



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 281 603 A5

5(51) C 07 F 7/08

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 07 F / 317 320 5

(22) 29.06.88

(44) 15.08.90

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD

(72) Hoebbel, Dagobert, Dr. sc. nat.; Pitsch, Irene, Dipl.-Chem.; Hiller, Wolf, Dr. rer. nat.; Dathe, Sigrid, Dr. rer. nat.; Popowski, Eckhard, Dr. sc. nat.; Sonnek, Georg, Dr. sc. nat., DD

(73) siehe (71)

(54) Verfahren zur Herstellung von organophilen Doppelringkieselsäurederivaten mit käfigartigen Strukturen

(55) Kieselsäurederivate; Doppelringkieselsäurederivate, organophile; Käfigstruktur; Polymere, anorganisch-organische; Beschichtung; Zwischenprodukte; Temperaturbeständigkeit; Silylierung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organophilen Doppelringkieselsäurederivaten mit käfigartigen Strukturen der allgemeinen Formel (I)



worin y die ganze Zahl 6, 8 oder 10 bedeutet; n eine ganze Zahl von Null bis $(y - 1)$ bedeutet; R^1 , R^2 , R^3 jeweils Phenyl oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen darstellt; Q Halogen; Hydroxy; ein aliphatischer geradkettiger oder verzweigter Alkyl- oder Alkenylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls substituiert sein kann; ein aliphatischer Ester; ein Epoxyrest, der über eine Ethergruppe gebunden sein kann; ein Phenylrest, der durch Alkenyl oder primäres oder sekundäres Amin substituiert sein kann; oder ein Silylalkyl- oder Siloxanylalkyl- oder Silylphenyl-alkylrest darstellt. Die neuen Verbindungen können auf verschiedenen Wegen aus Verbindungen der Formel (I), worin Q Wasserstoff, Vinyl, Alkyl, Halogenphenyl oder Halogenalkyl ist, mit den entsprechenden Partnern hergestellt werden. Sie sind als Zwischenprodukte für die Herstellung polymerer Verbindungen einsetzbar, als Beschichtungsmittel sowie als Mittel zur Verbesserung der Temperatur- oder Ätzbeständigkeit.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von organophilen Doppelringkieselsäurederivaten mit käfigartigen Strukturen der allgemeinen Formel I,



worin

- y die ganze Zahl 6, 8 oder 10 bedeutet;
 n eine Zahl von Null bis (y-1) bedeutet;
 R¹, R² und R³, die gleich oder verschieden sein können und jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder Phenyl darstellen;
 Q Halogen; Hydroxy; ein aliphatischer geradkettiger oder verzweigter Alkyl- oder Alkenylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls substituiert sein kann; ein Phenylrest, der gegebenenfalls durch Alkenyl oder primäres oder sekundäres Amin substituiert sein kann; ein Epoxyrest, der über eine Ethergruppe gebunden sein kann; oder ein Silylalkyl- oder Siloxanylalkylrest oder Silylphenyl-alkylrest darstellt,

dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) zur Herstellung von Verbindungen, in denen Q ein aliphatischer geradkettiger oder verzweigter Alkyl- oder Alkenylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, der gegebenenfalls substituiert sein kann, eine Verbindung der allgemeinen Formel II,



worin R¹, R², R³, y und n die oben genannte Bedeutung haben, durch Addition mit einer aliphatischen geradkettigen oder verzweigten Alkenyl- oder Alkynylverbindung mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls substituiert sein kann, umgesetzt; oder

- b) zur Herstellung von Verbindungen, in denen Q Halogen oder Hydroxy ist eine Verbindung der allgemeinen Formel (II), worin R¹, R², R³, y und n die oben genannte Bedeutung aufweisen, mit einem Halogenierungsmittel halogeniert und anschließend die halogenierte Verbindung hydrolysiert; oder
 c) zur Herstellung von Verbindungen, in denen Q ein Epoxyrest ist, der gegebenenfalls über eine Ethergruppe gebunden sein kann, eine Verbindung der allgemeinen Formel II, worin R¹, R², R³, y und n die oben genannte Bedeutung haben, durch Addition mit einer Verbindung der allgemeinen Formel VI,

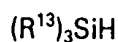


worin R⁷ ein geradkettiger oder verzweigter Alkenylrest mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen ist, der gegebenenfalls eine Etherbindung aufweist, und R⁸ Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, ist, umgesetzt; oder

- d) zur Herstellung von Verbindungen, in denen Q ein Silylalkyl- oder Siloxanylalkylrest oder ein Silylphenyl-alkylrest ist, eine Verbindung der allgemeinen Formel III,

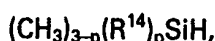


worin R¹, R², R³, y und n die oben genannte Bedeutung haben und R⁴ Vinyl oder Allyl ist, durch Addition mit einem Trialkylsilan der allgemeinen Formel

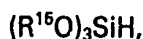


umsetzen, worin R¹³ ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest sein kann mit 1 bis

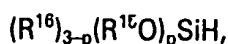
5 C-Atomen; oder mit einem Alkylphenylsilan der allgemeinen Formel



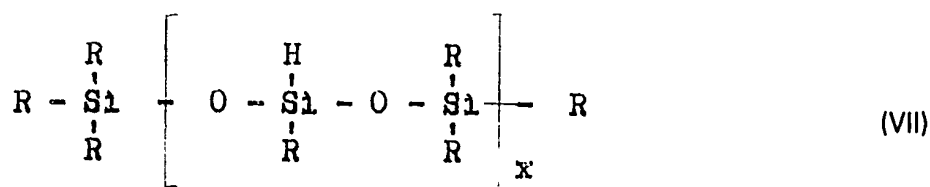
worin R^{14} ein Phenyl- oder substituierter Phenylrest ist, wobei als Substituent beispielsweise Alkyl, Halogen, Hydroxy, Amin, Alkoxy aber auch andere Gruppen vorhanden sein können, und p gleich eins oder zwei ist, umsetzen; oder mit einem Trialkoxysilan der allgemeinen Formel



worin R^{15} gleich oder verschieden sein kann und Methyl, Ethyl oder Propyl bedeutet umsetzen; oder mit einem gemischten Alkyl/Phenyl/Alkoxysilan der allgemeinen Formel



worin R^{16} gleich oder verschieden sein kann und Alkyl oder Phenyl bedeutet, R^{16} gleich oder verschieden sein kann und die genannte Bedeutung hat und p ebenfalls die genannte Bedeutung hat, umsetzen; oder mit einem oligomeren oder polymeren SiH-Gruppen enthaltenden Siloxan der allgemeinen Formel VII



worin R Methyl und/oder Phenyl und x eine Zahl von 1–50 ist, umsetzen; oder mit Tris-Trimethylsiloxysilan umsetzen; oder

- e) zur Herstellung von Verbindungen, in denen Q ein durch Alkenyl oder primäres oder sekundäres Amin substituierter Phenylrest ist, eine Verbindung der allgemeinen Formel (VIII)



worin $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, y$ und n die oben genannte Bedeutung haben und A Halogenphenyl ist, entweder mit einem primären oder sekundären Amin oder mit einer grignardierten Alkenylverbindung umsetzt.

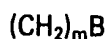
- Verfahren nach Anspruch 1a, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkenylverbindung 2 bis 8 Kohlenstoffatome aufweist, insbesondere 2 bis 4 Kohlenstoffatome.
- Verfahren nach Anspruch 1a, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkenylverbindung ein substituiertes oder unsubstituiertes Buten ist oder Octen ist.
- Verfahren nach Anspruch 1a, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkenylverbindung die allgemeine Formel IV



aufweist, worin R^9 Wasserstoff; Alkyl mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen vorzugsweise C_1 – C_3 -Alkyl, insbesondere Methyl; Cyclohexyl; Phenyl; $-\text{CH}_2\text{OH}$; $-\text{CH}_2\text{Hal}$, wobei Hal ein Halogen, vorzugsweise Chlor ist; oder $-\text{CR}^{13}\text{R}^{14}\text{OH}$, worin R^{13} und R^{14} C_1 – C_3 -Alkyl, vorzugsweise Methyl, oder Wasserstoff sein können, bedeutet;

R^{10} und R^{11} sind gleich oder verschieden und stellen C_1 - C_3 -Alkyl, vorzugsweise Methyl; oder Wasserstoff dar; und R^{12} ist Hal, OH oder $-O(CH_2CH_2O)_nH$, mit der Maßgabe, daß, wenn R^{12} $-O(CH_2CH_2O)_nH$ ist dann R^9 die Bedeutung $-CR^1R^2OH$ hat, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 40 sein kann, vorzugsweise 5 bis 15.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß R^9 , R^{10} und R^{11} Wasserstoff, und R^{12} OH darstellen.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß $R^9 = -CH_2OH$, R^{10} und R^{11} Wasserstoff, und R^{12} OH darstellen oder R^{12} ist $-O(CH_2CH_2O)_{5 \text{ bis } 15}H$.
7. Verfahren nach Anspruch 1 c, dadurch gekennzeichnet, daß R^7 ein Alkenylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen ist.
8. Verfahren nach Anspruch 1 c, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel (VI) Allylglycidylether ist.
9. Verfahren nach Anspruch 1 d, dadurch gekennzeichnet, daß die H-Silanverbindung Triethylsilan, Phenyldimethylsilan oder Triethoxysilan ist.
10. Verfahren nach Anspruch 1 d, dadurch gekennzeichnet, daß die H-Siloxanverbindung Heptamethyltrisiloxan (M_2D^H) (Formel VII, $x = 1$) ist oder entsprechende H-Siloxane mit $x = 2$ bis 50 sind.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Q ein substituierter, aliphatischer, geradkettiger Alkylrest der Formel



ist, worin B eine primäre oder sekundäre Aminogruppe und m eine Zahl von 1 bis 3 ist.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel IX



worin R^1 , R^2 , R^3 , m und n und y die genannte Bedeutung haben und Hal Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom darstellt, mit einem primären oder sekundären Amin umgesetzt.

13. Verfahren nach Anspruch 1 e, dadurch gekennzeichnet, daß die grignardierte Alkenylverbindung eine Verbindung mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen ist, vorzugsweise $CH_2=CH-CH_2 \cdot MgCl$.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß $n = 0$ bis 4 bei $y = 6$ ist, $n = 0$ bis 6 bei $y = 8$; und $n = 0$ bis 8 bei $y = 10$.
15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 , R^2 und R^3 Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und/oder Phenyl darstellen, vorzugsweise Methyl, Ethyl und/oder Phenyl.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 , R^2 und R^3 Alkyl sind, insbesondere Methyl.
17. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 und R^2 Alkyl sind, vorzugsweise Methyl, und R^3 ist Phenyl.
18. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangsprodukt ein Gemisch von Verbindungen mit $y = 6, 8$ oder 10 ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft neue organophile Doppelringkieselsäurederivate mit käfigartigen Strukturen. Durch die käfigartigen Kieselsäureringe in bekannten polymeren oder polymerebildenden Gruppen werden die Eigenschaften dieser insbesondere hinsichtlich der Festigkeit und der Temperatur- und Ätzbeständigkeit verbessert, so daß sich neue Anwendungsgebiete erschließen. Die Erfindung ist allgemein in der chemischen Industrie nutzbar. Sie betrifft auch Herstellungsverfahren der neuen Verbindungen.

Bekannte technische Lösungen

Bekannt sind käfigartige Doppelringkieselsäurederivate mit Trialkylsilylgruppen als Liganden, von denen die Trimethylsilylderivate der Doppeldreiring- (D3R-), Doppelvierring- (D4R-) und Doppelfünfring- (D5R-) Kieselsäure in der Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie (384 [1971] 43; 418 [1975] 35; 424 [1976] 115; 552 [1987] 236) beschrieben sind. Diese Verbindungen werden durch Trimethylsilylierung definierter Tetraalkylammonium-, Tetraalkanolammonium-, Kobalt-, Kupfer- oder Nickeläthylendiaminsilicate mit käfigartigen Doppelringsilicat anionen sowie deren basischen wäßrigen

Lösungen und sauren wäßrigen bzw. in polaren organischen Lösungsmitteln (Tetrahydrofuran, Alkohole, Ketone) stabilisierten käfigartigen Doppelringkieselsäuren hergestellt. Als Silylierungsmittel dient Trimethylchlorsilan oder Hexamethyldisiloxan sowie Bis(trimethylsilyl)acetamid, die in organischen Lösungsmitteln gelöst sind. Die trialkylsilierten käfigartigen Doppelringkieselsäurederivate sind in neutralem Medium stabile inerte Verbindungen.

Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, die Anwendungsgebiete bestimmter organischer Verbindungen bzw. polymerbildender organischer Verbindungen durch Einführung silicatischer Baugruppen in die C-Verbindungen zu erweitern.

Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue organophile Doppelringkieselsäurederivate und Verfahren zu ihrer Herstellung bereitzustellen.

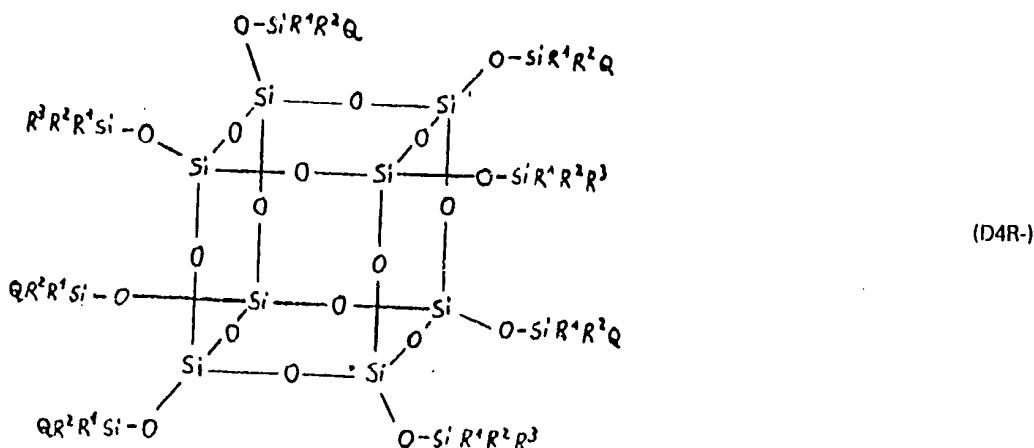
Erfindungsgemäß entsprechen die neuen Verbindungen mit käfigartigen Strukturen der allgemeinen Formel I



worin

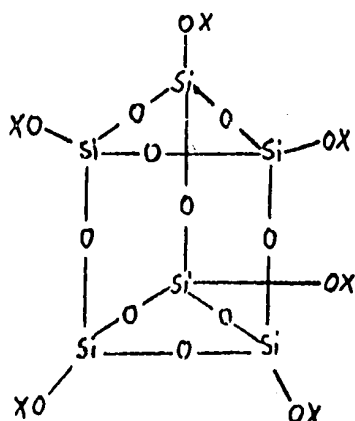
- y die ganze Zahl 6, 8 oder 10 bedeutet;
- n eine ganze Zahl von Null bis (y-1) bedeutet;
- R¹, R² und R³ die gleich oder verschieden sein können und jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder Phenyl darstellen;
- Q Halogen; Hydroxy; ein aliphatischer geradkettiger oder verzweigter Alkyl- oder Alkenylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls substituiert sein kann; ein Epoxyrest, der über eine Ethergruppe gebunden sein kann; ein Phenylrest, der gegebenenfalls durch Alkenyl oder primäres oder sekundäres Amin substituiert sein kann; oder ein Silylalkyl- oder Siloxanylalkylrest oder Silylphenyl-alkylrest darstellt.

Wie bereits ausgeführt, sind die neuen Verbindungen durch eine käfigartige Struktur gekennzeichnet, bestehend aus sechs, acht oder zehn SiO₄-Tetraedern, an deren terminalen SiO₄-Tetraedern über Si-O-Si-Brücken die reaktionsfähigen bzw. weniger reaktionsfähigen SiR¹R²Q-Gruppen gebunden sind, die teilweise durch inerte SiR¹R²R³-Gruppen ersetzt sein können, entsprechend dem folgenden Beispiel (y = 8, n = 3):



Derartige käfigartige Kieselsäurederivate werden auch als silylierte Doppelring- (DR-) Kieselsäuren bezeichnet, im oben angeführten Beispiel als silylierte Doppelvierring- (D4R-) Kieselsäuren.

Verbindungen mit y = 6 werden dementsprechend als Doppeldreiring- (D3R-) Kieselsäurederivate und mit y = 10 als Doppelfünfring- (D5R-) Kieselsäurederivate bezeichnet, die nachfolgende Konstitutionen aufweisen.



(D3R-)

$x = \text{Si}^1\text{R}^2\text{Q}$ bzw. teilweise $\text{Si}^1\text{R}^2\text{R}^3$.

Wie aus der Formel I und dem obigen Beispiel für eine D4R-Kieselsäurestruktur zu entnehmen, kann das Verhältnis von $\text{Si}^1\text{R}^2\text{Q}$ -Gruppen zu $\text{Si}^1\text{R}^2\text{R}^3$ -Gruppen in weiten Grenzen schwanken und richtet sich im wesentlichen nach der gewünschten Reaktionsfähigkeit bzw. den Eigenschaften des Endproduktes. Die Zahl n ist bei den erfindungsgemäßen Verbindungen im angegebenen Rahmen bis zu $y-1$ frei wählbar; wobei zu berücksichtigen ist, daß n im Ausgangs- und Reaktionsprodukt immer einen statistischen Mittelwert darstellt; wenigstens eine $\text{Si}^1\text{R}^2\text{Q}$ -Gruppe muß jedoch am Doppelringkieselsäuremolekül vorhanden sein. Bevorzugt sind gemischte Verbindungen mit mittleren Zahlen von $n = 0$ bis 4 bei $y = 6$; $n = 0$ bis 6 bei $y = 8$; und $n = 0$ bis 8 bei $y = 10$.

Es können auch Gemische von Verbindungen als Ausgangsprodukte eingesetzt werden, in denen $y = 6$ und $y = 8$ und $y = 10$ ist, so daß die Endprodukte aus wenigstens zwei der Komponenten der Gruppe Doppeldrei-, Doppelvier- und Doppelfünfring-Kieselsäurederivate bestehen können.

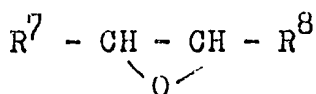
Weiterhin können auch Ausgangsprodukte verwendet werden, die neben den käfigartigen Doppelringkieselsäurederivaten Verunreinigungen aus vorhergehenden Verfahrensstufen bis etwa 5–10% enthalten können. Derartige Verfahrensstufen, die weiter unten kurz dargestellt werden, sind Gegenstand der gleichzeitig eingereichten Patentanmeldung „Verfahren zur Herstellung neuer käfigartiger Doppelringkieselsäurederivate“ (Int. Nr. 2 130/8816, Patent), auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

R^1 , R^2 , R^3 können geradkettige oder verzweigte Alkylreste sein mit 1 bis 5 C-Atomen oder Phenyl, sie können gleich oder verschieden sein. Vorzugsweise sind R^1 , R^2 und R^3 Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und/oder Phenyl, wobei Methyl, Ethyl und/oder Phenyl besonders bevorzugt sind. In einer bevorzugten Ausführungsform ist R^1 und R^2 Alkyl, vorzugsweise Methyl und R^3 ist Phenyl.

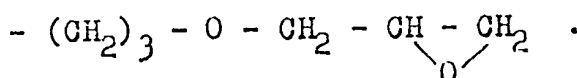
Wenn Q ein aliphatischer geradkettiger oder verzweigter Alkylrest oder Alkenylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, so kann dies vorzugsweise ein gesättigter geradkettiger Alkylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen sein, z. B. Ethyl, Propyl, Isobutyl, Cetyl. Ein besonders bevorzugter Alkylrest ist Octyl. Wenn Q ein substituierter Alkylrest ist, so ist dies vorzugsweise ein durch primäres oder sekundäres Amin substituierter Alkylrest.

Q kann aber auch ein Alkenylrest sein wie Vinyl, Allyl oder Butenyl, der durch Halogen oder Hydroxy ein- oder mehrfach substituiert sein kann, beispielsweise ein 1,4-Dihydroxybut(2)enylrest.

Wenn Q einen Epoxyrest darstellt, der über eine Ethergruppe gebunden sein kann, so kann dies ein Rest der Formel



sein, worin R^7 ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen ist, der gegebenenfalls eine Etherbindung aufweist, und R^8 ist Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen. Bevorzugter Epoxyrest ist beispielsweise die Glycidoxypromylgruppe



Q kann auch ein durch primäres oder sekundäres Amin substituierter Phenylrest sein, wobei als Substituenten im wesentlichen Mono- oder Dialkylamino-Gruppen vorhanden sind.

Die neuen Verbindungen sind durch eine Käfigstruktur der SiO_4 -Tetraeder, an der organische Liganden über Si-O-Si-Brücken gebunden sind, gekennzeichnet und können je nach Art des Restes O und Größe von n unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Sie stellen Finalprodukte dar, können aber auch als Zwischenprodukte zur Herstellung von über den Rest Q polymerisierten Verbindungen verwendet werden. Durch das wiederholte Vorhandensein der anorganischen Doppelringkieselsäurestruktur in den organischen Polymerisaten können deren Eigenschaften entscheidend beeinflusst werden.

Verbindungen aus silicatischen und organischen Produkten sind bisher meist aus festen Kieselgelen bzw. silicatischen Mineralien hergestellt worden. Die neuen Verbindungen dagegen lassen sich über Zwischenprodukte aus wäßrigen Silicat- oder Kieselsäurelösungen sowie Organokieselsolen herstellen, wobei man definierte Strukturen erhalten kann. Sie stellen daher eine neue Klasse von anorganisch-organischen Verbindungen dar.

Die Erfindung betrifft auch Herstellungsverfahren der neuen Verbindungen der Formel I.

Erfindungsgemäß kann man

- a) zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, in denen Q ein aliphatischer geradkettiger oder verzweigter Alkyl- oder Alkenylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, der gegebenenfalls substituiert sein kann, eine Verbindung der allgemeinen Formel II

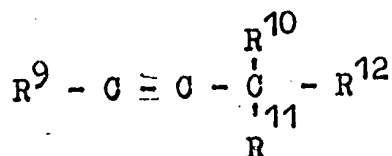


worin R^1 , R^2 , R^3 , y und n die oben genannte Bedeutung haben, durch Addition mit einer aliphatischen geradkettigen oder verzweigten Alkenyl- oder Alkynylverbindung mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls substituiert sein kann, umsetzen.

Bevorzugte Alkenylverbindungen sind solche mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Ethylen, Propylen, Hexen-1, Octen-1 oder substituierte Alkenylverbindungen, wie But-2-en-1,4-Derivate oder 2-Chlorbuta-1,3-dien.

Die Addition der H-silylierten Doppelringkieselsäurederivate entsprechend Formel II an die unter a) genannten ungesättigten Verbindungen erfolgt vorzugsweise in Toluol-Lösung unter Zusatz von Hexachloroplatinsäure als Katalysator bei Temperaturen um 110°C.

Bevorzugte Alkynylverbindungen sind solche mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Ethin, Propin, Butin oder substituierte Alkynylverbindungen, wie solche der allgemeinen Formel IV,



worin R^9 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (vorzugsweise C_1 - C_3 -Alkyl, insbesondere Methyl), Cyclohexyl, Phenyl, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{Hal}$ (wobei Hal vorzugsweise Chlor ist) oder $-\text{CR}^{13}\text{R}^{14}\text{OH}$ (worin R^{13} und R^{14} C_1 - C_3 -Alkyl, vorzugsweise Methyl, oder Wasserstoff sein können) bedeutet; R^{10} und R^{11} sind gleich oder verschieden und stellen C_1 - C_3 -Alkyl, vorzugsweise Methyl, oder Wasserstoff dar; und R^{12} ist Hal, OH oder $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, mit Maßgabe, daß, wenn R^{12} $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ist dann R^9 die Bedeutung $-\text{CR}^1\text{R}^2\text{OH}$ hat, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 40 sein kann, vorzugsweise 5 bis 15.

Von den Alkinverbindungen der Formel (IV) sind solche besonders bevorzugt, in denen R^9 , R^{10} und R^{11} Wasserstoff und R^{12} OH ist, oder R^9 $-\text{CH}_2\text{OH}$, R^{10} und R^{11} Wasserstoff und R^{12} $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ist.

Die Umsetzung der Ausgangsverbindungen kann mit oder ohne Lösungsmittel, in Anwesenheit eines Hydrosilylierungskatalysators in Mengen von kleiner als 10^{-2} mol/mol Dreifachbindung zwischen 25 und 150°C, vorzugsweise zwischen 60 und 100°C, im Molverhältnis 1:1 bis 1:1,3 (Alkin:SiH-Verbindung) innerhalb von 30 Minuten bis 5 Stunden zur vollständigen Reaktion gebracht werden. Die substituierten oder nichtsubstituierten erfindungsgemäßen Alkenylverbindungen sind in einfachen Apparaturen unter Inertgasatmosphäre in einer Eintopfreaktion herstellbar. Bei diesen Verfahren werden Produkte erhalten, die zusammen mit organischen Substanzen kieselssäurereiche Mischungen ergeben bzw. kieselssäurereiche Zwischenprodukte mit verbleibenden Doppelbindungen darstellen, die für Beschichtungen verwendet werden können.

Man kann aber auch Verbindungen, in denen Q ein substituierter aliphatischer geradkettiger Alkylrest der Formel $(\text{CH}_2)_m\text{B}$ ist, worin B eine primäre oder sekundäre Aminogruppe ist und m eine Zahl von 1 bis 3 ist, herstellen, indem man eine Verbindung der allgemeinen Formel (V)



worin R^1 , R^2 , R^3 , m , n und y die genannte Bedeutung haben und Hal Halogen, vorzugsweise Chlor und Brom darstellt, mit einem primären oder sekundären Amin zu H entsprechenden Aminoalkylkieselsäurederivaten umsetzt. Bevorzugte Amine sind Monoalkylamine wie Methyl- oder Ethylamin, Dialkylamine wie Diethylamin oder auch Allylamin. Die Reaktion erfolgt vorteilhaft bei erhöhter Temperatur nach Zusammengeben der Reaktionspartner.

Erfindungsgemäß kann man

- b) Zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, in denen Q Halogen oder Hydroxy ist, eine Verbindung der allgemeinen Formel (II), worin R^1 , R^2 , R^3 , y und n die oben genannte Bedeutung aufweisen, mit einem Halogenierungsmittel halogenieren und anschließend die halogenierte Verbindung hydrolysieren.

Bevorzugte Halogenierungsmittel sind N-Bromsuccinimid oder Chlor in CCl_4 -Lösung bzw. Brom in CCl_4 -Lösung. Eine anschließende Hydrolyse der Halogenverbindung zur Hydroxyverbindung kann mit Wasser in organischen Lösungsmitteln bei Anwesenheit von Halogenwasserstoffakzeptoren wie NaHCO_3 , Pyridin, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ oder Alkalihydroxid erfolgen. Die Halogenierung, insbesondere die Bromierung erfolgt durch Mischen der in trockenem CCl_4 gelösten Substanz der Formel II mit in CCl_4 gelöstem n-Bromsuccinimid bei Siedetemperatur des CCl_4 . Die Hydrolyse der Si-Halogenverbindung erfolgt vorzugsweise mit Wasser/Aceton bzw. Wasser/Diethylether mit Hydrogencarbonat bzw. Pyridin als Säureakzeptor. Die Halogen der OH enthaltenden Verbindungen können als reaktive Zwischenprodukte für die Herstellung Si-reicher Polymerisate dienen.

Erfindungsgemäß kann man

- c) Zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, in denen Q ein Epoxyrest ist, der gegebenenfalls über eine Ethergruppe gebunden sein kann, eine Verbindung der allgemeinen Formel II, worin R^1 , R^2 , R^3 , y und n die oben genannte Bedeutung haben, durch Addition mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (VI)



worin R^7 ein geradkettiger oder verzweigter Alkenylrest mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen ist, der gegebenenfalls eine Etherbindung aufweist, und R^8 Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen ist, umsetzen.

R^7 ist vorzugsweise ein Alkenylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und R^8 ist vorzugsweise Wasserstoff. Eine besonders bevorzugte Verbindung der Formel (VI) ist der Allylglycidylether.

Die Addition der H-silylierten Doppelringkieselsäurederivate entsprechend Formel II an die unter c) genannten ungesättigten Verbindungen erfolgt vorzugsweise in Toluollösung bei Reaktionstemperaturen um 110°C unter Verwendung eines Pt-Katalysators. Die erhaltenen Produkte sind Si-reiche Verbindungen mit reaktionsfähigen Epoxygruppen, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind und mit weiteren Verbindungen wie z. B. Aminen, Alkoholen und Grignardverbindungen umgesetzt werden können. Des weiteren sind Polykondensationsreaktionen zu polymeren Si-reichen Reaktionsprodukten durchführbar.

Erfindungsgemäß kann man

d) zur Herstellung von Verbindungen, in denen Q ein Silylalkyl- oder Siloxanylalkylrest oder Silylphenyl-alkylrest darstellt, eine Verbindung der allgemeinen Formel III

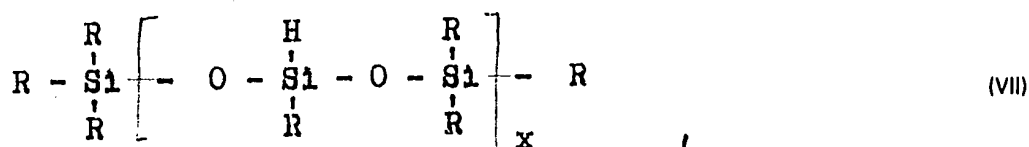


worin R^1 , R^2 , R^3 , y und n die oben genannte Bedeutung haben und R^4 Vinyl oder Allyl ist, durch Addition mit einem Trialkylsilan der allgemeinen Formel $(R^{13})_3SiH$ umsetzen, worin R^{13} ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest sein kann mit 1 bis 5 C-Atomen;

oder mit einem Alkylphenylsilan der allgemeinen Formel $(CH_3)_{3-p}(R^{14})_pSiH$, worin R^{14} eine Phenyl- oder substituierter Phenylrest ist, wobei als Substituent beispielsweise Alkyl, Halogen, Hydroxy, Amin, Alkoxy aber auch andere Gruppen vorhanden sein können, und p gleich eins oder zwei ist umsetzen; oder

mit einem Trialkoxysilan der allgemeinen Formel $(R^{15}O)_3SiH$, worin R^{15} gleich oder verschieden sein kann und Methyl, Ethyl oder Propyl bedeutet umsetzen;

oder mit einem gemischten Alkyl/Phenyl/Alkoxysilan der allgemeinen Formel $(R^{16})_{3-p}(R^{15}O)_pSiH$, worin R^{16} gleich oder verschieden sein kann und Alkyl oder Phenyl bedeutet, R^{15} gleich oder verschieden sein kann und die genannte Bedeutung hat und p ebenfalls oligomeren oder polymeren SiH-Gruppen enthaltenden Siloxan entsprechend der allgemeinen Formel VII



worin R Methyl und/oder Phenyl und x eine ganze Zahl von 1 bis 50 ist umsetzen;

oder mit Tris-Trimethylsiloxysilan umsetzen.

Die Reaktion der vinylsilylierten Doppelring-Kieselsäure entsprechend Formel III mit H-Silanen oder H-Siloxanen, beispielsweise mit Triethylsilan, Triethoxysilan oder dem Heptamethyltrisiloxan (M_2D^H ; Formel VII, $x = 1$) erfolgt vorzugsweise in Toluol-Lösung unter Verwendung eines Pt-Katalysators bei Reaktionstemperaturen um 110°C. Die Additionsprodukte sind in organischen Lösungsmitteln lösliche Öle mit hohem Si-Gehalt. Bei der Reaktion der Verbindung entsprechend Formel III mit H-Siliconölen kann deren Eigenschaft als Verstärkerkomponente ausgenutzt werden.

Erfindungsgemäß kann man

e) zur Herstellung von Verbindungen, in denen Q ein durch Alkenyl oder primäres oder sekundäres Amin substituierter Phenylrest ist, eine Verbindung der allgemeinen Formel (VIII)



worin R^1 , R^2 , R^3 , y und n die oben genannte Bedeutung haben und A Halogenphenyl ist, entweder mit einem primären oder sekundären Amin umsetzen oder mit einer Alkenyl-Grignardverbindung. Alkenyl ist dabei vorzugsweise eine Gruppe mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Allylmagnesiumchlorid. Die dabei hergestellten Alkenylphenyl-Kieselsäurederivate können beispielsweise Ausgangsverbindungen für Ionenaustauscherharze mit verbesserten Eigenschaften sein.

Die Herstellung der ebenfalls neuen Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formeln II, III, V und VIII ist in der gleichzeitig eingereichten Patentanmeldung „Verfahren zur Herstellung neuer käfigartiger Doppelringkieselsäurederivate“ (Int. Nr. 2530/8916; Patentanmeldung WP , Patent) beschrieben. Danach erhält man diese Verbindungen, indem man ein käfigartiges Doppelringsilicium oder eine Lösung einer käfigartigen Doppelringkieselsäure, die jeweils im Molekül 6, 8 oder 10 Siliciumatome und entsprechend dazu 15, 20 oder 25 Sauerstoffatome enthält, mit einem Silan der Formel $R^1R^2R^3R^4Si$ und/oder einem Siloxan der Formel $(R^1R^2R^3Si)_2O$ umsetzt, wobei R^1 und R^2 Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen ist und R^3 Wasserstoff, Vinyl, Allyl, Chlormethyl oder Halogenphenyl und R^4 Halogen, Alkoxy oder Hydroxy. Auf diese Anmeldung wird ausdrücklich Bezug genommen.

Die Erfindung soll nachstehend durch Beispiele näher erläutert werden, die jedoch keine Beschränkung für den Schutzzumfang der Erfindung darstellen sollen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

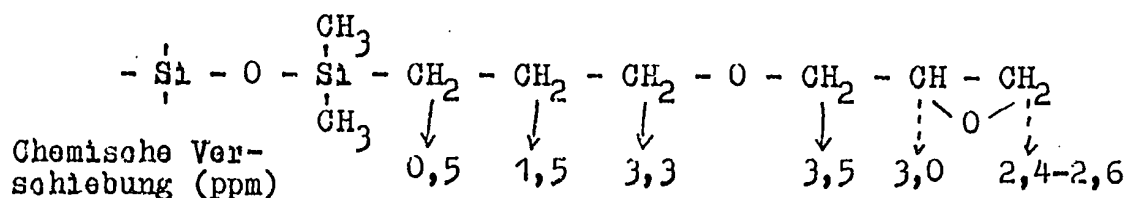
Zu eine 10%igen Lösung der Verbindung $[(CH_3)_2HSi]_8Si_8O_{20}$ in Toluol (0,5 Mol) werden 4×10^{-5} Mol Pt in Form der Hexachloroplatinsäure gegeben. Unter Rühren werden 4 Mol Octan-1 zur Toluollösung zugegeben. Anschließend wird die Mischung auf etwa $110^\circ C$ erwärmt und mehrere Stunden ($> 6h$) bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wird das Reaktionsprodukt in öliger Konsistenz erhalten.

Beispiel 2

Zu einer 1%igen Lösung der Verbindung $[(CH_3)_2HSi]_8Si_6O_{20}$ (0,5 Mol) in getrocknetem CCl_4 werden 4 Mol getrocknetes N-Bromsuccinimid hinzugegeben und die Mischung unter Rühren 1 h unter Rückfluß erwärmt. Anschließend wird vom Succinimid abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Das Reaktionsprodukt fällt in öligler Konsistenz an.

Beispiel 3

Eine Mischung aus Allylglycidylether (0,8 Mol), Hexachloroplatinsäure ($0,8 \cdot 10^{-5}$ Mol) und dem Kieselsäurederivat $(\text{CH}_3)_2\text{HSi}\text{Si}_2\text{O}_2$ (0,1 Mol) gelöst in Toluol (5%ige Lösung) wird unter Rühren ≈ 14 h am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wird ein öliges, in organischen Lösungsmitteln lösliches Produkt erhalten. Im Protonenresonanzspektrum des Reaktionsproduktes sind keine Protonensignale der ungesättigten Gruppe des Allylglycidylethers im Resonanzbereich von 5–6 ppm nachzuweisen; dies deutet auf einen vollständigen Umsatz der Reaktionspartner hin. Eindeutig nachweisbar sind die unterschiedlichen Protonengruppen der neu geknüpften Bindung:



Beispiel 4

Zu einer 10%igen Lösung des Kieselensäurederivats $[(CH_3)_2CH_2=CHSi]_8Si_9O_{20}$ (0,5 Mol) in Toluol werden Hexachloroplatinsäure ($4 \cdot 10^{-6}$ Mol) und Triethylsilan (12 Mol) im Molverhältnis der Vinylgruppen:H-Si-Gruppen von 1:3 gegeben. Die Lösung wird ≥ 7 h auf etwa $100^\circ C$ erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und des überschüssigen Silans im Vakuum wird ein öliges Produkt erhalten. Mit Hilfe der 1H -NMR- und IR-Spektroskopie sind im Reaktionsprodukt keine unangewandten Vinylgruppen und SiH-Gruppen mehr nachzuweisen. Das Protonenresonanzsignal der neu geknüpften Bindung $\equiv Si-CH_2-CH_2-Si \equiv$ wurde bei 0,56 ppm nachgewiesen.

Beispiel 5

Eine Mischung des Kieselsäurederivats $[(CH_3)_2CH=CHSi]_8Si_8O_{20}$ (0,5 Mol) in 10%iger Toluollösung, der Hexachloroplatinsäure ($4 \cdot 10^{-5}$ Mol) und das Heptamethyltrisiloxan (M_2D^H) (12 Mol) im Molverhältnis der Vinyl:H-Si-Gruppen von 1:3 wird ≥ 6 h unter Rühren auf etwa 110°C erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und des überschüssigen Silans im Vakuum wurde ein Reaktionsprodukt öligler Konsistenz erhalten.

Mit Hilfe der 1H -NMR-Spektroskopie wurde die Verbindungsbildung über $-Si-CH_2-CH_2-Si-$ Brücken ($\delta = 0,55$ ppm) und die Abwesenheit von unumgesetzten Vinylgruppen nachgewiesen.

Beispiel 6

Eine Mischung aus dem Kiesel säurederivat ($\text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{Si}_6\text{O}_{20}$, (0,3mMol), 1,4-bis-(Trimethylsiloxy)-but-2-in (2,8mMol) und Hexachloroplatin säure als Katalysator ($2,5 \cdot 10^{-4}$ Mol pro Dreifachbindung) gelöst in 1,8ml abs. Toluol wurde bei 25°C solange gerührt, bis ein Temperatursprung von etwa 10°C beobachtet wurde (etwa 30 Minuten). Anschließend wurde die Mischung bei 60°C sechs Stunden gehalten. Das Lösungsmittel und der überschüssige Silylether des Butindials wurden von Reaktionsprodukt durch Vakuumdestillation getrennt. Den Reaktionsverlauf kann man gut mit Hilfe der IR-Spektroskopie an Hand der intensiven Si-H-Bande (2130cm^{-1}) verfolgen. Bei dieser Reaktion entstand eine hellgelbe, viskose Flüssigkeit, die in organischen Lösungsmitteln löslich ist. Die Umsetzung der Reaktionsprodukte verlief zu mehr als 90%. Mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wurde die Struktur nachgewiesen, $\delta=\text{C}=\text{CH}-$: 6.53ppm.

Beispiel 7

0,4 mMol des Kieselsäurederivates $[(CH_3)_3HSi]_4[(CH_3)_3Si]_4Si_6O_{20}$, 2,3 mMol des alpha, alpha-Strich-But-2-ynyl-1,4-omega-hydroxy-dodeca-oxyethylens, 2,7 ml abs. Toluol und Hexachloroplatinsäure ($5 \cdot 10^{-4}$ Mol pro Dreifachbindung) wurden langsam erhitzt. Bei etwa 45°C beobachtete man eine Farbaufhellung des Gemisches. Anschließend wurde diese Lösung noch bis 75°C erwärmt und die Temperatur 5 Std. gehalten. Nach etwa 3 Std. erhöhte sich die Viskosität der Mischung merklich. Nach der destillativen Abtrennung des Lösungsmittels erhielt man eine gelbe, viskose Flüssigkeit, die in polaren Lösungsmitteln wie z. B. Dioxan gut löslich war. Die Umsetzung der Reaktion erfolgte zu etwa 85%. Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie wurde die Struktur der entsprechenden alpha-alpha-Strich-But-2-ynyl-1,4-omega-hydroxy-dodeca-oxyethylen-Verbindung der oben genannten Kieselsäure nachgewiesen (^{13}C -NMR: Doppelbindung: $\delta_{C=C} = -141,53; 142,31$ ppm).