

HERSTELLUNG UND PHYSIKALISCH-CHEMISCHE UNTERSUCHUNG VON METHYL-PHENYL-OLIGOSILOXANEN. I

JÓZSEF NAGY, TAMÁS GÁBOR und KATALIN BECKER-PÁLOSSY
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, Budapest (Ungarn)
(Eingegangen den 30. März, 1966)

EINFÜHRUNG

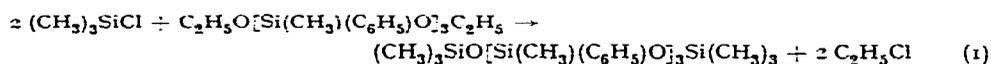
Vom praktischen als auch vom theoretischen Standpunkte aus hielten wir es wichtig, Versuche zur Herstellung der Methyl-phenyl-oligosiloxane mit besseren Ausbeuten zu unternehmen und sich mit der physikalisch-chemischen Untersuchung dieser Verbindungen eingehend zu beschäftigen. Im Zuge der physikalisch-chemischen Untersuchungen wurde zuerst die Dichte, Viskosität und die Brechungszahl der ersten Glieder der oligomeren homologen Reihe bestimmt und es wurde untersucht, inwieweit die Regel der Homologität im Falle der Methyl-phenyl-oligosiloxane gültig ist. Ferner wurde untersucht, ob die Feststellungen von Hurd¹ und Wilcock² über die Methyl-oligosiloxane auch für die Methyl-phenyl-oligosiloxane gültig sind. Im weiteren Verlauf unserer Untersuchungen beschäftigten wir uns mit Fragen der Struktur und mit dem Studium der intermolekularen Bindungskräfte.

HERSTELLUNG DER METHYL-PHENYL-OLIGOSILOXANE

Über die Herstellung dieser Verbindungen wurde in der Fachliteratur bereits an mehreren Stellen berichtet. Das sogenannte Äquilibrationsverfahren³ ist allgemein bekannt, die Verbindung können jedoch auch mit Kondensations-⁴ und heterofunktionellen Kondensationsverfahren^{5,6} hergestellt werden.

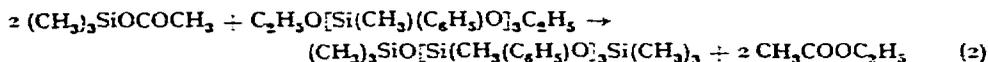
Um ein möglichst leistungsfähiges Verfahren ausarbeiten zu können, untersuchten wir mehrere Methoden zur Herstellung der Methyl-phenyl-oligo-siloxane. Wir prüften das Äquilibrationsverfahren, nach welchem das nach der Hydrolyse von Methylphenyldiäthoxysilan erhaltene Produkt in Gegenwart von 1–2 % KOH mit Hexamethyldisiloxan umgesetzt wird und ebenso auch das durch Andrianov^{5,6} ausgearbeitete heterofunktionelle Kondensationsverfahren ($\text{>Si-Cl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O-Si<} \text{<}$), nach

welchem 1,5-Diäthoxytrimethyltriphenyltrisiloxan in Gegenwart eines Friedel-Crafts Katalysators mit Trimethylchlorsilan nach folgender Gleichung kondensiert wird:

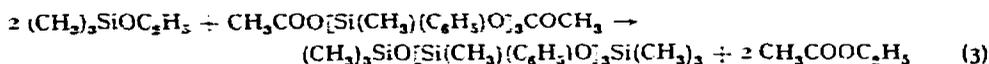


Da die oben erwähnten Methoden nicht zu einem befriedigenden Ergebnis geführt haben, untersuchten wir auch die sogenannte Äthylacetat-Kondensationsmethode, mit

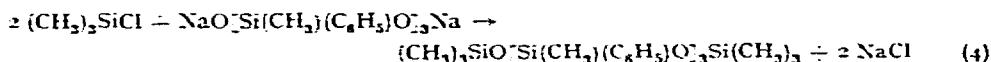
der wir – unter Berücksichtigung aller Gesichtspunkte – das beste Ergebnis erzielen konnten. Zwei verschiedene Variationen wurden erprobt. Im ersten Fall kondensierten wir 1,5-Diäthoxytrimethyltriphenyltrisiloxan mit Trimethylacetoxysilan nach dem Verfahren von Andrianov:



Nach der zweiten Variation wurde 1,5-Diäthoxytrimethyltriphenyltrisiloxan mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, in Gegenwart einer katalytischen Menge von *p*-Toluolsulfonsäure, in 1,5-Diacetoxytrimethyltriphenyltrisiloxan übergeführt und das Rohprodukt nach seiner Isolation in Gegenwart von 5 % Äthylschwefelsäure gemäss der folgenden Gleichung mit Trimethyläthoxysilan kondensiert:



Im Interesse der Vollständigkeit untersuchten wir auch die aus der Literatur bekannte Natriumchlorid-Kondensationsmethode: Methylphenyldiäthoxysilan wurde in Gegenwart von Natriumhydroxyd mit der berechneten Menge Wasser hydrolysiert und das so erhaltene Dinatrium-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triphenyltrisiloxan-1,5-diolat in absolut benzolische Lösungsmittel mit Trimethyl-chlorsilan kondensiert:



Zum Vergleich der Ergebnisse dieser Methode sind die Ausbeuten an Nonamethyltriphenylpentasiloxan – die mit diesen Verfahren erhalten werden konnten – in Tabelle 1 zusammengestellt.

TABELLE I

AUSBEUTEN AN NONAMETHYLTRIPHENYLPENTASILOXAN

Nr.	Verfahren	Ausbeute
1	Äquilibrationsverfahren Heterofunktionelle Kondensationen	35 %
2	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OSi} \leftarrow$ Kondens.-Verf.	50 %
3	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOCOCH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OSi} \leftarrow$..	40 %
4	$(\text{CH}_3)_2\text{SiOC}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{COOSi} \leftarrow$..	65–70 %
5	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl} + \text{NaOSi} \leftarrow$..	70 %

Nach der Tabelle, können die besten Ergebnisse – neben dem Natrium-silanolat-Chlorsilan-Kondensationsverfahren – mit der einfachen und leicht durchführbaren, aus 1,5-Diacetoxytrimethyltriphenyltrisiloxan ausgehenden Heterokondensationsmethode erhalten werden. Die für unsere weiteren Untersuchungen benötigten Pro-

dukte, die einzelnen Glieder der Methyl-phenyl-oligomer homologen Reihe, stellten wir daher ausschliesslich mit der indirekten Äthylacetat-heterofunktionellen Kondensation her, die sich in unseren Versuchen am besten bewährt hat. Neben den linearen Methyl-phenyl-oligosiloxanen bildeten sich in jedem Falle auch zyklische Produkte, deren vollständige Abtrennung durch Destillation nicht möglich war, so dass wir zu diesem Zweck eine elutions-adsorptions-chromatographische Methode verwenden mussten. Die auf dieser Weise von den zyklischen Produkten befreiten linearen Methyl-phenyl-oligosiloxane wurden von einander durch wiederholte Fraktionierung und danach Kurzwegdestillation getrennt.

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN

Für die physikalisch-chemischen Untersuchungen wurden die folgenden Glieder der Methyl-phenyl-oligomer homologen Reihe hergestellt:

$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ Heptamethyl-3-phenyltrisiloxan

$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ Oktamethyl-3,5-diphenyltetrasiloxan

$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}]_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ Nonamethyl-3,5,7-triphenylpentasiloxan

Die chemische Zusammensetzung und Reinheit dieser Produkte wurden analytisch und auf physikalisch-chemischem Wege kontrolliert, die diesbezüglichen Daten sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

TABELLE 2

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE KONSTANTEN DES $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

n	C (%) gef. (ber.)	H (%) gef. (ber.)	Si gef. (ber.)	MR gef. (ber.)	d_4^{25}	n_D^{25}	n_F-n_c
1	52.35 (52.28)	8.77 (8.80)	28.15 (28.21)	87.30 (87.38)	0.9089	1.4442	0.01129
2	55.62 (55.24)	8.01 (7.88)	25.90 (25.84)	125.25 (125.84)	0.9763	1.4744	0.01295
3	59.88 (59.79)	7.45 (7.41)	24.70 (24.59)	163.85 (164.30)	1.0120	1.4889	0.01342

Die Ergebnisse unserer physikalisch-chemischen Untersuchungen waren die folgenden:

(a) Bestimmung der Dichte

Die Temperaturabhängigkeit der Dichte wurde auf dilatometrischem Wege mit einer Genauigkeit von $\pm 0.05^\circ$ bestimmt. Die bekannte Dichte-Temperatur⁷ Relation war auch in diesem Falle gültig.

$$d_4 = Ta + bT \quad (1)$$

Die Ergebnisse unserer Messungen und die mit diesen berechneten Konstanten a und b sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Wie man sieht, nehmen die Werte der Konstanten mit zunehmender Gliederzahl der homologen Reihe zu, der Anstieg ist jedoch nicht linear.

TABELLE 3

DICHTE DER PRODUKTE

<i>n</i>	Dichte (g/cm ³)				<i>a</i>	10 ⁴ <i>b</i>
	0°	25°	40°	60°		
1	0.9307	0.9089	0.8963	0.8791	1.1660	-8.610
2	0.9965	0.9763	0.9634	0.9464	1.2251	-8.358
3	1.0315	1.0120	1.0011	0.9852	1.2415	-7.688

In Kenntnis der Dichte der Verbindungen berechneten wir auch die Molvolumina (Tabelle 4).

Es wurde gefunden, dass der Zusammenhang zwischen der Gliederzahl und dem Molvolumen bei dieser homologen Reihe, deren Glieder sich von einander um jeweils eine Methylphenylsiloxy-Gruppe unterscheiden, nahezu linear ist -- wie dies für den

TABELLE 4

MOLVOLUMINA DER PRODUKTE

Temp. (°C)	Molvolumina			<i>V</i> ₀	Δ <i>V</i>
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3		
0	320.86	436.38	553.64	204.17	116.39
25	328.33	445.41	564.31	209.87	117.99
40	333.17	451.37	570.45	214.38	118.64
60	339.69	459.48	579.66	219.98	119.98

Fall der Methyl-oligosiloxane von Hurd und Wilcock bereits nachgewiesen wurde. Es gilt also der folgende Zusammenhang:

$$V_n = V_0 - n\Delta V \quad (2)$$

in welchem *V*₀ das Molvolumen des Hexamethyldisiloxans, Δ*V* das Volumeninkrement der Methylphenylsiloxy-Molekülgruppe und *n* die Zahl der Methylphenylsiloxy-Gruppen ist.

Die auf Grund der Messergebnisse für 0, 25, 40 und 60° berechneten Konstanten sind gleichfalls in Tabelle 4 enthalten. Das zur Methylphenylsiloxy-Gruppe gehörende Inkrement setzt sich eigentlich aus dem Volumen der Molekülgruppe und dem Lückenvolumen zusammen. Die Zunahme der Werte der Konstanten lässt darauf schliessen, dass mit steigender Temperatur in erster Linie das Lückenvolumen grösser wird.

Das Ziel unserer Arbeiten war nun, einen solchen allgemein gültigen Zusammenhang zu finden, mit dessen Hilfe die Dichte jedes beliebigen Gliedes der homologen Reihe als Funktion der Temperatur angegeben werden kann. Meyer und Van der Wyk⁸ haben für den Zusammenhang zwischen Dichte und Molekulargewicht die empirische Formel:

$$\frac{1}{d_1 T} = a_1 + \frac{b_1}{M} \quad (3)$$

Auf Grund dieses Zusammenhanges können die entsprechenden Werte graphisch dargestellt (Fig. 1), die Linearität nachgewiesen und die Werte der Konstanten a_1 und b_1 berechnet werden.

TABELLE 5

WERTE DER KONSTANTEN IN $\frac{1}{d^2} = a_1 + \frac{b_1}{M}$

T	a_1	b_1
0	0.8533	65.8810
25	0.8638	70.5091
40	0.8702	73.2404
60	0.8804	76.7558

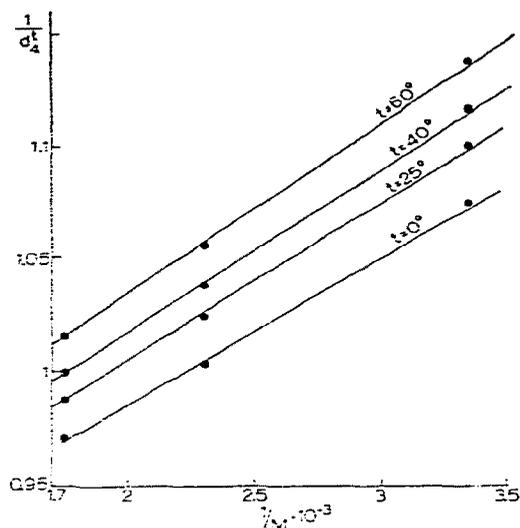


Fig. 1. Zusammenhang zwischen dem reziprok der Dichte und dem reziprok des Molekulargewichtes.

Wir fanden, dass die Zusammenhänge (2) und (3) von einander nicht unabhängig sind, wie dies mit der nachfolgenden Ableitung auch bewiesen werden kann. Setzt man die Ausdrücke

$$d = M \cdot V$$

in welchem M das Molekulargewicht und V das Molvolumen bedeutet, sowie

$$M = M_0 + n \Delta M$$

in welchem M_0 das Molekulargewicht des Hexamethyldisiloxans, n die Zahl der Methylphenylsiloxy-Gruppen und ΔM das "Gruppengewicht" der Methylphenylsiloxy-Gruppen bedeutet, in die Gleichung (3) ein, so gelangt man zu dem Zusammenhang

$$V = a_1 M_0 + b_1 + n \Delta M a_1 \quad (4)$$

Werden nun die Konstanten und variablen Glieder zusammengezogen, so gelangt man zu dem Ausdruck

$$V = A + nB \quad (5)$$

in welchem $A = a_1 M_0 + b_1$ und $B = a_1 \Delta M$ bedeutet, und die formell mit der Gleichung (2) übereinstimmt.

Auf Grund unserer Ergebnisse kann also festgestellt werden, dass der Zusammenhang zwischen den Konstanten der Gleichung (3) (siehe Tabelle 5) und der absoluten Temperatur gleichfalls linear ist:

$$a_1 = 0.7303 + 4.4893 \cdot 10^{-4} T \quad (6)$$

$$b = 16.3684 + 0.1814 T \quad (7)$$

Die Vereinigung der Zusammenhänge (3), (6) und (7) führt also zu einer solchen Gleichung, mit deren Hilfe bereits die Dichte jedes beliebigen Gliedes der homologen Reihe für jede beliebige Temperatur berechnet werden kann:

$$\frac{1}{d_4^T} = 0.7303 + 4.4893 \cdot 10^{-4} T + \frac{0.1814 T + 16.3684}{M} \quad (8)$$

(b) Brechungszahl

Den Brechungszahl sowie die Dispersionswerte bestimmten wir mit einem Abbee-Refraktometer bei $25 \pm 0.02^\circ$. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 2 enthalten. Der aus der Literatur bekannte Zusammenhang⁸ zwischen dem Brechungsindex und dem reziproken Wert des Molekulargewichtes bei homologen Reihen ist auch im Falle der Methyl-phenyl-oligo-siloxane gültig (siehe Fig. 2).

Nach der Berechnung der Konstanten der Gleichung gelangt man also auf Grund der obigen Abbildung zu folgendem Zusammenhang:

$$n_D^{25} = 1.5385 - \frac{28.0974}{M} \quad (9)$$

(c) Viskosität

Die Viskosität der Verbindungen bestimmten wir mit Hilfe eines modifizierten Ostwald-Viskosimeter. Die konstante Temperatur wurde durch ein Ultrathermostat gesichert. Aus den Viskositätswerten berechneten wir auf Grund der Gleichung (10) auch die Viskositäts-Aktivierungsenergie, ΔE^*_{akt} , der ersten drei Glieder der homologen Reihe sowie den $\log \eta_x$ -Wert.

$$\log \eta = \frac{\Delta E^*_{akt}}{2.3026 RT} + \log \eta_x \quad (10)$$

Der Viskositäts-Temperaturkoeffizient (VTC) kann auf Grund der Gleichung (11) berechnet werden:

$$VTC = \frac{\eta_{37.8^\circ} - \eta_{27.8^\circ}}{\eta_{27.8^\circ}} \quad (11)$$

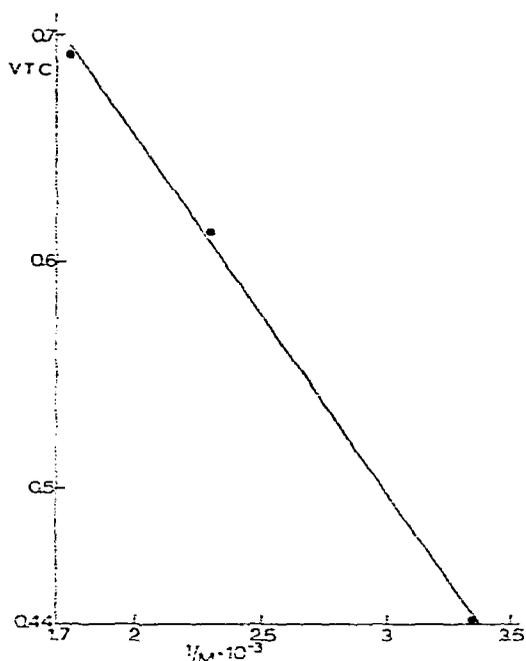


Fig. 2. Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex und dem reziproken Wert des Molekulargewichtes.

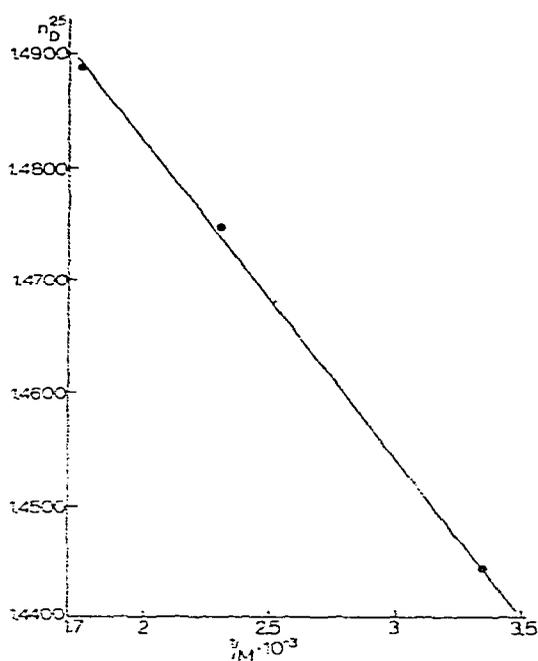


Fig. 3. Zusammenhang zwischen dem VTC und dem reziproken Wert des Molekulargewichtes.

worin η den bei der betreffenden Temperatur gemessenen Viskositätswert in cStk bedeutet.

Im Vergleich zur Methyl-siloxan homologen Reihe nimmt die Viskosität bei der homologen Reihe der Methyl-Phenyl-Oligosiloxane infolge der Phenylgruppen mit steigendem Molekulargewicht wesentlich zu, und auch die durch die Temperatur verursachte Änderung der Viskosität ist grösser, wie dies auch aus dem Viskositäts-Temperaturkoeffizienten und der Viskositäts-Aktivierungsenergie zu erkennen ist.

Zwischen dem reziproken Wert des Molekulargewichtes und dem Viskositäts-Temperaturkoeffizienten besteht nach Fig. 3 gleichfalls ein linearer Zusammenhang, auf Grund dessen folgende Gleichung auch gültig ist:

$$VTC = 0.9734 - \frac{158.3167}{M} \quad (12)$$

Ferner konnte auch nachgewiesen werden, dass auch zwischen der Viskositäts-Aktivierungsenergie, dem $\log \eta_{\infty}$ und der Zahl der Methylphenylsiloxy-Gruppen ein linearer Zusammenhang besteht:

$$JE^*_{akt} = 2.412 + 4.623 \log n \quad (13)$$

$$\log \eta_{\infty} = -4.6783 + \frac{1.32433}{n} \quad (14)$$

TABELLE 6

VISKOSITÄT DER PRODUKTE

n	10 ⁻² poise			ΔE^*_{akt}	log η_x	VTC
	25°	40°	60°			
1	2.6464	2.0100	1.7202	2406.752	-3.35144	0.441
2	6.2294	4.5548	3.1689	3815.574	-3.99933	0.616
3	13.7306	9.1546	6.0718	4617.298	-4.24610	0.692

Aus den Gleichungen (10), (13) und (14) ergibt sich so wieder ein solcher Zusammenhang, mit dessen Hilfe die Viskosität jedes Gliedes der homologen Reihe der Methylphenyl-Oligomere für jede beliebige Temperatur berechnet werden kann:

$$\log \eta = -4.67483 + 1.32433 \frac{1}{n} + \frac{2412 + 4623 \log n}{2.3026 RT} \quad (15)$$

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Herstellung von Nonamethyl-3,5,7-triphenylpentasiloxan mit der Äquilibriumsmethode

1.1. Hydrolyse des Methylphenyldiäthoxysilans. In einem mit Tropftrichter, Rückflusskühler und luftdicht schliessenden Rührer versehenen Dreihalskolben werden 210 g (1 Mol) Methylphenyldiäthoxysilan und 0.5–1 g *p*-Toluolsulfonsäure (PTS) eingewogen. Der Kolben wird auf einem kochenden Wasserbad befestigt und zu seinem Inhalt wird unter dauerndem Rühren im Laufe von 6–8 Stunden ein Gemisch aus 12 ml Wasser und 50 ml abs. Methylalkohol zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird nun 10 Stunden hindurch gekocht, dann wird das gebildete Äthylalkohol und das eingetragene methanolische Gemisch abdestilliert. Um den Kolbeninhalt vollständig vom Alkohol zu befreien, wird die Destillation in Stickstoff-Atmosphäre bei einem Druck von 10–15 mm bei der Temperatur des siedenden Wasserbades beendet.

1.2. Äquilibrium des Hydrolysats. An Stelle des Tropftrichters wird ein Gasleitungsrohr eingesetzt, in den Kolben werden 55.3 g (1/3 Mol) Hexamethyldisiloxan, sowie das Hydrolysat eingewogen und 2 g fein pulverisiertes KOH werden zugegeben. Unter Rühren wird nun trockenes Stickstoffgas (durch Schwefelsäure getrocknetes) in das Gemisch eingeleitet und der Kolbeninhalt wird im Ölbad bei 170° so lange erwärmt (10–16 Stunden), bis das Sieden merklich nachlässt. Bei einer Badtemperatur von 130° wird nun auf ähnlicher Weise getrocknetes CO₂ – zur Carbonisierung des KOH – durch das Reaktionsgemisch eingeleitet. Nach dem Abkühlen wird Aktivkohle zugegeben und das Gemisch wird filtriert.

1.3. Fraktionierte Destillation. Die Destillation wurde in einem Apparat durchgeführt, der mit Claisen-Aufsatz und austauschbaren Vorlagen versehen war. Die unter N₂-Atmosphäre aufgefangenen Fraktionen waren die folgenden: (a) bis 100°; (b) 100–160°: Fraktion, reich an (CH₃)₃SiO[Si(CH₃)(C₆H₅)O]₂Si(CH₃)₃; (c) 160–210°: Fraktion, reich an (CH₃)₃SiO[Si(CH₃)(C₆H₅)O]₃Si(CH₃)₃; (d) 210–240°: Fraktion, reich an (CH₃)₃SiO[Si(CH₃)(C₆H₅)O]₄Si(CH₃)₃. Druck: 0.1 mm.

2. Herstellung von Nonamethyl-3,5,7-triphenylpentasiloxan mit heterofunktionellen Kondensationsmethoden

2.1. $\text{>SiOC}_2\text{H}_5$, Cl-Si< Kondensationsverfahren. In einen mit luftdicht schließendem Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben wird ein mit Toluol im Verhältnis 1:1 hergestelltes Gemisch des nach Punkt 1.1 erhaltenen Hydrolysats gemeinsam mit 0.5–1 % fein pulverisiertem wasserfreiem FeCl_3 eingewogen. Unter Rühren wird nun aus dem Tropftrichter im Laufe von 1–1.5 Stunden $\frac{2}{3}$ Mol (+10 % Überschuss, insgesamt 80 g) Trimethylchlorsilan zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann in einem auf 150–160° geheizten Ölbad 10 Stunden hindurch gekocht. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und 0.5–1 Stunde hindurch intensiv gerührt. (Das Fe^{3+} geht dabei in die wässrige Phase über.) Das Gemisch wird nun in einen Scheidetrichter gebracht, die wässrige Phase wird abgetrennt, die toluolische Lösung wird mit konzentrierter NaHCO_3 -Lösung neutralisiert und schliesslich mit Wasser gewaschen.

Die toluolische Lösung wird über CaCl_2 getrocknet und das Lösungsmittel wird zuerst bei Normaldruck und dann im Vakuum, bei 15 mm restlos abgetrieben.

Das vom Lösungsmittel befreite rohe Öl wird nach dem unter Punkt 1.3 beschriebenen Verfahren fraktioniert.

2.2. $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCOCH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSi<}$ Kondensationsverfahren. Das nach Punkt 1.1 hergestellte und vom Alkohol sorgfältig befreite Hydrolysat wird unter Kühlung zuerst mit 5 % seines Gewichtes Äthylschwefelsäure und sodann mit $\frac{2}{3}$ Mol (+10 % Überschuss, insgesamt 97 g) Trimethylacetoxysilan innig vermischt. Das Reaktionsgemisch wird dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen, bis sich die Reaktion abgespielt hat. Man erkennt dies daran, dass sich aus dem Gemisch zwei Phasen absondern und es einen angenehmen Geruch nach Äther erhält. Hierzu sind ungefähr 24 Stunden notwendig. Das Gemisch wird nun in einen Scheidetrichter gegossen und nach Ablassen der unteren (Äthylschwefelsäure enthaltenden) Phase mit Benzol verdünnt (ca. die Hälfte des Gesamtvolumens), mit gesättigter Natriumhydrocarbonatlösung neutralisiert und dann mit Wasser gewaschen. Die benzolische Lösung wird über CaCl_2 getrocknet. Das Lösungsmittel wird zunächst bei atmosphärischem Druck abdestilliert, dann werden die Benzolreste bei 15 mm vollständig entfernt.

Das so erhaltene rohe Öl wird nach dem unter 1.3 beschriebenen Verfahren fraktioniert.

2.3. $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$ und $\text{CH}_3\text{COOSi<}$ Kondensationsverfahren. In einen mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben wurde das nach Punkt 1.1 erhaltene 1,5-Diäthoxytrimethyltriphenyltrisiloxan gemeinsam mit $\frac{2}{3}$ Mol (+10 % Überschuss, insgesamt 75 g) Essigsäureanhydrid und einer katalytischen Menge (ca. 0.5 g) *p*-Toluolsulfonsäure eingewogen. Das Gemisch wird bei einer Ölbadtemperatur von 130–150° 10–12 Stunden hindurch gekocht. Nach Beendigung der Reaktion wird das gebildete Äthylacetat bei atmosphärischem Druck (bei einer Ölbadtemperatur von ca. 100°) aus dem Gemisch abdestilliert, dann werden bei einem Druck von 15 mm (Ölbadtemperatur ca. 130°) auch die Spuren des Essigsäureanhydrids entfernt.

Das so erhaltene 1,5-Diacetoxytrimethyl-triphenyltrisiloxan wurde in Gegenwart von 5 % seines Gewichtes Äthylschwefelsäure in der Kälte mit $\frac{2}{3}$ Mol (+5 % Überschuss, insgesamt 83 g) Trimethyläthoxysilan in Reaktion gebracht. Nach Ablauf der Reaktion wird das Gemisch nach dem unter Punkt 2.2 beschriebenen Verfahren aufgearbeitet. Die in unserer Arbeit untersuchten Verbindungen (auch die

ersten drei Glieder der linearen Oligomer-Reihe) stellten wir mit dieser Methode her. Die Methode kann auch zur Herstellung der weiteren Glieder der Oligomer-Reihe erfolgreich angewandt werden.

2.4. $(CH_3)_3SiCl$, $NaOSi$ -Kondensationsverfahren

2.4.1. *Herstellung von 1,5-Diäthoxytriphenyltrimethyltrisiloxan.* In einen mit Quecksilbersperre versehenen luftdicht schliessendem Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler versehenen Dreihalskolben werden 1 Mol (210 g) Methylphenyl-diäthoxysilan und 1 g fein pulverisiertes NaOH eingewogen. Kühlung und Rührwerk werden eingeschaltet und der Kolben wird auf ein Wasserbad gestellt. Bei der Siedetemperatur des Wasserbades wird im Laufe von 6–8 Stunden ein Gemisch aus 12 ml Wasser und 50 ml abs. Methylalkohol in den Kolben eingetroppt und das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden hindurch gekocht.

2.4.2. *Herstellung von Dinatrium-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triphenylsiloxan-1,5-diolat.* In einen mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben werden 200 ml abs. Äthylalkohol sowie $2/3$ Mol (25.67 g \div das zur Hydrolyse vorher eingewogene 1 g) Natriumhydroxyd eingewogen und bis zur Auflösung auf dem Wasserbade gekocht. Das Hydrolyseprodukt wird nun zur alkoholischen Laugelösung zugegeben und das Gemisch wird auf dem Wasserbade 3–4 Stunden hindurch gekocht, abschliessend wird das Produkt unter Stickstoff sorgfältig vom Alkohol befreit. Die Reste des Lösungsmittels wurden bei Wasserbadtemperatur, im Vakuum, bei 15 mm entfernt. Das stark viskose (eventuell auch breiige) Silanolat wurde in abs. Benzol gelöst. Es wurde so viel Benzol zugegeben, als notwendig war, um das Produkt vollständig aufzulösen, dann wurde ein Marcusson-Aufsatz an den Kolben angeschlossen und das Gemisch wurde entwässert. Die letzten Wasserspuren können entfernt werden, indem man zwischen den Marcusson-Aufsatz und den Rückflusskühler eine Phosphorpentoxyd-Patrone schaltet (eventuell in Filterpapier eingepacktes P_2O_5). Das Trocknen dauert ungefähr 6–10 Stunden.

2.4.3. *Reaktion des Dinatriumtrimethyltriphenyltrisiloxandiolats mit Trimethylchlorsilan.* In einen mit luftdicht schliessendem Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben wird die wasserfreie Natriumsilanolat-Lösung eingefüllt. Rührwerk und Kühlung werden in Gang gesetzt und bei Zimmertemperatur werden im Laufe von 30 Minuten $2/3$ Mol ($+10\%$ Überschuss, insgesamt 80 g) Trimethylchlorsilan zur Lösung zugetropft. Nach Beendigung der Eintragung wird das Gemisch 4–6 Stunden hindurch bei Wasserbadtemperatur gekocht. Sollte das Gemisch infolge der Reaktion zu sehr eindicken (Ausscheidung von NaCl) so kann es mit abs. Benzol verdünnt werden. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wird dieses mit dem gleichen Volumen Wasser gründlich vermischt (das NaCl löst sich im Wasser auf). Das Gemisch wird nun im Scheidetrichter getrennt und die benzolische Phase wird mit konzentrierter Natriumhydrocarbonatlösung neutralisiert und mit Wasser gründlich ausgewaschen. Die benzolische Lösung wird über Calciumchlorid getrocknet. Das Benzol wird zuerst bei atmosphärischem Druck und dann bei einem Druck von 15 mm, bei Wasserbadtemperatur entfernt.

Das so erhaltene rohe Öl wird nach der unter Punkt 1.3 beschriebenen Methode fraktioniert.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Verbindungen vom Typ $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (worin $n = 1, 2, 3$) wurden mit verschiedenen Verfahren hergestellt. Aus der Reihe der untersuchten Methoden hat sich das indirekte heterofunktionelle Äthylacetat-Kondensationsverfahren als das beste erwiesen.

2. Auf Grund der Dichte, des Brechungsindex und der Viskosität der hergestellten Verbindungen wurde festgestellt, dass die Regel der Homologität auch in der homologen Reihe der Methyl-phenyl-Oligomere zur Geltung gelangt.

SUMMARY

1. Compounds of the type $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (in which $n = 1, 2, 3$) were prepared by various methods. Of these the indirect heterofunctional ethyl acetate condensation method proved to be the best.

2. On the basis of the density, refractive index and viscosity of the compounds prepared it was established that also in the homologous series of methylphenyl-oligomers the homology rule is valid.

LITERATUR

- 1 C. B. HURD, *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (1946) 364.
- 2 D. F. WILCOCK, *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (1946) 691.
- 3 R. N. LEWIS, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 1115.
- 4 J. F. HYDE, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 5615.
- 5 K. A. ANDRIANOV, E. N. KHRUSTALEVA UND N. N. SOKOLOV, *Zh. Obshch. Khim.*, 26 (1956) 1102.
- 6 K. A. ANDRIANOV, T. N. GANINA UND N. N. SOKOLOV, *Zh. Obshch. Khim.*, 26 (1956) 1691.
- 7 A. A. GUNDYREV, N. S. NAMETKIN, G. M. PANCHENKOV UND A. V. TOPCHIEV, *Issledovaniya v oblasti kremniorganicheskikh soedinenii* (Investigation and preparation of organosilicon compounds), Moskva, 1962.
- 8 K.-H. MEYER UND A. VAN DER WYK, *Helv. Chim. Acta*, 20 (1937) 1313.

J. Organometal. Chem., 6 (1966) 603-613