

# Kondensationsprodukte der Methylchlorsilane mit Dioxybenzolen

VON MIHAILO JAČOVIĆ

## Inhaltsübersicht

Bei der Umsetzung von Dioxybenzolen mit Methylchlorsilanen entstehen Produkte, die, wenn man von Trimethylchlorsilan über Dimethyldichlorsilan zu Methyltrichlorsilan geht, einen Übergang von relativ kleinen Molekeln, wie es z. B. ein Trimethylsilyläther ist, zu Makromolekeln ähnlich wie bekannte Siliciumtetrachloridderivate, darstellen. Neben der Zahl der reaktiven Chloratome beeinflußt auch die Stellung der OH-Gruppen bei den Dioxybenzolen die Struktur der Produkte.

---

Bekannt sind die Arbeiten von VOLNOV und DOLGOW<sup>1)</sup>, und besonders die sorgfältigen Untersuchungen von SCHWARZ und KUCHEN<sup>2)</sup> über die Reaktionen zwischen Siliciumtetrachlorid und den Dioxybenzolen. Die letzteren Autoren gaben ein ausführliches Bild über den Reaktionsverlauf und die Produkte bei den Reaktionen von einzelnen Dioxybenzolen mit  $\text{SiCl}_4$ ; daraus sieht man, daß die Kombination des tetrafunktionellen Siliciumtetrachlorids mit dem difunktionellen Dioxybenzol ausnahmslos zur Entstehung der komplizierten Molekeln führt. Bei der Entstehung von solchen Molekeln spielt die Erscheinung der Brücken von Dioxybenzolresten zwischen Si-Atomen und von Ring-schlüssen eine wesentliche Rolle. Die Verschiedenheit der Struktur dieser komplizierten Molekeln ist dabei auch durch die Stellung der OH-Gruppen im Kern bedingt.

Unsere früheren Arbeiten über die Reaktionen zwischen Methylchlorsilanen und Dioxybenzolen<sup>3)</sup> zeigten die verschiedenen experimentell möglichen Wege. Nach diesen ersten Arbeiten wollten wir die ganze Reihe von Möglichkeiten, die die Kombination der einzelnen Methylchlorsilane mit einzelnen Dioxybenzolen bietet, untersuchen. Dabei schien uns interessant vor allem der Einfluß der funktionellen Stufe der Methylchlorsilane, sowie der Stellung der OH-Gruppen im Kern. Von diesem Gesichtspunkt aus wurden die Untersuchungen der Reaktionen zwischen Trimethylchlorsilan, Dimethyldichlorsilan und Methyltrichlorsilan mit Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon unter-

---

<sup>1)</sup> J. VOLNOV u. B. DOLGOW, J. allg. Chem. [Shurnal Obschtschei Chimii] (UdSSR) **10**, 550 (1940).

<sup>2)</sup> R. SCHWARZ u. W. KUCHEN, Z. anorg. allg. Chem. **266**, 185 (1951).

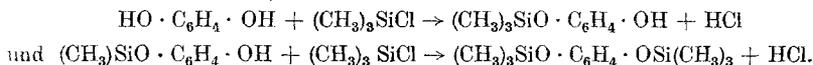
<sup>3)</sup> S. RADOŠAVLJEVIĆ, M. JAČOVIĆ, M. DRAGOJEVIĆ, Ber. chem. Ges. Beograd, **20**, 273 (1955); **21**, 47 (1956).

nommen. Molekulargewichtsbestimmungen wurden auch an den genannten, früher hergestellten, einfach gebauten Molekeln durchgeführt. Diese Untersuchungen haben gezeigt, daß im Falle der Reaktion zwischen dem monofunktionellen Methylchlorsilan mit irgendeinem Dioxybenzol und bei der Reaktion zwischen dem difunktionellen Methylchlorsilan mit o-Dioxybenzol verhältnismäßig einfach gebaute Molekeln entstehen, daß aber in anderen Fällen komplizierte Molekeln, die an diejenigen von SCHWARZ und KUCHEN dargestellten Verbindungen erinnern, entstehen.

### 1. Reaktion zwischen Trimethylchlorsilan und Dioxybenzolen

Wie zu erwarten, führt die Reaktion zwischen TCS und Dioxybenzolen zur Bildung einfacher Verbindungen, wie es Mono- oder Di-Trimethylsilyläther der Dioxybenzole sind. Zum Unterschied von dem früher benutzten Verfahren wandelten wir diesmal das Verhältnis der Reaktionsteilnehmer ab. Nimmt man ein Verhältnis 3 TCS:1 Dioxybenzol, so erhält man einen Di-Äther; umgekehrt bei einem Verhältnis von 1:1 bekommt man nur noch Mono-Äther.

Die Reaktionen wurden in der Weise ausgeführt, daß man zur ätherischen Lösung jener Komponente die im Überschuß sein sollte, unter Zugabe von etwas Aktivkohle und unter Erhitzung bis zum Sieden, die ätherische Lösung der anderen Komponente zufließen ließ. Nach beendeter Reaktion wurde durch Destillation beim gewöhnlichen Druck zuerst das Lösungsmittel und unverbrauchtes Silan entfernt, dann das Reaktionsprodukt abdestilliert. Die entstandenen Äther stellen meist ölähnliche Flüssigkeiten mit einem Siedepunkt etwa um 25–35° unter dem Siedepunkt des entsprechenden Dioxybenzols dar. Das Reaktionsprodukt wurde der Si-Bestimmung und der Molekulargewichtsbestimmung kryoskopisch in Benzol unterworfen. Auf Grund dieser Bestimmungen kann man leicht folgenden Ablauf annehmen:



In dieser Art wurden die in Tab. 1 wiedergegebenen Äther dargestellt. Alle diese Äther sind mit Äther, Benzol, Chloroform usw. mischbar. Wasser, verdünnte Säuren und Alkalien hydrolysieren sie unter Entstehung von Hexamethyldisiloxan und Dioxybenzol.

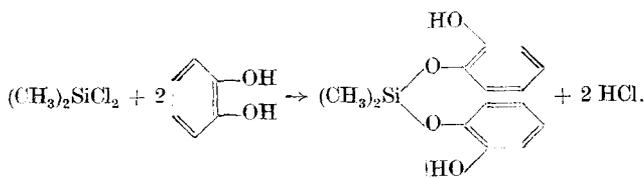
### 2. Reaktion zwischen Dimethyldichlorsilan und Dioxybenzolen

Nachdem wir früher mit einem Verhältnis DDS:Brenz-

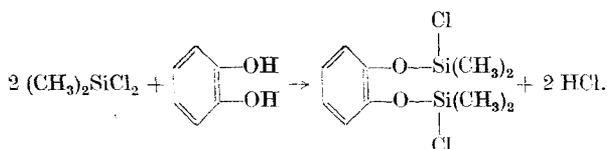
Tabelle 1  
Trimethylsilyl-Äther der Dioxybenzole

Verbindung	Siedepunkt
Brenzcatechin Mono-Äther	226°
Brenzcatechin Di-Äther	220°
Resorcin Mono-Äther	244°
Resorcin Di-Äther	239°
Hydrochinon Mono-Äther	249°
Hydrochinon Di-Äther	252°

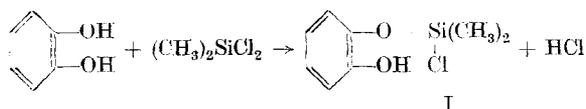
catechin = 1:1 die Verbindung  $C_6H_4O_2Si(CH_3)_2$  dargestellt hatten, änderten wir jetzt das Verhältnis von 1:3 bis 3:1, um die Möglichkeit der Verknüpfung zweier Brenzcatechinreste an einem Si-Atom zu prüfen:



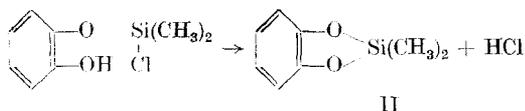
Auch die Möglichkeit der Verätherung des Brenzcatechins durch zwei DDS-Molekeln erschien denkbar:



Wir konnten aber in allen Fällen nur die Entstehung der Verbindung  $C_6H_4O_2Si(CH_3)_2$  feststellen. Wir erhielten kein Kondensationsprodukt mit freien OH-Gruppen oder einen Chloresther. Den Grund dafür muß man in der Stellung der OH-Gruppen bei Brenzcatechin suchen. Die Nähe der OH-Gruppen bedingt, daß sich nach der Umsetzung



sofort die Reaktion



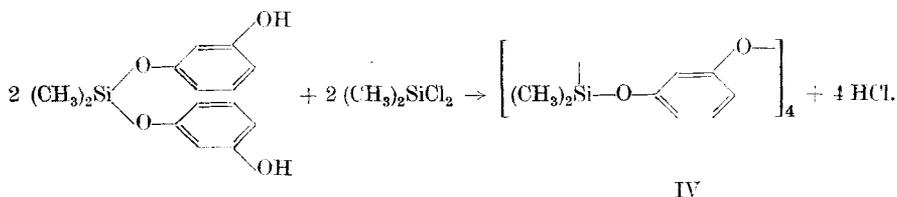
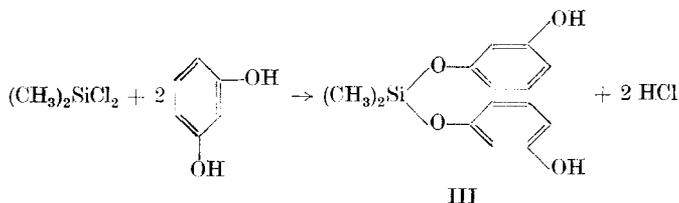
anschließt, so daß die oben angegebenen Reaktionen unmöglich werden.

Führt man aber die Reaktion zwischen DDS und m- oder p-Dioxybenzol durch, so ändert sich das Bild wesentlich.

Läßt man eine Lösung von DDS in eine verdünnte ätherische Resorcinlösung, die unter geringer Zugabe von Aktivkohle zum Sieden gebracht ist, zutropfen, so daß man ein Verhältnis 1 DDS auf 2 Resorcin hat, beobachtet man keine starke HCl-Abspaltung. Nach beendeter Reaktion, durch Erhitzen auf etwa 100° entfernt man Lösungsmittel und unverbrauchtes DDS; es verbleibt eine viskose braunrot gefärbte Flüssigkeit, die beim Abkühlen erstarrt. Unter vermindertem Druck (15 Torr) durch Erhitzen bis 150° bekommt man ein Destillat, das durch Schmelzpunkt- und Si-Bestimmung als Resorcin erkannt wird. Nach dem Erhitzen auf 250° (15 Torr) verbleibt noch eine braune ölige Flüssigkeit,

die nur langsam beim Erkalten kristallisiert. Die Kristalle sind leicht in Äther, Benzol und Chloroform löslich. Der Schmelzpunkt ist sehr unscharf. Gehalt an Si ist 17,05%, was einer Verbindung mit 1 Si-Atom und 1 Resorcin entspricht. Molekulargewichtsbestimmung ergab den Wert um 683, d. h. etwa 4mal soviel wie für die Verbindung  $C_6H_4O_2Si(CH_3)_2$ .

Auf Grund dieser analytischen Angaben und unter Berücksichtigung der Verknüpfung der Si-Atome über Dioxybenzolreste und der Erscheinung des Ringschlusses, stellen wir uns den folgenden Reaktionslauf vor:



Wenn man aber die Reaktion in einer konzentrierten Lösung ausführt, so erhält man als Reaktionsprodukt ein sehr viskoses, braun-gefärbtes Öl, das kaum die Neigung zum Kristallisieren aufweist. Si-Gehalt von 16,80% zeigt auch hier ein Verhältnis 1 Si:1 Resorcin, doch ist das Molekulargewicht viel größer; obwohl die gewöhnlichen kryoskopischen Methoden nicht mehr genügen, kann man sagen, daß das Molekulargewicht größer als 2500 ist. Ein so hoher Polymerisationsgrad ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß in konzentrierten Lösungen vorwiegend eine lineare Polymerisation stattfindet; umgekehrt sind die Bedingungen für Ringschlüsse in verdünnten Lösungen günstiger.

Hydrochinon weist bei den Reaktionen mit DDS fast genau dasselbe Verhalten wie Resorcin auf. Hier konnte das Reaktionsprodukt aus der Mischung mit Hydrochinon durch eine Extraktion mit Benzol rein gewonnen werden, da es sich sehr gut, Hydrochinon aber praktisch gar nicht in Benzol auflöst.

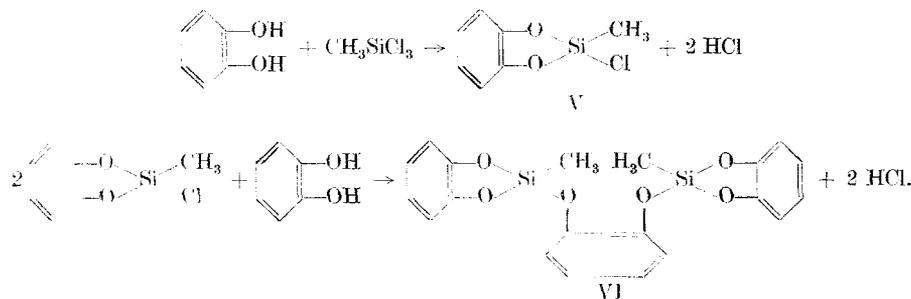
Das Produkt aus verdünnten Lösungen ist auch hier mikrokristallin, Molekulargewicht 680, und aus konz. Lösungen eine ölige Flüssigkeit mit Molekulargewicht 2000. Si-Gehalt 16,95 und 16,72% zeigt das Verhältnis 1 Si:1 Hydrochinon. So darf man schließen, daß die Reaktion zwischen DDS und Hydrochinon zuerst zur Bildung der Verbindung analog III, und dann unter Polymerisation zu ringförmigen Molekeln analog IV führt.

Alle Produkte, die durch Kondensation von DDS mit Dioxybenzolen entstehen, unabhängig von dem Polymerisationsgrad, sind sehr gut in organischen Lösungsmitteln löslich. Bei der Hydrolyse wird Dioxybenzol wieder frei und Silanreste erscheinen in einem Dimethylpolysiloxan.

### 3. Reaktion zwischen Methyltrichlorsilan und Dioxybenzolen

Je weniger Methylreste an ein Silan gebunden sind, d. h. je mehr sich das Silan dem  $\text{SiCl}_4$  nähert, desto mehr erinnern der Reaktionslauf und die Reaktionsprodukte an die mit  $\text{SiCl}_4$ . Allerdings spielt auch hier die Stellung der OH-Gruppen im Kern eine wesentliche Rolle: man merkt einen großen Unterschied zwischen Produkten mit o-Dioxybenzol und den Produkten mit m- oder p-Dioxybenzol. Die letzteren sind einander ähnlich. Dies kann man dadurch deuten, daß beim o-Dioxybenzol die Verknüpfung eines Si-Atoms an beiden OH-Gruppen möglich, bei der m- oder p-Stellung unmöglich ist, daher erfolgt in letzteren Fällen stärkere Vernetzung.

Das Reaktionsprodukt mit Brenzcatechin wurde schon früher von uns dargestellt. Sehr wahrscheinlich entsteht es wie das Derivat von  $\text{SiCl}_4$  über einen Chloresther V, welcher nur noch bis zur Verbindung VI kondensiert werden kann:

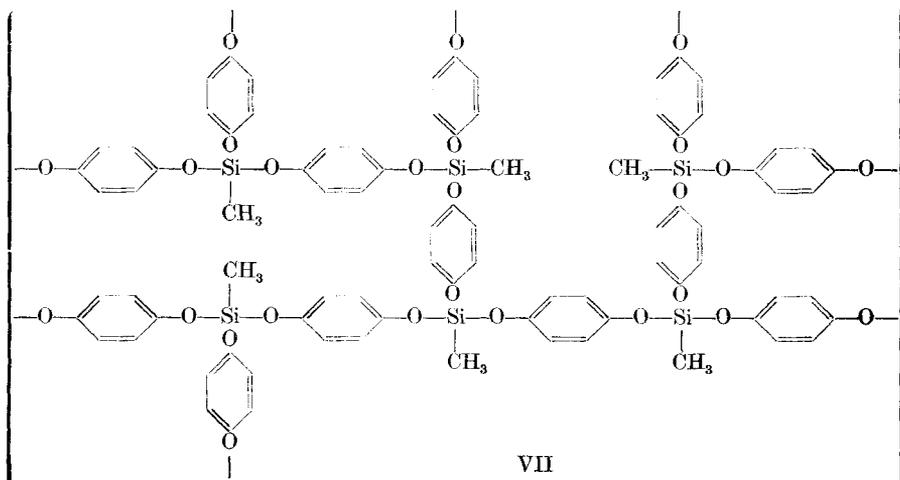


Obwohl die Verbindung VI gewisse Eigenschaften der Harze aufweist, wie z. B. mechanische Eigenschaften und unscharfer Schmelzpunkt, zeigte sich nach jetzt ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen die Formel VI als richtig.

Die Reaktionen zwischen MTS und Resorcin oder Hydrochinon führten wir mit einem Verhältnis 1 MTS:3 Dioxybenzol in ätherischer Lösung durch. Nach beendeter Reaktion wurde die vorher vom Lösungsmittel befreite Reaktionsmischung einer Vakuum-Destillation oder Sublimation unterworfen. Es hat sich beim Resorcin und beim Hydrochinon gezeigt, daß man beim Erhitzen bis  $180^\circ$  (0,1 Torr) nur reines Dioxybenzol abtrennen kann.

Das Reaktionsprodukt mit Resorcin erscheint als braunes Harz, das sich kaum in organischen Lösungsmitteln auflöst. Si-Gehalt von 13,0%, wie das Verhalten gegenüber den organischen Lösungsmitteln zeigt, daß eine starke Vernetzung aufgetreten ist, obwohl noch Resorcinreste mit freien OH-Gruppen vorhanden sein müssen (Si-Gehalt für eine maximalvernetzte Verbindung analog VII ist 13,69%).

Das Reaktionsprodukt mit Hydrochinon, durch Sublimation von überschüssigem Hydrochinon befreit, stellt ein hellgrün oder hellgelb gefärbtes Pulver dar; es ist ganz unlöslich in organischen Lösungsmitteln und ergab einen Si-Gehalt von 13,71%. Dasselbe Reaktionsprodukt erhält man auch nach dem Herauslösen des Hydrochinons aus der Mischung mit Äther. Es handelt sich sicherlich um die Molekel VII:



Auffallend ist die Löslichkeit der Kondensationsprodukte von MTS mit Resorcin und Hydrochinon während des Ablaufs der Reaktion, im Gegensatz zur Unlöslichkeit nach dem Entfernen des Lösungsmittels und nach dem Erhitzen auf etwa 100–150°. Den Grund hierfür sehen wir in einer Vernetzung während des Erhitzens.

Die Hydrolyse der Kondensationsprodukte mit MTS wird wesentlich durch die bei begonnener Hydrolyse entstandene Siloxanhaut vermindert. Komplette Hydrolyse läßt sich durch die Einwirkung von Alkalien oder Säuren ausführen.

## Experimenteller Teil

### 1. Reaktionen mit Trimethylchlorsilan

Es werden nur Beispiele gegeben; die anderen Verbindungen wurden in ähnlicher Weise dargestellt.

**Mono-Trimethylsilyläther des Brenzcatechins.** Die Lösung von 11 g Brenzcatechin in 50 cm<sup>3</sup> Äther wurde, unter Zugabe von etwas Aktivkohle, zum Sieden erhitzt; zu der Lösung ließ man im Laufe einer Stunde die Lösung von 10,9 g TCS (0,1 Mol) in 20 cm<sup>3</sup> Äther zutropfen. Danach wurde die Reaktionsmischung noch weitere 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde die Aktivkohle durch Filtrieren entfernt, dann der Äther abdestilliert und zuletzt die Temperatur gesteigert, so daß man bei 220–228° ein Destillat erhielt, das nach wiederholter Destillation folgende Zusammensetzung zeigte.

Si-Bestimmung:

0,2660; 0,1933 g Substanz ergaben 0,0891; 0,0640 g SiO<sub>2</sub>

gef. Si 15,65; 15,45%;

ber. für die Verbindung (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH 15,40% Si.

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch in Benzol):

gef. 185; 184; 186;

ber. für die Verbindung (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH 182.

**Di-Trimethylsilyläther des Resorcins.** Die Lösung von 16,2 g TCS (0,15 Mol) in 50 cm<sup>3</sup> Äther wurde unter Zugabe von wenig Aktivkohle zum Sieden gebracht, und dann ließ man während einer Stunde die Lösung von 5,5 g Resorcin (0,05 Mol) zutropfen. Die Reaktionsmischung wurde weiter wie in obigem Beispiel behandelt. Durch wiederholte Destillation erhielten wir bei gewöhnlichem Druck und etwa 240° ein Destillat von folgender Zusammensetzung.

Si-Bestimmung:

0,2175; 0,1658 g Substanz ergaben 0,1024; 0,0777 g SiO<sub>2</sub>;

gef. Si 22,00; 21,90%;

ber. für die Verbindung (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 22,06%.

Molekulargewichtsbestimmung ergab die Werte: 251; 254;

ber. für die Verbindung (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 254,4.

## 2. Reaktionen mit Dimethyldichlorsilan

Auf demselben Wege wie in obigen Beispielen wurden die Reaktionen von DDS mit Brenzcatechin ausgeführt; das Verhältnis DDS:Brenzcatechin war in verschiedenen Versuchen 3:1, 1:1, 1:3. In allen Versuchen zeigte das Destillat bei 108° (15 Torr) dieselbe Zusammensetzung, wie man das aus folgenden analytischen Angaben sieht.

Si-Bestimmung:

0,3671; 0,1776; 0,2745 g Substanz ergaben 0,1321; 0,0645; 0,0994 g SiO<sub>2</sub>;

gef. Si 16,81; 16,97; 16,92%;

ber. für II 16,88%.

Molekulargewichtsbestimmung ergab die Werte 166; 167; 168;

ber. für II 166.

Mit Resorcin in verdünnter Lösung führte man die Reaktion so aus, daß zu einer Lösung von 22 g Resorcin (0,2 Mol) in 500 cm<sup>3</sup> Äther unter Erhitzen bis zum Sieden 12,9 g DDS (0,1 Mol) in einer Stunde zugegeben wurde und noch drei Stunden weiter erhitzt wurde. Dann wurde das Lösungsmittel und überschüssiges DDS abdestilliert; bei weiterem Erhitzen bis 150° (15 Torr) konnte man ein Destillat erhalten, dieses kristallisiert leicht und stellt nach Schmelzpunkt- und Si-Bestimmung reines Resorcin dar. Als Rück-

stand bleibt noch eine ölige braune Flüssigkeit, die nur langsam kristallisiert. Dieser Rückstand wurde der Analyse unterworfen.

Si-Bestimmung:

0,4156; 0,2414 g Substanz ergab 0,1514; 0,0882 g SiO<sub>2</sub>

gef. Si 17,02; 17,07% Si;

ber. für IV 16,88% Si.

Molekulargewichtsbestimmung:

gef. 690; 670; 688;

ber. für IV 665.

Wenn man die Reaktion mit Resorcin in konzentrierter Lösung ausführt, mit 50 cm<sup>3</sup> statt 500 cm<sup>3</sup> Äther, so bekommt man als Reaktionsprodukt eine ölige Flüssigkeit, die keine Neigung zum Kristallisieren aufweist. Si-Gehalt gef. 16,81; 16,79%. Molekulargewicht kann man nicht genau bestimmen, doch liegt es nach kryoskopischen Messungen über 2500.

Die Umsetzungen mit Hydrochinon in verdünnten und konzentrierten Lösungen wurden mit den Mengen, die jenen beim Resorcin gebrauchten entsprechen, durchgeführt. Nachdem das Lösungsmittel und DDS abdestilliert wurden, konnte man die zurückgebliebene kristallinische Masse mit Benzol behandeln und aus der Benzollösung gelbgefärbtes öliges Reaktionsprodukt gewinnen. Bei der Ausführung in verdünnter Lösung kristallisiert das Reaktionsprodukt langsam, was aber nicht der Fall mit dem aus der konzentrierten Lösung gewonnenen ist.

Si-Bestimmung:

0,3344; 0,3265 g Substanz ergaben (aus verd. Lösung) 0,1222; 0,1174 g SiO<sub>2</sub>;

gef. Si 17,10; 16,80%;

ber. für die Verbindung analog IV 16,88% Si.

0,2352; 0,1738 g Substanz (aus konz. Lösung) ergaben 0,0843; 0,0621 g SiO<sub>2</sub>;

gef. Si 16,75; 16,69%.

Molekulargewichtsbestimmung:

Das Reaktionsprodukt aus verdünnten Lösungen ergab die Werte 682, 690, 670. Das Produkt aus konzentrierten Lösungen ergab Werte, die über 2000 lagen.

Alle Kondensationsprodukte von DDS mit Dioxybenzolen zeichnen sich durch gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aus. Bei der Hydrolyse entsteht neben dem Dioxybenzol noch ein Dimethylpolysiloxan.

### 3. Reaktionen mit Methyltrichlorsilan

Die Umsetzung mit Brenzcatechin wurde wiederholt, weil wir die vorher nur auf Grund der Si-Bestimmungen angenommene Formel kontrollieren wollten. 11 g Brenzcatechin (0,1 Mol) zusammen mit 15 g MTS (0,1 Mol) wurde in 100 cm<sup>3</sup> Äther aufgelöst und unter Aktivkohlezugabe 4 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Später wurde Äther und überschüssiges MTS, und unter vermindertem Druck bei etwa 240° (15 Torr) das Reaktionsprodukt abdestilliert; letzteres erstarrt beim Abkühlen zu einem glasartigen Harz.

Si-Bestimmung:

0,3414; 0,2415 g Substanz ergaben 0,1002; 0,0714 g SiO<sub>2</sub>;

gef. Si 13,71; 13,81%;

ber. für VI 13,69% Si.

Molekulargewichtsbestimmung:

gef. 415; 417; 411;

ber. für VI 410.

Mit Resorcin, 16,5 g (0,15 Mol), wurden auch 7,5 g MTS (0,05 Mol) in 100 cm<sup>3</sup> Äther aufgelöst und unter Zugabe einer geringen Menge Aktivkohle 4 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Dann wurde Aktivkohle durch Filtrieren entfernt, Äther und überschüssiges MTS abdestilliert, und nachher die Temperatur gesteigert und der Druck vermindert. Das Destillat ist reines Resorcin, das trotz der Bedingungen (150° bei 0,1 Torr) keine Si-haltige Substanz enthält. Der Rest erscheint in Form eines Harzes, das sich kaum in organischen Lösungsmitteln löst.

Si-Bestimmung:

0,2946; 0,3299 g Substanz ergaben 0,0814; 0,0927 g SiO<sub>2</sub>;

gef. Si 12,91; 13,13%.

Auf dieselbe Weise und mit gleichen entsprechenden Mengen wurde die Umsetzung beim Hydrochinon durchgeführt. Beim Erhitzen auf 150° im Vakuum erfolgt eine Sublimation des Hydrochinons; das Sublimat ist reines Hydrochinon. Der Rest bildet eine grünlich-gelb gefärbte Masse, die man leicht pulvern kann, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und anderen.

Dieselbe Substanz erhält man, indem man die von leichtsiedenden Anteilen befreite Reaktionsmischung in Äther auflöst; der Rest ist in diesem Falle das oben genannte Reaktionsprodukt.

Si-Bestimmung:

0,3088; 0,2899 g Substanz ergaben 0,0907; 0,0847 g SiO<sub>2</sub>

gef. Si 13,72; 13,65%;

ber. für VII 13,69% Si.

*Beograd, Chemisch-Technisches Institut, Technologische Fakultät der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 3. August 1956.