

D. Vorträge über Chemie der Plaste

Über Silikone. II.¹⁾

Über den augenblicklichen Stand und die voraussichtliche zukünftige Entwicklung der Silikonchemie

VON RICHARD MÜLLER

Mit 7 Abbildungen

Festvortrag zur 550-Jahrfeier der Universität Leipzig

Alkyl- und Arylchlorsilane, die Vorprodukte der Silikone, sind seit 1863 bekannt, wo sie erstmalig von FRIEDEL, CRAFTS und LADENBURG durch Umsetzen von Siliziumtetrachlorid mit Zinkalkylen gewonnen wurden. Eine Vereinfachung der Herstellung mit Hilfe von GRIGNARD-Verbindungen fanden 40 Jahre später im Jahre 1904 gleichzeitig in England F. ST. KIPPING und in Deutschland W. DILTHEY.

Da man bis zum Jahre 1941 kein besseres Verfahren entdeckt hatte, mußte man, als man zwischen 1934 und 1940 der technischen Brauchbarkeit organischer Polysiloxane Beachtung zu schenken begann, die für die Darstellung von Silikonen notwendigen Alkyl- und Arylchlorsilane zunächst sogar großtechnisch über GRIGNARD-Verbindungen gewinnen.

Es bestand aber trotzdem der Wunsch, eine Reaktion zu finden, die sich leichter als diese Umsetzung über Alkylmagnesiumhalogenide, womöglich fortlaufend, durchführen ließe.

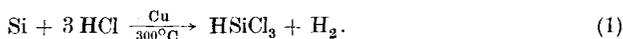
Sie wurde, wiederum beinahe 40 Jahre später, 1941/1942 in USA (ROCHOW²⁾) und Deutschland³⁾ fast gleichzeitig ausgearbeitet. In Deutschland wurde die Auffindung dadurch erleichtert, daß man seit 1933

¹⁾ 48. Mitt. s. RICH. MÜLLER u. H. BEYER, Chem. Ber. **92**, 1957 (1959).

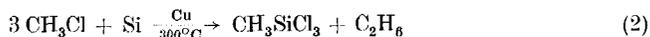
²⁾ E. G. ROCHOW, USP 2380995 (Sept. 1941); J. Amer. chem. Soc. **67**, 963 (1945).

³⁾ RICH. MÜLLER, DRP. Anm. C 57411 (Juni 1942); D.W.P. 5348; Chem. Techn. **2**, 41 (1950).

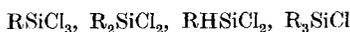
wußte, daß die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Silizium durch Kupfer beschleunigt wird⁴⁾.



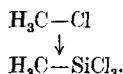
Es lag infolgedessen nahe, HCl durch $(\text{CH}_3)\text{Cl}$ auszutauschen und die Umsetzung



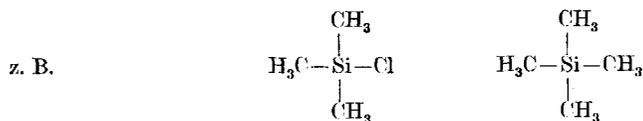
zu versuchen. Tatsächlich lassen sich, wie auch in Deutschland unabhängig von der amerikanischen Entwicklung seit 1942 bekannt war, so Verbindungen



und — in geringem Umfang — auch R_4Si herstellen. Die $\geq\text{C}-\text{Cl}$ -Bindung im Chlormethyl wird in die Gruppe $\geq\text{C}-\text{SiCl}_3$ umgewandelt.

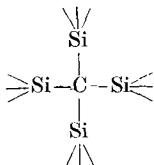


R ist bei den zu technisch erwünschten Produkten verarbeitbaren, organischen Chlorsilanen meist CH_3 oder C_6H_5 . Die Reaktion ist aber auf verschiedene andere Halogenalkyle und -aryle auch mit Erfolg angewandt worden. Bei dieser Art der direkten Synthese entstehen Verbindungen, bei denen das Silizium Zentralatom ist,



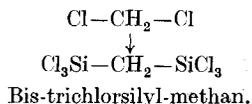
Darstellung von organischen Silizium-Verbindungen, bei denen der Kohlenstoff das Zentralatom ist, nach der direkten Synthese

Die direkte Synthese kann umgekehrt auch zur Darstellung von Verbindungen benutzt werden, bei denen der Kohlenstoff das Zentralatom ist und bei denen (im Höchstfall) vier Siliziumatome um diesen herum angeordnet sind.

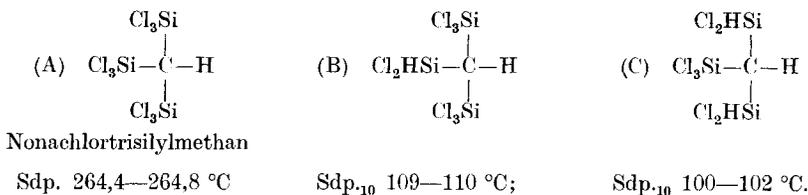


⁴⁾ RICH. MÜLLER, DRP 741/40 (ursprüngl. Geheimpatent); Chem. Techn. **2**, 7 (1950).

Es ist seit langem bekannt, daß Methylenechlorid mit Silizium—Kupfer-Gemischen nach der direkten Synthese umgesetzt werden kann.



Es erhob sich nun die Frage, ob die Reihe sich fortführen ließe und ob aus Chloroform mit Silizium—Kupfer-Gemischen Tri-silylmethane entstehen könnten. Wir hatten diese Umsetzung schon einmal 1934 untersucht⁵⁾. Es bildeten sich dabei in erheblichem Ausmaß HSiCl_3 , SiCl_4 und Si_2Cl_6 , aber keine organischen Verbindungen mit Silizium als Zentralatom (s. o.), die wir damals zu gewinnen wünschten, so daß wir die Versuche einstellten. Vor einigen Jahren haben wir diese Arbeiten wieder aufgenommen und bei Umsetzungen zwischen 300 und 400 °C neben den oben erwähnten Verbindungen und Di-silylmethanen folgende Tri-silylmethane⁶⁾ gefunden.



Vor allem (A) tritt in größeren Mengen auf.

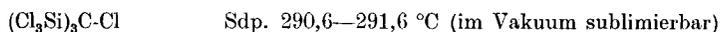
Daraus wurden dargestellt: die entsprechende Methylverbindung



und dann die beiden Alkoxyverbindungen



Schließlich konnte der Wasserstoff am Kohlenstoffatom durch Chlor ausgetauscht werden. Es entstand



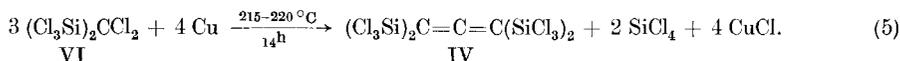
Tris-trichlorsilylchlormethan Schmp. 204,5 °C.

Das Merkwürdigste an dieser Verbindung ist ihre „Wasserlöslichkeit“ trotz vorhandener Verseifung. Wir konnten ihr Molgewicht auf Grund der Gefrierpunktserniedrigung infolgedessen nicht nur in organischen Lösungsmitteln, sondern auch in geschmolzenem Glaubersalz

⁵⁾ RICH. MÜLLER, Chem. Industrie 4, 562 (1952).

⁶⁾ RICH. MÜLLER u. G. SETZ, Chem. Ber. 91, 22 (1958); Angew. Chem. 66, 750 (1954).

Die nicht eingeklammerten Stoffe sind wirklich aufgefunden worden. Die Formeln in Klammern entsprechen angenommenen Zwischenverbindungen. Um den Ablauf VIII \rightarrow II \rightarrow I zu beweisen, gewannen wir durch Chlorieren von Methyltrichlorsilan Trichlormethyltrichlorsilan (VII). Wir setzten es mit Silizium—Kupfer-Gemischen um und konnten die in (4) angegebenen Vorgänge verwirklichen. Das Tetrakistrichlorsilyllallen (IV) vermochten wir ebenfalls aus Bistrichlorsilyldichlormethan (VI), das wir durch Chlorieren von Bistrichlorsilylmethan erhielten, mit Kupfer darzustellen.



Die Eigenschaften der wichtigsten, so gewonnenen Verbindungen sind in folgendem zusammengestellt:

Bis(trichlorsilyl)äthin $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiCl}_3$ (I)	Sdp. 173—174 °C	Schmp. 23—24 °C
Tetrakistrichlorsilyllallen $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{SiCl}_3)_2$ (IV)	124 °C (2 mm)	°C flüchtig
Tetrakis(trichlorsilyl)methan $(\text{Cl}_3\text{Si})_4\text{C}$	175—185 °C (3 mm) Subl.	420 °C (zers.)

Es konnten Abkömmlinge dieser Verbindungen gewonnen werden⁹⁾.

Durch Auffinden des Tetrakis(trichlorsilyl)methans wurde bewiesen, daß beim Silizium auch mit Tetrachlorkohlenstoff eine direkte Synthese möglich ist, wobei stufenweise Ersatz des Chlors in den C—Cl-Bindungen durch $-\text{SiCl}_3$ stattfindet. Gleichzeitig zeigte sich, daß die direkte Synthese nicht nur — wie wir im Anfang sahen — zur Gewinnung von Verbindungen mit Silizium als Zentralatom, sondern auch zur Herstellung von organischen Silizium-Verbindungen verwendet werden kann, in denen der Kohlenstoff Zentralatom ist (Kalottenmodell s. Abb. 1).

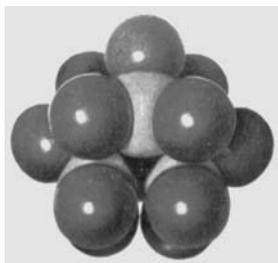
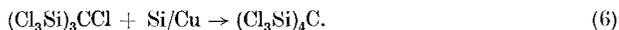


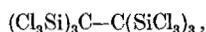
Abb. 1. Kalottenmodell des $(\text{Cl}_3\text{Si})_4\text{C}$

Oben war mitgeteilt worden, daß wir durch Chlorieren des „wasserunlöslichen“ $(\text{Cl}_3\text{Si})_3\text{CH}$ das „wasserlösliche“ $(\text{Cl}_3\text{Si})_3\text{CCl}$ (V) darstellen konnten. Als wir dieses mit Silizium—Kupfer-Gemischen umsetzten¹⁰⁾, erhielten wir auch das Tetrakis(trichlorsilyl)methan.



¹⁰⁾ Teil einer bei der Technischen Hochschule Dresden einzureichenden Dissertation von W. MÜLLER.

Das eigentlich auch erwartete Hexakis(trichlorsilyl)äthan



das durch Zusammenlagern zweier Tris(trichlorsilyl)methylradikale hätte entstehen können, vermochten wir bisher nicht zu finden. Wahrscheinlich kann sich diese Verbindung nicht bilden. Sie ist nämlich mit Atomkalotten nicht aufzubauen.

Diese und einige andere Beobachtungen bestärken uns in der Ansicht, daß das zwischenzeitlich sicher gebildete Radikal $(\text{Cl}_3\text{Si})_3\text{C}\cdot$ verhältnismäßig beständig ist, so daß vielleicht Aussicht besteht, es abzufangen.

Verseifung der organischen Chlorsilane über fünf- und sechsbindige Silizium-Zwischenverbindungen

Bei der technischen Erzeugung von Silikonen werden die nach der direkten Synthese dargestellten organischen Chlorsilane verseift. Dieser Vorgang



verläuft nicht so einfach, wie es die Gleichung angibt. Das Silizium besitzt angelegte, aber unbesetzte 3d-Bahnen (Abb. 2). Sie fehlen beim Kohlenstoff (Abb. 3). Die in beiden Bildern jeweils unbesetzte 2p- bzw.

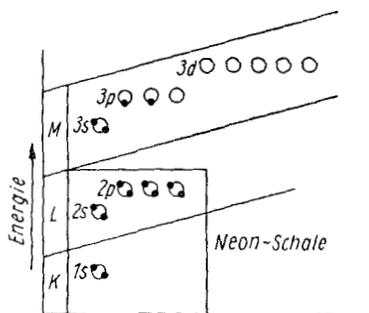


Abb. 2. Elektronenkonfiguration des Siliziums im Grundzustand (schematisch)

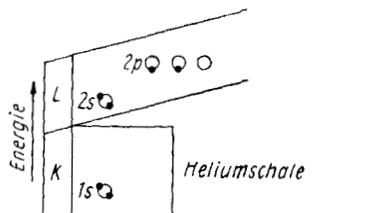
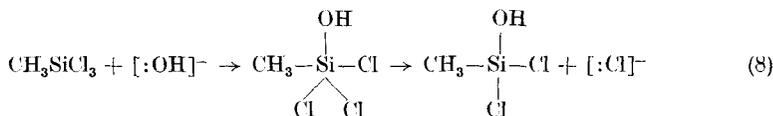


Abb. 3. Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffs im Grundzustand (schematisch)

3p-Bahn ist schon beim vierbindig gewordenen Kohlenstoff bzw. Silizium durch s^1p^3 -Hybridisierung in Anspruch genommen. Infolge der nur beim Silizium vorhandenen, in vierbindigem Zustand unbesetzten 3d-Bahnen kann dieses in Bindungen mit negativen Liganden mit nucleophilen Reagenzien fünf- und sechsbindig werden. ($s^1p^3d^2$ -Hybr.) Die Verseifung verläuft nach einer Theorie, die 1907 von PFEIFFER¹¹⁾, allerdings in der Sprache der Komplexchemie, für Zentral-

¹¹⁾ P. PFEIFFER, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 4036 (1907).

atome, die ihre Elektronenoktets erweitern können, aufgestellt worden ist, für Zinn- oder Siliziumhalogenide folgendermaßen:



Die Zwischenverbindung mit erweiterter Bindigkeit kann beim Silizium bei der Verseifung nicht abgetrennt werden, wohl aber, wie PFEIFFER¹²⁾ gezeigt hat, beim Zinn.

In anderen Fällen sind aber beständige Verbindungen mit fünf- und sechsbändigem Silizium bekannt. Es sei an das $[\text{SiF}_6]^{2-}$ -Ion erinnert. Siebenbindigkeit scheint es beim Silizium im Gegensatz zum Zirkonium nicht zu geben. $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ erwies sich als ein Doppelsalz aus $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{NH}_4\text{F}$.

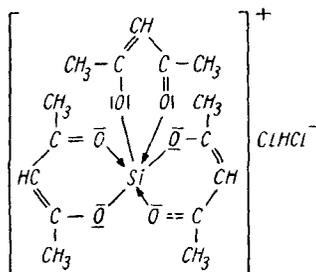


Abb. 4. Tris-acetyl-acetonyl-siliconiumwasserstoffdichlorid

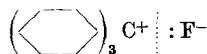
Der Beweis der Sechsbindigkeit ist vor allem dadurch erbracht, daß die Verbindung infolge oktaedrischer Anordnung zwei enantiomorphe Formen gibt, die spiegelbildlich gleich sind. Es besteht infolgedessen ein racemisches Gemisch aus rechts und links drehendem Anteil, das getrennt werden konnte¹⁴⁾.

DILTHEY¹³⁾ hat schon 1906 Chelat-Verbindungen mit sechsbändigem Silizium mit Acetylaceton, also einem Diketon, dargestellt (Abb. 4). Es ist das Tris(acetylacetonyl)siliconiumwasserstoffdichlorid. Der Beweis der Sechsbindigkeit ist vor allem dadurch erbracht, daß die Verbindung infolge oktaedrischer Anordnung zwei enantiomorphe Formen gibt, die spiegelbildlich gleich sind. Es besteht infolgedessen ein

Siliconium- und Selenium-Ion

Die Bindigkeit des Siliziums im Tris(acetylacetonyl)siliconiumwasserstoffdichlorid ist von 4 auf 6 erhöht. Es handelt sich also in erweitertem Sinne um eine „Onium“-Verbindung, und der von DILTHEY gewählte Name ist richtig.

Beim Kohlenstoff bezeichnet man z. B. das Ion im Tritylfluorid



auch heute noch häufig als „Carbonium“-Ion, obwohl es beim Kohlenstoff keine Onium-Verbindungen mit erweiterter Bindigkeit gibt. Der

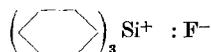
¹²⁾ P. PFEIFFER, Z. anorg. Chem. **87**, 235 (1914).

¹³⁾ W. DILTHEY, Liebigs Ann. Chem. **344**, 300 (1906); J. prakt. Chem. [2] **111**, 147 (1923).

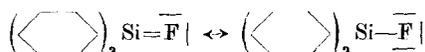
¹⁴⁾ S. K. DHAR, V. DORON u. ST. KIRSCHNER, J. Amer. chem. Soc. **80**, 753 (1958).

auf A. VON BAEYER zurückgehende Name „Carbonium“-Ion ist also irreführend, worauf schon wiederholt hingewiesen wurde¹⁵⁾. Das beim Tritylfluorid nachweisbare Ion muß richtig „Carbenium-Ion“ heißen.

Beim Silizium gibt es — wie wir eben sahen — ein „Siliconium-Ion“ mit erweiterter Bindigkeit. Das „Silenium-Ion“ mit vierbindigem Silizium, das man am Trisylfluorid¹⁶⁾



vergeblich aufzufinden versuchte, hat man bisher auch in anderen Fällen, wo man es vermutete, noch nicht überzeugend nachzuweisen vermocht. Man kann zu der Meinung kommen, daß die Bildung elektrovalenter Bindungen beim Silizium so lange erschwert ist, als die 3d-Bahnen nicht in Anspruch genommen sind, weil sich in der Bindung von Silizium und z. B. Fluor bei unbesetzten 3d-Bahnen mesomere Doppelbindungsanteile ausbilden, die die Bindung verstärken und eine Heterolyse erschweren.



Erst wenn die Doppelbindungsanteile durch Besetzen der 3d-Bahnen verschwinden, wie bei den Tris(acetylacetonyl)siliconiumverbindungen, können die Elektronegativitätsdifferenz und damit die Ionenanteile in der Bindung zwischen Silizium und Fluor voll zur Auswirkung kommen, und eine Heterolyse vermag stattzufinden.

Hierauf deutet, daß das neuerdings¹⁷⁾ dargestellte Bis(acetylacetonyl)methylchlorsilan (Abb. 5) sehr langsam, nun aber wahrscheinlich nach einem Ionenvorgang, verseift.

Die 3d-Bahnen sind bei ihm ausreichend belegt. Die Si—Cl-Bindung kann nunmehr heterolytisch unter Ausbildung eines fünfbindigen Siliconium-Ions spalten. Sehr schnell ablaufende Verseifung durch nucleophilen Angriff (8), wie wir sie etwa vom Siliziumtetrachlorid her kennen, vermag bei dieser Verbindung nun nicht mehr stattzufinden, da das Silizium bereits sechsbändig und die 3d-Bahnen beansprucht sind.

Diese Betrachtungen zeigen, daß es wohl wichtig wäre, nicht nur zwischen „Siliconium-“ und „Silenium-Ion“, die auch beide in der

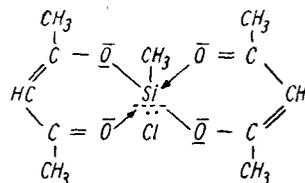


Abb. 5. Bis(-acetyl-acetonyl-)methylchlorsilan

¹⁵⁾ W. DILTHEY u. R. DINKLAGE, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1836 (1929); W. HÜCKEL, Theor. Grundlagen der Organ. Chemie, II, 552, Leipzig 1957.

¹⁶⁾ C. S. SWAIN, R. M. ESTEVE u. R. H. JONES, J. Amer. chem. Soc. **71**, 965 (1949).

¹⁷⁾ R. WEST, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3246 (1958).

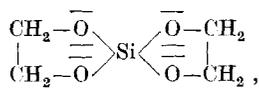
Literatur verwechselt werden, einerseits, sondern auch zwischen dem nicht möglichen „Carbonium-“ und dem „Carbenium-Ion“ andererseits, streng zu unterscheiden.

In den Abb. 4 und 5 sind kovalente Bindungen $-\overset{\parallel}{\text{C}}-\overset{\ominus}{\text{O}}-$ und covalent koordinative Bindungen $>\text{C}=\overset{\ominus}{\text{O}} \rightarrow$ auseinander gehalten worden. Das ist geschehen, um die Herkunft der Bindung von einer enolischen bzw. einer Carbonyl-Gruppe erkennen zu lassen. Für II kann auch $>\text{C}-\overset{\ominus}{\text{O}}-$ geschrieben werden, wodurch sich diese Unterschiede, aber auch Unterschiede zwischen diesen „Chelaten“ und den gleich zu besprechenden „Spiro“-Verbindungen (s. Tabelle 1) verwischen.

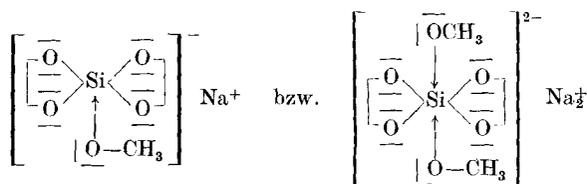
Umwandlung von Spirokieselsäureestern in Alkoxolate mit fünf- und sechsbindigem Silizium

Der Nachweis und die womöglich gelungene Abtrennung von Verbindungen mit fünf- und sechsbindigem Silizium ist nach dem Vorausgegangenem verständlicherweise für die in der nichtsilikatischen Silizium-Chemie bestehenden Ansichten von besonderer Bedeutung.

Durch MEERWEIN¹⁸⁾ ist bekannt, daß spirocyclische Kieselsäureester, z. B. der Diglykolester



alkoholische Natriummethylatlösung verbrauchen und sich mit geeigneten Indikatoren ziemlich scharf titrieren lassen. Es bilden sich offenbar infolge der unbesetzten 3d-Bahnen, durch die spirocyclische Struktur besonders begünstigt, Verbindungen mit fünf- und sechsbindigem Silizium



Daß beim Glykolester in Wirklichkeit nicht das Monomere, wie MEERWEIN glaubte, sondern ein polymeres Produkt¹⁹⁾ vorliegt, ist un-

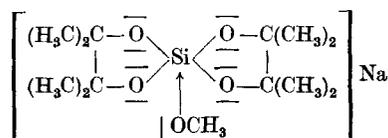
¹⁸⁾ H. MEERWEIN u. TH. BERSIN, Liebigs Ann. Chem. **476**, 113 (1929); H. MEERWEIN u. W. KAIRIES, Diss. Marburg 1934; Angew. Chem. **63**, 489 (1951).

¹⁹⁾ H. STAUDINGER u. W. HAHN, Makromol. Chem. **11**, 51 (1953).

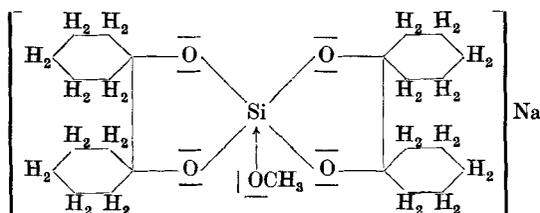
wesentlich, zumal die Beobachtung, wie gefunden wurde, für eine Reihe sicher monomerer spirocyclischer Kieselsäureester gilt (s. u.). Schon beim Tetraäthoxysilan soll nach MEERWEIN¹⁸⁾ eine Aufnahme von Alkoholat in den unbesetzten 3d-Bahnen wenigstens andeutungsweise bemerkbar sein.

Wir haben uns mit der Auswirkung der unbesetzten 3d-Bahnen am Silizium bei Spirokieselsäureestern beschäftigt²⁰⁾ und bisher durch Titration mit Na-methylat oder, was noch besser geht, mit Natriumcolaminat, $\text{NaOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, festgestellt, daß folgende monomere Ester Neigung zeigen, ganz oder teilweise fünfbindig zu werden (Tabelle 1).

Darüber hinaus konnten folgende Na-alkoxolate mit voll fünfbindigem Silizium als sehr hygroskopische Verbindungen analysenrein dargestellt werden:

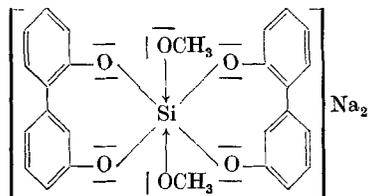


Natrium-bis-tetramethyläthylenglykolatomethanolato-silikat



Natrium-bis-dicyclohexanolato-methanolato-silikat

Aus der Titration des Diphenolesters mit Na-alkoholat kann man schließen, daß sich folgende Verbindung mit sechsbändigem Silizium bildet.



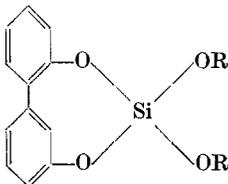
Di-natrium-bis-0,0'-diphenolato-bis-methanolato-silikat

²⁰⁾ Teil einer bei der Technischen Hochschule Dresden einzureichenden Dissertation von L. HEINRICH.

Tabelle 1

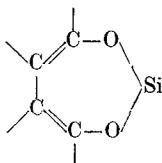
	Bindigkeit des Si	Anzahl der Ringglieder
$ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C}-\bar{\text{O}} \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{C}-\bar{\text{O}} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Si} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bar{\text{O}}-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \bar{\text{O}}-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array} $ <p>Pinakolkieselsäureester</p>	5	5
$ \begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\ \quad \\ \bar{\text{O}} \quad \bar{\text{O}} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Si} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bar{\text{O}} \quad \bar{\text{O}} \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array} $ <p>Bis-dicyclohexoxysilan</p>	5	5
$ \begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\ \quad \\ \bar{\text{O}} \quad \bar{\text{O}} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Si} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bar{\text{O}} \quad \bar{\text{O}} \\ \quad \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array} $ <p>Tetramethylglykoxy-dicyclohexoxysilan</p>	5	5
$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \quad \text{H}_2\text{C}-\bar{\text{O}} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \quad \bar{\text{O}} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Si} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bar{\text{O}}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \bar{\text{O}}-\text{CH}_2 \end{array} $ <p>Bis-[1-methylpropylen-1,3-dioxy]silan</p>	5	6
$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\bar{\text{O}} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\bar{\text{O}} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Si} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bar{\text{O}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \bar{\text{O}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} $ <p>Bis[tetramethylen-1,4-dioxy]-silan</p>	5	7
$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_2-\text{CH}_2-\bar{\text{O}} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\bar{\text{O}} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Si} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bar{\text{O}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \bar{\text{O}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} $ <p>Bis[-2,2'-oxydiäthoxy]silan</p>	5	8

Durch Titration konnte ferner nachgewiesen werden, daß auch Verbindungen von der Art



R = Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, Amyl, Isoamyl

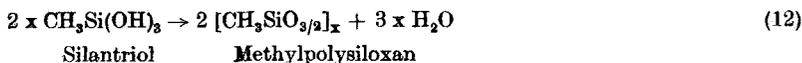
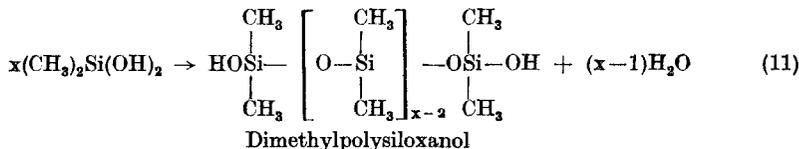
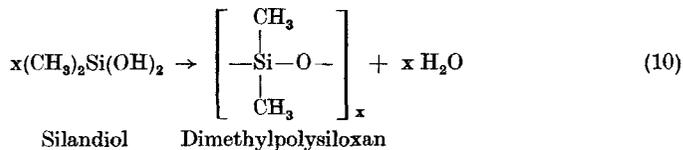
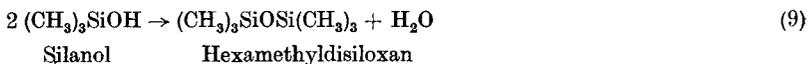
ebenfalls noch starke Neigung zeigen, sechsbindig zu werden. Für die Sechsbindingkeit scheint maßgebend zu sein, daß der Ring



teilweise aromatischen Charakter hat. Allerdings sind u. U. Umesterungen möglich, die Sechs- statt Fünfbindigkeit vortäuschen können. Einzelheiten veröffentlichen wir später.

Mitwirkung sich bildender Peroxyde bei der Verdickung und Härtung von Silikonharzen und nachweisbare Phototechie-Effekte

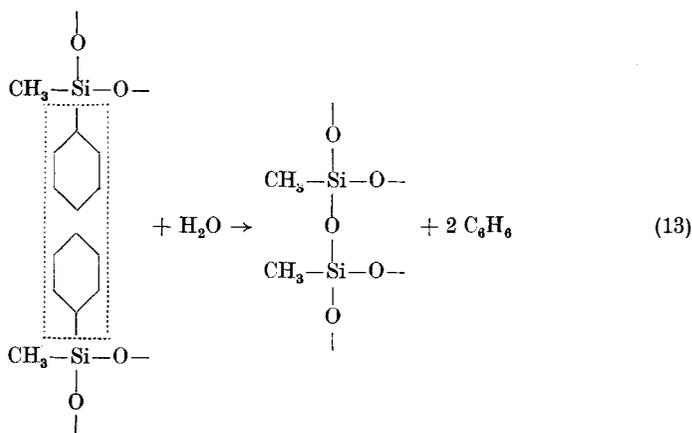
Kehren wir nun wiederum zur technischen Darstellung der Silikone, insbesondere der -harze und -lacke, zurück, so verläuft die oben geschilderte Verseifung zu Silanolen in fast allen Fällen gleichzeitig unter nicht aufhaltbarer Kondensation zum größten Teil zu den entsprechenden Siloxanen, Polysiloxanen bzw. Polysiloxanolen weiter.



Die so erhaltenen Verseifungs- bzw. Kondensationsprodukte sind aber noch keine brauchbaren Lacke. Sie müssen noch verdickt werden.

Es gibt nun Autoren²¹⁾, die auf Grund von UR-Messungen der Meinung sind, daß noch weiter gehende Kondensation (unter Wasserabspaltung) auch bei den für praktische Zwecke meist gebrauchten Methylphenylpolysiloxanen, die während der Fabrikation notwendige Verdickung der Harzlösungen zu brauchbaren Produkten durch Hitzebehandlung oder Alkali, und schließlich die Aushärtung in der Hitze auf dem Werkstück, etwa auf einem mit Silikonanstrich versehenen Blech, bewirke.

Wasser läßt sich im Beginn dieser Vorgänge auch tatsächlich nachweisen; die Zähigkeit des werdenden Lackes steigt aber nur langsam an. Durch das vorhandene Wasser kann es zur Abspaltung von Phenylgruppen in Form von nachweisbarem Benzol kommen.



Aber auch während dieses Ablaufes wird die erwünschte Zähigkeit nicht erreicht.

Wir haben auf diese Widersprüche bei Erklärung der Vorgänge lediglich durch Annahme von Kondensationen hingewiesen²²⁾.

Bildlich kann man die Befunde, von denen wir ausgingen, etwa folgendermaßen darstellen (Abb. 6).

Bei sehr hohem Molgewicht, etwa 100 000, würden zwar, so könnte man einwenden, je Verknüpfung zweier Einheiten, also aus $2 \cdot 100\,000$ g, nur 18 g H_2O austreten, das man beim Arbeiten im 1000-g-Maßstab unter Umständen nicht merken würde. Das Molgewicht bei diesen Versuchen

²¹⁾ K. DAMM u. W. NOLL, Kolloid.-Z. 158, 97 (1958); W. NOLL, K. DAMM u. W. KRAUS, Farbe u. Lack 65, 17 (1959).

²²⁾ RICH. MÜLLER u. L. KLENK, J. prakt. Chem. [4] 1, 129 (1955).

entstände unter Umständen auch im Methylphenylsilikonharz die Anordnung II. Die beobachtete Abspaltung des Phenols kommt schließlich durch Spuren Wasser zustande. Die Peroxydbildung könnte auch der Grund für das Auftreten von Aldehyden sein, die ebenfalls im Beginn des Eindickungsvorganges nachweisbar sind (s. u.). Mitwirkung von Peroxyden wäre auch eine Erklärung für die bisher unverständliche Beobachtung, daß Metallsalze, wie Cobaltnaphthenat oder Zinkcaprylat, bei Silikonharzen als Härtebeschleuniger wirken.

Beschleunigung der Aushärtung durch solche Metallsalze kannte man bisher nur bei ausgesprochen ungesättigten Verbindungen, wie Leinöl, Leinölfirnis, Linolensäure, Alkydharzen mit ungesättigten Fettsäuren usw. Man ist bei diesen der Meinung, daß Peroxyde Autoxydation und Polymerisation bewirken²⁴⁾, obwohl man den Vorgang künstlich durch absichtlichen Zusatz von handelsüblichen Peroxyden nicht befriedigend nachahmen kann. Die Metallsalze beschleunigten entweder die Autoxydation oder die durch Peroxyde ausgelöste Polymerisation. Es war aber auf Grund dieser Vorstellungen bisher unerklärlich, wieso Polysiloxane sich mit diesen Metallsalzen schneller härten lassen.

Mit Bildung flüchtiger Peroxyde brachte man in Zusammenhang, daß Leinöl, Linolensäure usw. einen Effekt zeigen, der als COLSON-RUSSEL-Effekt, Photechie, Metallstrahlen, Photoaktivität usw. bezeichnet worden ist, und der um die Jahrhundertwende die Gemüter stark erregte²⁵⁾.

Brachte man bei Gegenwart von Luftfeuchtigkeit über einem Zinkblech, einem Schmetterlingsflügel, einer Schicht Leinöl, über Holz, Federn, Blut usw. mit geringem Abstand, aber so, daß sie sich nicht berührten, eine photographische Platte derart an, daß die Schicht gegen den zu untersuchenden Gegenstand gerichtet war, so wurde dieser trotz Lagerung im Finstern nach einigen Tagen als Abbildung entwickelbar. Macht man z. B. auf eine Glasplatte Striche mit einer Alkydharzlösung, der Cobaltnaphthenat zugesetzt wurde, und bringt man darüber mit geringem Abstand eine Photoplatte an, so werden darauf nach einigen Tagen Aufbewahrung im Dunkeln nach Entwicklung die Striche als Bild wiedergegeben²⁶⁾.

Man glaubte, eine (mitogenetische) Strahlung vor sich zu haben. Heute ist man geneigt, die entwickelbare Schwärzung der photographischen Schicht auf die Bildung flüchtiger Peroxyde zurückzuführen. Tat-

²⁴⁾ R. RUTKOWSKI, Farbe u. Lack **64**, 665 (1958).

²⁵⁾ S. z. B. J. BLASS u. P. CZERMAK, Physik. Z. **5**, 363 (1904); E. RUMPF, Jahrb. f. Radioakt. u. Elektronik **19**, 214 (1923).

²⁶⁾ Gemeinsame Versuche mit C. GÜNDEL u. H. ROTZSCHE

sächlich gibt eine Tropfenreihe sehr verdünnten Wasserstoffsperoxydes auch solche Bilder. Von konzentrierteren Lösungen wird die Schicht der Photoplatte zerstört.

Wir haben nun reine Silikonlacke in derselben Weise untersucht, wobei wir während des Versuches die Temperatur auf 60 °C hielten, und haben gefunden, daß sie ebenfalls, allerdings in verschieden starkem Maße, Photechie-Effekte geben, auch wenn der Lack nicht durch Hitze, sondern alkalisch „kondensiert“ worden ist. Diese werden durch Cobaltnaphthenat usw., das allein nicht wirkt, deutlich verstärkt. Manchmal beobachteten wir Umkehrungen der Bilder, wie sie auch früher an anderen Objekten²⁷⁾ gefunden worden sind. Es entsteht an Stelle eines Negativs ein Positiv. Eine Erklärung hat man dafür bisher nicht. Quantitative Auswertung auf Grund der Intensität bzw. Aufhellung der Schwärzung scheint unmöglich, da der Effekt im Zeitpunkt der Umkehrung vorübergehend sogar null sein kann.

Läßt man das Auftreten von Photechie als Nachweis für Peroxyde gelten, so können diese bei der Härtung von Silikonlacken eine Rolle spielen, und Metallnaphthenate usw. vermögen als Katalysatoren wie bei den Leinölprodukten usw. zu wirken.

Als unsere Versuche so weit gediehen waren, stellten wir fest, daß wir einen Umweg gegangen waren. Peroxyde können mit Hilfe von Leukomethylenblau²⁸⁾ während der Aushärtung in jedem bisher von uns untersuchten Silikonlack verschiedenster Herkunft, und zwar sowohl in alkalisch wie auch hitze-„kondensierten“ Lacken, zumindestens in Spuren nachgewiesen werden. Die Reaktion ist sehr empfindlich. Irrtümer durch Luftsauerstoff sind durch Blindversuche dabei ausgeschlossen worden. Die Stärke des Nachweises stimmte mit dem Ausmaß der Schwärzung beim Photechie-Effekt im allgemeinen überein.

Bei der Verdickung und Härtung der Silikonlacke sind danach im Lack gebildete Peroxyde offenbar mit beteiligt. Absichtlicher Zusatz von Peroxyden hat aber — wie beim Leinöl — auch bei den Silikonlacken wenig Erfolg. Die Peroxydgruppe muß wahrscheinlich in die Kette eingebaut sein. Peroxyde spielen z. B. auch bei der „langsamen“ Verbrennung (200–350 °C) von Heptan eine Rolle. CARTLIDGE und TIPPER²⁹⁾ fanden dabei kein Wasserstoffsperoxyd, wohl aber ein Gemisch von Aldehyd-peroxyden³⁰⁾. Diese könnten auch in unseren Bei-

²⁷⁾ G. WOLFF, Z. f. wissenschaftl. Biologie 116, 44 (1929).

²⁸⁾ K. ÜBERREITER u. G. SORGE, Angew. Chem. 68, 352 (1956).

²⁹⁾ J. CARTLIDGE u. C. F. H. TIPPER, Proceedings Chem. Soc. (Juni/Juli 1959) 190.

³⁰⁾ A. V. TOBOLSKI u. R. B. MESROBIAN, Organic Peroxydes, New York 1954, 43–51.

spielen zugegen sein, zumal sich Aldehyde in den Abspaltprodukten bei der Verdickung und Härtung nachweisen lassen (s. o.).

Additionspolymerisation bei der Härtung von Silikonharzen

Das schließlich sehr starke Anwachsen der Zähigkeit der Silikonharze im rechten Teil der oben gezeigten Kurve unter Fehlen einer bei einer Verknüpfung abgespaltenen Komponente, wie Wasser usw., kann man zumindestens teilweise durch Additionspolymerisation im Sinne von CAROTHERS³¹⁾ erklären.

Bei der alkalischen (oder auch sauren) Polymerisation der difunktionellen Siloxane³²⁾ mit Kaliumhydroxyd bildet sich ein Dikaliumsilanolat (Abb. 7). Dieses kann in Ionen zerfallen. Das Anion ist dann ein

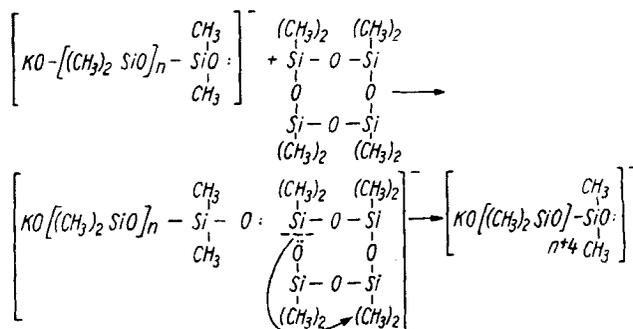


Abb. 7. Additionspolymerisation des Oktamethylcyclotetrasiloxans

nucleophiles Reagenz. Es greift in die unbesetzten 3d-Bahnen am Silizium z. B. beim Oktamethylcyclotetrasiloxan ein. Das Silizium wird fünfbindig. Der Komplex ist aber unbeständig. Es kommt zur Aufspaltung des Siloxanringes. Die Polysiloxankette wird dadurch um vier $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ -Einheiten verlängert. Aus dieser entsteht ein neues verlängertes Anion. Dieses kann den Vorgang wiederholen. Wir haben also eine Ring-Ketten-Polymerisation einer gesättigten Verbindung, die von den unbesetzten 3d-Bahnen des Siliziums ausgeht und zu einem „Kondensationspolymerisat“ mit polaren Zwischengruppen führt³¹⁾.

Diese Additions-Ionen-Polymerisation der difunktionellen Siloxane ist das Verfahren, nach dem man Silikongummi und Silikonöle (letzte unter Kettenabbruch) herstellt.

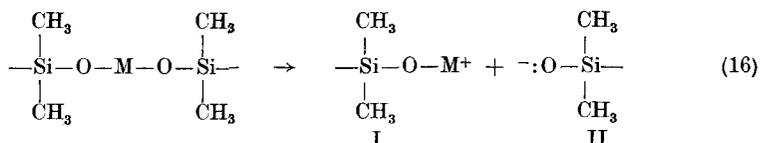
Ein ähnlicher Vorgang ist sicher auch bei den trifunktionelle-Anteile-enthaltenden Harzen, vor allem bei alkalischer „Kondensation“,

³¹⁾ P. J. FLORY, Principles of Polymer Chemistry, Ithaca, New York 1953, 37ff.

³²⁾ W. T. GRUBB u. R. OSTHOFF, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1405 (1955).

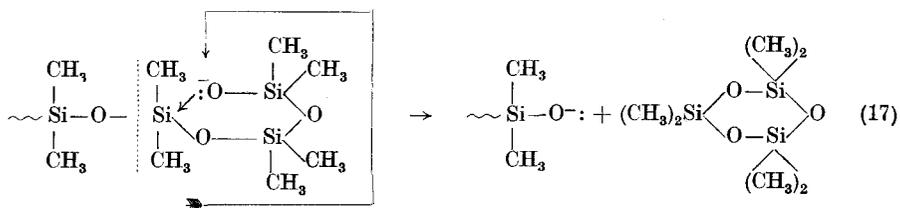
möglich. Er erklärt wahrscheinlich, warum in obiger Kurve die Zähigkeit ansteigt, ohne Abgabe von Spaltprodukten, wie sie eine reine Kondensationspolymerisation³¹⁾ verlangen würde. Im übrigen haben neuerdings auch wir das Verschwinden der SiOH-Bindungen in aushärtenden Silikonharzen durch UR-Messungen zu verfolgen versucht. Wir können wenigstens vorläufig die von DAMM und NOLL²¹⁾ beschriebenen Vorgänge in fortgeschrittenem Stadium der Härtung nicht beobachten.

Für das Zustandekommen der Hitze-, „Kondensation“ sind unter Umständen Spuren metallischer Verunreinigungen, wie sie LEWIS³³⁾ in linearen Silikonölen spektroskopisch nachgewiesen hat und die auch in Silikonharzen vorkommen können (s. u.), als Ursache zur Ionenbildung bei höheren Temperaturen verantwortlich. LEWIS erklärt dadurch die Ketten-Ring-Depolymerisation der Dimethylsilikonöle:



M = Ba, Pb, Al, Mg, Ag.

Das Anion II führe über fünfbindiges Silizium durch nucleophilen Angriff zu Ringschlüssen

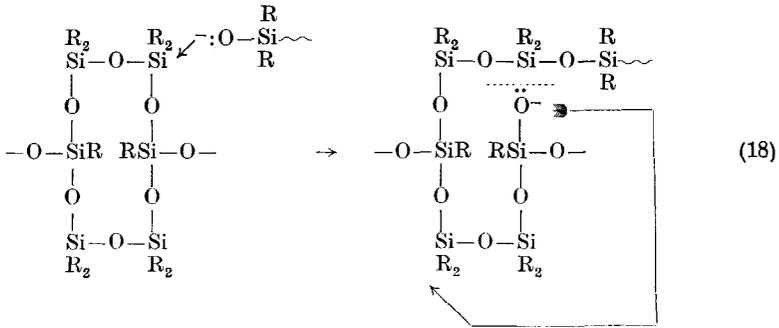


und zur Abspaltung von tri- oder tetrameren cyclischen Produkten.

Depolymerisationen (Einbrennverluste) sind in geringem Umfang auch bei Silikonharzen zu beobachten²²⁾. Die Einknickung der linearen Anteile in der Molekel findet aber offenbar nur verhältnismäßig selten statt.

Stellt man sich diesen Vorgang bei den Silikonharzen in der Form vor, daß ein Anion an einem in die Molekel des Polysiloxans eingebauten ringförmigen Glied angreift, so kann es umgekehrt zur Ringsprengung und Molekelvergrößerung, also zur Ring-Ketten-Polymerisation kommen.

³³⁾ CH. L. LEWIS, J. Polymer. Sci. **33**, 153 (1958).



Durch das neue vergrößerte Anion kann sich dann der Vorgang wiederholen. Im Funkenspektrogramm fanden wir in einem teilweise über GRIGNARD-Verbindungen dargestellten Lack neben Spuren Kupfer und Aluminium 0,1% Magnesium. In einem nach der direkten Synthese gewonnenen Lack fanden sich 0,001% Magnesium.

Die Übereinstimmung zu den Ansichten von LEWIS (der übrigens auch an „ungewöhnliche“ Bindungen —O—O— gedacht hat) ist noch dadurch gegeben, daß die Verdickung und Härtung bei den Harzen erst bei höheren Temperaturen stattfindet.

Die Metallnaphthenate könnten unter Umständen auch an dem Ionenbildungsvorgang unter Sprengung der $\sim\text{Si}-\text{OO}-\text{Si}\sim$ -Bindung beteiligt sein.

Findet die Silikonharzhärtung auf einer Unterlage, z. B. Metall oder Glas, bzw. in Gegenwart von Pigmenten statt, so können auch von dort Metall-Ionen in die Vorgänge eingreifen. Es ist bekannt, daß Pigmente die Härtung oftmals beschleunigen und daß auch der Einfluß der Unterlage auf den Härtungsvorgang von Bedeutung ist. So härten Silikonlacke auf Eisen im allgemeinen schneller aus als auf Glas.

Die Verdickung und Aushärtung der Silikonharze ist also ein weit verwickelterer Vorgang. Sie können nicht durch Übergang von Siloxanolen in Siloxane allein erklärt werden. Die geschilderten Abläufe bestehen nebeneinander.

Silikongummi

Mit dem kurzen Hinweis auf die Erzeugung von Silikongummi sind wir nun wieder bei der technischen Darstellung der Silikone angekommen.

Die Güte des Silikongummis konnte im Laufe der letzten Jahre in bezug auf Zerreißfestigkeit von ursprünglich nur 30 kg/cm² auf nunmehr (in Spitzenwerten) 120—140 kg/cm² erhöht werden. Seine Eigenschaften haben sich also den beim Naturgummi erreichbaren Festigkeiten (~ 300 kg/cm²) genähert. Durch teilweise Einführung von Vinyl- (Dauer-

druckverformungsrest), Phenyl- (Kältebeständigkeit und Kernstrahlenfestigkeit), Cyanoalkyl- und Trifluormethylalkylgruppen (Ölfestigkeit) an Stelle der Methylgruppen konnten seine Eigenschaften auch in anderer Hinsicht verbessert werden. Man kann außerdem mit Hilfe von Dialkylzinn- und -bleisalzen Kaltvulkanisate herstellen. Silikongummi hat also dank seiner gleichzeitig vorhandenen hohen Kälte- und Hitzebeständigkeit ($-70 \rightarrow +180$ °C) eine große Zukunft.

Mit diesem kurzen Überblick über die technische Chemie der Silikone und eingeflochtenen theoretischen Betrachtungen hoffe ich, einen allerdings stark von eigenen Arbeiten bestimmten Einblick in die Gedanken gegeben zu haben, die den Chemiker in der organischen Siliziumchemie heute bewegen.

Herrn Prof. Dr. E. THILO, Institut für anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof, sind wir zu besonderem Dank verpflichtet, daß er uns die schnelle und leichte Übernahme der Handhabung der Molekulargewichtsbestimmung mit Glaubersalz ermöglichte. Herrn Prof. Dr. E. REXER, Institut für angewandte Physik der Reinstoffe, Dresden, danken wir für die Funkenspektrogramme.

Radebeul-Dresden, Institut für Silikon- und Fluorkarbonchemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Oktober 1959.