Organoorganoxysilane mit ringförmiger Struktur

Von ROSHDY M. ISMAIL *

Aus dem Forschungslaboratorium der Firma Hans J. Zimmer, Frankfurt/Main

(Z. Naturforschg. **19 b**, 873—874 [1964]; eingegangen am 23. Januar 1964)

Siebengliedrige Organoorganoxysilane zeichnen sich durch eine Reihe wertvoller Eigenschaften aus. Die Verbindungen werden durch Ringschluß substituierter difunktioneller Silane mit 2.2'-Diphenol erhalten.

Siebengliedrige siliciumorganische Verbindungen der allgemeinen Formel

konnten in sehr guten Ausbeuten hergestellt werden. Die hochsiedenden, viskosen Verbindungen sind bei hohen Temperaturen gut destillierbar. Sie zeichnen sich durch thermische Stabilität, relativ gute Hydrolysebeständigkeit und einen tiefen Stockpunkt aus. Der Ringschluß mit 2.2'-Diphenol bewirkt infolge sterischer Hinderung¹ gute Stabilität. Durch Variation der Organo- und Organoxygruppen R¹ und R² lassen sich die Eigenschaften beliebig modifizieren. Es ist bekannt, daß Tetraorganosilane außerordentlich stabil sind². Sie übertreffen Tetraorganoxysilane in ihrer thermischen Beständigkeit³ und hydrolytischer Resistenz. In Organoorganoxysilanen verhalten sich niedrige Alkoxygruppen siliciumfunktionell. Sie ähneln in ihrem chemischen Verhalten Halogenresten und können wie diese Substitutionsreaktionen eingehen. Sie sind demzufolge sehr hydrolyseempfindlich. Mit zunehmender Größe des Organo- oder Organoxyrestes erhöht sich jedoch die Hydrolyse-resistenz und die thermische Beständigkeit.

Als Ausgangsstoffe zur Herstellung beständiger Organoorganoxysilane dienen 2.2'-Diphenol, aliphatische oder aromatische Hydroxyverbindungen und di- oder trifunktionelle Organosilane. Die Umsetzung kann durch Umesterung oder Kondensation erfolgen. Geringe Mengen der Alkalisalze der Hydroxyver-

bindungen beschleunigen die Umesterungsreaktion katalytisch⁴. Alle Verbindungen lassen sich bei höheren Temperaturen unzersetzt destillieren. Sind hingegen im Molekül ausschließlich Si-O-C-Bindungen enthalten, so kann im Verlaufe der Destillation Umesterung erfolgen⁵. Bei der Destillation von Diorganoxydiphendioxysilanen scheidet sich der Kieselsäure-ester des 2.2'-Diphenols als hochschmelzende (Schmp. 322 °C) weiße Verbindung ab:

Analyse: Gef. C 73,1 H 4,3 Si 7,2,
Ber. C 72,7 H 4,1 Si 7,1.

Die hergestellten Verbindungen eignen sich u. a. als Wärmeübertragungsmittel^{6,7} und hydraulische Flüssigkeiten⁸.

Es wurden folgende Verbindungen dargestellt: Diphenyl-diphendioxy-silan (I), Dimethyl-diphendioxy-silan (II), Phenyl-octoxy-diphendioxy-silan (III), Phenyl-decoxy-diphendioxy-silan (IV), Phenyl-2-methyl-4-*tert*-hexylphenoxy-diphendioxy-silan (V), Phenyl-phenoxy-diphendioxy-silan (VI), Phenyl-cyclododecoxy-diphendioxy-silan (VII), Phenyl-1-methyl-4-äthylhexoxy-diphendioxy-silan (VIII), Phenyl-1.4-diäthylhexoxy-diphendioxy-silan (IX), Phenyl-1-methyl-4-äthyl-octoxy-diphendioxy-silan (X), Phenyl-1.4-diäthyl-octoxy-diphendioxy-silan (XI).

Die Analysen und Eigenschaften der Verbindungen ergeben sich aus Tab. 1.

* unter Mitarbeit von P. OLSCHESKI und B. GELLENBECK.

¹ H. S. NAMETKIN, A. V. TOPSCHILJEV u. F. F. MATSCHUS, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **83**, 705 [1952].

² W. L. IPATIEV u. B. DOLGOV, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 1220 [1929].

³ G. FRITZ u. B. RAABE, Z. anorg. allg. Chem. **286**, 149 [1956].

⁴ R. M. ISMAIL, Z. Naturforschg. **18 b**, 582 [1963].

⁵ R. M. ISMAIL, Z. Naturforschg. **18 b**, 1122 [1963].

⁶ U.S.-Pat. 2.674.579.

⁷ Brit.-Pat. 696.237.

⁸ U.S.-Pat. 2.701.803.

Ver- bindung	Analysen						Physikalische Daten				Ausbeute [%]
	C		H		Si		Sdp. [°C]	Druck [mm]	n_{20}^D	n_{70}^D	
	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.					
I	78,2	78,7	4,7	5,0	7,9	7,7	235—236	0,5	(fest: Fp. = 40 °C)	—	83
II	69,3	69,4	5,7	5,8	11,6	11,6	136	2,5	(fest: Fp. = 124 °C)	—	91
III	74,1	74,6	6,9	7,2	6,8	6,7	230—235	0,8	1,5662	—	85
IV	75,9	75,3	7,2	7,7	6,5	6,3	241—245	0,8	1,5556	—	80
V	77,0	77,5	6,5	6,7	6,0	5,8	275—280	1,5	—	1,5728	82
VI	75,3	75,4	4,8	4,7	7,4	7,3	228—230	1,5	1,5451	—	80
VII	76,0	76,2	7,6	7,7	5,9	5,9	297—302	2,5	—	1,5615	91
VIII	74,5	75,0	7,3	7,5	6,6	6,5	210—216	0,2	1,5488	—	84
IX	74,9	75,3	7,5	7,7	6,4	6,3	220—224	0,3	1,5484	—	89
X	75,2	75,6	8,1	7,9	6,3	6,1	226—228	0,3	1,5418	—	83
XI	75,4	75,9	8,3	8,1	6,1	5,9	235—236	0,6	1,5400	—	87

Tab. 1. Analysen und Eigenschaften der Verbindungen.

Praktischer Teil

Diphenyl-diphendioxy-silan

Zu 50,6 g (0,20 Mol) Diphenyldichlorsilan werden unter stürmischem Rühren rasch 16,0 g (0,50 Mol) abs. Methanol getropft. Durch zweistündiges Erhitzen am Rückfluß unter Durchleiten von trockenem Stickstoff wird die Reaktion vervollständigt. Nach Zugabe eines innigen Gemisches aus 37,05 g (0,199 Mol) 2,2'-Diphenol und 0,23 g (0,001 Mol) des entsprechenden Dinatriumsalzes wird für eine weitere Stde. unter Rühren erhitzt. Das entstehende Methanol wird abgezogen und der Rückstand unter Vakuum destilliert. Diphenyl-diphendioxy-silan geht bei 235–236 °C (0,5 mm) über. Ausbeute: 61 g (83%).

Phenyl-cyclododecoxy-diphendioxy-silan

42,3 g (0,20 Mol) Phenyltrichlorsilan und 52,2 g (0,66 Mol) Pyridin werden in 250 ml abs. Benzol gelöst und unter Rühren tropfenweise mit einer konzentrierten benzolischen Lösung von 36,9 g (0,20 Mol)

Cyclododecanol versetzt. Durch einstündiges Kochen am Rückfluß wird die Reaktion beendet. Nach tropfenweiser Zugabe einer konzentrierten benzolischen Lösung von 37,2 g (0,20 Mol) 2,2'-Diphenol wird eine weitere Stde. am Rückfluß erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird filtriert, anschließend zentrifugiert und nach Abziehen des Lösungsmittels unter Vakuum destilliert. Phenyl-cyclododecoxy-diphendioxy-silan geht bei 297–302 °C (2,5 mm) über. Ausbeute: 86 g (91%).

Phenyl-1-methyl-4-äthylhexoxy-diphendioxy-silan

16,6 g (0,10 Mol) des Natriumsalzes von 5-Äthylheptanol-2 werden in 100 ml abs. Toluol gegeben und beim Siedepunkt des Lösungsmittels unter Rühren tropfenweise mit 21,2 g (0,10 Mol) Phenyltrichlorsilan versetzt. Nach 2–4 Stdn. werden 23,0 g (0,10 Mol) des Dinatriumsalzes von 2,2'-Diphenol zugegeben. Es wird 2–4 Stdn. am Rückfluß gekocht. Toluol wird abgezogen und der Rückstand unter Vakuum destilliert. Phenyl-1-methyl-4-äthylhexoxy-diphendioxy-silan geht bei 210–216 °C (0,2 mm) über. Ausbeute: 36,5 g (84%).