

Versuche zur Darstellung von polymeren Kieselsäureestern

von Hermann Staudinger und Walter Hahn¹⁾

*Aus dem Staatl. Forschungsinstitut für makromolekulare Chemie
Freiburg i. Br.*

388. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen²⁾

Eingegangen am 24. Juli 1953

ZUSAMMENFASSUNG:

Es wurden Versuche zur Herstellung von linearen Polymeren aus Dialkoxy- bzw. Diaryloxy-dichlorsilanen und zweiwertigen Alkoholen ausgeführt. Je nach Art des verwendeten Alkohols bilden sich – in einigen Fällen nebeneinander – cyclische monomere oder polymere Verbindungen, die jedoch nicht sehr hochmolekular sind.

Die aus Diphenoxy-dichlorsilan erhaltenen Ester verseifen schon an feuchter Luft leicht. Beständiger sind die durch Kondensation von Dicyclohexoxy-dichlorsilan mit Diolen erhaltenen Produkte. Hier ist vor allem der Terpinester gegen Wasser relativ gut beständig.

SUMMARY:

Attempts are described for the preparation of chain polymers by reacting dialkoxy- and diaroxy-dichlorosilane with glycols. With some diols cyclic monomeric products are formed along with polymeric esters. Other glycols form only polymers.

Esters from diphenoxy-dichlorosilane are easily hydrolyzed.

More resistant products are received by condensation of dicyclohexoxy-dichlorosilane with diols. Remarkably stable is the ester formed with 1,8-terpinol.

Bei der großen wissenschaftlichen und technischen Bedeutung, die die Silikone im letzten Jahrzehnt erhalten haben³⁾, beabsichtigen wir die Herstellung von höherpolymeren Kieselsäureestern, deren Darstellung bisher noch nicht durchgeführt werden konnte. In früheren Arbeiten waren im hiesigen Institut von E. Konrad, O. Bächle und R. Signer⁴⁾ Polykieselsäureester durch vorsichtige Hydrolyse von Orthokieselsäureestern, speziell von Tetramethoxysilan erhalten worden, allerdings nur bis zu einem Polymerisationsgrad von 8. R. Signer und H. Gross⁵⁾ versuchten weiter die Herstellung von Polykieselsäureestern aus Dicyclohexoxy-dichlorsilan, und zwar erhielten sie bei Umsetzung desselben mit

¹⁾ Auszug aus der Dissertation W. Hahn, Freiburg i. Br., 1952.

²⁾ 387. Mitteilung, vgl. Makromolekulare Chem. **10** (1953) 261.

³⁾ Vgl. E. G. Rochow, Einführung in die Chemie der Silikone, Verlag Chemie, 1952.

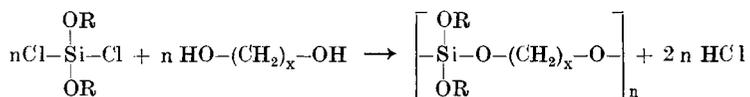
⁴⁾ E. Konrad, O. Bächle u. R. Signer, Liebigs Ann. Chem. **474** (1929) 276.

⁵⁾ R. Signer u. H. Gross, Liebigs Ann. Chem. **488** (1931) 56.

Silbercarbonat bis 4fach polymere Ester, also keine sehr hochmolekularen Produkte, wie sie z. B. aus Dimethyldichlorsilan erhalten werden. Eine einfache Methode zur Herstellung von linearen Polykieselsäureestern mit einheitlichem Bauprinzip schienen die Umsetzungen von Dialkoxy- resp. Diaryloxydichlorsilanen mit 2wertigem Alkohol zu sein.

Als Ausgangsmaterial wurden das schon bekannte Diphenoxydichlorsilan⁶⁾ und das Dicyclohexoxydichlorsilan⁵⁾ verwandt.

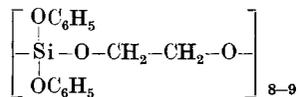
Der bei der Umsetzung dieser Produkte nach Gleichung



gebildete Chlorwasserstoff wirkt störend, da Estergruppen abgespalten werden können und so noch chlorhaltige, unlösliche gallertartige also stark vernetzte Produkte resultieren. Bei einer Umsetzung mit Natriumalkoholaten erfolgt Umesterung, die schon durch frühere Arbeiten bekannt ist⁷⁾. Der gebildete Chlorwasserstoff kann dagegen durch Tertiärbasen, wie Pyridin, gebunden werden. Dabei bilden sich zuerst Anlagerungsprodukte der Dichlorsilane mit Pyridin, die sich dann mit den 2wertigen Alkoholen umsetzen.

1. Umsetzungsprodukte des Diphenoxydichlorsilans

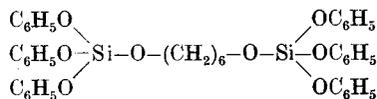
Bei der Umsetzung von Diphenoxydichlorsilan mit Äthylenglykol unter Zusatz der berechneten Menge Pyridin in Benzol erhält man eine Lösung eines polymeren Produktes, die von Pyridinhydrochlorid abgetrennt wurde. Die Reindarstellung dieses Kieselsäureesters wie aller folgenden war dadurch sehr erleichtert, daß die Ester in Acetonitril unlöslich sind und aus Lösungen damit ausgefällt werden können, während Pyridinhydrochlorid in Lösung bleibt. Die Analyse entspricht einem Diphenoxy-(äthylendioxy)-silan (I), das nach Molekulargewichtsbestimmungen 8 bis 9fach polymer ist.



I

⁶⁾ F. S. Kipping u. R. A. Thompson, J. chem. Soc. **1929**, 1177.

⁷⁾ B. Helferich u. W. Reimann, Chem. Ber. **80** (1947) 163; L. Malatesta, Gazz. chim. ital. **78** (1948) 747.



IV

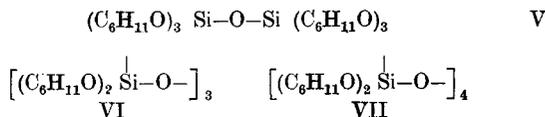
ist außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich und geht dabei ebenfalls in unlöslich gallertartige Produkte über.

Versuche mit Diphenoxydichlorsilan wurden wegen der Unbeständigkeit der Produkte nicht weitergeführt.

2. Umsetzungsprodukte des Dicyclohexoxy-dichlorsilans

Die Versuche, hochmolekulare Siliciumpolyester herzustellen, wurden mit Dicyclohexoxy-dichlorsilan, $\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_{11})_2\text{Cl}_2$ weitergeführt, das nach Signer und Gross⁵⁾ neben den anderen möglichen Chlorsilanen und dem Tetracyclohexoxy-silan aus Cyclohexanol und Siliciumtetrachlorid leicht zugänglich ist und sich durch fraktionierte Destillation in befriedigender Reinheit gewinnen läßt.

Zunächst wurde das dabei gleichfalls erhaltene Tricyclohexoxy-monochlorsilan und Dicyclohexoxydichlorsilan in Gegenwart der berechneten Menge Pyridin mit Wasser umgesetzt, wobei in guter Ausbeute die von Signer und Gross⁵⁾ aus denselben Ausgangskomponenten mit Silbercarbonat erhaltenen Reaktionsprodukte Hexacyclohexoxydisiloxan (V) (Schmp. 217°), Hexacyclohexoxy-cyclotrisiloxan (VI) (Schmp. 216°) und Octacyclohexoxy-cyclotetrasiloxan (VII) (flüssig) erhalten wurden.



Der glatte Reaktionsverlauf zeigt, daß bei dieser Umsetzung die Cyclohexoxygruppe unter den Reaktionsbedingungen nicht angegriffen wird. Alle diese Verbindungen werden weit weniger leicht verseift als die in dem vorigen Abschnitt beschriebenen Phenoxy-silane, die Voraussetzungen zur Herstellung von Siliciumpolyestern sind hier also günstiger als bei diesen.

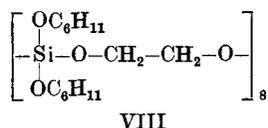
Die Kondensation von Dicyclohexoxy-dichlorsilan mit zweiwertigen Alkoholen erfolgt wie bei den Phenoxy-Siliciumpolyestern nur dann glatt, wenn sie in Lösung und in Gegenwart der berechneten Menge Pyridin ausgeführt wird. Beim direkten Umsatz der Komponenten erhält man auch hier gelartige, unlösliche Massen, die infolge unvollständiger Reaktion noch chlorhaltig sind.

Als besonders geeignete Lösungsmittel erwiesen sich halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chloroform und Methylenchlorid. Sie haben den Vorteil, daß sich in ihnen die verwendeten zweiwertigen Alkohole, besonders beim Zusatz der jeweils verwendeten Menge Pyridin, gut lösen. Da sie auch die Dichlorsilan-Pyridin Additionsverbindung und das entstehende Pyridinhydrochlorid lösen, verläuft die Reaktion immer in homogener Lösung. Außerdem scheinen gerade diese Lösungsmittel für Kondensationen der vorliegenden Art, bei denen HCl abgespalten wird, spezifisch geeignet zu sein.

Die Reihe der mit Dicyclohexoxy-dichlorsilan kondensierten zweiwertigen Alkohole umfaßt verschieden langkettige normale, verzweigte, ungesättigte, hydroaromatische und aromatische Diole, die primäre, sekundäre, tertiäre und phenolische Hydroxylgruppen haben. Dabei entstehen je nach der Natur der Alkoholkomponente verschiedenartige Kondensationsprodukte, die monomer oder polymer sein können. Allerdings wurden auch hier, wie bei den im vorigen Abschnitt geschilderten Versuchen, keine höherpolymeren Produkte als mit dem Polymerisationsgrad 9 erhalten. In verschiedenen Fällen wurden bei derselben Kondensation das cyclisch gebaute Monomere und ein polymeres Produkt nebeneinander gewonnen.

Die cyclischen monomeren Ester sind ölige Flüssigkeiten, die im Vakuum unzersetzt destillierbar sind. Die höherpolymeren Produkte sind zähe, klebrige Harze. Alle diese Produkte sind in fast allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich oder mischbar, ausgenommen in niederen Alkoholen und Acetonitril. Aus konzentrierten Lösungen können diese nicht destillierbaren polymeren Ester durch Ausfällen mit Acetonitril gereinigt werden. Die Molekulargewichte aller Produkte wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt.

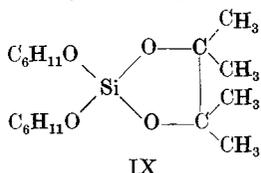
Bei der Kondensation von Dicyclohexoxy-dichlorsilan mit Äthylenglykol, in der Weise ausgeführt, daß die Pyridin-Methylenchloridlösung des Glykols zur siliciumhaltigen Komponente zugetropft wurde, entstand ein polymeres Dicyclohexoxy-(äthylendioxy)-silan vom Polymerisationsgrad 8, das ein farbloses, zähes Harz darstellt.



Das Produkt ist deutlich beständiger als die Phenoxyester, aber doch leichter hydrolysierbar als die nachfolgenden Dicyclohexoxyester.

Es gelang nicht, durch Erhitzen im Vakuum oder durch fraktionierte Fällung mit Acetonitril eine Trennung in nieder- oder höherpolymere Anteile zu erreichen. Der Grund, warum keine Produkte mit höherem Molekulargewicht erhalten werden, ist nicht ersichtlich; ob ein sehr hochmolekularer Ring oder ein Kettenpolymeres vorliegt, läßt sich hier nicht entscheiden. Häufig werden bei Polykondensationen nur dann Produkte mit höherem Polymerisationsgrad erhalten, wenn die abgespaltene Komponente Wasser oder Alkohol ist und diese aus dem Reaktionsgemisch laufend entfernt werden⁹⁾. In anderen Fällen, wenn dagegen die Reaktion unter HCl-, NaCl- usw. Abspaltung verläuft, entstehen oft keine sehr hochmolekularen Produkte¹⁰⁾.

In der Absicht, die Hydrolysebeständigkeit zu vergrößern, wurde als ditertiäre Alkoholkomponente das Pinakon mit Dicyclohexoxy-dichlor-silan umgesetzt; denn die Kieselsäureester der tertiären Alkohole sind besonders schwer verseifbar, und zudem haben tertiäre Alkoxygruppen oft eine stabilisierende Wirkung auf die anderen am Silicium befindlichen Substituenten¹¹⁾. Im Gegensatz zum Äthylenglykopolyester entstand jedoch hier das monomere Dicyclohexoxy-(tetramethyläthylendioxy)-silan (IX), eine farblose, ölige Flüssigkeit vom Siedep. 128⁰/0,2 mm.



Daß mit Pinakon ein cyclischer monomerer und kein polymerer Ester entsteht, läßt sich auf den Einfluß der Methylgruppe des Pinakons zurückführen; denn es ist bekannt, daß intramolekulare Ringschlußreaktionen bei kondensationsfähigen Verbindungen mit verzweigter Kette begünstigt sind¹²⁾. Auffallend ist, daß mit Äthylenglykol der 5-Ring nicht gebildet wird, denn das Aceton-äthylenketal¹³⁾ und ebenso das Äthylenglykol-orthoäthylformiat¹⁴⁾ Kohlenstoffverbindungen, die analog gebaut sind, sind nur im monomeren Zustand bekannt.

⁹⁾ H. Batzer, H. Holtschmidt, F. Wiloth u. B. Mohr, Makromolekulare Chem. **7** (1951) 82.

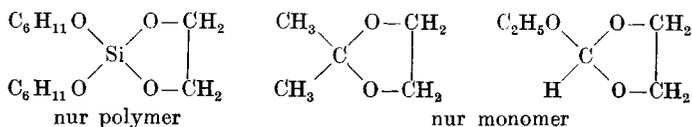
¹⁰⁾ Vgl. z. B. W. H. Carothers, J. W. Hill, J. E. Kirby u. R. A. Jacobson, J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 5279.

¹¹⁾ C. S. Miner, L. A. Bryan, R. P. Holysz, G. W. Pedlow, Ind. Engng. Chem. **39** (1947) 1368.

¹²⁾ Diese Erscheinung wurde vor allem von Ingold u. Thorpe untersucht, vgl. W. Hückel, Theor. Grundlagen der org. Chemie, 4. Aufl., Leipzig 1943, S. 555 ff.

¹³⁾ J. Böeseken u. P. H. Hermans, Rec. trav. chim. Pays-Bas **40** (1921) 525.

¹⁴⁾ M. Mkhitaryan, J. Gen. Chem. USSR, **10** (1940) 667. C. A. **34** (1940) 7859.



Dieser Unterschied zwischen dem „Silanderivat“ und den „Methanderivaten“ kann nicht ohne weiteres auf das größere Atomvolumen des Siliciums zurückgeführt werden, da ein Modell des monomeren Dicyclohexoxy(äthylendioxy)-silans, basierend auf dem für die Si-O-Bindung gefundenen Wert von 1,64 Å¹⁵⁾ und tetraedrischen Winkeln für C und Si mit nur geringer Spannung aufgebaut werden kann. Tatsächlich läßt sich aber nur das Dicyclohexoxy-(tetramethyläthylendioxy)-silan leicht erhalten. Das monomere Dicyclohexoxy-(tetramethyläthylendioxy)-silan ist beständiger als die bisher beschriebenen Ester, aber beim Stehen an feuchter Luft tritt auch hier unter Abspaltung von Pinakon Hydrolyse ein unter Bildung von polymeren kieselsäurereichereren Estern.

Wieder ein anderer Reaktionsablauf erfolgt bei der Kondensation von Dicyclohexoxy-dichlorsilan mit den folgenden Diolen: 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, cis-Buten-(2,3)-diol-(1,4) und Diäthylenglykol. Hier werden neben den cyclischen monomeren Verbindungen mit den Ringgliederzahlen 6, 7 und 8 ausschließlich Polymere mit einem Polymerisationsgrad von 4 erhalten. Die Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die gewonnenen Reaktionsprodukte.

Dabei fällt die Leichtigkeit auf, mit der Ringester der Silane gebildet werden¹⁶⁾. Ein Vergleich mit den analogen cyclischen Ketalen ist nicht möglich, weil außer dem cyclischen monomeren Trimethylenketal, das sich nur schwierig bildet¹⁷⁾, höhergliedrige Polymethylenketale bisher nicht bekannt sind. Dagegen zeigt ein Vergleich mit den cyclischen Acetalen¹⁸⁾ und Formalen¹⁹⁾, daß dort zunächst lineare Polyacetale und Polyformale entstehen, die Molekulargewichte zwischen 1000 und 5000 haben. Bei der thermischen Spaltung z. B. der Polyformale, entstehen aus denjenigen Produkten, die sich vom Tri-, Tetra-, und Pentamethylenglykol ableiten, teilweise die monomeren

¹⁵⁾ W. L. Roth, J. Amer. chem. Soc. **69** (1947) 474.

¹⁶⁾ Vgl. R. H. Krieble u. C. A. Burkhard, J. Amer. chem. Soc. **69** (1947) 2689.

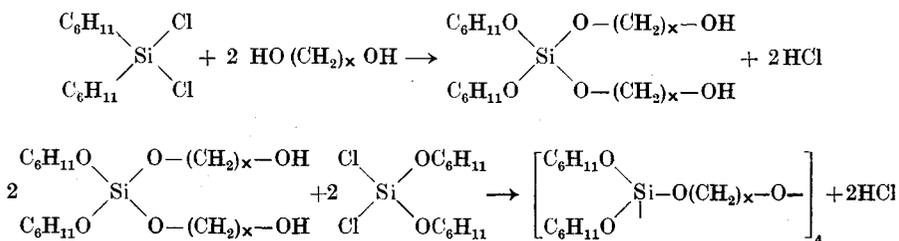
¹⁷⁾ J. Böeseken u. P. H. Hermans, Ber. dtsh. chem. Ges. **55** (1922) 3758.

¹⁸⁾ J. W. Hill u. H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. **45** (1923) 3124; A. Franke u. E. Gigerl, Mh. Chem. **49** (1938) 8.

¹⁹⁾ W. H. Carothers u. J. W. Hill, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 925.

cyclischen Formale; daneben werden als Rückstand Polyformale mit noch höheren Molekulargewichten (10–20000) erhalten. Bei Polyformalen von Glykolen, deren Hydroxylgruppen weiter voneinander entfernt sind als beim Pentamethylenglykol, entstehen durch thermische Spaltung die monomeren cyclischen Formale nur in ganz geringen Mengen; dagegen konnten die cyclischen dimeren Formale erhalten werden. Eine Ausnahme macht das Triäthylenglykol-polyformal, das in guter Ausbeute das cyclische Monomere mit einem 11er-Ring liefert; Orthoformate höherer Glykole sind bisher nicht bekannt, ebenso nicht Orthocarbonate.

Die tetrameren Verbindungen, die jeweils nach Abdestillieren der Monomeren als undestillierbare Rückstände erhalten werden, wurden durch mehrfaches Umfällen mit Acetonitril gereinigt. Eine Trennung in höher- oder niedermolekulare Anteile durch fraktioniertes Umfällen gelang auch hier nicht, so, daß diese vielleicht einheitlich sind. Da keine Cl-Endgruppen nachweisbar sind, so haben diese möglicherweise ebenfalls einen ringförmigen Bau. Man kann daher für den Reaktionsverlauf das nachfolgende Schema annehmen²⁰⁾:



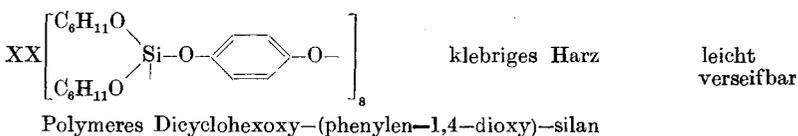
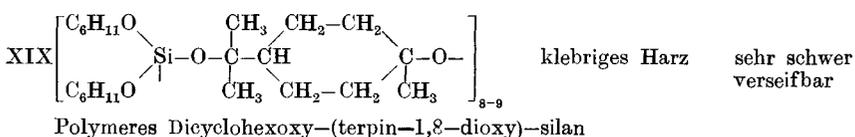
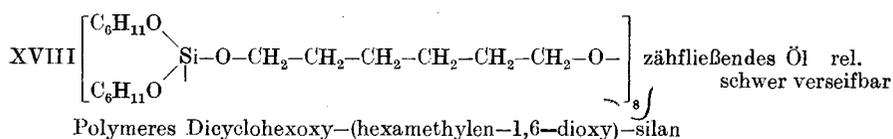
Auch die Tatsache, daß die Viskositätszahlen der tetrameren Verbindungen nur etwa den doppelten Betrag der cyclischen Monomeren haben, spricht für eine Ringstruktur der Ester; denn man sollte auf Grund bisheriger Erfahrungen bei Kohlenstoffverbindungen annehmen, daß die Viskositätszahlen von langkettigen Verbindungen weit höher wären als die der monomeren.

Die Hydrolysenbeständigkeit der polymeren Verbindungen ist – vor allem in homogener Lösung – nicht wesentlich größer als die der Monomeren. Gegenüber Luftfeuchtigkeit und Wasser sind die polymeren Verbindungen im festen Zustand etwas stabiler, was wohl auf der höheren Konsistenz bzw. der geringeren Löslichkeit beruht. Genaue Vergleiche

²⁰⁾ Einen ganz ähnlichen Reaktionsverlauf fanden R. Schwarz u. W. Kuchen, Z. anorg. allg. Chem. **266** (1951) 185 für die Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit Brenzkatechin, wobei sie einen tetrameren Kieselsäure-Brenzkatechinester mit der Ringgliederzahl 20 isolieren konnten.

über Hydrolysegeschwindigkeiten sind jedoch nur in homogener Lösung möglich. Dies ergibt sich am Orthokieselsäureäthylester, der von reinem Wasser in der Kälte im Verlauf von Wochen nur an der Grenzfläche hydrolysiert wird, in wäßriger Aceton- oder Alkohollösung sich in kurzer Zeit unter Gelbildung zersetzt. Leider sind bisher keine zuverlässigen quantitativen Methoden bekannt, die es erlauben, die Hydrolysegeschwindigkeit zu messen; denn unter den Bedingungen, unter denen Kieselsäure titriert werden kann²¹⁾, werden auch die noch unzersetzten Ester hydrolysiert. Man ist daher nur auf qualitative Vergleiche angewiesen. Besonders ergibt sich, daß neben der „Acidität“ des Alkohols (vgl. Phenoxy-silane) hauptsächlich die molekular-geometrischen Verhältnisse der Si-OR-Bindung, d. h. die Abschirmung der Si-O-Bindung durch den organischen Rest, eine Rolle spielen; diese ist, wie eine Betrachtung der Stuart-Modelle zeigt, für Monomere und Polymere annähernd gleich.

Bei der Kondensation von Dicyclohexoxy-dichlorsilan mit 1,6-Hexandiol, 1,8-Terpin und Hydrochinon wurden ähnlich wie bei der Kondensation mit Äthylenglykol Siliciumpolyester mit einem Polymerisationsgrad von 8-9 erhalten; in keinem Fall konnten Monomere oder niedrigere Polymere isoliert werden, auch nicht durch fraktioniertes Ausfällen der Lösung der polymeren Ester durch Zusatz von Acetonitril, ebenso nicht bei der thermischen Spaltung.

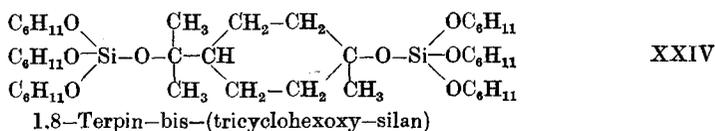
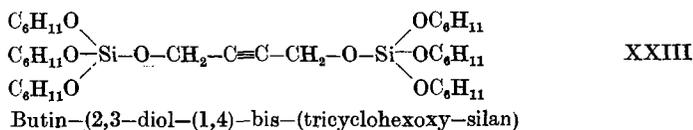
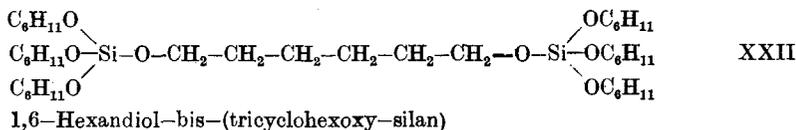
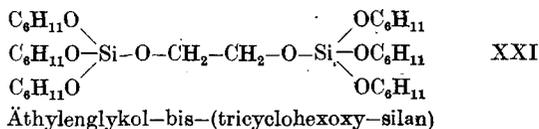


Während das Hydrochinonkondensat erwartungsgemäß sehr leicht hydrolysiert wird, übertrifft das Terpinprodukt alle bisher genannten

²¹⁾ W. Siegel, Angew. Chem. 42 (1929) 856.

Verbindungen in der Beständigkeit gegen hydrolysierende Agenzien. Gegenstände, auf die es in dünner Schicht aufgebracht wird, werden dadurch wasserabstoßend.

Durch Umsetzung von Tricyclohexoxy-monochlorsilan mit einigen zweiwertigen Alkoholen wurden die entsprechenden Bis-(tricyclohexoxy-silane) hergestellt, um deren Stabilität mit den eben beschriebenen Dicyclohexoxysilanen, die dieselben Alkoholkomponenten enthalten, zu vergleichen. Die Beständigkeit dieser Verbindungen ist jeweils größer, wahrscheinlich infolge der besseren Abschirmung der hydrolysierbaren Gruppen durch drei Cyclohexylreste. Von den nachstehenden Verbindungen ist das Äthylenglykol-bis-(tricyclohexoxy-silan) im Hochvakuum destillierbar; die anderen Produkte wurden durch mehrmaliges Umfällen in Benzollösung mit Acetonitril gereinigt. Außer dem 1,8-Terpin-bis-(tricyclohexoxy-silan), das ein weiches, klebriges Harz ist, sind alle anderen hochviskose Öle.



Versuchsteil

Allgemeine Bemerkungen*)

Das Arbeiten mit Kieselsäureestern erfordert strengen Ausschluß von Feuchtigkeit. Die geringsten Wassermengen können den Ablauf der Reaktionen stören und unübersicht-

*) Die Herstellung einer Reihe von in dieser und in den zwei folgenden Arbeiten beschriebenen Verbindungen sind zum deutschen Patent angemeldet.

liche, unangenehme Nebenreaktionen verursachen. Alle verwendeten Reagenzien und Lösungsmittel wurden daher kurz vor Gebrauch sorgfältig gereinigt und entwässert, meist nach den Vorschriften von Weissberger und Proskauer²²⁾ in „Organic Solvents“, wobei jeweils die in Bezug auf Wasserfreiheit wirksamste Methode angewendet wurde. Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Petroläther usw.) und Äther (Diäthyläther, Dioxan, Tetrahydrofuran usw.) wurden z. B. am schnellsten und bequemsten durch Destillation über flüssiger Kalium-Natriumlegierung getrocknet. Das als HCl-Acceptor häufig verwendete Pyridin wurde durch Kreislaufdestillation²³⁾ über Bariumoxyd stets wasserfrei gehalten und wurde der Destillationsapparatur jeweils erst kurz vor Gebrauch entnommen. Halogenkohlenwasserstoffe, wie Chloroform, Methylenchlorid usw. wurden nach entsprechender Reinigung und Trocknung²²⁾ immer nur frisch destilliert verwendet²⁴⁾. Acetonitril, das zur Reinigung der Kieselsäureester oft benützt wurde, wurde nach Ausschütteln mit Pottasche²⁵⁾ durch viermalige Destillation über Phosphorpentoxyd vollkommen entwässert.

Die Umsetzungen, Isolierung und andere Operationen wurden in Schliffgeräten aus Jenaer Glas durchgeführt, die zuvor im Trockenschrank auf 180–200° erhitzt worden waren und über P₂O₅ abgekühlt wurden. Die Schliffteile wurden gut gefettet²⁶⁾ und während der Reaktion auch von außen mit Fett belegt. Alle mit der Außenluft in Verbindung stehenden Öffnungen wurden durch P₂O₅-Röhren gegen Zutritt von Luftfeuchtigkeit geschützt. Bei Vakuumdestillationen und Absaugen wurde ein P₂O₅-Trockenturm zwischen Apparatur und Pumpe geschaltet; im ersteren Fall wurde auch die Kapillare durch ein Trockenröhrchen geschützt. Zum Filtrieren wurde teilweise eine Schliff-Glasnutsche verwendet, die mit einem Stopfen oder einer Schliff-trockenröhre versehen werden konnte. Meist aber wurde in völlig geschlossenem Gefäß filtriert, dadurch daß die Filterplatte zwischen zwei Reaktionskolben angebracht wurde. Zum Rühren wurde bei größeren Ansätzen ein KPG-Schlifführer mit Quecksilberdichtung benutzt; für Versuche, die in kleineren Ansätzen ausgeführt wurden, war die Verwendung eines elektromagnetischen Rührers besonders bequem. Die Reinigung gebrauchter Glasgeräte erfolgte mit 20%iger Kalilauge sofort nach Benützung.

Siliciumbestimmung

Die Siliciumbestimmungen wurden im Platintiegel durch Zerstörung der Siliciumverbindungen mit Salpetersäure-Schwefelsäure ausgeführt. Am zweckmäßigsten erwies sich, der Einwaage (meist 0,5–1 g) erst 2–3 cm³ reine konzentrierte Schwefelsäure zuzusetzen und nach einiger Zeit tropfenweise reine konz. Salpetersäure – unter späterem gelindem Erwärmen – so lange zuzugeben, bis der erst tiefschwarze Tiegelinhalt eine hellbraune Farbe angenommen hat. Danach wurde sorgfältig eingedampft und schließlich auf dem Gebläse geglüht und als SiO₂ gewogen. Wird konz. Salpetersäure allein oder eine Mi-

²²⁾ Weissberger u. Proskauer, *Organic Solvents*, Oxford 1935.

²³⁾ R. L. Schupp u. R. Mecke, *Z. Elektrochemie* **52** (1948) 54.

²⁴⁾ Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß diese chlorhaltigen Lösungsmittel nicht mit Alkalimetallen oder Barium, wie dies in früheren Vorschriften erwähnt wurde, getrocknet werden sollen, da die Systeme Halogenverbindungen + Metalle außerordentlich stoßempfindlich sind; vgl. H. Staudinger, *Z. Elektrochemie* **31** (1925) 549.

²⁵⁾ Gattermann-Wieland, *Die Praxis des Organ. Chemikers*, 28. Aufl. S. 138.

²⁶⁾ Als bestes Fettungsmittel, sowohl in Bezug auf Dichtigkeit und Wärmefestigkeit, als auch größte Resistenz gegen Verkittung und Verklebung der Schliffe erwies sich Siliconfett.

schung von Salpetersäure und Schwefelsäure verwendet, so erfolgt, besonders beim Erwärmen, eine stürmische Gasentwicklung, wobei ein Verspritzen oder gar Übersäumen meist nicht zu vermeiden ist. Bei Anwendung von konz. Schwefelsäure allein bilden sich vor allem bei vernetzten Produkten meist beträchtliche Mengen von Siliciumkarbid, das auch bei starkem Glühen nicht oxydiert wird. Leicht verseifbare Verbindungen, wie Phenoxysilane usw. werden am bequemsten mit reinem 7%igem Ammoniak bei Zimmertemperatur verseift, danach wird eingedampft, mit wenig Schwefelsäure abgeraucht und gegläht. Die Zersetzung mit Ammoniak erfolgt hier rascher als mit Säuren, weil die Bildung löslicher Ammoniumsilikate das Entstehen einer zusammenhängenden Schicht von Kieselsäuregel an der Oberfläche verhindert.

I. Die Herstellung polymerer Diphenoxy-(polymethylenedioxy)silane

a) Herstellung von Diphenoxy-dichlorsilan

Die Darstellung von Diphenoxy-dichlorsilan wurde bereits von Thompson und Kipping²⁷⁾ beschrieben, die es neben Phenoxy-trichlorsilan, Triphenoxymonochlorsilan und Tetraphenoxysilan durch Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Phenol erhielten. Nach dieser Darstellungsweise beim Molverhältnis SiCl_4 zu Phenol 1:2,5 wurden ungefähr 35% Diphenoxydichlorsilan, hauptsächlich neben höhersubstituierten Produkten erhalten. Dies ist wahrscheinlich dadurch bedingt, daß durch den gebildeten Chlorwasserstoff auch Siliciumtetrachlorid mitgerissen wird, wodurch ein Überschuß an Phenol resultiert. Die Ausbeute an Diphenoxydichlorsilan wird auf 60% gesteigert, wenn SiCl_4 und Phenol im Molverhältnis 1:1,8 umgesetzt wird.

169,2 g (1,8 Mol) frisch destilliertes Phenol werden im gleichen Volumen Benzol gelöst und innerhalb einer Stunde zu 170 g (1 Mol) siedendem SiCl_4 zugetropft, wobei sich stürmisch HCl entwickelt. Darauf wird eine Stunde lang am Rückfluß gekocht, dann das Benzol abdestilliert und noch 4 Stunden im Ölbad auf 200° erhitzt. Der rotgefärbte Kolbeninhalt wird im Vakuum bei 13 mm über eine Vigreux-Kolonnen destilliert und dabei 171 g Diphenoxydichlorsilan vom Sdp. 169–170,5°/13 mm (Literatur: Sdp.: 199,5–202°/40 mm), Ausbeute 60%, erhalten. Ausbeute des Triphenoxymonochlorsilans 24%, Sdp. 229 bis 230°/14 mm (Literatur: Sdp. 235–239°/25 mm).

b) Polymeres und dimeres Diphenoxy-äthylendioxysilan (I) u. (II)

Bei der Umsetzung von Diphenoxy-dichlorsilan mit Glykol wurden ohne Lösungsmittel gelartige, unlösliche Reaktionsprodukte erhalten, die auch nach langer Reaktionsdauer noch chlorhaltig waren. Die Reaktion wurde deshalb in Benzollösung unter Zusatz von Pyridin ausgeführt.

Zu 6,21 g ($\frac{1}{10}$ Mol) reinem Glykol und 16 g ($\frac{1}{6}$ Mol) Pyridin in 500 cm³ Benzol wurden innerhalb von 15 Min. unter Rühren eine Mischung von 28,52 g ($\frac{1}{10}$ Mol) Diphenoxydichlorsilan und 100 cm³ Benzol zugetropft. Unter Erwärmen entstand ein weißer Niederschlag, der zunächst aus einem Gemisch der Additionsverbindung von Diphenoxydichlorsilan mit Pyridin besteht und später in reines Pyridinhydrochlorid übergeht. Durch Entnahme einer Probe des Niederschlags und Prüfung auf Siliciumgehalt, kann das Ende der Reaktion erkannt werden. Nach dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde abfiltriert (isoliert 22,2 g Pyridinhydrochlorid, berechnet 23,1 g) und das Lösungsmittel – zum Schluß im Vakuum – abdestilliert. Es blieb ein sehr viskoses, farbloses Öl zurück, das in aromatischen Kohlenwasserstoffen, Halogenkohlenwasserstoffen,

²⁷⁾ R. A. Thompson u. F. S. Kipping, J. chem. Soc. 1929 I, 1177.

Äther usw. leicht löslich ist; in Petroläther, niederen Alkoholen und Acetonitril ist es schwer oder unlöslich. Zur Reinigung wurde es viermal aus der Lösung in wenig Äther mit Acetonitril gefällt und zur Gewichtskonstanz gebracht.

0,6942 (0,5248) g gaben 0,1534 (0,1160) g SiO_2
 0,5391 (0,9170) g in 20,0 (20,0) g Benzol ΔT 0,052° (0,100°)
 $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Si}$ Grundmolekulargewicht 274,31
 Ber. Si 10,23 M 2194,48 = (8 · 274,31) 2468,79 = (9 · 274,31)
 Gef. Si 10,32 (10,32) M 2642 (2336)

Nach dem Ergebnis der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ist das Produkt 8–9fach polymer. Es gelingt nicht, durch fraktioniertes Fälln in Benzollösung mit Acetonitril eine Trennung in höher- und niedermolekulare Fraktionen zu erreichen.

In einem weiteren Versuch wurde angestrebt, evtl. vorhandene niedere polymere Anteile durch Destillation zu isolieren. Nach einem geringen Vorlauf destillierten im Vakuum bei 0,1 mm zwischen 235–240° etwa 25% über, dann erstarrte der vorher flüssige und lösliche Kolbeninhalt zu einer festen, gummiartigen Masse. Das Destillat ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, Sdp. 235–240°/0,1 mm nach nochmaliger Destillation. Nach der Analyse besteht es aus einem dimeren Diphenoxy-(äthylendioxy)-silan (II), wobei ungeklärt bleibt, ob es bereits im Polymerengemisch enthalten war, oder ob es erst durch thermische Depolymerisation entstanden ist.

0,2149 g gaben 0,0458 g SiO_2
 0,3884 (0,5212) g in 20,0 (20,0) g Benzol ΔT 0,187° (0,265°).
 $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Si}$ Grundmolekulargewicht 274,31 Ber. Si 10,23 M 548,62 (dimer)
 Gef. Si 9,96 M 530 (502)

Der beim Abdestillieren des Dimeren zurückgebliebene feste Rückstand, (75% des ursprünglichen Kondensationsproduktes) ist eine gummiartige, schwach bräunlich gefärbte Masse, die relativ leicht zerteilbar ist, geringe Festigkeit aufweist und sich äußerlich ähnlich wie ein Silikongummi verhält. Das Produkt ist unschmelzbar und in den üblichen inerten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Der Siliciumgehalt ist etwas höher als der des obigen dimeren Produktes. Bei der thermischen Behandlung ist also eine Zersetzung des löslichen Polymeren erfolgt.

0,7659 g gaben 0,1757 g SiO_2 , gef. 10,72% Si.

Das dimere und das polymere Diphenoxy-äthylendioxy-silan werden durch Luftfeuchtigkeit und Wasser – vor allem in Lösung – außerordentlich leicht hydrolysiert. Beim Stehen an der Luft tritt Phenolgeruch auf und in kurzer Zeit erfolgt Gelbildung. Diese große Unbeständigkeit ist neben anderem wohl darauf zurückzuführen, daß das bei der Hydrolyse gebildete Phenol als schwache Säure die weitere Zersetzung katalysiert und daß das dabei gebildete Glykol stark hygroskopisch ist.

c) Polymeres Diphenoxy-hexamethylen-(1,6)-dioxy-silan (III)

Da bei der Umsetzung von Diphenoxy-dichlorsilan mit Glykol ein relativ niedermolekularer und sehr leicht hydrolysierbarer Ester entstanden war, wurde Hexandiol an dessen Stelle als Alkoholkomponente verwendet. Außerdem wurde, um eine vollkommen homogen verlaufende Reaktion zu haben, Chloroform als Lösungsmittel verwendet, das sowohl das Pyridin-diphenoxy-dichlorsilan-Additionsprodukt, als auch Pyridinhydrochlorid leicht löst.

Zu 28,52 g ($1/10$ Mol) Diphenoxy-dichlorsilan und 100 cm³ Chloroform wurde unter Rühren eine Lösung von 11,8 g ($1/10$ Mol) 1,6-Hexandiol und 16 g ($1/5$ Mol) Pyridin in

100 cm³ Chloroform innerhalb von 15 Min. bei Zimmertemperatur zugetropft. Danach wurde zwei Stunden lang am Rückfluß gekocht, anschließend das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit 100 cm³ einer Mischung von gleichen Teilen Petroläther und Benzol versetzt. Das dabei ausgeschiedene Pyridinhydrochlorid wurde abfiltriert (23 g, ber. 23,2 g), das Filtrat eingengt und mit Acetonitril versetzt. Das als Öl ausgeschiedene Reaktionsprodukt wurde zur Reinigung noch vier Mal aus der Lösung in Benzol mit Acetonitril umgefällt. Es stellt nach dem Trocknen ein farbloses, hochviskoses Öl dar, das beim Stehen an der Luft nach Phenol riecht und sich oberflächlich mit einer weißen Haut überzieht. Die Löslichkeit ist dieselbe wie beim vorigen polymeren Äthylenglykolprodukt. Nach der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung besitzt es einen Polymerisationsgrad von etwa 9. Auch unter Abänderung der Versuchsbedingungen wurde das gleiche Resultat erhalten.

1,5812 (1,3676) g gaben 0,2826 (0,2434) g SiO₂
 0,6194 (0,8942) g in 17,62 (17,62) g Benzol ΔT 0,061° (0,092°).
 (C₁₈H₂₂O₄Si) Grundmolekulargewicht 330,42 Ber. Si 8,49 M 9·330,42 = 2973,78
 Gef. Si 8,35 (8,32) M 2939 (2813)

Gegen Feuchtigkeit und Wasser ist das Produkt etwas beständiger als das umseitig beschriebene Glykolkondensat. Es wird jedoch ebenso bei längerem Stehen an der Luft unter Abspaltung von Phenol gelartig und unlöslich. Beim Kochen mit Wasser oder beim Stehen mit verdünnten Säuren und Alkalien tritt rasch Gelbildung und schließlich völlige Zersetzung in Phenol, Kieselsäure und Hexandiol ein.

d) Hexandiol-(1,6)-bis-(triphenoxy-silan) (IV)

Die beschriebenen Phenoxy-substituierten Siliciumpolyester sind sehr empfindlich gegen Hydrolyse. Um einen Vergleich mit einer definierten einfachen Verbindung zu erhalten, wurde obiges Produkt dargestellt.

34,28 g ($\frac{1}{10}$ Mol) (C₆H₅O)₃SiCl wurden in 50 cm³ Tetrahydrofuran gelöst und unter Rühren innerhalb von 20 Min. bei Zimmertemperatur zu einer Lösung von 5,9 g ($\frac{1}{20}$ Mol) Hexandiol und 8 g ($\frac{1}{10}$ Mol) Pyridin in 50 cm³ Tetrahydrofuran zugetropft. Dabei trat deutliche Erwärmung ein und es entstand sofort ein weißer, pulveriger Niederschlag der Pyridin-Additionsverbindung und von Pyridinhydrochlorid. Nach 26stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde abfiltriert (Rückstand 11 g Pyridinhydrochlorid, berechnet 11,6 g) und das Tetrahydrofuran i. Vak. abdestilliert. Es blieb ein zähes, farbloses Öl zurück, das im Hochvakuum nicht destilliert werden konnte. Zur Reinigung wurde es aus der Lösung in wenig Benzol 3 mal mit Acetonitril gefällt und getrocknet.

0,5023 (1,096) g gaben 0,0835 (0,1768) g SiO₂.
 C₄₂H₄₂O₈Si₂ Ber. Si 7,68 Gef. Si 7,77 (7,54)

Gegen Feuchtigkeit und Wasser zeigt die Verbindung dieselbe Empfindlichkeit wie die anderen Phenoxy-silane. Vor allem in Lösung tritt bei Anwesenheit geringer Wassermengen in kurzer Zeit Gelbildung ein. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Si-OC₆H₅ Gruppierung sehr leicht verseift wird, wobei die Größe bzw. die Struktur der Moleküle ohne wesentlichen Einfluß ist.

II. Die Herstellung monomerer und polymerer Dicyclohexoxy-(polymethylenedioxy)-silane

a) Herstellung von Dicyclohexoxy-dichlorsilan

Ein Dicyclohexoxy-dichlorsilan (C₆H₁₁O)₂SiCl₂ wurde von Signer und Gross⁵⁾ neben den anderen möglichen Cyclohexoxychlorosilanen durch Eintropfen von Siliciumtetra-

chlorid in Cyclohexanol erhalten. Man erhält das Dichlorsilan in besserer Ausbeute (58 statt 45%), wenn man umgekehrt Cyclohexanol zu Siliciumtetrachlorid tropft und Benzol als Verdünnungsmittel benutzt²⁸⁾. Die entstandenen Chlorsilane wurden durch Destillation im Vakuum getrennt. Sdp. des obigen Dichlorsilans 156°/11 mm.

b) Darstellung von Cyclohexoxy-polysiloxanen (V, VI, VII) durch Reaktion der Chlorsilane mit Wasser

Durch Umsatz von $(OC_6H_{11})_3SiCl$ und $(OC_6H_{11})_2SiCl_2$ mit Silberkarbonat in trockenem Äther erhielten Signer und Gross⁵⁾ Hexacyclohexoxy-disiloxan (V) und Hexacyclohexoxy-cyclotrisiloxan (VI) sowie das entsprechende Ring-Tetramere (VII). Nach den bisherigen Versuchen war anzunehmen, daß an Stelle von Silberkarbonat durch Wasser und die berechnete Menge Pyridin eine übersichtliche Kondensation erfolgen würde, wobei die Möglichkeit bestand, aus dem bifunktionellen Dichlorsilan höherpolymere Produkte zu erhalten. Auch das Hexacyclohexoxy-disiloxan (V) läßt sich aus dem Monochlorsilan-Derivat in ätherischer Lösung durch Zusatz der berechneten Menge Pyridin und Wasser in guter Ausbeute erhalten: Schmp. 217°.

0,0786 (0,4736) g gaben 0,0140 (0,0850) g SiO_2

4,538 mg gaben 10,76 mg CO_2 und 4,07 mg H_2O .

$C_{36}H_{66}O_7Si_2$ Molekulargewicht 667,02 Ber. Si 8,42 C 64,82 H 9,97
Gef. Si 8,32 (8,38) C 64,71 H 10,04

Das Produkt ist gegen Luftfeuchtigkeit und Wasser weit beständiger als die entsprechenden Phenoxyprodukte.

c) Hexacyclohexoxy-cyclotrisiloxan (VI) und Octacyclohexoxy-cyclotetrasiloxan (VII)

Eine gesättigte Lösung von Wasser (4,5 g) in 150 cm³ Äther wurde unter Kühlung mit Eis zu einer Mischung von 29,73 g ($\frac{1}{10}$ Mol) $(C_6H_{11}O)_2SiCl_2$, 20 g Pyridin und 50 cm³ Äther unter Rühren innerhalb von 15 Min. zugetropft und anschließend noch 15 Min. gerührt. Dann wurde zur Entfernung des gebildeten Pyridinhydrochlorids Eiswasser zugefügt, die Ätherschicht abgetrennt und diese noch zweimal mit eiskalter, gesättigter Kochsalzlösung und zweimal mit Eiswasser ausgeschüttelt. Nach 12stündigem Trocknen mit Calciumchlorid wurde der Äther abdestilliert und die zurückgebliebene ölige Masse dreimal mit Acetonitril aus der Lösung in wenig Äther umgefällt. Das erhaltene Öl wurde in heißem Aceton gelöst; bei zweitägigem Stehen kristallisierte ein Teil in schönen farblosen Kristallen aus, ein anderer Teil bildete ein zähes, farbloses Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Kristalle und Öl wurden durch Verreiben mit Acetonitril und Abfiltrieren getrennt. Die Kristalle wurden nochmals aus Aceton umkristallisiert und hatten nach Sublimation im Hochvakuum den Schmp. 216°. Sie sind mit dem von Signer und Gross⁵⁾ erhaltenen Hexacyclohexoxy-cyclotrisiloxan identisch.

0,3288 (0,5074) g gaben 0,0817 (0,1266) g SiO_2

3,769 mg gaben 8,20 mg CO_2 und 3,11 mg H_2O .

0,4398 (0,6221) g in 20,0 (20,0) g Benzol ΔT 0,152° (0,219°).

$C_{36}H_{66}O_9Si_3$ Ber. Si 11,58 C 59,47 H 9,15 M 727,08
Gef. Si 11,61 (11,66) C 59,38 H 9,23 M 738 (724)

²⁸⁾ Die Bildung von Alkoxychlorsilanen wird durch die Verwendung von Benzol als Verdünnungsmittel begünstigt. C. R. Kalinin, C. 1939 I, 1328.

Das nach Abtrennung des kristallisierten Trimeren zurückgebliebene Öl besteht aus dem Octacyclohexoxy-cyclotetrasiloxan (VII). Es wurde zur Reinigung zweimal mit Acetonitril gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

0,7329 (0,5738) g gaben 0,1804 (0,1437) g SiO₂

3,751 mg gaben 8,14 mg CO₂ und 2,99 mg H₂O.

0,5404 (0,8241) g in 20,0 (20,0) g Benzol ΔT 0,151° (0,226°).

C₄₈H₈₈O₁₂Si₄ Ber. Si 11,58 C 59,47 H 9,15 M 969,44

Gef. Si 11,50 (11,70) C 59,22 H 8,92 M 913 (930)

Auch diese beiden Verbindungen sind gegen Luftfeuchtigkeit viel beständiger als die Phenoxyprodukte.

IIA. Umsetzungen von Dicyclohexoxy-dichlorsilan mit zweiwertigen Alkoholen

Die folgenden Umsetzungen wurden alle in Lösung unter Zusatz von Pyridin durchgeführt. Ohne Lösungsmittel bilden sich unlösliche gelartige Produkte, die auch nach langer Reaktionsdauer noch chlorhaltig sind.

1. Polymeres Dicyclohexoxy-(äthylendioxy)-silan (VIII)

In einem 1/2-Liter-Rundkolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler wurden unter Rühren 9,31 g (0,15 Mol) reines Glykol, dem 24 g (0,3 Mol) Pyridin und 100 cm³ Methylenchlorid zugesetzt waren, innerhalb von 10 Min. zu einer Lösung von 44,6 g (0,15 Mol) (C₆H₁₁O)₂SiCl₂ in 200 cm³ Methylenchlorid zugetropft. Nach erfolgter Zugabe wurde das Reaktionsprodukt am Rückfluß gekocht, wobei sich nach 15 Min. eine leichte Trübung zeigte, die sich laufend verstärkte. Nach zweistündigem Kochen hatten sich zwei annähernd gleich große Schichten gebildet. Es wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt, wobei sich 22 g Pyridinhydrochlorid ausschieden, die abfiltriert wurden. Zur Entfernung des im Filtrat enthaltenen restlichen Pyridinhydrochlorids wurden 150 cm³ Benzol zugesetzt und auf dem Wasserbad so lange Methylenchlorid-Benzol abdestilliert, bis das Thermometer auf 80° gestiegen war. Nach dem Abkühlen wurde wie vorher von erneut ausgeschiedenem Pyridinhydrochlorid abfiltriert (13 g; insges. 35 g, ber. 34,6 g). Das Filtrat wurde eingeeengt, wobei das Reaktionsprodukt als hochviskoses, etwas milchig-trübes Öl zurückblieb. Dieses wurde zur Reinigung viermal mit Acetonitril gewaschen und aus der Lösung in wenig Benzol mit Acetonitril zweimal umgefällt. Nach dem Trocknen stellt es ein farbloses zähes Harz dar, das in Benzol, Chloroform, Dioxan usw. löslich ist; wenig löslich oder unlöslich in niederen Alkoholen, Petroläther und Acetonitril. Eine Trennung in verschiedene Fraktionen konnte durch fraktioniertes Fällen der Benzollösung mit Acetonitril nicht erreicht werden. Zur Analyse wurde es durch 30stündiges Erhitzen auf 50° im Hochvakuum zur Gewichtskonstanz gebracht.

0,5034 (0,6849) g gaben 0,1064 (0,1457) g SiO₂

5,004 (4,350) mg gaben 10,50 (9,35) mg CO₂ und 4,20 (3,60) mg H₂O.

0,3837 (0,7674) g in 20,14 (22,84) g Benzol ΔT 0,043° (0,084°).

(C₁₄H₂₆O₄Si) Grundmolekulargewicht 286,41

Ber. Si 9,80 C 58,71 H 9,15 M 2291,28 = 8·286,41

Gef. Si 9,87 (9,94) C 58,60 (58,66) H 9,39 (9,26) M 2258 (2040)

Es gelang nicht, durch Erhitzen im Hochvakuum niederepolymere Anteile aus dem obigen Produkt abzudestillieren, vielmehr tritt beim Erhitzen über 200° langsam Zersetzung ein. Dabei wird der Kolbeninhalt fest und unlöslich.

Bei längerem Stehen des flüssigen Esters an der Luft bildet sich auf der Oberfläche durch Hydrolyse eine Haut; später zerfließt das Produkt infolge der Hygroskopizität des durch Hydrolyse gebildeten Glykols. Löst man den Ester in wasserhaltigem Äther oder Dioxan, so bleibt nach dem Abdampfen des Lösungsmittels eine gummiartige, etwas klebrige Masse zurück, die nicht mehr vollkommen löslich ist.

2. Monomeres und polymeres Dicyclohexoxy-(tetramethylen-1,4-dioxy)-silan (XII, XIII)

Während mit Glykol und Dichlorsilan nur ein polymeres Produkt gewonnen werden konnte, entstehen bei der Umsetzung von 1,4-Butandiol monomere und tetramere Ester. Dabei wurde der Versuch in der gleichen Weise wie mit Glykol durchgeführt.

Ansatz mit: 9,01 g ($1/10$ Mol) 1,4-Butandiol, das in 16 g ($1/5$ Mol) Pyridin und 80 cm³ Chloroform gelöst war, und 29,73 g ($1/10$ Mol) (C₆H₁₁O)₂SiCl₂, gelöst in 100 cm³ Chloroform.

Es wurde bei Zimmertemperatur innerhalb von 10 Min. zugetropft. Nach dreistündigem Kochen wurde analog aufgearbeitet und 23,3 g (ber. 23,1 g) Pyridinhydrochlorid abgetrennt. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels wurde als Reaktionsprodukt ein farbloses, viskoses Öl erhalten, das in Benzol, Äther, Dioxan usw. leicht löslich, in niederen Alkoholen und Acetonitril schwer bzw. unlöslich war.

Im Gegensatz zum Glykolester konnte aus diesem viskosen Öl durch Erhitzen im Vakuum annähernd die Hälfte (14 g) als farblose Flüssigkeit bei Sdp. 114–116°/0,01 mm abdestilliert werden, die deutlich weniger viskos war als das Ausgangsprodukt. Die nochmalige Destillation lieferte reines monomeres Dicyclohexoxy-(tetramethylen-1,4-dioxy)-silan vom konstanten Sdp. 148°/1 mm.

0,5694 g gaben 0,1093 g SiO₂

5,455 (5,490) mg gaben 12,18 (12,31) mg CO₂ und 4,68 (4,90) mg H₂O

0,3021 (0,4215) g in 21,84 (22,84) g Benzol ΔT 0,220° (0,305°).

C₁₆H₃₀O₄Si Ber. Si 8,92 C 61,11 H 9,62 M 314,46

Gef. Si 8,97 C 60,94 (61,19) H 9,62 (9,98) M 320 (308)

Gegen Feuchtigkeit und Wasser ist der monomere Ester relativ beständig. Beim Stehen an der Luft ist nach 8 Tagen praktisch keine Veränderung eingetreten. Beim Kochen mit Säuren und Laugen erfolgt nach einiger Zeit Gelbildung und Kieselsäureabscheidung. Gegenüber dem Glykolester ist die Hydrolysebeständigkeit deutlich erhöht. Aus dem nach Abdestillieren des monomeren Esters zurückgebliebenen gelblich gefärbten Rückstand (14,9 g) konnten auch bei weiterer Temperatursteigerung keine flüchtigen Produkte mehr abgetrennt werden. Zur Reinigung wurde dreimal aus der Lösung in wenig Benzol mit Acetonitril gefällt und im Vakuum bei 50° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Produkt stellt ein schwach gelblich gefärbtes Öl dar, das gegenüber dem monomeren Ester deutlich viskoser ist und nach dem Ergebnis der Molekulargewichtsbestimmung dem Tetrameren entspricht. Eine Fraktionierung mit Acetonitril und Benzollösung ergab keine Trennung in Anteile mit verschiedenem Molekulargewicht.

0,7910 (1,0793) g gaben 0,1540 (0,2126) g SiO₂

4,455 (4,655) mg gaben 9,89 (10,33) mg CO₂ und 3,87 (4,00) mg H₂O

0,6460 (1,292) g in 19,56 (21,68) g Benzol ΔT 0,129° (0,248°).

(C₁₆H₃₀O₄Si)₄ Ber. Si 8,92 C 61,11 H 9,62 M 1257,76

Gef. Si 9,10 (9,20) C 60,60 (60,56) H 9,72 (9,62) M 1305. (1225)

Gegenüber Wasser und Luftfeuchtigkeit weist das Produkt eine ähnliche Beständigkeit auf wie der monomere Ester.

3. Dicyclohexoxy-(tetramethyläthylendioxy)-silan (IX)

Im allgemeinen bilden tertiäre Alkohole besonders stabile Kieselsäureester¹¹), deshalb wurde das ditertiäre Pinakon mit Dicyclohexoxy-dichlorsilan kondensiert. Die Ketten-gliederzahl ist dieselbe wie beim Glykol; im Gegensatz zu dessen Kondensationsprodukt wurde hier jedoch der monomere Ester erhalten.

Die Lösungen von 14,86 g ($\frac{1}{20}$ Mol) $(C_6H_{11}O)_2SiCl_2$ und 5,91 g ($\frac{1}{20}$ Mol) wasserfreiem Pinakon in je 50 cm³ Pyridin wurden innerhalb von 5 Minuten zusammengetropft, wobei Erwärmung auf annähernd 80° eintrat und gleichzeitig das Pyridin-Additionsprodukt als Niederschlag entstand. Das Reaktionsgemisch wurde fünf Stunden lang auf 70° erwärmt, dann abgekühlt und zur Abtrennung vom Pyridinhydrochlorid 120 cm³ Petroläther zugesetzt, wobei 11,1 g (ber. 11,56 g) ausgefällt und abfiltriert wurden. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbad eingeeengt. Dabei schieden sich aus der konzentrierten Lösung neben wenig erneut ausgefallenem pulvrigem Pyridinhydrochlorid eine geringe Menge fächerförmiger Kristalle einer siliciumhaltigen Verbindung vom Schmp. 100–102° aus; Si-Gehalt 5,84, die aber nicht weiter untersucht wurde.

Das Hauptprodukt stellt ein farbloses, etwas viskoses Öl dar vom Sdp. 124–129°/0,2 mm. Im Vorlauf ging eine geringe Menge des kristallisierten Produktes vom Schmp. 100–102° über. Nach nochmaliger Destillation wurde das monomere Dicyclohexoxy-(tetramethyläthylendioxy)-silan (IX) vom Sdp. 128°/0,2 mm rein erhalten.

0,7118 (0,6407) g gaben 0,1240 (0,1133) g SiO₂

4,165 (3,900) mg gaben 9,62 (9,05) mg CO₂ und 3,82 (3,47) mg H₂O

1,2707 (1,9061) g in 22,92 (25,55) g Benzol ΔT 0,817° (1,133°).

C₁₈H₃₄O₄Si Ber. Si 8,19 C 63,12 H 10,01 M 342,51

Gef. Si 8,14 (8,26) C 63,02 (63,32) H 10,26 (9,96) M 346 (335)

Beim Stehen an der Luft wird die ölige Verbindung langsam viskoser und gibt schließlich eine feste, weiße Masse. Dabei wird Pinakon abgespalten, das in Nadelchen sublimiert und durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert wurde. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Produkten neigt dieser Ester viel weniger zur Gelbfärbung. Verdünnte Säuren und Alkalien hydrolysieren allmählich, wobei sich Kieselsäure abscheidet.

4. Monomeres und polymeres Dicyclohexoxy-(1-methyltrimethylen-1,3-dioxy)-silan (X u. XI)

Es wurde nach dem bei der Kondensation von Glykol beschriebenen Verfahren mit Dichlorsilan umgesetzt.

Ansatz mit 13,5 g (0,15 Mol) reines, inakt. 1,3-Butandiol, gelöst in 100 cm³ Chloroform und 24 g (0,3 Mol) Pyridin, und 44,6 g (0,15 Mol) $(C_6H_{11}O)_2SiCl_2$, gelöst in 100 cm³ Chloroform.

Es wurde bei Zimmertemperatur innerhalb von 30 Min. zugetropft. Nach 3stündigem Kochen wurde analog aufgearbeitet und 35,2 g (ber. 34,6 g) Pyridinhydrochlorid abgetrennt. Das Reaktionsprodukt war eine ölige, etwas trübe Flüssigkeit. Beim Erhitzen im Vakuum konnten bei Sdp. 120–140°/0,3 mm 30 g farblose, ölige Flüssigkeit abdestilliert werden; als nicht destillierbarer Rückstand blieb ein viskoses, honiggelb gefärbtes Öl zurück.

Das Destillat wurde zur Reinigung über eine Vigreux-Kolonnen destilliert und 23 g reiner monomere Ester vom konstanten Sdp. 188–190°/10 mm erhalten.

Versuche zur Darstellung von polymeren Kieselsäureestern

0,9617 (0,6252) g gaben 0,1817 (0,1204) g SiO₂
 5,465 (4,150) mg gaben 12,25 (9,34) mg CO₂ und 4,70 (3,64) mg H₂O
 0,3386 (0,5102) g in 17,48 (19,63) g Benzol ΔT 0,330° (0,431°).
 C₁₆H₃₀O₄Si Ber. Si 8,92 C 61,11 H 9,62 M 314,46
 Gef. Si 8,83 (9,00) C 61,17 (61,40) H 9,62 (9,81) M 299 (308)

Die Verbindung ist beim Stehen an der Luft relativ beständig; im Gegensatz zu dem im vorigen Versuch erhaltenen Pinakonester wird eine an der Luft befindliche Probe auch nach längerer Zeit nicht fest. Wird die Dioxanlösung mit wenig Wasser versetzt (so daß noch keine Trübung eintritt) so erfolgt, selbst nach Zusatz von einigen Tropfen Pyridin oder Triäthylamin als basische Katalysatoren, nach längerer Zeit noch keine Gelbildung, die z. B. beim Glykolester sehr rasch eintritt. Beim Eindampfen der Lösung erhält man eine gummi-gelartige Masse, die in den üblichen inerten org. Lösungsmitteln unlöslich ist.

Das nach Abdestillieren des Monomeren zurückgebliebene viskose Öl wurde zur Reinigung aus der Lösung in wenig Benzol 4mal mit Acetonitril umgefällt und gewichtskonstant getrocknet. Es war noch schwach gelblich gefärbt und deutlich viskoser als der monomere Ester. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab den für das tetramere Produkt berechneten Wert.

1,437 (0,5833) g gaben 0,2791 (0,1130) g SiO₂
 0,5039 (0,8214) g in 17,53 (19,10) g Benzol ΔT 0,105° (0,193°)
 (C₁₆H₃₀O₄Si)₄ Grundmolekulargewicht 314,44
 Ber. Si 8,92 M 1257,76 (= 4·314,44)
 Gef. Si 9,06 (9,05) M 1396 (1137)

In der Beständigkeit gegen Wasser entspricht das Produkt dem monomeren Ester. Mit verdünnten Säuren und Alkalien tritt in der Kälte langsam, beim Kochen rascher, Hydrolyse unter Abscheidung von kieselsäurereicher unlöslicher Masse und schließlich Kieselsäure ein.

5. Dicyclohexoxy-(buten-(2)-1,4-dioxy)-silan (monomer und tetramer) (XIV u. XV)

Als ungesättigter zweiwertiger Alkohol wurde 1,4-Butendiol kondensiert. Die Reaktionsbedingungen wurden dahingehend abgeändert, daß während der gesamten Umsetzung die Reaktionskomponenten in annähernd äquimolarer Menge vorlagen.

13,2 g (0,15 Mol) cis-Buten-(2)diol-1,4 wurden in 24 g (0,3 Mol) Pyridin und der zur Verdünnung auf 100 cm³ erforderlichen Menge Chloroform gelöst. Daneben wurde eine Lösung von 44,6 g (0,15 Mol) (C₆H₁₁O)₂SiCl₂ in 65 cm³ Chloroform bereitet. In einem 1-Liter-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und zwei Tropftrichtern wurden die beiden Lösungen gleichmäßig innerhalb von 30 Min. zu 250 cm³ siedendem Chloroform zuge-
 tropft.

Anschließend wurde auf dem Wasserbad noch drei Stunden lang gekocht und das Chloroform aus dem farblosen, klaren Reaktionsgemisch möglichst vollständig abdestilliert. Das ausgeschiedene Pyridinhydrochlorid wurde nach Zusatz von Benzol wie üblich abgetrennt (isoliert 35,1 g; ber. 34,6 g); nach Einengen des Filtrates wurde als Reaktionsprodukt ein farbloses Öl erhalten. Zur Prüfung, ob auch hier der monomere Ester entstanden war, wurde im Vakuum erhitzt, wobei nach einem geringen Vorlauf (5 cm³) als Hauptmenge bei Sdp. 128–130°/0,05 mm 24 g = 51% d. Th. monomere Ester als farblose, ölige Flüssigkeit erhalten wurde, nach nochmaliger Destillation über eine Vigreux-Kolonnen wurde der Sdp. 188–189°/10 mm ermittelt.

0,8794 (0,6524) g gaben 0,1684 (0,1255) g SiO₂
 4,671 (4,530) mg gaben 10,55 (10,18) mg CO₂ und 3,90 (3,78) mg H₂O
 0,2953 (0,5944) g in 17,62 (17,62) g Benzol ΔT 0,263° (0,555°)
 C₁₆H₂₈O₄Si Ber. Si 8,98 C 61,50 H 9,04 M 312,44
 Gef. Si 8,95 (8,99) C 61,64 (61,32) H 9,34 (9,36) M 325 (310)

Die Verbindung ist gegen Wasser und Luftfeuchtigkeit recht beständig. Sie wird beim Stehen an der Luft im Verlauf von einigen Wochen praktisch nicht verändert. Verdünnte Säuren und Alkalien hydrolysieren beim Kochen.

Der nach Abtrennung des monomeren Esters erhaltene Rückstand stellt ein farbloses, deutlich viskoseres Öl dar, aus dem beim Erhitzen im Hochvakuum bis auf 210° keine flüchtigen Bestandteile abgegeben werden. Zur Reinigung wurde aus der Lösung in wenig Benzol viermal mit Acetonitril umgefällt und im Vakuum bei 50° gewichtskonstant getrocknet. Nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung liegt ein tetramerer Ester vor, der durch fraktioniertes Ausfällen der Benzollösung mit Acetonitril nicht in Fraktionen zu trennen war.

0,5772 (0,7740) g gaben 0,1120 (0,1512) g SiO₂
 4,551 mg gaben 10,30 mg CO₂ und 3,66 mg H₂O
 0,3276 (0,6552) g in 19,82 (22,20) g Benzol ΔT 0,068° (0,124°)
 (C₁₆H₂₈O₄Si)₄ Ber. Si 8,98 C 61,50 H 9,04 M 1248,76
 Gef. Si 9,06 (9,13) C 61,76 H 9,00 M 1240 (1214)

Das Produkt zeigt dieselbe Beständigkeit gegen Wasser und Luftfeuchtigkeit wie die monomere Verbindung. Wegen der größeren Konsistenz erfolgt die Einwirkung von verseifenden Agenzien noch etwas langsamer.

6. Umsetzung von Dicyclohexoxy-dichlorsilan mit Butin-(2)-diol-(1,4)

Bei der Umsetzung von Dichlorsilan mit Butin-(2)-diol-(1,4) verlaufen infolge der Dreifach-Bindung Nebenreaktionen, die zur Bildung von vernetzten unlöslichen Produkten führen²⁹⁾.

Ansatz mit 12,9 g (0,15 Mol) Butindiol; unter Zusatz von 24 g (0,3 Mol) Pyridin in der zu einem Volumen von 100 cm³ erforderlichen Menge Chloroform gelöst, und 44,6 g (0,15 Mol) Dicyclohexoxy-dichlorsilan, gelöst in 65 cm³ Chloroform.

Die beiden Lösungen wurden innerhalb von 30 Min. zu 250 cm³ siedendem Chloroform gleichmäßig zugetropft. Zeitweise entstand im Kolben eine weiße Trübung, deren Verschwinden vor neuer Zugabe jeweils abgewartet wurde. Nach erfolgter Zugabe wurde der klare und farblose Kolbeninhalt noch zwei Stunden lang am Rückfluß gekocht und daran anschließend das Chloroform sofort auf dem Wasserbad abdestilliert, wobei sich gegen Ende zwei Schichten bildeten. Zur Abtrennung des entstandenen Pyridinhydrochlorids wurden dem Rückstand 100 cm³ Petroläther zugesetzt, der Niederschlag von Pyridinhydrochlorid (34,9 g, ber. 34,6 g) abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. Es blieb ein gelblich gefärbtes, etwas viskoses Öl zurück, das zunächst in Kohlenwasserstoffen, Halogenkohlenwasserstoffen und Äther löslich war. Durch Acetonitril und niedere Alkohole wurde es aus der Lösung gefällt. Zur Reinigung wurde dreimal aus wenig Benzol mit Acetonitril umgefällt und im Vakuum bei 50° gewichtskonstant getrocknet. Dabei ging die zuvor lösliche, ölige Flüssigkeit in eine feste, etwas elastische, unlösliche Masse über, die geringe Festigkeit hatte und sich leicht zerteilen ließ. Der Si-Wert entspricht dem

²⁹⁾ Vgl. ähnliche Feststellungen bei der Veresterung von Acetylen-dicarbonensäure. H. Batzer u. G. Weißenberger, Makromolekulare Chem. **11** (1953) (im Druck).

für das erwartete Dicyclohexoxy-butindiolprodukt berechneten Wert, jedoch zeigen die Unlöslichkeit und das sonstige Verhalten eine Vernetzung an, die durch die Dreifachbindung bedingt ist.

0,3500 (0,8039) g gaben 0,0695 (0,1546) g SiO_2
 $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Si}$ Ber. Si 9,04 Gef. Si 9,27 (8,99)

7. Dicyclohexoxy-(2,2'-oxy-diäthoxy)-silan (monomer und tetramer)
 (XVI u. XVII)

Bei der Umsetzung von Diäthylenglykol mit dem Dichlorsilan-Derivat bildet sich neben dem monomeren ein tetrameres Produkt.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei der Kondensation mit Butendiol. Wegen der großen Hygroskopizität von Diäthylenglykol muß hier besonders sorgfältig auf Feuchtigkeitsausschluß geachtet werden.

10,62 g ($\frac{1}{10}$ Mol) reines Diäthylenglykol, dem 16 g ($\frac{1}{5}$ Mol) Pyridin zugesetzt waren, und 29,73 g ($\frac{1}{10}$ Mol) Dicyclohexoxy-dichlorsilan wurden jeweils mit Methylenchlorid auf ein Volumen von 50 cm³ verdünnt und innerhalb von 15 Min. gleichmäßig zu 100 cm³ siedendem Methylenchlorid zugetropft. Nach erfolgter Zugabe wurde noch drei Stunden lang am Rückfluß gekocht und dann das Methylenchlorid möglichst vollständig abdestilliert. Zum Rückstand wurden 100 cm³ Petroläther und 50 cm³ Benzol zugesetzt und das ausgeschiedene Pyridinhydrochlorid abfiltriert (23,3 g, ber. 23,1 g). Das klare Filtrat wurde auf dem Wasserbad soweit als möglich eingeeengt und das zurückgebliebene farblose Öl im Vakuum der Destillation unterworfen. Nach einem Vorlauf von 2,5 g chlorhaltiger Flüssigkeit wurden bei Sdp. 135–140°/0,2 mm als Hauptfraktion 10 g des monomeren Esters als farblose, etwas ölige Flüssigkeit erhalten. Der Rückstand war ein sehr viskoses, schwach gelblich gefärbtes Öl, das auch bei weiterer Temperatursteigerung keine flüchtigen Anteile mehr abgab. Die Hauptfraktion wurde nochmals destilliert und 8 g bei Sdp. 138–140°/0,2 mm aufgefangen.

0,7139 (0,5570) g gaben 0,1310 (0,1027) g SiO_2
 0,3546 (0,6187) g in 17,50 (17,50) g Benzol ΔT 0,308° (0,551°)
 $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{Si}$ Ber. Si 8,49 M 330,46
 Gef. Si 8,57 (8,61) M 336 (327)

Das monomere Dicyclohexoxy-(2,2'-Oxydiäthoxy)-silan wird relativ leicht hydrolysiert. Beim Stehen an der Luft bildet sich eine gelartige, nur noch teilweise lösliche Masse, die z. T. zerfließt, was auf die große Hygroskopizität des bei der Hydrolyse gebildeten Diglykols zurückzuführen ist.

Der nach Abtrennung des Monomeren erhaltene Destillationsrückstand wurde zur Reinigung viermal aus der Lösung in wenig Äther mit Acetonitril gefällt und i. Vak. bei 50° zur Gewichtskonstanz gebracht. Das Produkt ist ein zähfließendes, etwas gelblich gefärbtes Öl und entspricht nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung dem tetrameren Dicyclohexoxy-(2,2'-oxydiäthoxy)-silan (XVII). Durch fraktioniertes Ausfällen der Benzollösung mit Acetonitril konnte auch dieses Produkt nicht in höher- und niedermolekulare Anteile zerlegt werden.

0,7314 (0,4680) g gaben 0,1362 (0,0860) g SiO_2
 0,3411 (0,6822) g in 19,20 (22,17) g Benzol ΔT 0,065° (0,120°)
 $(\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{Si})_4$ Ber. Si 8,49 M 1321,84
 Gef. Si 8,70 (8,59) M 1391 (1308)

Das Produkt zeigt gegenüber Luftfeuchtigkeit, Wasser sowie verdünnten Säuren und Alkalien annähernd dieselbe relativ große Empfindlichkeit wie die monomere Verbindung.

8. Polymeres Dicyclohexoxy-(hexamethylen-1,6-dioxy)-silan (XVIII)

Im Bestreben, die Ringbildung zurückzudämmen und damit die Polykondensation zu begünstigen, wurde im folgenden Versuch das 1,6-Hexandiol als Alkoholkomponente verwendet. Tatsächlich wurde als Reaktionsprodukt unter verschiedenen Reaktionsbedingungen nur ein 8fach Polymeres erhalten. Die monomere Verbindung oder Produkte von höherem bzw. kleinerem Polymerisationsgrad als 8 konnten nicht isoliert werden.

Es wurde apparativ und in der Ausführung ganz analog dem auf S. 40 beschriebenen Umsatz von Glykol mit $(C_6H_{11}O)_2SiCl_2$ verfahren.

Ansatz mit: 11,82 g ($1/10$ Mol) 1,6-Hexandiol, gelöst in 16 g ($1/5$ Mol) Pyridin und mit Chloroform auf 100 cm^3 verdünnt; 29,73 g ($1/10$ Mol) $(C_6H_{11}O)_2SiCl_2$, gelöst in 200 cm^3 Chloroform.

Die Lösung von Hexandiol in Chloroform-Pyridin wurde innerhalb von 20 Min. in der Siedehitze zugetropft. Zur Beendigung der Reaktion wurde der klare Kolbeninhalt zwei Stunden lang am Rückfluß gekocht, anschließend 200 cm^3 Benzol zugesetzt und so lange Lösungsmittel abdestilliert, bis das Thermometer auf 80° gestiegen war. Das dabei abgeschiedene Pyridinhydrochlorid (22,4 g, ber. 23,1 g) wurde analog abgetrennt und das Filtrat – zum Schluß im Vakuum – vom Benzol befreit, wobei das polymere Dicyclohexoxy-(hexamethylen-1,6-dioxy)-silan (XVIII) als hochviskoses, klares und farbloses Öl zurückblieb. Zur Reinigung wurde es aus der Lösung in wenig Benzol viermal mit Acetonitril umgefällt und i. Vak. bei 50° 50 Stunden lang bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute: 28,8 g = 84% d. Th.

1,2065 (1,0199) g gaben 0,2139 (0,1803) g SiO_2
 3,290 (4,020) mg gaben 7,59 (9,35) mg CO_2 und 2,94 (3,47) mg H_2O
 0,5080 (0,9428) g in 17,49 (22,43) g Benzol ΔT $0,053^\circ$ (0,078 $^\circ$).
 $(C_{18}H_{34}O_4Si)$ Grundmolekulargewicht 342,51
 Ber. Si 8,19 C 63,12 H 10,01 M 2740,1 (= 8·342,51)
 Gef. Si 8,28 (8,24) C 62,96 (63,47) H 10,00 (9,66) M 2794 (2750)

Es gelang nicht, durch fraktionierte Fällung mit Acetonitril niedrigere Polymere abzutrennen. Auch beim Erhitzen im Hochvakuum wurden bis 220° keine flüchtigen Anteile abgegeben.

Die Beständigkeit gegen Feuchtigkeit und Wasser ist relativ gut und entspricht etwa dem Butandiolkondensat. Eine Probe des zähfließenden, öligen Esters ging beim Stehen an der Luft langsam in eine klebrige, fädenziehende Masse über, aus der nach mehreren Wochen über einen klebrigen, gummiartigen Körper schließlich ein festes, gummi-gelartiges Produkt entstanden war, das nun nicht mehr in Lösung gebracht werden konnte. Beim Konstanttrocknen i. Vak. konnte in der angeschlossenen Kühlfalle eine geringe Menge Hexandiol durch Schmp. und Mischprobe identifiziert werden. Die Analyse bestätigt, daß unter hydrolytischer Abspaltung von Hexandiol eine Vernetzung eingetreten ist.

0,7094 (0,6286) g gaben 0,1310 (0,1171) g SiO_2
 4,551 mg gaben 4,07 mg H_2O und 10,30 mg CO_2 .
 Gef. Si 8,63 (8,70) C 61,76 H 10,01
 Ber. Si 8,19 C 63,12 H 10,01 (auf die reine Ausgangssubstanz)

9. Polymeres Dicyclohexoxy-(terpin-1,8-dioxy)-silan (XIX)

Nach dem Ergebnis des vorstehenden Versuches mit Hexandiol war zu hoffen, daß auch mit 1,8-Terpin ein polymerer Ester entstehen würde. Dieser sollte wegen der bei-

den tertiären Hydroxylgruppen des 1,8-Terpins besonders beständig sein. Beide Erwartungen wurden im folgenden Versuch bestätigt. Als Reaktionsprodukt wurde ein Terpinester obiger Formel mit einem Polymerisationsgrad von 8–9 erhalten. Die Umsetzung von Terpin mit Dichlorsilanderivaten verläuft relativ schwer. Außerdem entsteht aus Terpin und HCl leicht das Dipentenbishydrochlorid. Bei mehreren Versuchen war der Umsatz auch nach langer Reaktionszeit nicht vollständig, und teilweise waren Nebenprodukte entstanden. Das günstigste Resultat wurde nach dem folgenden Verfahren erzielt, bei dem ganz analog der Kondensation von Pinakon mit $(C_6H_{11}O)_2SiCl_2$ (S. 42) mit einem Überschuß von Pyridin gearbeitet wurde.

Das verwendete cis-1,8-Terpin wurde durch zweistündiges Erhitzen von Terpinhydrat (Firma Merck) im Vakuum auf 90° und dreimalige Destillation rein erhalten. Schmp. 104°.

Die Lösungen von 17,23 g ($1/10$ Mol) reinem 1,8-Terpin und 29,73 g ($1/10$ Mol) Dicyclohexoxy-dichlorsilan in je 70 cm³ Pyridin wurden innerhalb von 5 Min. bei Zimmertemperatur zusammengetropft und anschließend zur Beendigung der Reaktion 50 Stunden lang auf 80° erwärmt. Zur Abtrennung des gebildeten Pyridinhydrochlorids, das in Pyridin teilweise löslich ist, wurden nach Abkühlen 100 cm³ Petroläther zugesetzt, abfiltriert, das Filtrat auf dem Wasserbad, zum Schluß i. Vak. eingeeigt und eine kleine Menge erneut ausgeschiedenes Pyridinhydrochlorid wie oben entfernt (isoliert 23,8 g, ber. 23,1 g). Beim Einengen des Filtrats wurde der Terpinester als farblose, harzartige Masse erhalten, die beim Erwärmen langsam erweicht, dabei klebrig wird und sich zu langen Fäden ziehen läßt; löslich in Kohlenwasserstoffen, Halogenwasserstoffen, Äther usw., wenig löslich oder unlöslich in niederen Alkoholen und Acetonitril. Zur Reinigung wurde dreimal aus der Lösung in wenig Benzol mit Acetonitril gefällt und gewichtskonstant getrocknet.

0,4103 (1,0353) g gaben 0,0615 (0,1594) g SiO₂
 2,970 (4,940) mg gaben 7,20 (12,06) mg CO₂ und 2,65 (4,40) mg H₂O
 0,685 (0,9346) g in 17,44 (22,43) g Benzol ΔT 0,055° (0,062°)
 (C₂₂H₄₀O₄Si) Grundmolekulargewicht 396,60
 Ber. Si 7,07 C 66,62 H 10,17 M 3569,4 (= 9·396,6)
 Gef. Si 7,00 (7,19) C 66,45 (66,61) H 9,98 (9,97) M 3640 (3437)

In der Hydrolysebeständigkeit übertrifft das Produkt alle bisher erhaltenen Verbindungen. Gegen Wasser ist es selbst beim Kochen recht beständig. Mit verdünnten Säuren und Alkalien tritt in der Wärme allmählich Hydrolyse ein, wobei sich weiße, stark siliciumreiche Massen abscheiden und ein intensiver Geruch nach Terpin auftritt. Metall- und andere Oberflächen werden stark wasserabstoßend gemacht, wenn das Produkt durch Abdampfen der Lösung in dünner Schicht darauf aufgebracht wird.

10. Polymeres Dicyclohexoxy-(phenylen-1,4-dioxy)-silan (XX)

Zur Prüfung, ob bei geeigneter Diolkomponente nicht doch noch höherpolymere Produkte als in den bisher ausgeführten Versuchen erhalten werden, wurde schließlich Hydrochinon mit Dicyclohexoxy-dichlorsilan umgesetzt. Auch hier hatte jedoch das Reaktionsprodukt der obigen Formel nur einen Polymerisationsgrad von 8. Erwartungsgemäß (vgl. Phenoxysilane) war das erhaltene Dicyclohexoxy-(phenylen-1,4-dioxy)-silan (XX) gegenüber Feuchtigkeit und Wasser sehr unbeständig.

11 g ($1/10$ Mol) reines Hydrochinon wurden in 16 g ($1/5$ Mol) Pyridin gelöst und mit Methylchlorid auf ein Volumen von 100 cm³ verdünnt. Daneben wurde eine Lösung von 29,73 g ($1/10$ Mol) $(C_6H_{11}O)_2SiCl_2$ in der zur Verdünnung auf 100 cm³ erforderlichen Menge Methylchlorid bereitet. Die beiden Lösungen wurden nach der auf S. 43 be-

schriebenen Versuchsanordnung im Verlaufe von 30 Min. gleichmäßig zu 250 cm³ siedendem Methylenchlorid zugetropft. Anschließend wurde das klare Reaktionsprodukt zwei Stunden lang am Rückfluß gekocht und das entstandene Pyridinhydrochlorid (22,8 g, ber. 22,1 g) wie üblich abgetrennt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieb das polymere Dicyclohexoxy-(phenylendioxy)-silan als farbloses, in der Wärme zähfließendes Öl zurück, das nach dem Abkühlen ein klebriges, fadenziehendes, klares Harz darstellt. Zur Reinigung wurde viermal aus der Lösung in wenig Benzol mit Acetonitril umgefällt und im Hochvakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es zeigt dieselbe Löslichkeit wie die vorigen Siliciumpolyester.

0,9164 (0,7960) g gaben 0,1672 (0,1468) g SiO₂
 4,220 (3,608) mg gaben 9,85 (8,40) mg CO₂ und 2,93 (2,62) mg H₂O
 0,7144 (0,8934) g in 17,44 (17,44) g Benzol ΔT 0,081° (0,097°).
 (C₁₈H₂₆O₄Si) Grundmolekulargewicht 334,45
 Ber. Si 8,40 C 64,64 H 7,84 M 2675,6 (= 8 · 334,45)
 Gef. Si 8,52 (8,61) C 63,70 (63,54) H 7,77 (8,12) M 2580 (2693)

Das Produkt ist sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. Beim Stehen an der Luft hydrolysiert es in kurzer Zeit oberflächlich und überzieht sich dabei mit einer dünnen, weißen Haut, die weitere Hydrolyse verhindert. Nach Ablösen der hydrolysierten Schicht läßt sich daraus beim Erwärmen i. Vak. Hydrochinon vom Schmp. 169–170° (Mischprobe) sublimieren.

IIB Bis-(tricyclohexoxy-silane) von zweiwertigen Alkoholen

Durch Umsetzung von Tricyclohexoxy-monochlorsilan (Darstellung S. 38) mit verschiedenen Diolen wurden die entsprechenden Bis-(tricyclohexoxysilane) der allgemeinen Formel (C₆H₁₁O)₃Si-O-X-O-Si(OC₆H₁₁)₃ hergestellt, wobei X der jeweilige Alkoholrest ist. Diese Produkte sind etwas beständiger als die unter Verwendung derselben zweiwertigen Alkohole erhaltenen, im vorigen Abschnitt beschriebenen Dicyclohexoxy-silane, was wohl auf die bessere Abschirmung der Si-O-X-Bindung durch die drei Cyclohexoxygruppen zurückzuführen ist. In allen Fällen wurde in Lösung und unter Zusatz der berechneten Menge Pyridin gearbeitet.

Beim Umsatz mit 1,8-Terpin erwies sich wiederum die Anwendung eines Überschusses von Pyridin als zweckmäßig. Das Äthylenglykol-bis-(tricyclohexoxysilan) konnte i. Vak. destilliert werden; die übrigen Produkte wurden durch mehrmaliges Umfällen aus der Lösung in Benzol mit Acetonitril gereinigt.

1. Äthylenglykol-bis-(tricyclohexoxy-silan) (XXI)

In apparativ gleicher Anordnung wie auf S. 40 wurden zu 36,1 g (¹/₁₀ Mol) Tricyclohexoxy-monochlorsilan in 75 cm³ Chloroform innerhalb von 10 Min. eine Lösung von 3,1 g (¹/₂₀ Mol) reinem Glykol und 8 g (¹/₁₀ Mol) Pyridin in 75 cm³ Chloroform zugetropft, wobei sich der Kolbeninhalt erwärmte. An der Eintropfstelle bildete sich jeweils eine weiße Trübung, die rasch in Lösung ging. Nach erfolgter Zugabe wurde zur Beendigung der Reaktion noch zwei Stunden lang am Rückfluß gekocht und anschließend das entstandene Pyridinhydrochlorid (10,9 g, ber. 11,5 g) — nach Zusatz von Petroläther-Benzol — wie üblich abgetrennt. Das klare Filtrat wurde auf dem Wasserbad eingeeengt und das zurückgebliebene zähe Öl im Hochvakuum (ca. 0,005 mm) destilliert. Nach einem geringen Vorlauf wurden bei 190–195° 19 g Äthylenglykol-bis-(tricyclohexoxy-silan) als farbloses, viskoses Öl erhalten.

Versuche zur Darstellung von polymeren Kieselsäureestern

0,4881 (0,4140) g gaben 0,0839 (0,0704) g SiO_2
3,003 mg gaben 7,11 mg CO_2 und 2,65 mg H_2O
0,5729 (0,8594) g in 17,62 (20,25) g Benzol ΔT 0,239° (0,321°).
 $\text{C}_{38}\text{H}_{70}\text{O}_8\text{Si}_2$ Ber. Si 7,89 C 64,20 H 9,92 M 711,07
Gef. Si 8,03 (7,95) C 64,61 H 9,88 M 694 (674)

2. Hexandiol-(1,6)-bis-(tricyclohexoxy-silan) (XXII)

Ansatz mit: 5,9 g ($1/20$ Mol) reines Hexandiol, gelöst in 8 g ($1/10$ Mol) Pyridin und 75 cm^3 Chloroform; 36,1 g ($1/10$ Mol) $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O})_3\text{SiCl}$, gelöst in 75 cm^3 Chloroform.

Nach analoger Versuchsdurchführung und Aufarbeitung wurde das Hexandiol-(1,6)-bis-(tricyclohexoxy-silan) als farbloses, zähes Öl erhalten, das im Hochvakuum bis 200° nicht destilliert werden konnte. Zur Reinigung wurde es daher aus der Lösung in wenig Benzol viermal mit Acetonitril umgefällt und gewichtskonstant getrocknet. Ausbeute 78% d. Th.

0,8136 (0,7730) g gaben 0,1257 (0,1185) g SiO_2
5,120 mg gaben 12,37 mg CO_2 und 4,54 mg H_2O .
 $\text{C}_{42}\text{H}_{78}\text{O}_8\text{Si}_2$ Molekulargewicht 767,17 Ber. Si 7,31 C 65,75 H 10,25
Gef. Si 7,22 (7,16) C 65,93 H 9,92

Das Produkt ist relativ hydrolysebeständig, übertrifft jedenfalls das vorige Glykolprodukt beträchtlich. Beim Stehen an der Luft tritt auch nach langer Zeit praktisch keine Veränderung ein. Verdünnte Säuren und Alkalien hydrolysieren in der Wärme in einigen Stunden.

3. Butin-(2,3)-diol-(1,4)-bis-(tricyclohexoxy-silan) (XXIII)

Ansatz mit: 4,3 g ($1/20$ Mol) reines Butindiol, 8 g ($1/10$ Mol) Pyridin und 100 cm^3 Chloroform; 36,1 g ($1/10$ Mol) $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O})_3\text{SiCl}$ und 75 cm^3 Chloroform.

Bei der Aufarbeitung wurde die Verbindung der obigen Formel als leicht bräunlich gefärbtes, viskoses Öl erhalten. Zur Reinigung wurde aus der Lösung in wenig Benzol viermal mit Acetonitril umgefällt und bei Zimmertemperatur im Vakuum gewichtskonstant getrocknet.

1,0961 (0,6473) g gaben 0,1768 (0,1043) g SiO_2
4,178 mg gaben 10,02 mg CO_2 und 3,56 mg H_2O .
 $\text{C}_{40}\text{H}_{70}\text{O}_8\text{Si}_2$ Molekulargewicht 735,09 Ber. Si 7,63 C 65,35 H 9,60
Gef. Si 7,55 (7,53) C 65,45 H 9,54

Beim Erhitzen oder Stehen an der Luft geht das Produkt in eine feste gummigelartige Masse von geringer Festigkeit über; ebenso nach längerer Zeit beim Aufbewahren in verschlossenen Glasgefäßen.

4. 1,8-Terpin-bis-(tricyclohexoxy-silan) (XXIV)

Ansatz mit: 8,6 g ($1/20$ Mol) cis-1,8-Terpin, 16 g ($1/5$ Mol) Pyridin und 100 cm^3 Chloroform; 36,1 g ($1/10$ Mol) $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O})_3\text{SiCl}$, gelöst in 50 cm^3 Chloroform.

Es wurde 3 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach entsprechender Aufarbeitung wurde das 1,8-Terpin-bis-(tricyclohexoxy-silan) als farbloses, weiches, zähes und klebriges, fädenziehendes Harz erhalten. Zur Reinigung wurde es viermal aus der Lösung in wenig Äther mit absol. Methanol umgefällt und zur Gewichtskonstanz gebracht.

0,7582 (1,3650) g gaben 0,1132 (0,2031) g SiO₂
3,925 mg gaben 9,70 mg CO₂ und 3,58 mg H₂O
0,3063 (0,5291) g in 17,62 (17,62) g Benzol ΔT 0,105° (0,184°).
D₄₆H₈₄O₈Si₂ Ber. Si 6,83 C 67,27 H 10,31 M 821,26
Gef. Si 6,97 (6,95) C 67,44 H 10,21 M 844 (832)

Das Produkt ist gegen Wasser weit beständiger als die vorhergehenden Verbindungen und wird bei langem Stehen an der Luft kaum verändert. Zur Hydrolyse ist längeres Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien erforderlich. In dünner Schichtdicke auf Glas-, Metall- oder andere Oberflächen aufgebracht, macht es diese wasserabstoßend.

Für eine Reihe von Präparaten sind wir der Chlorberag, Rheinfelden, und vor allem der Bad. Anilin- und Sodafabrik AG., Ludwigshafen/Rh., zu Dank verpflichtet.

Diese Arbeit und die zwei nächstfolgenden wurden vom Verband der Chemischen Industrie Badens e.V. durch Zuwendung einer Geldspende ermöglicht, ebenso konnten bei der Durchführung der Versuche Apparate, die durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft angeschafft wurden, benutzt werden, wofür diesen der Dank an dieser Stelle ausgesprochen wird.