

Über Silikone. XCVI¹⁾

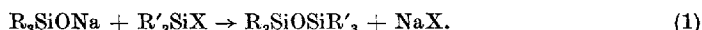
**Darstellung von
1,3,3,5-Tetramethyl-1,1,5,5-tetraphenyl-
und 1,3,5-Trimethyl-1,1,3,5,5-pentaphenyl-trisiloxan**

VON SIEGFRIED SLIWINSKI

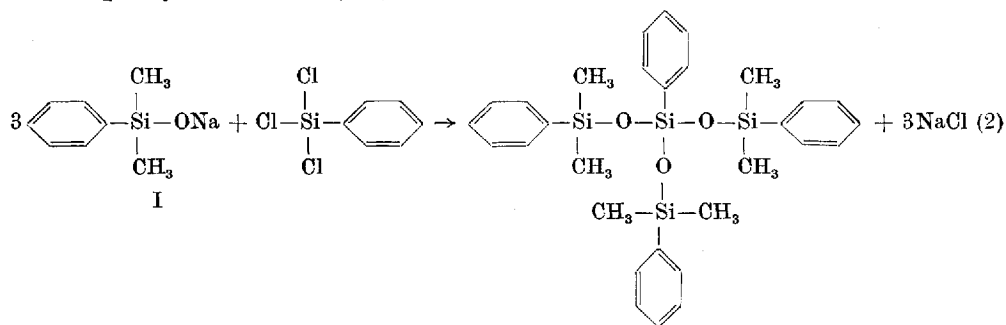
Inhaltsübersicht

Aus Diphenylmethylsilan wurden über das Natriumdiphenylmethylsilanolat mit Dimethyl bzw. Methylphenyldichlorsilan nach der WILLIAMSONSchen Synthese 1,3,3,5-Tetramethyl-1,1,5,5-tetraphenyl- und 1,3,5-Trimethyl-1,1,3,5,5-pentaphenyl-trisiloxan dargestellt.

Die WILLIAMSONSche Synthese zur Darstellung einfacher und gemischter Äther aus Natriumalkylat und Alkylhalogenid kann in der organischen Siliziumchemie zum Aufbau von Siloxanbindungen verwendet werden.



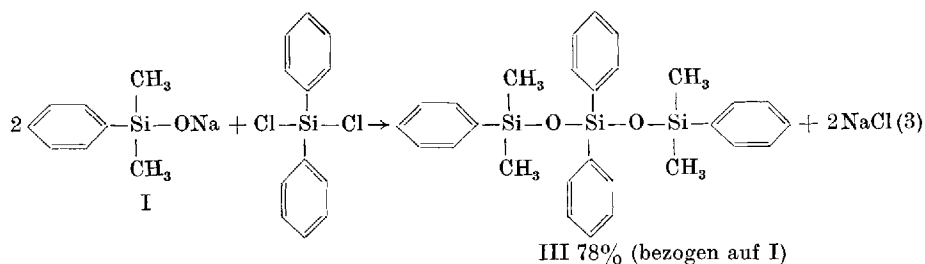
J. F. HYDE und Mitarbeiter²⁾ benutzten sie zur Darstellung definierter organischer Oligosiloxane, wie z. B. des Tetramethyl-1,3,5-triphenyl-3-(dimethylphenylsiloxy-)silans (II) und des 1,1,5,5-Tetramethyl-1,3,3,5-tetraphenyl-trisiloxans (III).



II 35% (bezogen auf I)

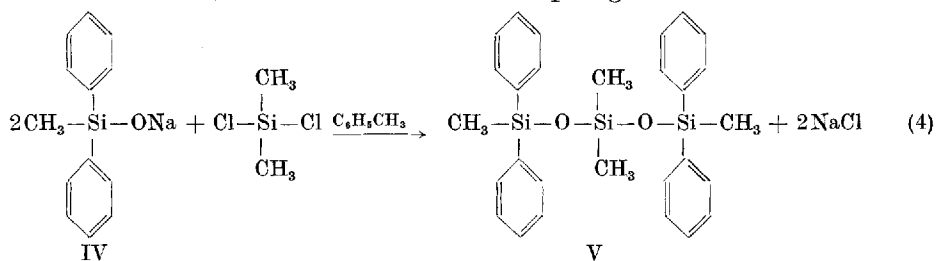
¹⁾ 95. Mitteilung über Silikone von R. MÜLLER u. Mitarb. s. H. REUTHER u. G. REICHEL, *Plaste und Kautschuk* **12**, 273 (1965).

²⁾ J. F. HYDE, O. K. JOHANNSSON, W. H. DAUDT, R. F. FLEMING, H. B. LAUDENSLAGER u. M. P. ROCHE, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 5615 (1953).

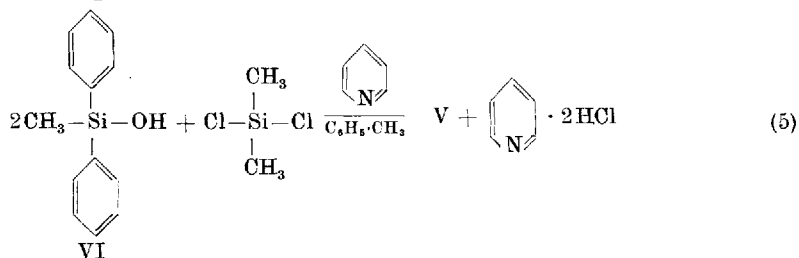


Die angegebenen Ausbeuten wurden jedoch nur erreicht, wenn I völlig wasserfrei mit den entsprechenden organischen Chlorsilanen umgesetzt wurde.

Zur Entwässerung des Silikonates wird langwieriges, wiederholtes und abwechselndes Behandeln mit Methanol, Isopropanol oder mit deren Gemischen und anschließendes Abdestillieren dieser Stoffe mit und ohne Vakuum vorgeschrieben. Infolgedessen schien die Umsetzung von Natriumdiphenylmethylsilanolat (IV) mit Dimethyldichlorsilan zu dem als oxydationsbeständigen Diffusionspumpenöl besonders erwünschten 1,3,3,5-Tetramethyl-1,1,5,5-tetraphenyl-trisiloxan (V) zunächst keine besonderen Aussichten zu bieten, worin wir durch die Behauptung von H. J. FLETCHER und

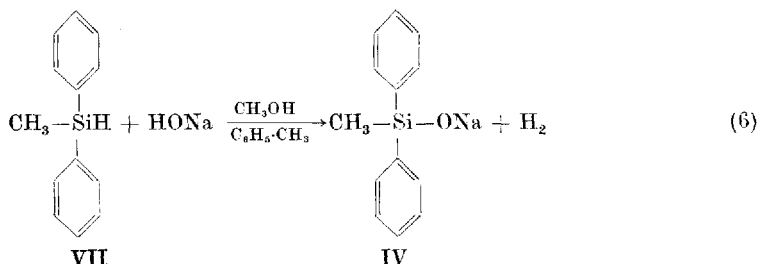


G. L. CONSTAN³⁾ bestärkt wurden, daß IV mit Dimethyldichlorsilan verhältnismäßig niedrige Ausbeuten an V geben würde. Deshalb gingen diese Bearbeiter nicht vom Silanolat, sondern vom Silanol aus und ließen es in toluolischer Lösung in Gegenwart von Pyridin mit Dimethyldichlorsilan zum gewünschten Trisiloxan (V) reagieren.



³⁾ H. J. FLETCHER u. G. L. CONSTAN, USP 2 890 234 vom 9. 6. 1959 [C. A. 54, 2255 (1960)].

Wir konnten bei der Nacharbeitung zwar die von den Autoren angegebene Ausbeute von 57% V (bezogen auf VI) bestätigen, versuchten trotzdem aber den Umgang mit Pyridin, die voluminösen, schwer durchzuarbeitenden Pyridiniumsalzniederschläge und die recht langwierige und nur über mehrere Reaktionsstufen mögliche Darstellung von VI dadurch zu vermeiden, daß wir das Natriumdiphenylmethylsilanolat (IV) — ohne Isolierung als festes Salz — in toluolischer Lösung aus Diphenylmethylsilan (VII) und Ätznatron

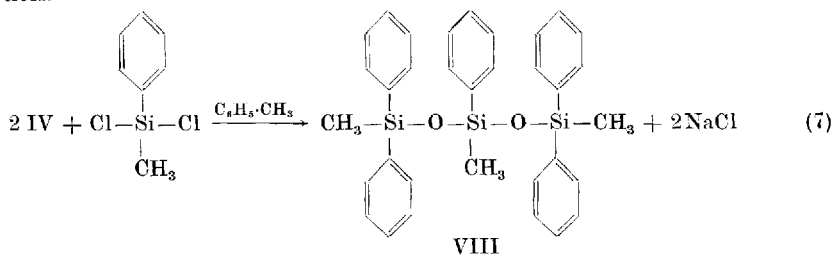


in Gegenwart von Methanol wasserfrei herstellten und nach (4) umsetzten.

Das Diphenylmethylsilan wurde nach V. F. MIRONOV und A. D. PETROV⁴⁾ aus Phenylmagnesiumbromid und Methylchlorosilan gewonnen.

IV wurde durch azeotrope Destillation mit Toluol entwässert und Dimethyldichlorsilan hinzugefügt. Die Ausbeuten an V betrugen bis zu 70% (bezogen auf Diphenylmethylsilan).

In ähnlicher Weise konnte auch das 1,3,5-Trimethyl-1,1,3,5,5-penta-phenyl-trisiloxan (VIII) durch Umsetzen des aus VII gewonnenen Natriumsilanolates mit Methylphenyldichlorsilan mit etwa 40 proz. Ausbeute erhalten werden.



Versuchsteil

A. Darstellung von Diphenylmethylsilan (VII)

Zu einer in einem 6-Liter-Sulfierkolben mit Rührwerk, Thermometer, Tropftrichter und Rückflußkühler vorgelegten ätherischen Phenylmagnesiumbromid-Lösung (2180 ml, 2,3 molar \triangleq 5000 mMol $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$) wurden innerhalb von 2 Stunden 230 g (2000 mMol)

⁴⁾ V. F. MIRONOV u. A. D. PETROV, *Jzvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk* 1957, 383 [*C. A.* 51, 15458 (1957)].

Methyldichlorsilan in 750 ml Äther bei 20 bis 30 °C zugetropft. Erst gegen Ende der Zugabe fiel das hierbei entstehende Magnesiumbromidchlorid aus. Nach Zufügen weiterer 1500 ml Äther wurde die Reaktionsmischung unter leichtem Ätherückfluß 2 Stunden nacherhitzt. Nach Abkühlung wurde sie unter Aufwirbeln in zwei gleiche Volumina geteilt und in diese unter Rühren langsam je 1750 ml 0,3 N-Salzsäure zulaufen gelassen, wobei das Magnesiumbromidchlorid und Reste von zu $Mg(OH)Br$ zersetzten GRIGNARDSchen Reagenzes aufgelöst wurden. Nach Abtrennung der wäßrigen Phasen wurden die vereinigten ätherischen Lösungen nach Behandlung mit 50 g Kaolinpulver filtriert und etwa 4000 ml Äther zurückdestilliert.

Aus 425 g des fast ätherfreien Rückstandes wurden mit einer 1-m-Raschigringkolonne bei Atmosphärendruck etwa 35 g restlicher Äther und Benzol aufgefangen und anschließend bei 0,5 Torr bei 84 °C 333 g Diphenylmethylsilan mit 5% Diphenyl erhalten (entspr. 316 g [1596 mMol reiner Verbindung]; Ausbeute: 80% bezogen auf Methyldichlorsilan). 47 g eines höhersiedenden Rückstandes wurden nicht näher untersucht.

B. Natriumdiphenylmethylsilanolat-Lösung (IV)

In einen 6-Liter-Sulfierkolben mit Rührwerk, Thermometer, Tropftrichter und Rückflußkühler, dessen Gasableitungsrohr über einen mit Methylsilikonöl ($v_{20} \approx 50$ cSt) gefüllten Blasenähler nach einem Experimentiergasmesser führte, wurden 522 g Diphenylmethylsilan [95% $CH_3(C_6H_5)_2SiH$, 5% Diphenyl] (2505 mMol), 725 ml trockenes Toluol und 102 g Ätznatron p. a. [96% NaOH] (2550 mMol) gegeben. Unter hoher Rührgeschwindigkeit wurden innerhalb von 3 bis 4 Stunden und gleichzeitiger Steigerung der Temperatur von 20° auf 60 °C 107 ml Methanol zugetropft. Die entwickelte Menge Wasserstoff betrug etwa 60 Liter. Das in Plätzchenform eingebrachte Ätznatron verschwand bis auf einen kleinen Rest. Die entstandene Lösung war leicht getrübt. Hierauf wurden nach Austausch des Rückflußkühlers durch einen Destillieraufsatz mit Liebigkühler und Vorlage zwischen 90° bis 110 °C (760 Torr) etwa 600 ml Toluol abdestilliert, wodurch Reste von Methanol und Wasser aus der Lösung entfernt wurden, so daß bei Zugabe einiger Stücke metallischen Natriums keine Wasserstoffentwicklung mehr auftrat. Hierauf wurde die Natriumdiphenylmethylsilanolat-Lösung mit 1100 ml getrocknetem Toluol verdünnt.

C. 1,3,3,5-Tetramethyl-1,1,5,5-tetraphenyl-trisiloxan (V)

134 g (1250 mMol) Dimethyldichlorsilan in 450 ml Toluol wurden bei 20° bis 25 °C in 2 bis 3 Stunden zu etwa 1800 ml oben beschriebener Silanolatlösung unter kräftigem Rühren hinzugefügt. Das in feiner Verteilung ausgefallene Natriumchlorid wurde anschließend mit 620 ml 0,06 N-Salzsäure gelöst. Aus der abgetrennten, mit einer Mischung von 25 g Kaolin- und 15 g Aktivkohlepulver behandelten und filtrierten toluolischen Lösung wurden zunächst zwischen 70° bis 145 °C (760 Torr) 1200 ml Toluol abdestilliert, wobei Verunreinigungen und Wasser mit übergingen. Bei einer darauffolgenden Destillation bei 2 bis 3 Torr wurden zwischen 70° bis 200 °C etwa 60 g eines Diphenyl enthaltenden, nicht näher untersuchten Siloxangemisches als Vorlauf abgetrennt. Schließlich konnten aus 570 g des Rückstandes bei 0,2 Torr mit einer 1-m-Sattelfüllkörperkolonne nach Abnahme eines Vorlaufes von 15 g (168° bis 208 °C) als Hauptfraktion 422 g (871 mMol) des Trisiloxans ($Kp_{0,2}$ 208° bis 210 °C, 69%) und ein höhersiedender Rückstand (127 g) erhalten werden.

D. 1,3,5-Trimethyl-1,1,3,5,5-pentaphenyl-trisiloxan (VIII)

In ähnlicher Weise wie unter B. wurden zu 3100 g einer 33proz. toluolischen Lösung von Natriumdiphenylmethylsilanolat (4330 mMol) 411 g (2150 mMol) Methylphenyldichlor-

Tabelle 1

| Elementaranalyse: % | | $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ (V) | | | | | | $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ (VIII) | | | | | |
|-------------------------------|-----------------|---|------|-------------------|------|-------------|----------------------|--|------|----------------------|------|----------------------|--|
| | | ber. | | gef. | | ber. | | gef. | | | | | |
| C | | 69,37 | | 69,25 | | 72,62 | | 72,48 | | | | | |
| H | | 6,65 | | 6,50 | | 6,24 | | 6,26 | | | | | |
| Si | | 17,38 | | 16,6 | | 15,4 | | 15,0 | | | | | |
| Gaschromatographische Analyse | Bestandteil-Nr. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 (Hauptbestandteil) | 7 | 8 | 1 | 2 | 3 (Hauptbestandteil) | |
| | % | 0,16 | 0,12 | 0,19 | 0,30 | 4,61 | 92,25 | 1,03 | 1,34 | 0,67 | 1,17 | 98,16 | |
| Molgewicht (M) | | ber. | | gef. | | ber. | | gef. | | | | | |
| Molrefraktion (M_R) | | 484,7 | | 483 ^{a)} | | 546,8 | | 550 ^{b)} | | 166,87 ^{a)} | | 166,42 ^{b)} | |
| d_4^{20} | | 1,065 | | 1,065 | | 1,065 | | 1,065 | | 1,093 | | 1,093 | |
| $n_{20}^{\text{(St)}}$ | | 48,7 | | 48,7 | | 48,7 | | 48,7 | | 2432 | | 2432 | |
| $n_{50}^{\text{(St)}}$ | | 13,4 | | 13,4 | | 13,4 | | 13,4 | | 34,8 | | 34,8 | |
| $n_{70}^{\text{(St)}}$ | | 7,3 | | 7,3 | | 7,3 | | 7,3 | | 14,5 | | 14,5 | |
| VTC ₄ | | 0,82 | | 0,82 | | 0,82 | | 0,82 | | 0,91 | | 0,91 | |
| n_D^{20} | | 1,5580 | | 1,5580 | | 1,5580 | | 1,5580 | | 1,5797 | | 1,5797 | |
| Stockpunkt (°C) | | -40 | | -40 | | -40 | | -40 | | -25 | | -25 | |
| Flammpunkt (°C) | | 237 | | 237 | | 237 | | 237 | | 262 | | 262 | |
| Kp. (°C/Torr) | | 208-210/0,2 | | 208-210/0,2 | | 208-210/0,2 | | 208-210/0,2 | | 240-245/0,5 | | 240-245/0,5 | |

^{a)} ebullioskopisch in $\text{FC}_12\text{C}-\text{CClF}_2$; ^{b)} kryoskopisch in Bzl.; ^{c)} ber. mit Hilfe der Bindungsrefraktionen von R. O. SAUER⁵⁾; ^{d)} ber. nach der LORENZ-LORENZ'schen Formel aus d_4^{20} und n_D^{20} .

⁵⁾ R. O. SAUER, J. Amer. chem. Soc. **68**, 937 u. 958 (1946).

silan (Kp_{760} 203° bis 205°C) in 2000 ml Toluol innerhalb von 5 Stunden bei 25° bis 30°C unter kräftigem Rühren hinzugefügt. Das entstandene Natriumchlorid wurde durch Zugabe von 1000 ml 0,06 N-Salzsäure gelöst. Die weitere Aufarbeitung vollzog sich wie unter C. beschrieben. Bei atmosphärischem Druck wurden 4000 ml Toluol zurückdestilliert. Bei Fraktionierung bei 1 Torr gingen zwischen 70° bis 200°C 224 g einer hellgelben Flüssigkeit (Toluolreste, Diphenyl, Wasser und etwas niedriger siedendes Siloxangemisch) als Vorlauf über. Aus 1200 g des Rückstandes wurden bei 0,5 Torr wiederum ein zwischen 225° bis 234°C übergewanderter, nicht untersuchter Siloxanvorlauf (62 g) und zwischen 240° bis 245°C 458 g (839 mMol) des Trisiloxanes (39%) sowie als Rückstand 520 g höhersiedende Polysiloxane erhalten.

Ergebnisse der Elementar- und gaschromatographischen Analysen sowie physikalische Kennzahlen s. Tab. 1.

Bemerkenswert ist die starke Viskositätssteigerung, wenn am mittelständigen Siliziumatom von V eine Methylgruppe durch die eine Phenylgruppe (in VIII) ausgetauscht wird.

Beide Verbindungen werden als Treibmittel für Diffusionspumpen in der Hochvakuumtechnik benutzt. Mit einer zweistufigen Diffusionspumpe läßt sich ein Endvakuum von 10^{-7} bzw. 10^{-9} Torr erzielen. Die Wärmebeständigkeit beider Stoffe ist etwa fünfmal so groß wie die eines normalen Methylphenylpolysiloxanöles. Als neuestes Einsatzgebiet muß noch die Gaschromatographie erwähnt werden, worin beide Stoffe als selektive Trennflüssigkeiten verwendet werden können⁶⁾.

Für die Durchführung der physikalischen Messungen und die Anfertigung der Elementar- und gaschromatographischen Analysen sei den Herren Dr. rer. nat. habil. H. REUTHER und Dr. rer. nat. H. ROTZSCHE an dieser Stelle ganz besonders gedankt.

⁶⁾ H. ROTZSCHE u. W. ECKNIG in: Gaschromatographie 1965, 55—69, Akademie-Verlag Berlin.

Radebeul — Dresden, Institut für Silikon- und Fluorkarbon-Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Februar 1965.