

Über Silikone. I¹⁾

Definierte Methylsiloxane mit Si—H-Bindungen²⁾

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

Herrn Professor Dr. W. Treibs zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Durch Ko-hydrolyse und anschließende Ko-kondensation von $(\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}$ bzw. $\text{CH}_3\text{H}_2\text{SiCl}$ mit $\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$, CH_3SiCl_3 , HSiCl_3 und SiCl_4 konnten definierte Siloxane mit den Baueinheiten $(\text{CH}_3)_2\text{HSi}(\text{O}_{1/2})$, $\text{CH}_3\text{HSi}(\text{O}_{1/2})_2$, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{O}_{1/2})_3$, $\text{HSi}(\text{O}_{1/2})_3$ und $\text{Si}(\text{O}_{1/2})_4$ erhalten werden.

In einer früheren Arbeit³⁾ ist eine Reihe definierter Methyl- und Methylhydrodisiloxane beschrieben worden. Sie waren entweder durch Ko-hydrolyse und Ko-kondensation oder nach einem „Äquilibrierungsverfahren“ dargestellt worden, bei dem Hexamethyldisiloxan, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$, in 80proz. Schwefelsäure gelöst und das höherfunktionelle Chlorsilan (SiCl_4 , CH_3SiCl_3) zugetropft wurde. Dieses wurde dabei von der 80proz. wasserhaltigen Schwefelsäure hydrolysiert und mit dem im Überschuß vorhandenen Hexamethyldisiloxan „äquilibriert“. Es konnten folgende Methylsiloxane in guter Ausbeute gewonnen werden: Tetrakis(trimethylsiloxy)silan (QM_4), Hexakis(trimethylsiloxy)-disiloxan (Q_2M_6), Tris(trimethylsiloxy)methylsilan (TM_3) und Tetrakis(trimethylsiloxy)-1,3-dimethyldisiloxan (T_2M_4).

Die Äquilibrierung ließ sich auch auf das trifunktionelle Siliziumchloroform (HSiCl_3) anwenden; die Si—H-Bindung wurde von der 80proz. Schwefelsäure nicht angegriffen.

Dabei wurden Tris(trimethylsiloxy)silan ($\text{T}^{\text{H}}\text{M}_3$) und Tetrakis(trimethylsiloxy)-1,3-dihydrodisiloxan ($\text{T}_2^{\text{H}}\text{M}_4$) erhalten.

Es gelang dagegen nicht, das monofunktionelle Tetramethyl-1,3-dihydrodisiloxan $[(\text{CH}_3)_2\text{HSiOSiH}(\text{CH}_3)_2]$ in 80proz. Schwefelsäure mit Siliziumtetrachlorid, Methyltrichlorsilan oder Siliziumchloroform um-

¹⁾ Über Silikone 49 s. RICH. MÜLLER, J. prakt. Chem. [4] **10**, 184 (1960).

²⁾ Teil einer an der TH Dresden einzureichenden Dissertation von R. KÖHNE.

³⁾ RICH. MÜLLER, R. KÖHNE u. S. SLIWINSKI, J. prakt. Chem. [4] **9**, 63 (1959).

zusetzen. Der am Silizium gebundene Wasserstoff reagierte heftig mit der Schwefelsäure unter Bildung von Schwefeldioxyd.

Siloxane mit Si-H-Bindungen in der monofunktionellen Komponente wurden deshalb nur durch Ko-hydrolyse und Ko-kondensation der entsprechenden Chlorsilane⁴⁾ erhalten.

Die Verbindungen enthielten folgende Baueinheiten:

Formel	Kurzsymbol	Funktionalität
$\begin{array}{c} \cdots \text{O} \cdots \\ \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O} \\ \\ \cdots \text{O} \cdots \end{array}$	Q	4
$\begin{array}{c} \cdots \text{O} \cdots \\ \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \cdots \text{O} \cdots \end{array}$	T	3
$\begin{array}{c} \cdots \text{O} \cdots \\ \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \cdots \text{O} \cdots \end{array}$	T ^H	3
$\begin{array}{c} \cdots \text{O} \cdots \\ \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \cdots \text{O} \cdots \end{array}$	D ^H	2
$\begin{array}{c} \cdots \text{O} \cdots \\ \\ \text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \cdots \text{O} \cdots \end{array}$	M	1
$\begin{array}{c} \cdots \text{O} \cdots \\ \\ \text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \cdots \text{O} \cdots \end{array}$	M ^H	1
$\begin{array}{c} \cdots \text{O} \cdots \\ \\ \text{O}-\text{Si}-\text{H} \\ \\ \text{H} \\ \\ \cdots \text{O} \cdots \end{array}$	M*	1

In den Tab. 1 und 2 sind die Elementaranalysen und die physikalischen Daten der dargestellten Methylhydrosiloxane aufgeführt. Die Werte %H_{Si-H} wurden gasvolumetrisch mit alkoholischer Kalilauge bestimmt.

⁴⁾ Methyl-dihydro-monochlorsilan wurde in unserem Institut von Herrn Dipl.-Chem. W. MÜLLER durch Disproportionierung von Methyl-dichlorsilan in Gegenwart von Dimethylcyanamid dargestellt.

Tabelle 1
Elementaranalysen

Verbindung	dargestellt aus:	%C	%H	%Si	%H _{Si-H}
1. Pentamethyldisiloxan, (CH ₃) ₃ Si-O-SiH(CH ₃) ₂ , MM ^H	CH ₃ HSiCl ₂ + (CH ₃) ₃ SiCl	gef.: 40,5 ber.: 40,48	10,9 10,87	38,7 37,87	0,49 0,68
2. Tetrakis(dimethylhydro- siloxy)silan, [(CH ₃) ₂ HSiO] ₄ Si, QM ^H	(CH ₃) ₂ HSiCl + SiCl ₄	gef.: 29,4 ber.: 29,23	8,6 8,59	42,8 42,72	1,1 1,23
3. Hexakis(dimethylhydro- siloxy)disiloxan, [(CH ₃) ₂ HSiO _{0,5}] ₅ [SiO ₂] ₂ , Q ₂ M ^H ₆	(CH ₃) ₂ HSiCl + SiCl ₄	gef.: 28,0 ber.: 27,55	8,3 8,09	42,2 42,95	1,12 1,16
4. Tris(dimethylhydrosiloxy)- methylsilan, [(CH ₃) ₂ HSiO] ₃ SiCH ₃ , TM ^H ₃	(CH ₃) ₂ HSiCl + CH ₃ SiCl ₃	gef.: 31,6 ber.: 31,3	9,4 9,01	40,6 41,83	1,02 1,13
5. Tetrakis(dimethylhydro- siloxy)-1,3-dimethyldisilo- xan, [(CH ₃) ₂ HSiO _{0,5}] ₄ [CH ₃ SiO _{1,5}] ₂ , T ₂ M ^H ₄	(CH ₃) ₂ HSiCl + CH ₃ SiCl ₃	gef.: 30,3 ber.: 29,81	8,5 8,51	40,4 41,83	0,92 1,00
6. Tris(dimethylhydrosiloxy)- silan, [(CH ₃) ₂ HSiO] ₃ SiH, T ^H M ^H ₃	(CH ₃) ₂ HSiCl + HSiCl ₃	gef.: 29,3 ber.: 28,31	8,9 8,71	42,2 44,13	1,90 1,58
7. Tetrakis(dimethylhydrosil- oxy)-1,3-dihydrodisiloxan, [(CH ₃) ₂ HSiO _{0,5}] ₄ [HSiO _{1,5}] ₂ , T ^H M ^H ₄	(CH ₃) ₂ HSiCl + HSiCl ₃	gef.: 27,5 ber.: 25,63	8,3 8,07		
8. Pentamethyl-1,3,5-tri- hydrottrisiloxan, [(CH ₃) ₂ HSiO _{0,5}] ₂ [CH ₃ HSiO], D ^H M ^H ₂	(CH ₃) ₂ HSiCl + CH ₃ HSiCl ₂	gef.: 31,3 ber.: 30,88	9,3 9,33	42,3 43,33	1,50 1,56
9. Hexamethyl-1,3,5,7- tetrahydrotetrasiloxan [(CH ₃) ₂ HSiO _{0,5}] ₂ [CH ₃ HSiO] ₂ , D ₂ ^H M ^H ₂	(CH ₃) ₂ HSiCl + CH ₃ HSiCl ₂	gef.: 28,8 ber.: 28,31	8,5 8,71	43,8 44,13	1,55 1,58

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verbindung	dargestellt aus:	%C	%H	%Si	%H _{Si-H}
10. Heptamethyl-1,3,5,7,9-pentahydropentasiloxan [(CH ₃) ₂ HSiO _{0,5}] ₂ [CH ₃ HSiO ₃ , D ^H M ₂ ^H	(CH ₃) ₂ HSiCl + CH ₃ HSiCl ₂	gef.: 27,4 ber.: 26,71	8,5 8,33	44,3 44,63	1,62 1,60
11. 1,3-Dimethyltetrahydrodisiloxan ⁵⁾ [(CH ₃) ₂ Si] ₂ O, M ₂ [*]	CH ₃ H ₂ SiCl	gef.: 22,0 ber.: 22,60	9,6 9,48		3,37 3,79
12. 1,3,5-Trimethylpentahydrotrisiloxan [(CH ₃) ₂ SiO _{0,5}] ₂ (CH ₃ HSiO), D ^H M ₃ [*]	CH ₃ H ₂ SiCl + (CH ₃)HSiCl ₂	gef.: 20,5 ber.: 21,65	8,4 8,48	51,5 50,64	3,38 3,03
13. Tetrakis(methyl-dihydro-siloxy)silan [(CH ₃) ₂ SiO] ₄ Si, QM ₄ [*]	CH ₃ H ₂ SiCl + SiCl ₄	gef.: 18,64 ber.: 17,62	7,30 7,39	49,9 51,51	2,21 2,96

Tabelle 2

Physikalische Daten

Nr.	Kurzsymbol	Kp.	Fp.	Dichte d ₄ ²⁰	Brech.- index n _D ²⁰	Molrefr. aus d ₄ ²⁰ u. n _D ²⁰	Molrefr. aus Bin- dungsrefr.	Viskosi- tät η ₂₀
1.	MM ^H	85,7		0,758	1,3789	45,22	44,59	0,53
2.	QM ₄ ^H	189		0,885	1,3869	87,44	87,46	1,35
3.	Q ₂ M ₆ ^H	261		0,9298	1,3934	134,31	134,70	
4.	TM ₃ ^H	164	-155	0,8613	1,3852	73,13	73,17	
5.	T ₂ M ₄ ^H	225	-140	0,9011	1,3908	106,20	106,11	1,59
6.	THM ₃ ^H	155		0,8553	1,3813	69,16	68,82	
7.	T ₂ HM ₄ ^H	208			1,3867		97,37	
8.	D ^H M ₂ ^H	119		0,825	1,3798	54,58	54,52	0,60
9.	D ₂ HM ₂ ^H	157		0,867	1,3831	68,52	68,82	0,82
10.	D ₃ HM ₂ ^H	188		0,884	1,3859	83,61	83,11	0,93
11.	M ₂ [*]	34,5		0,7487	1,3590	31,25	31,52	
12.	D ^H M ₂ [*]	etwa 90°		0,8376	1,3761	45,6	45,8	
13.	QM ₄ [*]	159,5		0,901	1,3833	70,65	70,04	

⁵⁾ H. J. EMELÉUS, M. ONYSZCHUCK u. W. KUCHEN, Z. anorg. allg. Chem. **283**, 74 (1956).

Die Siloxane, die monofunktionelle Gruppen mit zwei Si-H-Bindungen enthalten, sind starke Reduktionsmittel. Wäßrige Kupfersulfat-, Silbernitrat- und Mercurichloridlösung werden unter stürmischer Gasentwicklung und sofortiger Dunkelfärbung reduziert. Bei der Kupfersulfatlösung entsteht ein deutlicher Kupferspiegel.

Radebeul-Dresden, Institut für Silikon- und Fluorkarbonchemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Januar 1960.