

## Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf Tetramethyldiphenyldisiloxan-4,4'-dicarbonsäure

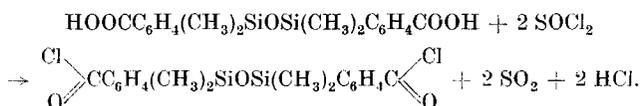
Von E. P. MICHEEV und G. N. MALNOVA<sup>1)</sup>

### Inhaltsübersicht

Tetramethyldiphenyldisiloxandicarbonsäure-4,4' wird durch  $\text{SOCl}_2$  in ihr Säurechlorid (I) umgewandelt, ohne daß der sich gleichzeitig bildende  $\text{HCl}$  stört. Bei Gegenwart von  $\text{CH}_3\text{COOH}$  tritt Spaltung unter Bildung von p-(Chlordimethylsilyl)-benzoesäurechlorid auf. Mit Wasser hydrolysiert und kondensiert dieses zu sehr reinem I.

Bekanntlich ist die Umsetzung von Carbonsäuren in Säurechloride durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid, Thionylchlorid usw. mit der Bildung von Chlorwasserstoff verknüpft. Es trifft ferner zu, daß Chlorwasserstoff unter bestimmten Bedingungen in der Lage ist, sowohl die Sauerstoff-Silicium- (insbesondere in Disiloxanmolekeln) als auch Aryl-Silicium-Bindungen aufzuspalten. Hieraus ergibt sich ein gewisses Interesse, welche Umsetzung zwischen Thionylchlorid und Tetramethyldiphenyldisiloxandicarbonsäure(4,4') möglich ist.

Ist die Ausgangssäure hinreichend rein und trocken, so setzt sie sich mit Thionylchlorid zum Säurechlorid um:

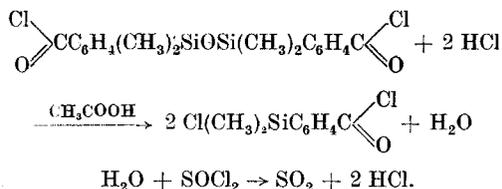


Um eine vollständige Reaktion zu erzielen, müssen die beteiligten Stoffe 7 Stunden lang (bis zum Sieden des Thionylchlorids) erhitzt werden. Hierbei bleiben sowohl die Siloxan- als auch die Phenyl-Siliciumbindungen trotz des entstehenden Chlorwasserstoffs unangegriffen. Das Tetramethyldiphenyldisiloxan-4,4'-dicarbonsäurechlorid entsteht in guter Ausbeute und stellt nach Umkristallisieren aus n-Heptan farblose Kristalle dar. Schmp. 54 bis 55 °C; Sdp.<sub>6</sub> 200 °C.

Ist aus der rohen Tetramethyldiphenyldisiloxan-4,4'-dicarbonsäure die Essigsäure nicht vollständig entfernt worden oder werden der reinen Säure

<sup>1)</sup> Vorgetragen auf dem II. Dresdner Symposium für organische und nichtsilikatische Siliciumchemie (26.—30. März 1963).

etwa 1% Essigsäure zugesetzt, so tritt eine tiefergehende Umsetzung mit Thionylchlorid ein. Die Phenyl-Siliciumbindungen werden hierbei zwar nicht zerstört; das in der ersten Reaktionsstufe entstehende Tetramethyldiphenyldisiloxan-4,4'-di-carbonsäurechlorid wird aber durch den Chlorwasserstoff an den Siloxanbindungen unter Bildung von p-(Dimethylchlorsilyl)-benzoesäurechlorid gespalten:

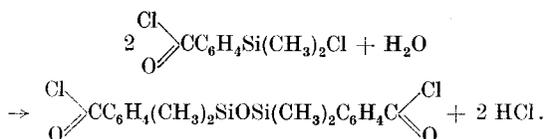


Nach mehr als fünfstündigem Erwärmen des Gemisches bis zum Sieden des Thionylchlorids wird das p-(Chlordimethylsilyl)-benzoesäurechlorid mit einer Ausbeute von 75% abgeschieden. Es stellt eine farblose Flüssigkeit mit folgenden Eigenschaften dar:

$$\text{Sdp.}_8 104^\circ\text{C}; d_4^{20} 1,2076; n_D^{20} 1,5480.$$

MR<sub>D</sub> gef.: 61,33, ber.: 60,09. Die Abweichung läßt sich durch Konjugation der Carbonylgruppe und eines Siliciumatoms mit einem Phenyling erklären.

Das p-(Chlordimethylsilyl) benzoesäurechlorid wird bei intensiver Durchmischung in überschüssigem Eiswasser nur an der Bindung Chlor-Silicium hydrolysiert, wobei das so entstandene Silanol sofort unter Bildung des bereits erwähnten Säurechlorides der Tetramethyldiphenyldisiloxan-4,4'-dicarbonsäure kondensiert:



Hierbei entsteht das Säurechlorid in außerordentlich reinem Zustand.

Die Hydrolyse des p-(Chlordimethylsilyl)benzoesäurechlorides ist zur Darstellung von reinem Tetramethyldiphenyldisiloxan-4,4'-dicarbonsäurechlorid vorteilhafter als die Umsetzung von Thionylchlorid mit der reinen Säure, weil dadurch das Umkristallisieren sowohl der Säure als auch des Säurechlorides, die von großen Verlusten begleitet sind, vermieden werden.

Moskau, Bodgan-Cmelnitzki-Str. 12.

Übersetzt von E. HASSENRÜCK, Leipzig N 21, Straße der DSF 29 und J. A. KÖHLER, Leipzig C1, Balzacstr. 17.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Juli 1963.