

Die Synthese von Polyorganometallsiloxanen und die Erforschung ihrer Eigenschaften¹⁾

VON K. A. ANDRIANOW und A. A. SHDANOW

Inhaltsübersicht

In letzter Zeit sind Verfahren zur Herstellung von Polymeren beschrieben worden, deren Ketten aus Silicium-, Sauerstoff- und Metallatomen aufgebaut sind. Es wurden neben anderen z. B. dargestellt: Polyorganoaluminosiloxane²⁾, Polyorganotitansiloxane³⁾, Polyorganoborsiloxane⁴⁾ und Polyorganozinnsiloxane⁵⁾.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Darstellung von Polymeren, deren Molekelketten abwechselnd Silicium-, Sauerstoff- und Aluminiumatome enthalten.

Siliciumorganische Verbindungen, bei denen eine Hydroxyl-Gruppe an das Siliciumatom gebunden ist, zeigen hohe Reaktionsfähigkeit gegenüber Elementen, die zur Ausbildung positiver Ladungen und positiv geladener Ionen fähig sind. Das Triäthylsilanol z. B. besitzt gegenüber metallischem Natrium größere Reaktionsfähigkeit als tertiärer Heptylalkohol. In unseren⁵⁾⁶⁾ wie auch in Arbeiten anderer Forscher⁷⁾ wurde gezeigt, daß Triäthylsilanol mit Aluminium zu reagieren vermag, wobei sich unter Wasserstoffaustritt Aluminiumtriäthylsilanolat bildet. Diese hohe Reaktionsfähigkeit gegenüber Metallen kann durch die durch das Siliciumatom bedingte, deutlich ausgeprägte positive Ladung erklärt werden, die ihrerseits eine hohe Beweglichkeit

¹⁾ Vorgetragen auf dem Symposium für organ. und nichtsilikatische Siliciumchemie, Dresden vom 12. bis 14. Mai 1958 von A. A. SHDANOW.

²⁾ K. A. ANDRIANOW, A. A. SHDANOW, T. N. GANINA, Mitteilungen des V. Ch. O. — D. I. MENDELEJEV, **3**, 2 (1955).

³⁾ K. A. ANDRIANOW, T. N. GANINA, J. E. N. CHRUSTALEWA, Nachrichten der Akad. d. Wiss. d. UdSSR, O. Ch. N., **1**, 74 (1956).

⁴⁾ K. A. ANDRIANOW, A. A. SHDANOW u. L. M. WOLKOWA, Thesen der Vorträge auf der 9. Allunionskonferenz für hochmolekulare Verbindungen. Nachrichten der Akad. d. UdSSR, 1956, S. 45.

⁵⁾ K. A. ANDRIANOW, Autorenzusammenkunft 71115, 15. 2. 1947.

⁶⁾ K. A. ANDRIANOW, A. A. SHDANOW u. S. A. PAWLOW, Ber. d. Akad. d. Wiss. **102**, 85 (1955).

⁷⁾ C. A. WIBERG, C. A. KANZLER, DBP. 937557 v. 12. 1. 1956.

des Wasserstoffatoms der an das Siliciumatom gebundenen Hydroxyl-Gruppe zur Folge hat. Bekanntlich kondensieren hydroxylhaltige polymere siliciumorganische Verbindungen beim Erhitzen zu Produkten von noch höheren Polymerisationsgrad. Führt man diese Kondensation in Gegenwart von Metallen durch, so können die Hydroxyl-Gruppen in zweierlei Weise reagieren:

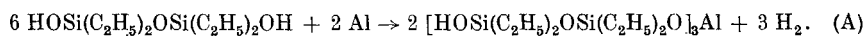
1. Ist die Reaktionsgeschwindigkeit der intermolaren Kondensation der Hydroxyl-Gruppen größer als die Reaktionsgeschwindigkeit der Einwirkung des Metalls auf die Hydroxyl-Gruppe, so werden sich vorwiegend rein siliciumorganische Polymere bilden.

2. Verhalten sich die Reaktionsgeschwindigkeiten zueinander umgekehrt, so geht ein Polymeres mit Metallsiloxan-Bindungen hervor.

Die Reaktionsfähigkeit der hydroxylhaltigen organischen Siliciumverbindung gegenüber Metallen ist durch deren individuelle Eigenschaften und durch die mehr oder weniger ausgeprägte Neigung der Hydroxylgruppen, intermolare Kondensation einzugehen, bedingt. Es ist anzunehmen, daß Verbindungen mit mehr als einer an das Siliciumatom gebundenen OH-Gruppe gegenüber Metallen geringe Reaktionsfähigkeit aufweisen, da sie sich leicht zu Polymeren kondensieren, die praktisch keine Hydroxylgruppen mehr enthalten. Benutzt man dagegen Verbindungen mit nur einer an das Siliciumatom gebundenen Hydroxyl-Gruppe, so werden sie mit Metallen verhältnismäßig leicht zu Polyorganometall-Siloxanen reagieren. Die Art des Ablaufes des chemischen Vorganges wird außerdem durch die Reaktionsbedingungen, z. B. durch die Verwendung von Katalysatoren bestimmt.

Nach unseren Untersuchungen reagiert Diäthylsilandiol praktisch nicht mit metallischen Aluminium. Es tritt hauptsächlich intermolare Kondensation zu Polydiäthylsiloxanen ein. Das 1,3-Dioxy-tetraäthylidisiloxan dagegen reagiert mit Aluminium leicht unter Bildung von Polyäthylalumino-Siloxanen. Polyphenylsiloxane mit geringer Anzahl von Hydroxyl-Gruppen sind gegenüber Aluminium reaktionsfähiger als das Diäthylsilandiol. Die Reaktionsfähigkeit hydroxylhaltiger organischer Siliciumverbindungen gegenüber Aluminium ist aus Tab. 1 zu ersehen.

1,3-Diäthoxy-tetraäthylidisiloxan reagiert danach offenbar nach folgender Gleichung:

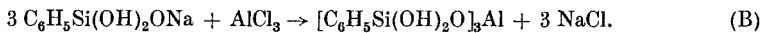


Polyorganoaluminosiloxane wurden auch durch Co-Hydrolyse von Halogen- oder Alkoxyderivaten der entsprechenden Metalle mit Alkyl- oder Arylhalogensilanen dargestellt.

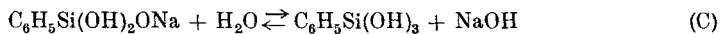
Tabelle 1

Nr.	Stoff	Metall	An der Reaktion beteiligte OH-Gruppen (%)
1.	(C ₂ H ₅) ₃ SiOH	Al	88,0
2.	(C ₂ H ₅) ₂ Si(OH) ₂	Al	1,2
3.	HO Si(C ₂ H ₅) ₂ OSi(C ₂ H ₅) ₂ OH	Al	58,2
4.	Polyphenylsiloxan (Ae)	Al	9,0
5.	Polyphenylsiloxan (Ch)	Al	5,5

Die Natriumsalze der Alkylsilantriole (Na-alkylsiliconate) sind bekanntlich Salzen schwacher organischer Säuren ähnlich. Jene werden deshalb mit Aluminiumchlorid in folgender Weise reagieren:

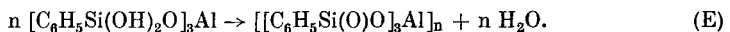


Diese Bildung von Organoaluminosiloxanen wird von den Reaktionsbedingungen weitgehend abhängen. Ist bei der Umsetzung in nennenswerten Mengen Wasser vorhanden, muß sich vor allem Aluminiumoxydhydrat bilden:



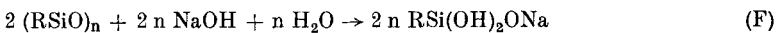
Wasserabwesenheit wird die Reaktion B begünstigen, da alle im Umsetzungsgemisch vorhandenen Stoffe außer dem Natriumchlorid in organischen Stoffen löslich sind.

Wir fanden ferner, daß bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Mononatriumsalze des Phenylsilantriois, des Äthylsilantriois und auf das Dinatriumsalz des 1,3,5-Triphenyl-1,3,5-trimethyltrisiloxans anschließend an den Vorgang (B) nach folgender Gleichung Polyorganaluminosiloxane entstehen:



Die sogewonnenen Polymeren sind feste, spröde, glasähnliche in Benzol, Alkohol und Aceton lösliche Stoffe. Beim Verdampfen des Lösungsmittels entstehen an festen Flächen aus den Lösungen durchsichtige Filme.

Die von uns verwendeten Natriumalkylsilantriole wurden aus den Polyorganosiloxanen mit der entsprechenden Menge Natronlauge dargestellt.



Sie sind feste kristalline, kristallwasserhaltige Stoffe. Ihr Wassergehalt ist von den Bedingungen bei der Umkristallisation, der Art des Lösungsmittels und dem Trockenverfahren abhängig. Je nach Höhe ihres Gehaltes an Kristallwasser sind sie in Alkohol und Aceton mehr oder weniger löslich.

Experimenteller Teil

Diäthylsilandiol wurde nach einem früher beschriebenen Verfahren⁸⁾ hergestellt. Schmp.: 95,5°.

Das 1,3-Dioxy-tetraäthylsiloxan wurde durch Hydrolyse von Diäthyl-diäthoxysilan gewonnen: 210 g (1,19 Mol) frischdestilliertes Diäthyl-diäthoxysilan (Sdp. 156–157°), 210 g Wasser und 1 Tropfen 15proz. HCl wurden 4 Stunden auf 75–90° C erhitzt. Die wäßrige Schicht wurde danach von der organischen Schicht getrennt. Diese wurde sorgfältig mit Wasser gewaschen und über K₂CO₃ getrocknet. Danach wurde sie im Vakuum 3 Stunden lang auf 70° C erhitzt und anschließend im Vakuumexsikkator über CaCl₂ auf konstantes Gewicht gebracht. Es wurden 116 g erhalten (88% Ausbeute).

OH⁹⁾ Molgew.¹⁰⁾

C₈H₂₂O₃Si₂ (222) gef. (%): 15,8 215
ber. (%): 15,3.

Polyphenylsiloxan-Harz (Ae). Zu einem Gemisch von 424 g Wasser und 212 g Dibutyläther wurden unter starkem Rühren und Kühlen 212 g (1 Mol) in 212 g Toluol gelöstes Phenyltrichlorsilan gegeben. Danach wurde die wäßrige Schicht von der organischen Schicht abgetrennt und diese mit Wasser neutral gewaschen. Sie wurde dann über Natriumsulfat getrocknet und schließlich davon abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde bei Temperaturen bis zu 70° C bis zu einem Restdruck von 20 mm abgetrieben. Zur Entfernung von Lösungsmittelresten wurde das Harz im Vakuumtrockenapparat bei 100° C bei 10 mm auf konstantes Gewicht gebracht. Es wurden 117 g Harz (91% Ausbeute) gewonnen.

Si OH
Gef. (%): 20,0 7,6.

Ein weiteres Polyphenylsiloxan-Harz (Ch) wurde durch Hydrolyse von Phenyltriäthoxysilan in salzsaurer wäßriger Lösung gewonnen. Ein aus 240 g (1 Mol) Phenyltriäthoxysilan, 240 g Toluol und 240 g 10proz. Salzsäure bestehendes Gemisch wurde 1 Stunde lang gekocht, danach die wäßrige Schicht von der organischen Schicht abgetrennt und diese in der oben beschriebenen Weise aufgearbeitet. Dabei wurden 103 g Harz erhalten (80% Ausbeute).

Si OH OC₂H₅
Gef. (%): 20,5 5,9 4,2.

Reaktion des Aluminiums mit den organischen Silicium-Verbindungen

Die Reaktion wurde in einem Reagenzglas, das mit einer Gasbürette verbunden war, mit wäßriger gesättigter Kochsalzlösung als Sperrflüssigkeit ausgeführt. Je nach Art

⁸⁾ P. A. DIGIORGIO, L. H. SOMMER u. F. C. WHITMORE, J. Amer. chem. Soc. **68**, 344 (1946).

⁹⁾ Nach Tschugaeff-Zerewitinoff.

¹⁰⁾ kryoskopisch in Benzol.

des Stoffes wurde mit Xylol oder ohne Lösungsmittel bei verschiedenen Temperaturen und Erhitzungszeiten gearbeitet. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reagenzglas auf die Temperatur des es umgebenden Wassermantels abgekühlt, der ausgeschiedene Wasserstoff gemessen und nach üblichen Methoden auf Normalbedingungen unter Berücksichtigung von Dampfdruckkorrekturen umgerechnet.

Umsetzung von Diäthylsilandiol mit Aluminium

Die Umsetzung wurde ohne Lösungsmittel 2 Stunden lang bei 150° C vorgenommen. Ergebnisse siehe Tab. 2.

Tabelle 2

Nr.	Diäthylsilandiol in g	H ₂ ml (Norm.-Bed.)	An der Reakt. beteil. %
1.	4,0845	8,4	1,1
2.	2,0835	3,5	0,9
3.	2,1104	5,9	1,5
4.	2,3820	5,3	1,2

Umsetzung von 1,3-Dioxy-tetraäthylidisiloxan mit Aluminium

Die Reaktion wurde durch Erhitzen eines innigen Gemisches aus 1,3-Dioxytetraäthylidisiloxan und Aluminium ohne Lösungsmittel ausgeführt. Reaktionstemperatur und -zeit 250° C; 1,5 Stunden. Ergebnisse s. Tab. 3.

Tabelle 3

Nr.	1,3-Dioxytetraäthylidisiloxan in g	H ₂ ml (Norm.-Bed.)	An der Reakt. beteil. OH- Gruppen(%)
1.	1,0500	60	57,0
2.	0,9796	58	59,1
3.	1,1480	51	44,3
4.	1,0410	64	61,4
5.	0,9242	64	69,1

Umsetzung von Polyphenylsiloxan-Harzen mit Aluminium

Die Reaktion wurde mit Aluminium ohne Lösungsmittel und mit Natrium in Gegenwart von Toluol durchgeführt.

Reaktionstemperatur und -zeit im ersten Falle: 200° C und 2 Stunden; im zweiten Falle: 100° C und 2 Stunden.

Ergebnisse siehe Tab. 4.

Umsetzung von Natriumphenylsiliconat mit Aluminiumchlorid

Die Natriumsalze der Alkyl- und Arylsilane wurden nach einem früher beschriebenen Verfahren¹¹⁾ dargestellt.

¹¹⁾ K. A. ANDRIANOW, A. A. SHDANOW, Ber. d. Akad. d. Wiss. der UdSSR **114**, 1005 (1957).

Tabelle 4

Nr.	Art des Harzes	Metall	Angew. Harz g	H ₂ ml (Norm.-Bed.)	An der Reakt. beteil. OH-Gruppen %
1.	Ae	Al	1,1960	4,3	9,3
2.	Ae	Al	1,2844	4,4	8,8
3.	Ch	Al	0,7908	1,9	4,8
4.	Ch	Al	0,9491	3,0	6,3

0,075 Mol Na-Phenylsiliconat wurden in 130 ml Äthyläther aufgelöst. Zu dieser Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von 0,025 Mol Aluminiumchlorid in 35 ml Alkohol gegeben. Sofort setzte die Ausfällung eines Niederschlags ein, dessen Menge allmählich anwuchs. Nach 10stündigem Erhitzen am Rückflußkühler auf einem siedenden Wasserbad reagierte das Reaktionsgemisch noch schwach alkalisch. Zur völligen Neutralisation wurde eine geringe Menge einer Lösung von Aluminiumchlorid in Alkohol hinzugegeben und vom ausgeschiedenen Natriumchlorid abfiltriert. Es wurden insgesamt 3,63 g Niederschlag gesammelt, der 94,1% Natriumchlorid enthielt (Ausbeute: 77,8%). Aus dem Filtrat wurde der Alkohol abgetrieben, dabei fiel noch einmal eine geringe Menge Natriumchlorid aus, das gleichfalls abfiltriert wurde. Nach gänzlicher Entfernung des Alkohols (zum Schluß unter Vakuum) enthielt der Rückstand ein hartes, sprödes, in organischen Lösungsmitteln lösliches Harz.

		Si	Al
$\{[C_6H_5Si(O)O_3Al]_x$	gef. (%):	18,35	7,27
	ber. (%):	19,20	6,15.

Die Ergebnisse entsprechen also weitgehend den Berechnungen.

Umsetzung von Natriumäthylsiliconat mit Aluminiumchlorid

Die Reaktion wurde ebenso wie mit dem Natriumphenylsiliconat ausgeführt. 0,15 Mol Salz wurden in 225 ml Alkohol und 0,05 Mol Aluminiumchlorid in 75 ml Alkohol gelöst und beide Lösungen zusammengegeben. Es entstanden 7,58 g Natriumchlorid (86,43% Ausbeute). Nach Abtreiben des Alkohols erhielt man 9,35 g farbloses, sprödes, in organischen Lösungsmitteln lösliches Harz (Ausbeute 63,53%).

		C	H	Si	Al
$\{[C_2H_5Si(O)O_3Al]_x$	gef. (%):	24,45	5,79	27,43	8,68
	ber. (%):	24,48	5,14	28,60	9,16.

Man findet also gute Übereinstimmung.

Umsetzung des Natriumsalzes des 1,3,5-Triphenyl-1,3,5-trimethyltrisiloxans mit Aluminiumchlorid

Die Reaktion wurde wie oben beschrieben mit Lösungen von 0,05 Mol Salz in 90 ml Alkohol und 0,05 Mol Aluminiumchlorid in 60 g Alkohol durchgeführt. Es entstanden 5,38 g Natriumchlorid (92,1% Ausbeute). Nach Abtreiben des Alkohols wurden 20,31 g des Polymeren (83,42% Ausbeute) gewonnen.

		C	H	Si	Al	Cl
	gef. (%):	37,60	5,10	21,47	8,84	1,49.

Zusammenfassung

1. Es wurde die Reaktion von Natrium, Magnesium und Aluminium mit Diäthylsilandiol, 1,3-Dioxy-tetraäthylidisiloxan und hydroxylhaltigen Polyphenylsiloxan-Harzen erforscht. Dabei wurde festgestellt, daß sie mit den Metallen unter Wasseraustritt und Bildung von Metall-siloxan-Bindungen reagieren.

2. Die Reaktionsfähigkeit dieser siliciumorganischen Verbindungen ist von der jeweiligen Festigkeit der Hydroxyl-Bindung abhängig. Verbindungen, die leicht intermolare Kondensationen eingehen, reagieren nicht mit Metallen. Verbindungen, die verhältnismäßig feste Hydroxyl-Bindungen besitzen, reagieren mit Metallen dagegen leicht.

3. Es wurde gezeigt, daß durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Natriumsalze des Phenyl- und Äthylsilantriols und des 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triphenyltrisiloxans polymere Polyorganoaluminosiloxane entstehen.

Moskau, Elektrotechnisches Institut W. I. Lenin.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Februar 1959.