

Über oligomere Siliciumverbindungen mit funktionellen Gruppen

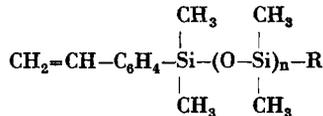
15. Mitt.* Über die Herstellung von siliciumorganischen *p*-Vinylphenylderivaten mit funktionellen Gruppen**

VON GERD GREBER UND ECKART REESE***

(Eingegangen am 5. Dezember 1963)

ZUSAMMENFASSUNG:

Es wird die Herstellung polymerisationsfähiger, siliciumorganischer *p*-Vinylphenyl-derivate mit funktionellen Gruppen beschrieben.

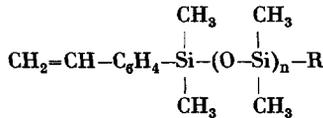


$n = 0-4$ und $\text{R} = \text{H}$

$n = 0$ und $\text{R} = \text{CH}=\text{CH}_2, \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5, \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

SUMMARY:

The synthesis of polymerizable organosilicon *p*-vinylphenyl derivatives containing functional groups is described.



$n = 0-4$ and $\text{R} = \text{H}$

$n = 0$ and $\text{R} = \text{CH}=\text{CH}_2, \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5, \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

Allgemeiner Teil

In einer früheren Mitteilung haben wir die Herstellung und Polymerisation von *p*-Vinylphenyldimethylchlorosilan und der ω -*p*-Vinylphenyl- ω' -chlorpolysiloxane ¹⁾ beschrieben ¹⁾. Das vielseitig reaktionsfähige, si-

*¹⁾ 14. Mitt. vgl. Makromolekulare Chem. 71 (1964) 62.

**²⁾ Auszugsweise vorgetragen anlässlich der GDCh-Hauptversammlung, Heidelberg, 9.-14. 9. 1963, Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“.

***³⁾ Auszug aus der Doktorarbeit von E. REESE, Universität Freiburg i. Br.

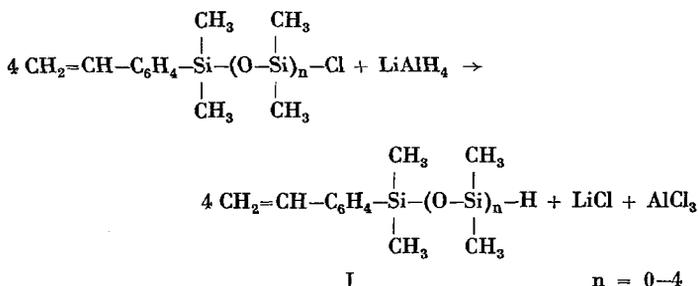
¹⁾ Bezüglich der Nomenklatur vgl. Anm. ¹⁾.

liciumständige Chloratom dieser Verbindungen ermöglichte nun die Synthese weiterer polymerisationsfähiger Styrolerivate mit funktionellen Gruppen.

1. Herstellung von *p*-Vinylphenyldimethylsilan und der ω -*p*-Vinylphenyl- ω' -hydropolysiloxane

Die Herstellung von Hydrosilanen durch Reduktion von Chlorsilanen mit Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4) wurde erstmals von FINHOLT, BOND, WILZBACH und SCHLESINGER beschrieben²⁾ und von uns auch auf Halogensiloxane übertragen³⁾.

Durch Umsetzung von *p*-Vinylphenyldimethylchlorsilan und der ω -*p*-Vinylphenyl- ω' -chlorsiloxane mit LiAlH_4 erhielten wir in über 60 % Ausbeute die entsprechenden H-Si-Verbindungen (I), vgl. Tab. 1.



Tab. 1. Physikalische Eigenschaften und Ausbeuten des *p*-Vinylphenyldimethylsilans und der ω -*p*-Vinylphenyl- ω' -hydropolysiloxane

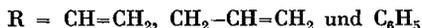
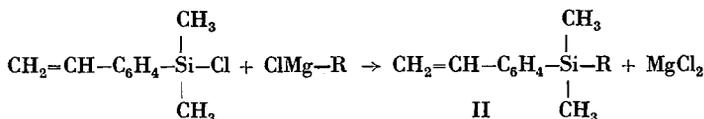
n	Sdp. *)		n_D^{20}	d_4^{20}	Ausbeute (%)
	(°C)	(Torr)			
0	61	0,3	1,5204	0,9188	65
1	61	0,01	1,4992	0,9254	65
2	80	0,001	1,4746	0,9392	62
3	97	0,001	1,4603	0,9472	63
4	122	0,001	1,4485	0,9530	56

*) Die Destillationen werden in Gegenwart von Polymerisationsinhibitoren durchgeführt.

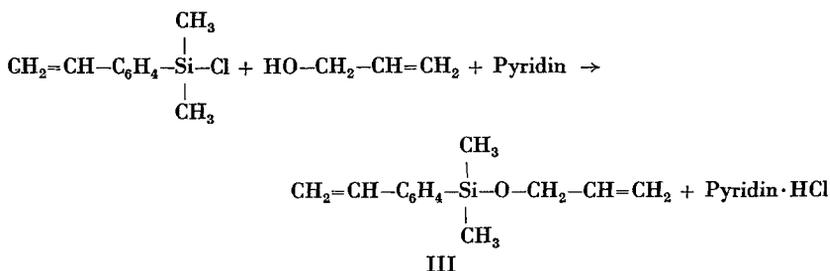
Die Ansätze wurden schwach sauer aufgearbeitet, um Verluste infolge der Hydrolyseempfindlichkeit der H-Si-Bindung im alkalischen Bereich zu vermeiden.

2. Herstellung von *p*-Vinylphenyldimethylvinylsilan, -allylsilan, -phenylsilan und -allyloxysilan

Die Umsetzungen von Vinyl-, Allyl- und Phenylmagnesiumchlorid mit *p*-Vinylphenyldimethylchlorosilan ergaben *p*-Vinylphenyldimethylvinylsilan, *p*-Vinylphenyldimethylallylsilan und *p*-Vinylphenyldimethylphenylsilan (II) in Ausbeuten von 70–80 % (vgl. Tab. 2):



p-Vinylphenyldimethylallyloxysilan (III) bildete sich aus *p*-Vinylphenyldimethylchlorosilan, Allylalkohol und der stöchiometrischen Menge eines Säureacceptors in über 80-proz. Ausbeute (vgl. Tab. 2):



Vom *p*-Vinylphenyldimethylallylsilan unterscheidet sich diese Verbindung (III) nur durch das zwischen Silicium und Allylgruppe eingeschobene Sauerstoffatom. Da die Allyloxygruppen, wie alle Si–O–C-Gruppen, besonders leicht in Gegenwart katalytischer Mengen Säure abhydrolysieren, ist bei der Aufarbeitung auf Ausschluß von Feuchtigkeit zu achten.

Tab. 2. Physikalische Eigenschaften und Ausbeuten der *p*-Vinylphenyldimethylsilane

R	Sdp. *)		n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Ausbeute (%)
	(°C)	(Torr)			
CH=CH ₂	58	0,03	1,5365	0,9091	71
CH ₂ -CH=CH ₂ . . .	51	0,001	1,5375	0,9099	78
C ₆ H ₅	93	0,001	1,5793	1,0052	72
O-CH ₂ -CH=CH ₂	58	0,001	1,5236	0,9147	84

*) Die Destillationen wurden in Gegenwart von Polymerisationsinhibitoren durchgeführt.

Diese funktionellen siliciumorganischen *p*-Vinylphenylderivate homo- und copolymerisieren gut, wobei Makromoleküle mit seitenkettenständigen H-Si-, CH₂=CH-Si-, CH₂=CH-CH₂-Si-, C₆H₅-Si- und CH₂=CH-CH₂-O-Si-Gruppen entstehen. Hierüber wird in einer späteren Mitteilung ausführlich berichtet.

Experimenteller Teil

1. Herstellung von *p*-Vinylphenyldimethylsilan und der ω -*p*-Vinylphenyl- ω' -hydropolysiloxane (I)

0,025 Mol LiAlH₄ in 20 ml Tetrahydrofuran (THF) wurden unter Rühren bei 0°C Badtemperatur zu 23 g (0,085 Mol) 1-*p*-Vinylphenyl-3-chlordisiloxan in 25 ml THF zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde noch 10 Min. bei 30°C gerührt und die Lösung zu einer Mischung von Äther, Eis und etwa 10 ml 2 *n* Salzsäure gegeben. Die Ätherphase wurde abgetrennt, neutral gewaschen, zuerst über Natriumsulfat, dann über Calciumhydrid getrocknet, der Äther nach Zusatz von wenig Schwefel als Polymerisationsinhibitor im Wasserstrahlvak. abgezogen und der Rückstand bei 0,01 Torr destilliert.

n = 1 1-*p*-Vinylphenyl-3-hydrodisiloxan

Ausb.: 65%, Sdp.₁₀⁻²: 61°C, d_4^{20} : 0,9254, n_D^{20} : 1,4992

C₁₂H₂₀OSi₂ (236,47) Ber. C 60,95 H 8,53

Gef. C 61,05 H 8,70

Analog wurden *p*-Vinylphenyldimethylsilan (I, *n* = 0) und die homologen ω -*p*-Vinylphenyl- ω' -hydropolysiloxane (I, *n* = 2–4) hergestellt.

n = 0 *p*-Vinylphenyldimethylsilan

Ausb.: 65%, Sdp._{0,3}: 61°C, d_4^{20} : 0,9188, n_D^{20} : 1,5204

C₁₀H₁₄Si (162,31) Ber. C 74,00 H 8,69

Gef. C 74,18 H 8,76

n = 2 1-*p*-Vinylphenyl-5-hydrotrisiloxan

Ausb.: 62%, Sdp.₁₀⁻³: 80°C, d_4^{20} : 0,9392, n_D^{20} : 1,4746

C₁₄H₂₆O₂Si₃ (310,63) Ber. C 54,13 H 8,44

Gef. C 53,89 H 8,64

n = 3 1-*p*-Vinylphenyl-7-hydrotetrasiloxan

Ausb.: 63%, Sdp.₁₀⁻³: 97°C, d_4^{20} : 0,9472, n_D^{20} : 1,4603

C₁₈H₃₂O₃Si₄ (384,80) Ber. C 49,94 H 8,38

Gef. C 49,92 H 8,22

n = 4 1-*p*-Vinylphenyl-9-hydropentasiloxan

Ausb.: 56%, Sdp.₁₀⁻³: 122°C, d_4^{20} : 0,9530, n_D^{20} : 1,4485

C₁₈H₃₈O₄Si₅ (458,95) Ber. C 47,11 H 8,35

Gef. C 47,37 H 8,41

2. Herstellung von *p*-Vinylphenyldimethylvinylsilan, -allylsilan und -phenylsilan (II)

0,396 Mol Vinylmagnesiumchlorid in 200 ml THF wurden unter Rühren zu 77,0 g (0,392 Mol) *p*-Vinylphenyldimethylchlorsilan zugetropft. Hierbei erwärmte sich die Reaktionsmischung, und MgCl_2 fiel aus. Nach beendeter Zugabe wurde noch 20 Min. unter Rückfluß erhitzt, der Kolbeninhalt zu einer Mischung von 20 ml 2*n* HCl, Eis und 50 ml Äther zugegeben, die Ätherphase neutral gewaschen, über Natriumsulfat und Calciumhydrid getrocknet, nach Zusatz von wenig Schwefel der Äther im Wasserstrahlvak. abgezogen und der Rückstand bei 0,03 Torr destilliert.

Ausb.: 52,0 g (0,277 Mol) *p*-Vinylphenyldimethylvinylsilan (71% d.Th.)

Sdp._{0,03}: 58 °C, d_4^{20} : 0,9091, n_D^{20} : 1,5365

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Si}$ (188,35) Ber. C 76,52 H 8,56
Gef. C 76,28 H 8,72

Analog wurden 0,260 Mol Allylmagnesiumbromid in 190 ml Äther mit 51,0 g (0,259 Mol) *p*-Vinylphenyldimethylchlorsilan umgesetzt.

Ausb.: 41,0 g (0,203 Mol) *p*-Vinylphenyldimethylallylsilan (78% d.Th.)

Sdp.₁₀⁻³: 51 °C, d_4^{20} : 0,9099, n_D^{20} : 1,5375

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{Si}$ (202,38) Ber. C 77,15 H 8,97
Gef. C 76,88 H 9,16

Analog wurden 0,242 Mol Phenylmagnesiumchlorid in 150 ml THF mit 44,0 g (0,224 Mol) *p*-Vinylphenyldimethylchlorsilan umgesetzt.

Ausb.: 38,5 g (0,162 Mol) *p*-Vinylphenyldimethylphenylsilan (72% d.Th.)

Sdp.₁₀⁻³: 93 °C, d_4^{20} : 1,0052, n_D^{20} : 1,5793

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Si}$ (238,41) Ber. C 80,61 H 7,61
Gef. C 80,60 H 7,76

3. Herstellung von *p*-Vinylphenyldimethylallyloxysilan (III)

14,5 g (0,250 Mol) Allylalkohol in 100 ml Äther wurden unter Rühren bei Zimmertemp. zu einer Mischung von 49,2 g (0,250 Mol) *p*-Vinylphenyldimethylchlorsilan und 19,8 g (0,250 Mol) Pyridin zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung noch 30 Min. unter Rückfluß erhitzt, das ausgefallene Pyridinhydrochlorid unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert, der Äther nach Zugabe von wenig Schwefel im Wasserstrahlvak. abgezogen und der Rückstand bei 10⁻³ Torr destilliert.

Ausb.: 46,0 g (0,211 Mol) *p*-Vinylphenyldimethylallyloxysilan (84% d.Th.)

Sdp.₁₀⁻³: 58 °C, d_4^{20} : 0,9147, n_D^{20} : 1,5236

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{OSi}$ (218,38) Ber. C 71,50 H 8,31
Gef. C 71,39 H 8,12

Die C–H-Bestimmungen wurden nach der Mikromethode von PREGL⁴⁾ im Institut für makromolekulare Chemie, Freiburg i. Br. von Herrn O. WINDISCH und Frau H. DIETLICHER ausgeführt.

Zur Dichtebestimmung wurde bei 20 °C ein Pyknometer von 10 ml bzw. 2 ml Inhalt verwendet.

Der Brechungsindex wurde mit einem ZEISS-ABBE-Refraktometer Modell I bei 20°C und einer Natriumlampe als Lichtquelle bestimmt.

Frau Prof. Dr. E. HUSEMANN, Direktor des Instituts für makromolekulare Chemie, Freiburg i. Br., danken wir herzlich für ihre wertvollen Anregungen und die großzügige Unterstützung, die sie dieser Arbeit stets zuteil werden ließ.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Bereitstellung von Mitteln zur Gerätebeschaffung.

Die Firmen BADISCHE ANILIN- & SODAFABRIK AG., Ludwigshafen, FARBENFABRIKEN BAYER AG., Leverkusen, FARBWERKE HOECHST AG., Frankfurt/M.-Höchst, TH. GOLDSCHMIDT AG., Essen, und WACKER-CHEMIE GMBH., München, unterstützten diese Arbeit durch Überlassen von Chemikalien.

¹⁾ G. GREBER und E. REESE, Makromolekulare Chem. **55** (1962) 96.

²⁾ A. E. FINHOLT, A. C. BOND, K. E. WILZBACH und H. I. SCHLESINGER, J. Amer. chem. Soc. **69** (1947) 1199, 2692.

³⁾ G. GREBER und L. METZINGER, Makromolekulare Chem. **39** (1960) 189.

⁴⁾ F. PREGL und H. ROTH, „Quantitative organische Mikroanalyse“, Springer-Verlag, Wien 1958, S. 66.