



PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 07 F / 317 321 3

(22) 29.06.88

(41) 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.; Dathe, Sigrid, Dr. rer. nat.; Reiher, Thomas, Dipl.-Chem.; Jancke, Harald, Dr. rer. nat.; Scheim, Uwe, Dr. rer. nat., DD

(73) siehe (71)

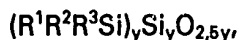
(54) Verfahren zur Herstellung neuer käfigartiger Doppelringkieselsäurederivate

(55) käfigartige Doppelringkieselsäurederivate; käfigartiges Doppelringsilikat; käfigartige Doppelringkieselsäure; Silan; Disiloxan; Trialkylsilan; Hexaalkyldisiloxan; Wasserstoff; Vinylrest; Alkylrest; Halogenalkylrest; Halogenphenylrest; Siliciumatome; Sauertoffatome; Kohlenstoffatome

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer, käfigartiger Doppelringkieselsäurederivate der allgemeinen Formel I $(R^1R^2R^3Si)_ySi_xO_{2,5}y$, worin R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder R^1 ein Phenyl-Rest, R^3 Wasserstoff, ein Vinyl-, Allyl-, Halogenalkyl- oder Halogenphenyl-Rest, wobei ein Teil der R^3 -Reste durch Alkyl-Reste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen ersetzt sein können, und y die Zahlen 6, 8 oder 10 bedeuten. Erfindungsgemäß wird zur Herstellung einer Verbindung der allgemeinen Formel I ein käfigartiges Doppelringsilikat, eine Lösung des käfigartigen Doppelringsilicats oder eine Lösung einer käfigartigen Doppelringkieselsäure, jeweils im Molekül 6, 8 oder 10 Siliciumatome und entsprechend 15, 20 oder 25 Sauerstoffatome enthaltend, mit einem Silan $(R^1R^2R^3R^4Si)$ und/oder einem Disiloxan $[(R^1R^2R^3Si)_2O]$, worin die Bedeutung von R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, R^3 Wasserstoff, ein Vinyl-, Allyl-, Halogenalkyl- oder Halogenphenyl-Rest und R^4 ein Halogen-, Hydroxyl-, Alkoxy- oder $RCOO$ -Rest ist, wobei das R ein Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet, und/oder im Gemisch mit einem Trialkylsilan $[(R)_3SiR^4]$ und/oder einem Hexaalkyldisiloxan $[(R_3Si)_2O]$, worin die Bedeutung von R gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und R^4 wie angegeben ist, umgesetzt.

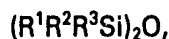
Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung neuer, käfigartiger Doppelringkieselsäurederivate der allgemeinen Formel I



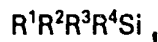
worin R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder R^1 ein Phenyl-Rest, R^3 Wasserstoff, ein Vinyl-, Allyl-, Halogenalkyl- oder Halogenphenyl-Rest, wobei ein Teil der R^3 -Reste durch Alkyl-Reste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen ersetzt sein können, und y die Zahlen 6, 8 oder 10 bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung einer Verbindung der allgemeinen Formel I

- a) mit R^3 in der Bedeutung von Wasserstoff,
ein käfigartiges Doppelringsilicat, eine Lösung des käfigartigen Doppelringsilicats oder eine Lösung einer käfigartigen Doppelringkieselsäure, jeweils im Molekül 6, 8 oder 10 Siliciumatome und entsprechend 15, 20 oder 25 Sauerstoffatome enthaltend, mit einem Dihydrodisiloxan der allgemeinen Formel



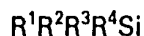
worin R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder R^1 ein Phenyl-Rest, und R^3 Wasserstoff bedeuten, umsetzt;
oder

- b) mit R^3 in der Bedeutung von Wasserstoff,
ein käfigartiges Doppelringsilicat, eine Lösung des käfigartigen Doppelringsilicats oder eine Lösung einer käfigartigen Doppelringkieselsäure, jeweils im Molekül 6, 8 oder 10 Siliciumatome und entsprechend 15, 20 oder 25 Sauerstoffatome enthaltend, mit einem Hydrosilan der allgemeinen Formel

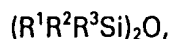


worin die Bedeutung von R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder R^1 ein Phenyl-Rest, R^3 Wasserstoff und R^4 ein Halogen-, Hydroxyl-, Alkoxy- oder RCOO-Rest ist, wobei das R ein Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet, umsetzt;

- c) mit R^3 in der Bedeutung von Wasserstoff,
ein käfigartiges Doppelringsilicat, eine Lösung des käfigartigen oder eine Lösung einer käfigartigen Doppelringkieselsäure, jeweils im Molekül 6, 8 oder 10 Siliciumatome und entsprechend 15, 20 oder 25 Sauerstoffatome enthaltend, mit einem Hydrosilan der allgemeinen Formel

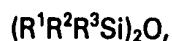


und einem Dihydrodisiloxan der allgemeinen Formel



worin die Bedeutung von R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder R^1 ein Phenyl-Rest, R^3 Wasserstoff und R^4 ein Halogen-Hydroxyl-, Alkoxy- oder RCOO-Rest ist, wobei das R ein Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet, umsetzt;
oder

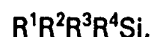
- d) mit R^3 in der Bedeutung eines Vinyl- oder Allyl-Restes, ein käfigartiges Doppelringsilicat, eine Lösung des käfigartigen Doppelringsilicats oder eine Lösung einer käfigartigen Doppelringkieselsäure jeweils im Molekül 6, 8 oder 10 Siliciumatome und entsprechend 15, 20 oder 25 Sauerstoffatome enthaltend, mit einem Disiloxan der allgemeinen Formel



worin R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder R^1 ein Phenyl-Rest und R^3 ein Vinyl- oder Allyl-Rest bedeuten, umsetzt;

oder

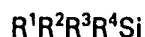
- e) mit R^3 in der Bedeutung eines Vinyl- oder Allyl-Restes, ein käfigartiges Doppelringsilicat, eine Lösung des käfigartigen Doppelringsilicats oder eine Lösung einer käfigartigen Doppelringkieselsäure, jeweils im Molekül 6, 8 oder 10 Siliciumatome und entsprechend 15, 20 oder 25 Sauerstoffatome enthaltend, mit einem Silan der allgemeinen Formel



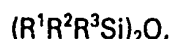
worin die Bedeutung von R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder R^1 ein Phenyl-Rest, R^3 ein Vinyl- oder Allyl-Rest und R^4 ein Halogen-Hydroxyl- oder Alkoxy- oder RCOO-Rest ist, wobei das R ein Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet, umsetzt;

oder

- f) mit R^3 in der Bedeutung eines Vinyl- oder Allyl-Restes, ein käfigartigen Doppelringsilicats oder eine Lösung einer käfigartigen Doppelringkieselsäure, jeweils im Molekül 6, 8 oder 10 Siliciumatome und entsprechend 15, 20 oder 25 Sauerstoffatome enthaltend, mit einem Silan der allgemeinen Formel



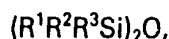
und einem Disiloxan der allgemeinen Formel



worin die Bedeutung von R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder R^1 ein Phenyl-Rest, R^3 ein Vinyl- oder Allyl-Rest und R^4 ein Halogen-, Hydroxyl-, Alkoxy- oder RCOO-Rest ist, wobei das R ein Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet, umsetzt;

oder

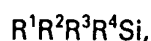
- g) mit R^3 in der Bedeutung eines Halogenalkyl- oder Halogenphenyl-Restes, ein käfigartiges Doppelringsilicat, eine Lösung des käfigartigen Doppelringsilicats oder eine Lösung einer käfigartigen Doppelringkieselsäure, jeweils im Molekül 6, 8 oder 10 Siliciumatome und entsprechend 15, 20 oder 25 Sauerstoffatome enthaltend, mit einem Disiloxan der allgemeinen Formel



worin R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder R^1 ein Phenyl-Rest, und R^3 ein Halogenalkyl- oder ein Halogenphenyl-Rest bedeuten, umsetzt;

oder

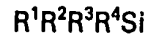
- h) mit R^3 in der Bedeutung eines Halogenalkyl- oder Halogenphenyl-Restes, ein käfigartiges Doppelringsilicat, eine Lösung des käfigartigen Doppelringsilicats oder eine Lösung einer käfigartigen Doppelringkieselsäure, jeweils im Molekül 6, 8 oder 10 Siliciumatome und entsprechend 15, 20 oder 25 Sauerstoffatome enthaltend, mit einem Silan der allgemeinen Formel



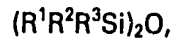
worin die Bedeutung von R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder R^1 ein Phenyl-Rest, R^3 ein Halogenalkyl- oder ein Halogenphenyl-Rest und R^4 ein Halogen-, Hydroxyl-, oder Alkoxy- oder RCOO-Rest ist, wobei das R ein Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet, umsetzt;

oder

- i) mit R^3 in der Bedeutung eines Halogenalkyl- oder Halogenphenyl-Restes, ein käfigartiges Doppelringsilicat, eine Lösung des käfigartigen Doppelringsilicats oder eine Lösung einer käfigartigen Doppelringkieselsäure, jeweils im Molekül 6, 8 und 10 Siliciumatome und entsprechend 15, 20 oder 25 Sauerstoffatome enthaltend, mit einem Silan der allgemeinen Formel

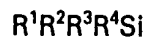


und einem Disiloxan der allgemeinen Formel

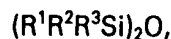


worin die Bedeutung von R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder R^1 ein Halogenalkyl- oder ein Halogenphenyl-Rest und R^4 ein Halogen-, Hydroxyl-, Alkoxy- oder RCOO-Rest ist, wobei das R ein Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet, umgesetzt;

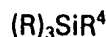
- oder
j) mit der dafür angegebenen Bedeutung von R^1 , R^2 , R^3 und y, ein käfigartiges Doppelringsilicat, eine Lösung des käfigartigen Doppelringsilicats oder eine Lösung einer käfigartigen Doppelringkieselsäure, jeweils im Molekül 6, 8 oder 10 Siliciumatome und entsprechend 15, 20 oder 25 Sauerstoffatome enthaltend, mit einem Silan der allgemeinen Formel



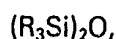
und/oder mit einem Disiloxan der allgemeinen Formel



worin die Bedeutung von R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder R^1 ein Phenyl-Rest, R^3 Wasserstoff, ein Vinyl-, Allyl-, Halogenalkyl oder Halogenphenyl-Rest und R^4 ein Halogen-, Hydroxyl-, Alkoxy- oder RCOO-Rest ist, wobei das R ein Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet, im Gemisch mit einem Trialkylsilan der allgemeinen Formel



und/oder einem Hexaalkyldisiloxan der allgemeinen Formel



worin die Bedeutung von R gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder teilweise Phenylreste und R^4 ein Halogen-, Hydroxyl-, Alkoxy- oder RCOO-Rest ist, wobei das R ein Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet, umgesetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als käfigartiges Doppelringsilicat ein

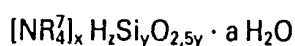
Tetraalkylammoniumsilicat der allgemeinen Formel



Tetraalkylalkanolammoniumsilicat der allgemeinen Formel



und/oder Tetraalkanolammoniumsilicat der allgemeinen Formel



einsetzt, worin R^5 gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, R^6 gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und gleiche, verschiedene oder geradkettige Alkanolreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, R^7 gleiche, verschiedene geradkettige Alkanolreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, x eine Zahl zwischen 0,5 und y , y die Zahlen 6, 8 oder 10, $z = y - x$ und a eine Zahl zwischen 2 und 400 bedeuten.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das käfigartige Doppelringsilicat oder die Lösung des käfigartigen Doppelsilicats in Form einer konzentrierten wäßrigen Lösung einsetzt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das käfigartige Doppelringsilicat oder die Lösung des käfigartigen Doppelringsilicats in Form einer verdünnten wäßrigen Lösung in Gegenwart eines polaren organischen Lösungsmittels einsetzt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Lösung der käfigartigen Doppelringkieselsäure in Form einer sauren wäßrigen Lösung mit einem pH-Wert zwischen 2 und 3 oder mit Zusatz eines polaren organischen Lösungsmittels einsetzt.
6. Verfahren nach Anspruch 4 und 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das polare organische Lösungsmittel aus der Gruppe der organischen Lösungsmittel Alkohole, Ketone, bevorzugt Aceton, cyclische Ether, bevorzugt Tetrahydrofuran und Dioxan, und Dimethylsulfoxid auswählt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 a, 1 d und 1 g, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das Disiloxan, einer wäßrigen Lösung einer anorganischen Säure und einem organischen Lösungsvermittler einsetzt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 b, 1 e und 1 h, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das Silan in Form eines Gemisches aus dem Silan, einem organischen Lösungsmittel und einem organischen Lösungsvermittler einsetzt.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 c, 1 f und 1 i, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das Silan und das Disiloxan in Form eines Gemisches aus dem Silan, dem Disiloxan und einem organischen Lösungsvermittler einsetzt.
10. Verfahren nach Anspruch 1 j, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das Silan und das Trialkylsilan in Form eines Gemisches aus dem Silan, dem Trialkylsilan, einem organischen Lösungsmittel und einem organischen Lösungsvermittler einsetzt.
11. Verfahren nach Anspruch 1 j, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das Disiloxan und das Hexaalkyldisiloxan in Form eines Gemisches aus dem Disiloxan, dem Hexaalkyldisiloxan, einer wäßrigen Lösung einer anorganischen Säure und einem organischen Lösungsvermittler einsetzt.
12. Verfahren nach Anspruch 1 j, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das Silan, das Disiloxan, das Trialkylsilan und das Hexaalkyldisiloxan einsetzt in Form eines Gemisches aus
 - dem Silan, dem Hexaalkyldisiloxan und einem organischen Lösungsvermittler,
 - dem Disiloxan, dem Trialkylsilan und einem organischen Lösungsvermittler,
 - dem Silan, dem Disiloxan, dem Trialkylsilan und einem organischen Lösungsvermittler,
 - dem Silan, dem Disiloxan, dem Hexaalkyldisiloxan und einem organischen Lösungsvermittler, oder
 - dem Silan, dem Disiloxan, dem Trialkylsilan, dem Hexaalkyldisiloxan und einem organischen Lösungsvermittler.
13. Verfahren nach Anspruch 8 und 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als organisches Lösungsmittel geradkettige Alkane, bevorzugt Toluol, einsetzt.
14. Verfahren nach Anspruch 7 b. s 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als organischen Lösungsvermittler einen Alkohol, bevorzugt iso-Propanol, ein Keton, bevorzugt Aceton, oder ein Säureamid, bevorzugt Dimethylformamid, einsetzt.
15. Verfahren nach Anspruch 7 und 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die wäßrige Lösung der anorganischen Säure in Form einer 1 M bis 13 M Salzsäure oder 1 M bis 12 M Schwefelsäure einsetzt.
16. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß in dem Gemisch aus Silan, organischem Lösungsmittel und organischem Lösungsvermittler bezogen auf 1 Volumenanteil Silan 0,1 bis 10 Volumenanteile des organischen Lösungsvermittlers vorliegen.
17. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß in dem Gemisch aus Disiloxan, wäßriger Lösung der anorganischen Säure und organischem Lösungsvermittler bezogen auf 1 Volumenanteil Disiloxan 0,5 bis 5 Volumenanteile des organischen Lösungsvermittlers und 0,5 bis 4 Volumenanteile halbkonzentrierte wäßrige Lösung der anorganischen Säure vorliegen.

18. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß in dem Gemisch aus Silan, Disiloxan und organischem Lösungsvermittler bezogen auf 1 Volumenanteil Silan 0,1 bis 10 Volumenanteile Disiloxan und 1 bis 10 Volumenanteile des organischen Lösungsvermittlers vorliegen.
19. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß in dem Gemisch aus Silan, Trialkylsilan, organischem Lösungsmittel und organischem Lösungsvermittler bezogen auf 1 Volumenanteil Silan 0,02 bis 50 Volumenanteile Trialkylsilan, 0,1 bis 10 Volumenanteile des organischen Lösungsmittels und 1 bis 10 Volumenanteile des organischen Lösungsvermittlers vorliegen.
20. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß in dem Gemisch aus Disiloxan, Hexaalkyldisiloxan, wäßriger Lösung der anorganischen Säure und organischem Lösungsvermittler bezogen auf 1 Volumenanteil Disiloxan 0,02 bis 50 Volumenanteile Hexaalkyldisiloxan, 0,5 bis 4 Volumenanteile halbkonzentrierte wäßrige Lösung der anorganischen Säure und 0,5 bis 5 Volumenanteile des organischen Lösungsvermittlers vorliegen.
21. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß in dem Gemisch aus dem Silan, Disiloxan, Trialkylsilan, Hexaalkyldisiloxan und dem organischen Lösungsvermittler bezogen auf 1 Volumenanteil Silan 0,1 bis 10 Volumenanteile Disiloxan, 0,02 bis 50 Volumenanteile Trialkylsilan, 0,1 bis 10 Volumenanteile Hexaalkyldisiloxan und 1 bis 10 Volumenanteile des organischen Lösungsvermittlers vorliegen.
22. Verfahren nach einem Anspruch oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Umsetzung bei einem Molverhältnis Silan (Summe aller Silane) und/oder Disiloxan (Summe aller Disiloxane) zu SiO_2 zwischen 1 zu 1 bis 80 zu 1 vornimmt.
23. Verfahren nach einem Anspruch oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Umsetzung bei einer Temperatur zwischen 5°C und 50°C , vorzugsweise zwischen 10°C und 30°C , vornimmt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer, käfigartiger Doppelringkieselsäurederivate der allgemeinen Formel $(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Si})_x\text{Si}_y\text{O}_{2,5y}$, worin R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder R^1 ein Phenyl-Rest, R^3 Wasserstoff, ein Vinyl-, Allyl-, Halogenalkyl- oder Halogenphenyl-Rest, wobei ein Teil der R^3 -Reste durch Alkyl-Reste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen ersetzt sein können, und y die Zahlen 6, 8 oder 10 bedeuten. Diese neuen Verbindungen dienen auf Grund ihrer reaktiven Gruppen als Zwischenprodukte zur Synthese neuer, kiesel säurereicher anorganisch-organischer Verbunde, in denen die vorteilhaften Eigenschaften der anorganischen Kiesel säurekomponente definierter Struktur und die organische Komponente vereint sind. Der chemische Einbau von Kiesel säuregerüsten in organische Verbindungen führt unter anderem zur Verbesserung der Eigenschaften derartiger Verbände hinsichtlich Entflammbarkeit, Temperaturbeständigkeit, Ätzbeständigkeit, Festigkeit, Härte sowie des Haft- und Beschichtungsverhaltens, so daß sich neue Anwendungsgebiete erschließen. Die Erfindung ist allgemein in der chemischen Industrie nutzbar.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

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-, Kobalt-, Kupfer-, oder Nickel ethylendiaminsilicate mit käfigartigen Doppelringsilicatanionen sowie deren basischen wäßrigen Lösungen und sauren wäßrigen bzw. in polaren organischen Lösungsmitteln gehört sind. Die trialkylsilylierten käfigartigen Doppelringkieselsäurederivate sind in neutralem Medium stabile Verbindungen, die im wesentlichen keine Reaktionen mit organischen Verbindungen eingehen.

Ziel der Erfindung

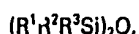
Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer, käfigartiger Doppelringkieselsäurederivate als Zwischenprodukte zur Synthese neuer, kiesel säurereicher anorganisch-organischer Verbunde, in denen die vorteilhaften Eigenschaften der anorganischen Kiesel säurekomponente definierter Struktur und die organische Komponente vereint sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Verfahren zu entwickeln, mit dem die Herstellung neuer, käfigartiger Doppelringkieselsäurederivate der allgemeinen Formel I $(R^1R^2R^3Si)_ySi_yO_{2,y}$, wovon R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder R^1 ein Phenyl-Rest, R^3 Wasserstoff, ein Vinyl-, Allyl-, Halogenalkyl- oder Halogenphenyl-Rest, wobei ein Teil der R^3 -Reste durch Alkyl-Reste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen ersetzt sein können, und y die Zahlen 6, 8 oder 10 bedeuten, möglich ist. Ein Halogenalkylrest kann 1 bis 3 Kohlenstoffatome und als bevorzugtes Halogen Chlor oder Brom enthalten. Bevorzugte Halogenalkylreste können Chlormethyl-, Brommethyl-, Chlorpropyl- oder Brompropyl-Reste sein.

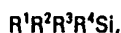
Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung einer Verbindung der allgemeinen Formel I

- a) mit R^3 in der Bedeutung von Wasserstoff, ein käfigartiges Doppelringsilicat, eine Lösung des käfigartigen Doppelringkieselsäure, jeweils im Molekül 6, 8 oder 10 Siliciumatome und entsprechend 15, 20 oder 25 Sauerstoffatome enthaltend, mit einem Dihydrodisiloxan der allgemeinen Formel



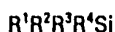
worin R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder R^1 ein Phenyl-Rest und R^3 Wasserstoff bedeuten, umsetzt;
oder

- b) mit R^3 in der Bedeutung von Wasserstoff, ein käfigartiges Doppelringsilicat, eine Lösung des käfigartigen Doppelringsilicats oder eine Lösung einer käfigartigen Doppelringkieselsäure, jeweils im Molekül 6, 8 oder 10 Siliciumatome und entsprechend 15, 20 oder 25 Sauerstoffatome enthaltend, mit einem Hydrosilan der allgemeinen Formel

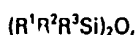


worin die Bedeutung von R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder R^1 ein Phenyl-Rest, R^3 Wasserstoff und R^4 ein Halogen-, Hydroxyl-, Alkoxy- oder RCOO-Rest ist, wobei das R ein Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet, umsetzt;
oder

- c) mit R^3 in der Bedeutung von Wasserstoff, ein käfigartiges Doppelringsilicat, eine Lösung des käfigartigen Doppelringsilicats oder eine Lösung einer käfigartigen Doppelringkieselsäure, jeweils im Molekül 6, 8 oder 10 Siliciumatome und entsprechend 15, 20 oder 25 Sauerstoffatome enthaltend, mit einem Hydrosilan der allgemeinen Formel

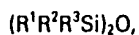


und einem Dihydrodisiloxan der allgemeinen Formel



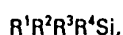
worin die Bedeutung von R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder R^1 ein Phenyl-Rest, R^3 Wasserstoff und R^4 ein Halogen-, Hydroxyl- oder Alkoxy-Rest-COOR ist, wobei das R in der RO-Gruppe ein Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet, umsetzt;
oder

- d) mit R^3 in der Bedeutung eines Vinyl- oder Allyl-Restes, ein käfigartiges Doppelringsilicat, eine Lösung des käfigartigen Doppelringsilicats oder eine Lösung einer käfigartigen Doppelringkieselsäure, jeweils im Molekül 6, 8 oder 10 Siliciumatome und entsprechend 15, 20 oder 25 Sauerstoffatome enthaltend, mit einem Disiloxan der allgemeinen Formel



worin R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder R^1 ein Phenyl-Rest und R^3 ein Vinyl- oder Allyl-Rest bedeuten, umsetzt;
oder

- e) mit R^3 in der Bedeutung eines Vinyl- oder Allyl-Restes, ein käfigartiges Doppelringsilicat, eine Lösung des käfigartigen Doppelringsilicats oder eine Lösung einer käfigartigen Doppelringkieselsäure, jeweils im Molekül 6, 8 oder 10 Siliciumatome und entsprechend 15, 20 oder 25 Sauerstoffatome enthaltend, mit einem Silan der allgemeinen Formel



worin die Bedeutung von R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, oder R^1 ein Phenyl-Rest, R^3 ein Vinyl- oder Allyl-Rest und R^4 ein Halogen-Hydroxyl-, Alkoxy- oder RCOO-Rest ist, wobei das R ein Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet, umsetzt;
oder

- f) mit R^3 in der Bedeutung eines Vinyl- oder Allyl-Restes, ein käfigartiges Doppelringsilicat, eine Lösung des käfigartigen Doppelringsilicats oder eine Lösung einer käfigartigen Doppelringkieselsäure, jeweils im Molekül 6, 8 oder 10 Siliciumatome und entsprechend 15, 20 oder 25 Sauerstoffatome enthaltend, mit einem Silan der allgemeinen Formel

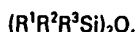


und einem Disiloxan der allgemeinen Formel



worin die Bedeutung von R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder R^1 ein Phenyl-Rest, R^2 ein Vinyl- oder Allyl-Rest und R^4 ein Halogen-, Hydroxyl-, Alkoxy- oder RCOO-Rest ist, wobei das R ein Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet, umsetzt;
oder

- g) mit R^3 in der Bedeutung eines Halogenalkyl- oder Halogenphenyl-Restes, ein käfigartiges Doppelringsilicat, eine Lösung des käfigartigen Doppelringsilicats oder eine Lösung einer käfigartigen Doppelringkieselsäure, jeweils im Molekül 6, 8 oder 10 Siliciumatome und entsprechend 15, 20 oder 25 Sauerstoffatome enthaltend, mit einem Disiloxan der allgemeinen Formel



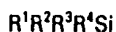
worin R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder R^1 ein Phenyl-Rest und R^2 ein Halogenalkyl- oder ein Halogenphenyl-Rest bedeuten, umsetzt;
oder

- h) mit R^3 in der Bedeutung eines Halogenalkyl- oder Halogenphenyl-Restes, ein käfigartiges Doppelringsilicat, eine Lösung des käfigartigen Doppelringsilicats oder eine Lösung einer käfigartigen Doppelringkieselsäure, jeweils im Molekül 6, 8 oder 10 Siliciumatome und entsprechend 15, 20 oder 25 Sauerstoffatome enthaltend, mit einem Silan der allgemeinen Formel

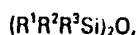


worin die Bedeutung von R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder R^1 ein Phenyl-Rest, R^2 ein Halogenalkyl- oder Halogenphenyl-Rest und R^4 ein Halogen-, Hydroxyl-, Alkoxy- oder RCOO-Rest ist, wobei das R ein Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet, umsetzt;
oder

- i) mit R^3 in der Bedeutung eines Halogenalkyl- oder Halogenphenyl-Restes, ein käfigartiges Doppelringsilicat, eine Lösung des käfigartigen Doppelringsilicats oder eine Lösung einer käfigartigen Doppelringkieselsäure, jeweils im Molekül 6, 8 oder 10 Siliciumatome und entsprechend 15, 20 oder 25 Sauerstoffatome enthaltend, mit einem Silan der allgemeinen Formel

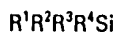


und einem Disiloxan der allgemeinen Formel

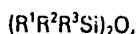


worin die Bedeutung von R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder R^1 ein Phenyl-Rest, R^2 ein Halogenphenyl-Rest und R^4 ein Halogen-, Hydroxyl-, Alkoxy- oder RCOO-Rest ist, wobei das R ein Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet, umsetzt;
oder

- j) mit der dafür angegebenen Bedeutung von R^1 , R^2 , R^3 und γ , ein käfigartiges Doppelringsilicat, eine Lösung des käfigartigen Doppelringsilicats oder eine Lösung einer käfigartigen Doppelringkieselsäure, jeweils im Molekül 6, 8 oder 10 Siliciumatome und entsprechend 15, 20 oder 25 Sauerstoffatome enthaltend, mit einem Silan der allgemeinen Formel



und/oder mit einem Disiloxan der allgemeinen Formel



worin die Bedeutung von R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder R^1 ein Phenyl-Rest, R^2 Wasserstoff, ein Vinyl-, Allyl-, Halogen-, Hydroxyl-, Alkoxy- oder RCOO-Rest ist, wobei das R ein Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet, im Gemisch mit einem Trialkylsilan der allgemeinen Formel



und/oder einem Hexaalkyldisiloxan der allgemeinen Formel



worin die Bedeutung von R gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder teilweise Phenylreste und R⁴ ein Halogen-, Hydroxyl-, Alkoxy- oder RCOO-Rest ist, wobei das R ein Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet, umgesetzt.

Alle diese Umsetzungen können erfindungsgemäß bei einem Molverhältnis Silan (Summe aller Silane) und/oder Disiloxan (Summe aller Disiloxane) zu SiO₂ zwischen 1 zu 1 und 80 zu 1 und bei einer Temperatur zwischen 5°C und 50°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 30°C, vorgenommen werden.

Zur Isolierung eines neuen, käfigartigen Doppelringkieselsäurederivates besteht die bekannte Möglichkeit, daß man die nach der Umsetzung gebildete wäßrige Phase von der vorhandenen organischen Phase trennt, die organische Phase mit Wasser bis zu einem pH-Wert von etwa 7 wäscht, bei einem Druck zwischen 100 Pa und 2000 Pa und einer Temperatur zwischen 40°C und 60°C bis zur beginnenden Kristallisation destillativ behandelt und anschließend das gebildete Kristallisat von der Mutterlauge abtrennt und trocknet.

Als käfigartiges Doppelringsilicat ist erfindungsgemäß ein Tetraalkylammoniumsilicat der allgemeinen Formel



Tetraalkylammoniumsilicat der allgemeinen Formel



und/oder Tetraalkanolammoniumsilicat der allgemeinen Formel



einsetzbar, worin R² gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, R⁶ gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenwasserstoffatomen und gleiche, verschiedene oder geradkettige Alkanolreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, R⁷ gleiche, verschiedene oder geradkettige Alkanolreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, x eine Zahl zwischen 0,5 und y, y die Zahlen 6, 8 oder 10, z = y - z und a eine Zahl zwischen 2 und 400 bedeuten.

Ein Teil der Alkylammonium- oder der Alkanolammonium-Gruppe kann durch Alkali ersetzt sein.

Das käfigartige Doppelringsilicat oder die Lösung des käfigartigen Doppelringsilicats sind in Form einer konzentrierten wäßrigen Lösung oder in Form einer verdünnten wäßrigen Lösung in Gegenwart eines polaren organischen Lösungsmittels einsetzbar, weil unter einer konzentrierten Lösung eine Lösung zu verstehen ist, die sich im allgemeinen dicht vor ihrer Kristallisation befindet. Die SiO₂-Konzentration einer konzentrierten Lösung ist von der Art der R⁶- bis R⁷-Gruppen der Ammoniumkationen abhängig und nimmt Werte zwischen 0,5 M bis 4 M an. In einer verdünnten wäßrigen Lösung liegt die Abhängigkeit von den R⁶- bis R⁷-Gruppen eine 0,1 M bis 0,8 M SiO₂-Konzentration vor.

Die erfindungsgemäß einsetzbare Lösung der käfigartigen Doppelringkieselsäure kann in Form einer sauren wäßrigen Lösung mit einem pH-Wert zwischen 2 und 3 erfolgen oder mit Zusatz eines polaren organischen Lösungsmittels.

Das polare organische Lösungsmittel ist aus der Gruppe der organischen Lösungsmittel Alkohole, Ketone, bevorzugt Aceton, cyclische Ether, bevorzugt Tetrahydrofuran und Dioxan, und Dimethylsulfoxid auszuwählen.

Die Silylierung mit einem Silan erfolgt in Form eines Gemisches aus dem Silan, einem organischen Lösungsmittel und einem organischen Lösungsvermittler, wobei in dem Gemisch auf 1 Volumenanteil Silan bezogen 0,1 bis 10 Volumenanteile des organischen Lösungsmittels und 1 bis 10 Volumenanteile des organischen Lösungsvermittlers vorliegen.

Die Silylierung mit einem Disiloxan erfolgt in Form eines Gemisches aus dem Disiloxan, einer wäßrigen Lösung einer anorganischen Säure und einem organischen Lösungsvermittler, wobei in dem Gemisch auf 1 Volumenanteil Disiloxan bezogen 0,5 bis 5 Volumenanteile des organischen Lösungsvermittlers und 0,5 bis 4 Volumenanteile halbkonzentrierte wäßrige Lösung der anorganischen Säure vorliegen.

Die Silylierung mit einem Silan und einem Disiloxan erfolgt in Form eines Gemisches aus dem Silan, dem Disiloxan und einem organischen Lösungsvermittler, wobei in dem Gemisch auf 1 Volumenanteil Silan bezogen 0,1 bis 10 Volumenanteile Disiloxan und 1 bis 10 Volumenanteile des organischen Lösungsvermittlers vorliegen.

Bei einer Silylierung mit einem Silan und einem Trialkylsilan in Form eines Gemisches aus dem Silan, dem Trialkylsilan, einem organischen Lösungsmittel und einem organischen Lösungsvermittler liegen in dem Gemisch auf 1 Volumenanteil Silan bezogen 0,02 bis 50 Volumenanteile Trialkylsilan, 0,1 bis 10 Volumenanteile des organischen Lösungsmittels und 1 bis 10 Volumenanteile des organischen Lösungsvermittlers vor.

Bei einer Silylierung mit einem Disiloxan und einem Hexaalkyldisiloxan in Form eines Gemisches aus dem Disiloxan, dem Hexaalkyldisiloxan, einer wäßrigen Lösung einer anorganischen Säure und einem organischen Lösungsvermittler liegen in dem Gemisch auf 1 Volumenanteil Disiloxan bezogen 0,02 bis 50 Volumenanteile Hexaalkyldisiloxan, 0,5 bis 4 Volumenanteile halbkonzentrierte wäßrige Lösung der anorganischen Säure und 0,5 bis 5 Volumenanteile des organischen Lösungsvermittlers vor.

Bei einer Silylierung mit einem Silan, einem Disiloxan, einem Trialkylsilan und einem Hexaalkyldisiloxan sind diese Verbindungen einsetzbar in Form eines Gemisches aus

- dem Silan, dem Hexaalkyldisiloxan und einem organischen Lösungsvermittler,
- dem Disiloxan, dem Trialkylsilan und einem organischen Lösungsvermittler,
- dem Silan, dem Disiloxan, dem Trialkylsilan und einem organischen Lösungsvermittler,
- dem Silan, dem Disiloxan, dem Hexaalkyldisiloxan und einem organischen Lösungsvermittler

oder

- dem Silan, dem Disiloxan, dem Trialkylsilan, dem Hexaalkyldisiloxan und einem organischen Lösungsvermittler.

Bei einer Silylierung mit einem Gemisch aus dem Silan, dem Disiloxan, dem Trialkylsilan, dem Hexaalkyldisiloxan und dem organischen Lösungsvermittler liegen in dem Gemisch auf 1 Volumenanteil Silan bezogen 0,1 bis 10 Volumenanteile Disiloxan, 0,02 bis 50 Volumenanteile Trialkylsilan, 0,1 bis 10 Volumenanteile Hexaalkyldisiloxan und 1 bis 10 Volumenanteile des organischen Lösungsvermittlers vor.

Erfindungsgemäß einsetzbar sind als

- organisches Lösungsmittel geradkettige Alkanol, bevorzugt n-Heptan, oder ein Aromat, bevorzugt Toluol,
- organischer Lösungsvermittler ein Alkohol, bevorzugt Iso-Propanol, ein Keton, bevorzugt Aceton, oder ein Säureamid, bevorzugt Dimethylformamid,
- wäßrige Lösung der anorganischen Säure ein 1 M bis 13 M Salzsäure oder 1 M bis 12 M Schwefelsäure.

Die neuen Substanzen stellen kristalline Verbindungen dar, die in Wasser unlöslich sind und sich in polaren und besonders gut in apolaren Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlenstoff, n-Heptan und Toluol lösen. Sie weisen keinen Schmelzpunkt auf und zersetzen sich oberhalb 250°C. Auf Grund ihrer reaktiven funktioneller Gruppen gehen sie für diese Gruppen typische Reaktionen ein.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele noch näher erläutert, ohne auf diese beschränkt zu sein.

Beispiel 1: Herstellung einer vollständigen Dimethyl-H-silylierten D4R-Kieselsäure

Ein Gemisch aus 200 ml (1,37 M) Heptan, 400 ml (5,17 M) Dimethylformamid und 200 ml (1,85 M) Dimethylchlor-H-silan wird 15 min bei Raumtemperatur (20°C) gerührt. Zu diesem Gemisch werden unter Rühren über 10 min 9,4 g (0,032 M) in kleinen Portionen gemörsertes Tetramethylammonium-Doppelvierringsilicat der Formel $[N(CH_3)_4]_8Si_8O_{20} \cdot 69H_2O$ gegeben. Die durch Zugabe des Silicats freiwerdende Wärme wird durch Kühlung abgeführt. 15 min nach Zugabe des Silicats wird die Reaktionsmischung im Eisbad auf etwa 2°C abgekühlt und unter Rühren mit 1 l kaltem (2°C) destillierten Wasser versetzt. Nach 2 min wird die wäßrige von der organischen Phase getrennt, letztere enthält im wesentlichen Heptan, Kondensationsprodukte des Dimethylchlor-H-silans, den D4R-Kieselsäureester und HCl. Zur Entfernung wird die organische Phase mehrmals mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers ausgeschüttelt. Die flüchtigen Bestandteile der neutralen organischen Phase werden im Vakuum ($2 \cdot 10^{-3}$ Pa) bei einer Badtemperatur bis 55°C abdestilliert. Die zurückbleibende Mutterlauge mit Kristallausfällungen wird bei +4°C zur weiteren Kristallisation gebracht. Die erhaltenen Kristalle werden abgesaugt und auf Filterpapier getrocknet.

Ausbeute: 3 g = 75% bezogen auf die eingesetzte Silicatmenge. Gaschromatographische Reinheit des Reaktionsproduktes: 91%. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum der Probe (gelöst in Heptan) zeigt: 1 Signal bei -1,8 ppm (Si-Atome der $[CH_3]_2HSi$ -Gruppe) und 1 Signal bei -109,1 ppm (Si-Atome des Kieselsäuregerüsts).

Beispiel 2: Herstellung einer gemischten Dimethyl-H-silylierten und trimethylsilylierten D4R-Kieselsäure

Ein Gemisch aus 200 ml (0,96 M) Hexamethyldisiloxan, 400 ml (5,17 M) Dimethylformamid, 193,6 ml (1,51 M) Trimethylchlorsilan und 5,4 ml (0,05 M) Dimethylchlor-H-silan wird 15 min bei Raumtemperatur (20°C) gerührt. Zu diesem Gemisch werden unter Rühren über 10 min 8 g (0,027 M) in kleinen Portionen gemörsertes Tetramethylammonium-Doppelvierringsilicat der Formel $[N(CH_3)_4]_8Si_8O_{20} \cdot 69H_2O$ gegeben. Die durch Zugabe des Silicats freiwerdende Wärme wird durch Kühlung abgeführt. 15 min nach Zugabe des Silicats wird die Reaktionsmischung im Eisbad auf etwa 2°C abgekühlt und unter Rühren mit 1 l kaltem (2°C) destillierten Wasser versetzt. Nach 2 min wird die wäßrige von der organischen Phase getrennt, letztere enthält im wesentlichen Hexamethyldisiloxan, Kondensationsprodukte des Dimethylchlor-H-silans, den Doppelvierringkieselsäureester und HCl. Zur Entfernung der HCl wird die organische Phase mehrmals mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers ausgeschüttelt. Die flüchtigen Bestandteile der neutralen organischen Phase werden im Vakuum ($2 \cdot 10^{-3}$ Pa) bei einer Badtemperatur bis maximal 60°C abdestilliert. Um noch eventuell anhaftende Lösungsmittelreste zu entfernen, wird der erhaltene Feststoff bei etwa $5 \cdot 10^{-2}$ Pa und einer Badtemperatur von 50°C getrocknet.

Ausbeute: 93% bezogen auf die eingesetzte Silicatmenge.

Der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff im Reaktionsprodukt beträgt 23,7% C und 6,5% H. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum der in $CDCl_3$ gelösten Substanz zeigt die folgenden Signale: a) $\delta = +12,1$ ppm (Si-Atome der $[CH_3]_3Si$ -Gruppe); b) $\delta = -2,5$ ppm (Si-Atome der $[CH_3]_2HSi$ -Gruppe); c) $\delta = -109,3$ bis $-109,6$ ppm (Si-Atome des Kieselsäuregerüsts).

Beispiel 3: Herstellung einer vollständigen Dimethylvinylsilylierten D4R-Kieselsäure

Ein Gemisch aus 250 ml Tetramethyldivinylsiloxan (1,09 M), 375 ml Isopropanol (4,91 M), 190 ml konzentrierter Salzsäure und 67 ml destilliertem Wasser wird 30 min bei 30°C gerührt. Zu diesem Gemisch werden unter Rühren über 15–20 min 50 g (0,168 M) in kleinen Portionen gemörsertes Tetramethylammonium-Doppelvierringsilicat der Formel $[N(CH_3)_4]_8Si_8O_{20} \cdot 69H_2O$ gegeben. Nach einer Rührzeit von 20 min wird die Reaktionsmischung auf etwa 2°C abgekühlt und unter Rühren mit 800 ml kaltem (2°C) destillierten Wasser versetzt.

Nach 2 min wird die wäßrige von der organischen Phase getrennt, letztere enthält im wesentlichen Tetramethyldivinylsiloxan, den Doppelvierringkieselsäureester und HCl. Zur Entfernung der HCl wird die organische Phase mehrmals mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers ausgeschüttelt. Die flüchtigen Bestandteile der neutralen organischen Phase werden im Vakuum ($2 \cdot 10^{-3}$ Pa) bei einer Badtemperatur bis maximal 65°C abdestilliert.

Die erhaltenen Kristalle werden in Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 7,8 g = 50% bezogen auf die eingesetzte Silicatmenge.

Gaschromatographische Reinheit: 95%. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum der Probe (gelöst in $CDCl_3$) zeigt 1 Signal bei -0,1 ppm (Si-Atome der $[CH_3]_2CH_2=CHSi$ -Gruppe) und 1 Signal bei -109,8 ppm (Si-Atome des Kieselsäuregerüsts).