(\text{CH}_3)$  der Monomeren **4** macht sich in einer Verschiebung der  $\text{CH}_3\text{Si-Kette (a)}$  Resonanz in **1** nach Feldern geringerer magnetischer Dichte bemerkbar. Die bei den oligomeren trimethylsiloxy-substituierten Verbindungen mit  $n > 2$  beobachtete Aufspaltung der  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Ring (d)}$  Signale in ein Dublett ist weder bei **4c, d** noch **1c, d** zu finden. Man beobachtet lediglich eine starke und zunehmende Verbreiterung der Signale der  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Ring (d)}$  (und  $\text{CH}_3\text{Si-Kette (c)}$ ) Protonen mit zunehmendem  $n$  sowohl in den Polymeren als auch Oligomeren. Gefundene und zu erwartende Intensitäten der verschiedenen Protonenarten stimmen gut miteinander überein und sind in Tabelle 3 nach den chemischen Verschiebungen in der Form (gefunden/berechnet) aufgeführt.

Bei allen dargestellten Monomeren, Oligomeren und Polymeren tritt im Infraroten bei  $1340\text{ cm}^{-1}$  die der 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentan-Struktur zugeordnete Absorption auf, die naturgemäss bei den Polymeren mit perphenylierten Fünfringen (**1h–l**) nur schwach ausgeprägt ist.

Die thermischen Stabilitäten der dargestellten Polymeren wurden durch Thermogravimetrie bestimmt.

**1a, e** und **f** zeigen (unter Stickstoff) beginnende Zersetzung im Bereich  $310\text{--}330^\circ$ , schnellen Abbau bei etwa  $400^\circ$ . Zersetzungstemperatur und -geschwindigkeit sind weitgehend unabhängig von der Natur der die 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentane verknüpfenden Reste X (Fig. 1). Erhöhung der Silylamin-Fünfringkonzentration durch Einbau der Oligomeren ( $n = 2\text{--}4$ ) ist mit einer geringen, jedoch im Temperatur-

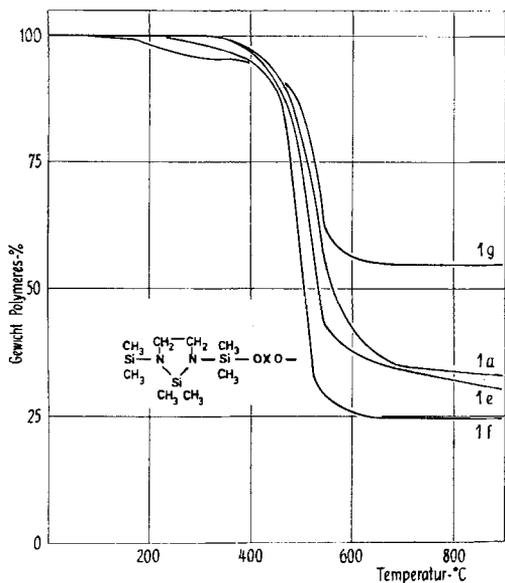


Fig. 1

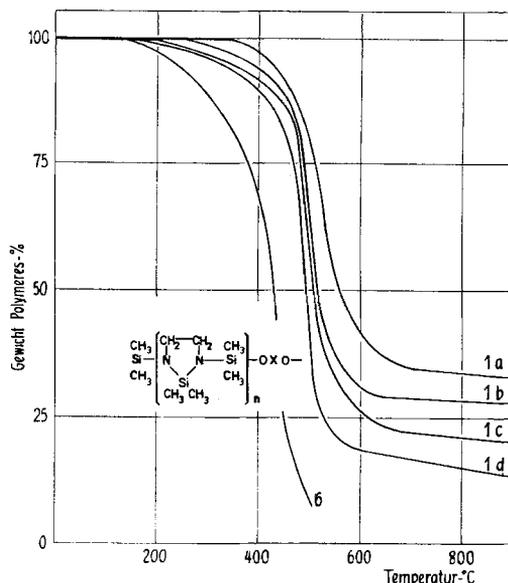


Fig. 2

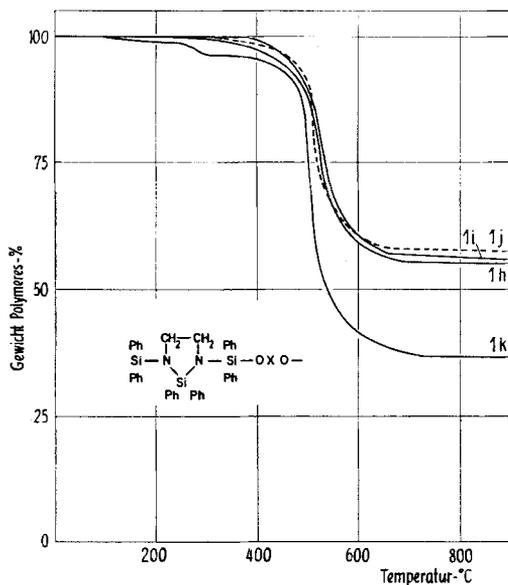


Fig. 3

Fig. 1–3. Thermogravimetrische Analysen einiger 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentan Polymerer  
Aufheizgeschwindigkeit: 2,8°/Min.; Atmosphäre: Stickstoff

bereich von 200–400° merklichen Abnahme der thermischen Stabilitäten der Polymeren **1b**, **c** und **d** gekoppelt (Fig. 2). Die Stabilität geht bei den Polymeren **6**, die ausschliesslich aus 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentanen aufgebaut sind ( $n = \infty$ ), durch ein Minimum. Polymere mit perphenylierten Fünfringen haben mit 450–470° als Stabili-

tätsgrenze eine, im Vergleich zu den analog gebauten, permethylierte 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentanringe enthaltenden Polymeren, etwas höhere Beständigkeit (Fig. 3).

Mit recht guter Genauigkeit stimmen die Temperaturbereiche merklicher, nicht aus Endgruppenabbau oder Verunreinigungen herrührender Zersetzung mit den Zersetzungstemperaturen überein, die wir an monomeren und oligomeren 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentanen messen. Wir finden für die Monomeren und Oligomeren Zersetzungstemperaturen, die zwischen 310 und 390° liegen (vgl. Tabelle 4).

Tabelle 4. Zersetzungstemperatur (in 0°C)<sup>a)</sup> monomerer und oligomerer 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentane

R	n = 1	n = 2	n = 3
	371	367	
	312		
Me <sub>3</sub> SiO-	303 ± 305	352	322
MePh <sub>2</sub> SiO-	389	367	

<sup>a)</sup> Zersetzungsgeschwindigkeit: 1 Mol-%/Std. (vgl. [7]).

Den Herren A. WENGER und H. U. KELLENBERGER danke ich für ihre Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche; Mr. D. R. BEASECKER und Mr. L. E. BASDEN (MONSANTO COMPANY, St. Louis, Mo.) für die Aufnahme der Kernresonanzspektren.

**Experimentelles.** — *Ausgangsprodukte:* 1,4-Dihydroxybenzol, 4,4'-Dihydroxydiphenyl und 2,2-Bis-(*p*-hydroxyphenyl)-propan sowie Diphenyldichlorsilan, 1,4-Bis-trichlorsilyl-benzol und die Amine wurden durch den Handel bezogen<sup>2)</sup> und destillativ oder durch Rekristallisation gereinigt. 1,4-Bis-(diphenyl-hydroxysilyl)-benzol [Smp. 219° (Zers.); ber. C 75,90, H 5,52%; gef. C 75,83, H 5,58%; Ausb. 55,8%] und Tetraphenyl-1,3-dihydroxydisiloxan [8] stellten wir durch Hydrolyse von 1,4-Bis-diphenylchlorsilyl-benzol bzw. Tetraphenyl-1,3-dichlordisiloxan her. Die Chloride erhielten wir durch Grignardierung von 1,4-Bis-trichlorsilyl-benzol (Ausb. 35–38%), bzw. nach bekanntem Verfahren [8].

Die 1,3- bzw. endständig dimethylchlorsilyl-substituierten 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentane **2a-d** gewannen wir aus Äthylendiamin und Dimethyldichlorsilan [1], das 1,3-Diphenylchlorsilyl-1,3-diaza-2,2-diphenyl-2-sila-cyclopentan **3** entweder durch Umsilylierung von **2a** mit Diphenyldichlorsilan [1] oder direkt aus Äthylendiamin und Diphenyldichlorsilan nach folgendem Verfahren:

Unter Rühren werden portionsweise 253,2 g (1 Mol) Diphenyldichlorsilan in 200 ml Benzol zu 60,1 g (1 Mol) Äthylendiamin in 800 ml Benzol gegeben und die Reaktionsmischung zwei Std. gekocht. Nach dem Erkalten wird das Amin-hydrochlorid abgetrennt, das Filtrat im Vakuum weitgehend vom Lösungsmittel befreit und der polymere, gelbliche Rückstand mit weiteren 100 g Diphenyldichlorsilan etwa 30 Min. auf 150–200° erhitzt. Es bildet sich erneut Amin-hydrochlorid, das nach dem Aufkochen des breiigen Reaktionsproduktes mit 300 ml Benzol abfiltriert wird. Das

<sup>2)</sup> FLUKA AG, CHEMISCHE FABRIK, Buchs SG, Schweiz.

Filtrat wird stark eingengt und mit Hexan versetzt. **3** scheidet sich im Verlauf einiger Stunden ab und kann aus Cyclohexan rekristallisiert werden. Smp. 218–220°, Ausbeute 220 g (98% bezogen auf Äthylendiamin).

*Darstellung der monomeren und oligomeren Verbindungen 4a–d, 5a, b:* Zur Darstellung von **4a–d** wurden die Verbindungen **2a–d** in je 100 ml Hexan gelöst und mit der angegebenen Menge Diäthylamin in 200 ml Hexan durch zweistündiges Kochen zur Reaktion gebracht. Man trennt das Amin-hydrochlorid ab, entfernt das Lösungsmittel und fraktioniert den Rückstand.

**4a:** 43,0 g (143 mMol) **2a;** 44,0 g (600 mMol) Diäthylamin; Ausbeute 40,5 g (75,5%).

**4b:** 34,1 g (72 mMol) **2b;** 21,0 g (287 mMol) Diäthylamin; Ausbeute 25,6 g (65%).

**4c:** 34,6 g (53 mMol) **2c;** 16,0 g (219 mMol) Diäthylamin; Ausbeute 22,0 g (58,2%).

**4d:** 33,2 g (40,5 mMol) **2d;** 13,0 g (178 mMol) Diäthylamin; Ausbeute 20,3 g (56%).

**5a** wurde durch zweitägiges Einleiten von Ammoniak in eine siedende xylole Lösung (300 ml) von 20,8 g (30,9 mMol) **3** erhalten. Nach Entfernung des Ammoniumchlorids und Einengen des Filtrats bis zur vollständigen Trockne wird **5a** aus Cyclohexan unter Zusatz von etwas Aktivkohle rekristallisiert. Die Ausbeute ist gering; sie betrug bei zwei Ansätzen 1,7 (9%) und 2,9 g (15%).

Zweistündiges Kochen (längere Reaktionszeiten begünstigen die Autokondensation von **5b**) von 33,6 g (50 mMol) **3** mit einem grossen Überschuss an *n*-Propylamin (30 g) in 400 ml Benzol liefert, nach üblicher Aufarbeitung und Rekristallisation aus wenig Cyclohexan, **5b** in praktisch quantitativer Ausbeute (34,8 g, entspr. 97%).

*Darstellung der polymeren Verbindungen 1a–l:* 25 mMol von **4a–d** bzw. **5a, b**, gelöst in etwa 50–70 ml Xylol, wurden mit 25 mMol des jeweiligen Bisphenols oder Disilanols (Mol.-Gewichte: A(OH)<sub>2</sub> = 110,1, B(OH)<sub>2</sub> = 186,2, C(OH)<sub>2</sub> = 228,3, D(OH)<sub>2</sub> = 474,7, E(OH)<sub>2</sub> = 414,6) gekocht und sich bildendes Amin oder Ammoniak im N<sub>2</sub>-Strom über eine auf 65° gehaltene Destillationsbrücke in eine mit 1N HCl (ein Verbrauch von 50 ml 1N HCl entspricht einem Umsatz von 100%) beschickte Vorlage destilliert und dort laufend titriert. Die Reaktionszeiten für einen 98–99-proz. Umsatz betragen bei Verwendung von **4a–d** 1–5 Std.; bei Verwendung von **5a** und **b** bis zu 40 Std. Die Polymeren werden im Vakuum bei 90–100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Gegebenenfalls können sie zur weiteren Reinigung aus Xylol oder Benzol mit Hexan umgefällt werden.

#### SUMMARY

Linear polymers are built up by polycondensation of aminodimethylsilyl- or aminodiphenylsilyl-terminated monomeric or oligomeric 1,3-diaza-2-sila-cyclopentanes with bisphenols or disilanols. The thermal properties of the polymers are determined.

MONSANTO RESEARCH S.A.  
Binzstrasse 39, 8045 Zürich

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] X. Mitt.: W. FINK, *Helv. 50*, 1144 (1967).
- [2] VIII. Mitt.: W. FINK, *Chem. Ber. 99*, 2267 (1966).
- [3] F. A. HENGLEIN & K. LIENHARD, *Makromolekulare Chemie 32*, 218 (1959).
- [4] E. G. ROCHOW & R. N. MINNE, *J. Amer. chem. Soc. 82*, 5625, 5628 (1960).
- [5] D. KUMMER & E. G. ROCHOW, *Inorg. Chemistry 4*, 1450 (1965).
- [6] L. W. BREED, R. L. ELLIOTT & A. F. FERRIS, *J. Polymer Sci. 2*, 45 (1964).
- [7] E. S. BLAKE, W. C. HAMMANN, J. W. EDWARDS, T. E. REICHARD & M. R. ORT, *Chem. Engng. Data 6*, 87 (1961).
- [8] C. A. BURKHARD, *J. Amer. chem. Soc. 67*, 2173 (1945).