

Über Silikone. XLVI¹⁾

Definierte Siloxane mit mono-, tri- und tetrafunktionellen Baueinheiten²⁾

Von RICH. MÜLLER, R. KÖHNE und S. SLIWINSKI

Inhaltsübersicht

Durch Ko-hydrolyse und anschließende Ko-kondensation einiger Chlorsilane wie SiCl_4 , HSiCl_3 , CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ gelang es, definierte Siloxane mit den Baueinheiten $\text{Si}(\text{O}_{1/2})_4$, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{O}_{1/2})_3$, $\text{HSi}(\text{O}_{1/2})_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{O}_{1/2})_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{O}_{1/2})_1$ zu erhalten.

Es wurden einige definierte Siloxane mit mono-, tri- und tetrafunktionellen Baueinheiten durch unmittelbare Kohydrolyse aus den folgenden Chlorsilanen oder durch Lösen des entsprechenden monofunktionellen Disiloxans in Schwefelsäure, Umsetzen mit dem entsprechenden Chlorsilan und nachfolgende Hydrolyse („Äquilibrierung“³⁾) dargestellt.

	Funktionalität	Kp. °C
1. Trimethylmonochlorsilan $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	1	57,5
2. Dimethylmonochlorsilan $(\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}$	1	35,5
3. Methyltrichlorsilan CH_3SiCl_3	3	66
4. Siliciumchloroform HSiCl_3	3	31
5. Siliciumtetrachlorid SiCl_4	4	57

Das wenig beschriebene, monofunktionelle Dimethylmonochlorsilan entsteht bei der Einwirkung eines Gemisches von Methan und Chlorwasserstoff auf mit Wasserstoff reduziertes Silicium und Cuprihydroxyd bei 350° C⁴⁾.

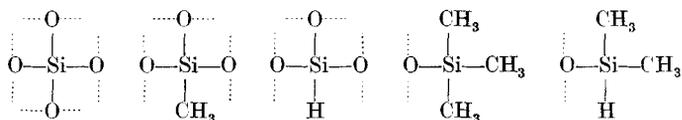
¹⁾ Über Silikone 45 s. RICH. MÜLLER, CH. DATHE u. L. HEINRICH, J. prakt. Chem. [4] 9, 24 (1959).

²⁾ Vorgetragen von R. KÖHNE auf dem Symposium für organische und nichtsilikatische Siliziumchemie, Dresden 12. bis 14. Mai 1958, s. Angew. Chem. 70, 511 (1958); Teil einer an der TH Dresden einzureichenden Dissertation.

³⁾ S. SLIWINSKI, D. W. P. 13365 v. 28. 12. 1954.

⁴⁾ S. YAMADA, Japan. P. 3617 (52) v. 11. 9. 1952, s. Chem. Abstr. 48, 3992 e (1954).

Durch die Ko-hydrolyse und anschließende Ko-kondensation ergeben sich Verbindungen mit folgenden Baueinheiten:



Kurzsymbole⁵⁾:

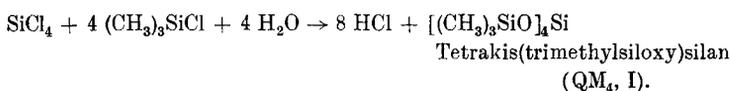
Q T T^H M M^H

Funktionalität:

4 3 3 1 1

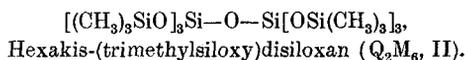
Siloxane aus Siliciumtetrachlorid und Trimethylchlorsilan

Kohydrolysiert man Siliciumtetrachlorid mit Trimethylchlorsilan, so entsteht bei anschließender Kondensation im einfachsten Falle ein Siloxan aus einem tetrafunktionellen und vier monofunktionellen Baueinheiten (QM₄):



Die Verbindung wurde von N. WRIGHT und M. J. HUNTER⁶⁾, von L. H. SOMMER, L. Q. GREEN und F. C. WHITMORE⁷⁾ und von S. SLIWINSKI⁸⁾ näher beschrieben.

Das nächst höhere Homologe dieser Reihe, bei dem zwei tetrafunktionelle mit sechs monofunktionellen Einheiten verknüpft sind, ist das



Es handelt sich also um Glieder einer Reihe von kettenförmigen Verbindungen, die den Dimethylsiloxanen vergleichbar sind, wobei aber an Stelle der Methylgruppen Trimethylsiloxygruppen getreten sind.

Im Gegensatz zu den Dimethylsiloxanen können bei den QM-Verbindungen neben (bei jenen nur möglichen) Ketten und Ringen zusätzlich Verzweigungen und Vernetzungen auftreten, wodurch die Zahl der sich bildenden Verbindungen erhöht und die Abtrennung definierter Substanzen erschwert wird.

⁵⁾ Ein hochgestelltes H am Symbol bedeutet, daß am Silicium eine Methylgruppe durch ein Wasserstoffatom ersetzt ist.

⁶⁾ N. WRIGHT u. M. J. HUNTER, J. Amer. chem. Soc. **69**, 806 (1947); Brit.P. 627136 v. 29. 7. 1949, s. Chem. Abstr. **44**, 4284 b (1950).

⁷⁾ L. H. SOMMER, L. Q. GREEN u. F. C. WHITMORE, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3253 (1949).

⁸⁾ S. SLIWINSKYI, J. prakt. Chem. [4] **2**, 243 (1955).

Der Siedepunkt des von uns nicht abgetrennten Oktakis(trimethylsiloxy)trisiloxans (Q_3M_8 , III) dürfte bei etwa 370°C liegen. Arbeitet man bei vermindertem Druck, so liegen die Siedepunkte der verschiedenen Homologen und Isomeren so dicht beieinander, daß eine Abtrennung schon des III durch fraktionierte Destillation nicht mehr gelingt. Versuche, durch chromatographische Adsorption an Kohle oder Tonerde zu einer Trennung zu kommen, führten nicht zum Ziele.

Wider Erwarten war die noch abtrennbare Verbindung II fest (Fp. $\approx 255^\circ\text{C}$). Sie ließ sich durch Umkristallisieren reinigen.

Bei der Kohydrolyse von Siliciumtetrachlorid und Trimethylchlor-silan bildeten sich (auch bei Anwendung eines großen Überschusses an letztem und viel Äther als Lösungsmittel) stets kieselsäureartige, unlösliche hochpolymere Festprodukte.

Verwendete man als monofunktionelle Komponente Hexamethyldisiloxan (MM) in 80proz. Schwefelsäure und tropfte man dazu unter kräftigem Rühren und Eiskühlung Siliciumtetrachlorid („Äquilibrierung“), so erhielt man nach Verdünnen mit Wasser, Auswaschen und Abdestillieren des überschüssigen MM weniger hoch kondensierte Produkte. Im Vakuum ließen sich mit Hilfe einer Fraktionierkolonne die bei 60 bis 80°C siedenden, in der Hauptsache aus I bestehenden Anteile (50% Ausbeute) abtrennen. Zurück blieb ein Öl, das beim Abkühlen einen dicken Kristallbrei (12%) gab. Die Kristalle wurden abfiltriert und dreimal aus Alkohol umkristallisiert (s. Tab. 2).

II ist löslich in Äther, Aceton, n-Hexan, Benzol, Alkohol. Der letzte eignet sich zum Umkristallisieren. Es kristallisiert dabei in tannenzweig-ähnlich angeordneten, weichen, wachsähnlichen, verknetbaren Kristallen. Sie ließen sich im Vakuum bei 95 bis 100°C unter Wiederabscheiden genauso geformter Kristalle sublimieren.

Mit Natronlauge und Schwefelsäure trat keine Reaktion ein. In einer Flamme entzündete sich der Stoff sehr rasch und brannte mit grau rußender Flamme von selbst weiter. Er hinterließ einen weißen Rückstand von feinteiliger Kieselsäure. Beim Erhitzen an der Luft trat Abspaltung von Formaldehyd erst nach längerer Zeit auf, so daß II bei 303°C ohne merkliche Zersetzung destilliert werden konnte (s. Tab. 3).

II und die höheren Homologen der QM-Reihe lassen sich unter Bildung von Trimethylehlor-silan auch aus I mit trockenem Chlorwasserstoff und wasserfreiem Calciumchlorid darstellen.

Die Gemische der höheren QM-Homologen besitzen schon bei verhältnismäßig niedrigem Durchschnittsmolekulargewicht hohe Viskosität. Ein Öl mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 1042, das dem Q_4M_{10} ent-

sprache, hatte bei 20° C eine Viskosität von 3740 cSt. (Ein Dimethylsilikonöl gleicher Viskosität müßte ein Molgewicht von über 40 000 haben.) Der Viskositätstemperaturkoeffizient

$$\frac{\nu_{38} - \nu_{99}}{\nu_{38}} \quad \begin{array}{l} \nu_{38} = \text{Viskosität in cSt bei } 38^\circ \text{ C} \\ \nu_{99} = \text{Viskosität in cSt bei } 99^\circ \text{ C} \end{array}$$

dieser Substanzen liegt bei etwa 0,95 (Dimethylsilikonöle $\approx 0,6$).

Siloxane aus Methyltrichlorsilan und Trimethylechlorsilan

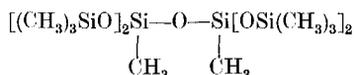
Kohydrolysiert man trifunktionelles Methyltrichlorsilan (T) mit monofunktionellem Trimethylechlorsilan (M), so kommt man zu einer homologen Reihe, deren Anfangsglied



Tris(trimethylsiloxy)methylsilan (T₃M₁, IV)

ist.

Das nächst höhere Homologe wäre dann das



Tetrakis(trimethylsiloxy)-1,3-dimethyldisiloxan (T₂M₄, V).

Ihm würde das T₃M₅ folgen. Es sind also „Dimethylsiloxane“, bei denen eine Methylgruppe der difunktionellen Komponente durch die Gruppe (CH₃)₃SiO ersetzt ist.

Besserer Ausbeute wegen wurde auch bei Herstellung dieser Verbindungen vom Hexamethyldisiloxan in 80proz. Schwefelsäure ausgegangen. IV wurde dabei mit etwa 20%, V mit etwa 5% Ausbeute gewonnen (s. Tab. 2).

IV hatte in Übereinstimmung mit W. PATNODE und D. F. WILCOCK⁹⁾ und mit R. O. SAUER, W. J. SCHEIBER und S. D. BREWER¹⁰⁾ einen Kochpunkt von $\approx 192^\circ \text{ C}$.

Da das gefundene Molgewicht von V zu niedrig lag, wurde es aus der gefundenen Dichte, dem gefundenen Brechungsindex und den von R. O. SAUER¹¹⁾ angegebenen Werten für die Bindungsrefraktionen nach der LORENZ/LORENTZschen Gleichung berechnet. Dabei ergab sich recht gute Übereinstimmung mit dem aus der Formel T₂M₄ berechneten Molgewicht (s. Tab. 3). Wir nehmen deshalb an, die gesuchte Verbindung vor uns zu haben.

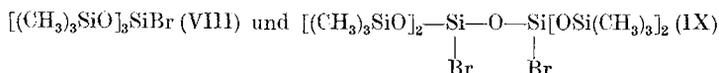
⁹⁾ W. PATNODE u. D. F. WILCOCK, J. Amer. chem. Soc. **68**, 362 (1946).

¹⁰⁾ R. O. SAUER, W. J. SCHEIBER u. S. D. BREWER, J. Amer. chem. Soc. **68**, 963 (1946).

¹¹⁾ R. O. SAUER, J. Amer. chem. Soc. **68**, 954 (1946).

VI und VII reagierten mit Lithiumaluminiumhydrid sehr heftig unter Gasentwicklung.

Sie gaben mit Zinntetrachlorid weiße Anlagerungsverbindungen. Bei der Bromierung von VI und VII konnten die entsprechenden Bromsilane



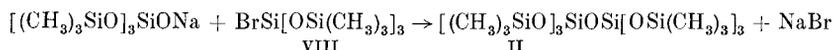
Tris(trimethylsiloxy)-bromsilan

Tetrakis(trimethylsiloxy)-1,3-dibromdisiloxan

isoliert werden (s. Tab. 2 und 3).

Bei der Hydrolyse von VIII hätte II entstehen müssen. Das zunächst entstandene Tris(trimethylsiloxy)silanol $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{SiOH}$ (X) (s. Tab. 2 und 3) konnte jedoch auch mit den stärksten Mitteln nicht zur Kondensation gebracht werden; es ließ sich sogar sehr gut abdestillieren, ohne daß Wasser abgespalten wurde.

Die Umsetzung des entsprechenden Natriumsilanolats mit VIII führte zu II:



Die so dargestellte Verbindung zeigte dieselben Meßwerte wie oben.

Bei der Ko-hydrolyse von Tris-(trimethylsiloxy)bromsilan (VIII) mit Trimethylchlorisan konnte neben I auch II erhalten werden.

Tabelle 1
Siedepunkte

Siloxan		Siedepunkt °C	Siedepunkts- erhöhung je Siloxaneinheit
QM ₄	I	221	27
Q ₂ M ₆	II	303	
TM ₃	IV	192	32
T ₂ M ₄	V	256	
T ^H M ₃	VI	185	28
T ₂ ^H M ₄	VII	240	

Nebenstehend seien die Kochpunkte der bisher angeführten Verbindungen zusammengestellt.

Die Siedepunktserhöhung für jede zusätzliche Siloxaneinheit beträgt also etwa 30° C.

Um Dimethylmonochlorsilan darzustellen, wurde Methylchlorid mit Methylmagnesiumbromid umgesetzt:



Dimethylmonochlorsilan hat einen Kochpunkt von 35,5° C¹⁴⁾ (s. u.). Es konnte deshalb von dem aus der GRIGNARD-Lösung stammenden

¹⁴⁾ R. N. LEWIS u. A. E. NEWKIRK, J. Amer. chem. Soc. **69**, 703 (1947) berechneten den Siedepunkt zu 39,1° C; C. A. MACKENZIE, A. P. MILLS u. J. M. SCOTT, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2033 (1950) berechneten 35,5° C.

¹⁵⁾ R. OKAWARA u. M. SARIYAMA, J. chem. Soc. Japan; Ind. Chem. Sect. **58**, 805 (1955); ref. in Chem. Abstr. **50**, 11939 g (1956).

Äther nicht abgetrennt werden. Deshalb wurde das gesamte Umsetzungsprodukt hydrolysiert, wobei Tetramethyl-1,3-dihydrodisiloxan ($M^H M^H$, XI, Kochpunkt: $71,5^\circ \text{C s. u.}$)¹⁶⁾ entstand (s. Tab. 2 und 3). Das Dimethylmonochlorsilan konnte durch Wiederaufspalten von XI mit trockenem Chlorwasserstoff in Gegenwart von wasserfreiem Calcium-

Tabelle 2
Elementaranalysen

Verbindung	% C	% H	% Si	% Hal	% OH
II (Q_2M_6) gef. 1.	35,4	8,6	37,3	—	0,2 ¹⁷⁾
2.	35,5	8,5	37,3	—	0,3 ¹⁷⁾
berechnet aus Summenformel	35,6	8,96	37,0	—	—
V (T_2M_4) gef.	36,6	9,1	36,2		
berechnet aus Formel	36,6	9,2	36,7		
VI ($T^H M_3$) gef.	36,4	9,2	37,6		
berechnet aus Formel	36,4	9,5	37,9		
VII ($T_2^H M_4$) gef.	33,6	8,7	38,6		
berechnet aus Formel	33,4	8,9	39,1		
VIII ($[(CH_3)_3SiO]_3SiBr$) gef.	29,3	7,1	30,4	% Br 21,9	
berechnet aus Formel	28,9	7,2	29,9	21,3	
IX ($[(CH_3)_3SiO]_2Si-O-Si[OSi(CH_3)_3]_2$) gef.				% Br 27,4	
berechnet aus Formel				27,1	
X ($[(CH_3)_3SiO]_3SiOH$) gef.	35,0	8,8	36,1		4,7
berechnet aus Formel	34,8	9,0	35,8		5,4
$(CH_3)_2HSiCl$ gef.	25,6	7,4		% Cl 38,4	
berechnet aus Formel	25,4	7,5		37,5	
XI ($[(CH_3)_2HSi]_2O$) gef.	36,6	10,4	39,2		
berechnet aus Formel	35,8	10,5	41,8		

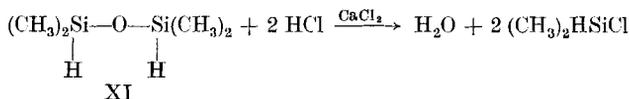
¹⁶⁾ J. L. SPEIER, jr., J. A. WEBSTER u. G. H. BARNES, J. Amer. chem. Soc. **79**, 975 (1957).

¹⁷⁾ Der gefundene geringe Gehalt an OH-Gruppen ist auf Verunreinigung zurückzuführen.

Tabelle 3
Physikalische Daten

Verbindung	Sdpkt.	d_4^{20}	n_D^{20}	Mol- gew. aus Formel	Mol- gew. gef.	Molgew. nach LORENZ- LORENTZ
II (Q_2M_6)	303			607,4	583	
V (T_2M_4)	256	0,893	1,3947	459,0	418	460,4
VI (T^HM_3)	185	0,849	1,3863	296,7	281	295,8
VII ($T_2^HM_4$)	240	0,891	1,3915	431,0	431	430,1
VIII ($[(CH_3)_3SiO]_3SiBr$)	211	1,035		375,6	388	
IX ($[(CH_3)_3SiO]_2Si-O-Si[OSi(CH_3)_3]_2$) <div style="text-align: center; margin-left: 100px;"> $\begin{array}{c} \\ Br \\ \end{array}$ $\begin{array}{c} \\ Br \\ \end{array}$ </div>	282			588,8		
X ($[(CH_3)_3SiO]_3Si(OH)$)	207,5	0,918	1,3984	313,5		
$(CH_3)_2HSiCl$	35,5	0,863		94,6	99	
XI ($[(CH_3)_2HSi]_2O$)	71,5	0,756	1,3915	134,3	142	134,4

chlorid sehr rein (s. Tab. 2 und 3) erhalten werden:



XI reduziert sogar verdünnte Kupfersulfatlösung.

Der Versuch, XI in konz. Schwefelsäure mit Siliciumtetrachlorid, Methyltrichlorsilan oder Siliciumchloroform umzusetzen, mißlang, weil es die Schwefelsäure reduzierte.

Diskussionsbemerkung Prof. W. NOLL, Leverkusen

Wir haben in jüngerer Zeit ebenfalls TM-Polymere niederen Molgewichts — und zwar mit Phenyl-T-Siloxaneinheiten — hergestellt und an diesen Produkten ebenso wie der Vortragende an den entsprechenden reinen Methylsiloxanen eine abnorm starke Zunahme der Viskosität mit steigendem Molgewicht feststellen können, die im Vergleich zu den Verhältnissen bei reinen Dimethylpolysiloxanölen höchst auffällig ist. Der Effekt dürfte wenigstens teilweise eine Folge des verzweigten Baues der Molekeln sein.

Radebeul-Dresden, Institut für Silikon- und Fluorkarbonchemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Februar 1959.