DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

# PATENTSCHRIFT

(12) Ausschließungspatent

(19) DD (11) 282 693 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) C 07 F 7/08

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 07 F / 327 940 7 (22) 25.04.89 (44) 19.09.90

(71) siehe (73)
(72) Grasnick, Gerd, Dipl.-Ing.; Zimmermann, Heinz, Prof. Dipl.-Chem., DD
(73) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD

## (54) Verfahren zur Herstellung bifunktioneller Siloxane

(55) 1,3-kohlenstofffunktionelle Disiloxane; Hydrosilylierung; polymerisationsfähige Disiloxane; Dimerisierung; 1,1,3,3,-Tetramethyl-1,3-bis/3-(2-methyl-methylpropionato)/-disiloxan

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung bifunktioneller Siloxane durch Hydrosilylierung von Methylmethacrylat mit Methyldichlorsilan und anschließender Umsetzung mit Methylmagnesiumiodid zum Trimethyl-3-/2-methyl-methylpropionato/silan, das durch Abspaltung einer Methylgruppe zum erfindungsgemäßen 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-bis/3-(2-methyl-methylpropionato)/-disiloxan dimerisiert wird. Die synthetisierten Disiloxane sind befähigt, Kettenverknüpfungen durch Umesterungs- bzw. Umamidierungsreaktionen einzugehen.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung bifunktioneller Siloxane, insbesondere eines stabilen, zu Umesterungs- und Umamidierungsreaktionen mit organischen Verbindungen befähigten 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-bis/3-(2-methyl-methylpropionato)/-disiloxanes, **gekennzeichnet dadurch,** daß das auf bekannte Weise durch Hydrosilylierung von Methylmethacrylat mit Methyldichlorsilan und anschließende Umsetzung mit Methylmagnesiumiodid hergestellte Trimethyl-3-/2-methyl-methylpropionato/silan innerhalb eines Zeitraumes von 0,25 bis 3,5 Stunden in auf 0 bis 20°C temperierte, konzentrierte Schwefelsäure gegeben wird, wobei das Masseverhältnis Trimethyl-3-/2-methyl-methylpropionato/silan zu Schwefelsäure 1:1 bis 1:10 beträgt, nachfolgend das Gemisch über einen Zeitraum von 0,5 bis 2,5 Stunden erwärmt, in eine auf 0 bis 2°C temperierte, Eis enthaltende wäßrige Phase unter gleichzeitigem Zusatz von 50 bis 1000 Masseanteilen organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln, bezogen auf 100 Masseanteile Silan, eingebracht und anschließend die organische Phase in bekannter Weise mit Wasser gewaschen und getrocknet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß als organische Lösungsmittel aromatische und/oder aliphatische und/oder halogenierte Kohlenwasserstoffe verwendet werden können.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch,** daß als aromatische Kohlenwasserstoffe Toluen und/oder Benzen und/oder Xylen verwendet werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch,** daß als aliphatische Kohlenwasserstoffe Hexan und/oder Heptan verwendet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch,** daß als halogenierter Kohlenwasserstoff Tetrachlorkohlenstoff verwendet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch,** daß 120 bis 200 Masseanteile organisches Lösungsmittel bezogen auf 100 Masseanteile Silan eingesetzt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß das Masseverhältnis von Trimethyl-3-/2-methyl-methylpropionato/silan zu Schwefelsäure 1:2 bis 1:6 beträgt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß der Zugabezeitraum des Trimethyl-3-/2-methyl-methylpropionato/silans zur Schwefelsäure 1,0 bis 3,0 Stunden beträgt.
9. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Nacherwärmung 1,0 bis 2,0 Stunden beträgt.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines stabilen, mit anderen kohlenstoffunktionellen Verbindungen reaktionsfähigen, zur Oligomerisierung mit cyclischen Siloxanen befähigten Disiloxans, welches geeignet ist, Kettenverknüpfungen durch Umesterungs- bzw. Umamidierungsreaktionen zu ermöglichen.
Die Erfindung ist anwendbar in der chemischen Industrie.

**Charakteristik des bekannten Standes der Technik**

Stabile, 1,3-kohlenstoffunktionelle Disiloxane werden üblicherweise durch die Anlagerung einer doppelbindungshaltigen Verbindung, welche noch eine weitere reaktive Gruppierung im Molekül besitzt, an ein entsprechendes, 1,3-siliciumwasserstoffunktionelles Disiloxan hergestellt (Hydrosilylierung). Eine solche doppelbindungshaltige Verbindung ist z.B. Allyl-2,3-epoxypropylether, Allyloxytrimethylsilan zw. Allylalkohol oder Allylchlorid. Das 1,3-siliciumwasserstoffunktionelle Disiloxan ist z.B. 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan. Für die genannten Verbindungen ist die Anlagerung in der Literatur beschrieben (Greber, G.; Jäger, S.: Makromol. Chem. 57 [1962] 150; Koßmehl, G.; Neumann, W.; Schäfer, H.: Makromol. Chem. 187 [1986] 1381).
Auf diesem Wege gelingt jedoch nicht die Anlagerung von Methylmethacrylat zur Herstellung von 1,1,3,3,-Tetramethyl-1,3-bis/3-(2-methyl-methylpropionato)/disiloxan, das für Umesterungs- oder Umamidierungsreaktionen mit geeigneten organischen Verbindungen eingesetzt werden kann. Bei dem Versuch der Additionsreaktion entsteht neben Polymethylmethacrylat ein oligomeres Polysiloxan (s. Vergleichsbeispiel).
Aus der Literatur ist weiterhin die Herstellung funktionalisierter Silane durch Hydrosilylierung doppelbindungshaltiger, noch weitere funktionelle Gruppen tragender Verbindungen bekannt und für das Trimethyl-2-methyl-methylpropionatosilan beschrieben (Sommer, L.A. et. al.: J. Amer. Chem. Soc. 79 [1957] 2764). Bekannt ist auch die Möglichkeit der Dimerisierung solcherart funktionalisierter Silane mit konzentrierter Schwefelsäure (Sommer, L.H.: US 2589446 [1952]).
Dieses Verfahren ist jedoch in der bisher beschriebenen Form ungeeignet, Disiloxane mit stabilen Organoesterendgruppen (wie z.B. die 2-Methyl-methylpropionato-Gruppe) herzustellen. Die starke hydrolytische Wirkung der verdünnten Schwefelsäure, die im Ergebnis der Hydrolyse des Schwefelsäureadduktes zum Disiloxan entsteht, ermöglichte nur die Herstellung von

carboxylfunktionellen Disiloxanen, die einer Umesterungs- bzw. Umamidierungsreaktion entsprechend dem Ziel dieser Erfindung nicht zugänglich sind. Sommer beschreibt die Herstellung von Propionsäureesterderivaten in der Patentschrift US 2589447 (1957), die jedoch nicht stabil gegenüber Si-C-Spaltungen sind (Sommer, L.H. et al.: J. Amer. Chem. Soc. 79 [1957] 2764). Die Hydrolyse der Propionsäureestergruppen soll durch Zusatz des entsprechenden Alkohols zurückgedrängt werden, was jedoch nicht vollständig gelingt, so daß Gemische entstehen. Alle bekannten technischen Lösungen sind daher ungeeignet, ein stabiles, mit anderen kohlenstoffunktionellen Verbindungen reaktionsfähiges, zur Oligomerisierung mit cyclischen Siloxanen befähigtes Disiloxan herzustellen, welches geeignet ist, Kettenverknüpfungen durch Umesterungs- und Umamidierungsreaktionen zu ermöglichen.

**Ziel der Erfindung**

Das Ziel der Erfindung besteht darin, in einem technisch und ökonomisch vorteilhaften Verfahren ein stabiles, mit anderen kohlenstoffunktionellen Verbindungen reaktionsfähiges und zur Oligomerisierung mit cyclischen Siloxanen befähigtes Disiloxan aus dem auf bekannte Weise hergestellten Trimethyl-3-/2-methyl-methylpropionato/silan zu entwickeln, welches als Reaktionskomponente für niedermolekulare und polymere organische Verbindungen mit reaktiven Gruppen verwendet werden kann.

**Darlegung des Wesens der Erfindung**

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein neues Verfahren zu entwickeln, durch das ein stabiles, mit anderen kohlenstoffunktionellen Verbindungen reaktionsfähiges, zur Oligomerisierung mit cyclischen Siloxanen befähigtes Disiloxan hergestellt werden kann.
Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst, indem unter Nutzung der bekannten Reaktion eines H-Silans die gewünschte Gruppierung in das Silan eingeführt wird, das Silan auf bekannte Weise mit Methylmagnesiumiodid umgesetzt wird (Sommer, L.H.; MacKay, F.P.; Steward, O.W.; Campbell, P.G.; J. Amer. Chem. Soc. 79 [1957] 2764) und das Produkt dann durch das erfindungsgemäße Verfahren in das Disiloxan überführt wird. Das Verfahren, das die selektive Abspaltung einer Methylgruppe und die anschließende Hydrolyse zum 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-bis/3-(2-methyl-methylpropionato)/-disiloxan umfaßt, wird erfindungsgemäß, ausgehend vom Trimethyl-3-/2-methyl-methylpropionato/silan, mit konzentrierter Schwefelsäure bei Temperaturen zwischen 0 und 20°C in einem Zeitraum von 0,25 bis 3,5 Stunden durchgeführt. Das Masseverhältnis Silan zu Schwefelsäure beträgt 1:1 bis 1:10. Anschließend wird das Reaktionsgemisch über einen Zeitraum von 0,5 bis 2,5 Stunden erwärmt, ehe es unter gleichzeitigem Zusatz von 50 bis 1000 Masseanteilen, vorzugsweise 120 bis 200 Masseanteile, eines organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittels aromatischer und/oder aliphatischer und/oder halogenierter Kohlenwasserstoffe, bezogen auf 100 Masseteile Silan, auf fein zerstoßenes Eis gegeben wird.
Als organische Lösungsmittel können Toluen, Benzen, Xylen, Hexan, Heptan und Tetrachlorkohlenstoff eingesetzt werden.
Die organische, das Disiloxan enthaltende Phase, wird mit Wasser gewaschen und getrocknet.
Überraschenderweise wird durch das erfindungsgemäße Verfahren die im schwefelsauren Medium zu erwartende Esterspaltung an den Funktionalgruppen des Reaktinsproduktes vermieden.

**Ausführungsbeispiele**

**Beispiel 1** (Vergleichsbeispiel)
Zu einem Gemisch aus 50g (0,5mol) Methylmethacrylat, 1g Hydrochinon und 0,5ml 0,05M $H_2PtCl_6 . 6H_2O$ in i-Propanol werden unter Rühren bei 60°C 33,6g (0,25mol) 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan zugetropft. Anschließend wird 20 Stunden bei ansteigender Temperatur von 60–120°C gerührt. Nach Abtrennung einer Festphase, die als Polymethylmethacrylat identifiziert werden konnte, wurde das Restgemisch destillativ aufgearbeitet. Die einzelnen Fraktionen konnten mit Hilfe der IR-Spektroskopie als Oligosiloxane ohne reaktive Endgruppen identifiziert werden.

**Beispiel 2** (Erfindungsgemäßes Verfahren)
Auf bekannte Weise wird zuerst Trimethyl-3-/2-methyl-methylpropionato/silan in einem Zweistufenverfahren durch Hydrosilylierung von Methylmethacrylat mit Methyldichlorsilan (Kat. Hexachloroplatinsäure) und anschließende Grignardierung des dabei entstehenden Methyl-3-/2-methyl-methylpropionato/dichlor-silans mit 2mol Methylmagnesiumiodid hergestellt. 87g (0,5mol) Trimethyl-3-/2-methyl-methylpropionato/silan werden über einen Zeitraum von 1,5 Stunden unter Rühren in 100ml auf 10°C abgekühlte konzentrierte Schwefelsäure getropft. Dabei entweicht Methan. Anschließend wird das Gemisch 1,5 Stunden lang vorsichtig erwärmt, wonach die Methanentwicklung beendet ist, und dann auf fein zerstoßenes Eis gegossen, wobei die organische Phase sofort in 160g gleichzeitig zugetropftes Toluen aufgenommen, mit Wasser gewaschen und anschließend getrocknet wird. Die Fraktionierung ergibt 57,8g 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-bis/3-(2-methyl-methylpropionato)/-disiloxan, d.h. 69% d. Th., Kp. 130°C/3mm.

**Beispiel 3** (Erfindungsgemäßes Verfahren)
87g (0,5mol) des auf gleiche Weise wie im Beispiel 2 hergestellten Trimethyl-3-/2-methyl-methylpropionato/silans werden über einen Zeitraum von 2,5 Stunden unter Rühren in 200ml auf 20°C temperierte konzentrierte Schwefelsäure getropft. Dabei entweicht Methan. Anschließend wird das Gemisch 1 Stunde lang vorsichtig erwärmt, wonach die Methanentwicklung beendet ist und dann auf fein zerstoßenes Eis gegossen, wobei die organische Phase sofort in 120g gleichzeitig zugetropftes Hexan aufgenommen, mit Wasser gewaschen und anschließend getrocknet wird. Die Fraktionierung ergibt 55,8g 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-bis/3-(2-methyl-methylpropionato)/-disiloxan, d.h. 66,9% d. Th., Kp. 130–131°C/3mm.