

## Kinetische Untersuchung zur platinkatalysierten Hydrosilylierung von Vinylsiloxanen mit Hydrogensiloxanen

Dagmar Brand

Krefeld, Fachhochschule Niederrhein

Hans-Heinrich Moretto, Manfred Schulze und Dieter Wrobel

Leverkusen, Bayer AG

Eingegangen am 28. Januar bzw. 6. Mai 1993

### Kinetic Investigation of the Platinum-catalysed Hydrosilylation of Vinylsiloxanes with Hydrogensiloxanes

**Abstract.** A kinetic investigation of the platinum-catalysed hydrosilylation of monofunctional oligomeric vinylsiloxanes by monofunctional oligomeric hydrogensiloxanes was performed under stoichiometric conditions with use of quantitative  $^1\text{H}$ -NMR spectrometry. The reaction rate up to 50 % conversion can be expressed by  $v=k[\text{Pt}]$ . During further hydrosilylation

the kinetic changed to second order. No induction period was observed. A hydrogensiloxane with a dimethylsilyl end group gives much higher rates than a siloxane with a methylsiloxy group. The main reactions of all hydrosilylations, determined by GC-MS and  $^{29}\text{Si}$ -NMR, are  $\beta$ -additions. Less than 5 %  $\alpha$ -products are obtained.

Hydrosilylierungen besitzen neben ihrer breiten chemischen Anwendbarkeit eine zunehmende Bedeutung als Vernetzungsreaktion für Siliconkautschuke. Insbesondere die hohe Selektivität und Spaltproduktfreiheit der Reaktion, im Gegensatz zu der alternativen peroxidischen Vernetzung, sind vorteilhaft für den technischen Einsatz. Ein weiterer Vorteil liegt in der hohen Reaktionsgeschwindigkeit, die z.B. bei Flüssigsiliconkautschuken Vulkanisationszeiten im Sekundenbereich oder bei Gieß- und Abformmassen eine schnelle Aushärtung bei Raumtemperatur ermöglichen.

Kinetische Untersuchungen auf diesem Gebiet konzentrierten sich bisher im wesentlichen auf die Suche nach geeigneten Katalysatoren und auf den Einfluß von Rezepturbestandteilen. Erst in den letzten Jahren wurden Untersuchungen zur Kinetik der Netzwerkbildung, die nur eine mittelbare Folge der Additionsreaktion ist, veröffentlicht [1, 2]. Andere Autoren berichten über DSC-Messungen, bei denen die Wärmeentwicklung der Reaktion als Maß für den Umsatz verwendet wird [1, 3–5]. Lediglich in zwei Arbeiten wird IR-spektroskopisch die zeitliche Abnahme der SiH-Konzentration verfolgt [4, 6]. Eine vollständige Analyse des Reaktionsgeschehens mit der Erfassung von Edukt- und Produktkonzentrationen fehlt bisher, da die üblichen Nachweisverfahren in einem sich ausbildenden Elastomer versagen.

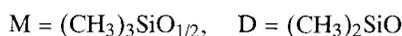
Wir haben deshalb Modellverbindungen untersucht, die einerseits den Kautschukbestandteilen ähneln und andererseits nur jeweils eine funktionelle Gruppe aufweisen. Hierdurch wird die Entstehung von hochmolekularen oder sogar dreidimensional vernetzten Produkten verhindert, da nur niedermolekulare 1:1 Addukte entstehen können, die sich mit klassischen Verfahren analysieren lassen.

#### Modellverbindungen

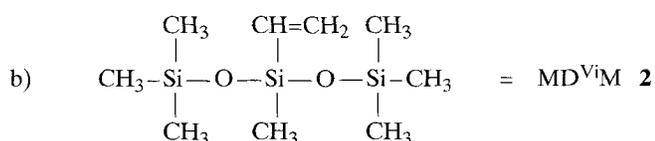
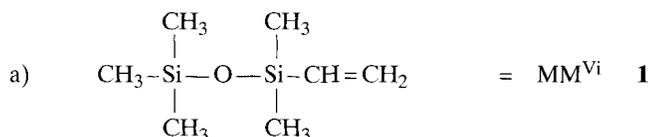
Durch Addition vernetzbare Siliconkautschuke [7, 8] bestehen überwiegend aus Polymethylsiloxanen mit Vinylgruppen am Kettenende oder seitenständig in der Kette. Vernetzt werden sie mit kurzkettigen Hydrogenpolymethylsiloxanen, die mindestens 3 seitenständige SiH-Gruppen enthalten. Darüber hinaus werden z.T. auch verzweigte oder lineare Polymere (Kettenverlängerer) mit SiH-Endgruppen eingesetzt. Als Katalysatoren dienen meist Pt(0)-Komplexe mit Vinylsiloxanliganden [9, 10].

Als Modelle für die zu vernetzenden Polymere wurden daher 2 Verbindungen mit je einer end- und seitenständigen Vinylgruppe ausgewählt:

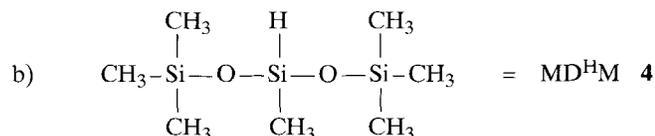
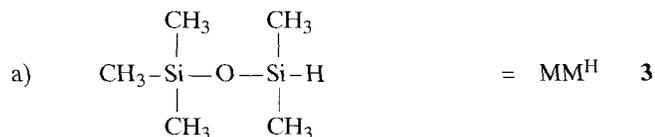
## Nomenklatur



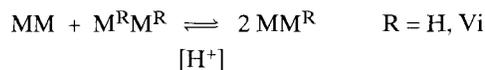
Der Ersatz einer Methylgruppe durch eine andere Gruppe wird durch ein hochgestelltes Symbol gekennzeichnet:



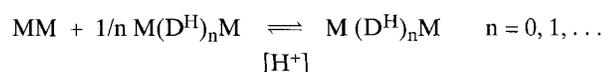
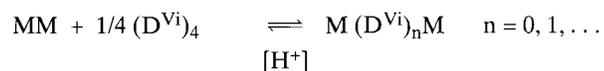
Entsprechendes gilt für die Vernetzer, die entweder eine Dimethylsilylendgruppe ( $M^{\text{H}}$ ) oder eine Hydrogenmethylsiloxeinheit ( $D^{\text{H}}$ ) enthalten:



Hergestellt werden Verbindungen **1** und **3** nach bekannten Verfahren [20] durch säurekatalysierte Äquilibrierung der Gemische aus den entsprechenden symmetrischen Verbindungen:



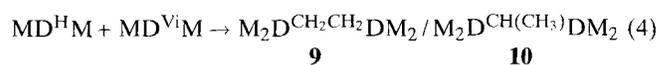
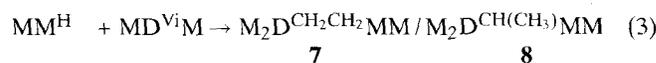
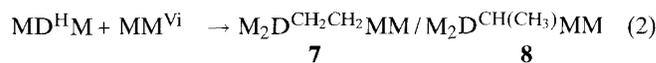
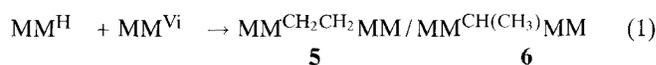
Auf gleichem Wege erhält man die Verbindungen mit seitenständiger funktioneller Gruppe durch Äquilibrierung von Hexamethyldisiloxan (MM) mit dem cyclischen Methylvinylsiloxan ( $D^{\text{Vi}}$ )<sub>4</sub> bzw. mit einem kurzkettigen Poly(hydrogenmethyl)siloxan ( $M(D^{\text{H}})_nM$ ):



Die gesuchten Verbindungen werden aus den Reaktionsgemischen nach Filtration des Katalysators (Ionenaustauscherharz) destillativ fraktionierend abgetrennt und ohne weitere Reinigung für die kinetischen Untersuchungen verwendet.

## Modellreaktionen

Mit den Modellverbindungen werden alle 4 möglichen Reaktionspaarungen untersucht:



Die beiden Reaktionspartner werden im Molverhältnis 1:1 mit wenigen ppm Platin isotherm bei Temperaturen von 10–75 °C in einem <sup>1</sup>H-NMR-Gerät umgesetzt. Als Katalysator dient ein Pt(0)-Komplex mit ( $D^{\text{Vi}}$ )<sub>4</sub> Liganden [10]. Den Reaktionsverlauf kann man hierbei sehr leicht an der Abnahme der SiH- und SiVi-Signale sowie dem Entstehen neuer Produktsignale verfolgen (Abb. 1).

Nach dem Ende der Reaktion wurde das Gemisch gaschromatographisch bzw. durch GC-MS analysiert. Die Produkte der Reaktion (2) wurden zusätzlich <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-spektroskopisch untersucht. Zur weiteren Charakterisierung wurde aus einem größeren Ansatz das Hauptprodukt der Reaktion durch fraktionierte Destillation mit hoher Reinheit abgetrennt.

In den untersuchten Modellreaktionen erfolgt fast ausschließlich eine β-Addition. Nach der GC-Analyse der Reaktion (2) entstehen nur 3 % α-Produkte. Auch die anderen Reaktionen zeigen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren nur sehr wenig α-Addition. Ähnlich hohe Selektivitäten treten nach Literaturangaben auch bei der Pt-katalysierten Anlagerung von Triethoxysilan an Vinyltriethoxysilan auf [11].

Die Reaktionen (1) und (4) werden in [19] ohne Angaben zur Selektivität der Hydrosilylierung und Reaktion (2) ohne nähere Informationen zur Kinetik und Selektivität in [17] beschrieben.

## Interpretation der NMR-Spektren

Die Reaktionsprodukte erkennt man in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren an den Signalen für die Ethylenbrücken bei 0,3–0,4 ppm und mit sehr kleiner Intensität bei 0,95 ppm (s. Abb. 1). Im Bereich der SiCH<sub>3</sub>-Signale treten dagegen erwartungsgemäß nur geringfügige Änderungen auf. Das isolierte Hauptprodukt der Reaktionen 2 und 3 mit einer 1,2-Ethylen-Brücke zeigt folgendes Spektrum (Abb. 2).

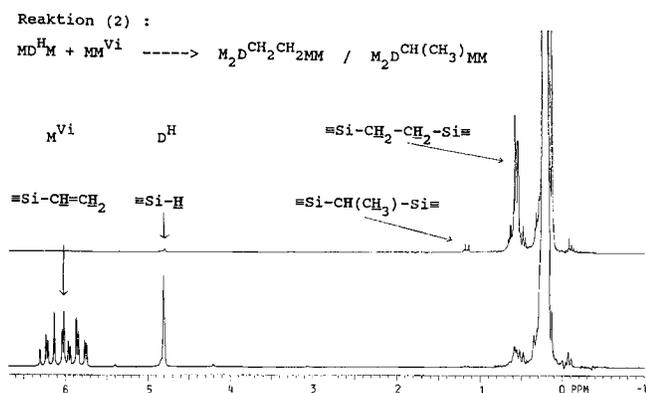


Abb. 1 Reaktion (2),  $^1H$ -NMR-Spektrum vor und nach der Reaktion

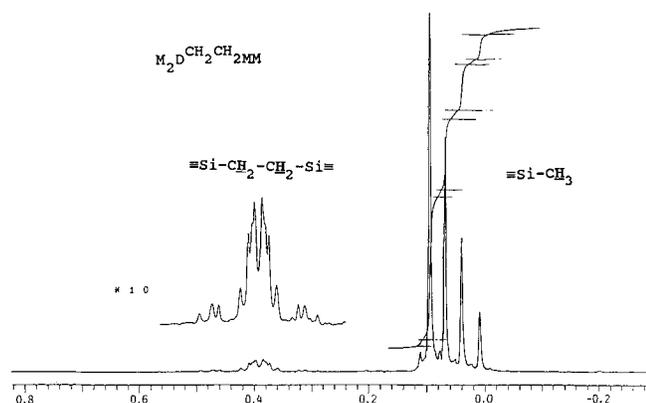


Abb. 2  $^1H$  NMR-Spektrum von 7

Demersprechend ist das in Abb. 1 vorhandene kleine Dublett bei 1,3 ppm der Methylgruppe der 1,1-Ethylen-Brücke des  $\alpha$ -Produktes zuzuordnen. Dagegen verschwindet das erwartete Heptett des Methinprotons der 1,1-Ethylen-Brücke unter den hohen Signalen des Si-Methyl-Bereiches.

### Kinetik

Alle Reaktionen zeigen unabhängig von der Pt-Konzentration und Temperatur bis zu hohen Umsätzen einen linearen Verlauf, d.h. eine Kinetik 0. Ordnung (Abb. 3).

Eine lineare Ausgleichsrechnung für die Reaktion (2) mit 33 ppm Pt bei 50°C liefert folgenden Zusammenhang:

$$SiH\text{-Konz. [mol/l]} = 1,97 - 1,38 \cdot \text{Zeit [h]} \quad r = -0,996$$

Gleichzeitig erhält man aus der Rechnung die Unsicherheiten von Achsenabschnitt ( $1,97 \pm 0,05$ ) und Steigung ( $-1,38 \pm 0,06$ ), die eine Abschätzung der Meßfehler ermöglichen. Demnach beträgt die mittlere prozentuale Standardabweichung der ausgewerteten NMR-Messungen (s. experimenteller Teil) etwa 3–4 %.

Erst gegen Ende der Reaktion, wenn die Konzentration der Edukte stark abfällt, verringert sich die Umsetzungsgeschwindigkeit. In einem Fall, der Reaktion (2) mit 10 ppm Pt bei 40°C, liegen genügend Werte im Bereich hoher Umsätze (>50 %) für eine Auswertung vor. Hier beobachtet man zunächst einen linearen Abfall der SiH-Konzentration mit der Zeit (0. Ordnung) (s. Abb. 4) und dann eine deutliche Verlangsamung der Umsetzung. In diesem Bereich, bei Umsätzen über 50 %, steigt die Reaktionsordnung auf 2, wie eine Auftragung der reziproken Konzentration gegen die Zeit belegt (s. Abb. 5). Es liegt vermutlich eine lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von beiden Edukt-Konzentrationen vor. Eine Auftragung nach 1. Ordnung beschreibt dementsprechend den gesamten Reaktionsverlauf relativ gut, zeigt jedoch systematische Abweichungen (s. Abb. 6):

Weiterhin zeigen die Reaktionen eine starke Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration (Tab. 1).

In erster Näherung besteht eine direkte Proportionalität zwischen der Geschwindigkeitskonstanten und der Pt-Konzentration:

Eine lineare Ausgleichsrechnung liefert für die Reaktion (2) folgenden Zusammenhang (Abb. 7).

$$v \text{ [mol/(l·h)]} = -0,1 + 1,1 \cdot 10^4 \cdot [Pt] \text{ [mol/l]} \quad r = 0,97$$

Die Geschwindigkeitsgesetze für die Hydrosilylierungen lauten demnach wahrscheinlich:

$$<50 \% \text{ Umsatz: } v = k_0 \cdot [Pt]$$

$$>50 \% \text{ Umsatz: } v = k_2 \cdot [SiH] \cdot [SiVi] \cdot [Pt]$$

### Reaktivitätsvergleich

Zwischen den Reaktionen (1)–(4) bestehen erhebliche Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten. Besonders deutlich wird das beim Vergleich der Reaktionen (2) und (3), die identische Produkte ergeben. Trotz 20 Grad niedrigerer Temperatur läuft die Reaktion (3) um einen Faktor 15 schneller als Reaktion (2):

Tabelle 1 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten der Reaktionen (2), (3) und (4) von der Platin-Konzentration

Reaktion	Platin [ppm]	[mol/l]·10 <sup>5</sup>	Temp. [°C]	Reakt.-Geschw. [mol/(l·h)]	rel.
2	3	1,4	50	0,12	1
2	10	4,6	50	0,24	2
2	32	15	50	1,4	12
2	48	22	50	2,7	23
2	64	29	50	2,8	23
3	3	1,4	20	1,3	11
3	10	4,6	20	2,7	23
4	3	1,4	50	0,5	4
4	10	4,7	50	1,3	11

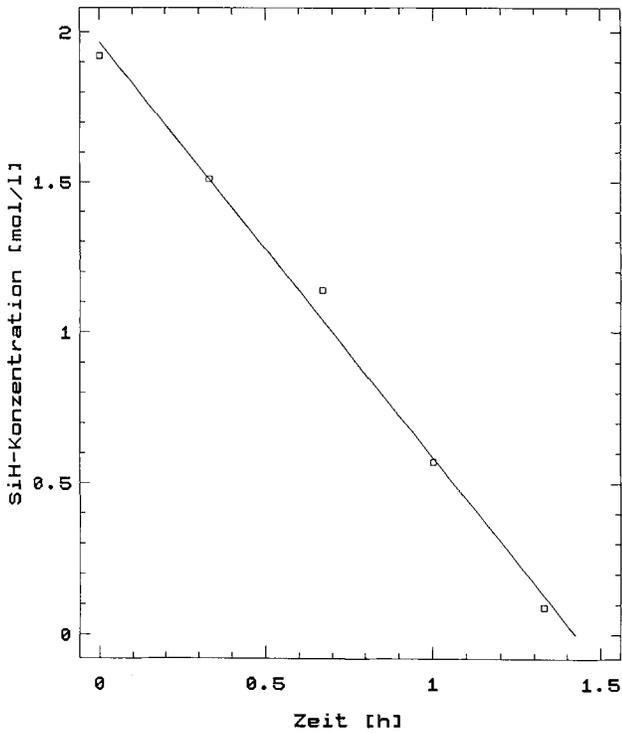


Abb. 3 Reaktion (2), 33 ppm Pt, 50°C, Abnahme der SiH-Konzentration mit der Zeit

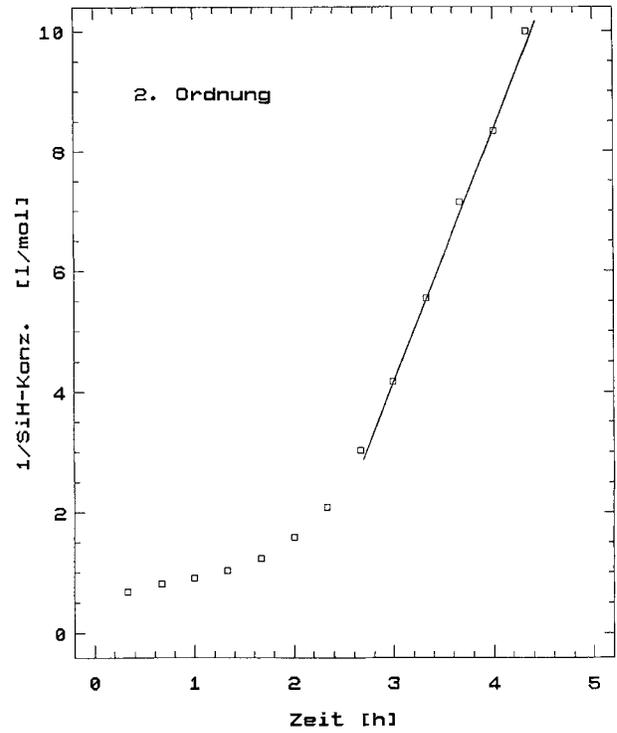


Abb. 5 Reaktion (2), wie Abb. 4, Auftragung nach 2. Ordnung (10 ppm Pt/313 K)

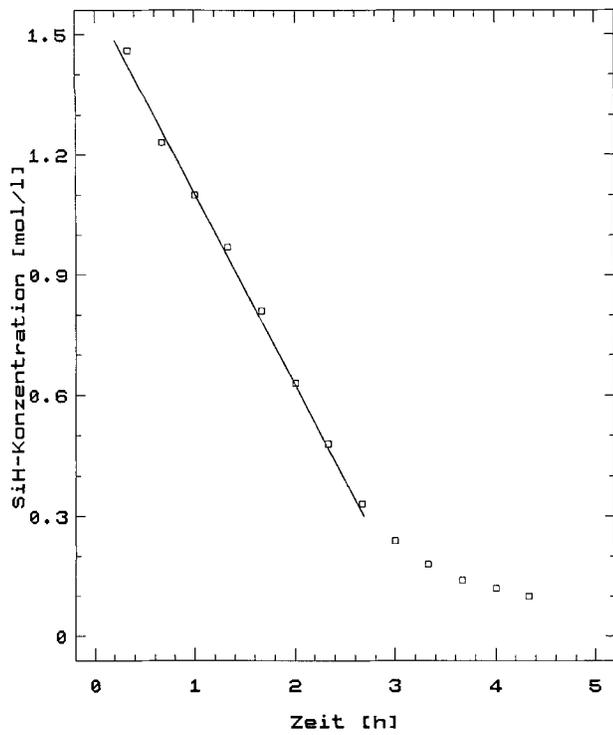


Abb. 4 Reaktion (2), 10 ppm Pt, 40°C, Abnahme der SiH-Konzentration mit der Zeit, Auftragung nach 0. Ordnung

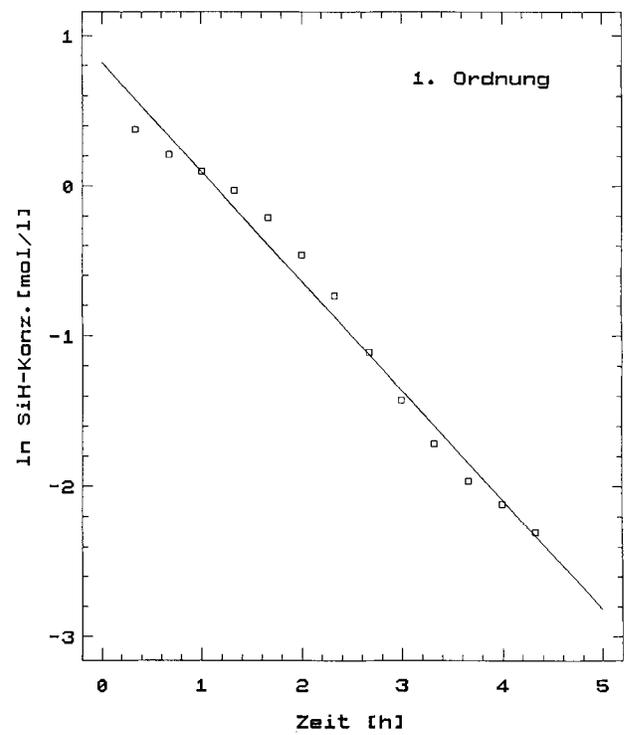


Abb. 6 Reaktion (2), wie Abb. 4, Auftragung nach 1. Ordnung (10 ppm Pt/313 K)

**Tabelle 2** Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit von Reaktion (1)–(4)

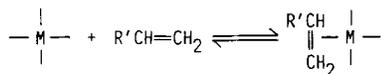
Reaktion	Platin [ppm]	[mol/l]·10 <sup>5</sup>	Temp. [°C]	Reakt.-Geschw. [mol/(l·h)]	rel.
1	10	4,4	40	1,9	11
2	10	4,6	40	0,18	1
3	10	4,6	20	2,7	15
4	10	4,7	40	0,66	4

Endständige SiH-Gruppen reagieren offensichtlich besonders leicht. Bei dem Vergleich der einzelnen Reaktionen ist jedoch eine mögliche Störgröße, das im  $MM^{Vi}$  zu 1,9 % enthaltene  $M^{Vi}M^{Vi}$ , zu berücksichtigen. In Kautschukrezepturen wird es verwendet, um die Aushärtungsgeschwindigkeit zu regulieren [12].

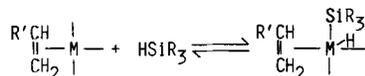
### Diskussion

Nach allgemeiner Ansicht [13] erfolgt die  $d^8$ -Metall katalysierte Hydrosilylierung in 4 Teilschritten nach dem „Chalk-Harrod-Mechanismus“ [14]:

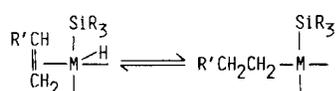
#### I. Olefinkomplexierung



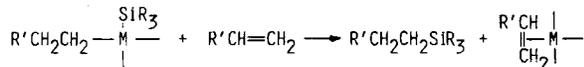
#### II. Oxidative Addition des Silans



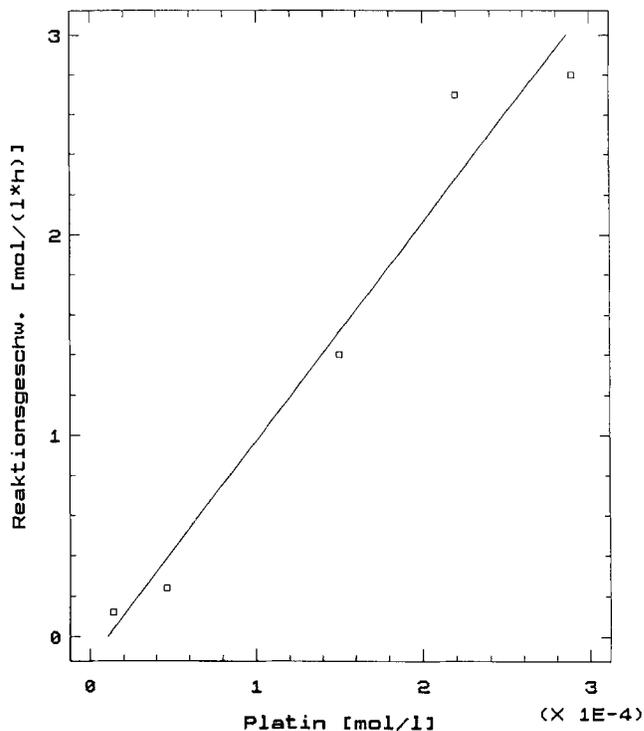
#### III. Umlagerung (Insertion des Olefins in die M-H-Bindung)



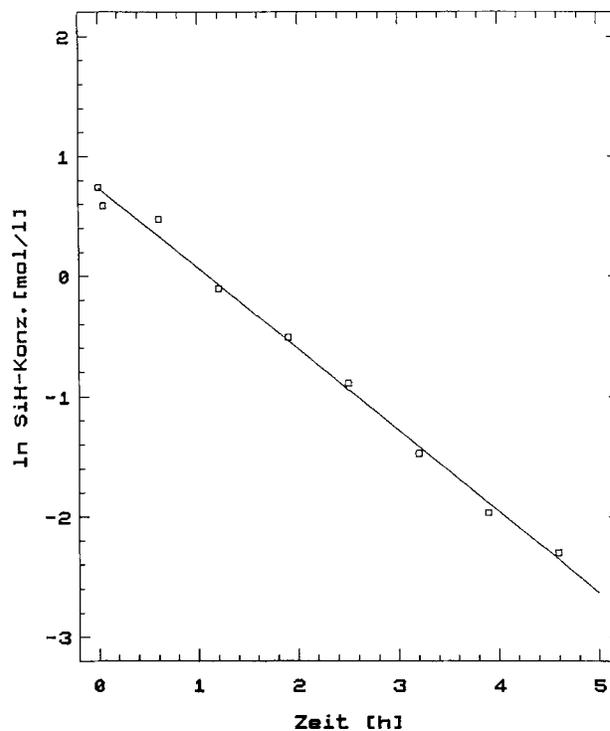
#### IV. Reduktive Eliminierung



Bei den hier untersuchten Umsetzungen liegen am Anfang der Reaktion offensichtlich so hohe Vinyl- und SiH-Konzentrationen vor, daß nur der Teilschritt III geschwindigkeitsbestimmend ist. Man erhält dann, wie beobachtet, eine Kinetik 0. Ordnung. Das gleiche Verhalten wird in der Literatur z.B. für die Addition von Triethoxysilan an Triethylamin beschrieben [11]. Erst im weiteren Verlauf der Reaktion sinken die Edukt-Konzentrationen soweit, daß die Schritte I und II die Umsatzrate bestimmen. Die Ordnung der Reaktion erhöht sich dann auf 2. Dies entspricht den Beobachtungen in einem mittleren Konzentrationsbereich bei der Vernetzung von kurzketigen Siloxanen mit endständigen Vinylgruppen ( $M^{Vi}$ ) mit einem niedermolekularen Hydrogensilan [4]. Die Reaktionsordnung steigt während der Vernetzung von 1 auf 2. Etwas andere Ergebnisse liefert die Untersuchung der Reaktion (1) in [19] mit einem retardierend



**Abb. 7** Reaktion (2), 50°C, Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Platin-Konzentration



**Abb. 8** Reaktion (1), 30°C, 11 ppm Pt mit Phosphinzusatz, Abnahme der SiH-Konzentration, Auftragung nach 1. Ordnung, Auswertung von Daten aus [19]

wirkenden Phosphinzusatz. Nach eigener Analyse der veröffentlichten Daten verläuft die Umsetzung nach 1. Ordnung (Abb. 8).

Reaktion (4) zeigt dagegen in der gleichen Arbeit einen uneinheitlichen Verlauf. Nach einer schnellen Reaktionsphase mit linearem Verlauf tritt eine langsame Weiterreaktion auf, die zum Ende wieder schnell wird.

Für die erhöhte Reaktivität der endständigen SiH- ( $M^H$ ) gegenüber den seitenständigen SiH-Einheiten ( $D^H$ ) werden in [19] sterische Faktoren diskutiert. Dagegen soll die schnellere Reaktion von  $MM^{Vi}$  gegenüber  $MD^{Vi}M$  mit  $MD^H M$  in der unterschiedlichen Elektronendichte der Doppelbindung begründet sein. Demnach wäre die hier beobachtete entgegengesetzte Reaktivität ( $MD^{Vi}M > MM^{Vi}$ ) durch einen retardierenden Einfluß von  $M^{Vi}M^{Vi}$ , das als Verunreinigung in  $MM^{Vi}$  enthalten ist, zu erklären. Nach [19] reagiert der vorhandene Pt-Komplex mit  $M^{Vi}M^{Vi}$  zu einem weniger aktiven Katalysator.

Auch die gefundene lineare Abhängigkeit der Umsetzungsgeschwindigkeit von der Pt-Konzentration steht im Einklang mit Literaturangaben über die Hydrosilylierung eines Allylarylethers mit einem Hydrogensiloxan [15]. Dagegen fehlen Hinweise auf die intermediäre Bildung von kolloidalem Platin, das im Widerspruch zu dem oben angeführten Mechanismus als höchstaktiver Katalysator angesehen wird [16]. In dem hier betrachteten sehr niedrigen Pt-Konzentrationsbereich wird keine Induktionsperiode beobachtet.

### Beschreibung der Versuche

Einzelheiten zur experimentellen Durchführung sind in [18] beschrieben.

#### Materialien

Die für die Herstellung der Modellverbindungen eingesetzten Disiloxane (Hexamethyldisiloxan (MM), 1,3-Divinyltetramethyldisiloxan ( $M^{Vi}M^{Vi}$ ) und 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan ( $M^H M^H$ )) und 1,3,5,7-Tetravinyltetramethylcyclotetrasiloxan ( $(D^{Vi})_4$ ) entsprachen den Qualitäten von ABCR GmbH & Co. Als Poly(hydrogenmethyl)siloxan wurde Baysilonöl MH 15 ( $M(D^H)_{30}M$ ), als Pt-Katalysator das Handelsprodukt Platin Katalysator Pt/S (Vinylsiloxan Pt(0)-Komplex mit 15 Gew.-% Pt) mit  $(D^{Vi})_4$  auf 2 Gew.-% Pt verdünnt und als Katalysator für die Äquilibrierung das Ionenaustauscherharz Lewatit SPC 118 von der Bayer AG eingesetzt.

#### Instrumente

Für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurde ein Varian XL-200 FT-NMR-Gerät mit Temperiereinheit verwendet.

GC: Perkin-Elmer Sigma 3, Detektor: WLD, Säule: 4 m Glas, gepackt, ID = 4 mm G HP, 80–100 mesh, 10°C/min, Injektion: 250°C, Helium.

GC-MS: Varian 3400/Finnigan MAT 8230, Säule: PS 255, 30 m, 8°C/min, Injektion: 250°C, Helium.

### Synthese der Edukte

Die jeweiligen Ausgangsverbindungen werden entweder äquimolar oder im Molverhältnis der Gruppen in der Zielverbindung mit 3 Gew.-% Lewatit SPC 118, das neutral gewa-

schen und bei 80°C getrocknet ist, unter Stickstoff 5 Stunden bei Raumtemperatur bzw. 4 Stunden bei 90°C bei der Reaktion von  $M_2$  mit  $(D^{Vi})_4$  gerührt. Nach Filtration des Ionenaustauscherharzes destilliert man fraktionierend bei Normaldruck über eine 30 cm Füllkörperkolonne mit 4.4 mm V2A-Maschendrahtlingen. Verbindung **2** wird nach Abtrennung von  $M_2$  bei Normaldruck im Vakuum bei 130 mbar destilliert.

#### Bsp.: Synthese von **1**

186 g  $M^{Vi}M^{Vi}$  (1 mol), 162 g MM (1 mol) und 10 g Lewatit SPC 118 werden 5 h bei Raumtemperatur gerührt.

Nach Filtration des Ionenaustauschers erhält man ein statistisches Gemisch aus Produkt und Edukten.

GC-Analyse: 26 Gew.-% MM (Kp.: 98°C), 49 Gew.-%  $MM^{Vi}$  **1** (Sdp.: 120°C), 22 Gew.-%  $M^{Vi}M^{Vi}$  (Kp.: 139°C).

Aus dem Reaktionsgemisch trennt man bei 120–120,5°C und 999 mbar 17 g **1** ab.

GC der Verbindungen **1–4**:

1: 97,5 % **1**; 1,9 %  $M^{Vi}M^{Vi}$ ; 0,6 %  $M_2$

2: 99,9 %

3: 91,4 % **3**; 4,5 %  $M_2$ ; 3,3 %  $M^H M^H$

4: 97,8 % **4**; 1,0 %  $M_2$ ; 0,8 %  $M(D^H)_2 M$ ; 0,09 %  $M(D^H)_3 M$

Die Verbindungen **1–4** werden in der angegebenen Reinheit für die Umsetzungen verwendet.

**Tabelle 3** Physikalische Daten der Verbindungen **1–4**

Verbindung	Molmasse [g/mol]	Kp. [°C/Torr]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Brechungsindex 20°C [n <sub>D</sub> ]
<b>1</b> $MM^{Vi}$	174	120/760	0,7831	1,3946
<b>2</b> $MD^{Vi}M$	248	166/760	0,8259	1,3900
<b>3</b> $MM^H$	148	85/750	0,7588	1,3730
<b>4</b> $MD^H M$	222	142/755	0,8194	1,3828

### Modellreaktionen

Äquimolare Mengen der Edukte werden mit dem Pt-Katalysator (2 Gew.-% Pt in  $(D^{Vi})_4$ ) versetzt, im NMR-Gerät auf die gewünschte Meßtemperatur aufgeheizt und sofort vermessen. Alle weiteren <sup>1</sup>H-NMR-Spektren werden im Abstand von 20 Minuten aufgenommen. Die Auswertung der Spektren erfolgt über die auf die Gesamtintensität normierten Integrale des SiVi-, SiH-Bereiches und der Signale der Ethylenbrücken der Produkte.

#### Bsp.: Reaktion 2

0,5618 g (2,53 mmol)  $MD^H M$ , 0,4393 g (2,53 mmol)  $MM^{Vi}$  werden in ein NMR-Röhrchen eingewogen, mit 1,60 µl Pt-Kat.-Lösung (Dichte = 1,00 g/cm<sup>3</sup>) versetzt, geschüttelt und bei 40°C im NMR-Gerät analysiert.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden aus diesen Daten unter Vernachlässigung des ersten Wertes durch eine lineare Regressionsrechnung ermittelt.

Nach dem Ende der Umsetzung wird das Reaktionsgemisch durch GC (Retentionszeiten [min] in Klammern), GC-MS (relative Intensitäten in Klammern), <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR analysiert.

#### Reaktion (1)

GC: 7,6 % (4,5)  $M_2$ ; 2,1 % (5,8)  $MM^{Vi}$ ; 81,5 % (13,9) **5**  
GC-MS: **5**: EI:  $M^+$ : 322 (6),  $M^+-CH_3$ : 307 (11),  $M^+-103$ : 219(10),  $[(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2]^+$ : 147 (100),  $[(CH_3)_3Si]^+$ : 73 (17).

CI: M<sup>+</sup>: 322 (6), M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>: 307 (12), M<sup>+</sup>-89: 233 (100), [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: 147 (6), [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup>: 73 (2).  
**6**: EI: M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>: 307 (100), M<sup>+</sup>-103: 219 (63), [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: 147 (67), [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup>: 73 (31).

CI: M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>: 307 (26), M<sup>+</sup>-89: 233 (100), [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: 147 (2), [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup>: 73 (2).  
<sup>1</sup>H-NMR: **5**: δ = 0,35 (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). **6**: δ = 0,95 (d, <sup>3</sup>J = 7,6 Hz, CH<sub>3</sub>CH).  
<sup>13</sup>C-NMR: **5**: δ = -1,30 (q, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,30 (q, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 9,0 (t, SiCH<sub>2</sub>).  
<sup>29</sup>Si-NMR: **5**: δ = 6,25 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7,70 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

#### Reaktion (2)

GC: 2,4 % (4,5) M<sub>2</sub>; 2,0 % (7,1) **4**; 0,2 % (9,5) M(D<sup>H</sup>)<sub>2</sub>M; 4,5 % (13,7) (M=322); 77,4 % (15,9) **7**; 2,7 % (16,9) **8**; 5,7 % (17,4) (M=470).  
 GC-MS: **7**: EI: M<sup>+</sup>: 396 (4), M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>: 381 (12), M<sup>+</sup>-175: 221 (100), [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: 147 (30), [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup>: 73 (27).  
 CI: M<sup>+</sup>: 396 (4), M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>: 381 (8), M<sup>+</sup>-89: 307 (100), M<sup>+</sup>-175: 221 (8), [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: 147 (2), [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup>: 73 (2).  
**8**: EI: M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>: 381 (100), M<sup>+</sup>-175: 221 (42), [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: 147 (15), [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup>: 73 (7).  
 CI: M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>: 381 (18), M<sup>+</sup>-89: 307 (100), M<sup>+</sup>-175: 221 (2).  
<sup>1</sup>H-NMR: **7**: δ = 0,2-0,5 (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). **8**: δ = 0,94 (d, <sup>3</sup>J = 7,5 Hz, CH<sub>3</sub>CH).

#### Isolierung von **7**

8,81 g **4** und 6,43 g **1** werden mit 7,7 μl Pt-Katalysatorlösung (2 Gew.-% Pt) bei 50°C 5 Stunden gerührt. Das Produktgemisch wird anschließend über eine Spaltrohrkolonne mit dem Rücklaufverhältnis 200:1 bei 5 Torr destilliert. Bei einer Kopftemperatur von 101°C wird **7** abgetrennt. Nach einer GC-Analyse beträgt die Reinheit 99 %.  
<sup>1</sup>H-NMR: δ = 0,01 (s, SiCH<sub>3</sub>), 0,04 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0,07 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0,09 (s, [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO]<sub>2</sub>Si), 0,39 (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).  
<sup>13</sup>C-NMR: δ = -1,5 (SiCH<sub>3</sub>), -0,7 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,6 ([[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO]<sub>2</sub>Si]), 1,7 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 8,7/9,3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).  
<sup>29</sup>Si-NMR: δ = -21,4 (SiCH<sub>3</sub>), 6,2 ([[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO]<sub>2</sub>Si]), 6,3 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7,8 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

#### Reaktion (3)

GC: 11,4 % (4,4) M<sub>2</sub>, 9,0 % (9,1) **2**, 59,7 % (15,8) **7**, 3,4 % (16,9) **8**.

#### Reaktion (4)

GC: 5,9 % (4,4) M<sub>2</sub>, 0,3 % (9,2) **2**, 81,0 % (17,5) **9**.  
 GC-MS: **9**: EI: M<sup>+</sup>: 470 (2), M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>: 455 (7), M<sup>+</sup>-245: 221 (100), [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>: 147 (10), [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup>: 73 (37).  
 CI: M<sup>+</sup>: 470 (4), M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>: 455 (7), M<sup>+</sup>-89: 381 (100), M<sup>+</sup>-245: 221 (7), [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup>: 73 (2).

**10**: EI: M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>: 455 (75), M<sup>+</sup>-245: 221 (100), [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: 147 (13), [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup>: 73 (18).  
<sup>1</sup>H-NMR: **9**: δ = 0,3 (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). **10**: δ = 0,95 (d, <sup>3</sup>J = 7,5 Hz, CH<sub>3</sub>CH).

#### Literatur

- [1] R. H. Bogner, J.-C. Liu, Y. W. Chien, J. Controlled Release **14** (1990) 11
- [2] K.-G. Häusler, K. Hummel, K.-F. Arndt, H. Batz, Angew. Makromol. Chem. **187** (1991) 187
- [3] G. L. Batch, C. W. Macosko, D. N. Kemp, Rubber Chem. Technol. **64** (1990) 218
- [4] J. Soltero, V. G. Gonzales-Romero, Annual Technical Conf. **46** (1988) 1057
- [5] C. W. Macosko, L. J. Lee, Rubber Chem. Technol. **58** (1985) 436
- [6] S. K. Venkataraman, L. Coyne, F. Chambon, M. Gottlieb, H. Winter, Polymer **30** (1989) 2222
- [7] D. Wrobel, Silicone - Chemie und Technologie, Vulkan Verlag, Essen (1989) 65
- [8] J. Ackermann, V. Damrath, Chemie unserer Zeit **23** (1989) 86
- [9] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, N. J. W. Warhut, Angew. Chem. **103** (1991) 439
- [10] B. D. Karstedt, US 3.775.452 (1969); Chem. Abstr. **71** (1969) 63098
- [11] B. Marciniec, J. Gulinski, W. Urbaniak, T. Nowicka, J. Mirecki, Appl. Organomet. Chem. **4** (1990) 27
- [12] W. Hechtel, E. Wohlfarth, R. Schmidkofer, DE 2.646.726 (1978); Chem. Abstr. **89** (1978) 25827
- [13] I. Ojima, Chem. Org. Silicon Compd. **2** (1989) 1479
- [14] A. J. Chalk, J. F. Harrod, J. Am. Chem. Soc. **87** (1965) 16
- [15] X. Coqueret, G. Wagner, Organometallics **10** (1991) 3139
- [16] L. N. Lewis, N. Lewis, J. Am. Chem. Soc. **108** (1986) 7228-7231.
- [17] Y. Hara, S. Irfune, The Royal Society of Chemistry, IXth International Symposium on Organosilicon Chemistry, University of Edinburgh, Scotland, 16-20.6.1990.
- [18] Einzelheiten s. D. Brand, Diplomarbeit, Fachhochschule Niederrhein Abt., Krefeld 1991
- [19] J. Stein, L. N. Lewis, K. A. Smith, K. X. Lettko, J. Inorg. Organomet. Polymers **1** (1991) 325
- [20] K. J. Letteral, DE 2.152.270 (1972); Chem. Abstr. **77** (1972) 63098

Korrespondenzanschrift:

Dr. D. Wrobel

BAYER AG, Geschäftsbereich Anorganische Chemikalien  
 D-51386 Leverkusen