



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 239 596 A1

4(51) C 07 F 7/18
C 07 F 7/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 F / 278 986 2	(22)	26.07.85	(44)	01.10.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB Chemiewerk Nünchritz, 8403 Nünchritz, Meißner Straße 59, DD

(72) Sonnek, Georg, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Drahs, Elke, Dipl.-Chem.; Zakrzweski, Michael; Müller, Gisela; Fischer, Bernd, Dr.-Ing. Dipl.-Ing.; Helbig, Dieter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Schickmann, Harald, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Siloxanyl-buten-2-diol-1,4-Verbindungen

(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung von neuen Siloxanyl-buten-2-diol-1,4-Verbindungen. Diese sind sowohl organosiloxanyl-substituierte Butendiole als auch Organosiloxane bzw. Organopolysiloxane mit einer oder mehreren Butendiol-Substituenten. Die erfindungsgemäßen Verbindungen können als Tenside, in Tensidabmischungen oder als Zwischenprodukte in der organischen Synthese-Chemie bzw. in der Organosilicium-Chemie Anwendung finden.

verzweigt-kettige Polysiloxanyl-Reste mit 5 bis 250, vorzugsweise 3 bis 120 Silicium-Atomen und mit Alkyl-, Alkoxy-, Aryl-, Aryloxy-Gruppen und/oder Chlor-Atomen zu verwenden.

Als Alkyl bzw. Alkoxy-Gruppen können Methyl- bzw. Methoxy- und/oder Ethyl- bzw. Ethyloxy- und als Aryl- bzw. Aryloxy-Gruppen Phenyl- bzw. Phenyloxy-Reste Anwendung finden.

Die Silylierung der Buten-2-diol-1.4-Verbindungen kann mit Trimethylchlorsilan in Gegenwart eines Donators, wie z. B. Triethylamin oder Pyridin oder Hexamethyldisilazan und Trimethylchlorsilan sowie Hexamethyldisilazan ohne Hilfskomponente durchgeführt werden.

Wenn das Gemisch der Reaktanten heterogen oder zu viskos ist, kann es vorteilhaft sein, den Arbeitsgang in einem unter Arbeitsbedingungen inerten organischen Lösungsmittel durchzuführen. Zu diesem Zweck werden üblicherweise verwendete lineare oder cyclische Ether, aliphatische, aromatische und halogenierte Kohlenwasserstoffe eingesetzt.

Die neuen organosilyl-, organosiloxanyl- bzw. polyorganosiloxanyl-substituierten Buten-2-di(trimethylsilyl-) ether-1.4 können mit Alkanolen oder Alkanol-Wasser-Gemischen zu den Organosilyl-, Organosiloxanyl- bzw. Polyorganosiloxanyl-substituierten Buten-2-diol-1.4 umgesetzt werden.

Die neuen Organosilyl-, Organosiloxanyl- bzw. Polyorganosiloxanyl-substituierten Buten-2-diol-1.4-Verbindungen, die an Siliciumatome gebundene hydrolysierbare Atome und/oder Gruppen, insbesondere Chloratome enthalten, können mit hydrolysierbaren Silicium-Verbindungen, vorzugsweise mit Trimethylchlorsilan, cohydrolysiert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht, auf Grund der Tatsache, daß alle Teilprozesse ohne nennenswerte Nebenreaktionen ablaufen, Siloxanyl-buten-2-diol-1.4-Verbindungen in hoher Reinheit herzustellen, wobei eine selektive Reaktion ohne zusätzliche Anlagerung der SiH-Verbindung, auch bei Überschuß derselben, an die im Endprodukt vorhandene Doppelbindung erfolgt.

Ein weiterer Vorteil des Verfahrens besteht in der Möglichkeit, die Synthese als Eintopfreaktion durchzuführen, ohne daß zusätzliche aufwendige Reinigungsoperationen vorgenommen werden müssen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Zu 43 g (0,5 mol) Butin-2-diol-1.4 und 147 g Pyridin gibt man unter Rühren und Eiskühlung 109,5 g (1 mol) Trimethylchlorsilan und läßt anschließend 5 Stunden bei Raumtemperatur nachrühren. Nach Filtration und zweimaligem Waschen des Hydrochlorids mit je 50 ml Diethylether entfernt man aus den vereinigten Filtraten destillativ Ether und Pyridin. Es verbleiben schließlich 88,5 g 1.4-Bis-(trimethylsiloxy)-butin-2 (I).

Ausbeute: 70% der Theorie

Sdp · 0,1 = 55 °C
 n_D^{20} = 1,4338
 $^1\text{H-NMR}$: δ_{SiCH_3} = 0,35 ppm

70 g (0,3 mol) dieser ggf. destillierten Verbindung I werden auf 95 °C erhitzt und nach Erreichen dieser Temperatur mit 80 g (0,36 mol) Heptamethyltrisiloxan, das 0,1 ml 0,1 m Hexachloroplatinssäure in Isopropanol enthält, versetzt. Die Temperatur steigt dabei auf 120 °C an. Man läßt 5 Stunden bei dieser Temperatur nachrühren und erhält ggf. nach Entfernung noch vorhandener Ausgangsverbindungen durch Destillation 133 g 1,4-Bis(trimethylsiloxy)-2-heptamethyltrisiloxanyl-buten-2 (II).

Ausbeute: 97% der Theorie

Sdp · 0,05 = 96 °C
 n_D^{20} = 1,4281
 $^1\text{H-NMR}$: $\delta_{\text{SiCH}_3(\text{Ether})}$ = 0,33; $\delta_{\text{SiCH}_3(\text{Siloxan})}$ = 0,37 ppm

Man desilyliert 100 g (0,22 mol) der Verbindung II mit 40 g Wasser, indem man das Gemisch 6 Stunden bei 90 bis 100 °C unter Rückfluß und Rühren umsetzt. Die wäßrige Phase wird abgetrennt, mit Diethylether extrahiert und die organische Phase vereinigt mit den Etherextrakten getrocknet. Nach Entfernung der leichtflüchtigen Anteile erhält man 57 g 2-Heptamethyl-trisiloxanyl-buten-2-diol-1.4 (III).

Ausbeute: 84% der Theorie

Sdp · 0,1 = 120–122 °C
 n_D^{20} = 1,4429
 $^1\text{H-NMR}$: δ_{SiCH_3} = 0,43 ppm

Beispiel 2

In einen mit Schutzgas gespülten Kolben gibt man 86 g (1 mol) Butin-2-diol-1.4 und 108,6 g (0,67 mol) Hexamethyldisilazan und läßt zu diesem Gemisch unter Rühren und Eiskühlung langsam 85 g (0,78 mol) Trimethylchlorsilan zutropfen. Anschließend setzt man das Rühren 2 Stunden bei Zimmertemperatur fort, filtriert das gebildete Ammoniumchlorid ab und wäscht den Niederschlag 2–3mal mit Diethylether. Nach destillativer Entfernung der leichtflüchtigen Bestandteile aus dem Filtrat gewinnt man 221 g der Verbindung I mit den im Beispiel 1 angegebenen physikalischen Eigenschaften.

Ausbeute: 95% der Theorie.

Zu 150 g (0,65 mol) der Verbindung I und 0,3 ml des im Beispiel 1 angeführten Katalysators werden bei einer Temperatur von 30–40 °C unter Rühren und allmählichem Erwärmen auf 120 °C 155 g (0,7 mol) Heptamethyltrisiloxan zugetropft. Man läßt bei dieser Temperatur bis zur Vollständigkeit der Reaktion nachrühren, und erhält so 265 g der Verbindung II, die die im Beispiel 1 angegebenen Eigenschaften besitzt.

Ausbeute: 90% der Theorie.

Zur Desilylierung dieser Verbindung verfährt man entsprechend Beispiel 1.

Beispiel 3

Zu einem Gemisch, bestehend aus 85 g (1 mol) Butin-2-diol-1.4, 108,6 g (0,67 mol) Hexamethyldisilazan und 150 ml n-Hexan gibt man durch langsames Zutropfen unter Rühren und Eiskühlung 76 g (0,7 mol) Trimethylchlorsilan. Man läßt 2 Stunden bei Raumtemperatur nachrühren, filtriert vom Ammoniumchlorid ab und entfernt destillativ überschüssige Ausgangsmaterialien sowie das Lösungsmittel. Es verbleiben 190,5 g der Verbindung I mit den im Beispiel 1 angegebenen Eigenschaften.

Ausbeute: 83% der Theorie.

Man hydrosilyliert diese Verbindung entsprechend Beispiel 1. 200 g (0,44 mol) des Additionsproduktes II werden in 140 g Methanol gelöst und die Lösung unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man destilliert bereits während der Alkohololyse das entstehende Trimethylmethoxysilan ab und entfernt nach beendeter Reaktion das überschüssige Methanol. Es verbleiben 119 g 2-Heptamethyltrisiloxanyl-buten-2-diol-1.4, das gemäß Beispiel 1 charakterisiert wird.

Ausbeute: 88% der Theorie.

Beispiel 4

10 g (116 mmol) Butin-2-diol-1.4 werden mit 19,7 g (122 mmol) Hexamethyldisilazan unter Rühren bei Raumtemperatur umgesetzt, wobei der bei der Reaktion entstehende Ammoniak ausgetrieben wird, indem man Schutzgas durch die Reaktionsmischung perlen läßt. Ein Temperaturanstieg auf 36–38°C zeigt den Beginn der Reaktion an, die bereits nach 60 Minuten beendet ist. Man läßt ggf. unter Erwärmen bis auf 40°C solange nachrühren, bis das Produkt NH₃-frei ist.

Auf diese Weise erhält man 25,7 g der Verbindung I mit den im Beispiel 1 angegebenen Eigenschaften.

Ausbeute: 96% der Theorie.

Man hydrosilyliert 20 g (86,8 mmol) undestillierter Verbindung I wie im 1. Beispiel beschrieben mit 19,3 g (86,8 mmol) Heptamethyltrisiloxan in Gegenwart von 0,05 ml des beschriebenen Katalysators. Man erhält so 32,5 g der Verbindung II, welche ohne vorherige Destillation weiterverarbeitet wird.

Ausbeute: 83% der Theorie.

Zur Durchführung der Desilylierung verfährt man entsprechend Beispiel 3, indem man 30 g (66,2 mmol) der Verbindung II 9 Stunden lang bei 65–70°C mit 16 ml Methanol behandelt.

Nach destillativer Aufarbeitung verbleiben 14,5 g 2-Heptamethylbuten-2-diol-1.4 III.

Ausbeute: 71% der Theorie.

Die physikalischen Eigenschaften der Verbindung I, II bzw. III sind mit denen im 1. Beispiel angegebenen identisch.

Beispiel 5

10 g (116 mmol) Butin-2-diol-1.4 werden mit 19,7 g (122 mmol) Hexamethyldisilazan unter Rühren und Raumtemperatur umgesetzt, wobei der bei der Reaktion entstehende Ammoniak ausgetrieben wird, indem man Schutzgas durch die Reaktionsmischung perlen läßt. Ein Temperaturanstieg auf 36–38°C zeigt den Beginn der Reaktion an, die bereits nach 60 Minuten beendet ist. Man läßt ggf. unter Erwärmen bis auf 40°C solange nachrühren, bis das Produkt NH₃-frei ist. Es verbleiben 25 g (108,5 mmol) 1.4-Bis(trimethylsiloxy)butin-2.

Anschließend hydrosilyliert man entsprechend Beispiel 1 mit 24,1 g (108,5 mmol) Heptamethyltrisiloxan in Gegenwart von 0,05 ml des beschriebenen Katalysators.

Man erhält so 43 g (95 mmol) 1.4-Bis(trimethylsiloxy)-2-heptamethyltrisiloxanyl-buten-2, das nachfolgend gemäß Beispiel 3 mit 30,4 g (0,95 mol) Methanol der Desilylierung unterworfen wird. Nach Abziehen der leichtflüchtigen Anteile verbleiben schließlich 28 g 2-Heptamethyltrisiloxanyl-buten-2-diol-1.4, die einer Gesamtausbeute von 78% entsprechen.

Beispiel 6

Man erhitzt ein Gemisch bestehend aus 10 g (43,4 mmol) 1.4-Bis(trimethylsiloxy)-butin-2 I, 6,5 g (43,9 mmol) Pentamethyldisiloxan und 0,05 ml des beschriebenen Katalysators während 60 Minuten auf 115°C und läßt weitere 60 Minuten bei dieser Temperatur nachrühren. Man gewinnt so 14,5 g 1.4-Bis(trimethylsiloxy)-2-pentamethyltrisiloxanyl-buten-2 (IV), das folgende physikalische Konstanten besitzt:

Ausbeute: 88% der Theorie.

Sdp · 1,1 = 102 °C

n_D^{20} = 1,4310

¹H-NMR: δ SiCH₃ = 0,34; 0,55 ppm

Man setzt 7,5 g (19,8 mmol) dieser Verbindung mit 6,5 g (198 mmol) Methanol innerhalb von 2 Stunden bei Siedetemperatur und gleichzeitiger Entfernung des gebildeten Trimethylmethoxysilans um. Anschließend destilliert man das überschüssige Methanol ab und gewinnt schließlich 4,3 g 2-Pentamethyltrisiloxanyl-buten-2-diol-1.4 (V).

Ausbeute: 93% der Theorie.

Sdp · 0,5 = 120 °C

n_D^{20} = 1,4542

¹H-NMR: δ SiCH₃ = 0,39; 0,54 ppm

Beispiel 7

Man erwärmt ein Gemisch bestehend aus 115 g (0,5 mol) 1.4-Bis(trimethylsiloxy)-butin-2, 49 g (0,52 mol) Dimethylchlorsilan und 0,3 ml des beschriebenen Katalysators während 60 Minuten auf 120°C und läßt weitere 30 Minuten bei dieser Temperatur umsetzen. Man gewinnt ggf. nach destillativer Entfernung überschüssiger Ausgangsstoffe 145 g 1.4-Bis(trimethylsiloxy)-2-dimethylchlorsilyl-buten-2 (VI).

Anschließend werden 100 g (0,26 mol) dieser Verbindung, vermischt mit 100 g (0,92 mol) Trimethylchlorsilan und 200 ml Diethylether, in ein Gemisch von 300 g Eis und 200 ml Ether eingetragen. Die Temperatur soll dabei 20°C nicht übersteigen. Man läßt dann 3 weitere Stunden bei Zimmertemperatur nachrühren, trennt die Etherschicht ab, wäscht sie bis zur Neutralität mit Wasser und trocknet über Na₂SO₄. Nach destillativer Aufarbeitung erhält man 2-Pentamethylidisiloxanyl-buten-2-diol-1.4 (V), das die im Beispiel 5 angegebenen physikalischen Eigenschaften besitzt.

Ausbeute: 62% der Theorie.

Beispiel 8

Entsprechend Beispiel 4 erhält man durch Umsetzung von 10 g 1.4-Bis(trimethylsiloxy)-butin-2 (43,4 mmol) mit 22,6 g (43,4 mmol) Pentadecamethylheptasiloxan in Gegenwart von 0,05 ml des beschriebenen Katalysators 32 g 1.4-Bis(trimethylsiloxy)-2-pentadecamethylheptasiloxanyl-buten-2 (VII), das die folgenden physikalischen Konstanten aufweist:

Ausbeute: 98,5% der Theorie.

$$\text{Sdp} \cdot 5 \times 10^{-3} = 152^\circ\text{C}$$

$$n_D^{20} = 1,4220$$

$$^1\text{H-NMR: } \delta \text{ SiCH}_3 = 0,38; 0,44; 0,60 \text{ ppm}$$

Man unterzieht 20 g (26,7 mmol) dieser Verbindung gemäß Beispiel 4 einer Methanolyse und erhält 16 g Pentadecamethylheptasiloxanyl-buten-2-diol-1.4 (VIII).

Ausbeute: 97,5% der Theorie.

$$n_D^{20} = 1,4172$$

$$^1\text{H-NMR: } \delta \text{ SiCH}_3 = 0,38; 0,42; 0,56 \text{ ppm}$$

Beispiel 9

Man gibt unter Rühren zu 10 g (43,4 mmol) 1.4-Bis(trimethylsiloxy)-butin-2 7,8 g (49,7 mmol) Phenylmethylchlorsilan sowie 0,05 ml des beschriebenen Katalysators. Dabei steigt die Temperatur rasch auf 120°C an, ggf. erreicht man die Reaktionstemperatur durch Erwärmen. Nach einigen Stunden Reaktionsdauer gewinnt man 14,2 g 1.4-Bis(trimethylsiloxy)-2-phenylmethyl-chlorsilyl-buten-2 (XI).

Ausbeute: 81% der Theorie.

10 g (25,8 mmol) dieser Verbindung cohydrolysiert man mit 10,5 g (96,7 mmol) Trimethylchlorsilan, indem man diesem Gemisch 50 ml Ether zufügt und die erhaltene Lösung unter Rühren in 50 g Eiswasser einträgt. Man arbeitet gemäß Beispiel 6 auf und entfernt destillativ unter vermindertem Druck leichtflüchtige Produkte. Es verbleiben so 5 g Tetramethyl-phenyl-disiloxanyl-buten-2-diol-1.4 (XII).

Ausbeute: 78% der Theorie.

$$^1\text{H-NMR: } \delta \text{ SiCH}_3 = 0,33$$

$$\delta \text{ SiC}_6\text{H}_5 = 7,25$$

Beispiel 10

Man hydrosilyliert gemäß Beispiel 1 23 g (0,1 mol) 1.4-Bis(trimethylsiloxy)-butin-2 mit 50,5 g (0,1 mol) eines Si-H-Gruppen enthaltendes Methylpolysiloxans, das einen Si-H-Anteil von 0,2% besitzt, in Gegenwart von 0,1 ml der beschriebenen Katalysatorlösung. Es entstehen 73 g des entsprechenden 1.4-Bis(trimethylsiloxy)-2-polysiloxanyl-buten-2 (XIII).

20 g dieser Verbindung werden gemäß Beispiel 4 mit 22 g Methanol behandelt. Man erhält schließlich 14,5 g des betreffenden 2-Polyorgano(methyl)siloxanyl-buten-2-diol-1.4 (XIV).

Ausbeute: 90,5% der Theorie.

$$^1\text{H-NMR: } \text{SiCH}_3 = 0,30-0,38$$

Hydrolylierung von Butin-2-diol-1.4

Beispiel 11

Man versetzt 116 g (1,35 mol) Butin-2-diol-1.4 unter Rühren und N₂-Atmosphäre mit 300 g (1,35 mol) Heptamethyltrisiloxan sowie 0,7 ml der beschriebenen Katalysatorlösung und setzt dieses Gemisch bei einer Temperatur zwischen 120 und 130°C 4 Stunden lang um. Nach destillativer Aufarbeitung erhält man 255 g 2-Heptamethyltrisiloxanyl-buten-2-diol-1.4 mit einer GC-Reinheit von 40-65%.

Ausbeute: 62%

$$\text{Sdp} \cdot 0,4: 135-138^\circ\text{C}$$

$$^1\text{H-NMR: } \delta \text{ SiCH}_3 = 0,40 \text{ ppm}$$

$$n_D^{20}: 1,4372$$