

Über Silikone. XXXIV<sup>1)</sup>

**Tetrakis-(trimethylsiloxy-)silan,  
ein neues definiertes Methylsiloxan**

Von S. SLIWINSKI

Mit 2 Abbildungen

**Inhaltsübersicht**

Unter den Oligomeren der Methylsiloxane gibt es nur wenige, die sich als chemisch definierte Individuen gewinnen lassen, weil sie in Polymerengemischen in verhältnismäßig geringer Menge vorliegen und erst nach Anreicherung durch zeitraubende, sorgfältige Fraktionierverfahren erhalten werden können. In der vorliegenden Arbeit wird über die Isolierung und Identifizierung einer bisher noch nicht erfaßten Verbindung, des Tetrakis-(trimethylsiloxy-)silans,  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_4\text{Si}$ , berichtet, das bei der gleichzeitigen Hydrolyse und Kondensation von Tetrachlor- und Trimethylchlorsilan-Gemischen in geringer Ausbeute neben undefinierten Polymeren entsteht.

---

Bei der gemeinsamen Verseifung tetra- und monofunktioneller Silane, wie z. B. Tetrachlorsilan (Siliziumtetrachlorid) und Trimethylchlorsilan bzw. deren Alkoxyverbindungen, entstehen je nach deren Molverhältnis ölige Flüssigkeiten verschiedener Zähigkeit bzw. harzartige Produkte<sup>2)</sup>. Während das Molverhältnis der Hydrolysepartner, die bei der Verseifung über ihre entsprechenden Silanolzwischenstufen intermolar unter Wasseraustritt kondensieren, grundsätzlich festlegt, ob die Polykondensation zu Ölen oder Harzen führt, haben die übrigen Hydrolyse- und Kondensationsbedingungen einen gewissen Einfluß auf die Größenverteilung der jeweils sich bildenden Polymermolekeln. Zu diesen Bedingungen gehören unter anderen: die Art des Lösungsmittels, die Konzentration der Hydrolyseteilnehmer, die Temperatur, die Art der Durchmischung zwischen Hydrolysepartnern und dem Wasser und schließlich die Wassermenge selbst, besonders wenn mit Chlorsilanen gearbeitet wird. Der während der Hydrolyse sich abspaltende Chlor-

---

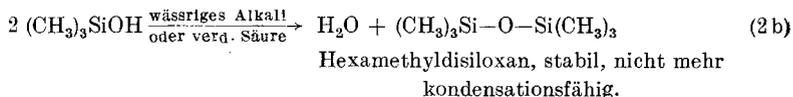
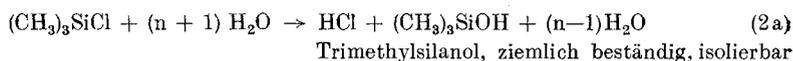
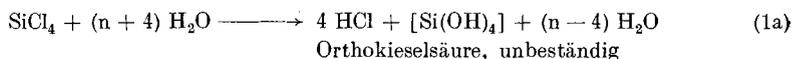
<sup>1)</sup> 34. Mitteilung von Rich. MÜLLER u. Mitarbeitern; 33. Mitteilung s. Plaste u. Kautschuk **2**, 127 (1955)

<sup>2)</sup> J. F. HYDE, U.S.-Pat. 2441320 vom 11. 5. 1948.

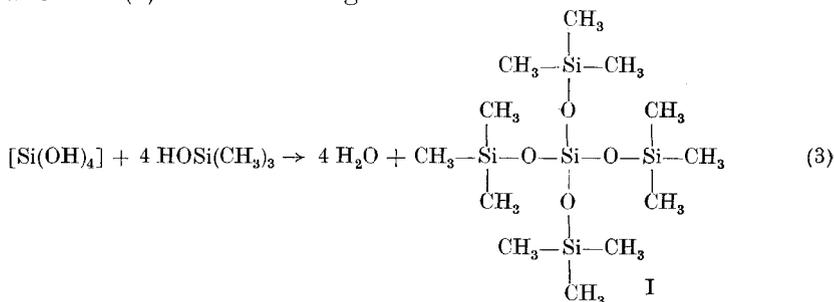
wasserstoff bildet je nach der vorhandenen Wassermenge wäßrige Salzsäure verschiedener Konzentration, von der die Polykondensation vor allem abhängt.

Bei Verwendung des monofunktionellen Hydrolysepartners, des Trimethylchlorsilans, im großen Überschuß gegenüber Tetrachlorsilan erhält man nach unseren Erfahrungen immer wieder einen beträchtlichen Anteil an dünnflüssigen, niederpolymeren Kondensationsprodukten. Es ist uns nun gelungen, in diesen niederpolymeren Gemischen zunächst eine definierte Methylsiloxanverbindung durch fraktionierte Destillation so anzureichern, daß eine Kennzeichnung möglich war.

Betrachtet man die Hydrolyse der beiden genannten Chlorsilane im einzelnen, so lauten ihre formalen Reaktionsgleichungen:



Werden beide Chlorsilane gemeinsam verseift, so ergeben sich zahlreiche Möglichkeiten zu intermolekularer Kondensation für die zwischenzeitlich auftretenden Silanole. Der einfachste Fall liegt vor, wenn alle 4 Hydroxylgruppen der hypothetischen Orthokieselsäure durch je eine Hydroxylgruppe von 4 Molekeln Trimethylsilanol abgefangen werden. Es entsteht nach Gl. (3) die Verbindung I:



Man kann sie als den Trimethylsilylester der Orthokieselsäure oder als Tetrakis-(trimethylsiloxy-)silan auffassen. HUNYAR<sup>3)</sup> weist unter Bezugnahme auf das schon genannte Patent von HYDE<sup>2)</sup>, in dem diese

<sup>3)</sup> A. HUNYAR, Chemie der Silikone, Berlin 1952, S. 141.



An Stelle von stabilisierenden M-Gruppen können, besonders bei höher polymeren Produkten und Unterschluß von M-Einheiten, noch freie Hydroxylgruppen an verschiedenen Siliciumatomen erhalten bleiben, die erst bei höherer Temperatur zur Umsetzung gelangen. Die so entstehenden Polymerengemische sind meist harzartig, in den üblichen organischen Lösungsmitteln aber noch löslich. Sie werden bei der Aushärtung in der Hitze unlöslich und unschmelzbar. Zwei einfache Fälle für die Entstehung von Polymerenreihen mit vorherrschender Linearstruktur sind aber noch denkbar. Die Abb. 2a und 2b sollen sie veranschaulichen:

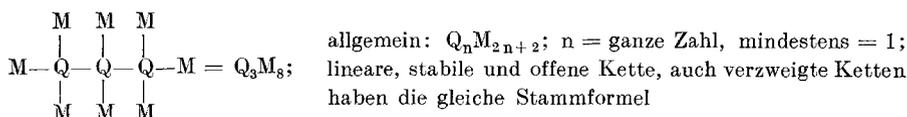


Abb. 2a

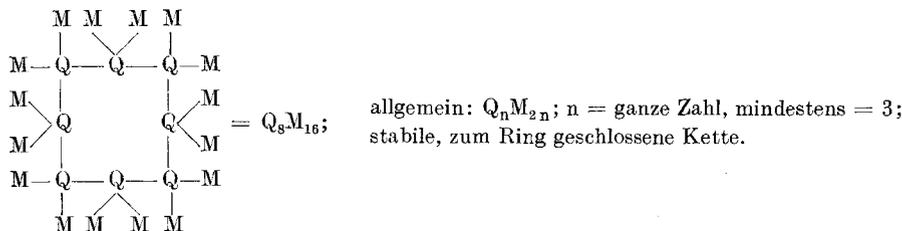


Abb. 2b

Zur Bildung so aufgebauter Verbindungen könnte es dann kommen, wenn der Anteil an Trimethylchlorsilan bei der Kohydrolyse in bestimmtem Überschuß vorliegt. Diese Polymeren dürften im allgemeinen ölig bis wachsartig sein. Ihre Isolierung gelang bisher nicht. Bei dieser Vielzahl von Möglichkeiten schien die Aussicht, das Tetrakis-(trimethylsiloxy-)silan in nennenswerter Menge zu fassen und zu identifizieren, zunächst gering. Bei einer orientierenden Fraktionierung flüssiger Kohydrolyseprodukte aus Tetrachlor- und Trimethylchlorsilangemischen wurde nach Auftreten größerer Mengen von Hexamethyldisiloxan nur eine kleine Zwischenfraktion mit ungefährem Siedebereich von 100 bis  $250^\circ\text{C}/760$  Torr erhalten. Der über  $250^\circ$  siedende Rückstand konnte übrigens nicht mehr ohne Zersetzung destilliert werden.

Es gelang aber dann durch sorgfältiges Fraktionieren mit Hilfe einer wirksamen Laboratoriumsfüllkörperkolonne unter großem Rücklaufverhältnis doch, aus etwa 15 kg flüssiger Hydrolyseprodukte 250 g einer bei  $220,4^\circ\text{C}/752$  Torr konstant siedenden Fraktion abzutrennen. Als Vorlauf entstand ein großer Anteil von Hexamethyldisiloxan ( $99^\circ\text{C}/752$  Torr), dann folgte eine kleine Zwischenfraktion, bis bei

220,4° C der Haltepunkt auftrat. Zwischen 220,4° und 250° C konnte dann keine konstant siedende Fraktion mehr beobachtet werden. Als Rückstand verblieb schließlich ein dickflüssiges, nicht mehr destillierbares Öl.

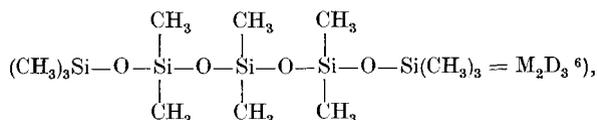
Von der Fraktion 220,4°/752 Torr wurden Elementaranalysen sowie Molgewichtsbestimmungen durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse stehen in gutem Einklang mit dem aus der Formel  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_4\text{Si} = \text{QM}_4$  berechneten Werten (Tabelle 1):

Tabelle 1

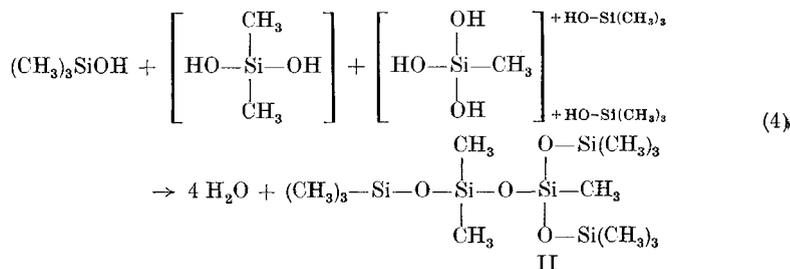
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_4\text{Si}$	% C	% H	% Si	% O (Rest zu 100%)	C:H	C:Si	Molgewicht
berechnet:	37,46	9,43	36,47	16,64	1:3,00	2,40:1	384,7
gefunden: { I	37,6	9,38	36,1	16,92	1:2,98	2,44:1	377 (in Zyklohexan)
II	37,7	9,33	36,5	16,44	1:2,96	2,42:1	371 (in $\text{D}_4$ ) <sup>5)</sup>

Auf Grund dieser Ergebnisse und der verwendeten Ausgangsprodukte, die nach Gl. (3) keine andere Struktur als die angegebene zulassen, kann an der Existenz dieser Verbindung nicht mehr gezweifelt werden.

Das Tetrakis-(trimethylsiloxy-)silan ist strukturisomer mit dem bekannten linearen Dodekamethylpentasiloxan,



ferner mit einer noch nicht bekannten Verbindung II, deren Bildung man sich bei der gemeinsamen Hydrolyse von Dimethyldichlorsilan neben viel Trimethylchlorsilan und wenig Methyltrichlorsilan und Interkondensation der entsprechenden Silanole nach Gl. (4) vorstellen kann:



<sup>5)</sup>  $\text{D}_4$  = Oktamethylzyklotetrasiloxan.

<sup>6)</sup> D. F. WILCOCK, J. Amer. chem. Soc. **68**, 691 (1946).

Tabelle 2

Verbindung		
Name	Chem. Formel	Kurzformel
Tetrakis-(trimethylsiloxy-)silan	$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_4\text{Si}$	$\text{QM}_4$
Dodekamethylpentasiloxan	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{M}_2\text{D}_3$

Dieser Verbindung käme die Kurzformel  $\text{M}-\text{D}-\text{T} \begin{matrix} \text{M} \\ \diagdown \\ \text{M} \end{matrix} = \text{M}_3\text{DT}$  zu, und sie müßte nach der Amsterdamer Nomenklatur<sup>7)</sup> mit 1,1,1,5-Tetramethyl-3,3-dimethyl-5,5-bis(trimethylsiloxy-)trisiloxan bezeichnet werden.

Es war interessant, einige physikalische Daten wenigstens des bekannten Isomeren mit denen des Tetrakis-(trimethylsiloxy-)silans zu vergleichen. Brechungsindex ( $n_D^{20}$ ), Dichte ( $d_4^{20}$ ), kinematische Zähigkeit ( $\nu_{20}$  in cSt), Viskosität-Temperatur-Koeffizient (VTC<sub>v</sub>)<sup>8)</sup> und Flammpunkt (o. T. nach MARCUSON, DIN 53661) wurden bestimmt. Diese Zahlen sind in Tabelle 2 den entsprechenden Werten des isomeren Dodekamethylpentasiloxans ( $\text{M}_2\text{D}_3$ ) gegenübergestellt.

Bemerkenswert ist noch das unterschiedliche Verhalten der beiden isomeren Verbindungen gegenüber konzentrierter Schwefelsäure (96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), die ja bekanntlich die Silicium-Sauerstoff-Bindung in organischen Siloxanen aufspaltet. Setzt man 96proz. Schwefelsäure  $\text{QM}_4$  zu, so entsteht hierbei ein weißer, im Überschuß der Säure nicht mehr löslicher, vermutlich aus Kieselsäure oder hochpolymeren  $\text{QM}$ -Produkten mit geringem Methylgruppen-Gehalt bestehender Niederschlag, während bei Verwendung von  $\text{M}_2\text{D}_3$  die katalytische Äquilibrierung<sup>9)</sup> zu einem öligen Polymerengemisch  $\text{M}_2\text{D}_x$  führt, welches sich im Überschuß der Säure sogar auflöst und — was durch die Äquilibrierung verständlich ist — sich beim Verdünnen mit Wasser als Öl mit Siedeintervall wieder ausscheidet und dem ursprünglichen  $\text{M}_2\text{D}_3$  nicht mehr entspricht. Aus dem Kohydrolysegemisch von Tetrachlor- und Trimethylchloresilan noch weitere, oberhalb des Siedepunktes von  $\text{QM}_4$  siedende Oligomere wie etwa  $\text{Q}_2\text{M}_6$ ,  $\text{Q}_3\text{M}_8$  oder  $\text{Q}_3\text{M}_6$ ,  $\text{Q}_4\text{M}_8$  zu gewinnen, gelang nicht, da bei hohen Temperaturen nicht mehr ohne Zersetzung destilliert

<sup>7)</sup> M. MARCHAND †, Chem. Technik 2, 139 (1950).

<sup>8)</sup> H. REUTHER, Chem. Technik 4, 451 (1952) u. 5, 268 (1953).

<sup>9)</sup> I. W. PATNODE u. D. F. WILCOCK, J. Amer. chem. Soc. 68, 361 (1946).

Tabelle 2

Siedep. °C/Torr	$n_D^{20}$		$d_4^{20}$	$\nu_{20}$ in cSt	VTC <sub>v</sub>	Flamm- punkt °C
	ber <sup>10)</sup>	gef.				
220,4°/752	1,3875	1,3888	0,866	3,41	0,51	+83°
229°/760	1,3931	1,3928	0,876	2,42	0,48	+95°

werden konnte. Man kann wohl annehmen, daß die nächst höheren Glieder mit wachsender Molekelgröße in immer kleineren Anteilen im Gemisch vorliegen. Es könnten ähnliche Verhältnisse wie bei der bekannten Reihe  $M_2D$  bis  $M_2D_9$ <sup>6)</sup> herrschen. Bei den Polymeren mit tetra- und monofunktionellen Bausteinen kommt noch hinzu, daß von vornherein die Möglichkeit für ein ausgesprochen lineares Wachstum gar nicht gegeben ist, weil die Bildung vernetzter Strukturen in den Vordergrund tritt.

#### Zusammenfassung

Aus Kohydrolyse- und Kokondensationsgemischen von Tetrachlor- und Trimethylchlorsilangemischen konnte durch fraktionierte Destillation ein neues, bisher unbekanntes Methylsiloxan isoliert und an Hand chemischer und physikalischer Daten als Tetrakis-(trimethylsiloxy-)silan erkannt werden. Die Verbindung wurde mit einigen physikalischen Kennzahlen des bekannten strukturisomeren Dodekamethylpentasiloxans ( $M_2D_3$ ) verglichen, und es wurde auf das unterschiedliche Verhalten beider Stoffe gegenüber konzentrierter Schwefelsäure hingewiesen.

<sup>10)</sup> Berechnet aus den Bindungsrefraktionen nach E. L. WARRICK, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2455 (1946).

*Radebeul, Institut für Silikon- und Fluorkarbon-Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 1. April 1955.