



TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Institut für Siliciumchemie

WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie

Synthese von cyclischen Alkoxysilanen über ein zinnkatalysiertes Umesterungsverfahren und deren Anwendung zur Darstellung von hydroxymethyl-funktionalisierten Siloxanen und Kieselgelen

Sascha André Erhardt

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Ulrich K. Heiz

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger
2. Univ.-Prof. Dr. Michael Schuster

Die Dissertation wurde am 27.06.2013 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 25.10.2013 angenommen.



Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Februar 2010 bis März 2013 am Institut für Siliciumchemie der Technischen Universität München, innerhalb des WACKER-Lehrstuhls für Makromolekulare Chemie. Diese Arbeit wurde durch ein Promotionsstipendium (*Wacker Presidential Science Award*) der *Wacker Chemie AG* gefördert.

- *meinem Bruder Marcus* -

Danksagung

Ohne die Unterstützung von Freunden, Familie und Kollegen hätte diese Arbeit nie in dieser Form entstehen können. Deshalb möchte ich hier die Gelegenheit ergreifen, diesen Menschen zu danken.

An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger, für die spannende Aufgabenstellung, die vielen Freiheiten bei der Bearbeitung des Themas, das in mich gesetzte Vertrauen, sowie für die gute Betreuung danken.

Dr. Carsten Troll für die ganze technische Unterstützung und die Organisation der netten Grillabende der Abteilung.

Meinen Kollegen des Wacker-Lehrstuhls für die schöne gemeinsame Zeit.

Dr. Florian Hoffmann von der Wacker Chemie AG möchte ich für die sehr gute Betreuung des Projekts danken. Für viele fruchtbare Diskussionen und nette Gespräche möchte ich Dr. Frank Achenbach, Dr. Jürgen Stohrer und Dr. Dennis Troegel danken.

Ein herzliches Dankeschön gebührt auch allen, die mich mit analytischen Messungen unterstützt haben: Dr. Gabriele Raudaschl-Sieber (Festkörper-NMR), Ulrike Ammari, Petra Ankenbauer und Maria Weindl (Elementaranalyse), Rodica Dumitrescu (Massenspektrometrie), Dr. Wolfgang Eisenreich und Christine Schwarz (NMR), Dr. Eberhardt Herdtweck (Röntgenstrukturanalyse) sowie Katia Rodewald (REM).

Meiner Masterstudentin Stephanie Weicker für Ihre Versuche im Bereich der Polysiloxanchemie. Sowie Tanja Baumgartner für die wertvollen Ergebnisse, die sie in der nur kurzen Zeit der Bachelorarbeit erhalten hat.

Herrn Fleisch von der Technischen Versorgung für seine Unterstützung während der Promotion.

Stefan Weidle und Dominik Lanzinger für die schönen Bowlingabende und Ihre Unterstützung.

Dem ganzen Institut für Siliciumchemie (Katrin Bolz, Dr. Daniel Canella, Katrin Deller, Florian Groche, Matthias Grübel, Sven Heidsieck, Timo Korfmann, Sebastian Kraus, Manuela Philipp, Constanze Walter, Max Wamser) danke ich für die wunderschöne Zeit und die tolle Aufnahme im Insitut. Ihr habt dafür gesorgt, dass ich eine tolle Zeit an der TUM hatte, die ich Tag für Tag mit euch genießen konnte. Kati, vielen Dank für die unzähligen Korrekturen!

Meiner Familie gilt ein besonderer Dank. Ihr habt mich die ganze Zeit sowohl moralisch, als auch finanziell unterstützt. Petra, Siegfried und Marcus: Danke für eure Unterstützung.

Mein letzter Dank gilt meiner Frau Michaela Riesenberg. Danke, dass du für mich da bist!

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Teil.....	3
2.1	<i>Polysiloxane</i>	3
2.1.1	Übersicht	3
2.1.2	Eigenschaften	4
2.1.3	Anwendungen.....	4
2.1.4	Nomenklatur	5
2.1.5	Müller-Rochow-Verfahren	5
2.1.6	Darstellung von cyclischen und linearen Polysiloxanen	6
2.1.6.1	Hydrolyse von Chlorsilanen	6
2.1.6.2	Methanolyse von Dichlordimethylsilan	9
2.1.6.3	Polykondensation.....	9
2.1.6.4	Ringöffnungspolymerisation	10
2.1.6.5	Äquilibrierung.....	11
2.1.6.6	Stabilität von Polysiloxanen	12
2.2	<i>Hydrolyse von Silanen zur Darstellung von T- und Q-Strukturen</i>	13
2.2.1	Definition.....	13
2.2.2	Hydrolyse und Kondensation - die Sol-Gel-Chemie.....	14
2.2.3	Einführung von organischen funktionellen Gruppen	16
2.2.4	Silsesquioxane.....	18
2.3	<i>Cyclische Alkoxysilane</i>	19
2.3.1	1,4-Dioxa-2-silacyclohexane durch intramolekulare Veretherung ausgehend von Brommethylsilanen.....	19
2.3.2	1-Oxa-2-silacycloalkane durch Platin-katalysierte Umsilylierungen.....	20
2.3.2.1	1-Oxa-2-silacycloalkane durch Wurtz-Fittig-analoge Kupplung	21
2.3.2.2	1-Oxa-2-silacycloalkane durch intramolekulare Umesterung	22
2.3.2.3	Umetherung von α -trimethylsiloxy- ω -methyl(ethoxy)silyl substituierten Alkanen.....	24
2.3.2.4	Intramolekulare homolytische Substitution	24
2.3.2.5	Boran-katalysierte intramolekulare Hydrosilylierungen.....	25
2.3.3	Polymerisations- und Hydrolyseverhalten von 1-Oxa-2-silacycloalkanen	26

Inhaltsverzeichnis

2.3.4	Darstellung und Polymerisationsverhalten von 2,2,5,5-Tetraorganyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexanen.....	28
2.3.4.1	Dehydratisierung von Dialkoholen.....	28
2.3.4.2	Sauer katalysierte Umesterung.....	28
2.3.4.3	Basisch katalysierte Eigenkondensation von (Hydroxymethyl)diorganylsilanen.....	29
2.4	<i>Umesterungen</i>	30
2.4.1	Begriffserklärung.....	30
2.4.2	Saure und basische Katalysatoren.....	31
2.4.3	Lewis-Säuren und Metall-Alkoxide.....	31
2.4.4	Zinn(IV)-organische Verbindungen.....	32
3	Zielsetzung der Arbeit.....	35
4	Ergebnisse und Diskussion.....	39
4.1	<i>Synthese von 2,2,5,5-Tetramethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan</i>	39
4.1.1	Darstellung von (Acetoxymethyl)methoxydimethylsilan unter Phasentransferkatalyse.....	39
4.1.2	Zinnkatalysierter Ringschluss zu 2,2,5,5-Tetramethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan.....	41
4.2	<i>Synthese von 2,5-Dialkoxy-2,5-dimethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexanen</i>	46
4.2.1	Darstellung von (Chlormethyl)(diisopropoxy)methylsilan.....	46
4.2.2	Darstellung von Dialkoxy-substituierten (Acetoxymethyl)methylsilanen.....	48
4.2.3	Ringschluss der (Acetoxymethyl)silane.....	48
4.3	<i>Synthese von 2,2,5,5-Tetraalkoxy-2,5-dimethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexanen</i>	52
4.3.1	Darstellung von (Chlormethyl)triisopropoxysilan.....	52
4.3.2	Synthese von (Acetoxymethyl)trialkoxysilanen und deren Ringschluss zu tetraalkoxy-substituierten Dioxadisilacyclohexanen.....	53
4.3.3	2,2,5-Trimethoxy-5-methyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan als Nebenprodukt.....	54
4.4	<i>Synthese von 2,2-Diethoxy-1-oxa-2-silacyclopentan</i>	55
4.5	<i>Synthese von 2,2-Di-tert-butoxy-1-oxa-2-silacyclopentan</i>	56
4.6	<i>Allgemeines zur Darstellung von Hydroxymethyl-funktionalisierten Siloxanen und Kieselgelen</i>	61

4.7	<i>Anwendung von OSC 1: Darstellung von α,ω-Bis(hydroxymethyl)-polydimethylsiloxanen</i>	63
4.7.1	1,1-Dimethyl-1-sila-2,5-dioxacyclohexan zur Funktionalisierung von OH-terminierten Polysiloxanen	63
4.7.2	Carbinol-telechele Polydimethylsiloxane	64
4.7.2.1	Durchführung und Reaktionskontrolle	64
4.7.2.2	Reaktionsführung und mögliche Nebenreaktionen	65
4.7.3	Reaktion mit oligomerem OSC 1	69
4.7.4	Eigenschaften der erhaltenen Carbinolöle	69
4.8	<i>Anwendung von 2,5-Dialkoxy-2,5-dimethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexanen</i>	71
4.8.1	Hydrolyse und Cokondensation von 2,5-Dialkoxy-2,5-dimethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexanen zur Darstellung von lateral-funktionalisierten Poly(hydroxymethyl)methylsiloxanen	71
4.8.1.1	Hydrolyse von OSC 2 und OSC 3	71
4.8.1.2	Temperaturlabilität der Carbinolgruppe unter basischen Bedingungen	72
4.8.1.3	Cokondensation mit Dimethoxydimethylsilan	73
4.8.2	Laterale Stopperung	74
4.9	<i>Anwendung von 2,2,5,5-Tetraalkoxy-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexanen</i>	75
4.9.1	Literaturbekannte Verfahren zur Darstellung von hydroxymethyl-funktionellen Kieselgelen und Anwendungen von Hydroxymethyltrialkoxysilanen	75
4.9.2	Spektroskopische Untersuchung der Hydrolyse von 2,2,5,5-Tetramethoxy-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan	77
4.9.3	Hydrolyse und Cokondensation von 2,2,5,5-Tetraalkoxy-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexanen zur Darstellung von carbinol-funktionalisierten Kieselgelen	79
4.9.3.1	Basisches Sol-Gel-Verfahren	79
4.9.3.2	Hydrolyse in mizellaren Systemen	80
5	Zusammenfassung und Ausblick	85
6	Summary and Outlook	91
7	Experimenteller Teil	95
7.1	<i>Allgemeine Arbeitstechniken, Lösungsmittel und Chemikalien</i>	95
7.2	<i>Analytik</i>	96

7.3	<i>Synthese der Verbindungen</i>	98
7.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von 2,2,5,5-funktionalisierten 1,4-Dioxa-2,5-disilacyclohexanen (AAV 1).....	98
7.3.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur unkatalysierten Cohydrolyse von 2,5-Dimethoxy-2,5-dimethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan und Dimethoxydimethylsilan (AAV 2)	98
7.3.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von α,ω - Bis(hydroxymethyl)polydimethylsiloxan (AAV 3).....	99
7.3.4	(Acetoxymethyl)methoxydimethylsilan	99
7.3.5	2,2,5,5-Tetramethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan	100
7.3.6	2,2,5,5,8,8-Hexamethyl-1,4,7-trioxa-2,5,8-trisilacyclononan	101
7.3.7	2,2,5,5,8,8,11,11-Octamethyl-1,4,7,10-tetraoxa-2,5,8,11-tetrasilacyclododecan.....	101
7.3.8	2,2,7,7-Tetrabutyl-4,4,9,9-tetramethyl-1,3,6,8-tetraoxa-4,9-disila-2,7- distannacyclodecan.....	103
7.3.9	(Chlormethyl)(diisopropoxy)methylsilan	104
7.3.10	(Acetoxymethyl)dimethoxymethylsilan	105
7.3.11	(Acetoxymethyl)diethoxymethylsilan	106
7.3.12	(Acetoxymethyl)diisopropoxymethylsilan.....	107
7.3.13	2,5-Dimethoxy-2,5-dimethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan.....	108
7.3.14	2,5-Diethoxy-2,5-dimethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan.....	110
7.3.15	2,5-Diisopropoxy-2,5-dimethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan.....	111
7.3.16	(Chlormethyl)triisopropoxysilan	112
7.3.17	(Acetoxymethyl)trimethoxysilan	113
7.3.18	(Acetoxymethyl)triethoxysilan.....	114
7.3.19	(Acetoxymethyl)triisopropoxysilan	115
7.3.20	2,2,5,5-Tetramethoxy-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan	116
7.3.21	2,2,5-Trimethoxy-5-methyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan.....	117
7.3.22	2,2,5,5-Tetraethoxy-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan	118
7.3.23	2,2,5,5-Tetraisopropoxy-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan	119
7.3.24	(3-Acetoxypropyl)triethoxysilan	120
7.3.25	2,2-Diethoxy-1-oxa-2-silacyclopentan.....	121
7.3.26	(3-Chlorpropyl)di(<i>tert</i> -butoxy)isopropoxysilan	122
7.3.27	(3-Acetoxypropyl)di(<i>tert</i> -butoxy)isopropoxysilan.....	123
7.3.28	2,2-Di- <i>tert</i> -butoxy-1-oxa-2-silacyclopentan	124
7.3.29	Dibutylzinndiisothiocyanat	125
7.3.30	1,3-Diisothiocyanat-tetrabutyldistannoxan	125
7.3.31	Darstellung von α,ω -Bis(hydroxymethyl)polydimethylsiloxanen.....	126

7.3.31.1	Beispiel 1: Synthese ausgehend von Polysiloxan 23a ($n = 14.5$)	126
7.3.31.2	Beispiel 2: Synthese ausgehend von dem Polysiloxan 23b ($n = 56.3$)	127
7.3.31.3	Beispiel 3: Synthese ausgehend von dem Polysiloxan 23c ($n = 184.0$)	127
7.3.32	Poly(hydroxymethyl)methylsiloxan durch unkatalysierte Hydrolyse von 2,5-Dimethoxy-2,5-dimethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan.....	128
7.3.33	Methylfunktionalisiertes Silica ($\text{SiO}_{3/2}\text{CH}_3$) _n durch basisch katalysierte Hydrolyse von 2,5-Dimethoxy-2,5-dimethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan unter Einfluss von Hitze.....	129
7.3.34	Poly[(hydroxymethyl)methyl- <i>co</i> -dimethyl]siloxan durch unkatalysierte Cohydrolyse von 2,5-Dimethoxy-2,5-dimethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan und Dimethoxydimethylsilan.....	130
7.3.35	Carbinolfunktionalisiertes Silica ($\text{SiO}_{3/2}\text{CH}_2\text{OH}$) _n durch Dispersionshydrolyse von 2,2,5,5-Tetramethoxy-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan	131
7.3.36	Carbinolfunktionalisiertes Silica ($\text{SiO}_{3/2}\text{CH}_2\text{OH}$) _n durch basisch katalysierte Hydrolyse von 2,2,5,5-Tetramethoxy-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan unter Stöber-Bedingungen	132
7.3.37	Carbinolfunktionalisiertes Silica ($\text{SiO}_{3/2}\text{CH}_2\text{OH}$) _n ($\text{SiO}_{4/2}$) _m durch Dispersionshydrolyse von 2,2,5,5-Tetramethoxy-1,4-dioxa-2,5-disila- cyclohexan und Tetraethylorthosilicat	133
7.3.38	Carbinolfunktionalisiertes Silica ($\text{SiO}_{3/2}\text{CH}_2\text{OH}$) _n ($\text{SiO}_{4/2}$) _m durch Dispersionshydrolyse von 2,2,5,5-Tetraethoxy-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan und Tetraethylorthosilicat – Darstellung von sphärischen Partikeln.....	134
7.3.39	Carbinolfunktionalisiertes Silica ($\text{SiO}_{3/2}\text{CH}_2\text{OH}$) _n ($\text{SiO}_{4/2}$) _m durch basisch katalysierte Hydrolyse von 2,2,5,5-Tetramethoxy-1,4-dioxa-2,5-disila- cyclohexan und Tetramethylorthosilicat.....	135
8	Literaturverzeichnis	137

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
Ac	Acetyl
AMS	(Acetoxymethyl)silan
AOT	Natrium-1,2-bis-(2-ethylhexyloxycarbonyl)-1-ethansulfonat
Äq.	Äquivalent
AT-Infrarotspektroskopie	AT: abgeschwächte Totalreflexion (engl.: <i>attenuated total reflection</i>)
br	breit
BTC	(Diisobutylphenoxyethoxyethyl)dimethylbenzylammoniumchlorid
Bu	<i>n</i> -Butyl
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
cat.	katalytisch
CI	Chemische Ionisation
CMS	(Chlormethyl)silan
D3	Hexamethylcyclotrisiloxan
D4	Octamethylcyclotetrasiloxan
D5	Decamethylcyclopentasiloxan
DCM	Dichlormethan
DEPT	Engl.: <i>Distorsionless Enhancement by Polarisation Transfer</i>
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Engl.: <i>Differential scanning calorimetry</i>
E	Element
EI	Elektronenstoßionisation
<i>et al.</i>	und andere (lat.: <i>et alii</i>)
Et	Ethyl
eV	Elektronenvolt

FAB	Engl.: <i>Fast atom bombardment</i>
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
FG	Funktionelle Gruppe
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie
ges.	gesättigt
GPC	Gelpermeationschromatographie
Hal	Halogen
HMDS	Hexamethyldisiloxan
INEPT	Engl.: <i>Insensitive Nuclei Enhanced by Polarisation Transfer</i>
IR	Infrarot
Kat.	Katalysator
MAS	Engl.: <i>Magic Angle Spinning</i>
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
M _n	Molekulargewicht (Zahlenmittel)
MS	Massenspektrometrie
M _w	Molekulargewicht (Gewichtsmittel)
NMI	N-Methylimidazol
NMR-Spektroskopie	Kernspinresonanzspektroskopie (engl.: <i>nuclear magnetic resonance</i>)
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
OAc	Acetat
Oc	<i>n</i> -Octyl
Ormosils	Organisch modifizierte Sol-Gele (engl.: <i>organic modified sol-gels</i>)
ORTEP	Engl.: <i>Oak Ridge thermal ellipsoid plot</i>
OSC	Oxasilacyclohexan

Abkürzungsverzeichnis

P ₄ - <i>t</i> Bu	1- <i>tert</i> -Butyl-4,4,4-tris(dimethylamino)-2,2-bis[tris-(dimethylamino)-phosphoranylidenamino]-2λ ⁵ ,4λ ⁵ -catenadi(phosphazen)
PDI	Polydispersitätsindex
PDMS	Polydimethylsiloxan
PDMS-OH	α,ω-hydroxy-terminiertes Polydimethylsiloxan
Ph	Phenyl
POSS	Polyedrisches oligomeres Silsesquioxan (engl.: <i>polyhedral oligomeric silsesquioxane</i>)
ppm	Engl.: <i>parts per million</i>
Pr	Propyl
PTC	Phasentransferkatalysator (engl.: <i>phase transfer catalyst</i>)
PET	Polyethylenterephthalat
R	Organischer Rest
REM	Rasterelektronenmikroskopie
ROP	Ringöffnungspolymerisation (engl.: <i>ring opening polymerization</i>)
RT	Raumtemperatur
S _N 2	Nukleophile Substitution (bimolekularer Mechanismus)
T	Temperatur
TDI	Toluol-2,4-diisocyanat
TEOS	Tetraethylorthosilicat
T _g	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TGA	Thermogravimetrische Analyse
T _m	Schmelztemperatur
TMG	Tetramethylguanidin
TMM	2,2,5-Trimethoxy-5-methyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan
TMOS	Tetramethylorthosilicat
TMS	Tetramethylsilan bzw. wenn gebunden: Trimethylsilylrest
T _k	Kristallisationstemperatur
IX	

1 Einleitung

Silicium ist nach Sauerstoff gewichtsmäßig das zweithäufigste Element auf der Erde. Die Erdkruste besteht zu 26.3% ihrer Masse aus Silicium. Es kommt dort nicht elementar, sondern nur gebunden in Form von Silicaten oder als Siliciumdioxid (Seesand, Kieselstein, Quarz, Bergkristall, ...) vor. Auch im Pflanzen- und Tierreich ist es zu finden, wie in Gräsern und Halmen, deren Kanten durch feine SiO_2 -Kristalle "scharf" werden. Niedere Lebewesen wie Diatomeen oder Kieselalgen bauen formschöne Kieselsäuregerüste auf. Die Affinität von Silicium zu Sauerstoff sorgte letztendlich dafür, dass die Entdeckung des Halbmetalls in elementarer Form - im Vergleich zu vielen anderen Elementen - lange auf sich warten ließ. Das seltenere Platin wurde zum Beispiel 70 Jahre früher entdeckt. Jöns Jakob Berzelius gilt als der Entdecker des elementaren Siliciums, das er in seiner amorphen Form 1824 durch Umsetzung von SiO_2 mit Kohlenstoff in Anwesenheit von Eisen und anschließender Behandlung mit Salzsäure reduktiv darstellte. Ein weiteres Verfahren war die Reduktion von Siliciumtetrafluorid mit elementarem Kalium.^[1-4] Berzelius gab letztlich dem Element Silicium auch seinen Namen, der aus dem lateinischen stammt. *Silex* bzw. *silicis* bedeutet so viel wie "Kieselstein", der Name *Silicium* wurde erst später eingeführt.^[4] Reines, kristallines Silicium wurde erstmals 1854 von Henri Etienne Sainte-Claire Deville elektrolytisch hergestellt.^[5]

Die englische Bezeichnung "*silicon*" für Silicium hebt die Ähnlichkeit mit Kohlenstoff "*carbon*" vor. Beide sind Vertreter der Kohlenstoffgruppe ("*Tetrel*") und weisen durchaus Analogien und Ähnlichkeit auf, beispielsweise das Verbrennen an Luft zu dem entsprechenden Dioxid. Des Weiteren bilden beide Elemente in der Regel analog zusammengesetzte Verbindungen (EH_4 , E_2H_6 , EX_4 , EO , EO_2). Außerdem besitzen sie eine Tendenz zur Bildung von Elementketten, -Ringen und -Netzwerken.^[1] Jedoch sind es gerade die Diskrepanzen der Eigenschaften, die Silicium zu großem Erfolg in vielen Bereichen verholfen haben. Diese sorgen für eine hohe Reaktivität von Siliciumverbindungen gegenüber Nukleophilen im Vergleich zu den Kohlenstoffanaloga. Zu nennen sind die niedrigere Elektronegativität, die Größe von Silicium, sowie die Abnahme der Neigung zur Bildung von π -Bindungen. Somit sind deutliche Unterschiede

Einleitung

hinsichtlich der strukturellen, elektronischen und chemischen Eigenschaften zwischen Silicium- und Kohlenstoffverbindungen vorhanden.^[1]

Für industrielle Zwecke ist Silicium vor allem auf Grund der halbleitenden Eigenschaften von großem Interesse. Hochreines, dotiertes Silicium findet in vielen Bereichen Anwendung, zum Beispiel in der Chip-Technologie, in Transistoren, Schaltkreisen und nicht zuletzt im Bereich Photovoltaik. Aufgrund der hohen Nachfrage der Halbleiterindustrie nach Reinstsilicium werden neue Produktionsanlagen, verstärkt in dem asiatischen Raum, gebaut. Die Gesamtkapazität für polykristallines Reinstsilicium der *Wacker Chemie AG* steigt bis 2014 auf 67000 Tonnen pro Jahr an.^[6]

Auch in kleineren Bereichen werden Siliciumverbindungen eingesetzt. Sterisch anspruchsvolle Silane sind heute im Bereich der Schutzgruppenchemie nicht mehr wegzudenken.^[7] Des Weiteren kann durch das gezielte Ersetzen von Kohlenstoffatomen durch Siliciumatome in Wirkstoffen (Pharmaka) die Wirkung der isosteren Verbindungen gezielt verstärkt, abgeschwächt oder auch komplett geändert werden. Dies kann bereits schon durch die Substitution *eines* Kohlenstoffatoms in sehr komplexen Wirkstoffen stattfinden. Vertreter der sogenannten "*Sila-Pharmaka*" sind Sila-Procyclidin, Sila-Tricyclamol-iodid, Sila-Pridinol, *R*-Sila-Venlafaxin oder Sila-Cycrimin.^[8-10] Duft- und Riechstoffe ergänzen das Leistungsspektrum.^[11-12]

Aber auch in der Polymerchemie sind Siliciumverbindungen essentiell. Polysiloxane finden ihren Einsatz in der Bauindustrie, der Automobilbranche oder als Additive in der Kosmetikbranche, da sie physiologisch betrachtet ungiftig sind. Siliconharze werden als Additive in Farben und Lacken zugesetzt.^[13] Thermoplastische Elastomere auf Polysiloxanbasis sind auf Grund ihrer vielfältigen, steuerbaren Eigenschaften auf dem Vormarsch.^[14]

Der Trend in den Materialwissenschaften geht in die Richtung "tailored materials". Das bedeutet, dass maßgeschneiderte Verbindungen, die speziell an die Bedürfnisse der Kunden bzw. an das vorhandene System mit seinen Anforderungen angepasst werden, immer wichtiger werden. In dieser vorliegenden Arbeit werden neuartige cyclische Silane durch Einbau von Silicium in ein Dioxan- bzw. Furangerüst vorgestellt, durch die funktionelle Polysiloxane und Kieselgele zugänglich gemacht, sowie *Core-Shell* Nanopartikel dargestellt werden können.

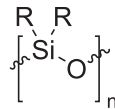
2 Theoretischer Teil

In dem theoretischen Teil dieser Arbeit werden zunächst Polysiloxane beschrieben und dabei auf deren besondere Eigenschaften eingegangen. Diese führen zu einer vielfältigen Zahl an Anwendungen. Verschiedene Möglichkeiten zur Darstellung von linearen und cyclischen Polysiloxanen, sowie von vernetzten und verzweigten Siloxan-Strukturen werden vorgestellt. Anschließend wird näher auf cyclische Alkoxysilane eingegangen, da sie ein Hauptbestandteil dieser Arbeit sind. Abschließend werden Umesterungsreaktionen genauer betrachtet, da eine Umesterungsreaktion ein Schlüsselschritt zur Darstellung von cyclischen Silanen in dieser Arbeit ist.

2.1 Polysiloxane

2.1.1 Übersicht

Polysiloxane, umgangssprachlich Silikone genannt, sind seit Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts bekannt, vor allem durch die Pionierarbeit von F.S. Kipping.^[15-16] Einen industriellen Zugang gibt es seit den 1940er Jahren, als es sowohl dem deutschen Chemiker Richard Müller als auch dem amerikanischen Chemiker Eugene G. Rochow unabhängig voneinander gelang, einen kupferkatalysierten Zugang zu Dichlordimethylsilan zu erhalten.^[17-18] Somit konnten aus Silicium und Methylchlorid verschiedene Organochlorsilane hergestellt werden, die durch Hydrolyse zu Polysiloxanen reagieren. Das Grundgerüst der Polysiloxane wird aus einem aus alternierenden Silicium- und Sauerstoffatomen bestehendem Rückgrat gebildet, wobei das Siliciumatom zwei organische Reste R trägt (Schema 2.1). Als Reste können zum Beispiel Methyl (CH₃), Vinyl (CH=CH₂), Phenyl (C₆H₅), Trifluorpropyl (CF₃CH₂CH₂) oder auch Wasserstoff (H) vorliegen. Das Si-O-Rückgrat von PDMS weist nach außen stehende, frei drehbare und unpolare Methylgruppen auf. Die Polysiloxane ordnen sich in einer helicalen Struktur an.^[13, 15, 17]



Schema 2.1: Grundgerüst von Polysiloxanen, bestehend aus alternierenden Silicium- und Sauerstoffatomen.

2.1.2 Eigenschaften

Silikone sind durch ihre herausragenden Eigenschaften, die nicht bei anderen organischen Polymeren zu finden sind, sehr beliebt. So haben sie beispielsweise sehr schwache intermolekulare Wechselwirkungen. Polysiloxane sind äußerst temperaturstabil in der Abwesenheit von sauren oder basischen Katalysatoren. Polydimethylsiloxane zersetzen sich erst ab ca. 350 °C. Werden die Methylgruppen durch Phenylgruppen substituiert, kann die Temperaturbeständigkeit sogar noch weiter gesteigert werden.^[19] Ein Grund für die exzellente Stabilität ist die hohe Bindungsenergie der Si-O-Bindung von etwa 460-500 kJ/mol und der Si-C Bindung von 370 kJ/mol. Die Polymerkette ist aufgrund des O-Si-O-Bindungswinkel zwischen 120° und 150° sehr flexibel (reines PDMS: ca. 145°).^[20] Durch die Flexibilität können sich die unpolaren Methylgruppen frei drehen und schirmen so die polare SiO-Kette nach außen hin ab. Daraus resultiert beispielsweise eine niedrige Oberflächenspannung, sowie wasserabweisende Eigenschaften an Oberflächen. Die Beweglichkeit der Ketten wird auch in den niedrigen Glasübergangstemperaturen von in der Regel unter -120 °C von Polydimethylsiloxanen wiedergegeben, wodurch die physikalischen Eigenschaften auch noch bei tiefen Temperaturen beibehalten werden.^[21] Außerdem sind Polysiloxane schwer entflammbar, haben eine hohe Gaspermeabilität und sind physiologisch unbedenklich. Gegen Strahlung (UV-VIS, γ - und β -Strahlung) sind sie sehr beständig.^[13]

2.1.3 Anwendungen

Durch die besonderen Eigenschaften ergeben sich wichtige Anwendungsfelder für Polysiloxane. Sie werden zum Beispiel in der Bauindustrie, der Automobilbranche, der Halbleiter- bzw. Elektronikindustrie verwendet. Sie finden häufig auch Einsatz in der Kosmetikbranche aufgrund ihrer Ungiftigkeit. Des Weiteren werden sie zur Beschichtung von Papier, Folien und Oberflächen sowie als Gleit- und Schmiermittel eingesetzt.

Siliconharze werden als Additive in Farben und Lacken zugesetzt. Vulkanisierende Siliconkautschuke werden für Vergussmassen oder Dentalabdruckmassen verwendet. Auch im Bereich der Elastomere werden häufig Siloxane eingesetzt.^[13-14]

2.1.4 Nomenklatur

Die Nomenklatur von Silikonen basiert auf dem Grad an Funktionalität der jeweiligen Einheiten (Schema 2.2). Dadurch können unterschiedliche Arten der Verknüpfung (mono-, di-, tri- und tetra-funktionell) entstehen. M-Siloxane fungieren als Kettenende, durch sie werden Polymere terminiert. D-Siloxane dienen zum Aufbau linearer Ketten und cyclischer Siloxane, deren Kurzbezeichnung „D_n“ ist, wobei n die Anzahl an SiO-Einheiten widerspiegelt. T- und Q-Siloxane werden zur Vernetzung von Ketten und zum Aufbau von (verzweigten und hypervverzweigten) Netzwerken eingesetzt. Der Vernetzungsgrad von silikatischen Materialien wird durch die Anzahl an benachbarten OSi-Gruppen beschrieben. Ein Silikat mit Q⁴-Struktur ist vollständig kondensiert, es gibt keine benachbarten Silanolgruppen.



Schema 2.2: Benennung der Siloxane nach dem Grad der Funktionalität (M-, D-, T- und Q-Siloxane).

2.1.5 Müller-Rochow-Verfahren

Zur Herstellung von Polysiloxanen werden Organochlorsilane benötigt. Diese sind über das sogenannte Müller-Rochow-Verfahren zugänglich. Beide Chemiker entwickelten unabhängig voneinander die Direktsynthese von Organochlorsilanen. Sie wird in kontinuierlich betriebenen Wirbelschichtreaktoren durchgeführt. Fein vermahlene Silicium wird an einem Kupferkatalysator mit Methylchlorid CH₃Cl unter Beimischung von Promotoren bei erhöhten Temperaturen umgesetzt (Schema 2.3).^[18, 22]



Schema 2.3: Direktsynthese von Dichlordimethylsilan nach einem von Rochow und Müller unabhängig voneinander entwickelten Verfahren.

Als Nebenprodukte entstehen neben Dichlordimethylsilan auch anders substituierte Silane. Die Ausbeute kann durch die Reaktionsbedingungen auf knapp über 90% an Dichlordimethylsilan gesteigert werden. Zink, Magnesium und auch Aluminium als Zusatz wirken als "Chlorfänger" und sorgen so für eine höhere Ausbeute an Chlortrimethylsilan.^[18] Wird Wasserstoff oder Chlorwasserstoff zugegeben, erhöht sich der Anteil an H-Silanen entsprechend. Das Produktgemisch wird anschließend über große Kolonnen destillativ aufgereinigt. Als Promotoren zur Aktivierung des Kupfer-Katalysators und Erhöhung der Selektivität werden beispielsweise Antimon, Cadmium, Zink oder Zinn beigemischt.^[1, 18]

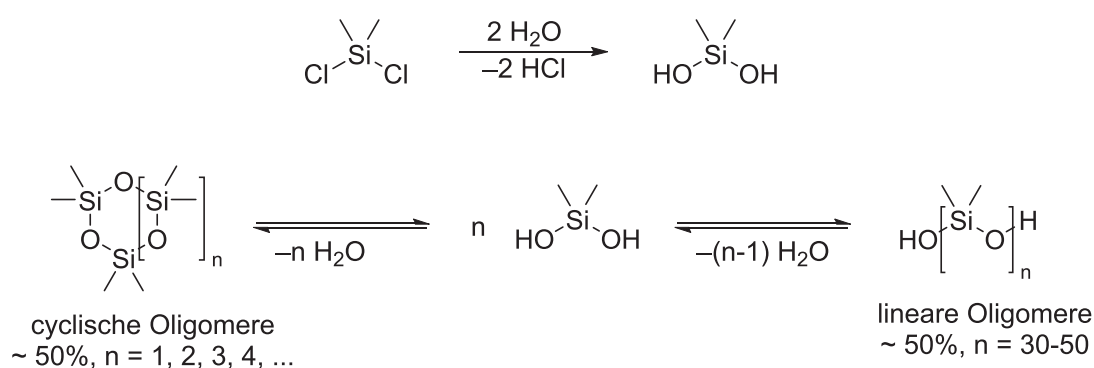
2.1.6 Darstellung von cyclischen und linearen Polysiloxanen

Polysiloxane werden industriell hauptsächlich durch Hydrolyse hergestellt. Dabei sind Organochlorsilane wichtige Edukte, sie reagieren mit Wasser in einer stark exothermen Reaktion unter Freisetzung von HCl. Des Weiteren werden Alkoxysilane oder Acetoxysilane verwendet, die bei der Hydrolyse Alkohole bzw. Essigsäure freisetzen. Umso reaktiver das entsprechende Silan als Vorstufe ist, desto schneller läuft die Reaktion ab. Wenn die erhaltenen Polysiloxane noch reaktive Gruppen enthalten, so können durch polymeranaloge Reaktionen Folgeprodukte mit anderen Eigenschaften, wie Viskosität oder Struktur, hergestellt werden.

2.1.6.1 Hydrolyse von Chlorsilanen

Dichlordimethylsilan ist über den Müller-Rochow-Prozess zugänglich und dient als Edukt in der Synthese von Polysiloxanen. Die Hydrolyse von Organochlorsilanen verläuft stark exotherm unter Freisetzung von Chlorwasserstoff. Dabei werden Silanole gebildet, die instabil sind und im Wässrigen zu linearen und cyclischen Oligosiloxanen kondensieren (Schema 2.4, Überschuss an Wasser).^[19, 23] Abhängig vom pH-Wert kann die Chlorsilanhydrolyse und die Kondensation von Silanolen mit Chlorsilanen schneller sein

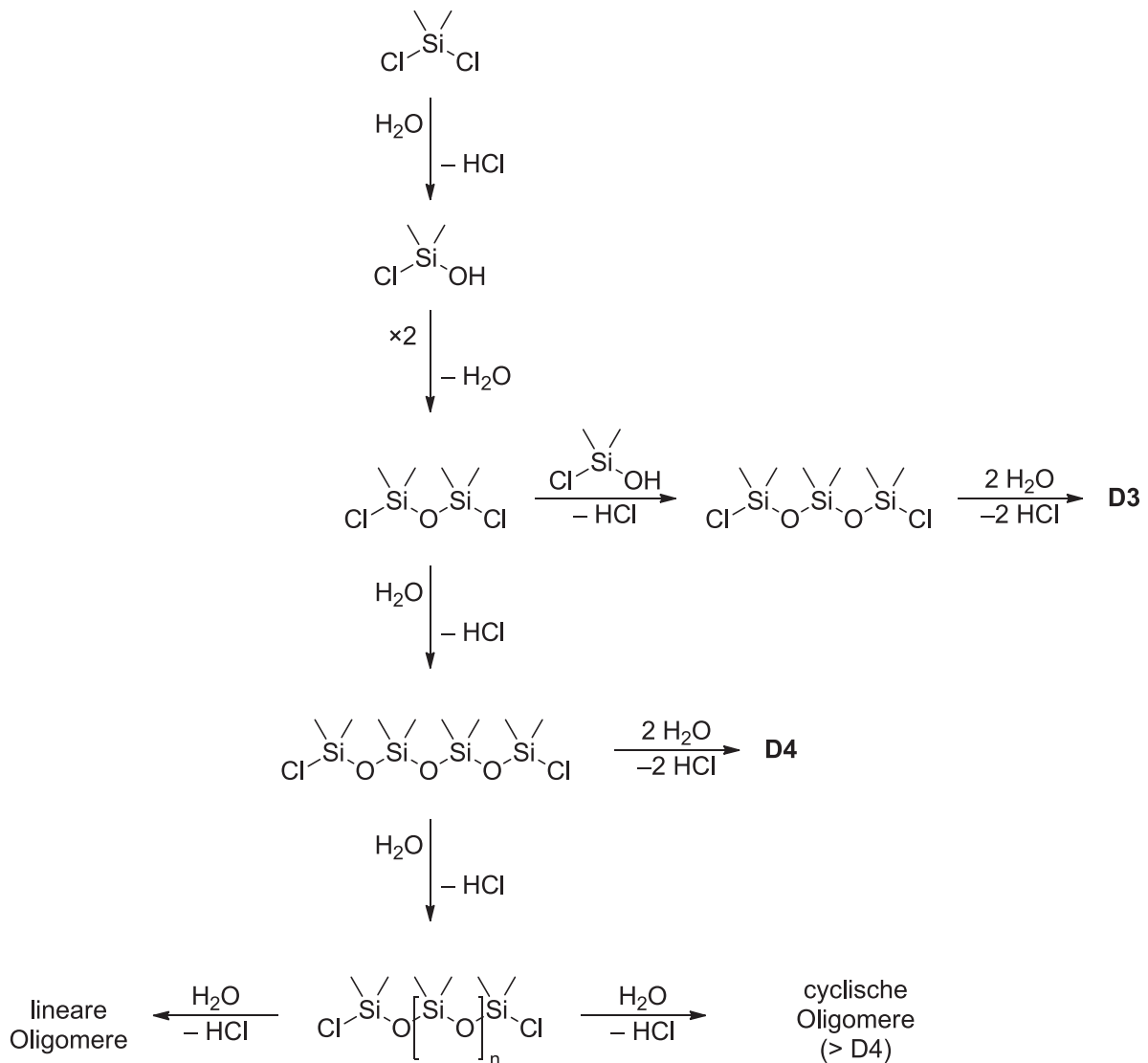
als die Silanol-Silanol-Kondensation. Deshalb können im Produktgemisch auch α,ω -Dichlorsiloxane, α -Chlor- ω -Hydroxysiloxane und α,ω -Dihydroxysiloxane gefunden werden. Niedermolekulare lineare und cyclische Siloxane werden bei der Hydrolyse hauptsächlich gebildet, wobei Octamethylcyclotetrasiloxan (D4) den Hauptbestandteil bildet.^[24] Unter sauren Bedingungen ist die Homokondensation, bei der zwei Silanole zu einem Siloxan reagieren, gegenüber der Heterokondensation, bei der ein Silanol und ein Chlorsilan zu einem Siloxan reagieren, bevorzugt. Im Basischen ist die Heterokondensation bevorzugt, vor allem bei Zugabe von „Silanukleophilen“ wie DMAP.^[25]



Schema 2.4: Hydrolyse von Dichlordimethylsilan und anschließende Kondensation des Silanols zu cyclischen und linearen Siloxanen unter Verwendung eines Überschusses an Wasser.^[13]

Wird bei der Hydrolyse von Dichlordimethylsilan die Konzentration an Wasser gering gehalten, so entsteht Chlordimethylsilanol, das anschließend dimerisiert. Das Disiloxan kann dann entweder mit Chlordimethylsilanol zu einem Trisiloxan reagieren oder es unterliegt einer Oligomerisierung. Die reaktiven α,ω -Dichlor-oligosiloxane können mit Wasser zu linearen und cyclischen Siloxanen reagieren (Schema 2.5). Es entstehen hauptsächlich cyclische Siloxane mit D4 als Hauptprodukt. Die Reaktion kann auf vielfältige Arten beeinflusst werden: Wird sie in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt, so entstehen fast ausschließlich cyclische Produkte.^[19, 26-30] D5 kann gezielt durch sauer katalysierte Umlagerung von D3 hergestellt werden. Höhere cyclische Oligomere (Dn mit n bis zu 400) können durch Äquilibrierung von D4 im basischen mit KOH dargestellt werden.^[31] Polysiloxane können auch im nichtwässrigen Milieu dargestellt werden, indem DMSO als Sauerstoffquelle verwendet wird. Die Bildung von

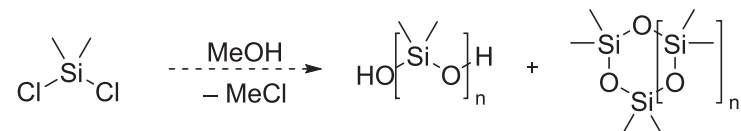
linearen Siloxanen ist dann fast vollständig unterdrückt und das Hauptprodukt der cyclischen Spezies ist D3. Die Polymere, die durch die oben genannten Prozesse entstehen, sind bei einem Überschuss an Wasser Hydroxy-terminiert, bei Verwendung von substöchiometrischen Mengen an Wasser entstehen Chlor-terminierte Polysiloxane. Wird die Reaktion in Gegenwart einer Base durchgeführt, so entstehen Silanolat-terminierte PDMS.^[32]



Schema 2.5: Reaktionsverlauf der Hydrolyse von Dichlordimethylsilan bei Verwendung eines Unterschusses an Wasser.^[13]

2.1.6.2 Methanolyse von Dichlordimethylsilan

Bei der Methanolyse von Dichlordimethylsilan werden ebenfalls cyclische und lineare OH-terminierte Polydimethylsiloxane gebildet. Aus Chlorwasserstoff und Methanol wird Methylchlorid CH_3Cl erzeugt, das dem Müller-Rochow-Prozess wieder beigeführt werden kann (Schema 2.6). Natürlich ist die Methanolyse auch bei anderen Dialkyldichlorsilanen möglich.^[13]



Schema 2.6: Methanolyse von Dichlordimethylsilan unter Abspaltung von Methylchlorid.

2.1.6.3 Polykondensation

Bei der Hydrolyse oder Methanolyse von Dichlordimethylsilan fallen Polydimethylsiloxane mit endständigen Hydroxygruppen an. Diese Silikonöle sind meist kurzkettig, die reaktiven Silanolgruppen sind jedoch thermisch kondensierbar unter Bildung einer neuen Siloxanbindung und Freisetzung des Kondensationsproduktes Wasser (Schema 2.7). Das Silikonöl wird dadurch längerkettig und deshalb viskoser.



Schema 2.7: Kondensation von bis(hydroxy)-terminierten Polydimethylsiloxanen zu längerkettigem PDMS unter Abspaltung von Wasser.

Diese Reaktion läuft rein thermisch ab, kann jedoch durch Zugabe von Katalysatoren beschleunigt werden. Von industrieller Bedeutung sind Poly(chlorphosphazene). Außerdem wird das entstehende Wasser im Vakuum entfernt. Umso kürzer die eingesetzten Silikonöle sind, desto schneller läuft die Reaktion ab. Mit steigender Kettenlänge wird sie kontinuierlich langsamer. Am Ende der Reaktion wird der saure Katalysator durch Zugabe von Base neutralisiert.^[33]

2.1.6.4 Ringöffnungspolymerisation

Cyclische Dimethylsiloxane eignen sich als Monomere für die Ringöffnungspolymerisation (ROP), die sowohl mit Hilfe stark saurer als auch stark basischer Katalysatoren durchgeführt werden kann. Großtechnisch wird meist Octamethylcyclotetrasiloxan (D4) verwendet, obgleich D3 auf Grund der wesentlich höheren Ringspannung einfacher polymerisiert werden kann. Als Triebkraft gilt hier vor allem auch die Entropie: Nach der Polymerisation haben die zuvor im Ring gespannten Siloxaneinheiten eine sehr hohe Flexibilität.^[34]

Der Polymerisationsvorgang kann durch Hydroxygruppen (Wasser, Alkohole) gehindert werden. Deshalb wird bei der Synthese von langkettigen Silikonölen auf H₂O-freie Bedingungen sowie Reaktionsführung unter Vakuum geachtet. Die mittlere Kettenlänge kann auch durch Zugabe von Terminierungsreagentien (Abbruchreagentien, M-Einheiten) wie beispielsweise Hexamethyldisiloxan gesteuert werden.^[33-34]

Die anionische ROP wird in der Regel mit Alkalimetallhydroxiden bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Die katalytische Reaktivität folgt der Reihe Cs > Rb > K > Na > Li. Technisch verwendet wird meist Kaliumhydroxid oder Kaliumtrimethylsilanolat. Nach beendeter Reaktion wird mit Chlorsilanen, Phosphorsäure oder Carbonsäuren neutralisiert.^[35] D3 kann auch aufgrund der hohen Ringspannung durch Lithiumorganyle wie z.B. *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) geöffnet werden. Die wachsende Polymerkette wird von den Lithiumorganylen jedoch nicht angegriffen. Mit dieser Methode können Polymerstränge mit zwei unterschiedlichen Endgruppen dargestellt werden (*n*-Butyl auf der einen Seite, die andere wird durch das Abbruchreagenz festgelegt).^[33, 36-37]

Seit kurzem findet auch eine Phosphazenebase immer stärkeren Anklang: 1-*tert*-Butyl-4,4,4-tris(dimethylamino)-2,2-bis[tris(dimethylamino)-phosphoranylidenamino]-2λ⁵,4λ⁵-catenadi(phosphazen), kurz P₄-*t*Bu (Abbildung 2.1), wird ebenfalls zur ROP von cyclischen Siloxanen verwendet. Es handelt sich um eine sehr starke, sterisch gehinderte Stickstoffbase, die Octamethylcyclotetrasiloxan innerhalb von 10 Sekunden polymerisiert. Dabei sind 5 ppm Base sowie Temperaturen von 50 bis 100 °C ausreichend. Aktiviert werden kann P₄-*t*Bu durch Methanol, Silanol(at) oder Wasser, das in geringen Spuren in PDMS-OH enthalten ist.^[37-38]

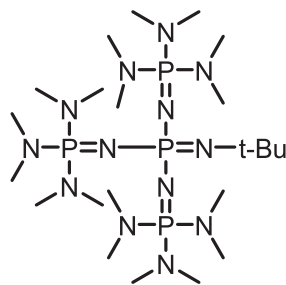
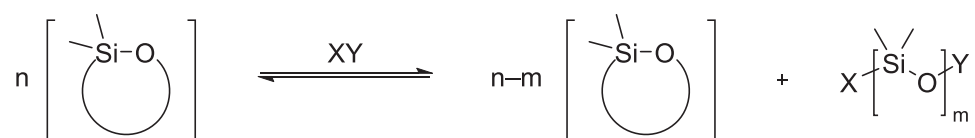


Abbildung 2.1: Phosphazenenbase P_4-tBu . Vor Verwendung als Katalysator in Polymerisationen wird die Base *in-situ* aktiviert durch Methanol oder Spuren von Wasser.

Starke Brønsted-Säuren wie Schwefelsäure oder Trifluormethansäure werden in der kationischen ROP verwendet. Sie müssen nach beendeter Reaktion vorsichtig neutralisiert werden. Im Labormaßstab können auch saure Ionenaustauscher sowie schwefelsaure Silicagele verwendet werden.^[36]

2.1.6.5 Äquilibration

Zwischen cyclischen und linearen Siloxanen besteht ein Gleichgewicht, das auf dem Aufbrechen und Neubilden von Siloxanbindungen beruht. Dabei werden die Organosiloxygruppen nach statistischen Gesetzmäßigkeiten neuverteilt. Diesen Zustand beschreibt die *Äquilibration* von Siloxanen (Schema 2.8).



Schema 2.8: Gleichgewicht zwischen cyclischen und linearen Siloxanen (Äquilibration).

Für die Äquilibration sind wie auch bei der ROP stark saure oder basische Katalysatoren notwendig. Deshalb laufen beide Prozesse, die ROP und die Äquilibration, im Prinzip immer parallel ab und lassen sich nicht streng voneinander trennen. Dies geschieht so lange, bis sich das entstehende Reaktionsgemisch im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Die Menge an cyclischem Silan im Gemisch hängt hauptsächlich von der Art der Substituenten am Silicium ab. Umso größer die Substituenten, wie beispielsweise Phenyl, desto höher ist auch der Anteil am cyclischen Siloxanen. Bei PDMS sind es ca. 15%

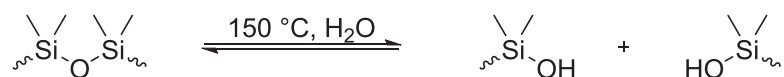
cyclische Verbindungen, bei Polymethylhydrogensiloxanen hingegen sind es nur noch wenige Prozent.^[33]

Die Äquilibrierung dient als Zugang zu höhermolekularen Polysiloxanen. Dabei können cyclische Siloxane aus dem Gleichgewicht bei vermindertem Druck entfernt werden. Dies ist durchführbar für cyclische Siloxane von D3 bis zu D7 oder D8. Die cyclischen Siloxane können anschließend erneut äquilibriert werden. Parallel laufen dabei Kondensationsreaktionen ab, wobei Siloxanbindungen entstehen sowie Wasser, welches ebenfalls im Vakuum entfernt wird. Werden Siloxane mit unterschiedlichen Endgruppen verwendet, so können diese gegenseitig ausgetauscht werden. Dadurch entstehen gemischtfunktionelle Polydimethylsiloxane.^[13, 33]

2.1.6.6 Stabilität von Polysiloxanen

Polysiloxane sind zwar bekannt für die hervorragende Stabilität, es gibt jedoch einige Prozesse, die für die Zersetzung bzw. einen Abbau von Polysiloxanen sorgen.

Werden beispielsweise saure oder basische Katalysatoren bei der Herstellung von Polysiloxanen nicht neutralisiert oder ausreichend entfernt, bilden sich bei thermischer Belastung durch Äquilibrierungsprozesse niedermolekulare und cyclische Siloxane. Dieser Abbauprozess wird durch vorhandenes Wasser sowie Luftfeuchtigkeit weiter begünstigt. Es entstehen zusätzlich Silanol-terminierte PDMS. Dieser Prozess startet bei ca. 150 °C und sorgt nicht nur für kürzere Polymerketten, sondern zusätzlich für einen höheren Polydispersitätsindex (PDI). Allerdings läuft bei hohen Temperaturen wiederum die Kondensation zweier Silanole ab (Schema 2.9).^[39]



Schema 2.9: Thermische Zersetzung von PDMS, die ab Temperaturen von ca. 150 °C stattfindet.

Die thermische Stabilität von Siloxanen kann durch Phenylgruppen erhöht werden. Sie stärken die Siloxanbindung und Erschweren die Annäherung von Siloxanketten, so dass Austauschreaktionen (*Umlagerungen*) zwischen verschiedenen Ketten unterdrückt werden.^[40] Außerdem sind nicht terminierte (*uncapped*) PDMS anfälliger für

ungewünschte Nebenreaktionen, da sie auf Grund von funktionellen Gruppen natürlich reaktiver sind. Deshalb werden OH-terminierte PDMS oft funktionalisiert mit Chlortrimethylsilan oder ähnlichen Terminierungsreagentien. So ist ein mit Trimethylsilylgruppen terminiertes PDMS bis 380 °C stabil.^[13]

2.2 Hydrolyse von Silanen zur Darstellung von T- und Q-Strukturen

2.2.1 Definition

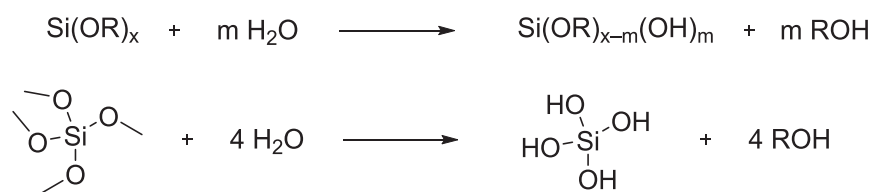
Kieselgele können durch Hydrolyse von Silicium(IV)-orthoestern in einem sogenannten „Sol-Gel Verfahren“ hergestellt werden. Dabei wird das Produkt der Hydrolyse über zwei unabhängige Prozesse dargestellt: Hydrolyse und Kondensation. Bei der Hydrolyse werden die reaktiven Spezies (Silanole) gebildet, die dann in der Kondensationsreaktion Netzwerke bilden können.^[41] Beide Wege laufen stets gleichzeitig ab.

Als Sole werden Dispersionen von kolloidalen Partikeln in einer Flüssigkeit bezeichnet, die einen Durchmesser im Bereich von Nanometern (1-100 nm) aufweisen.^[42] Gele sind dreidimensionale Netzwerke mit Poren, deren Dimensionen im *sub*-Mikrometerbereich liegen und polymere Ketten, deren durchschnittliche Länge größer als ein Mikrometer ist.^[42-43] Bei Gelen wird nach Flory zwischen vier verschiedenen Kategorien entschieden:

- 1) wohlgeordnete lamellare Strukturen;
- 2) kovalente polymerartige Netzwerke, die komplett ungeordnet sind;
- 3) Polymernetzwerke, die überwiegend ungeordnet sind, und durch physikalische Aggregation gebildet werden;
- 4) Partikuläre, ungeordnete Strukturen.^[44]

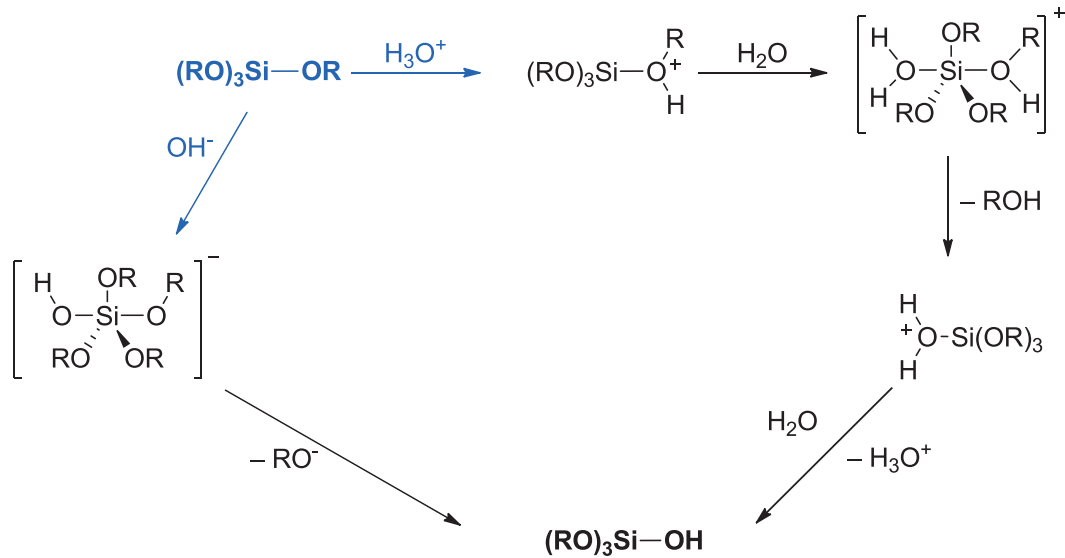
2.2.2 Hydrolyse und Kondensation - die Sol-Gel-Chemie

Die Hydrolyse von Silicium(IV)-orthoestern $\text{Si}(\text{OR})_4$ verläuft sowohl unter sauren als auch unter basischen Reaktionsbedingungen rasch. Im neutralen pH-Bereich hingegen ist sie sehr langsam. Die Polymerisations- und Kondensationsprozesse verlaufen im neutralen Bereich wiederum schnell. Bei der Hydrolyse von $\text{Si}(\text{OR})_4$ wird der Alkohol ROH freigesetzt (Schema 2.10, oben). Wenn $x = m$ ist, so wird von einer vollständigen Hydrolyse gesprochen. TMOS (Tetramethylorthosilicat) wird beispielsweise vollständig zur Orthokieselsäure $\text{Si}(\text{OH})_4$ hydrolysiert (Schema 2.10, unten).



Schema 2.10: Wässrige Hydrolyse von Silicium(IV)-orthoestern unter Freisetzung von Alkoholen (ROH).

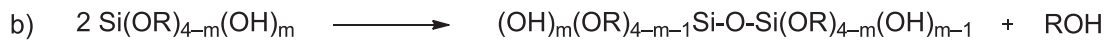
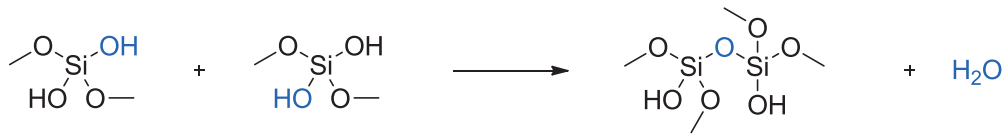
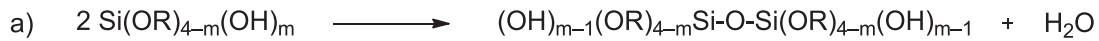
In der Regel werden Methoxide oder Ethoxide als Alkoxide verwendet, wobei erstere das giftige Methanol freisetzen, bzw. schon die Ausgangsverbindung Tetramethylorthosilikat auf Grund ihres sehr hohen Dampfdruckes sowie der raschen Hydrolyse im Organismus unter Freisetzung von Methanol, giftig ist. Der Mechanismus der Hydrolyse ist im Basischen und Sauren unterschiedlich (Schema 2.11).



Schema 2.11: pH-Wert abhängiger Mechanismus der Hydrolyse.^[13] Die Reaktion verläuft jeweils über eine pentakoordinierte Verbindung.

In der anschließenden Kondensationsreaktion reagieren zwei Silanole unter Bildung einer Siloxanbindung (Si-O-Si) und Freisetzung von Wasser. Es entsteht zunächst ein Disiloxan. So reagiert Dimethoxysilandiol zu 1,1,3,3-Tetramethoxydisiloxandiol und Wasser. (Schema 2.12, Route a).

Die Kondensation kann auch zwischen einem Silanol und einem Alkoxyrest unter Bildung eines Disiloxans und eines Alkohols ROH erfolgen (Schema 2.12, Route b). Im Falle von Dimethoxysilandiol entstehen somit Methanol und 1,1,3-Trihydroxy-1,3,3-Trimethoxydisiloxan. Allgemein beschrieben werden durch Kondensationsreaktionen größere Siloxaneinheiten (Si-O-Si) gebildet. Freie SiOH-Gruppen reagieren weiter und formen ein SiO₂-Netzwerk, wobei entstandener Alkohol und Wasser in den Poren des Netzwerks verbleiben.^[42-43]



Schema 2.12: Route a) beschreibt die Bildung von längeren Siloxaneinheiten durch Kondensationsreaktion zweier Silanole, Route b) die Kondensation eines Silanols mit einem Alkoxy silan.

Die Morphologie der resultierenden Kieselgele hängt sehr stark vom pH-Wert ab. Im Sauren wird die Geschwindigkeit der Kondensation langsamer, umso höher der Grad der Kondensation ist (von Q^0 stufenweise zu Q^4). So entstehen anfangs schwach verzweigte polymere Netzwerke, die erst gegen Ende der Umsetzung stärker verzweigen.^[45] Im Basischen hingegen ist die Hydrolyse langsamer, jedoch wird die Kondensation von Q^0 zu Q^4 schneller, wodurch anfangs dreidimensionale Cluster geformt werden, die sich dann zu einem dreidimensionalen Netz verknüpfen, das aus dichten Partikeln besteht.^[13, 46]

Das Sol-Gel Verfahren kann auch in nichtwässrigen Medien durchgeführt werden. In diesem Fall dient nicht mehr Wasser als Sauerstoffdonor für das entstehende SiO_2 , sondern entweder das Lösungsmittel (Ether, Alkohole, Ketone oder Aldehyde) oder eben der SiO_2 -Precursor selbst, wenn es sich dabei z.B. um Acetylacetonate oder auch Alkoxide als Vorstufen handelt.^[47]

2.2.3 Einführung von organischen funktionellen Gruppen

Durch gezielte Einführung von organischen Gruppen kann die Reaktivität der Präkursoren kontrolliert, sowie die Primärpartikelgröße beeinflusst werden. Außerdem kann dadurch das anorganische Netzwerk modifiziert bzw. funktionalisiert werden. Es wird dabei von sogenannten Ormosils gesprochen (engl.: *organic modified sol-gels*).^[13] Bei der

Herstellung von keramischen Materialien wie Filmen oder Fasern werden die Gruppen bei der Calcinierung entfernt; in organisch-anorganischen Hybridmaterialien verbleiben die organischen Gruppen im Material. Über einen chemischen inerten Spacer (oft z.B. eine Methylen oder Propylengruppe) kann eine funktionelle organische Gruppe (FG), die nicht hydrolysierbar ist, eingeführt werden (Abbildung 2.2).

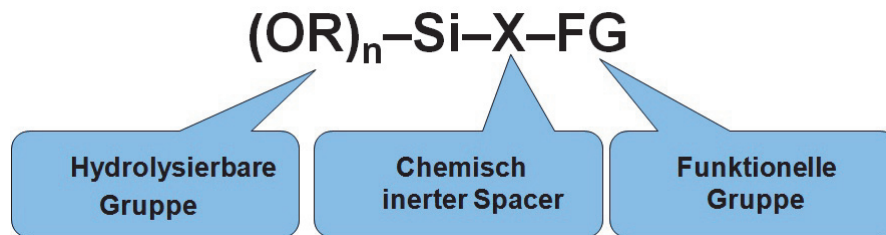


Abbildung 2.2: Einführung von organischen funktionellen Gruppen, die über einen chemisch inerten Spacer wie Methyl- oder Propyl-Einheiten an das Silan gebunden sind.

Häufig wird als Spacer die Propylgruppe verwendet, da diese Silane leicht über die Hydrosilylierungschemie zugänglich sind. Als funktionelle Gruppen kommen häufig Chlor, Cyano, Amino, Mercapto, Acryloxy, Methacryloxy oder Glycidyl- (Abbildung 2.3) zum Einsatz.

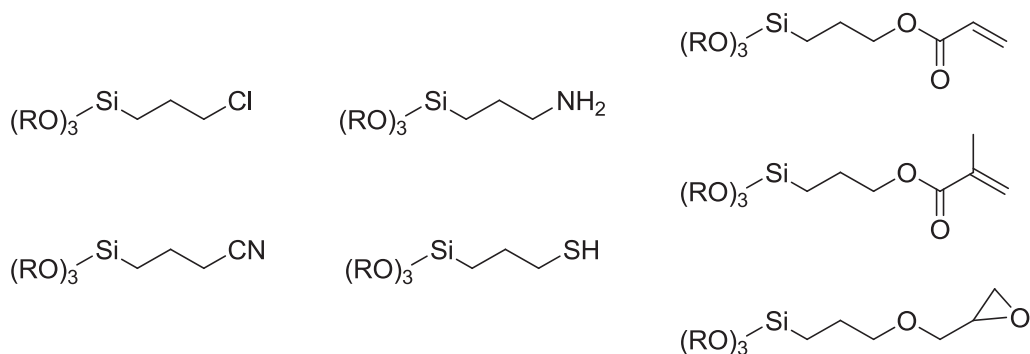


Abbildung 2.3: Alkoxysilane mit Propylgruppen als chemisch inerte Spacer und mit verschiedenen funktionellen Gruppen. Die hier gezeigten Silane sind bei gängigen Chemikalienhändlern kommerziell erhältlich.

2.2.4 Silsesquioxane

Silsesquioxane sind Silikone auf T-Basis mit der empirischen Formel $\text{RSiO}_{3/2}$. Der Rest R ist beispielsweise einer der folgenden Substituenten: Wasserstoff, Alkyl, Aryl sowie Silane (z.B. TMS). Die Struktur der Silsesquioxane ist unterschiedlich und zudem auch abhängig von der jeweiligen Synthesemethode. Es sind einfache Netzwerke (*random networks*) und Leiterstrukturen bekannt. Diese amorphen Materialien finden in Beschichtungen und als Vorstufen zu keramischen Materialien Anwendung.^[13, 48] Eine langsame, milde Hydrolyse von Trialkoxysilan-Präkursoren kann zu Käfigstrukturen führen, den polyedrischen oligomeren Silsesquioxanen (POSS). Sehr viele T_8 -Derivate sind inzwischen kommerziell erhältlich (Abbildung 2.4).^[48]

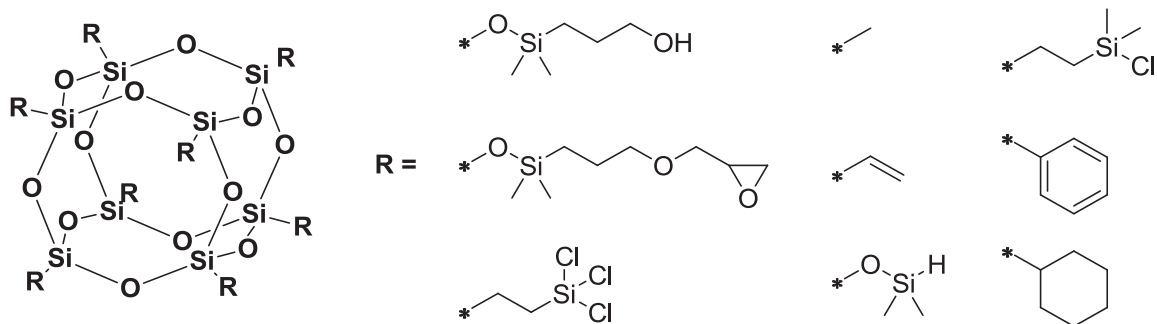


Abbildung 2.4: Octafunktionalisierte T_8 -POSS Strukturen. Die hier gezeigten Verbindungen sind allesamt kommerziell erhältlich.

Generell wird zwischen zwei Klassen von Silsesquioxanen unterschieden, den nicht funktionalisierten und den funktionalisierten. Erste sind Alkyl-substituierte Silsesquioxane, aber auch Aryl-substituierte (Phenyl) und natürlich gemischte Alkyl-/Aryl-derivatisierte. Gerade die funktionalisierten Strukturen dienen als guter Ausgangspunkt für weitere Synthesen, wie z.B. nucleophile Substitution, Hydrosilylierung oder auch Polymerisation. Neben den vollständig kondensierten T_8 -Strukturen gibt es zudem geöffnete T_7 -Strukturen. Diese werden durch Einführen einer anderen funktionellen Gruppe (z.B. mit einem Trichlorsilan oder einem Trialkoxysilan) wieder geschlossen. So können einfach gemischte Silsesquioxane hergestellt werden, die nur eine funktionalisierte Gruppe aufweisen. Des Weiteren können Metallionen von beispielsweise Titan, Gallium oder Thallium in das Gerüst eingebaut werden.^[48-49]

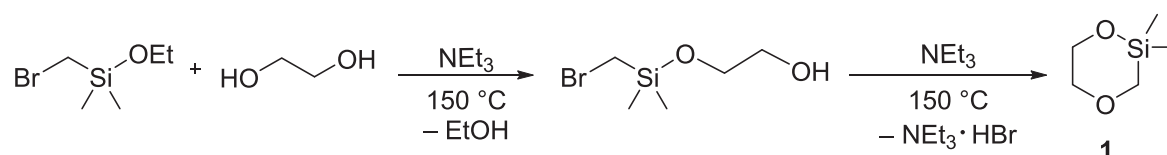
Monofunktionelle T₈-Silsesquioxane können mit einem difunktionellen Linker einfach verbrückt werden. Difunktionelle Silsesquioxane können mit Dichlorsilanen zu linearen Polymeren reagieren. In der Literatur werden ferner achtarmige Polymere ("Oktopus-Silsesquioxane") oder dendritische Vertreter beschrieben.^[50-51] POSS Strukturen werden über reaktive Stellen einfach in Polymere eingebaut oder selbst polymerisiert. Dies kann zu signifikanten Verbesserungen der Eigenschaften des Produkts führen, wie beispielsweise Temperaturstabilität, Flammschutz, Widerstandsfähigkeit gegen Oxidation oder auch bessere Prozessierbarkeit.^[48]

2.3 Cyclische Alkoxysilane

Die Synthese von cyclischen Alkoxysilanen ist von großem Interesse, da sie vielfältige Anwendungsmöglichkeiten besitzen. Sie können auf verschiedenen Wegen dargestellt werden, die im Folgenden skizziert werden. Dabei werden hauptsächlich 1-Oxa-2-silacycloalkane sowie 1,4-Dioxa-2,5-disilacyclohexane berücksichtigt und auf deren Eigenschaften eingegangen.

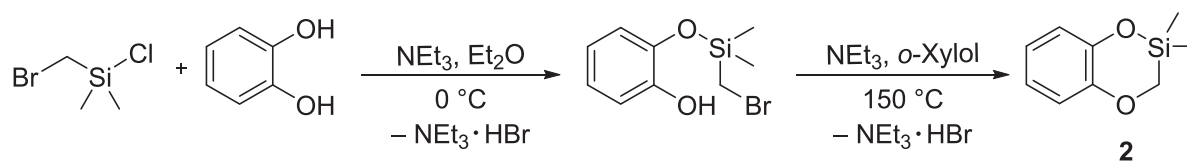
2.3.1 1,4-Dioxa-2-silacyclohexane durch intramolekulare Veretherung ausgehend von Brommethylsilanen

2,2-Dimethyl-1,4-dioxa-2-silacyclohexan **1** wurde in einer Eintopfreaktion von Simmler *et al.* erhalten: Die Reaktion von (Brommethyl)ethoxydimethylsilan mit Ethylenglykol liefert eine nicht isolierbare Zwischenstufe mit freier Alkoholfunktionalität. Durch Zugabe von Triethylamin erfolgt der Ringschluss bei 150 °C unter Abspaltung von Triethylaminhydrobromid in einer Ausbeute von 80% (Schema 2.13).^[52]



Schema 2.13: Darstellung von 2,2-Dimethyl-1,4-dioxa-2-silacyclohexan.

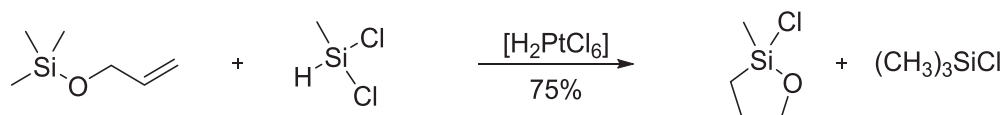
Ein weiterer aufgezeigter Reaktionsweg zu 1,4-Dioxa-2-silacyclohexanen verläuft über (Brommethyl)chlordimethylsilan, das bei 0 °C mit Brenzcatechin (1,2-Dihydroxybenzol) umgesetzt wurde (Schema 2.14). Die Cyclisierung findet bei 150 °C in *o*-Xylol statt. Dabei wurde 2,2-Dimethylbenzo-2-sila-1,4-dioxacyclohexan (**2**) in 80% Ausbeute erhalten. Bemerkenswerterweise wurde auf diesem Reaktionsweg für das Silan **1** lediglich eine Ausbeute von 28% erhalten. Benzo-2,2-dimethyl-2-sila-1,4-dioxen liefert über beide Synthesewege eine Ausbeute von 80%.^[52]



Schema 2.14: Syntheseroute zu dem cyclischen Silan **2** über (Brommethyl)chlordimethylsilan.

2.3.2 1-Oxa-2-silacycloalkane durch Platin-katalysierte Umsilylierungen

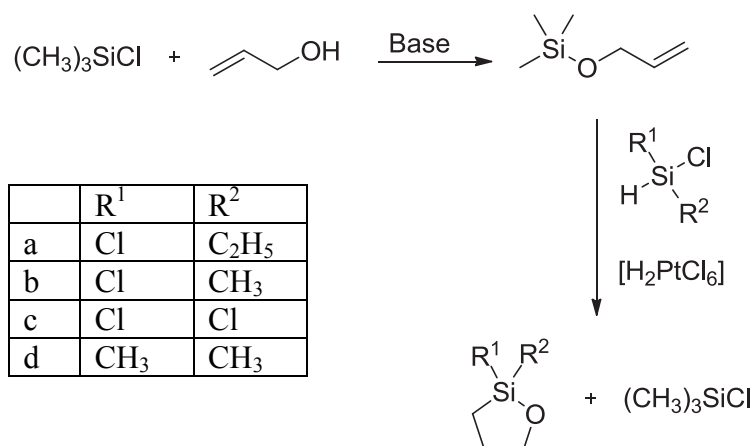
Eine weitere Möglichkeit zum Aufbau cyclischer Silane fanden die Arbeitsgruppen Rossmys/Koerner sowie Andrianov *et al.* unabhängig voneinander im Jahr 1963: Allyloxytrimethylsilan gab in einer Platin-katalysierten Umsilylierungsreaktion mit Dichlormethylsilan den entsprechenden Oxasilacyclus sowie das Beiprodukt Chlortrimethylsilan (Schema 2.15).^[53-54]



Schema 2.15: Platin-katalysierte Umsilylierungsreaktion von Allyloxytrimethylsilan und Dichlormethylsilan.

Eine Serie an 1-Oxa-2-silacycloalkanen wurden von Kozlikov *et al.* ebenfalls durch diese Reaktionsführung dargestellt (Schema 2.16).^[55] Chlortrimethylsilan wurde mit Allylkohol zu Allyloxytrimethylsilan umgesetzt. Im zweiten Schritt findet eine Umsilylierung (engl. *transsilylation*) mit Chlor-H-Silanen statt, wobei

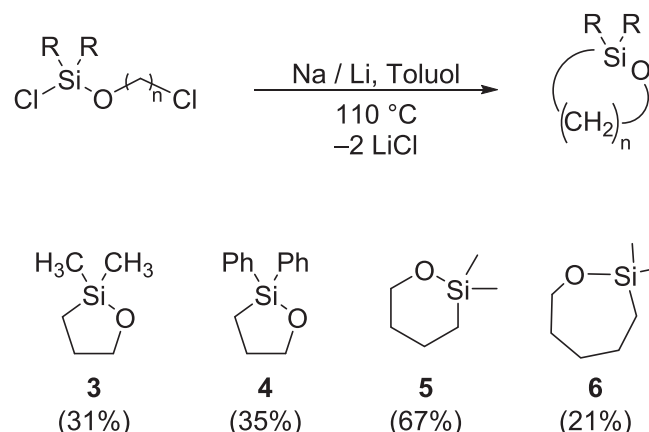
Hexachloroplatin(IV)-säure als Katalysator eingesetzt wird. Dadurch bildeten sich Oxasilacyclopentane in Ausbeuten von 62% bis 85% sowie Chlortrimethylsilan als Beiprodukt. Durch Destillation der flüchtigen Silan Komponente kann das Reaktionsgleichgewicht auf die Produktseite verschoben werden. Das Siliciumatom kann dabei verschiedene organische Reste tragen oder auch Chlor-Substituenten als Ausgangspunkt für weitere Folgereaktionen.



Schema 2.16: "Umsilylierung" zu 1-Oxa-2-silacyclopentanen. In der Tabelle werden vier Vertreter mit unterschiedlichem Substitutionsmuster exemplarisch genannt.

2.3.2.1 1-Oxa-2-silacycloalkane durch Wurtz-Fittig-analoge Kupplung

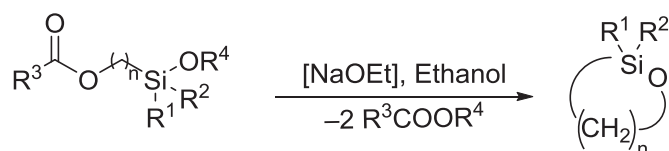
Lindsey und Knoth stellten 2,2-disubstituierte 1-Oxa-2-silacycloalkane durch Erhitzen von - nicht einfach zugänglichen - (Chloralkoxy)chlorsilanen mit metallischem Natrium oder Lithium dar (Schema 2.17).^[56] Dabei wurden 5-, 6- und 7-gliedrige Ringe erhalten. Für den sechsgliedrigen Ring wurde eine Ausbeute von 67% erhalten, deutlich mehr im Vergleich zu anderen cyclischen Silanen, deren Ausbeuten im Bereich von 21% bis 35% lagen.



Schema 2.17: Oben: Schematischer Aufbau von 2,2-disubstituierten 1-Oxa-2-silacycloalkanen durch Wurtz-Fittig-analoge Kupplung nach Lindsey und Knoth. Sowie untenstehend die von ihnen erhaltenen cyclischen Silane mit Angabe der jeweiligen Ausbeuten.

2.3.2.2 1-Oxa-2-silacycloalkane durch intramolekulare Umesterung

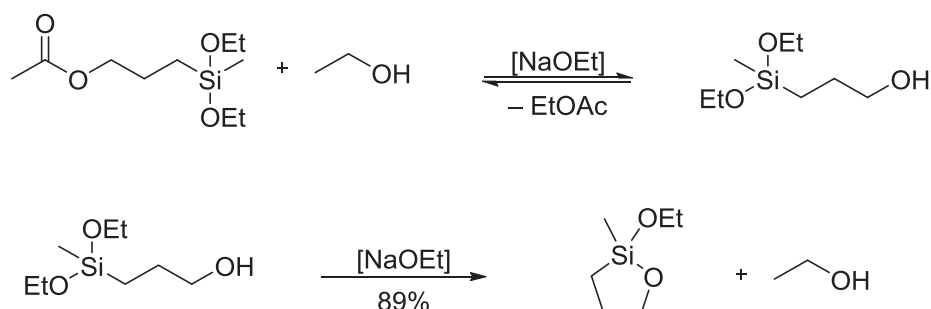
Rossmay und Koerner beschrieben einen einfachen Weg zur Synthese von 1-Oxa-2-silacycloalkanen. In dem ersten beschriebenen Verfahren findet eine basisch katalysierte Umesterung von Silanen statt (Schema 2.18). Die Umesterung läuft bei Raumtemperatur ab und wird durch in Alkohol gelöstem Alkalialkoholat (meist Natriumethanolat in Ethanol) katalysiert.^[54]



Schema 2.18: Basisch katalysierte intramolekulare Umesterungsreaktion zu 1-Oxa-2-silacycloalkanen.

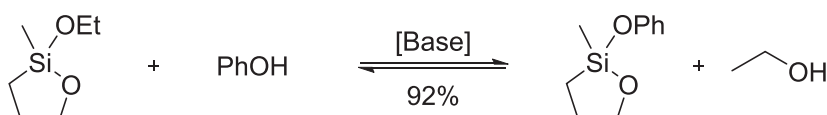
Über diese Route konnten auch Silane hergestellt werden, die Alkoxygruppen am Siliciumatom tragen. Im ersten Schritt findet dabei eine Umesterung statt: Ethylacetat wird abgespalten und ein Silan mit freier Alkoholfunktion gebildet. Durch Entfernen von Ethylacetat kann das Gleichgewicht der Reaktion auf die Produktseite verschoben werden. Anschließend findet der Ringschluss unter Abspaltung von Ethanol statt (Schema 2.19). Einen Beweis für den postulierten Reaktionsweg konnten die Autoren nicht liefern. So ist

es ungewiss, ob tatsächlich intermediär bei den vorhandenen Reaktionsbedingungen ein Silan mit einer freien Alkoholfunktion auftritt.



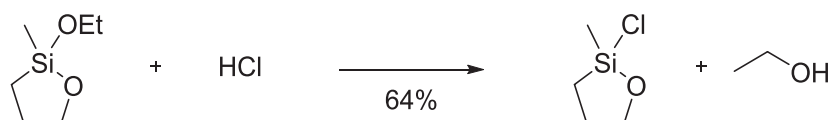
Schema 2.19: Mechanistische Aspekte der intramolekularen Umesterung. Als Intermediat tritt nach Rossmly und Koerner (3-Hydroxypropyl)diethoxymethylsilan auf. Dies ist bei den stark basischen Reaktionsbedingungen jedoch nicht sehr wahrscheinlich und konnte von den Autoren nicht belegt werden.^[54]

Methoxy- oder Ethoxy-substituierte cyclische Silane dienen als Ausgangsstoffe für die Darstellung anderer Alkoxy- oder Phenoxy-substituierte Silane durch alkalisch katalysierte Umesterung. Durch kontinuierliches Abdestillieren der flüchtigen Alkoholkomponente kann das Gleichgewicht der Reaktion auf die Produktseite verschoben werden (Schema 2.20).



Schema 2.20: Umesterungsreaktion am Siliciumatom als Zugang zu Alkoxy- und Aryloxy-substituierten cyclischen Silanen.

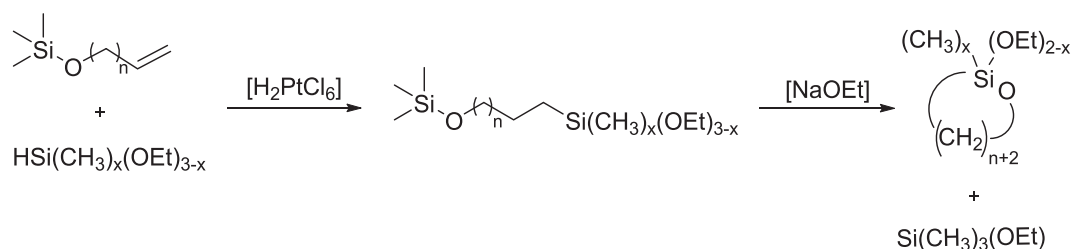
Durch Substitution des Alkoxyrestes konnten darüberhinaus reaktive Chlorsilane hergestellt werden,^[54] die interessante Bausteine für Folgereaktionen darstellen. Durch Einleiten von HCl in eine Lösung von 2-Ethoxy-2-methyl-1-oxa-2-silacyclopentan in Xylol konnte so das entsprechende Chlorsilan erhalten werden (Schema 2.21). Ebenso wurde aus dem Edukt durch Einwirkung von Hexamethyldisiloxan und katalytischen Mengen an Schwefelsäure 2-Trimethylsiloxy-2-methyl-1-oxa-2-silacyclopentan dargestellt.



Schema 2.21: Alkoxy-Chlor-Austausch am Siliciumatom der Ringstruktur durch Einleiten von Chlorwasserstoff.

2.3.2.3 Umetherung von α -trimethylsiloxy- ω -methyl(ethoxy)silyl substituierten Alkanen

Chvalovsky *et al.* stellten ausgehend von α -trimethylsiloxy- ω -methyl(ethoxy)silyl-substituierten Alkanen (zugänglich durch Hydrosilylierung entsprechender Alkene) durch eine basenkatalysierte Reaktion 7- und 8-gliedrige Silacyclen dar (Schema 2.22).^[57]



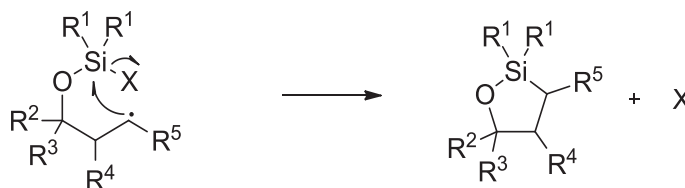
Schema 2.22: Aufbau 7- und 8-gliedriger Ringe durch Natriumethanolat-katalysierte Umetherung. $x = 0-2$, $n = 3$ und 4 .

Die Cyclisierung gelang mit 1 Gew.-% Natriumethanolat als Katalysator in Ausbeuten von 67% bis 85% und unter Abspaltung entsprechender flüchtigen Silane. Es wird beschrieben, dass durch die Reaktion polymeres Produkt entsteht, das wiederum anschließend bei der Destillation zu den Monomeren gespalten wird.

2.3.2.4 Intramolekulare homolytische Substitution

Ein radikalischer Zugang zu cyclischen Alkoxysilanen wurde von Studer *et al.* vorgestellt. In diesem Fall findet eine intramolekulare homolytische Substitution (S_{Hi}) am Siliciumatom statt, wobei Abgangsgruppen X wie zum Beispiel $SiMe_3$, $GeMe_3$ und $SnMe_3$ vorhanden sein müssen (Schema 2.23).^[58] Die besten Resultate wurden mit Stannylverbindungen, wie z.B. Trimethylstannyl, als Abgangsgruppe erzielt. Die Radikale

wurden meist durch den Initiator Tributylzinnhydrid und katalytischen Mengen an α,α' -Azoisobutyronitril (AIBN) erzeugt.

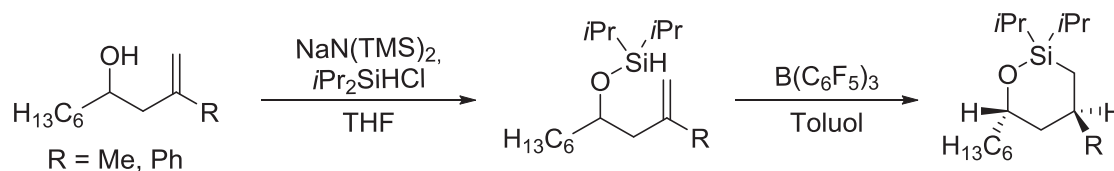


Schema 2.23: Radikalischer Aufbau von 1-Oxa-2-silacyclohexanen durch intramolekulare homolytische Substitution.

Als Nachteile sind die Handhabung von Radikalreaktionen (problematisches *Up-Scaling*) und geringe Ausbeuten zu nennen, sowie die Beschränkung auf Alkyl- und Trimethylsilylsubstituenten am Siliciumatom. Außerdem sind die Edukte für die Cyclisierungsreaktionen nicht kommerziell erhältlich bzw. nicht leicht zugänglich.

2.3.2.5 Boran-katalysierte intramolekulare Hydrosilylierungen

2010 berichteten Dussault *et al.* über Boran-katalysierte Ringschlüsse zu sechs- und siebengliedrigen cyclischen Silanen.^[59] Ungesättigte Alkohole werden mit einem Chlor-H-Silan zu einem Alkoxy-H-Silan umgesetzt. Daraufhin erfolgt eine intramolekulare Hydrosilylierung, die mit stöchiometrischen oder katalytischen Mengen an Tris(pentafluorphenyl)boran abläuft (Schema 2.24). Die Cyclisierungen verlaufen dabei regio- und stereoselektiv und können in den meisten Fällen auch als Eintopfreaktion (Tandemreaktion Silylierung / Hydrosilylierung) durchgeführt werden.



Schema 2.24: Tris(pentafluorphenyl)boran-katalysierte Cyclisierung zu einem 1-Oxa-2-silacyclohexan.

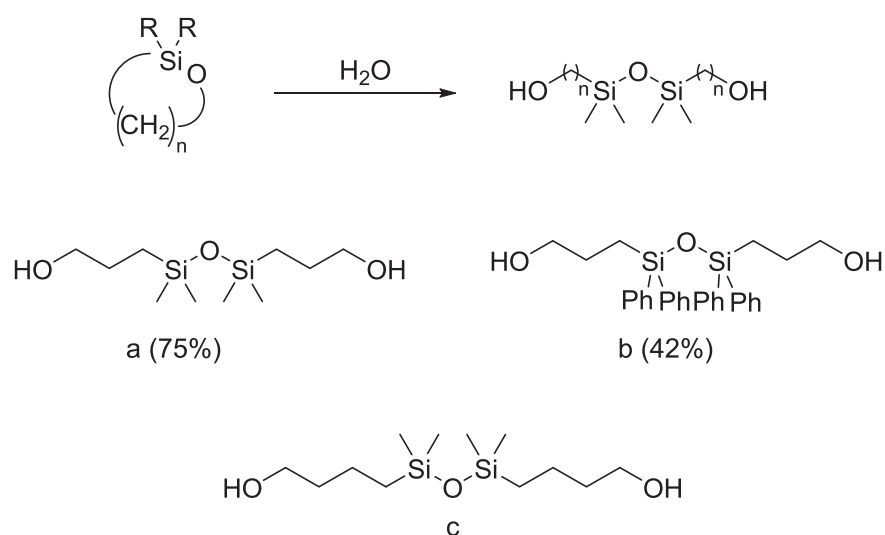
2.3.3 Polymerisations- und Hydrolyseverhalten von 1-Oxa-2-silacycloalkanen

Lindsey und Knoth hielten bei der Synthese von 1-Oxa-2-silacycloalkanen über eine Wurtz-Fittig-analoge Synthese fest, dass 7- und 5-gliedrige Ringe zur spontanen Polymerisation neigen, sofern diese im flüssigen Aggregatzustand vorliegen. Jedoch können die niedermolekularen Polymere erneut durch thermisches Erhitzen in die Monomere kurzzeitig überführt werden, bevor sie erneut der Polymerisation unterliegen. Das als Feststoff vorliegende 2,2-Diphenyl-1-oxa-2-silacyclopentan zeigt das Polymerisationsverhalten erst, wenn es auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes erhitzt wird.^[56]

Das Polymerisationsverhalten von 1-Oxa-2-silacyclopentanen wurde außerdem von Rossmly *et al.* ausgehend von dem leicht zugänglichen 2-Ethoxy-2-methyl-1-oxa-2-silacyclopentan untersucht. Nach der Destillation des Monomers wird die leicht bewegliche Flüssigkeit rasch viskos, bis hin zu gelartigem Erstarren. Diese Gele können nahezu vollständig bei hohen Temperaturen depolymerisieren. Außerdem wird beschrieben, dass beim Lösen von Polymeren in inerten Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff teilweise Depolymerisation bis zu einem bestimmten Grenzwert eintritt. Dies wurde mittels Infrarotspektroskopie nachgewiesen. Das Monomere 2-Ethoxy-2-methyl-1-oxa-2-silacyclopentan weist eine charakteristische „Monomerenbande“ bei 1032 cm^{-1} auf, die in der entsprechenden polymeren Verbindung nicht mehr zu erkennen ist. Das Gleichgewicht Monomer/Polymer ist auch durch die Zugabe von Lewis-Säuren beeinflussbar, wie zum Beispiel Aluminiumtrichlorid, Titan(IV)-tetrachlorid, Titan(IV)-isopropylat oder Zirkon(IV)-acetylacetonat. So lösen sie bei Zugabe zu reinem Monomer die Polymerisation aus, bei Zugabe zu Polymerlösung in Tetrachlorkohlenstoff beschleunigen sie jedoch die Depolymerisation erheblich. Des Weiteren wurde experimentell festgestellt, dass die Glasoberfläche, an der sich freie Silanole sowie Silanolate befinden, keine katalytische Wirkung auf die De-/Polymerisation hat. Die Ringspannung, die in den Fünfringen vorliegt, führt zu einer im Vergleich zu Alkoxysilanen gesteigerten Reaktivität. Die Basizität des Ringsauerstoffs und der elektropositive Charakter des Siliciumatoms werden dadurch erhöht. Es wurde vermutet, dass sich aus den Fünfringen zunächst Dimere, sprich Zehnringe bilden, die durch eine erhöhte Polarisierung der Si-O-Bindung bevorzugt miteinander assoziieren und somit in

Polymere übergehen. Die Autoren spekulierten über einen zwitterionischen Mechanismus, den sie allerdings nicht belegten.^[60] Zwei der synthetisierten cyclischen Silane wurden als fast reine Dimere erhalten, nämlich 2-Phenoxy-2-methyl-1-oxa-2-silacyclopentan sowie 2-Chlor-2-methyl-1-oxa-2-silacyclopentan. Diese kristallisierten nach der Destillation aus. Im Vergleich zu den Fünfringen sind die gebildeten Zehnringe nahezu spannungsfrei.^[54, 61] Sechsgliedrige Ringe werden als leicht bewegliche Flüssigkeiten beschrieben, die keiner Polymerisation unterliegen, da die Ringspannung in 1-Oxa-2-silacyclohexanen wesentlich kleiner ist.

Die cyclischen 1-Oxa-2-silacyclopentane **3** und **4** sowie das Oxasilacyclohexan **5** (siehe 2.3.2.1) wurden wässrig hydrolysiert.^[56] Dabei wurden die entsprechenden α,ω -Diole in guten bis moderaten Ausbeuten, als bei Raumtemperatur stabile Flüssigkeiten, erhalten (Schema 2.25).

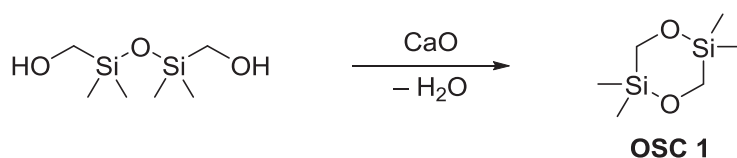


Schema 2.25: Wässrige Hydrolyse von 1-Oxa-2-silacycloalkanen zu Bis-Alkoholen in moderaten bis guten Ausbeuten.

2.3.4 Darstellung und Polymerisationsverhalten von 2,2,5,5-Tetraorganyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexanen

2.3.4.1 Dehydratisierung von Dialkoholen

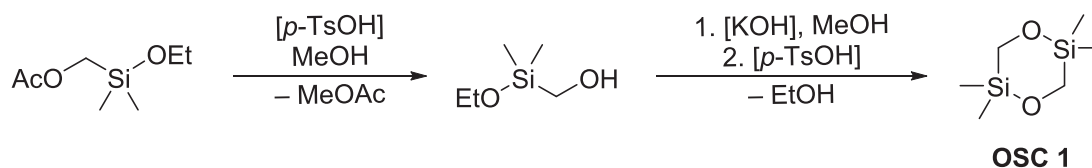
Der erste Vertreter der Gruppe der 2,2,5,5-Tetraorganyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexane ist das 2,2,5,5-Tetramethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan **OSC 1**. Es wurde erstmals 1960 von Speier *et al.* hergestellt (Schema 2.26).^[62] Dehydratisierung von 1,3-Bis(hydroxymethyl)tetramethyldisiloxan durch Erhitzen mit Calciumoxid lieferte **OSC 1** in Ausbeuten von 40% bis 60%. Das dabei erhaltene Destillat wurde selbst bei Lagerung unter Schutzgas rasch viskos, was auf das Entstehen von Oligomeren und Polymeren hinweist.



Schema 2.26: Cyclisierung durch Wasserabspaltung von 1,3-Bis(hydroxymethyl)tetramethyldisiloxan.

2.3.4.2 Sauer katalysierte Umesterung

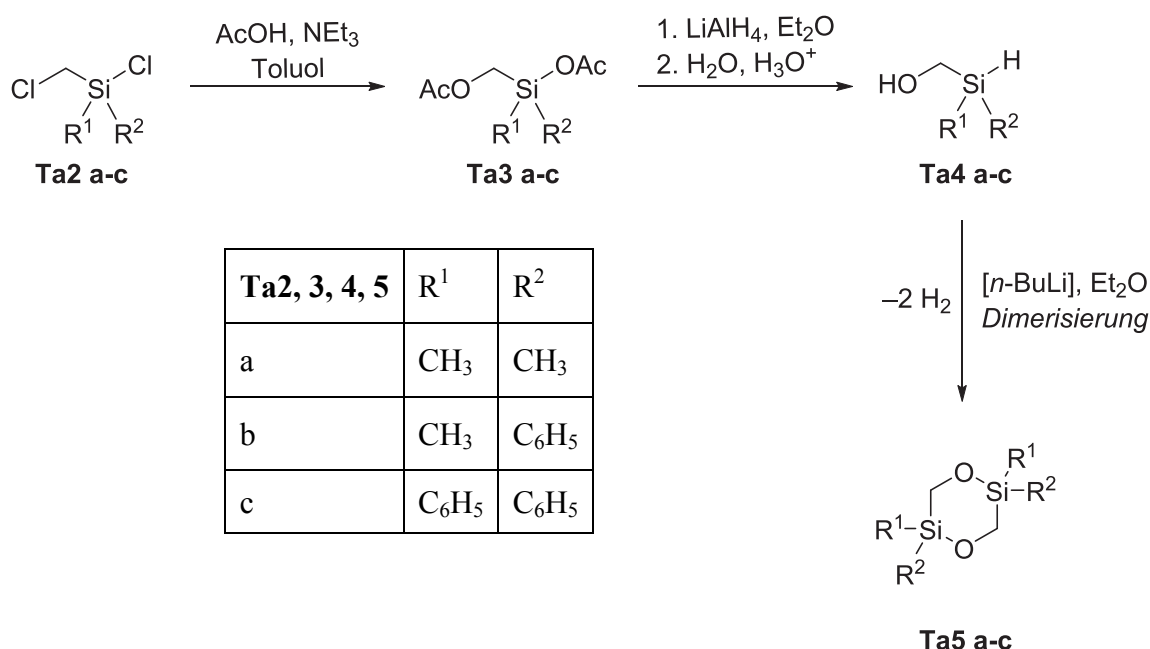
Eine weitere Synthesemethode wurde 1966 von Simmler *et al.* beschrieben (Schema 2.27).^[63] Durch sauer katalysierte Esterhydrolyse von (Acetoxymethyl)ethoxydimethylsilan entstand als Zwischenprodukt (Hydroxymethyl)ethoxydimethylsilan, welches zum stabilen, sechsgliedrigen Dioxadisilacyclohexan in einer Ausbeute von 86% umgesetzt wurde. Das Produkt war zwar monomer isolierbar, jedoch polymerisierte es rasch. So fiel bereits nach fünf Minuten der Monomergehalt auf 75% ab.



Schema 2.27: Aufbau des cyclischen Silans **OSC 1** nach Simmler *et al.* in 86% Ausbeute.

2.3.4.3 Basisch katalysierte Eigenkondensation von (Hydroxymethyl)-diorganylsilanen

1982 fanden Tacke *et al.* einen einfachen Zugang zu (Hydroxymethyl)diorganylsilanen.^[64] Dazu wurden Chlor(chlormethyl)diorganylsilane **Ta2 a-c** mit Eisessig und Triethylamin in Toluol zu den entsprechenden Acetoxy(acetoxymethyl)diorganylsilanen **Ta3 a-c** umgesetzt (Schema 2.28). Die anschließenden Reduktionen der Verbindungen mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether lieferte nach saurer, wässriger Aufarbeitung die (Hydroxymethyl)diorganylsilane **Ta4 a-c**. Bei Umsetzung mit *n*-BuLi erfolgte eine unter Wasserstoffentwicklung ablaufende Eigenkondensation zu den 1,4-Dioxa-2,5-disilacyclohexanen **Ta5 a-c**.^[65]



Schema 2.28: Synthese von (Hydroxymethyl)diorganylsilanen mit anschließender basenkatalysierter Dimerisierung zu cyclischen Systemen.

Die Ausbeute für das 2,2,5,5-Tetramethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan **Ta5 a** (entspricht **OSC 1**) betrug moderate 31%, jedoch wurde es in einer ausreichenden Reinheit erhalten, so dass es bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ kurzzeitig stabil war. Die sterisch anspruchsvollere Phenylgruppe als Substituent führte zu höheren Ausbeuten und stabileren Systemen, die auch in Lösung über Wochen keine Zersetzung zeigten. **Ta5 b** wurde in 44%-iger Ausbeute erhalten, das tetraphenyl-substituierte **Ta5 c** in 80%-iger.

2.4 Umesterungen

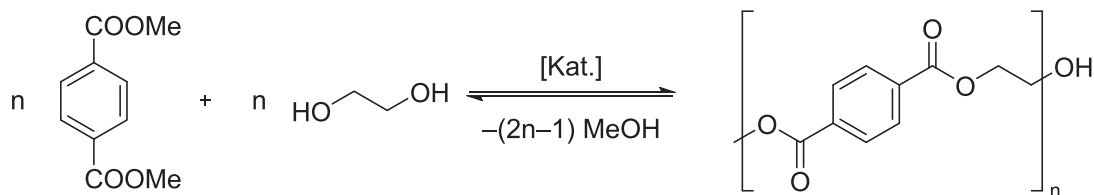
2.4.1 Begriffserklärung

Die Umesterung beschreibt die Überführung eines Esters eines Alkohols in den Ester eines anderen Alkohols. Diese Gleichgewichtsreaktion, die die Umesterung der Säurekomponente beschreibt, wird auch Alkoholyse genannt (Schema 2.29). Wichtig ist hierbei, dass das Gleichgewicht beeinflusst werden muss, um hohe Ausbeuten zu erzielen. Dazu wird zum Beispiel die Alkoholkomponente R^3OH im Überschuss eingesetzt und der entstehende Alkohol R^2OH vom Reaktionsgemisch abdestilliert. Dies ist natürlich nur möglich, wenn dessen Siedepunkt unterhalb der Siedepunkte der anderen Reaktionspartner liegt, z.B. wenn ein Methylester verwendet wird und somit Methanol frei wird. Die Umesterung von Carbonsäureestern kann sowohl durch Säuren, als auch durch Basen katalysiert werden.^[66]



Schema 2.29: Umesterung eines Carbonsäureesters (links) mit einem Alkohol R^3OH als Gleichgewichtsreaktion.

Oft sind Ester nicht einfach zu erhalten, da viele Carbonsäuren in organischen Lösungsmitteln schwer löslich sind.^[66] Des Weiteren können Carbonsäuren labil oder nicht einfach zu isolieren sein. Die entsprechenden Ester sind aber in der Regel gut löslich und auch in vielen Fällen kommerziell erhältlich. Außerdem wird über die Umesterungsreaktion ein Zugang zu feuchtigkeitsempfindlichen sowie säurelabilen Estern erhalten, da die Synthese unter wasserfreien und nahezu neutralen Bedingungen durchgeführt werden kann. Das Prinzip ist auch auf Polymerisationen übertragbar: Ein wichtiges, industriell angewandtes Beispiel für Umesterungen, ist die Herstellung von Polyethylterephthalat (PET) aus Ethylenglycol und Dimethylterephthalat (Schema 2.30). Da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, wird oft Ethylenglycol als Alkoholkomponente im Überschuss eingesetzt und entstehendes Methanol sowie überschüssiges Ethylenglycol während der Reaktionsführung destillativ entfernt. Als Katalysatoren werden hierfür Brønsted- oder Lewis-Säuren verwendet.^[67]



Schema 2.30: Darstellung von Polyethylenterephthalat durch katalysierte Umesterung von Ethylenglycol und Dimethylterephthalat.

2.4.2 Saure und basische Katalysatoren

Die meisten Umesterungen werden mit sauren Katalysatoren durchgeführt, wie zum Beispiel Schwefelsäure, Sulfonsäuren (wie z.B. *para*-Toluolsulfonsäure), Phosphorsäure oder Salzsäure. Diese Standardmethode ist anwendbar, sofern die Ester nicht hydrolyselabil oder säureempfindlich sind. Bei den basischen Katalysatoren finden häufig Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Bariumhydroxid sowie Carbonate Anwendung. Durch die Arbeiten von Taber *et al.* wurde der Weg für die Klasse der Amin-Katalysatoren geebnet,^[68] deren wichtigster Vertreter 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) ist.^[67]

2.4.3 Lewis-Säuren und Metall-Alkoxide

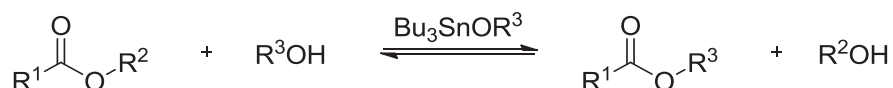
Nicht immer können Brønsted-Säuren eingesetzt werden, wie zum Beispiel bei der Umesterung von Methylmethacrylat mit olefinischen Alkoholen. Hier wurden Nebenreaktionen wie Polymerisationen, Isomerisierungen sowie Zersetzungen in einigen Fallbeispielen beobachtet. Abhilfe schaffte hier Aluminiumisopropanolat, welches die Reaktion unter milden Bedingungen katalysiert.^[69]

Titan(IV)-alkoxide $Ti(OR)_4$ finden hauptsächlich in der Industrie Anwendung. Von Vorteil sind milde Reaktionsbedingungen sowie die Kompatibilität mit einer Vielzahl an funktionellen Gruppen. Jedoch werden *tert*-Butylester nur in sehr geringen Ausbeuten erhalten. Bisher ist es auch noch keiner Arbeitsgruppe gelungen, Allylester aus Ethylestern mit Hilfe von Titan(IV)-alkoxiden zu synthetisieren. Die Lewis-Säure erlaubt Synthesen unter neutralen Bedingungen, sowohl während der Reaktion, als auch während einer wässrigen Aufarbeitung, bei der $(TiO_2)_{aq}$ und der entsprechende Alkohol ROH entstehen. Das Methanolat $Ti(OMe)_4$ wird in der Regel nicht verwendet, da es in gewöhnlichen

organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist. Stattdessen wird das Ethanolat, Propanolat und Butanolat (die letzten beiden auch in Form der Isomeren) eingesetzt.^[67]

2.4.4 Zinn(IV)-organische Verbindungen

Die ersten Versuche zu Zinn-katalysierten Umesterungen gehen auf Pereyre *et al.* zurück (Schema 2.31). Ester und Alkohol (10-facher Überschuss) wurden mit 0.6 mol% Zinnkatalysator bei 120 °C für 40 bis 100 h gerührt. Auch wenn die Ausbeuten mit 30-70% eher moderat waren, so war es möglich, Ester der Acrylsäure unter milden Bedingungen umzusetzen.^[70]



Schema 2.31: Verwendung von Zinnorganyle als Katalysatoren in der Umesterungsreaktion.

Poller *et al.* führten systematische Studien zur katalytischen Aktivität verschiedener Zinnorganyle anhand der Reaktion zwischen Propylacetat und Methanol durch.^[71] Die Aktivität nahm in der Reihe $\text{R}_2\text{Sn(OAc)}_2 > \text{R}_2\text{SnO} > \text{R}_2\text{SnCl}_2 > \text{R}_2\text{SnS}$, R_4Sn ab. Bei den Zinnoxiden verläuft die Reihe der Reaktivität folgendermaßen: $\text{R} = p\text{-MeOC}_6\text{H}_4 > \text{PhCH}_2\text{CH}_2 > o\text{-MeOC}_6\text{H}_4 > \text{Ph} > \text{Bu} > \text{Me} > n\text{-C}_8\text{H}_{17}$.^[72] Zinnkatalysatoren zeichnen sich auch durch eine sehr breite Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aus. Außerdem können die Reaktionen unter wasserfreien, neutralen Bedingungen durchgeführt werden. Eine wichtige Gruppe innerhalb der Zinnkatalysatoren bilden die Distannoxane, welche luftstabile, kristalline Verbindungen sind. Am häufigsten verwendet wird der sogenannte *Otera*-Katalysator (Abbildung 2.5).^[67, 71-72]

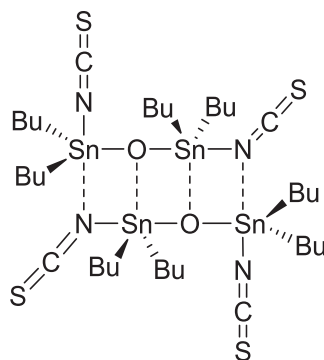
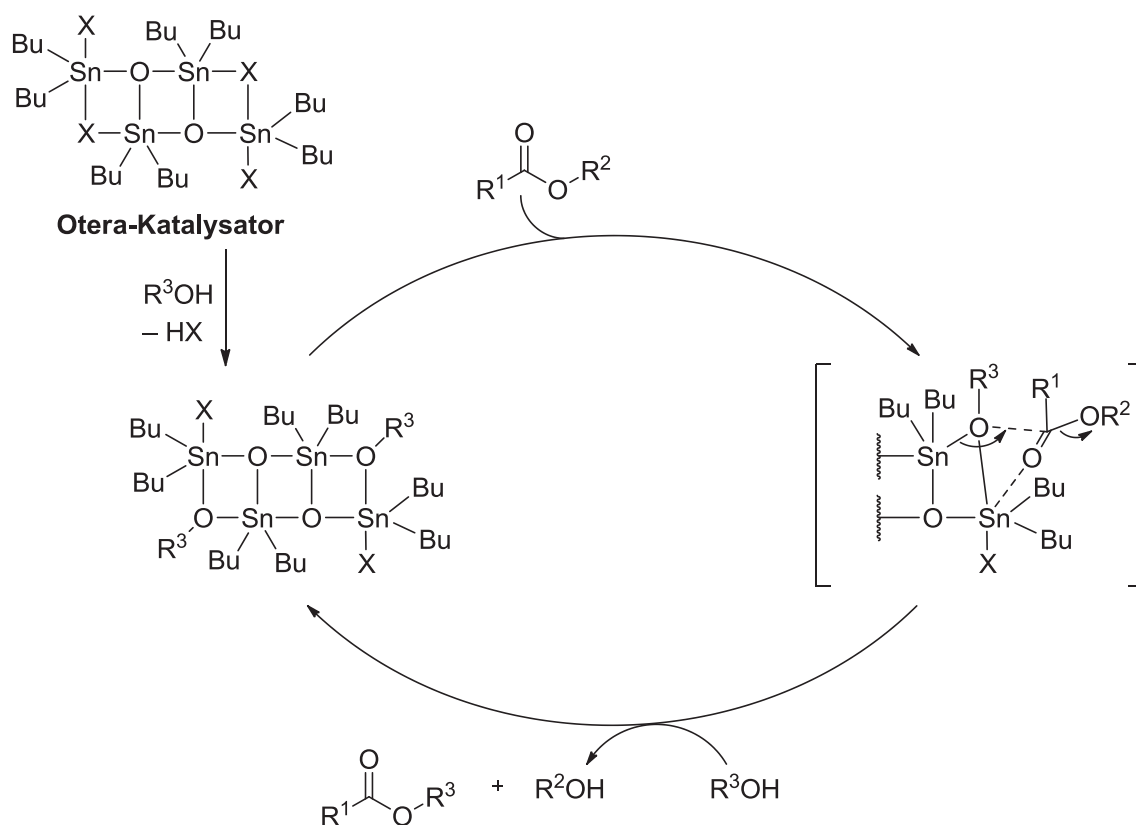


Abbildung 2.5: Dimere Struktur des *Otera*-Katalysators (1,3-Diisothiocyanat-tetrabutyl-distannoxan).

Der *Otera*-Katalysator ist in vielerlei Hinsicht den "normalen" Zinnkatalysatoren überlegen. Er zeichnet sich durch eine extrem gute Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln bereits bei Raumtemperatur (im Gegensatz zu den Dialkylzinnnoxiden) aus. Durch die dimere Struktur entsteht ein gewisser Templateffekt, der sich positiv auf die Reaktion auswirkt. Dadurch werden hohe Aktivitäten und Ausbeuten erreicht. Die Nähe der Zinnatome zueinander führt zu synergistischen Effekten, die milde Reaktionsbedingungen und hohe Selektivität erlauben. In der Regel werden nur geringe Katalysatorkonzentration von 0.05 mol% eingesetzt. Nach dem von Otera vorgeschlagenem Mechanismus bildet sich zunächst aus dem Katalysator und zwei Äquivalenten R^3OH ein Alkoxydistannoxan, das den Ester koordiniert und ihn durch die Koordination der Carbonylgruppe am Zinn aktiviert (Schema 2.32). Die anschließende Alkoholyse liefert als Produkte den Ester und den Alkohol R^2OH . Dabei wird das Alkoxydistannoxan für den nächsten Katalysezyklus regeneriert.^[67, 73-76]



Schema 2.32: Mechanismus der Zinn-katalysierten Umesterung nach Otera unter Verwendung eines Distannoxans.^[67, 77] X = NCS

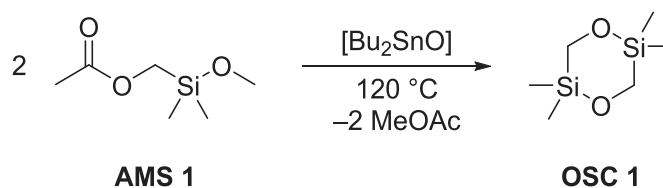
Auf Grund sterischer Hinderung können sich räumlich anspruchsvolle Ester nicht leicht an das Stannoxan-Templat annähern. Dies verhindert, dass zum Beispiel *tert*-Butyl substituierte Ester umgesetzt werden können, während sterisch gehinderte Alkohole an der Reaktion teilnehmen können. Aufgrund der Templaturstruktur als Dimer läuft die Distannoxan-katalysierte Reaktion in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan besser ab als in polaren Lösungsmitteln wie beispielsweise THF.^[73, 77]

Diese Umesterungsmethode wurde beispielsweise in der Laktonsynthese verwendet um Ringschlüsse zu erreichen. Nozaki *et al.* setzten dazu eine Carboxygruppe und eine Hydroxylgruppe um,^[78] Schreiber *et al.* verwendeten für eine intramolekulare Reaktion zum Ringschluss einen *tert*-Butylester und eine Hydroxygruppe.^[79] Darüber hinaus ist das Verfahren in der Naturstoffsynthese, wie zum Beispiel bei den Synthesen von Amphidinolide P^[80] und Spirotryprostatin B^[81] von Trost *et al.*, aufgrund der milden Reaktionsbedingungen und der hohen Selektivität äußerst beliebt.

3 Zielsetzung der Arbeit

Die Synthese von cyclische Silanen ist auf Grund des Anwendungspotentials dieser Verbindungen von großer wissenschaftlicher Bedeutung. So sind sie wichtige Vorstufen für die Funktionalisierung von Polysiloxanen,^[82-83] aber auch wertvolle Monomere im Bereich der Ringöffnungs-Polymerisation (ROP).^[84-85] Des Weiteren werden sie zur Darstellung von organisch modifizierten Kieselgelen, den sogenannten Organosilicas, eingesetzt.^[86-87] 2,2,5,5-Substituierte 1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexane sind seit den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts literaturbekannt. Für die darauf folgenden 25 Jahre lag ein starker Fokus auf der Synthese und der Charakterisierung dieser Verbindungen.^[62-64] Die bisherigen Synthesemethoden der cyclischen Silane erlaubten jedoch keine nähere Erforschung des Anwendungspotentials, da die Routen auf nicht neutralen Verfahren beruhten, und demnach zur raschen Umlagerung der Gerüststruktur führten. Somit entstanden oligomere und polymere Produkte. Die cyclischen Silane selbst konnten somit auch nicht vollständig charakterisiert werden. Um das Anwendungspotential der cyclischen Silane zu erforschen, sind natürlich stabile monomere Verbindungen nötig.

2010 legte das Consortium für elektrochemische Industrie der *Wacker Chemie AG* den Grundstein für ein neutrales Umesterungsverfahren zur Darstellung von cyclischen Alkoxysilanen.^[88] Ausgehend von (Acetoxymethyl)dimethoxymethylsilan (**AMS 1**) wurde 2,2,5,5-Tetramethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan (**OSC 1**) dargestellt (Schema 3.1).



Schema 3.1: Neutrale Umesterungsreaktion zur Darstellung von **OSC 1**.

Ziel dieser Arbeit ist es, genauere Einblicke in die oben gezeigte Reaktion zu erhalten: Welcher Reaktionsmechanismus liegt vor? Wie kann die Reaktion optimiert werden? Welche Zinn-Katalysatoren eignen sich? Da die Reaktion unter neutralen, wasserfreien Bedingungen durchgeführt werden kann, sind auch alkoxy-substituierte cyclische Silane

Zielsetzung der Arbeit

als Produkte denkbar. Deshalb besteht der zweite Meilenstein dieses Projekts daraus, eine Strategie zur Synthese von Alkoxy-substituierten Dioxadisilacyclohexanen zu entwickeln. Die Methylgruppen des 2,2,5,5-Tetramethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexans können dabei entweder zweifach oder vierfach durch Alkoxygruppen substituiert werden (Abbildung 3.1).

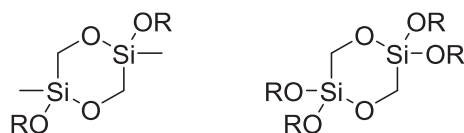
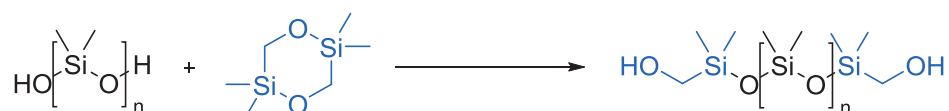


Abbildung 3.1: Zweifach und vierfach Alkoxy-substituierte Dioxadisilacyclohexane.

Zur Synthese der Zielverbindungen sollen zunächst (Chlormethyl)silane $(\text{ClCH}_2)\text{Si}(\text{OR})_3\text{-}_n(\text{CH}_3)_n$ ($\text{R} = \text{Me, Et, } i\text{Pr; } n = 0, 1, 2$) dargestellt werden. Diese sind aus den entsprechenden Chlorsilanen durch Alkoholyse zugänglich. Der für die Umesterung notwendige Acetoxysubstituent kann über eine nucleophile Substitution mit Kaliumacetat eingeführt werden. Die (Acetoxymethyl)silane als Vorstufen für den Ringschluss werden anschließend mit Zinnkatalysatoren zu den Dioxadisilacyclohexanen umgesetzt. Diese neue Verbindungsklasse wird vollständig charakterisiert und die Stabilität sowie das Hydrolyseverhalten untersucht.

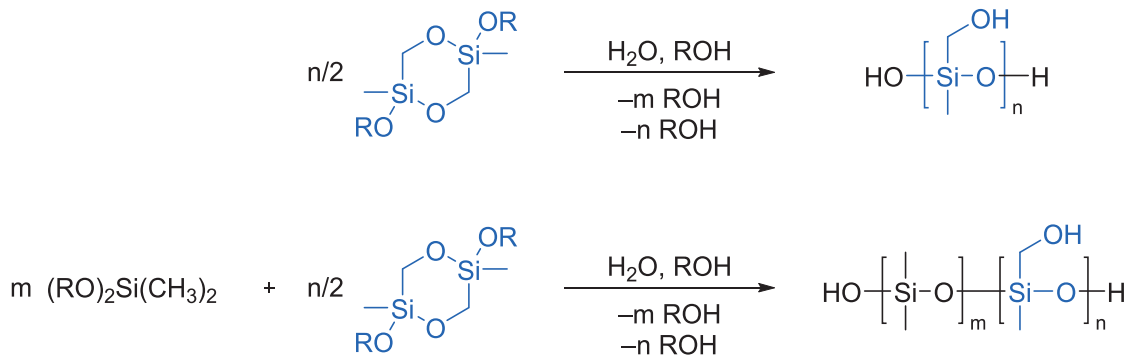
Die Anwendungsmöglichkeiten der Dioxadisilacyclohexane sind vielfältig und werden durch das Substitutionsmuster bestimmt. Das monomere tetramethyl-substituierte Derivat soll in der sogenannten "Endstopperung" Anwendung finden. Dabei werden Hydroxy-terminierte Polydimethylsiloxane gezielt in carbinol-telechele PDMS überführt und folglich die Eigenschaften der resultierenden Materialien bestimmt (Schema 3.2).



Schema 3.2: Endstopperung von OH-terminiertem PDMS zur Synthese von Carbinol-telechelen Silikonölen.

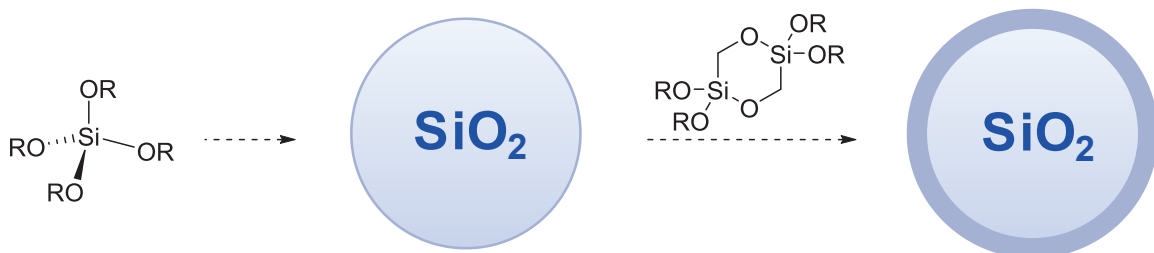
Werden Dioxadisilacyclohexane mit Alkoxygruppen am Silicium verwendet, so können lateral-funktionalisierte Strukturen erhalten werden (Schema 3.3). Die Carbinolgruppe kann dabei entweder im ganzen Polysiloxanrückgrat sitzen, oder an gezielten Positionen

durch Zugabe von bestimmten Mengen an cyclischem Silan eingesetzt werden. Die Menge an Carbinolgruppen kann durch Cokondensation mit Dialkoxydimethylsilanen definiert werden. Durch die gewählten neutralen Reaktionsbedingungen kann eine säure-katalysierte Kondensation der Carbinolgruppe ausgeschlossen werden und der Grad an Hydrophilie somit bestimmt werden.



Schema 3.3: Hydrolyse und Cokondensation von 2,5-Dialkoxy-2,5-dimethyl-1,4-dioxo-2,5-disilacyclohexanen zur Darstellung von carbinol-lateralen Siliconölen.

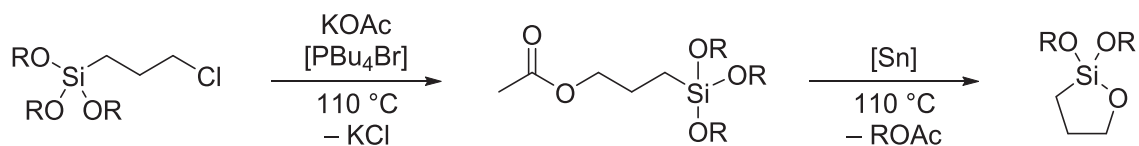
Tetraalkoxy-substituierte Dioxadisilacyclohexane stellen wertvolle Monomere im Bereich der organisch modifizierten Kieselgele dar. Da deren Hydrolyse im neutralen und schwach basischen erfolgen kann, werden sauer katalysierte Nebenreaktionen wie Kondensation der Carbinolgruppe, sowie stark basisch katalysierte Gerüstumlagerungen umgangen. Durch eine geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen entstehen folglich Kieselgele mit freien Carbinoleinheiten ($\text{SiO}_{3/2}\text{CH}_2\text{OH}$). Durch Hydrolyse von Tetraalkoxysilanen in mizellaren Systemen können sphärische Silicapartikel erhalten werden (Schema 3.4). Durch Beschichtung mit dem cyclischen Silan **OSC 5** entsteht um den Siliciumdioxidkern eine Hülle, die aus freien Carbinoleinheiten ($\text{SiO}_{3/2}\text{CH}_2\text{OH}$) besteht.



Schema 3.4: Darstellung von *Core-Shell* Nanopartikeln mit einer „Carbinol-Hülle“.

Zielsetzung der Arbeit

Ein weiterer Fokus dieser Arbeit liegt auf der Frage, ob die zinnkatalysierte Umesterungsreaktion auf andere (Acetoxymethyl)alkoxysilan Substrate übertragbar ist. Aufgrund der guten Verfügbarkeit sind 3-Chlorpropylsilane von großem Interesse. Nach Einführung der Acetoxygruppe können sie durch die Umesterungsreaktion zu Oxasilacyclopentanen umgesetzt werden (Schema 3.5).



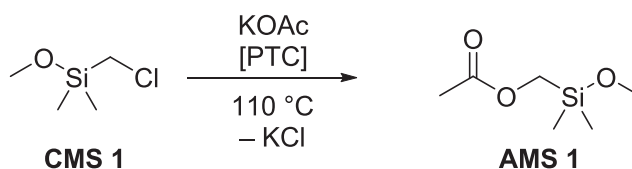
Schema 3.5: Zinn-katalysierte Umesterung als neuer Zugang zu 1-Oxa-2-silacyclopentanen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Synthese von 2,2,5,5-Tetramethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan

4.1.1 Darstellung von (Acetoxymethyl)methoxydimethylsilan unter Phasentransferkatalyse

(Acetoxymethyl)methoxydimethylsilan (**AMS 1**) wurde ausgehend von dem Chlormethylsilan **CMS 1** durch nukleophile Substitution mit Kaliumacetat hergestellt (Schema 4.1). Üblicherweise findet die Reaktion von (Chlormethyl)silanen zu (Acetoxymethyl)silanen in DMF als hochsiedendes Lösungsmittel unter Rückfluss statt, sowie mit großem Überschuss an Natrium- oder Kaliumacetat.^[8, 11, 89-90] Um die Ausbeuten und Reaktionsgeschwindigkeiten zu optimieren, wurden verschiedene Phasentransfer-Katalysatoren getestet (siehe Tabelle 1).^[12, 91-94]



Schema 4.1: Synthese des (Acetoxymethyl)silans **AMS 1** durch nukleophile Substitution mit Kaliumacetat und Tetrabutylphosphoniumbromid als Phasentransferkatalysator.

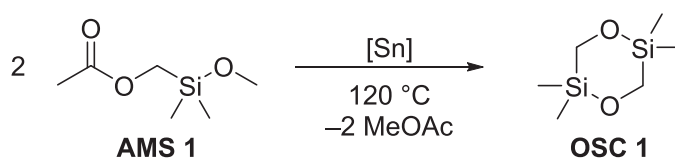
Tabelle 1: Synthese von (Acetoxymethyl)methoxydimethylsilan unter Phasentransferkatalyse. [a] 2 mol% Katalysator. [b] Reaktionsumsatz von mindestens 99% (GC oder GC-MS). [c] Ausbeute nach Destillation.

Nr	Lösungsmittel	Katalysator ^[a]	t / h ^[b]	Ausbeute / % ^[c]
1	Hydroseal G 400 H	Bu ₄ NBr	8	72
2	Hydroseal G 400 H	Bu ₄ PCl	5	79
3	Diphenylether	Bu ₄ PBr	4	78
4	Hydroseal G 400 H	Aliquat 336	9	92
5	Hydroseal G 400 H	Bu ₄ PBr	5	89
6	Diphenylether	Aliquat 336	6	88

Die Phasentransferkatalyse bezieht sich hierbei auf das System fest/flüssig. Durch die Zugabe des Katalysators kann das in der Silan-Phase nicht lösliche Acetat dort reagieren. Es ist außerdem möglich, die Reaktion komplett ohne Lösungsmittel durchzuführen. Dazu werden der Phasentransferkatalysator und Kaliumacetat im entsprechenden Silan suspendiert. Zur leichteren Aufarbeitung und besseren Rührbarkeit können auch hochsiedende Lösungsmittel wie Diphenylether oder Hydroseal G 400 H (ein Gemisch aus langkettigen Alkanen, Siedebereich 300-370 °C) zugegeben werden. Die besten Ausbeuten von 92% und 89% wurden mit Aliquat 336 (Trioctylmethylammoniumchlorid) und Tetrabutylphosphoniumbromid in Hydroseal G 400 H als Lösungsmittel erreicht. Die eingesetzte Menge an Kaliumacetat konnte dabei auf einen geringen Überschuss von 1.18 Äquivalenten reduziert werden und die Reaktionszeit auf nur wenige Stunden minimiert werden. Da bei Alkoxysilanen eine allmähliche Zersetzung oft bereits ab 150 °C unter Abspaltung der Alkoxygruppe stattfindet,^[39] ist die Reaktionsführung bei 110 °C vorteilhaft. Bei Verwendung eines hochsiedenden Lösungsmittels kann das Rohprodukt ohne vorherige Filtration von Kaliumchlorid destillativ gereinigt werden, wodurch ein Arbeitsschritt eingespart werden kann.

4.1.2 Zinnkatalysierter Ringschluss zu 2,2,5,5-Tetramethyl-1,4-dioxo-2,5-disilacyclohexan

Der anschließende Ringschluss erfolgte durch eine von Zinn(IV)-organylen katalysierte Umesterungsreaktion (Schema 4.2). Standardmäßig wurden 0.5 mol% Katalysator in Silan **AMS 1** suspendiert und das Gemisch bei 120 °C gerührt. Über eine aufgesetzte Vigreux-Kolonne mit Destillationsapparatur wurde entstehendes Methylacetat unter Kühlung der Vorlage abdestilliert, um das Gleichgewicht der Reaktion auf die Produktseite zu verlagern und somit höhere Ausbeuten zu erhalten. Dabei wird das Vakuum innerhalb der Reaktionszeit von ca. 6 h so vermindert, dass Methylacetat komplett abgezogen wird (von 650 mbar auf 100 mbar). Nach fraktionierter Destillation konnte das Produkt in reiner Form erhalten werden.



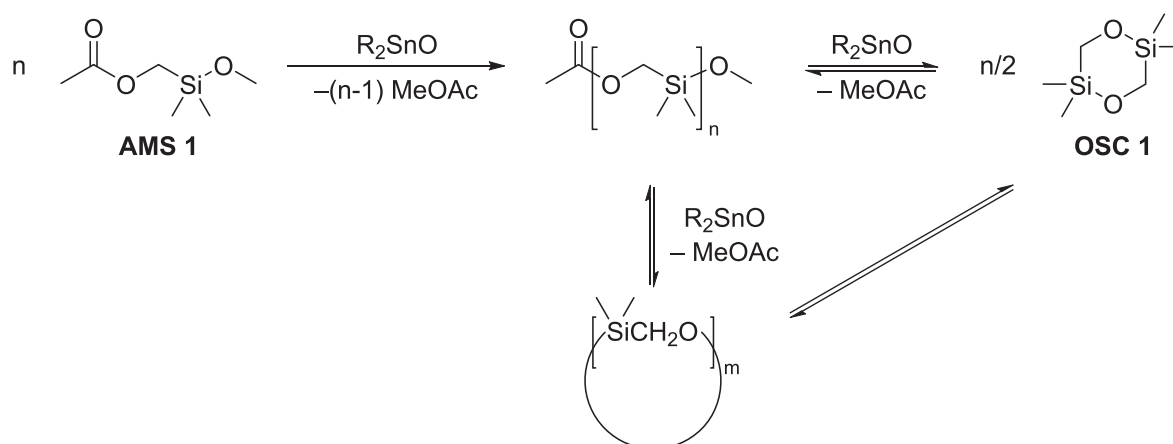
Schema 4.2: Umesterungsreaktionen zum Oxasilacyclus **OSC 1** unter Abspaltung von Methylacetat.

Verschiedene Zinn(IV)-Katalysatoren wurden getestet und lieferten Ausbeuten von 72% bis 86% (Tabelle 2). Dabei erwiesen sich Dioctyl- und Dibutylzinnoxid als am effektivsten. Die pulverförmigen Zinnkatalysatoren (Dimethyl-, Dibutyl- und Dioctylzinnoxid) lassen sich im Vergleich zu den flüssigen Katalysatoren (Di-*n*-butyl-dimethoxyzinn und Dibutylzinn-dilaurat) unter vermindertem Druck sehr gut trocknen. Ein weiterer Nachteil der flüssigen Katalysatoren ist, dass sie oft nur in technischer Qualität kommerziell verfügbar sind und sich nur schwer aufreinigen lassen.

Tabelle 2: Synthese des cyclischen Silans **OSC 1** unter Verwendung verschiedener Katalysatoren. [a] 0.5 mol% Katalysator. [b] Reaktionsumsatz von mindestens 98% (GC oder GC-MS). [c] Ausbeute nach Destillation.

Nr	Katalysator ^[a]	t / h ^[b]	Ausbeute / % ^[c]
1	Di- <i>n</i> -butyl-dimethoxyzinn	7	72
2	Dibutylzinndilaurat	8	79
3	Dimethylzinnoxid	6	80
4	Diocetylzinnoxid	6	86
5	Dibutylzinnoxid	6	86

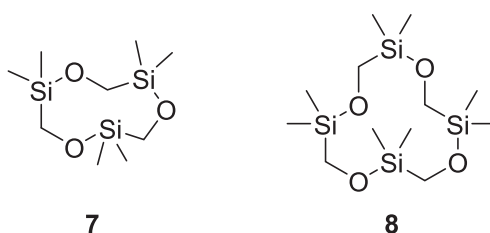
Die Bildung des cyclischen Silanes erfolgt über zwei Stufen. Zunächst entstehen durch Umesterung unter Abspaltung von Methylacetat lineare Oligomere mit [SiMe₂-CH₂-O] Wiederholungseinheiten und Methoxy- oder Acetylendgruppen (Schema 4.3). Diese Oligomere befinden sich analog zu Polysiloxanen in einem dynamischen, thermischen Gleichgewicht mit cyclischen Verbindungen [SiMe₂-CH₂-O]_m (m ≥ 2; der dreigliedrige Ring mit m = 1 konnte nicht detektiert werden, da er nicht stabil gegenüber Oligomerisierung unter den Reaktionsbedingungen ist).



Schema 4.3: Zinn(IV)-katalysierte Bildung von 2,2,5,5-Tetramethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan über ein intermediäres lineares oder cyclisches Polymer. R = *n*-Butyl oder *n*-Octyl.

Mittels GC und GC-MS konnten lineare ($n \leq 9$) und cyclische ($m \leq 12$) Homologe im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden. Hier ist jedoch zu beachten, dass durch hohe Temperaturen von 230 °C im Injektor das thermische Gleichgewicht verändert werden

kann. Vermutlich entstehen auch noch höhere Homologe, diese können aber aufgrund ihres zu geringen Dampfdruckes nicht mehr mittels Gaschromatographie nachgewiesen werden. Durch NMR-Spektroskopie wurde gezeigt, dass das durchschnittliche Verhältnis der Wiederholungseinheiten zu den Endgruppen (Methoxy und Acetyl) nach vollständigem Umsatz im Bereich von 15-30:1 ist. Aus dem Reaktionsgemisch wird anschließend die flüchtigste Komponente durch Destillation entfernt - das cyclische Silan **OSC 1**. Da es dem Reaktionsgleichgewicht entzogen wird, wird es ständig nachgebildet, bis nahezu alle cyclischen und linearen $[\text{SiMe}_2\text{-CH}_2\text{-O}]$ Einheiten die stabile, flüchtige Ringstruktur gebildet haben. Wird bei der Destillation keine Vigreux-Kolonne oder nur eine sehr kurze (< 15 cm) verwendet, so finden sich im Produkt Anteile des nächsten Homologen, 2,2,5,5,8,8-Hexamethyl-1,4,7-trioxa-2,5,8-trisilacyclononan (**7**, $m = 3$, Schema 4.4, bis zu 2% im Destillat).



Schema 4.4: Höhere Homologen des Silans **OSC 1**, das Trioxatrisilacyclononan **7** sowie das Tetraoxatetrasilacyclododecan **8**.

Aufgrund des Schmelzpunktes von **OSC 1** nahe bei Raumtemperatur (19-21 °C) und der sehr guten Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln ist die Züchtung von für die Röntgenstrukturanalyse verwendbaren Kristallen problematisch. Es konnte ein Kristall gefunden werden, bei dem es sich jedoch um das Homologe 2,2,5,5,8,8,11,11-Octamethyl-1,4,7,10-tetraoxa-2,5,8,11-tetrasilacyclododecan ($m = 4$, **8**) handelt. Dieses war in Spuren im Produkt **OSC 1** vorhanden und ist in reiner Form auskristallisiert (Abbildung 4.1). Auf Grund der geringen Menge konnten jedoch keine weiteren analytischen Daten gesammelt werden.

Die destillative Aufreinigung der Reaktion zu **OSC 1** führte zu einem braunen Rückstand im Reaktionskolben. Nach Zugabe von Hexan fällt in der Kälte ein weißer Feststoff aus, es handelt sich dabei um das Silastannoxan 2,2,7,7-Tetrabutyl-4,4,9,9-tetramethyl-1,3,6,8-tetraoxa-4,9-disila-2,7-distannacyclodecan (**9**) (bei Verwendung von Dibutylzinnoxid als Katalysator). Das Silastannoxan **9** lässt sich auch gezielt durch Reaktion von

Dibutylzinnnoxid und 2,2,5,5-Tetramethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan im Verhältnis 2:1 in einer guten Ausbeute von 73% darstellen (Schema 4.5)

Das Produkt fällt beim Abkühlen der Reaktionslösung als weißes, nicht kristallines Pulver aus. Die Struktur wurde durch FAB-MS, Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie bestätigt. Die erhaltenen Ergebnisse der Gelpermeationschromatographie bestätigten, dass es sich nicht um eine polymere Spezies handelt.

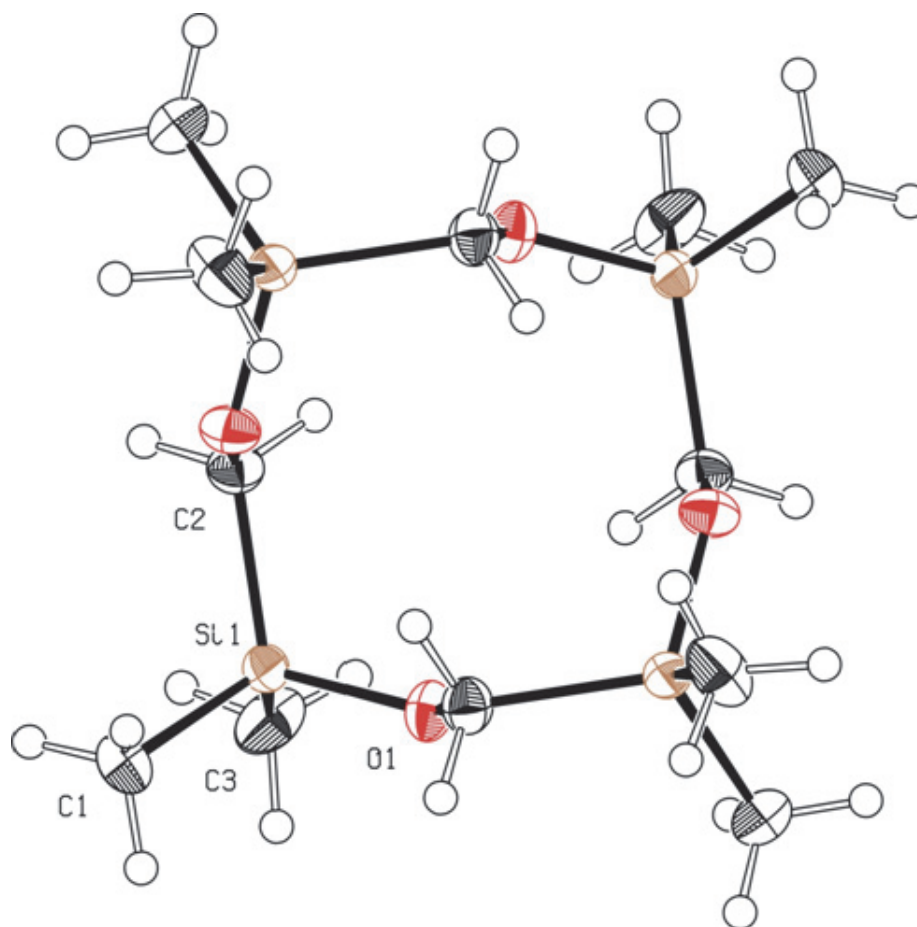
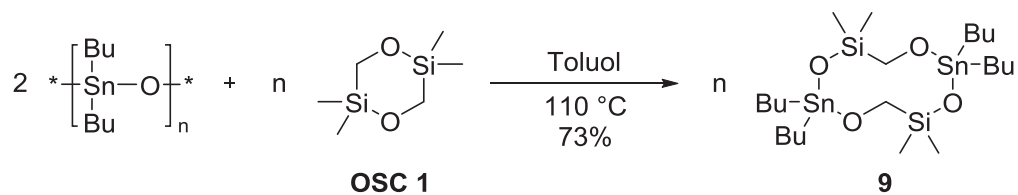


Abbildung 4.1: ORTEP Plot^[95] der Verbindung **8**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [deg]: Si1–O1 1.6485(9), Si1–C1 1.8543(17), Si1–C2 1.8791(13), Si1–C3 1.8581(15), O1–C2' 1.4499(16); O1–Si1–C1 110.63(7), O1–Si1–C2 110.12(5), O1–Si1–C3 104.42(6), C1–Si1–C2 108.58(7), C1–Si1–C3 113.22(8), C2–Si1–C3 109.82(8), Si1–O1–C2' 123.14(8), Si1–C2–O1" 109.07(8).



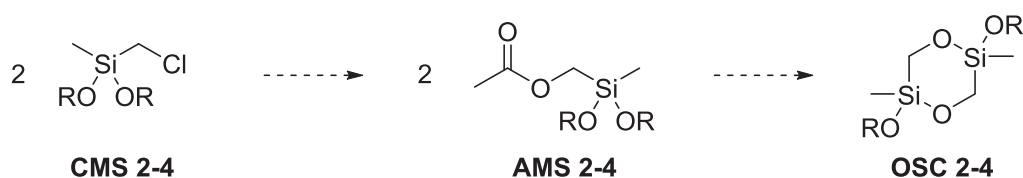
Schema 4.5: Darstellung des cyclischen Silastannoxans **9** durch Erhitzen von Dibutylzinnoxid und **OSC 1** in Toluol.

Das Silastannoxan **9** katalysiert selbst wiederum die Umesterung von **AMS 1** zum entsprechenden Cyclus **OSC 1**. Die Reaktion startet dann ohne eine Induktionsperiode bei Erreichen der Reaktionstemperatur. Wird die Umesterungsreaktion mittels ^{119}Sn -NMR Spektroskopie verfolgt, so ist neben dem anfänglichen Signal für Dibutylzinnoxid nur das Signal für **9** beobachtbar. Es handelt sich somit um den sogenannten *Resting State* des Katalysators, der stets recycelt werden kann.^[96]

Die Stabilität des Silans **OSC 1** weicht stark von den Literaturwerten ab,^[62-63, 65] Zersetzungsprodukte konnten selbst nach einem Jahr nicht festgestellt werden, sofern das Silan unter Ausschluss von Feuchtigkeit und unter Inertgas gelagert wurde. Grund von der Abweichung ist das neue Syntheseverfahren, durch welches das Produkt in sehr hohen Reinheiten erhalten wird und nicht durch Spuren von Base oder Säure kontaminiert wird. Diese induzieren eine Ringöffnung und somit eine allmähliche Zersetzung. Es ist außerdem zu erwähnen, dass Chargen des Silans, die oligomere und polymere Spezies enthalten, erneut thermisch gespalten werden können. Hilfreich ist hierbei auch die Zugabe kleiner Mengen des Zinnkatalysators.

4.2 Synthese von 2,5-Dialkoxy-2,5-dimethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexanen

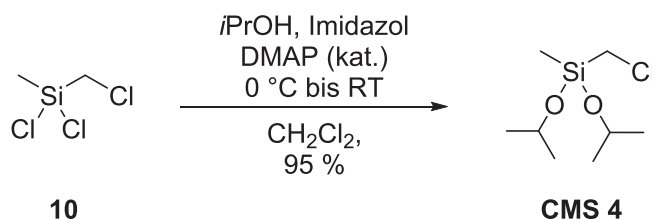
Das optimierte Syntheseprotokoll zur Darstellung von 2,2,5,5-Tetramethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan wurde anschließend zur Synthese alkoxy-substituierter cyclischer Silane verwendet (Übersicht siehe Schema 4.6). Zunächst wurden (Chlormethyl)silane mit jeweils einer Alkyl- und einer Alkoxygruppe am Siliciumatom hergestellt. Die entsprechenden Methoxy- und Ethoxy-substituierten (Chlormethyl)silane wurden von der *Wacker Chemie AG* bereitgestellt und wurden vor Verwendung über Molsieb getrocknet und destilliert. Das Isopropoxy-Derivat wurde wie im Folgenden beschrieben synthetisiert.



Schema 4.6: Synthese der gemischt alkoxy/alkyl-substituierten cyclischen Silane OSC2-4.

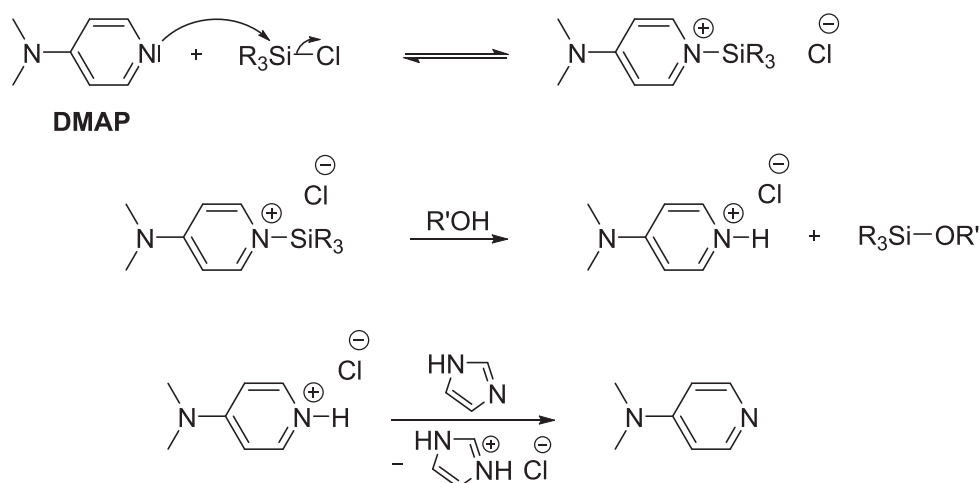
4.2.1 Darstellung von (Chlormethyl)(diisopropoxy)methylsilan

Das Isopropoxy-Derivat **CMS 4** wurde ausgehend von Dichlor(chlormethyl)methylsilan (**10**) durch Alkohololyse mit Isopropanol dargestellt. Als HCl-Fänger wurde Imidazol verwendet, die Reaktion wurde durch DMAP katalysiert. Das (Chlormethyl)(diisopropoxy)methylsilan (**CMS 4**) konnte in einer sehr guten Ausbeute von 95% erhalten werden (Schema 4.7). Die Abschirmung der Siliciumatome durch die sterisch anspruchsvollen Alkoxy substituenten machte eine wässrige Aufarbeitung ohne eine feststellbare Hydrolyse der Alkoxybindung möglich.



Schema 4.7: Alkohololyse des Chlorsilans **10** durch Isopropanol und Imidazol als Hilfsbase. Die Reaktion wird durch DMAP katalysiert.

DMAP ist als *Steglich*-Katalysator vor allem als nützlicher Katalysator in der Veresterung von Carbonsäuren bekannt.^[97] Im Bereich der Siliciumchemie wird er eher selten verwendet, obwohl DMAP auch dort ein sehr effizienter Katalysator in der Veretherung von Chlorsilanen mit Alkoholen ist (Schema 4.8).^[98] Durch die elektronenschiebende NMe₂-Gruppe des DMAPs wird der Stickstoff des Pyridins mit seinem freien Elektronenpaar nukleophiler, wodurch die Bildung des geladenen Intermediats erleichtert wird. In der darauf folgenden Reaktion des aktivierten Siliciumzentrums mit einem Alkohol entsteht der gewünschte Silylether. Eine Base wie Imidazol oder N-Methylimidazol deprotoniert anschließend das DMAP-Hydrochlorid und regeneriert damit den Katalysator.^[98]



Schema 4.8: Aktivierung von Chlorsilanen durch den *Steglich*-Katalysator DMAP. Imidazol als Hilfsbase regeneriert anschließend den Katalysator.

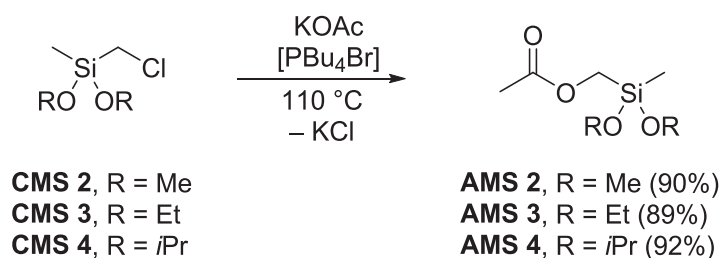
Bei Verwendung von DMAP kann auf stark polare Lösungsmittel wie DMF, die oftmals auf Grund des hohen Siedepunkts schlecht destillativ entfernt werden können, verzichtet werden. Die Ausbeuten werden somit erhöht und die Reaktionszeiten drastisch verkürzt. Wird die Alkohololyse ohne Zugabe von DMAP mit Pyridin als Base durchgeführt, so beträgt die Ausbeute lediglich 70%.

Als Hilfsbasen eignen sich vor allem Imidazol und N-Methylimidazol, da die resultierenden Niederschläge der Hydrochloridsalze nicht so voluminös sind wie im Falle von Triethylamin oder Pyridin. Bei den letzteren müssen deswegen sehr große Volumina an Lösungsmitteln verwendet werden, so dass das Reaktionsgemisch trotz des Niederschlages rührbar bleibt.

Bei Verwendung von Alkoholaten entstehen Salze wie Kalium- und Natriumchlorid, die sehr feinverteilt sind und somit bei einer Filtration zur Entfernung der Salze die Fritte bzw. den Filter rasch verstopfen.

4.2.2 Darstellung von Dialkoxy-substituierten (Acetoxymethyl)-methylsilanen

Anschließend wurden die (Chlormethyl)silane in die entsprechenden (Acetoxymethyl)silane überführt. Dazu wurde das im vorigen Abschnitt ausgearbeitete Protokoll verwendet: 2 mol% Tetrabutylphosphoniumbromid und 1.18 Äquivalente Kaliumacetat wurden in dem entsprechenden Silan suspendiert und das Gemisch auf 110 °C erhitzt. Nach Destillation konnten die Silane in reiner Form in Ausbeuten von 89% bis 92% erhalten werden (Schema 4.9).



Schema 4.9: Synthese von (Acetoxymethyl)dialkoxymethylsilanen durch Umsetzung mit Kaliumacetat.

4.2.3 Ringschluss der (Acetoxymethyl)silane

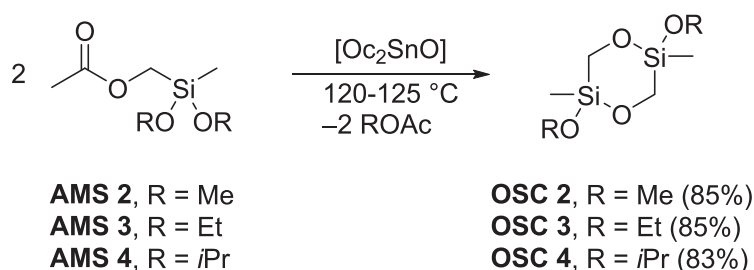
Für die nachfolgenden Cyclisierungen wurden nur Silane verwendet, deren Reinheit mindestens 99.8% (laut GC oder GC-MS) betrug, anderenfalls wurden sie erneut destilliert. Außerdem wurden die Silane über Molsieb getrocknet und gelagert. Dadurch wird verhindert, dass durch Feuchtigkeit die jeweiligen Alkohole von den Alkoxysilanen freigesetzt werden, da diese, wie auch Wasser, wiederum eine Ringöffnung der Cyclen induzieren und somit zu der Zersetzung beitragen (Schema 4.10).



Schema 4.10: Ringöffnung cyclischer Alkoxy silane durch Alkohole. R' und R'' sind Alkyl oder Alkoxyreste.

Da durch die Reaktion wiederum eine Alkoholfunktion generiert wird, reichen schon geringe Spuren an Alkohol um die cyclischen Verbindungen katalytisch zu zersetzen. Das Produkt der Ringöffnung durch Alkohole kann im Beisein des Zinnkatalysators polymerisieren.

Der Ringschluss erfolgte in Substanz mit 0.5 mol% Dioctylzinnoxid als Katalysator, analog zur Synthese von 2,2,5,5-Tetramethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan (Schema 4.11). Die Zielverbindungen konnten in guten Ausbeuten von 83% bis 85% dargestellt werden. Der Mechanismus verläuft vermutlich analog zu dem des tetramethylsubstituierten Silans **OSC 1**. Zunächst entstehen durch die Umesterungsreaktion Polymere mit Methoxy- oder Acetylendgruppen, die sich in einem Gleichgewicht mit cyclischen Verbindungen befinden. Nachdem es jedoch mehr als eine reaktive Alkoxygruppe am Siliciumatom gibt, ist es nicht ausgeschlossen, dass außerdem verzweigte Polymere entstehen können. Aus diesem Gleichgewicht werden die cyclischen Produkte als am leichtesten siedende Verbindungen destillativ entfernt. Die Silane entstehen als Isomerengemisch, da die Alkoxygruppen in *cis*- oder *trans*-Position relativ zueinander stehen können. Dies wird auch deutlich anhand der zwei nah benachbarten, aber unterscheidbaren Peaks ($\Delta\delta = 0.2\text{-}0.3$ ppm) in den ^{29}Si -NMR-Spektren der cyclischen Silane (INEPT Experiment, siehe Abbildung 4.2).^[99-100] Laut ^1H -NMR-Spektroskopie ist das *cis:trans* Verhältnis für die Verbindung **OSC 2** circa 1:1.



Schema 4.11: Synthese der Oxasilacyclen OSC 2-4 mit jeweils einer Methyl- und einer Alkoxygruppe am Silicium.

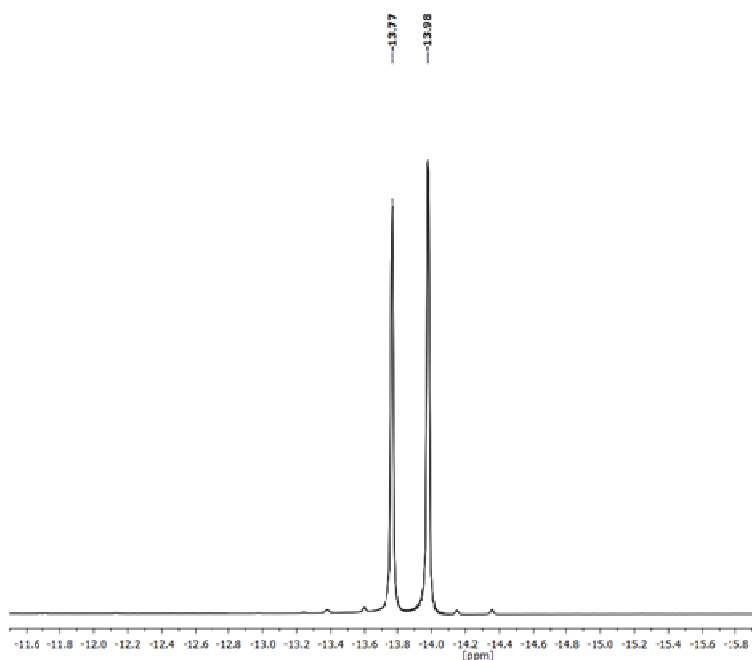


Abbildung 4.2: ^{29}Si -NMR-Spektrum des Isomerengemisches von **OSC 2**.

Aus diesem Isomerengemisch konnte durch Kristallisation bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gezielt das *trans*-Isomer isoliert werden, das einen höheren Schmelzpunkt als das *cis*-Isomer hat. Somit kristallisiert das *trans*-Isomer in dem *cis*-Isomer als flüssige Phase. Anschließend konnten die Kristalle mit trockenem Pentan gewaschen und vermessen werden. *trans*-2,5-Dimethoxy-2,5-dimethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan (*trans*-**OSC 2**) kristallisiert in der Sesselkonformation (Abbildung 4.3, nächste Seite).

Ein Isomerengemisch entsteht bei 1,4-Dioxa-2,5-disilacyclohexanen nur, wenn die Substituenten relativ klein sind. Wenn das Siliciumatom, wie im Fall von 2,5-Dimethyl-2,5-diphenyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan,^[65] sterisch anspruchsvolle Phenylsubstituenten trägt, so bildet sich nur das *trans*-Isomer. Werden die isolierten Isomere (*trans*: geschmolzene Kristalle, *cis*: angereichert in der Mutterlauge) bei Raumtemperatur gelagert, so findet eine Umlagerung statt.^[101] Dabei wird das ursprüngliche *cis:trans* Verhältnis wiederhergestellt. Das bedeutet, dass sich beide Isomere in einem dynamischen Gleichgewicht befinden. Werden die Isomere in der Kälte gelagert ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$), so sind diese stabil ohne eine beobachtbare Umlagerung innerhalb eines Monats. Im Vergleich zum 2,2,5,5-Tetramethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan **OSC 1** sind die dialkoxy-derivatisierten Silane anfälliger gegenüber Hydrolyse. Bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und unter Argon sind sie jedoch auch über Monate hinweg stabil, das isopropoxy- und ethoxy-substituierte Silan sogar über ein

Jahr ohne merkliche Zersetzungsspuren. Auch in diesem Fall können Proben, die bereits polymere Spezies enthalten, thermisch in die monomere Form zurückgeführt werden.

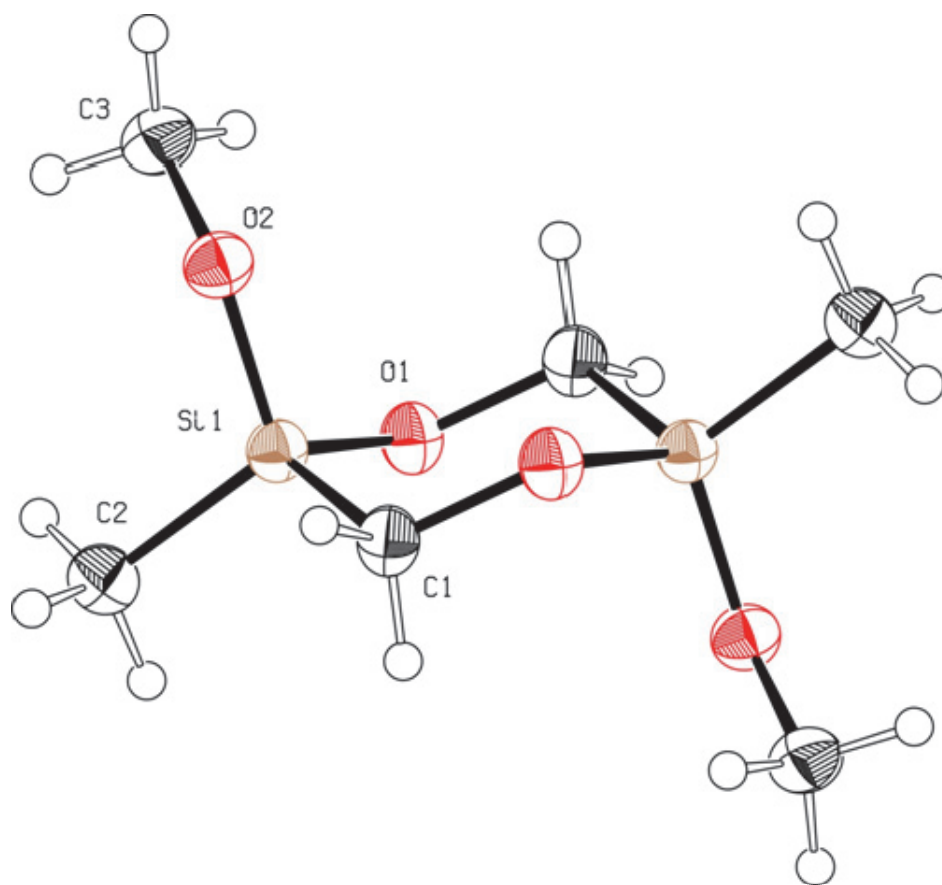
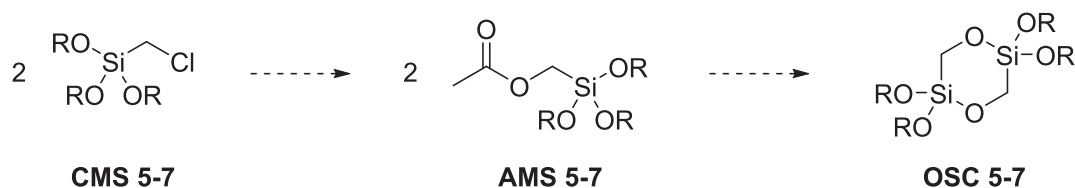


Abbildung 4.3: ORTEP Plot^[102] der Verbindung *trans*-OSC 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [deg]: Si1–O1 1.655(2), Si1–O2 1.652(2), Si1–C1 1.891(2), Si1–C2 1.851(3), O1–C1' 1.467(3), O2–C3 1.445(3); O1–Si1–O2 110.7(1), O1–Si1–C1 107.8(1), O1–Si1–C2 106.9(1), O2–Si1–C1 104.9(1), O2–Si1–C2 112.9(1), C1–Si1–C2 113.6(1), Si1–O1–C1' 120.5(1), Si1–O1–C3 122.5(2), Si1–C1–O1' 111.8(2).

4.3 Synthese von 2,2,5,5-Tetraalkoxy-2,5-dimethyl-1,4-dioxo-2,5-disilacyclohexanen

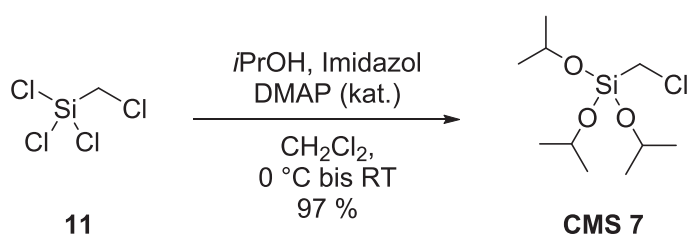
(Acetoxymethyl)trialkoxysilane mussten zunächst als Vorstufen für den Ringschluss zu tetraalkoxy-substituierten Dioxadisilacyclohexanen dargestellt werden. Ausgangspunkt waren wiederum die (Chlormethyl)trialkoxysilane (Übersicht siehe Schema 4.12).



Schema 4.12: Synthese der tetraalkoxy-substituierten Dioxadisilacyclohexane **OSC 5-7**.

4.3.1 Darstellung von (Chlormethyl)triisopropoxysilan

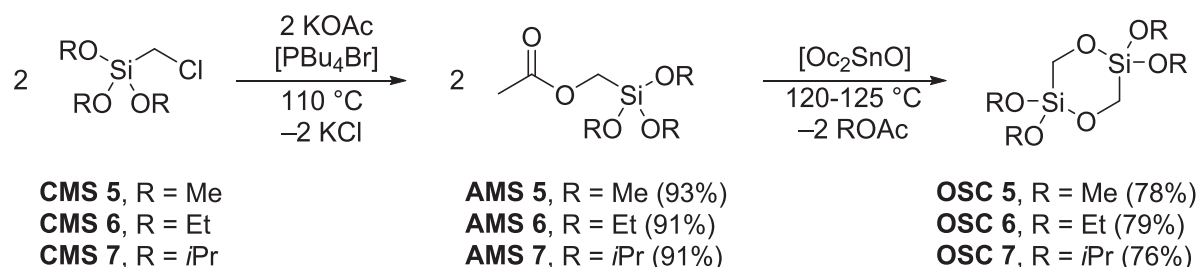
Dazu wurde (Chlormethyl)triisopropoxysilan **CMS 7** in einer sehr guten Ausbeute von 97%, ausgehend von (Chlormethyl)trichlorsilan durch Alkohololyse mit Isopropanol sowie mit Imidazol als Base und DMAP als Katalysator dargestellt (Schema 4.13). Wurde die Reaktion ohne DMAP durchgeführt, so betrug die Ausbeute lediglich 69%.



Schema 4.13: Darstellung von (Chlormethyl)triisopropoxysilan durch Alkohololyse.

4.3.2 Synthese von (Acetoxymethyl)trialkoxysilanen und deren Ringschluss zu tetraalkoxy-substituierten Dioxadisilacyclohexanen

Die methoxy- und ethoxy-substituierten (Chlormethyl)silane wurden von der *Wacker Chemie AG* bereitgestellt und vor Verwendung destilliert. (Acetoxymethyl)silane wurden, ausgehend von den entsprechenden (Chlormethyl)silanen, durch nukleophile Substitution mit Kaliumacetat in guten Ausbeuten von 91% bis 93% hergestellt. Der Ringschluss erfolgte unter Entfernung der entstehenden Essigsäurealkylester unter Katalyse mit Dioctylzinnoxid. So konnten die cyclischen Silane **OSC 5-7** in reiner Form in Ausbeuten von 76% bis 79% erhalten werden (Schema 4.14).

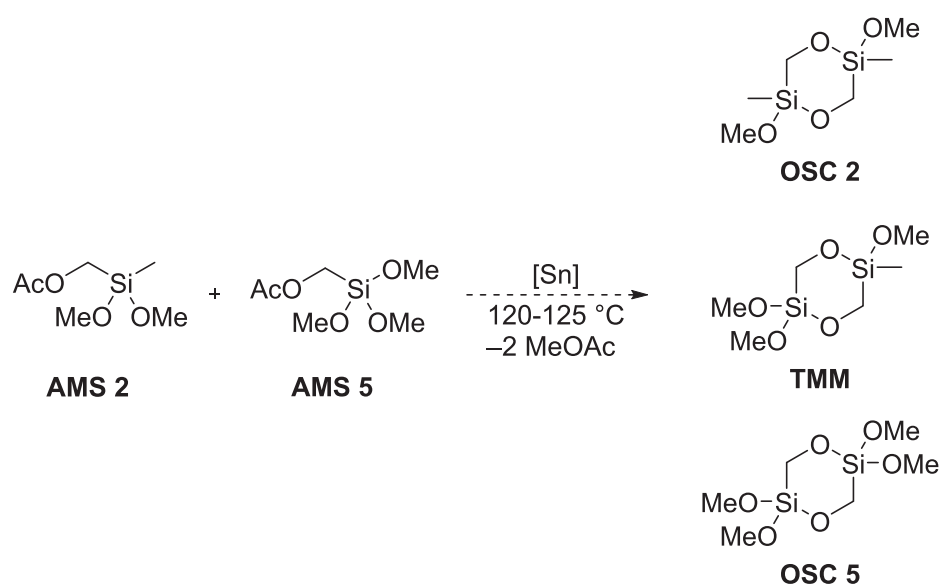


Schema 4.14: Synthese tetraalkoxy-substituierter Cyclen ausgehend von (Chlormethyl)trialkoxysilanen, die in die (Acetoxymethyl)derivate mit Kaliumacetat überführt werden.

Aufgrund der sterischen Hinderung startet die Reaktion zum isopropoxy-substituierten Silan **OSC 7** erst nach ca. 40 bis 50 min. Abhilfe schafft hier der direkte Einsatz des *Resting States*. So kann die Reaktion ohne Induktionsphase schnell starten. Die mechanistischen Überlegungen zur Synthese dialkoxydimethyl-substituierter Cyclen gelten auch hier. Die entstehenden intermediären Oligomere und Polymere können auf Grund der zwei Alkoxygruppen jedoch auch vernetzt sein. Wird die Stabilität der verschiedenen Oxasilacyclen verglichen, so sind die Silane **OSC 5-7** erwartungsgemäß hydrolyseempfindlicher, da es pro Molekül sechs spaltbare Bindungen gibt. **OSC 7** und **OSC 6** sind über Wochen bis wenige Monate stabil, während **OSC 5** innerhalb von einigen Tagen erste Zersetzungsprodukte (Oligomere) bildet. Die Silane sollten deshalb in geschlossenen Schlenkgefäßen bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Argon gelagert werden.

4.3.3 2,2,5-Trimethoxy-5-methyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan als Nebenprodukt

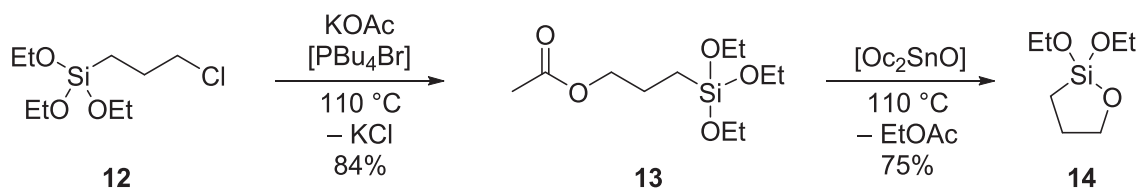
Bei der Synthese von **OSC 5** fiel bei der *Wacker Chemie AG* ein weiteres Nebenprodukt an, das als 2,2,5-Trimethoxy-5-methyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan (**TMM**) indentifiziert wurde.^[101] Der Grund für die Bildung war zunächst nicht klar, die Lösung konnte aber in der Vorstufe gefunden werden. (Chlormethyl)trimethoxysilan mit technischem Reinheitsgrad ist mit (Chlormethyl)dimethoxymethylsilan verunreinigt, so dass nach Reaktion mit Kaliumacetat das Acetoxymethylsilan **AMS 5** ebenfalls mit **AMS 2** verunreinigt ist. Wird nun die Umesterung durchgeführt, so entstehen statistische Gemische, die schwer aufzureinigen sind (Schema 4.15). Der praktische Nutzen dieser Reaktion zu „gemischten“ Cyclen ist eher gering.



Schema 4.15: Bildung von **TMM** als Nebenprodukt durch verunreinigtes **AMS 5**.

4.4 Synthese von 2,2-Diethoxy-1-oxa-2-silacyclopentan

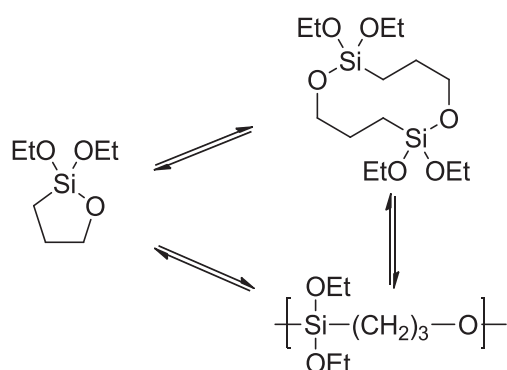
1-Oxa-2-silacyclopentane sind bereits literaturbekannt,^[53-58] im Vordergrund stand hier die Frage, ob das Prinzip der Umesterung auch auf andere Silan-Substrate übertragbar, oder auf (Acetoxymethyl)silane $(\text{AcOCH}_2)\text{Si}(\text{OR})_{3-n}(\text{CH}_3)_n$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{Pr}; n = 0, 1, 2$) beschränkt ist. (3-Chlorpropyl)triethoxysilan (**12**) ist durch Hydrosilylierung von Triethoxysilan mit 2-Chlorpropen leicht zugänglich und preiswert verfügbar, daher wurde es als exemplarisches Silan gewählt. Die Synthese erfolgte analog zu den Dioxadisilacyclohexanen: Das Chlorpropylsilan **12** wurde durch Reaktion mit Kaliumacetat in die Acetoxy-Spezies **13** (84%) überführt. Der Ringschluss fand unter Abspaltung von Ethylacetat in einer guten Ausbeute von 75% statt (Schema 4.16). Die Reaktion startete bereits nach 15-20 min unter sehr starker Entwicklung von Ethylacetat. Dies liegt vermutlich an der besseren Sterik im Vergleich zu den (Acetoxymethyl)silanen, die reaktive Gruppe ist hier weiter vom Silicium-Zentrum entfernt und wird nicht durch benachbarte Alkoxygruppen gehindert.



Schema 4.16: Darstellung von 2,2-Diethoxy-1-oxa-2-silacyclopentan durch eine Zinnkatalysierte Umesterung.

Der Oxasilacyclus **14** wurde zunächst als leicht bewegliche Flüssigkeit erhalten, die jedoch bei Raumtemperatur gelartig erstarrte. NMR-Spektroskopische und massenspektroskopische Untersuchungen zeigten, dass neben dem Monomer auch der dimere Zehnring, sowie Spuren an Oligomeren entstanden sind. Dies liegt an der ungünstigen Ringspannung der fünfgliedrigen Ringe, die im theoretischen Teil dieser Arbeit näher beschrieben ist. Wurde die Probe gaschromatographisch untersucht, so konnte nur die monomere Spezies detektiert werden. Dies liegt an den hohen Temperaturen von $230\text{ }^\circ\text{C}$ im Injektor, die das Gleichgewicht auf Seite des Monomers verschieben (Schema 4.17). Durch Silylierung der Glasapparatur mit Trimethylchlorsilan konnte keine Änderung des Gleichgewichtes festgestellt werden, d.h. die SiOH Gruppen an der Glasoberfläche induzieren nicht die

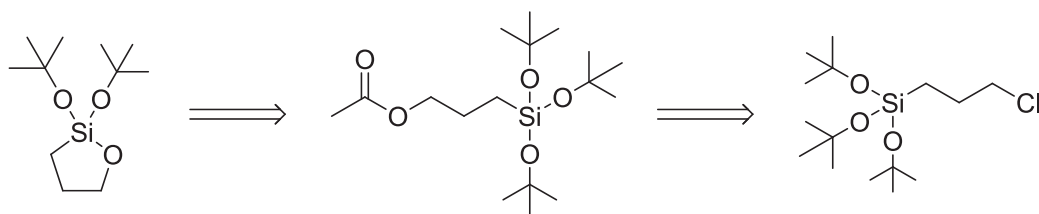
Bildung des Dimers bzw. der Oligomeren. Diese Beobachtung ist im Einklang mit der Literatur.^[54, 60, 103]



Schema 4.17: Monomer, Dimer und Oligomere des 2,2-Diethoxy-1-oxa-2-silacyclopentans im Gleichgewicht.

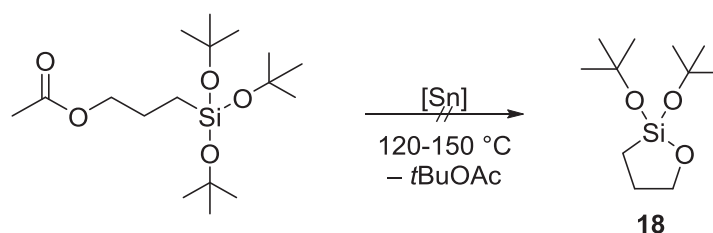
4.5 Synthese von 2,2-Di-*tert*-butoxy-1-oxa-2-silacyclopentan

Rossmay und Koerner patentierten die Synthese einiger Dialkoxy-substituierter cyclischer 1-Oxa-2-silacyclopentane bereits 1962.^[61] 2,2-Di-*tert*-butoxy-1-oxa-2-silacyclopentan ist in diesem Patent jedoch nicht erwähnt. Dabei sind *tert*-Butoxy-substituierte Silane von großem Interesse, da die sterisch gehinderte Alkoxygruppe im wässrigen stabil ist, jedoch durch Zugabe von Säuren leicht abgespalten werden kann.^[104-105] Theoretisch könnte 2,2-Di-*tert*-butoxy-1-oxa-2-silacyclopentan analog zu dem Ethoxy-Derivat **14** über (Chlorpropyl)tri-*tert*-butoxysilan erfolgen. Nach Einführung des Acetatrestes über nukleophile Substitution mit Kaliumacetat könnte anschließend der Ringschluss unter Zinnkatalyse erfolgen (Schema 4.18).



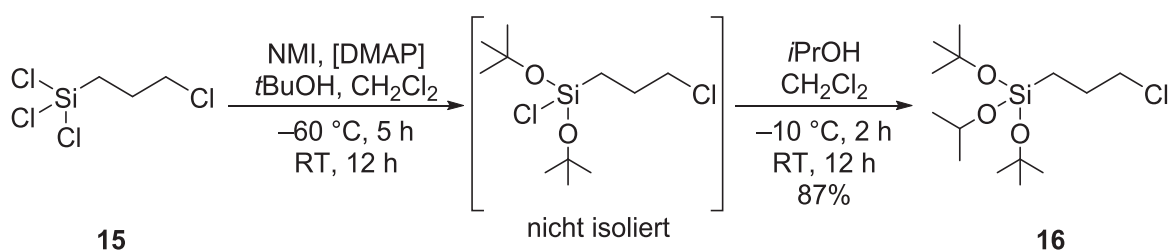
Schema 4.18: Retrosyntheseaspekte bei der Synthese von 2,2-Di-*tert*-butoxy-1-oxa-2-silacyclopentan.

Auf Grund der sterischen Abschirmung können Ester mit einer *tert*-Butylgruppe (im Säure- als auch im Alkohol-Teil) in der Umesterungsreaktion quasi nicht, oder nur in sehr geringen Ausbeuten von bis zu 5%, umgesetzt werden.^[77] Dies ist auch auf Silan-Substrate übertragbar. Die *tert*-Butoxygruppen lassen sich nicht über das gängige Verfahren umestern, bei (3-Acetoxypropyl)tri-*tert*-butoxysilan als Vorstufe fand kein Ringschluss unter Abspaltung von *tert*-Butylacetat statt (Schema 4.19). Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur oder Zeit brachte keine Änderung.



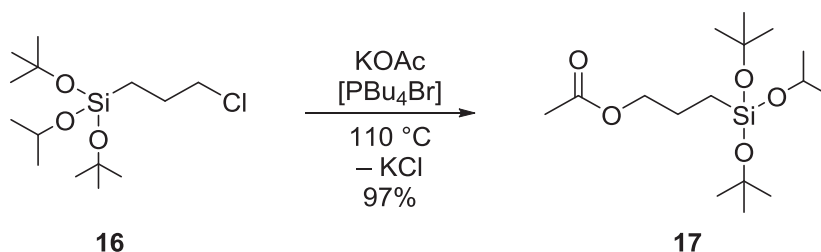
Schema 4.19: Versuchter Ringschluss zum Oxasilacyclus **18**, der aufgrund sterischer Hinderung nicht möglich war.

Daher wurde ein *tert*-Butoxy-Rest durch den sterisch weniger anspruchsvolleren Isopropoxy-Substituenten ausgetauscht. Dazu wurde (3-Chlorpropyl)trichlorsilan (**15**) bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit trockenem *tert*-Butanol umgesetzt (Schema 4.20). Dabei ist wichtig, dass der Alkohol verdünnt und nicht zu schnell zugegeben wird. So wird bewerkstelligt, dass selektiv zwei SiCl Bindungen mit dem Alkohol reagieren. Als Base wurde NMI eingesetzt, da das entsprechende Hydrochlorid während der Reaktion nicht voluminös ausfällt. Dies erleichtert das *up-scaling* der Ansätze. Nach Zugabe von Isopropanol konnte das Silan **16** als farblose Flüssigkeit nach Destillation in einer guten Ausbeute von 87% erhalten werden. Laut einer Analyse mittels GC-MS entstanden nur ca. 2% des Tri-*tert*-butoxy-substituierten Silans.



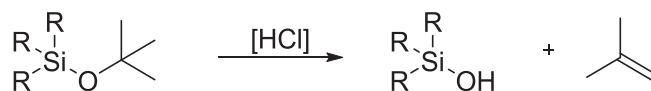
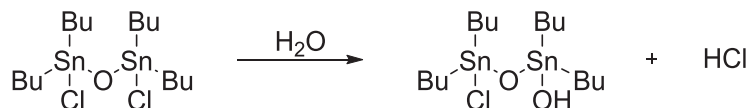
Schema 4.20: Darstellung des (Chlorpropyl)silans **16** durch Alkoholyse mit *tert*-Butanol und Isopropanol in der Kälte.

Das Acetoxypropyl-Derivat **17** wurde nach dem Standardprotokoll mit 1.18 Äquivalenten Kaliumacetat und 2 mol% des Phasentransferkatalysators Tetrabutylphosphoniumbromid synthetisiert und nach Destillation als farblose Flüssigkeit in einer sehr guten Ausbeute von 97% erhalten (Schema 4.21).



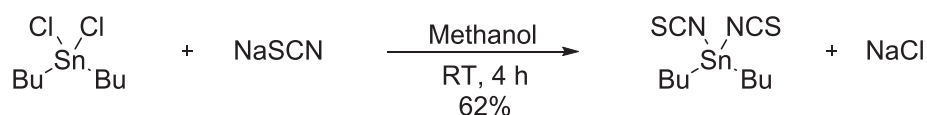
Schema 4.21: Darstellung der (Acetoxypropyl)vorstufe für den Ringschluss zum *tert*-Butoxy-substituierten Oxasilacyclopentan.

Für den anschließenden Ringschluss wurde Dioctylzinnoxid als Katalysator verwendet. Die Reaktion startete jedoch nicht innerhalb von 2 Stunden, ebenso nicht mit Dibutylzinnoxid oder dem sterisch am wenigsten anspruchsvollen Dimethylzinnoxid. Aufgrund dessen wurde die Reaktion mit dem literaturbekannten, kommerziell erhältlichen Distannoxan, 1,3-Dichlor-tetrabutyl-distannoxan,^[77, 106] durchgeführt. Distannoxane sind sehr aktive Katalysatoren im Bereich der Umesterungen.^[67, 73, 76-77] Das Distannoxan löste sich als Feststoff bereits bei Raumtemperatur in Silan **17**. Die Entwicklung von Isopropylacetat startete innerhalb von 40 Minuten bei einer Temperatur von 135 °C und 550 mbar. Jedoch bildete sich in der Destillationsapparatur festes Produkt. Nach der Destillation konnte lediglich ein unlöslicher, transparenter Feststoff in moderater Ausbeute von 40% erhalten werden. Durch vorhandene Spuren an Wasser ist der Katalysator unter Bildung von HCl hydrolysiert worden (Schema 4.22). Der Katalysator ist dann zwar weiterhin aktiv,^[77] jedoch zersetzt HCl katalytisch die säurelabile *tert*-Butoxygruppe unter Freisetzung von Isobuten (Schema 4.22). Dadurch wurde das Silan hydrolysiert unter Generierung von Silanolen, die anschließend vernetzten und folglich ein in gängigen Lösungsmitteln unlösliches Polymer bildeten.



Schema 4.22: Hydrolyse der Zinn-Chlor-Bindung unter Freisetzung von HCl (oben) sowie die säurekatalysierte Zersetzung eines *tert*-Butoxysilans unter Abspaltung von Isobuten (unten).

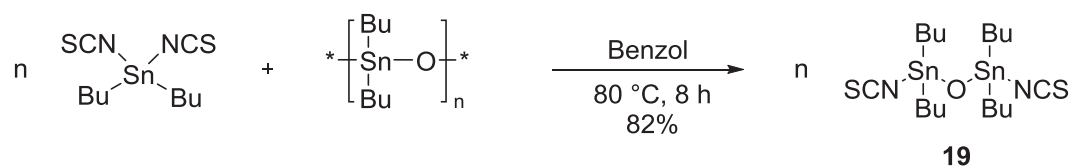
Um weiterhin auf die sehr hohe katalytische Aktivität der Distannoxane zurückgreifen zu können, aber gleichzeitig ein hydrolysestabileres System zu verwenden, wurde der *Otera*-Katalysator **19** (1,3-Diisothiocyanat-tetrabutyl-distannoxan) synthetisiert (Schema 4.23). Dazu wurde eine methanolische Lösung von Dibutylzinndichlorid mit zwei Äquivalenten Natriumthiocyanat umgesetzt. Das Rohprodukt wurde aus Benzol umkristallisiert, wodurch Dibutylzinndiisothiocyanat in einer moderaten Ausbeute von 62% erhalten wurde. Im Vergleich zur Literatur (43%^[107]) konnte die Ausbeute sogar erhöht werden, indem das bei der Umkristallisation erhaltene Filtrat erneut in der Kälte kristallisiert wurde. Dabei fiel erneut das Produkt aus.



Schema 4.23: Darstellung von Dibutylzinndiisothiocyanat nach einem literaturbekanntem Verfahren.^[107]

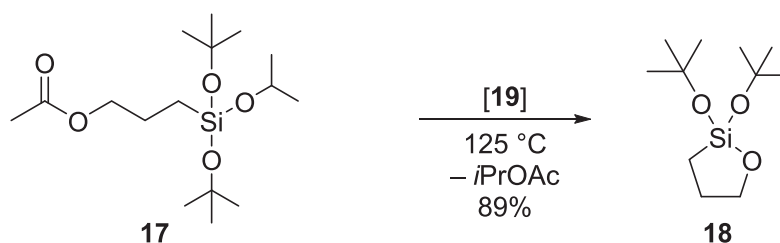
Anschließend wurde die Zinnverbindung mit Dibutylzinnoxid im äquimolaren Verhältnis in siedendem Benzol umgesetzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur fiel das Produkt 1,3-Diisothiocyanat-tetrabutyl-distannoxan (**19**) als reiner, weißer Feststoff in 82% Ausbeute (Literatur 88%^[75]) aus (Schema 4.24).

Ergebnisse und Diskussion



Schema 4.24: Darstellung des *Otera*-Katalysators durch Reaktion von Dibutylzinndiisothiocyanat mit Dibutylzinnoxid in Benzol.

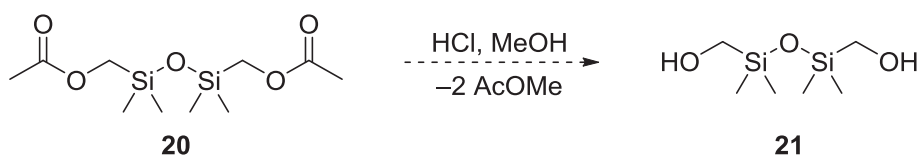
Der *Otera*-Katalysator wurde anschließend für den Ringschluss zu dem Oxasilacyclus **18** eingesetzt. Er löste sich bereits bei Raumtemperatur in dem Acetoxypropyloxydimethylsilylan. Es wurden 0.1 mol% für die Reaktion verwendet, welche bereits während dem Erhitzen des Gemisches auf 125 °C innerhalb von 15 Minuten startete. Das dabei entstehende Isopropylacetat wurde dem Gleichgewicht durch Destillation entzogen. Nach beendeter Reaktion wurde das cyclische Silan als farblose Flüssigkeit durch fraktionierte Destillation in einer sehr guten Ausbeute von 89% erhalten (Schema 4.25). NMR-Spektroskopisch konnte nachgewiesen werden, dass es sich dabei hauptsächlich um den Fünf- und den Zehnring handelt, eine Polymerisation war nicht zu beobachten. Grund hierfür ist die sterische Abschirmung der Si-O-Bindung durch die *tert*-Butoxyreste. Demzufolge konnte auch kein Anstieg der Viskosität über mehrere Tage beobachtet werden.



Schema 4.25: Ringschluss zum Oxasilacyclopentan mit dem *Otera*-Katalysator **19**.

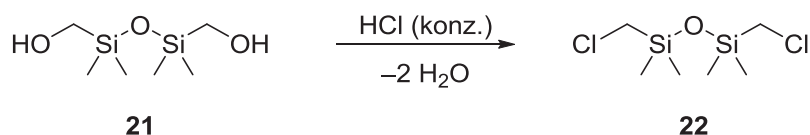
4.6 Allgemeines zur Darstellung von Hydroxymethyl-funktionalisierten Siloxanen und Kieselgelen

Die in dieser Arbeit hergestellten cyclischen Dioxadisilacyclohexane können zur Darstellung von hydroxymethyl-funktionalisierten Siloxanen und Kieselgelen eingesetzt werden.^[82, 108] Ein großes Problem in der Herstellung von hydroxymethyl-funktionalisierten Siloxanen und Kieselgelen ist die reaktive Hydroxymethyl-Gruppe selbst. Bei der Herstellung von 1,3-Bis(hydroxymethyl)tetramethyldisiloxan (**21**) als Referenzsubstanz durch Esterspaltung der Acetoxy-Vorstufe **20** wurden einige grundlegende Beobachtungen gemacht, die im Folgenden diskutiert werden (Schema 4.26).^[63, 109]



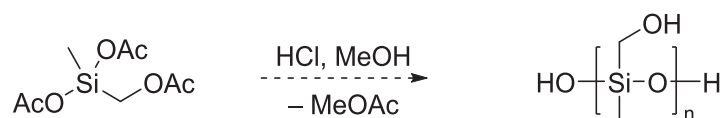
Schema 4.26: Synthese von 1,3-Bis(hydroxymethyl)tetramethyldisiloxan.

Wird die Esterhydrolyse in einem Überschuss Methanol und katalytischen Mengen an Salzsäure durchgeführt, so läuft sie bei niedrigen Temperaturen nicht vollständig ab. Bei höheren Temperaturen findet ein SiCH₂-Bindungsbruch statt, als Nebenprodukte entstehen durch Dehydratisierung lineare und cyclische Siloxane. Wird die Konzentration an HCl erhöht, so entsteht bereits oberhalb 0.5 Gew.-% HCl durch nukleophile Substitution hauptsächlich das 1,3-Bis(chlormethyl)tetramethyldisiloxan (**22**). Mit konzentrierter Salzsäure läuft diese ungewollte Reaktion quantitativ ab (Schema 4.27). Bei Verwendung von Schwefelsäure findet, begünstigt durch die dehydratisierende Wirkung, fast vollständige Veretherung (*Kondensation*) der Carbinolgruppen statt.



Schema 4.27: Bildung von 1,3-Bis(chlormethyl)tetramethyldisiloxan (**22**) durch Reaktion mit konzentrierter Salzsäure.

In der Patent-Literatur sind bereits Verfahren zur Darstellung von Hydroxymethylfunktionellen Siloxanen beschrieben, die nachfolgend kurz erläutert werden. Speier zeigte 1953 für die *Dow Corning Corporation* ein Verfahren zur Herstellung von (Hydroxymethyl)methylfunktionellen Siloxanen.^[110] Ausgehend von (Chlormethyl)methyl-substituierten Polysiloxanen bzw. Siloxanen wurden durch Reaktion mit dem Metallsalz einer Carbonsäure, wie zum Beispiel Kaliumacetat, die entsprechenden Acetoxyverbindungen dargestellt. Die dabei erhaltenen Ester wurden mit einem Überschuss an Alkohol und sauren oder basischen Katalysatoren in der Hitze umgesetzt. In der Regel wurde das System Methanol mit 0.01 Gew.-% HCl verwendet und das entstehende Methylacetat abdestilliert. Eine weitere Syntheseroute war die Umsetzung von (Chlormethyl)methyldichlorsilan mit Kaliumacetat in Essigsäure zu (Acetoxymethyl)methyldiacetoxysilan. Mit Methanol und HCl wurde die Säuregruppe abgespalten, um freie Hydroxymethyl-Gruppen des Produkts Poly(hydroxymethyl)methylsiloxan [-Si(CH₃)(CH₂OH)O-] zu erhalten (Schema 4.28).



Schema 4.28: Darstellung von Poly(hydroxymethyl)methylsiloxan.

Simmler *et al.* patentierten 1965 für die *Bayer AG* die Herstellung von (Hydroxymethyl)methylsiloxanen ausgehend von (Acetoxymethyl)methylsilanen, wie z.B. (Acetoxymethyl)methyldiacetoxysilan.^[109] Zur Esterhydrolyse wurde ein Überschuss an Methanol, sowie katalytische Mengen an *para*-Toluolsulfonsäure verwendet, um die Entstehung von Chlormethyl-Verbindungen zu verhindern. Das entstehende Methylacetat wurde kontinuierlich bei Reaktionstemperaturen unterhalb von 100 °C abdestilliert. Ab 80 °C wurde eine Zunahme an verethertem Produkt festgestellt. Nach beendeter Reaktion wurde die Säure mit Kaliumhydroxid neutralisiert, vom Salz abfiltriert und durch Spülen mit CO₂ von flüchtigen Bestandteilen befreit. Durch Beimischung von Dimethyldiethoxysilan wurden außerdem Cokondensate hergestellt.

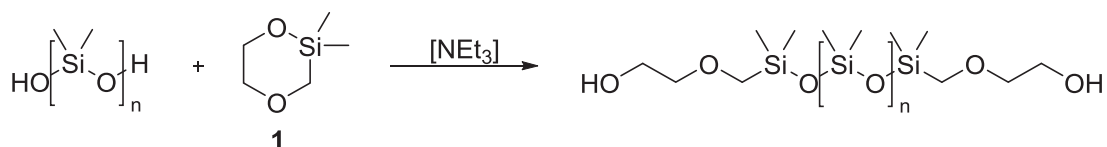
Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die literaturbekannten Verfahren folgende Nachteile besitzen: Es können Umlagerungen des Siloxangerüsts unter den Reaktionsbedingungen, je nach Temperatur und pH-Wert, eintreten. Die Freisetzung der Alkohol-Funktionalität aus den Vorläuferstufen wie Acetoxymethyl oder Chlormethyl und

Brommethyl ist häufig nicht quantitativ. Weiterhin ist zu beachten, dass die Hydroxymethylgruppen unter den eingesetzten Bedingungen weiterreagieren. Im salzsauren Milieu entstehen Chlormethylgruppen, im schwefelsauren kommt es zur Veretherung $[\text{SiCH}_2\text{OCH}_2\text{Si}]$. Im Basischen treten durch Hydroxyide Si-C-Bindungsspaltung ein, so dass aus SiCH_2OH Silanole (SiOH) gebildet werden. Folglich entstehen die entsprechenden Carbinolgruppen nicht quantitativ. Außerdem erweist sich die Abtrennung der Katalysatoren und Nebenprodukte als sehr schwierig und ist teils gar nicht möglich. Verbleiben sie im Produkt, führen sie ebenso zu Umlagerungen, Spaltungen, Kondensationen oder Äquilibrierungen des Siloxangerüsts. Somit ist keine gleichbleibende Qualität der Produkte über einen bestimmten Zeitraum gewährleistet.^[108] Eine weitere Funktionalisierung der Carbinolgruppe, zum Beispiel zu Polyurethanen oder Polycarbonaten ist somit erschwert.

4.7 Anwendung von OSC 1: Darstellung von α,ω -Bis(hydroxymethyl)polydimethylsiloxanen

4.7.1 1,1-Dimethyl-1-sila-2,5-dioxacyclohexan zur Funktionalisierung von OH-terminierten Polysiloxanen

Cyclische Silane können unter anderem durch Hydroxy-Gruppen von Polysiloxanen, Siloxanen oder durch Silanolate geöffnet werden.^[36] Dadurch entstehen hydroxyalkyl-funktionalisierte Siloxane, die im Vergleich zu den Edukten meist stabiler gegenüber Hydrolyse, *Backbiting* oder thermischer Belastung sind.^[82] Zhdanov *et al.* stellten ausgehend von 1,1-Dimethyl-1-sila-2,5-dioxacyclohexan (**1**) und Dimethylsilandiol bzw. 1,1,3,3-Tetramethylsiloxandiol hydroxyethoxymethylen-funktionalisierte Verbindungen dar (Schema 4.29).^[83] Als Katalysator wurde 0.1 Gew.-% Triethylamin verwendet. Dabei wurde festgestellt, dass die Reaktion bei Raumtemperatur bis zu 72 Tage dauert. Durch Erhöhung der Temperatur konnte zwar die Reaktionszeit verkürzt werden, die Ausbeute sank jedoch auf Grund von parallel ablaufenden Nebenreaktionen. Silanol-Kondensation führte zur Freisetzung von Wasser, das wiederum das cyclische Silan unter Bildung eines Disiloxans hydrolisierte. Die Ausbeuten lagen, je nach Reaktionsbedingungen, zwischen 21% und 72%.

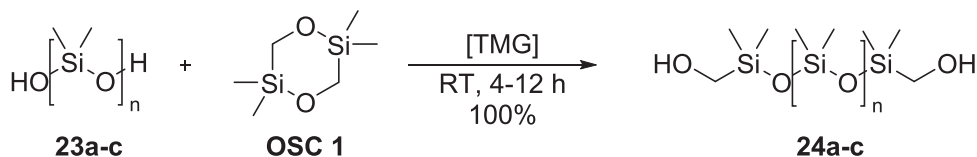


Schema 4.29: Funktionalisierung von PDMS-OH mit 1,1-Dimethyl-1-sila-2,5-dioxacyclohexan nach Zhdanov *et al.* n = 1, 2.^[83]

4.7.2 Carbinol-telechele Polydimethylsiloxane

4.7.2.1 Durchführung und Reaktionskontrolle

In dieser Arbeit wurden α,ω -Bis(hydroxymethyl)polydimethylsiloxane durch eine *Endstopperungsreaktion* hergestellt. Dazu wurden bis(hydroxy)-terminierte Polydimethylsiloxane (**23a-c**) mit drei verschiedenen Kettenlängen jeweils mit 2,2,5,5-Tetramethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan (**OSC 1**) bei Raumtemperatur versetzt. Beschleunigt wird die Reaktion durch Zugabe einer Base, wie zum Beispiel Tetramethylguanidin (TMG), in katalytischen Mengen von 0.1 mol% (Schema 4.30).



Schema 4.30: Darstellung von hydroxymethyl-terminierten Polydimethylsiloxanen ausgehend von hydroxy-terminierten Polydimethylsiloxanen **23a-c**. **23a**: n = 14.5; **23b**: n = 56.3; **23c**: n = 184.0.

Das Reaktionsgemisch wurde für 4 bis 12 h gerührt, bis mittels ^1H - oder ^{29}Si -NMR vollständiger Umsatz festgestellt wurde (Abbildung 4.4). Es ist ein deutlicher Shift im ^{29}Si -NMR-Spektrum zu erkennen: Das Signal des Oxasilacyclus **OSC 1** bei 9.1 ppm und das der freien SiOH-Gruppen des Silikonöls **23a** bei -10.2 ppm sind im NMR-Spektrum des Produkts nicht mehr zu erkennen, dafür ist ein neues Signal der terminalen SiCH₂OH Gruppe bei 3.5 ppm entstanden. Das Signal bei ca. -19 ppm kommt durch entstehende Si-CH₃-Gruppen zustande. Die Reaktion kann auch mittels ^1H -NMR-Spektroskopie beobachtet werden.

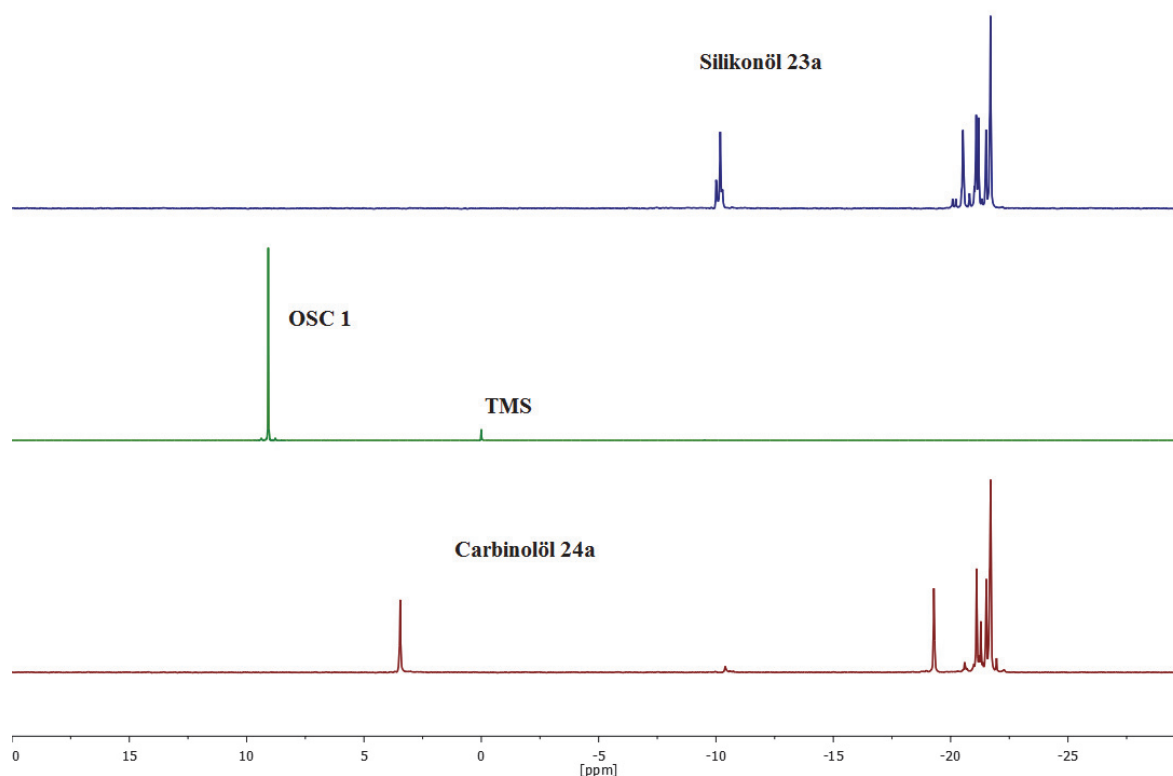


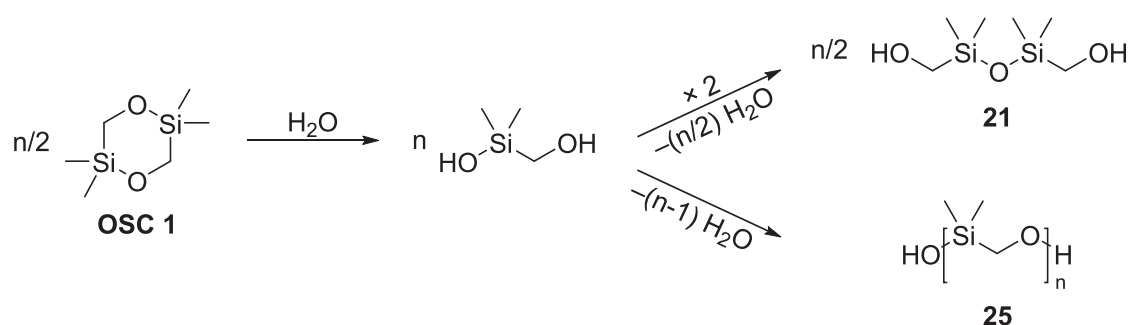
Abbildung 4.4: ^{29}Si -NMR-Spektroskopische Reaktionsverfolgung.

4.7.2.2 Reaktionsführung und mögliche Nebenreaktionen

Bei den viskosen Silikonölen **23b** und **23c** kann zur besseren Rührbarkeit und Durchmischung ein getrocknetes Lösungsmittel, wie beispielsweise Diethylether, THF, Toluol oder Dichlormethan zugegeben werden. Bei dem kuzkettigen Silikonöl **23a** kann auf ein Lösungsmittel verzichtet werden. Der Katalysator wird im Vakuum ($1.0 \cdot 10^{-3}$ mbar) bei erhöhter Temperatur von $120\text{ }^\circ\text{C}$ leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Im Produktgemisch verbliebene cyclische Siloxane werden dadurch ebenfalls entfernt. Sie reagieren bei den gewählten Reaktionsbedingungen nicht mit dem Oxasilacyclus, unterliegen aber dem Gleichgewicht zur Ringöffnung. Die dabei entstehenden linearen OH-terminierten Polysiloxane können in Spuren im ^{29}Si -NMR-Spektrum des Produkts bei -10.4 ppm gefunden werden. Als Rückstand der Endstopperungsreaktion nach Aufarbeitung im Vakuum wurden die α,ω -Bis(hydroxymethyl)polydimethylsiloxane als farblose, leicht bis stark viskose Flüssigkeiten in quantitativen Ausbeuten erhalten.

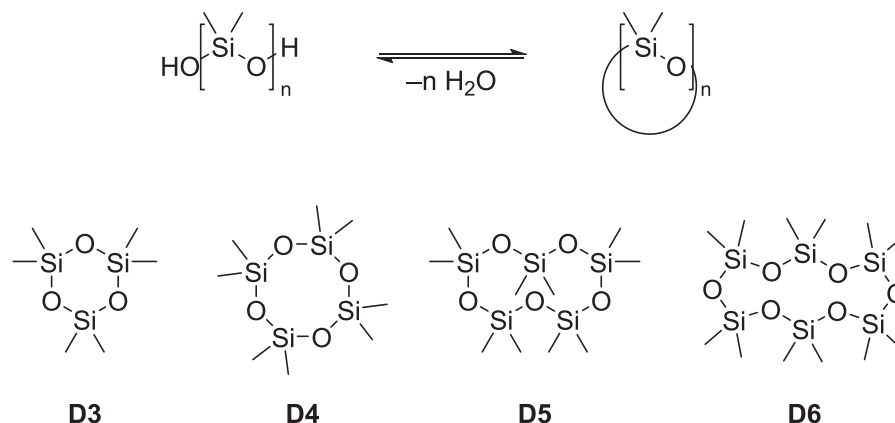
Es ist dabei wichtig, die bis(hydroxy)-terminierten Silikonöle vor der Verwendung zu Trocknen und im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen zu befreien. Durch Wasser kann

an dem cyclischen Silan **OSC 1** eine Ringöffnung stattfinden, wodurch zunächst (Hydroxymethyl)dimethylsilanol entsteht. Dieses kann entweder zu 1,3-Bis(hydroxymethyl)-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxan (**21**) dimerisieren, oder zu **25** oligomerisieren bzw. polymerisieren (Schema 4.31). Durch gezielte Umsetzung von **OSC 1** mit Wasser wurde NMR-spektroskopisch festgestellt, dass eine Hydrolyse auch bei Raumtemperatur eintritt, jedoch nur sehr langsam. Daher sollten die Reaktionsgemische nicht über einen längeren Zeitraum, wie zum Beispiel über ein Wochenende, gerührt werden. Wird die Reaktionstemperatur auf 60 °C erhöht, so findet die ungewollte Hydrolyse bereits innerhalb weniger Stunden statt.



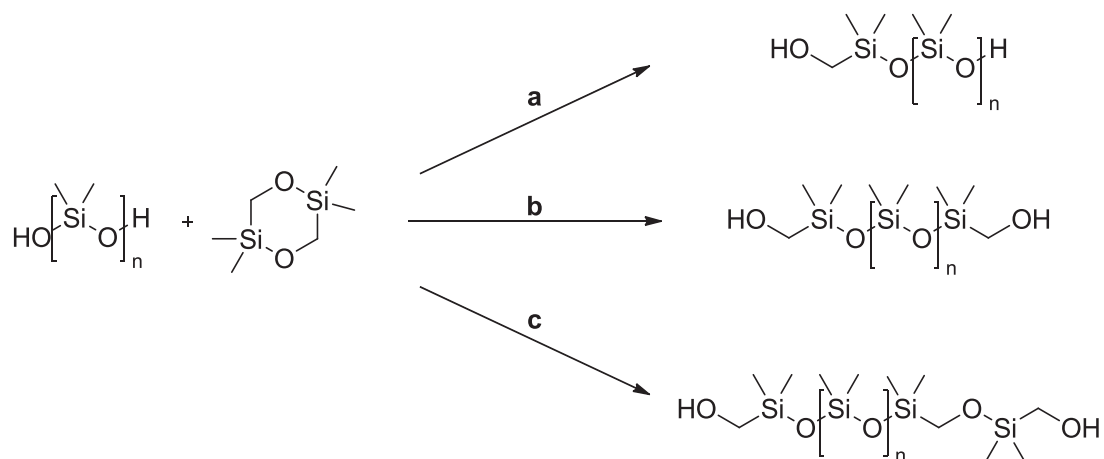
Schema 4.31: Reaktion des cyclischen Silans **OSC 1** mit Feuchtigkeit.

Die Silikonöle können mit Aluminiumoxid und Molsieb getrocknet werden. Außerdem wird Wasser, sowie das dimere Siloxan **21**, auch durch Vakuumbehandlung bei 150 °C und $1 \cdot 10^{-3}$ mbar entfernt. Die oligomeren und polymeren Verbindungen können jedoch bei diesem Druck nicht mehr entfernt werden. Des Weiteren werden durch das Anlegen von Vakuum flüchtige cyclische Siloxane entfernt, die sich vor allem in dem kurzkettigen Silikonöl **23a** befinden und durch *Backbiting* stets neu gebildet werden können. Durch Gaschromatographie konnten in dem Destillat hauptsächlich Hexamethylcyclotrisiloxan (D3), Octamethylcyclotetrasiloxan (D4), Decamethylcyclopentasiloxan (D5) und Spuren an Dodecamethylcyclohexasiloxan (D6) nachgewiesen werden (Schema 4.32).



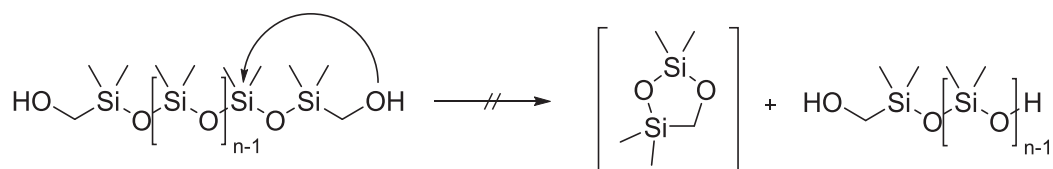
Schema 4.32: Gleichgewicht zwischen linearen und cyclischen PDMS-OH sowie untenstehend cyclische Siloxane, die durch Destillation aus dem Silikonöl **23a** entfernt worden sind.

Liegen die Bis(hydroxy)polydimethylsiloxane in reiner, trockener Form vor, so ist eine quantitative Reaktion möglich, ohne dass Nebenprodukte gebildet werden. Wird nicht ausreichend cyclisches Silan eingesetzt, so verbleiben nicht reagierte SiOH-Gruppen am Polysiloxan (Schema 4.33, Route a). Hier ist wiederum eine Nebenreaktion durch *Backbiting* der noch freien Silanolgruppen denkbar. Bei einem Überschuss an cyclischem Silan können theoretisch zwei (hydroxymethyl)dimethylsilan-Einheiten an das Kettenende anlagern (Route c). Dies wurde bisher jedoch noch nicht beobachtet. Deshalb ist es sehr wichtig, die beiden Reaktionspartner stöchiometrisch einzusetzen um eine vollständige Funktionalisierung zu erhalten (Route b). Dazu muss die Molmasse des Polysiloxans genau bekannt sein. Diese kann über ^{29}Si -NMR-Spektroskopie bestimmt werden.



Schema 4.33: Mögliche Reaktionen bei der Bildung von (Hydroxymethyl-terminiertem PDMS. Bei Route a) liegt ein Unterschuss an **OSC 1** vor, bei Route b) verlief die Reaktion stöchiometrisch, bei c) wurde ein Überschuss an **OSC 1** eingesetzt.

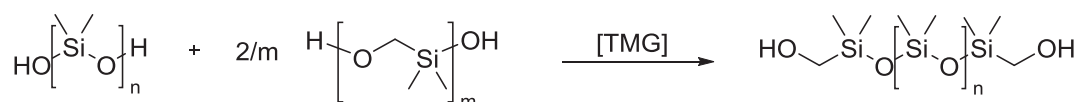
Die erhaltenen telechelen Carbinolöle **24a-c** sind im Vergleich zu den Silikonölen **23a-c** nicht anfällig für Backbiting und somit weitaus stabiler. Bei einer Backbiting-Reaktion würde ein α -hydroxy- ω -(hydroxymethyl)-PDMS, sowie der entsprechende Fünfring 2,2,5,5-Tetramethyl-1,3-dioxa-2,5-disilacyclopentan, entstehen (Schema 4.34). Nach Lagerung von über zwei Jahren konnten jedoch keine Qualitätsunterschiede bzw. Zerfallsprodukte der Carbinolöle spektroskopisch festgestellt werden.



Schema 4.34: Theoretisch mögliche *Backbiting*-Reaktion, bei der ein cyclisches Siloxan entstehen würde.

4.7.3 Reaktion mit oligomerem OSC 1

Werden statt dem Silan **OSC 1** oligomere oder polymere Verbindungen $[\text{SiMe}_2\text{-CH}_2\text{-O}]_m$ ($m \geq 2$; linear und cyclisch) eingesetzt, so reagieren diese analog dem reinen sechsgliedrigen Ring (Schema 4.35). Es findet also ein Bindungsbruch des Silylethers statt. Da speziell die polymeren Homologen nicht mehr oder nur erschwert im Vakuum entfernbar sind, sollte deshalb auf die genaue Stöchiometrie geachtet werden, um nicht einen Überschuss an $[\text{SiMe}_2\text{-CH}_2\text{-O}]$ -Einheiten einzusetzen.^[82]



Schema 4.35: Reaktion von PDMS-OH mit polymerem **OSC 1** zu Carbinolölen.

4.7.4 Eigenschaften der erhaltenen Carbinolöle

Bei den Polysiloxanen handelt es sich um Newton'sche Fluide, deren Viskositäten weder von der Zeit, noch von der Schergeschwindigkeit abhängig sind, so steigt die Viskosität mit höher werdender Kettenlänge n an (Tabelle 3).^[111] Die Thermogravimetrische Analyse (TGA) zeigte,^[112] dass sich mit steigender Kettenlänge die Zersetzungskurve ändert. Bei dem kurzkettigen Polysiloxan **23a** ($n = 14.5$) ist die Massenabnahme deutlich zweistufig, während sie für die längerkettigen einstufig ist (Abbildung 4.5). Bei Temperaturen bis ca. 300 °C verdampfen die kurzkettigen Bestandteile des Carbinolöls **24a**. Erst ab höheren Temperaturen kommt es zur eigentlichen Zersetzung, die dann auch zur Massenabnahme wie bei den längerkettigen Polysiloxanen führt. Bei 600-650 °C findet eine vollständige Zersetzung statt. Der Onset des Polysiloxans **23a** (149 °C) ist im Vergleich mit dem entsprechenden Carbinolöl **24a** (211 °C) deutlich geringer (Abbildung 4.6). Kurzkettige Oligomere des Carbinolöls **24a** weisen einen höheren Siedepunkt im Vergleich zu dem hydroxy-terminierten PDMS **23a** auf. Die TGA-Werte der längerkettigen Polysiloxane und Carbinolöle unterscheiden sich jeweils nicht stark.

Tabelle 3: Viskositäten und thermische Eigenschaften der Polysiloxane.

Carbinolöl	Kettenlänge n	Viskosität / cP	Onset / °C	T bei $\Delta m(50\%)$ / °C
24a	14.5	33.5	211	293
24b	56.3	88.3	265	535
24c	184.0	838.5	292	556

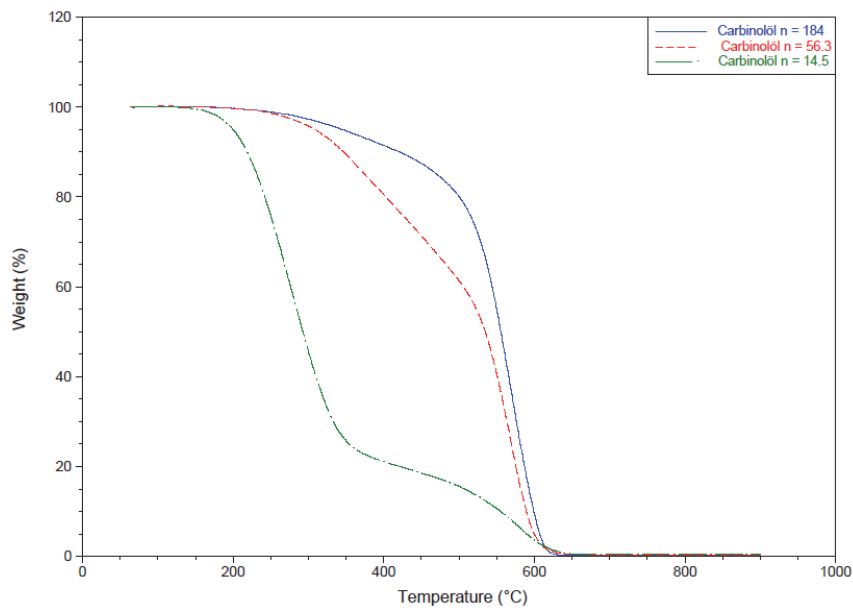


Abbildung 4.5: Thermische Zersetzungskurven der verschiedenen Carbinolöle.^[112]

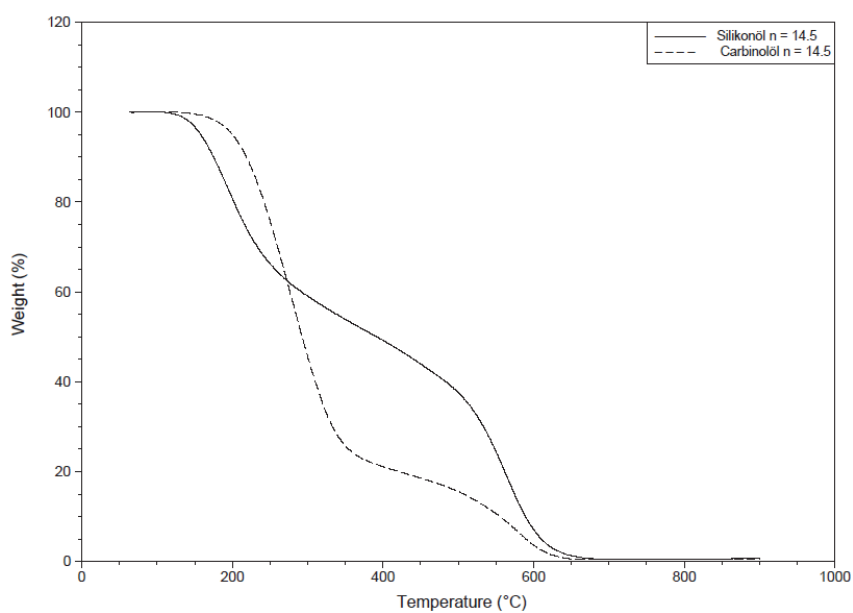
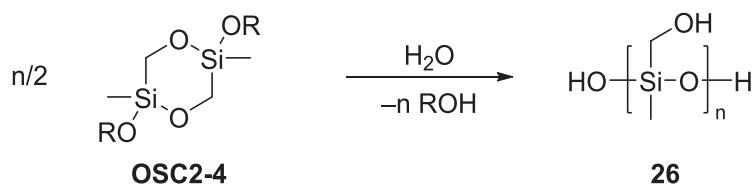


Abbildung 4.6: Vergleich des Polysiloxans **23a** mit dem entsprechenden Carbinolöl.^[112]

4.8 Anwendung von 2,5-Dialkoxy-2,5-dimethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexanen

4.8.1 Hydrolyse und Cokondensation von 2,5-Dialkoxy-2,5-dimethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexanen zur Darstellung von lateral-funktionalisierten Poly(hydroxymethyl)methylsiloxanen

Durch die Hydrolyse von 2,5-Dialkoxy-2,5-dimethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexanen, insbesondere der Methyl- und Ethyl-Derivate können Poly(hydroxymethyl)methylsiloxane (**26**) dargestellt werden (Schema 4.36).^[108] Sie weisen auf Grund des kleinen Alkylspacers von nur einer Methylengruppe eine hohe Hydrophilie auf. Der Grad der Hydrophilie kann über die Anzahl an Hydroxymethyl-Einheiten z.B. im Rahmen einer Cokondensation mit einem Dialkoxydialkylsilan gesteuert werden, so dass Produkte mit einem hohen Hydroxymethyl-Gehalt sogar wasserlöslich werden.



Schema 4.36: Hydrolyse von 2,5-Dialkoxy-2,5-dimethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexanen. R = Methyl, Ethyl oder Isopropyl.

4.8.1.1 Hydrolyse von OSC 2 und OSC 3

Bei der reinen, wässrigen Hydrolyse der cyclischen Silane wurden auf Grund der Hydrolysegeschwindigkeit bevorzugt Methoxy- oder Ethoxy-Derivate hydrolysiert.^[113-114] Dazu wurde ein Überschuss an Wasser eingesetzt. Die hohe Reaktivität der cyclischen Verbindungen erlaubte milde Reaktionsbedingungen bei Raumtemperatur, wobei vollständig auf Katalysatoren wie Säuren oder Basen verzichtet werden konnte. Wie bei der Hydrolyse von Alkoxysilanen auch üblich, kann die Reaktion in alkoholischen Lösungsmitteln, aber auch in Lösungsmitteln wie THF oder DMSO durchgeführt werden. „Standardlösungsmittel“ war hier meist Methanol oder Ethanol, je nach verwendetem Silan. Durch ¹H- und ²⁹Si-NMR-Spektroskopie konnte bereits nach wenigen Stunden (1.5 bis 4 h) ein vollständiger Umsatz beobachtet werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels

und des überschüssigen Wassers verblieb ein farbloser, elastischer Feststoff im Kolben, der sich in Wasser, Methanol und DMSO gut löste. Laut Massenanalyse handelte es sich um cyclische (ca. 30%) und lineare (ca. 70%) Oligomere $[-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})\text{O}]_n$, mit $n = 4$ bis 21. Die Reaktion verlief in quantitativen Ausbeuten.

4.8.1.2 Temperaturlabilität der Carbinolgruppe unter basischen Bedingungen

Die Reaktion wurde auch mit katalytischen Mengen an Tetramethylguanidin durchgeführt, was zu denselben Ergebnissen führte. Jedoch ist das entstandene Produkt temperaturlabil. Die basisch katalysierte Hydrolyse von 2,5-Dimethoxy-2,5-dimethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan (**OSC 2**) in Methanol lieferte unter Rückfluss einen weißen, unlöslichen Feststoff. Durch Festkörper-NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass im ^{13}C -NMR-Spektrum nur noch ein Peak vorhanden ist, der sich im Bereich für CH_3 -Gruppen befindet,^[41, 45, 115-117] der Peak im CH_2 -Bereich (~ 55 ppm) ist verschwunden (Abbildung 4.7).

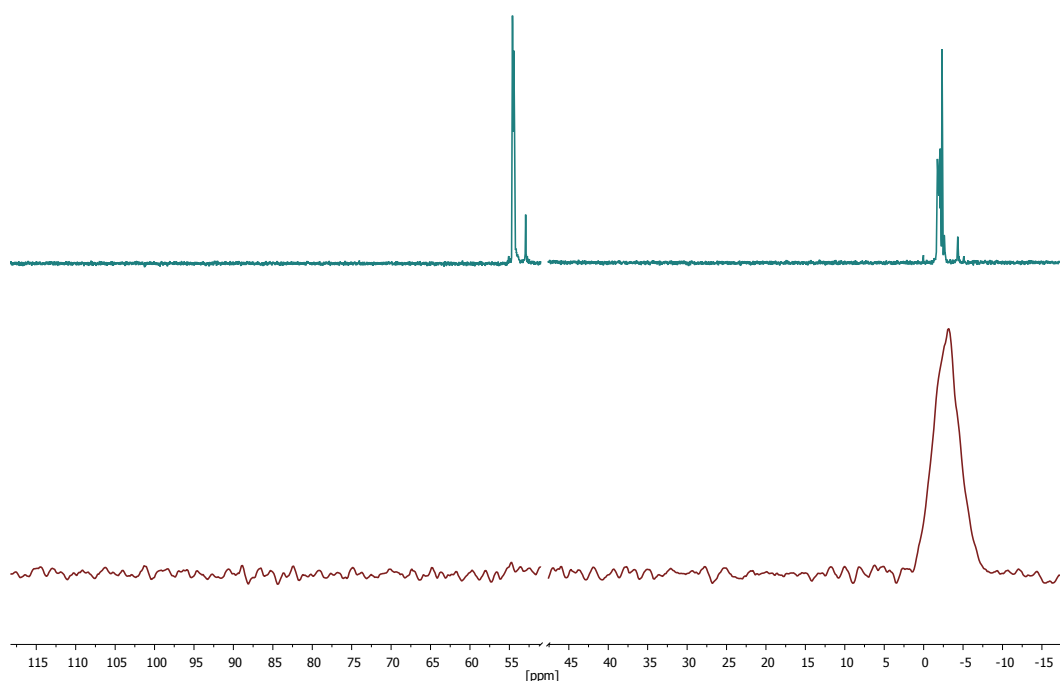


Abbildung 4.7: ^{13}C -NMR-Spektrum von Poly(hydroxymethyl)methylsiloxan (oben, Signale des Lösungsmittels MeOD zur besseren Übersichtlichkeit ausgeschnitten) und das ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektrum von $\text{SiO}_{3/2}\text{CH}_3$ (unten).

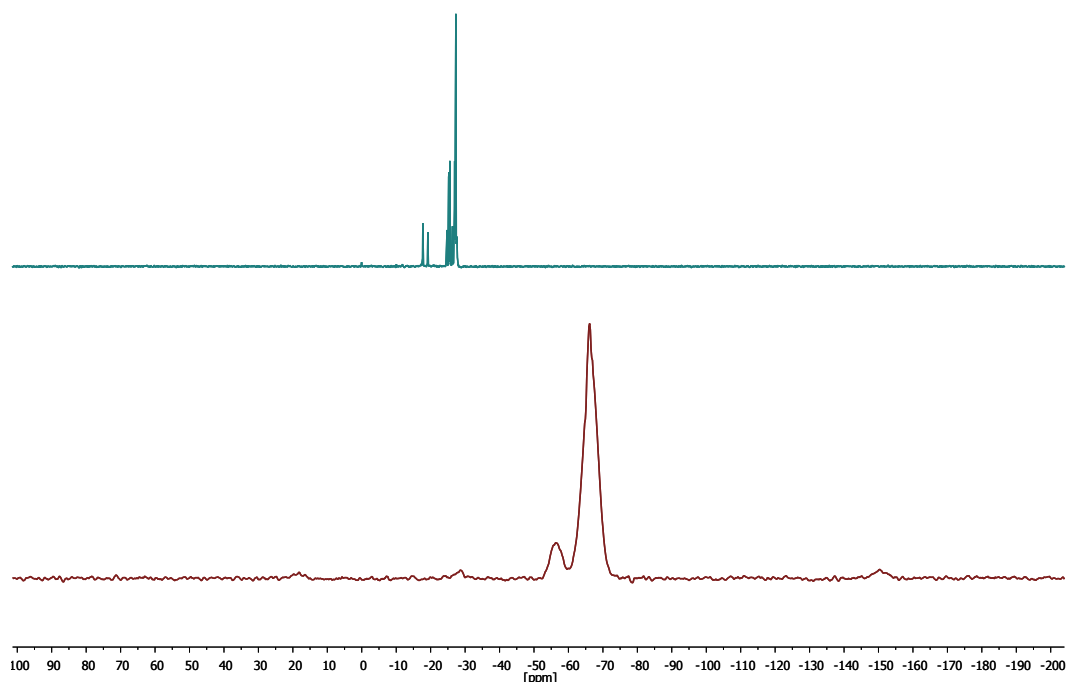


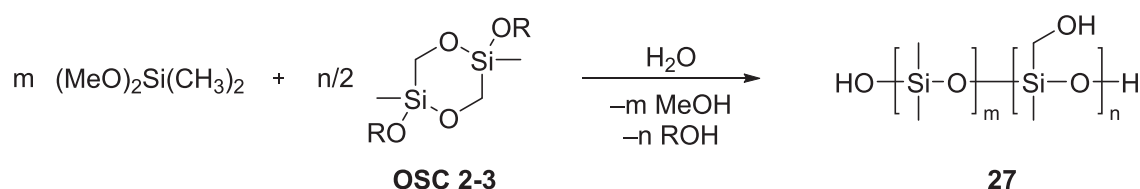
Abbildung 4.8: ^{29}Si -NMR Spektrum von Poly(hydroxymethyl)methylsiloxan (oben) und von $\text{SiO}_{3/2}\text{CH}_3$ (unten).

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum (Abbildung 4.8) war kein Peak im Bereich für D-Strukturen bei ca. -25 ppm, sondern nur ein Peak im Bereich der T-Strukturen bei -65 ppm, zu erkennen.^[41, 45, 115-117] Folglich wurde die Carbinolgruppe im Basischen bei hoher Temperatur abgespalten. Die Temperaturlabilität der Carbinolgruppe ist literaturbekannt.^[63, 108-109]

4.8.1.3 Cokondensation mit Dimethoxydimethylsilan

Außerdem wurden Cokondensationen mit Dimethoxydimethylsilan durchgeführt (Schema 4.37). Umso höher der Anteil an Dimethoxydimethylsilan, desto weniger hydrophil sind die Produkte und desto schlechter sind sie wasserlöslich. Auch ihr Aggregatzustand ändert sich: Bei hohen Anteilen an Dimethoxydimethylsilan sind die farblosen Produkte flüssig, bei geringen Anteilen gelartig fest. Die Reaktion wurde analog zur Hydrolyse der reinen Cyclen in Methanol bzw. Ethanol bei Raumtemperatur und ohne Verwendung eines Katalysators durchgeführt. Nach beendeter Reaktion wurden überschüssiges Wasser und das Lösungsmittel entfernt und das Produkt meist in quantitativen Ausbeuten erhalten. Wurden beispielsweise 2,5-Dimethoxy-2,5-dimethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan

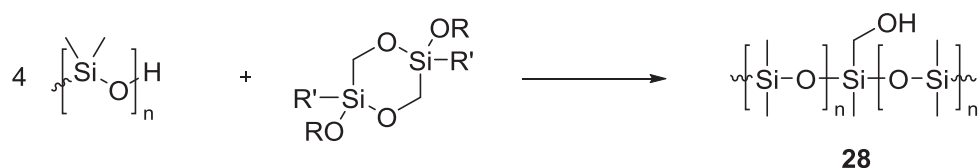
(OSC 2) und Dimethoxydimethylsilan im Molverhältnis 1:2 verwendet, so entstand eine farblose, viskose Flüssigkeit, die in Wasser, DMSO, Methanol und Ethanol sowie in vielen anderen gängigen organischen Lösungsmitteln löslich ist. Massenspektren zeigten, dass es sich um cyclische und lineare Oligomere $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-]_m[-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})\text{O}-]_n$ mit $n + m = 4$ bis mindestens 18 handelt.



Schema 4.37: Cokondensation von Dimethoxydimethylsilan und dem cyclischen Silanen **OSC 2** oder **OSC 3**. R = Me oder Et.

4.8.2 Laterale Stopperung

Bei der sogenannten lateralen Stopperung reagieren 2,5-Dialkoxy-2,5-dimethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexane mit OH-terminierten Polysiloxanen im Molverhältnis 1:4. Dabei entstehen lateral gestoppte Carbinolöle **28** (Schema 4.38). Diese Arbeiten wurden hauptsächlich von den Kooperationspartnern der *Wacker Chemie AG, Consortium für elektrochemische Industrie*, untersucht, und werden deshalb im Rahmen dieser Arbeit nicht näher erläutert. Es sei daher auf das entsprechende Patent hingewiesen.^[118]



Schema 4.38: Laterale Stopperung von Polysiloxanen.

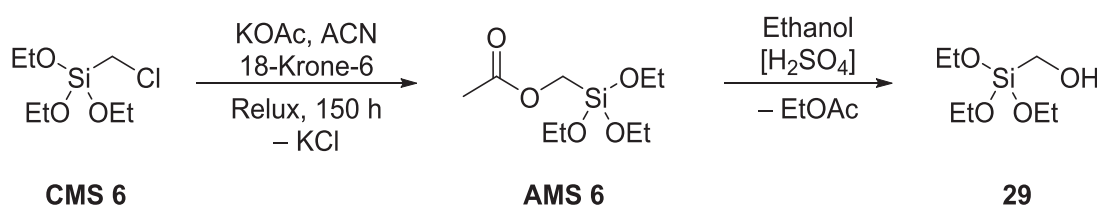
4.9 Anwendung von 2,2,5,5-Tetraalkoxy-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexanen

4.9.1 Literaturbekannte Verfahren zur Darstellung von hydroxymethyl-funktionellen Kieselgelen und Anwendungen von Hydroxymethyltrialkoxysilanen

Hydroxymethyl-funktionelle Kieselgele können durch die Hydrolyse und anschließende Kondensation von Hydroxymethyltrialkoxysilanen im Sol-Gel-Verfahren dargestellt werden. Es finden sich in der Literatur einige Beispiele zur Darstellung und Anwendung von (hydroxymethyl)-funktionellen Kieselgelen, die im Folgenden erläutert werden.

Masaru *et al.* stellten 1986 Cokondensate aus Hydroxymethyltrialkoxysilanen und Alkoxysilanen mit langkettigen organischen Resten her. Diese verwendeten sie für Oberflächenbeschichtungen, die kratzbeständig und antistatisch waren.^[119]

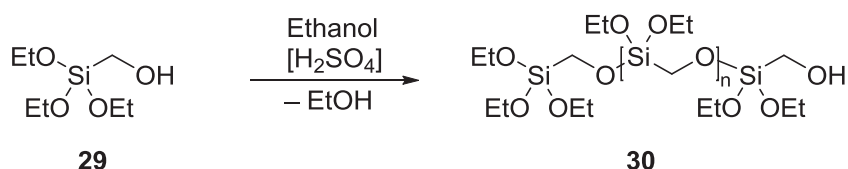
Gelest patentierte 1994 ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxymethyltrialkoxysilanen. Ausgehend von Chlormethyltriethoxysilan (**CMS 6**) wurde die Acetoxyverbindung **AMS 6** unter harschen Reaktionsbedingungen hergestellt. Die Esterspaltung fand in Ethanol durch Katalyse mit Schwefelsäure statt (Schema 4.39).^[120]



Schema 4.39: Schema: Synthese von Hydroxymethyltriethoxysilan nach *Gelest* unter harschen Reaktionsbedingungen.

Es ist jedoch festzuhalten, dass Hydroxymethyltriethoxysilan (**29**) nicht in reiner Form stabil war. Es liegt in Ethanol im Gleichgewicht mit Oligomeren und Polymeren vor. Umso verdünnter die Lösung ist, desto mehr monomere Spezies und kurzkettige Oligomere können nachgewiesen werden (Schema 4.40).^[120] Wie erwartet wurde die Carbinolgruppe durch die stark saure Schwefelsäure verethert. Wurde Ethanol komplett entfernt, entstand ein gummiartiges, unlösliches Polymer **30**, Poly-

(diethoxysilmethylenoxid). Durch Lagerung in Ethanol über einen langen Zeitraum konnten wieder oligomere und monomere Spezies gebildet werden. Der Polymerisationsgrad ist proportional zu dem Molverhältnis von Hydroxymethyltriethoxysilan zu Ethanol. Bei langer Lagerung und Eintritt von Feuchtigkeit, sowie katalysiert durch Schwefelsäure, können auch verzweigte Polymere entstehen, die zusätzlich über die ursprünglichen Ethoxygruppen verknüpft werden.^[120]



Schema 4.40: Säure-katalysierte Bildung von Poly(diethoxysilmethylenoxid).

Bei *Gelest* wurden ausgehend von dieser kommerziell erhältlichen Lösung an Hydroxymethyltriethoxysilan (mit Oligomeren) verschiedene Gele mit Salzsäure als Katalysator hergestellt. Dabei konnten sehr dünne Filme erzeugt werden. Beim Trocknen der Gele trat zunächst Wasserverlust und erneute Kondensation ein, ab 415 °C bildete sich allmählich reines Siliciumdioxid. Außerdem konnte Hydroxymethyltriethoxysilan wässrige Silikatlösung stabilisieren, da dessen Hydrolyseprodukte im Vergleich zu den meisten Monoorganotrialkoxysilanen bedeutend größere Löslichkeiten und Stabilitäten in wässrigen Lösungen aufweisen.^[120]

Ravi *et al.* verwendeten die käufliche ethanolische Lösung von **29**, um wasserlösliche Organosilika-Nanopartikel mit 2-10 nm Durchmesser herzustellen. Die Partikel wiesen eine Kern-Schale-Struktur (*core-shell*) auf. Es wurden Hydroxymethyltriethoxysilan und ω -Methoxy(polyethylenoxy)propyltrimethoxysilan (PEG6-9) unter basischer Katalyse mit Natriumhydroxid in Gegenwart des strukturgebenden Tensids (Diisobutylphenoxyethoxyethyl)dimethylbenzylammoniumchlorid (BTC) cohydrolysiert und -kondensiert. Die Autoren vermuten, dass auf Grund der sehr guten Wasserlöslichkeit und Bioverträglichkeit eine Anwendung im biomedizinischen und biotechnologischen Bereich denkbar ist.^[121-123]

Das Hydrolysat von Hydroxymethyltriethoxysilan (**29**) wurde als dünner Film in Hybrid-Membranen mit Phospholipid-Schichten eingebaut. Dadurch wurde die Stabilität der Membranen erhöht.^[124] Das entsprechende Hydrolysat wurde auch zur Oberflächenbeschichtung, teilweise in Gegenwart oberflächenaktiver Substanzen wie

Tensiden, verwendet. Die Schichten zeichneten sich durch Korrosions-Beständigkeit sowie gute Haftung aus.^[125]

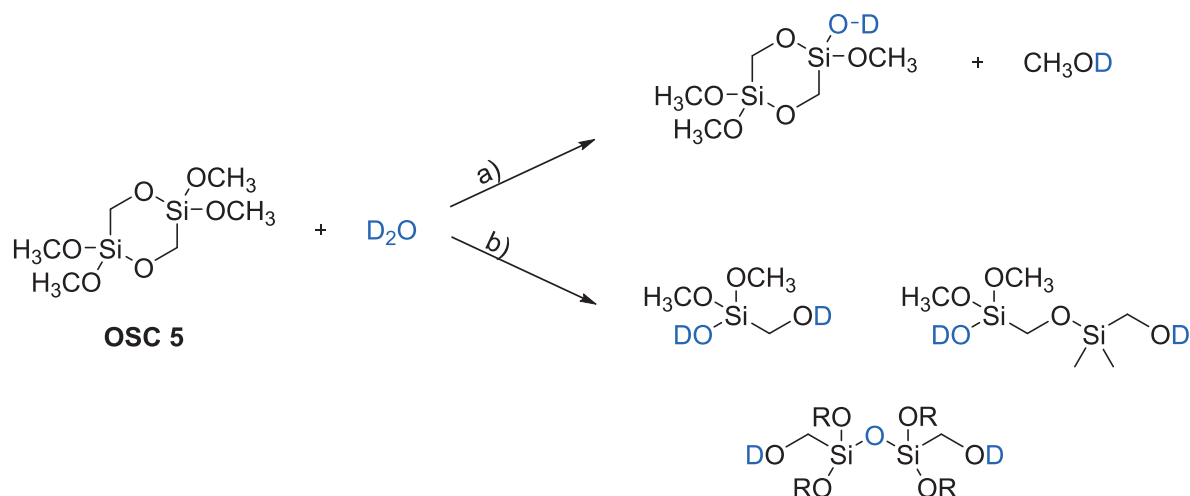
Eine Arbeitsgruppe der *Bayer KGaA* hat durch Cohydrolyse von Hydroxymethyltriethoxysilan pharmazeutisch aktive Wirkstoffe verkapselt. Die Kapseln dienten zur „*Drug Delivery*“, fanden Einsatz im kosmetischen und pharmazeutischen Bereich, als auch bei der Verkapselung von Wasch- und Reinigungsmitteln.^[126]

Diese Beispiele haben gemein, dass sie als Ausgangsstoff Hydroxymethyltriethoxysilan als ethanolische Lösung verwenden. Wie schon beschrieben, enthält diese Lösung im Gleichgewicht auch Kondensationsprodukte. Bei hohem Kondensationsgrad ist keine vollständige Hydrolyse mehr gewährleistet, da auf Grund der daraus resultierenden sterischen Abschirmung nicht mehr alle Si-OR sowie SiCH₂OSi-Einheiten zugänglich sind. Wird unter starker Verdünnung in Alkohol gearbeitet, um die Kondensation zu unterdrücken, so kann die Silan-Konzentration und das Lösungsmittel nicht mehr frei gewählt und gesteuert werden, was für die resultierende Größe und Morphologie der Partikel von immenser Bedeutung ist.

4.9.2 Spektroskopische Untersuchung der Hydrolyse von 2,2,5,5-Tetramethoxy-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan

Durch die Hydrolyse von 2,2,5,5-Tetraalkoxy-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexanen können Carbinol-funktionalisierte Kieselgele erhalten werden.^[108] Um ein Verständnis des Ablaufs der Hydrolyse dieser Verbindungsklasse zu erhalten, wurde zunächst in einem NMR-Experiment die Hydrolyse von 2,2,5,5-Tetramethoxy-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan verfolgt. Um die Hydrolyse möglichst lange spektroskopisch untersuchen zu können, wurde die Hydrolyse mit Deuteriumoxid in Acetonitril unter neutralen Bedingungen durchgeführt. Aufgrund der vollständigen Mischbarkeit von Deuteriumoxid und Acetonitril sowie der sehr guten Löslichkeit des Silans in Acetonitril wurde dieses Gemisch für die spektroskopische Untersuchung gewählt. Acetonitril konnte dabei erst nach Trocknung über Calciumhydrid und zweimaliger Destillation verwendet werden, da zuvor Spuren von HCl vorhanden waren, die zu unlöslichen Hydrolyse- und Kondensationsprodukten des cyclischen Silans führten. Mit diesem gereinigten Acetonitril konnte die Hydrolyse über einen Zeitraum von über einer Stunde beobachtet werden, ohne

dass unlösliche Produkte die Messung verfälschen. Prinzipiell sind zwei verschiedene Wege der Hydrolyse möglich (Schema 4.41).



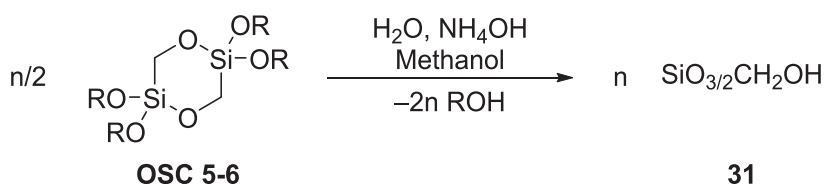
Schema 4.41: Verschiedene Möglichkeiten bei der Hydrolyse des cyclischen Silans **OSC 5** mit Deuteriumoxid.

Bei Route a) findet eine Hydrolyse an einer Alkoxygruppe statt, Methanol-d1 wird freigesetzt und das cyclische Silan trägt eine Deuterioxygruppe. Bei Route b) findet eine Ringöffnung durch Deuteriumoxid statt, wodurch verschiedene lineare Produkte entstehen können. In diesem Fall sollte ein Shift der CH₂-Protonen im NMR-Spektrum erkennbar sein; im ersten Fall ein Peak für Methanol-d1. Es wäre auch denkbar, dass beide Routen gleichzeitig ablaufen. Die NMR-Spektroskopische Untersuchung der Reaktion zeigte jedoch, dass die Hydrolyse zunächst nach Route a) abläuft, das heißt es wurde kein Shift der CH₂-Protonen beobachtet. Methanol-d1 ist in der Menge entstanden, in der das Protonensignal für die Methoxygruppe abnahm. Dies war bis zu einem Integral von Methanol-d1 von ca. 2.5 beobachtbar. Ab diesem Zeitpunkt fielen erste Hydrolyse- und Kondensationsprodukte aus, was zu einer Peakverbreiterung führte und zu neuen, auf Grund von vielen Überlagerungen, schwer zuzuordnenden Peaks. Jedoch konnte so gezeigt werden, dass zumindest anfangs die Hydrolyse über die Route a) abläuft. Das bedeutet, dass zunächst eine Methoxygruppe abgespalten wird ohne eine konzertierte Ringöffnung.

4.9.3 Hydrolyse und Cokondensation von 2,2,5,5-Tetraalkoxy-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexanen zur Darstellung von carbinol-funktionalisierten Kieselgelen

4.9.3.1 Basisches Sol-Gel-Verfahren

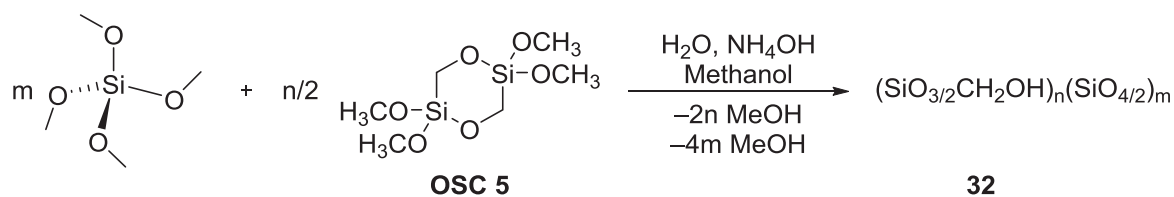
2,2,5,5-Tetramethoxy-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan wurde unter *Stöber*-Bedingungen zur Darstellung von Carbinol-funktionalisierten Kieselgelen hydrolysiert.^[127] Dazu wurde zu einem entgasten Gemisch aus Wasser und Ammoniaklösung (25 Gew.-% in Wasser) in Methanol das cyclische Silan langsam zugetropft (Schema 4.42). Das Gemisch wurde für zwei Tage bei RT gerührt. Der dabei entstandene weiße Feststoff wurde abfiltriert, mehrmals mit Methanol gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Die Ausbeute des funktionalisierten Kieselgels **31** betrug 79%.



Schema 4.42: Basische, wässrige Hydrolyse des cyclischen Silans. R = CH₃ oder CH₂CH₃.

Das ¹³C-Festkörper-NMR Spektrum wies einen scharfen Peak bei 51 ppm für die Carbinolgruppe auf, was im Einklang mit der Literatur sowie ähnlichen Verbindungen, die die SiCH₂OH Gruppe aufweisen (1-Trimethylsilylmethanol, Hydroxymethyltriethoxysilan, 1,3-Bis(hydroxymethyl)tetramethyldisiloxan), ist.^[63, 109, 128-129] Im ²⁹Si-NMR-Spektrum war ein Peak bei -75.2 ppm mit einer kleinen Schulter zu sehen. Die Verschiebung entspricht derjenigen für T-Strukturen (RSiO_{3/2}), bei der Schulter handelt es sich um endständige Gruppen mit SiOH-Einheiten.^[45, 115-117]

Auch eine Cokondensation mit TMOS bzw. TEOS wurde durchgeführt. Dadurch werden die funktionalisierten Kieselgele **32** erhalten, die je nach verwendeter Menge an cyclischem Silan eine bestimmte Anzahl an Carbinoleinheiten aufweisen (Schema 4.43).



Schema 4.43: Cokondensation von TMOS und 2,2,5,5-Tetramethoxy-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan unter *Stöber*-Bedingungen

Die basisch katalysierte Cokondensation wurde unter verschiedenen molaren Verhältnissen durchgeführt, wobei darauf zu achten ist, dass ein Äquivalent cyclisches Silan zwei Äquivalente „SiCH₂OH“ freisetzt. Aufgrund der unterschiedlichen Hydrolysegeschwindigkeit wurde zunächst TMOS hydrolysiert („Prähydrolysat“) und nach einem Tag das cyclische Silan zugegeben. Das Gemisch wurde daraufhin für weitere zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. NMR-Spektroskopisch konnte ein vollständiger Umsatz der beiden Edukte gezeigt werden. Der dabei entstandene weiße Feststoff wurde nach Filtration getrocknet, wobei Kieselgele mit unterschiedlichem Gehalt an Carbinolgruppen in bis zu quantitativen Ausbeuten erhalten wurden.

4.9.3.2 Hydrolyse in mizellaren Systemen

Das Sol-Gel-Verfahren wird häufig nicht nur im rein Wässrigen durchgeführt, sondern in sogenannten inversen Mizellen (oft findet man in der Literatur auch den Begriff *reverse* Mizellen) als strukturgebendes Templat.^[87, 130-137] Dadurch können z.B. sphärische Silikapartikel dargestellt werden, die anschließend durch „*grafting*“ funktionalisiert werden können. Wasser ist mit unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol praktisch nicht mischbar. Wird ein Tensid zugegeben, so bilden sich transparente Dispersionen, die als Mikroemulsionen (Wasser in Öl, kurz w/o) bezeichnet werden.^[138] Das Tensid stabilisiert Wassertröpfchen in dem unpolaren Lösungsmittel. Mikroemulsionen sind vielseitig einsetzbar, und auch als Reaktionsmedium z.B. in Reduktionen, C-C-Kupplungen oder nukleophilen Substitutionen von steigender Bedeutung.^[139-140]

Inverse Mizellen als Reaktionsmedium lassen sich in drei Phasen einteilen. Im Zentrum befindet sich der wässrige Kern, der von dem hydrophil-hydrophoben Übergangsbereich, der auch „Interphase“ genannt wird, umschlossen wird. Dieser wiederum wird von dem hydrophoben Medium (Lösungsmittel) umgeben. Die Reaktivität des Wassers unterscheidet sich von der von „freiem Wasser“, bedingt durch Wasserstoffbrücken-

bindungen zu den Kopfgruppen des Tensids. Durch das Verhältnis Wasser/Tensid kann die Reaktivität beeinflusst werden. Es gibt eine sehr breite Auswahl an Tensiden, die verwendet werden können. In der Literatur hat sich jedoch Natrium-1,2-bis-(2-ethylhexyloxycarbonyl)-1-ethansulfonat (kurz: AOT) als gängiges Tensid durchgesetzt (Abbildung 4.9). Analog zu den wässrigen, nicht inversen Mizellen, werden die Reaktionen bei hohen Verdünnungen durchgeführt.^[139]

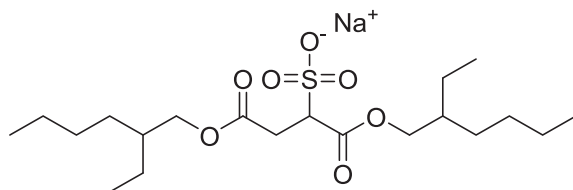
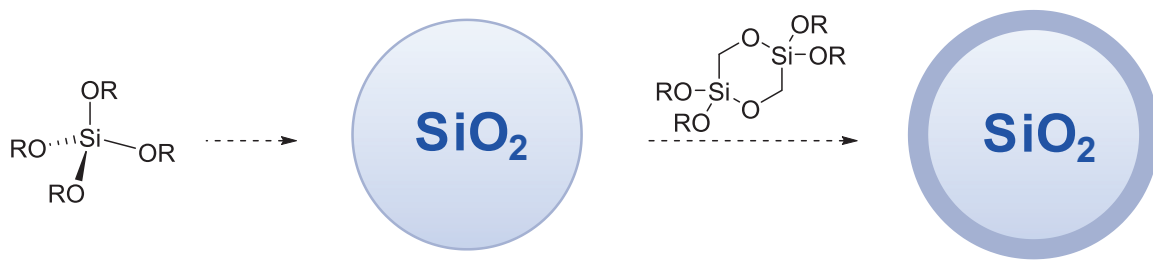


Abbildung 4.9: Natrium-1,2-bis-(2-ethylhexyloxycarbonyl)-1-ethansulfonat, kurz AOT.

In der Literatur finden sich einige Beispiele zur Darstellung von Silikapartikeln über inverse Mizellen.^[87, 130-137] Guyot und Espiard beschreiben die Synthese von Silikapartikeln durch basische Hydrolyse von TEOS in inversen Mizellen unter Verwendung von AOT als Mizellbildner und wässriger Ammoniaklösung als Base. Diese Silicapartikel wurden durch Einsatz von Trialkoxysilanen der allgemeinen Formel $(RO)_3(SiCH_2)_3X$ (mit X als Chlor, Methacrylat-, Thiol-, Vinylrest oder als Aminogruppe) funktionalisiert. Dabei konnte das Silan zur Funktionalisierung direkt bei der Hydrolyse von TEOS zugegeben werden, oder nachträglich, nachdem TEOS vollständig hydrolysiert war. Untersuchungen ergaben, dass der Zeitpunkt der Zugabe keinen besonderen Einfluss auf die Eigenschaften des Produkts, das heißt die Dichte an funktionellen Gruppen auf der Oberfläche, hat. Bei Erhöhung der Konzentration an Wasser oder Ammoniak wurden größere Partikel gebildet, bei Erhöhung der AOT-Konzentration kleinere.^[136-137]

Analog zu dieser Synthese wurden sphärische Silikapartikel durch Hydrolyse von Tetraalkylorthosilikaten und anschließende Funktionalisierung durch 2,2,5,5-Tetraalkoxy-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexane hergestellt (Schema 4.44).



Schema 4.44: Funktionalisierung von sphärischen Silikapartikeln mit cyclischen Alkoxysilanen.

Die Synthese wurde analog zu einer Vorschrift von *Guyot* und *Espiard* durchgeführt.^[136] Dazu wurde eine Wasser-in-Öl (w/o) Mikroemulsion aus Natrium-1,2-bis-(2-ethylhexyloxycarbonyl)-1-ethansulfonat, Wasser, Ammoniaklösung sowie Toluol hergestellt. Im Ultraschallbad wurde unter Einleiten von Argon entgast und die Substanzen durch leichtes Schütteln vermischt. Zu der Lösung wurde TEOS zugegeben und das Gemisch für zwei Tage gerührt. Bei 0 °C wurde das tetraethoxy-substituierte Silan **OSC 6** langsam zugespritzt. Das Verhältnis TEOS/**OSC 6** betrug 2.6/1.0. Nachdem für zwei weitere Tage gerührt wurde, konnten die Silikapartikel zentrifugiert und mit Toluol gewaschen werden. Der weiße Feststoff wurde im Vakuum getrocknet. Proben für die Rasterelektronenmikroskopie wurden separat an Luft getrocknet, da deren Struktur durch Vakuum zerstört werden kann. Im ¹³C-NMR-Spektrum war der Peak für die freie Carbinolgruppe bei ca. 51 ppm zu erkennen. Im ²⁹Si-NMR-Spektrum war die T-Einheit von SiO_{3/2}CH₂OH bei -75.2 ppm sowie die Q-Einheiten von SiO₂ bei -110.4 ppm vorhanden. Die Untersuchung der Probe mittels Rasterelektronenmikroskopie gestaltete sich nicht einfach, da die Partikel sehr leicht agglomerieren. Die sphärische Struktur der Partikel, mit einem durchschnittlichen Durchmesser von ca. 100 nm, konnte letztendlich abgebildet werden (Abbildung 4.10).

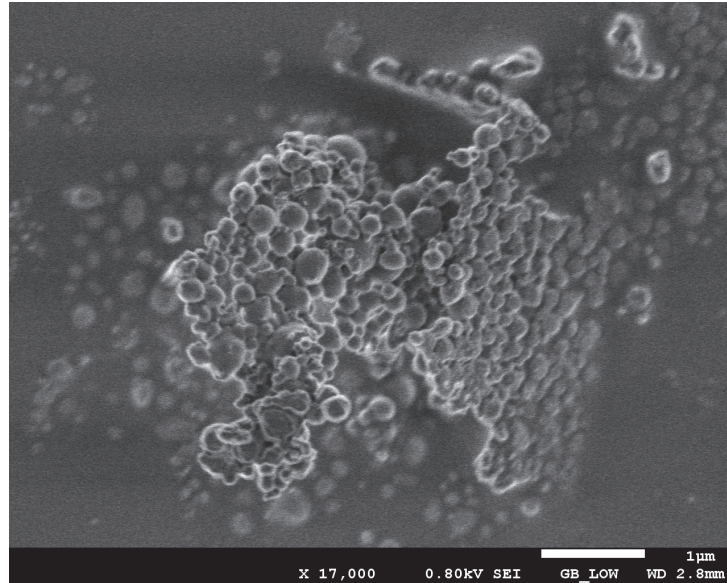
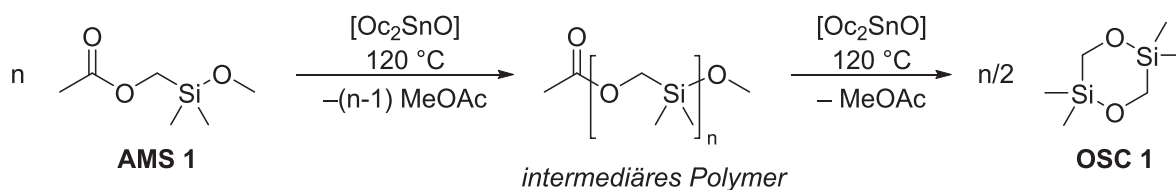


Abbildung 4.10: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der sphärischen Partikel, die zur Agglomeration neigen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Polysiloxane und Kieselgele sind in Wissenschaft und Industrie aufgrund der breitgefächerten Anwendungsmöglichkeiten und Eigenschaften nicht mehr wegzudenken. Sie befinden sich weiterhin auf dem Vormarsch. Von großem Interesse sind Materialien, die funktionalisiert werden können. Es gab in der Literatur viele Versuche, gezielt hydroxymethyl-funktionalisierte Siloxane und Kieselgele herzustellen,^[63, 108-110, 119-126] da über diese Gruppe interessante Folgereaktionen möglich sind. Außerdem können durch den Alkohol mit kurzem Methylenspacer die Materialien gezielt hydrophiler gemacht werden, was zum Beispiel für biomedizinische Anwendungen eine grundlegende Voraussetzung ist. In dieser Arbeit wurden silicium-basierte, cyclische Monomere beschrieben, mit deren Hilfe gezielt Hydroxymethylgruppen in Siloxane, Polysiloxane und Kieselgele eingebracht werden können.

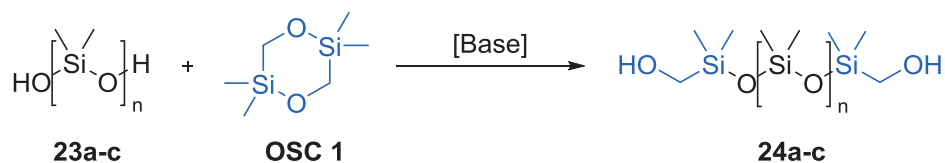
Der erste synthetische Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Darstellung neuartiger 1,4-Dioxa-2,5-disilacyclohexane. Der einfachste Vertreter ist das bereits literaturbekannte 2,2,5,5-Tetramethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan (**OSC 1**). Über ein neues, zinnkatalysiertes Umesterungsverfahren konnte es in sehr guten Ausbeuten dargestellt werden. Durch das neutrale Herstellungsverfahren wurde eine hohe Reinheit des Produkts gewährleistet, das dadurch, im Gegensatz zu den angegebenen Literaturwerten,^[62-64] über einen längeren Zeitraum stabil ist. Durch Untersuchungen zum Reaktionsablauf konnte herausgefunden werden, dass zunächst lineare oligomere und polymere Spezies mit $[\text{SiMe}_2\text{-CH}_2\text{-O}]$ Wiederholungseinheiten und Methoxy- oder Acetylendgruppen entstehen (Schema 5.1). Diese befinden sich im Gleichgewicht mit verschiedenen cyclischen Spezies. Nach beendeter Reaktion wird das Silan **OSC 1**, das im Reaktionsgemisch den niedrigsten Siedepunkt aufweist, destillativ entfernt.



Schema 5.1: Darstellung von 2,2,5,5-Tetramethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan über ein intermediäres Polymer mit Acetyl- und Methoxyendgruppen.

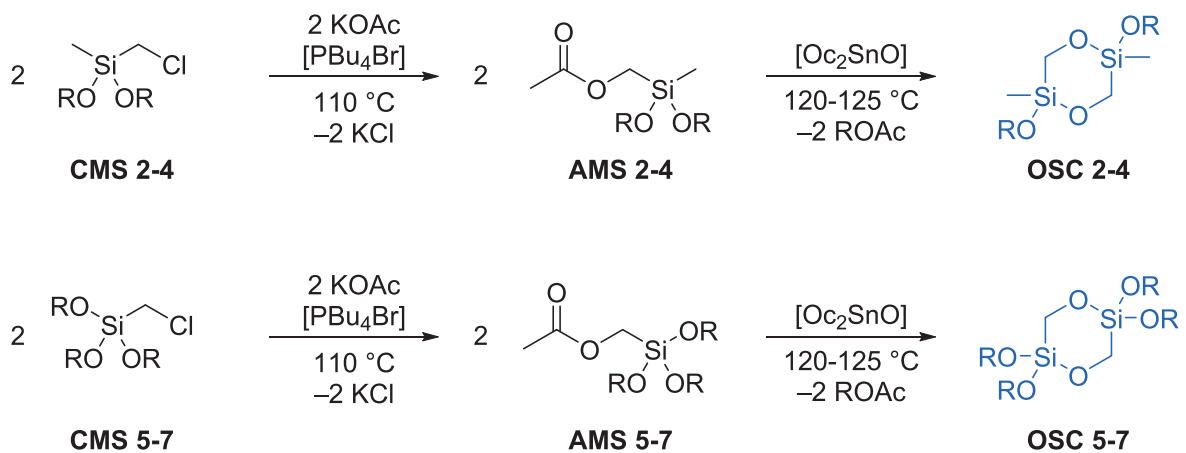
Zudem wurde die Rolle des Zinnkatalysators näher untersucht. Nach der Reaktion verblieb ein fester Rückstand im Kolben, wobei es sich um ein cyclisches Silastannoxan handelte. Neben dem anfänglichen Signal für Dibutylzinnoxid war es das einzige Signal einer weiteren Zinnverbindung, die NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Es katalysiert zusätzlich die Umesterungsreaktion, die dabei ohne Induktionsperiode startet. Es ist somit der *Resting State* des Katalysators. Da die Reaktion vor allem bei sterisch anspruchsvollen Alkoxyresten eine lange Induktionsperiode hat, wäre es sinnvoll, in Zukunft dort gezielt die Reaktionen über den *Resting State* zu starten, der einfach aus dem jeweiligen cyclischen Silan und der Katalysatorvorstufe Dibutylzinnoxid zugänglich ist.

Anwendung findet das cyclische Silan unter anderem in der "Endstopperung", bei der carbinol-telechele Silikonöle **24a-c** dargestellt wurden (Schema 5.2). Die Reaktion verlief in quantitativen Ausbeuten unter basischer Katalyse von Tetramethylguanidin. Die erhaltenen kurz- und langkettigen Carbinolöle konnten durch Destillation einfach aufgereinigt werden, wobei die Carbinolöle als Rückstände verblieben. Im Vergleich zu den Edukten weisen die α,ω -Bis(hydroxymethyl)polydimethylsiloxane einige Vorteile auf: Sie sind stabil gegenüber Kondensationsreaktionen, bei denen länger-kettige Siloxane und Wasser entstehen würden. Bei den Carbinolölen wurden im Vergleich zu den Bis(hydroxy)polydimethylsiloxanen unter neutralen Bedingungen keine Kondensationen beobachtet. Dadurch ist eine engere Molmassenverteilung gegeben sowie eine gute Trocknung der Silikonöle möglich, was vor allem für feuchtigkeitsempfindliche Folgereaktionen wie z.B. mit Säuredichloriden zu Polyestern von großem Interesse ist. Außerdem werden unerwünschte Nebenreaktionen, wie das in der Polysiloxanchemie übliche *Backbiting*, unterdrückt. Die Carbinolöle sind zudem im Vergleich zu den Silikonölen temperaturstabiler. Diese Vorteile machen die α,ω -Bis(hydroxymethyl)-polydimethylsiloxane zu äußerst attraktiven Reagentien im Bereich der funktionellen Polysiloxane.



Schema 5.2: Endstopperung von hydroxy-telechelen Polydimethylsiloxanen **23a-c** zu den Carbinolölen **24a-c**.

Ein weiterer Fokus dieser Arbeit lag auf der Synthese hydrolyselabiler 1,4-Dioxa-2,5-disilacyclohexane. Alkoxy/alkyl-funktionelle sowie tetraalkoxy-substituierte Cyclen waren im Interesse dieser Arbeit. Um die Stabilität genauer untersuchen zu können, wurde eine Bibliothek an Substanzen dargestellt (Schema 5.3). Die dazu notwendigen (Chlormethyl)silane waren entweder kommerziell erhältlich (Methoxy- und Ethoxyderivate) oder wurden wie im Falle des Isopropoxyderivats durch Alkohololyse mit DMAP als Katalysator und Imidazol als Hilfsbase hergestellt. Die entsprechenden (Chlormethyl)silane wurden zunächst mit Kaliumacetat und Tetrabutylphosphoniumbromid in einer nucleophilen Substitution umgesetzt. Im Vergleich zu literaturüblichen Verfahren konnte die Reaktion bei schonenden 110 °C (statt oft üblich 150-160 °C) durchgeführt werden und auf lange Reaktionszeiten auf Grund der Phasentransferkatalyse verzichtet werden.^[8, 11, 89-90] Auch die verwendete Menge an Kaliumacetat konnte auf einen kleinen Überschuss von 1.18 Äquivalenten reduziert werden. Der Ringschluss zu den cyclischen Silanen erfolgte mit 0.5 mol% Dioctylzinnoxid als Katalysator, wobei die Oxasilacyclen in guten Ausbeuten von 76% bis 85% dargestellt werden konnten.

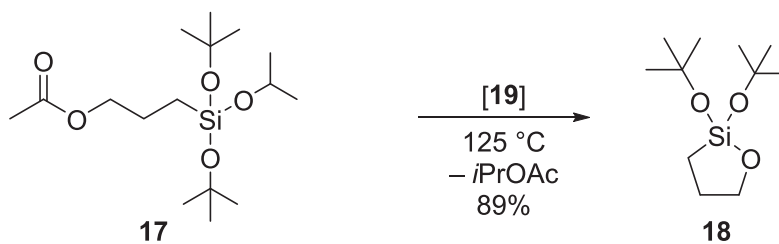


Schema 5.3: Darstellung von di- und tetraalkoxy-funktionalisierten 1,4-Dioxa-2,5-disilacyclohexanen. R = Me, Et, *i*Pr.

Durch die Hydrolyse von 2,5-Dialkoxy-2,5-dimethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexanen wurden Poly(hydroxymethyl)methyl-funktionelle Siloxane erhalten. Somit sind die Carbinolgruppen lateral am Siloxanrückgrat angeordnet. Durch den relativ kleinen Methylspacer weisen die Produkte eine hohe Hydrophilie auf. Der Grad der Hydrophilie konnte über die Anzahl an Hydroxymethyl-Einheiten durch Cokondensation mit Dimethoxydimethylsilan gesteuert werden, so dass Produkte mit einem hohen Hydroxymethyl-Gehalt wasserlöslich sind. 2,2,5,5-Tetraalkoxy-1,4-dioxa-2,5-disilacyclo-

hexane liefern durch Hydrolyse hydroxymethyl-funktionalisierte Kieselgele. Durch Cokondensation mit Tetramethylorthosilicat bzw. Tetraethylorthosilicat konnte die Zahl an funktionellen Gruppen gesteuert werden. Die Hydrolyse in inversen Mizellen lieferte sphärische Silicapartikel in einer Größenordnung von ca. 100 nm, die mit Carbinolgruppen beschichtet waren. Sowohl die Polysiloxane als auch die Kieselgele konnten erstmals ohne eine Kondensation der Carbinolgruppe, was einer Veretherung entspricht, dargestellt werden. Der Grund liegt in den Reaktionsbedingungen, da die Oxasilacyclen im Neutralen oder leicht Basischen geöffnet und hydrolysiert werden können. Alle bisherigen Versuche in der Literatur, die über Vorstufen wie Acetoxymethyl- oder Halomethyl-Derivate ablaufen, benötigten harsche Reaktionsbedingungen im Sauren oder stark Basischen.^[63, 108-110, 119-126] Dadurch kommt es zur Veretherung der Carbinolgruppe. Zudem kann es zu Nebenreaktionen wie einer nukleophilen Substitution, sowie Gerüstumlagerungen des Siloxanrückgrats kommen.

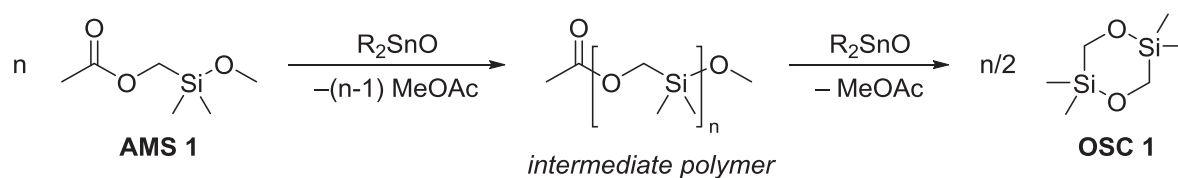
Weiterhin galt es herauszufinden, ob die zinnkatalysierte Umesterung auch auf andere Silansubstrate übertragbar ist. Aufgrund der einfachen und preiswerten Verfügbarkeit war (3-Chlorpropyl)triethoxysilan als Vorstufe von Interesse. Nach Einführung der Acetoxygruppe konnte dieses problemlos in das entsprechende 1-Oxa-2-silacyclopentan überführt werden. Durch die sehr große Ringspannung in den Fünfringen unterscheiden sich deren Eigenschaften, sowie deren Reaktionsverhalten, von denen der Sechsringe. Die stark ausgeprägte Neigung zur Dimerisierung und Oligomerisierung konnte weder durch Silylierung der Glasgeräte noch durch die hohe Reinheit des erhaltenen Oxasilacyclopentans beeinflusst werden. Die Synthese des *tert*-Butoxyderivats **18** konnte nicht über (3-Acetoxypropyl)tri(*tert*-butoxy)silan erfolgen, da *tert*-Butoxyreste aus sterischen Gründen nicht einer Umesterung unterzogen werden können. Deshalb wurde (3-Acetoxypropyl)di(*tert*-butoxy)isopropoxysilan (**17**) hergestellt. Dazu wurde zunächst (3-Chlorpropyl)trichlorsilan mit einem Äquivalent Isopropanol und zwei Äquivalenten *tert*-Butanol umgesetzt. Das dabei erhaltene Alkoxysilan wurde mit Kaliumacetat und Tetrabutylphosphoniumbromid in das für den Ringschluss notwendige (Acetoxypropyl)silan **17** überführt. Der äußerst reaktive *Otera*-Katalysator wurde für die anschließende Umesterungsreaktion synthetisiert und eingesetzt. Dabei konnte 2,2-Di-*tert*-butoxy-1-oxa-2-silacyclopentan (**18**) in guten Ausbeuten von 89% erhalten werden (Schema 5.4). Durch Zugabe von Säuren können die *tert*-Butoxygruppen abgespalten werden und das Silan als Vernetzer genutzt werden.

Schema 5.4: Synthese von 2,2-Di-*tert*-butoxy-1-oxa-2-silacyclopentan.

6 Summary and Outlook

Polysiloxanes and silica gels are indispensable in science and industry due to their widespread range of applications and properties. Functional, tailored materials are of great interest. There were many attempts in literature to prepare hydroxymethyl-substituted siloxanes and silica gels,^[63, 108-110, 119-126] since this type of polymer allows further interesting functionalizations. The obtained materials with a short methylene spacer are hydrophilic, which is a must for bio-medical applications. In this work, silicon-based, cyclic monomers were synthesized which can be used to functionalize siloxanes, polysiloxanes and silica gels in order to obtain hydroxymethyl-substituted materials.

The first synthetic part of this work deals with the synthesis of novel 1,4-dioxo-2,5-disilacyclohexanes. The most prominent example of those silacycles is the already known 2,2,5,5-tetramethyl-1,4-dioxo-2,5-disilacyclohexane (**OSC 1**). It could be synthesized in good yields by a transesterification reaction which allows neutral reaction conditions and thus provided the product in a very high purity. Therefore, the product is extremely stable, in contrast to known literature,^[62-64]. Furthermore, some experiments in order to investigate the reaction progress were done. At the beginning of the reaction, linear oligomeric and polymeric species with $[\text{SiMe}_2\text{-CH}_2\text{-O}]$ repeating units and methoxy or acetyl end groups were formed (Scheme 6.1). Those polymeric species are in dynamic equilibrium with cyclic compounds. At the end of the reaction, the most volatile compound, **OSC 1**, is distilled off.



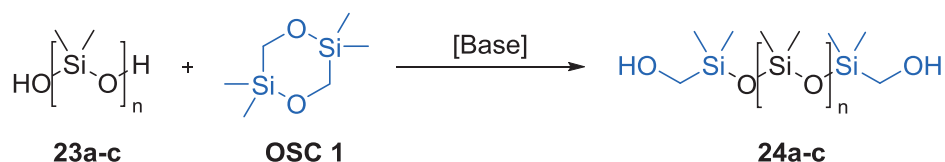
Scheme 6.1: Tin-catalyzed synthesis of 2,2,5,5-tetramethyl-1,4-dioxo-2,5-disilacyclohexane.

The role of the tin(IV)-catalyst in this type of reaction was investigated as well. From the liquid distillation residue, a brown solid remained in the flask which turned out to be a cyclic silastannoxane. It is the only tin compound observed by NMR spectroscopy formed

Summary and Outlook

throughout the reaction, besides the signal for dibutyltin oxide in the beginning of the reaction. The silastannoxane catalyzes the reaction in that way, that there is no induction period needed. Therefore, it could be termed as the *resting state* of the catalyst. Since the induction period for the reaction of substrates bearing sterically demanding alkoxy groups is rather long, it would be useful to start the reactions using this resting state, which is easily accessible from the respective cyclic silane and dibutyltin oxide which is the precursor of the catalyst.

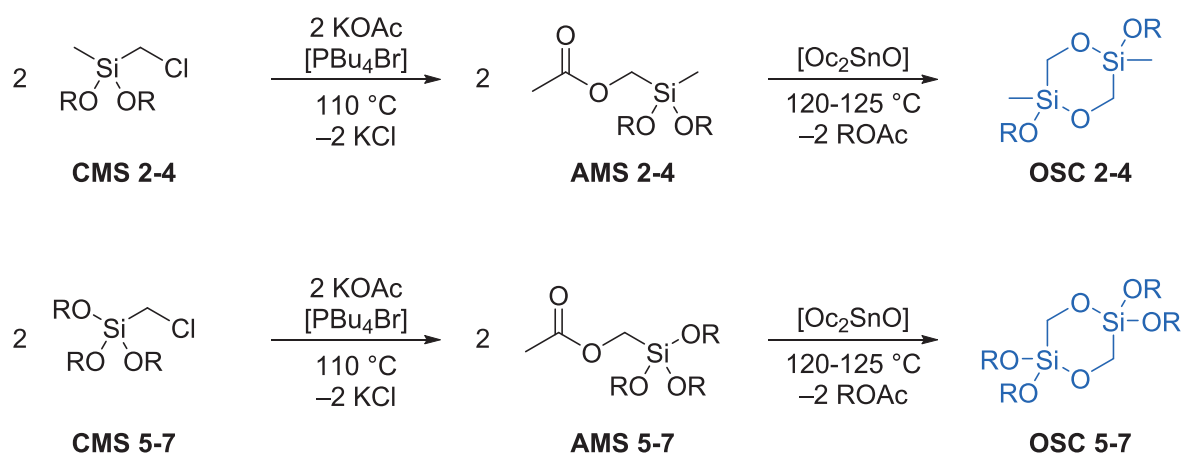
The cyclic silane **OSC 1** is used in the organo-functionalization of hydroxy-terminated PDMS, which provides carbinol-telechelic polydimethylsiloxanes (Scheme 6.2). Quantitative yields are obtained using tetramethylguanidine as catalyst. The obtained carbinol oils can easily be purified by distillation in which the pure product remains as the distillation residue. α,ω -Bis(hydroxy)polydimethylsiloxanes do have some advantages compared to the starting materials: They do not perform condensation reactions, i.e. they do not form larger siloxanes under formation of water. The hydroxymethyl-group has been proven to be stable under neutral conditions leading to a narrow PDI and allowing easy drying procedures. This is especially important for moisture sensitive reactions like the formations of polyesters with acid dichlorides. In addition, undesired side reactions like *backbiting* are suppressed and the functional polysiloxanes are more temperature stable which makes them to promising materials.



Scheme 6.2: Synthesis of carbinol-telechelic polysiloxanes.

Another focus of this work was on the synthesis of hydrolytically labile 1,4-dioxo-2,5-disilacyclohexanes. Mixed alkoxy/alkyl-functionalized as well as tetraalkoxy-substituted cycles were of great interest. In order to investigate the stability and properties of these materials, several silanes were synthesized (Scheme 6.3). The required (chloromethyl)silanes were either commercially available (methoxy and ethoxy derivatives) or were prepared by simple alcoholysis of the corresponding chlorosilanes. Therefore, DMAP was used as catalyst and imidazole as base. The obtained (chloromethyl)silanes were then treated with potassium acetate under conditions of phase-

transfer catalysis to obtain the (acetoxymethyl)silanes in good yields and high purities. Compared to reported procedures in literature, the reaction proceeded under gentle conditions.^[8, 11, 89-90] The used amount of potassium acetate could be reduced to a small surplus of 1.18 equivalents. The ring closure to the cyclic silanes was catalyzed by 0.5 mol% dioctyltin oxide providing the oxasilacycles in good yields.



Scheme 6.3: Synthesis of alkoxy-functionalized dioxadisilacyclohexanes. R = Me, Et, *i*Pr.

Aqueous hydrolysis of 2,5-Dialkoxy-2,5-dimethyl-1,4-dioxo-2,5-disilacyclohexanes provided poly(hydroxymethyl)methyl-functionalized PDMS. Thus the carbinol groups are arranged laterally to the siloxane backbone. The degree of hydrophilicity could be controlled by applying a co-condensation with dimethyldimethoxysilane under variation of the used amounts of silane. Products with a high content of hydroxymethyl groups are soluble in water.

Hydroxymethyl-functionalized silica gels were obtained by careful hydrolysis of 2,2,5,5-tetraalkoxy-1,4-dioxo-2,5-disilacyclohexanes. The number of functional groups could be controlled by co-condensation with tetramethyl orthosilicate or tetraethyl orthosilicate. The co-hydrolysis was performed in inverse micelles, thus leading to spherical silica particles in the size range of approximately 100 nm. It was proven that these particles were coated with carbinol groups on the surface.

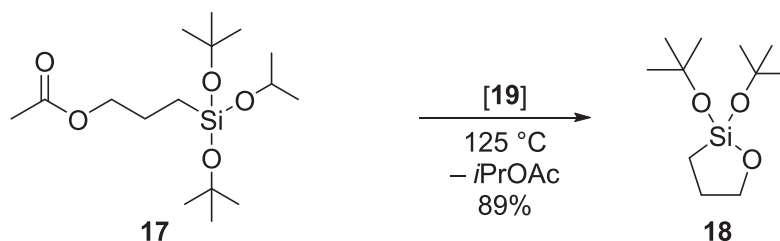
The carbinol groups of the polysiloxanes and silica gels were not subjected to etherification since the hydrolysis was performed under neutral or slightly basic conditions. In all the attempts to obtain carbinol groups from acetoxymethyl or halomethyl precursors presented in literature,^[63, 108-110, 119-126] acidic conditions or strong basic conditions were

Summary and Outlook

used. Those reaction conditions doubtless will lead to side reactions, such as etherification, nucleophilic substitution or destruction of the siloxane backbone.

Another goal of this work was to find out if the tin-catalyzed transesterification is applicable for other silanes as substrates as well. (3-Chloropropyl)triethoxysilane was a precursor of interest, due to its easy availability. The chemistry and properties of five-membered rings differ from the six membered rings. They show a tendency towards dimerization and oligomerization due to a high ring strain. Silylation of glassware could not affect spontaneous oligomerization.

The synthesis of a *tert*-butoxy-substituted silane **18** could not be synthesized starting from (3-acetoxypropyl)tri(*tert*-butoxy)silane since *tert*-butoxy side groups can not be transesterified due to their sterical demand. Therefore, (3-acetoxypropyl)di(*tert*-butoxy)isopropoxysilane (**17**) was synthesized. The ring-closure was catalyzed by *Otera's catalyst* to provide 2,2-di-*tert*-butoxy-1-oxa-2-silacyclopentane in good yields (Scheme 6.4). In a future work, this silane could be used as a crosslinking agent, since *tert*-butoxy groups are stable to hydrolysis but can easily be cleaved by acids.



Scheme 6.4: Synthesis of 2,2-di-*tert*-butoxy-1-oxa-2-silacyclopentane.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Arbeitstechniken, Lösungsmittel und Chemikalien

Alle Reaktionen und Arbeitsschritte mit luft- bzw. feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden mit Hilfe der Schlenk-Technik in ausgeheizten Glasapparaturen unter Argon (99.998 %, *Westfalen AG*) als Schutzgas durchgeführt.

Lösungsmittel wurden nach gängigen Verfahren getrocknet,^[141] destilliert und frisch verwendet oder bis zur Verwendung unter Argon aufbewahrt. Dazu wurden die nachstehenden Trocknungsmittel verwendet: Calciumhydrid (Acetonitril-d₃, *tert*-Butanol und Dichlormethan), Natrium/Benzophenon-Ketyl (Benzol, Diethylether, Hexan, Pentan, Tetrahydrofuran und Toluol), Na/K-Legierung (Benzol-d₆), Natrium (Methanol, Ethanol, Isopropanol), KOH (Pyridin), BaO (Tetramethylguanidin). 1,4-Dioxan wurde über Eisen(II)-sulfat gelagert und vor Verwendung destilliert. Deuterierte Lösungsmittel für die Kernresonanzspektrometrie wurden von *Deutero* oder *Eurisotop* bezogen. Silane, Siloxane und Polyilsiloxane wurden von der *Wacker Chemie AG* zur Verfügung gestellt. (Chlormethyl)silane und (Acetoxymethyl)silane wurden destilliert, so dass deren Reinheit mindestens 99.8% (GC-MS) betrug, und anschließend frisch verwendet oder über Molsieb 4 Å gelagert. Vor jeder Reaktion wurde jeweils erneut die Reinheit bestimmt und gegebenenfalls nochmals frisch destilliert. Hydroseal G 400 H wurde von *Total* bezogen. Alle übrigen Reagenzien sowie Lösungsmittel wurden von *ABCR*, *Acros Organics*, *Aldrich*, *Alfa Aesar*, *Fisher Scientific*, *Fluka* und *VWR* erworben und, falls nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung verwendet.

7.2 Analytik

GC-MS wurde an einem *Varian* GC CP-3900 (*Varian* FactorFour VF-5ms Kapillarsäule 0,25 mm × 30 m × 0,25 µm) gekoppelt mit einem *Varian* Saturn 2100 T Massenspektrometer (EI, 70 eV) gemessen.

Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Anorganisch-chemisches Instituts der Technischen Universität München unter Verwendung eines Vario EL Analysators der Firma *Elementar* von U. Ammari, P. Ankenbauer und M. Weindl durchgeführt. Luft- oder feuchtigkeitsempfindliche Proben wurden unter Stickstoffatmosphäre eingewogen.

Infrarotspektroskopische Messungen erfolgten entweder an einem *Bruker* Vertex 70 FT-IR Spektrometer mit ATR-Probenaufsatz oder wurden von Mitarbeitern der *Wacker Chemie AG* an einem *Nicolet* Avatar 370 FT-IR Spektrometer (KBr-Pressling) durchgeführt. Zur Charakterisierung der Banden wurden folgende Abkürzungen verwendet: s (stark), m (mittel), w (schwach), vw (sehr schwach), sh (Schulter).

Die Bestimmung von Molmassen durch **Gelpermeationschromatographie** erfolgte auf dem Gerät GPC 50 Plus (*Polymer Laboratories*) bei 35 °C. Gemessen wurde in stabilisiertem THF gegen Polystyrolstandards mit einer Flussrate von 1 mL/min unter Verwendung eines RI-Detektors.

DSC Messungen (Dynamische Differenzkalorimetrie, *differential scanning calorimetry*) wurden an einem Q2000 (TA Instruments) oder durch Mitarbeiter der *Wacker Chemie AG* vermessen. Die Messung der Proben fand unter Stickstoff und unter Verwendung einer Heizrate von 10 K/min statt.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden von Frau Dr. B. Bechlars und Herrn Dr. E. Herdtweck im Strukturanalytischen Labor der Technischen Universität München angefertigt.

Massenspektrometrische Analysen wurden von Frau R. Dimitrescu, Anorganisch-chemisches Institut, Technische Universität München, durchgeführt. FAB-MS (*fast atom bombardment*) wurde mit Hilfe eines *Finnigan* MAT 90 angefertigt, CI-MS (*chemical ionization*) an einem *Thermo Electron* CQ classic.

Kernresonanzspektren wurden entweder an einem *Bruker Avance 500 cryo* Spektrometer (^1H , 500 MHz; ^{13}C , 126 MHz; ^{29}Si , 99 MHz), *Bruker Avance 360* Spektrometer (^1H , 360 MHz; ^{13}C , 91 MHz; ^{29}Si , 72 MHz), oder einem *Bruker Avance 300* Spektrometer (^1H , 300 MHz; ^{13}C , 75 MHz; ^{29}Si , 60 MHz; ^{119}Sn , 112 MHz) bei Umgebungstemperatur gemessen. Chemische Verschiebungen sind in δ -Werten (ppm) relativ zu folgenden internen Signalen angegeben: $[\text{D}_2]$ -Acetonitril (^1H -NMR $\delta = 1.94$ ppm), $[\text{D}_3]$ -Acetonitril (^{13}C -NMR $\delta = 118.26$ ppm), $[\text{D}_5]$ -Benzol (^1H -NMR $\delta = 7.16$ ppm), $[\text{D}_6]$ -Benzol (^{13}C -NMR $\delta = 128.06$ ppm), CHCl_3 (^1H -NMR $\delta = 7.27$ ppm), CDCl_3 (^{13}C -NMR $\delta = 77.00$ ppm), $[\text{D}_5]$ -DMSO (^1H -NMR $\delta = 2.50$ ppm), $[\text{D}_6]$ -DMSO (^{13}C -NMR $\delta = 39.52$ ppm), $[\text{D}_3]$ -Methanol (^1H -NMR $\delta = 3.31$ ppm), $[\text{D}_4]$ -Methanol (^{13}C -NMR $\delta = 49.00$ ppm), $[\text{D}_7]$ -THF (^1H -NMR $\delta = 3.58, 1.72$ ppm), $[\text{D}_8]$ -THF (^{13}C -NMR $\delta = 67.21, 25.31$ ppm), TMS (^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -NMR $\delta = 0.00$ ppm). TMS (^{29}Si -NMR $\delta = 0.00$ ppm) und Tetramethylstannan (^{119}Sn -NMR $\delta = 0.00$ ppm) dienten als externe Referenzsubstanzen. Für die Signalmultiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), sept (Septett), m (Multipllett) sowie br (breites Signal). Kopplungskonstanten J sind in Hz angegeben. ^{13}C NMR Spektren wurden mit Hilfe von DEPT-Experimenten zugeordnet. Die Aufnahme von ^{29}Si -NMR-Spektren erfolgte, insofern nicht anders angegeben, mit der INEPT-Pulsfolge.^[99-100] Für Messungen mit feuchtigkeits- oder luftempfindlichen Substanzen wurden *J-Young*-NMR-Röhrchen mit Teflonschraubverschluss verwendet und die Proben unter Argonatmosphäre abgefüllt.

Festkörper-Kernresonanzspektren wurden von Frau Dr. G. Raudaschl-Sieber an einem *Bruker Avance 300* Spektrometer aufgenommen. Für ^1H -NMR Messungen wurde ^1H -BBMAS (300 MHz, 4 mm Rotor, 10 kHz), für ^{13}C -NMR Messungen ^{13}C -CPMAS (75 MHz, 4 mm Rotor, 10 kHz) und für ^{29}Si -NMR Messungen ^{29}Si -BBMAS und ^{29}Si -CPMAS (60 MHz, 7 mm Rotor, 5 kHz) verwendet.

Rasterelektronenmikroskopie wurde an einem *field emission scanning electron microscope* (*Jeol JSM 7500F*) durchgeführt.

Viskositäten wurden an einem *Brookfield RVDV-III UCP* Kegel-Platte-Rheometer bestimmt. Die Messung erfolgte mit einem Kegel CPE-41 bei 25 °C.

7.3 Synthese der Verbindungen

7.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von 2,2,5,5-funktionalisierten 1,4-Dioxa-2,5-disilacyclohexanen (AAV 1)

(Acetoxymethyl)silane werden vor Verwendung auf ihre Reinheit getestet (mindestens 99.8%) und bei nicht ausreichender Qualität frisch destilliert. In einem Schlenkkolben werden 0.5 mol% Zinnkatalysator in dem entsprechenden Silan (1.00 Äq.) suspendiert. Anschließend wird eine silberspiegelte Vigreuxkolonne mit Vakuummantel (NS 29, 37 cm Länge) samt Destillationsapparatur mit Schliffthermometer aufgesetzt. Unter Kühlung der Vorlage wird bei einem Druck von 650 mbar mittels eines Ölbad auf 120-125 °C erhitzt. Der anliegende Druck wird über einen Zeitraum von ca. 6 h so angepasst, dass stets der entsprechende Essigsäurealkylester dem Gleichgewicht entzogen wird. Nach vollständiger Reaktion wird das Rohprodukt durch Destillation aufgereinigt.

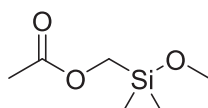
7.3.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur unkatalysierten Cohydrolyse von 2,5-Dimethoxy-2,5-dimethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan und Dimethoxydimethylsilan (AAV 2)

2,5-Dimethoxy-2,5-dimethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan (OSC 2) und Dimethoxydimethylsilan werden in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel (Acetonitril, Dioxan, THF, Ethanol oder Methanol) gelöst und mit 1.38 Äquivalenten Wasser versetzt. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur bis zum vollständigen Umsatz (Reaktionsverfolgung mittels ¹H-NMR-Spektroskopie) gerührt. Das Lösungsmittel und überschüssiges Wasser werden am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend kann aus Dioxan gefriergetrocknet werden.

7.3.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von α,ω -Bis(hydroxymethyl)polydimethylsiloxan (AAV 3)

α,ω -Bis(hydroxy)polydimethylsiloxane werden über Aluminiumoxid (neutral) getrocknet, filtriert und anschließend flüchtige Bestandteile (cyclische Verbindungen wie D3, D4 oder D5) bei 140 °C im Vakuum ($1.0 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt. Anschließend wird die Molmasse über ^{29}Si -NMR-Spektroskopie ermittelt. In einem Schlenkkolben wird das α,ω -Bis(hydroxy)polydimethylsiloxan (1.00 Äq.) vorgelegt. Bei langkettigen, stark viskosen Polysiloxanen kann ein trockenes Lösungsmittel (beispielsweise Dichlormethan, Diethylether, THF oder Toluol) zugegeben werden. Anschließend werden 2,2,5,5-Tetramethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan (1.00 Äq.) und Tetramethylguanidin (1 mol%, $\delta = 0.91$ g/mL) unter Rühren zugegeben. Das Gemisch wird gerührt, bis über ^1H -oder ^{29}Si -NMR-Spektroskopie (4 bis 12 h) vollständiger Umsatz festgestellt wird. Der Katalysator wird im Vakuum (120 °C, $1.0 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt. Als Rückstand verbleibt reines, farbloses α,ω -Bis(hydroxymethyl)polydimethylsiloxan.^[82]

7.3.4 (Acetoxymethyl)methoxydimethylsilan



AMS 1
 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Si}$
 162.07 g/mol

Kaliumacetat (84.6 g, 862 mmol) und Tetrabutylphosphoniumbromid (4.96 g, 14.6 mmol) wurden unter kräftigem Rühren in (Chlormethyl)methoxydimethylsilan (**CMS 1**) (101 g, 731 mmol) und Hydroseal G 400 H (100 mL) suspendiert. Das Gemisch wurde für 5 h bei 110 °C gerührt, wobei sich die Suspension leicht gelb färbte. Nach Filtration wurde das Rohprodukt unter vermindertem Druck destilliert, woraufhin **AMS 1** (105 g, 648 mmol, 89%) als farblose Flüssigkeit erhalten wurde.

Siedepunkt: 92 °C (100 mbar);

^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.80$ (s, 2 H, Si- CH_2 -O), 3.24 (s, 3 H, O- CH_3), 1.68 (s, 3 H, CO- CH_3), 0.07 (s, 6 H, Si- CH_3) ppm;

Experimenteller Teil

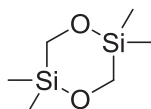
^{13}C -NMR (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 170.7$ (C=O), 56.3 (Si- CH_2 -O), 50.4 (O- CH_3), 20.3 (CO- CH_3), -3.7 (Si- CH_3) ppm;

^{29}Si -NMR (99 MHz, C_6D_6): $\delta = -12.4$ ppm;

MS (70 eV): m/z (%) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]: 146.9 (38.4);

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Si}$ (162.07): C 44.41, H 8.70, Si 17.31; gefunden: C 44.95, H 8.77, Si 17.23.

7.3.5 2,2,5,5-Tetramethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan



OSC 1

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Si}_2$
176.07 g/mol

Nach **AAV 1**: Dioctylzinnoxid (965 mg, 2.67 mmol), (Acetoxymethyl)-methoxydimethylsilan (86.7 g, 534 mmol), 120 °C, 650-100 mbar. Die Reaktion startete nach 30 min. Das leicht bräunliche Rohprodukt wurde durch Destillation gereinigt, so dass **OSC 1** (40.6 g, 230 mmol, 86%) als farblose Flüssigkeit erhalten wurde.

Siedepunkt: 42 °C (12 mbar);

Schmelzpunkt: 19-21 °C;

^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.51$ (s, 4 H, Si- CH_2 -O), 0.10 (s, 12 H, Si- CH_3) ppm;

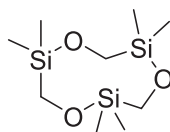
^{13}C -NMR (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 56.8$ (Si- CH_2 -O), -3.1 (Si- CH_3) ppm;

^{29}Si -NMR (99 MHz, C_6D_6): $\delta = 9.1$ ppm;

MS (70 eV): m/z (%) [M^+]: 176.2 (92.9);

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Si}_2$ (176.07): C 40.86, H 9.14, Si 31.85; gefunden: C 40.61, H 9.12, Si 31.56.

7.3.6 2,2,5,5,8,8-Hexamethyl-1,4,7-trioxa-2,5,8-trisilacyclononan



7

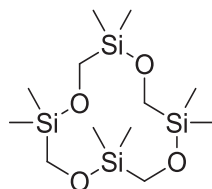
$C_9H_{24}O_3Si_3$
264.10 g/mol

Das Silan **7** fiel als Nebenprodukt bei der Synthese von 2,2,5,5-Tetramethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan **OSC 1** an und kann in Ausbeuten von bis zu 2% entstehen.

1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 3.34 (s, 18 H, Si- CH_2 -O), 0.15 (s, 6 H, Si- CH_3) ppm;

MS (70 eV): m/z (%) [M^+]: 264.1 (2.3).

7.3.7 2,2,5,5,8,8,11,11-Octamethyl-1,4,7,10-tetraoxa-2,5,8,11-tetrasilacyclododecan



8

$C_{12}H_{32}O_4Si_4$
352.14 g/mol

Das Silan **8** entstand in Spuren bei der Synthese von 2,2,5,5-Tetramethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan **OSC 1** als Homologes mit $m = 4$ an. Es wurde lediglich ein Kristall für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse erhalten, zusätzliche spektroskopische Daten sind nicht vorhanden.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: Ein Kristall der Verbindung **8** wurde bei dem Versuch, Kristalle von 2,2,5,5-Tetramethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan zu vermessen, zufällig ausgewählt. Zum Erhalten der Kristalle wurde ein geschlossenes Gefäß mit dem Silan **OSC 1** für mehrere Tage im Kühlschrank belassen. Der Kristall wurde an der Spitze

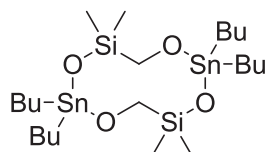
Experimenteller Teil

eines Glasfadens fixiert, mit perfluoriertem Ether versetzt und im Diffraktometer vermessen.

Tabelle 4: Kristalldaten und Messparameter der Verbindung **8**.

Summenformel	$C_{12}H_{32}O_4Si_4$
Molekulargewicht / $g \cdot mol^{-1}$	352.74
Temperatur / K	123
Kristallbeschreibung	farbloser Block
Kristalldimensionen / mm^3	$0.13 \cdot 0.20 \cdot 0.38$
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$P4_2/n$ (Nr. 86)
Elementarzelle	$a = 12.0938(10)$, $b = 12.0938(10)$, $c = 7.1121(6) \text{ \AA}$
Volumen / \AA^3	$V = 1040.22(15)$
Z	2
Absorptionskoeffizient $\mu(Mo_{K\alpha}) / mm^{-1}$	0.294
$\rho_{ber.} / g \cdot cm^{-3}$	1.126
Messbereich $\theta / ^\circ$	2.38-25.33
Anzahl gemessener Daten	28578
Anzahl unabhängiger Daten [$I_o > 2\sigma(I_o)$ / alle Daten / R_{int}]	961 / 888 / 0.028
Anzahl Daten / Beschränkungen / Parameter	961 / 0 / 48
$R1$ [$I_o > 2\sigma(I_o)$ / alle Daten]	0.0243 / 0.0265
$wR2$ [$I_o > 2\sigma(I_o)$ / alle Data]	0.0683 / 0.0707
Güte der Anpassung (GOF)	1.058
$\Delta\rho_{max/min} / e \cdot \text{\AA}^{-3}$	0.33 / -0.22

7.3.8 2,2,7,7-Tetrabutyl-4,4,9,9-tetramethyl-1,3,6,8-tetraoxa-4,9-disila-2,7-distannacyclodecan



9

C₂₂H₅₂O₄Si₂Sn₂

674.14 g/mol

Dibutylzinnoxid (9.80 g, 39.4 mmol), 2,2,5,5-Tetramethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan **OSC 1** (3.50 g, 19.8 mmol) und abs. Toluol (10 mL) wurden in einem Schlenk-Kolben vorgelegt und unter Rückfluss erhitzt, wobei Dibutylzinnoxid in Lösung ging. Nach 5.5 h wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und zur vollständigen Fällung über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Der weiße Feststoff wurde abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet (9.70 g, 14.4 mmol, 73%).

Schmelzpunkt: 98-100 °C;

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 3.13 (s, ¹J(H,C) = 132.5 Hz, ³J(H,Sn) = 35.7 Hz, 4 H, Si-CH₂-O), 1.91 (m, ³J(H,Sn) = 95.4 Hz, 8 H, nBu CH₂), 1.55 (m, 8 H, nBu CH₂), 1.45 (t, ³J(H,H) = 7.6 Hz, ²J(H,Sn) = 70 Hz, 8 H, Sn-CH₂), 1.08 (t, ³J(H,H) = 7.3 Hz, ¹J(H,C) = 125.8 Hz, 12 H, nBu CH₃), 0.37 (s, ¹J(H,C) = 118.0 Hz, ¹J(H,Si) = 6.4 Hz, 12 H, Si-CH₃) ppm;

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 55.2 (Si-CH₂-O), 28.1 (²J(C,Sn) = 34 Hz, nBu CH₂), 27.5 (³J(C,Sn) = 79 Hz (¹¹⁷Sn) / 82 Hz (¹¹⁹Sn), nBu CH₂), 21.1 (¹J(C,Sn) = 598 Hz (¹¹⁷Sn) / 623 Hz (¹¹⁹Sn), Sn-CH₂), 14.3 (nBu CH₃), 1.8 (¹J(C,Si) = 58.3 Hz, Si-CH₃) ppm;

²⁹Si-NMR (60 MHz, C₆D₆): δ = 0.01 (²J(Si,Sn) = 20 Hz) ppm;

¹¹⁹Sn-NMR (112 MHz, C₆D₆): δ = -141.8 (br (Δν_{1/2} = 70 Hz), ¹J(Sn,C) = 616 Hz, ³J(C,Sn) = 85 Hz, ³J(Sn,Si) = 172 Hz) ppm;

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2955 (s), 2926 (s), 2895 (w, sh), 2870 (m), 2857 (s), 2798 (m), 2725 (vw), 1464 (m), 1456 (m), 1423 (w), 1375 (w), 1341 (vw), 1285 (vw), 1261 (vw, sh), 1244 (s),

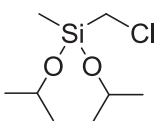
Experimenteller Teil

1207 (w), 1194 (vw), 1155 (w), 1075 (w), 982 (s), 926 (s), 883 (m), 869 (m), 824 (s), 803 (m), 741 (m), 690 (m), 673 (m), 634 (w), 619 (w), 595 (w) cm^{-1} ;

MS (FAB): m/z (%) $[\text{M}+\text{H}^+]$: 675.2 (16.4);

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{22}\text{H}_{52}\text{O}_4\text{Si}_2\text{Sn}_2$ (674.25): C 39.19, H 7.77, Si 8.33, Sn 35.21; gefunden: C 38.91, H 7.58, Si 8.29, Sn 35.3.

7.3.9 (Chlormethyl)(diisopropoxy)methylsilan



CMS 4

$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{ClO}_2\text{Si}$
210.08 g/mol

Imidazol (30.7 g, 452 mmol), 4-(Dimethylamino)pyridin (2.40 g, 20.0 mmol) und trockenes Isopropanol (32.0 mL, 422 mmol) wurden in abs. Dichlormethan (350 mL) unter Rühren gelöst. Bei 0 °C (Eis/Wasserbad) wurde langsam Dichlor(chlormethyl)methylsilan (32.1 g, 196 mmol) unter Bildung von weißem Imidazolhydrochlorid zugetropft. Anschließend wurde zunächst 2 h bei 0 °C gerührt, dann über Nacht (12 h) bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Zu dem Filtrat wurde langsam Ammoniumchloridlösung (10% in Wasser, 200 mL) gegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert (2 × 75 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (100 mL) und ges. NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und nach Filtration unter vermindertem Druck eingeeengt. (Chlormethyl)(diisopropoxy)methylsilan (39.1 g, 186 mmol, 95%) wurde als farblose Flüssigkeit durch fraktionierte Destillation erhalten.

Siedepunkt: 70 °C (20 mbar);

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ = 4.03 (sept, $^3J(\text{H,H})$ = 6.1 Hz, 2 H, CH), 2.62 (s, 2 H, Si- $\text{CH}_2\text{-Cl}$), 1.11 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.1 Hz, 18 H, CHCH_3), 0.23 (s, 3 H, Si- CH_3) ppm;

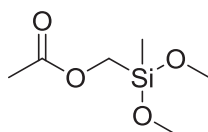
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): δ = 65.74 (CH), 27.9 (Si- $\text{CH}_2\text{-Cl}$), 25.8 (CHCH_3), -5.2 (Si- CH_3) ppm;

^{29}Si -NMR (99 MHz, C_6D_6): $\delta = -19.0$ ppm;

MS (70 eV): m/z (%) [$\text{M}^+ - \text{H}$]: 209.0 (3.1);

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{ClO}_2\text{Si}$ (210.08): C 45.59, H 9.09, Si 13.32;
gefunden: C 45.25, H 9.29, Si 13.25.

7.3.10 (Acetoxymethyl)dimethoxymethylsilan



AMS 2

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Si}$
178.07 g/mol

Kaliumacetat (64.4 g, 656 mmol) und Tetrabutylphosphoniumbromid (3.85 g, 11.1 mmol) wurden unter Rühren in (Chlormethyl)dimethoxymethylsilan (**CMS 2**) (86.0 g, 556 mmol) und trockenem Diphenylether (100 mL) suspendiert. Das Gemisch wurde für 8 h bei 110 °C gerührt, wobei die Suspension leicht gelb wurde. Nach Filtration und Destillation wurde das Produkt (89.4 g, 501 mmol, 90%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Siedepunkt: 70 °C (20 mbar);

^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.85$ (s, 2 H, Si- CH_2 -O), 3.33 (s, 6 H, O- CH_3), 1.68 (s, 3 H, CO- CH_3), 0.14 (s, 3 H, Si- CH_3) ppm;

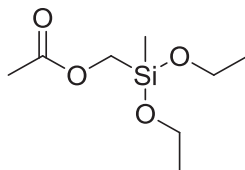
^{13}C -NMR (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 170.7$ (C=O), 53.7 (Si- CH_2 -O), 50.2 (O- CH_3), 20.2 (CO- CH_3), -6.1 (Si- CH_3) ppm;

^{29}Si -NMR (99 MHz, C_6D_6): $\delta = -11.2$ ppm;

MS (70 eV): m/z (%) [M^+]: 177.7 (1.2);

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Si}$ (178.07): C 40.43, H 7.92, Si 15.76;
gefunden: C 40.27, H 7.54, Si 15.63.

7.3.11 (Acetoxymethyl)diethoxymethylsilan



AMS 3
 $C_8H_{18}O_4Si$
206.10 g/mol

Kaliumacetat (56.7 g, 578 mmol) und Tetrabutylphosphoniumbromid (3.32 g, 9.80 mmol) wurden unter starkem Rühren in (Chlormethyl)diethoxymethylsilan (89.5 g, 490 mmol) suspendiert. Das Gemisch wurde für 8 h bei 110 °C gerührt, anschließend auf Raumtemperatur gekühlt und mit trockenem Dichlormethan (100 mL) versetzt. Nach Filtration wurde Dichlormethan unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt destillativ gereinigt. Dabei wurde **AMS 3** als farblose Flüssigkeit (90.1 g, 437 mmol, 89%) erhalten.

Siedepunkt: 77 °C (16 mbar);

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 3.90 (s, 2 H, Si- CH_2 -O), 3.66 (q, $^3J(H,H)$ = 7.0 Hz, 4 H, CH_2 - CH_3), 1.69 (s, 3 H, CO- CH_3), 1.10 (t, $^3J(H,H)$ = 7.0 Hz, 6 H, CH_2 - CH_3), 0.20 (s, 3 H, Si- CH_3) ppm;

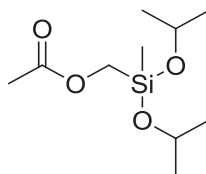
^{13}C -NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 170.7 (C=O), 58.6 (CH_2 - CH_3), 54.3 (Si- CH_2 -O), 20.3 (CO- CH_3), 18.6 (CH_2 - CH_3), -5.1 (Si- CH_3);

^{29}Si -NMR (99 MHz, C_6D_6): δ = -15.0 ppm;

MS (70 eV): m/z (%) [M^+]: 206.1 (0.4);

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_8H_{18}O_4Si$ (206.10): C 46.57, H 8.79, Si 13.61; gefunden: C 46.43, H 8.90, Si 13.47.

7.3.12 (Acetoxymethyl)diisopropoxymethylsilan



AMS 4

$C_{10}H_{22}O_4Si$
234.13 g/mol

Kaliumacetat (22.0 g, 224 mmol) und Tetrabutylphosphoniumbromid (1.31 g, 3.80 mmol) wurden in (Chlormethyl)diisopropoxymethylsilan (40.0 g, 190 mmol) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde unter kräftigem Rühren bei 110 °C für 6 h belassen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch mit Dichlormethan (100 mL) verdünnt und auf Wasser (100 mL) gegossen. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase mit Dichlormethan (2 × 50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (75 mL) und ges. Natriumchloridlösung (75 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde mittels Destillation gereinigt. Dabei wurde **AMS 4** (41.0 g, 175 mmol, 92%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Siedepunkt: 70 °C (6 mbar);

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 4.07 (sept, $^3J(H,H)$ = 6.1 Hz, 2 H, CH), 3.90 (s, 2 H, Si- CH_2 -O), 1.71 (s, 3 H, CO- CH_3), 1.12 (d, $^3J(H,H)$ = 6.1 Hz, 12 H, CH- CH_3), 0.22 (s, 3 H, Si- CH_3) ppm;

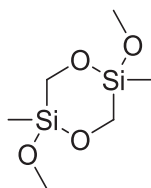
^{13}C -NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 170.6 (C=O), 65.5 (CH), 54.9 (Si- CH_2 -O), 25.8 (CH- CH_3), 20.4 (CO- CH_3), -4.1 (Si- CH_3) ppm;

^{29}Si -NMR (99 MHz, C_6D_6): δ = -17.9 ppm;

MS (70 eV): m/z (%) [M^+]: 234.0 (0.2);

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{10}H_{22}O_4Si$ (234.13): C 51.25, H 9.46, Si 11.98; gefunden: C 51.40, H 9.26, Si 12.16.

7.3.13 2,5-Dimethoxy-2,5-dimethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan



OSC 2
 $C_6H_{16}O_4Si_2$
208.06 g/mol

Analog **AAV 1**: Dioctylzinnoxid (200 mg, 553 μ mol), (Acetoxymethyl)dimethoxymethylsilan (19.7 g, 111 mmol), 120 °C, 650-20 mbar. Die Reaktion startete nach ca. 30 min. Das cyclische Silan **OSC 2** (9.83 g, 47.2 mmol, 85%) wurde durch Destillation als farblose Flüssigkeit erhalten.

Siedepunkt: 36 °C ($4.0 \cdot 10^{-1}$ mbar, 90-110 °C Ölbadtemperatur)

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 3.69 (m, 4 H, Si- CH_2 -O), 3.51 und 3.35 (s, 6 H, O- CH_3), 0.08 und 0.00 (s, 6 H, Si- CH_3) ppm;

^{13}C -NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 54.9 und 54.4 (Si- CH_2 -O), 50.4 und 50.3 (O- CH_3), -5.4 und -5.5 (Si- CH_3) ppm;

^{29}Si -NMR (99 MHz, C_6D_6): δ = -13.8 und -14.0 ppm;

MS (70 eV): m/z (%) [M^+]: 208.1 (44.2);

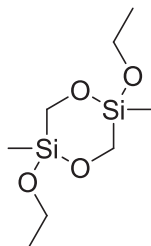
Elementaranalyse berechnet (%) für $C_6H_{16}O_4Si_2$ (208.06): C 34.59, H 7.74, Si 26.96; gefunden: C 34.55, H 7.59, Si 26.83.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: Kristalle des *trans*-Isomers von **OSC 2** konnten durch Kühlung des Isomerengemisches auf -20 °C erhalten werden. Nach Filtration wurden diese vorsichtig mit Pentan gewaschen. Ein farbloser Kristall wurde anschließend an der Spitze eines Glasfadens fixiert, mit perfluoriertem Ether versetzt und im Diffraktometer vermessen.

Tabelle 5: Kristalldaten und Messparameter der Verbindung *trans*-OSC 2.

Summenformel	C ₆ H ₁₆ O ₄ Si ₂
Molekulargewicht / g·mol ⁻¹	208.37
Temperatur / K	123
Kristallbeschreibung	farbloser Block
Kristalldimensionen / mm ³	0.17 × 0.18 × 0.23
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Elementarzelle	$a = 12.1313(17)$, $b = 6.8248(7)$, $c = 17.045(3) \text{ \AA}$ $\beta = 130.098(9)^\circ$
Volumen / \AA ³	$V = 1079.5(3)$
Z	4
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) / \text{mm}^{-1}$	0.307
$\rho_{\text{ber.}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.282
Messbereich $\theta / ^\circ$	3.12-25.36°
Anzahl gemessener Daten	11940
Anzahl unabhängiger Daten [$I_o > 2\sigma(I_o)$ / alle Daten / R_{int}]	857 / 965 / 0.061
Anzahl Daten / Beschränkungen / Parameter	965 / 0 / 57
R1 [$I_o > 2\sigma(I_o)$ / alle Daten]	0.0416 / 0.0465
wR2 [$I_o > 2\sigma(I_o)$ / alle Data]	0.1082 / 0.1097
Güte der Anpassung (GOF)	1.157
$\Delta\rho_{\text{max/min}} / \text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.48/-0.21

7.3.14 2,5-Diethoxy-2,5-dimethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan



OSC 3

$C_8H_{20}O_4Si_2$
236.09 g/mol

Nach **AAV 1**: Dioctylzinnoxid (198 mg, 547 μ mol), (Acetoxymethyl)diethoxymethylsilan (22.6 g, 109 mmol), 120 °C, 600-10 mbar. Die Reaktion startete nach ca. 45 min. Durch Destillation wurde **OSC 3** (11.0 g, 46.7 mmol, 85%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Siedepunkt: 46 °C ($1.4 \cdot 10^{-1}$ mbar, 130-135 °C Ölbadtemperatur)

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 3.72 (m, 8 H, CH_2-CH_3 und $Si-CH_2-O$), 1.14 und 1.10 (t, $^3J(H,H) = 7.0$ Hz, 6 H, CH_2-CH_3), 0.14 und 0.06 (s, 6 H, $Si-CH_3$) ppm;

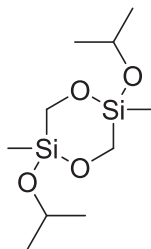
^{13}C -NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 58.8 und 58.7 (CH_2-CH_3), 55.2 und 54.7 ($Si-CH_2-O$), 18.7 und 18.6 (CH_3-CH_2), -4.90 und -4.86 ($Si-CH_3$) ppm;

^{29}Si -NMR (99 MHz, C_6D_6): δ = -15.5 und -15.2 ppm;

MS (70 eV): m/z (%) [M^+]: 236.2 (26.8);

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_8H_{20}O_4Si_2$ (236.09): C 40.64, H 8.53, Si 23.76; gefunden: C 40.69, H 8.80, Si 23.91.

7.3.15 2,5-Diisopropoxy-2,5-dimethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan



OSC 4

$C_{10}H_{24}O_4Si_2$
264.12 g/mol

Nach **AAV 1**: Dioctylzinnoxid (92.2 mg, 255 μ mol), (Acetoxymethyl)diisopropoxymethylsilan (12.0 g, 51.0 mmol), 125 °C, 500-5 mbar. Die Reaktion startete nach ca. 1 h. Durch Destillation (5 cm lange Vigreuxkolonne ohne Vakuummantel) wurde **OSC 4** (5.58 g, 21.1 mmol, 83%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Siedepunkt: 36 °C ($1.6 \cdot 10^{-2}$ mbar, Ölbadtemperatur 120 °C)

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 4.18 und 4.09 (sept, $^3J(H,H)$ = 6.1 Hz, 2 H, CH), 3.72 (m, 4 H, Si- CH_2 -O), 1.16 und 1.12 (dd, $^3J(H,H)$ = 6.1 Hz, 12 H, CH- CH_3), 0.16 und 0.09 (s, 6 H, Si- CH_3) ppm;

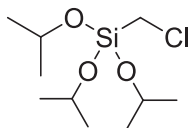
^{13}C -NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 65.7 und 65.7 (CH), 55.3 und 55.0 (Si- CH_2 -O), 25.9 und 25.9 (CH- CH_3), -4.3 und -4.4 (Si- CH_3) ppm;

^{29}Si -NMR (99 MHz, C_6D_6): δ = -16.7 und -17.0 ppm;

MS (70 eV): m/z (%) [M^+]: 264.2 (7.0);

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{10}H_{24}O_4Si_2$ (264.12): C 45.41, H 9.15, Si 21.24; gefunden: C 45.40, H 9.26, Si 21.16.

7.3.16 (Chlormethyl)triisopropoxysilan



CMS 4

$C_{10}H_{23}ClO_3Si$
254.11 g/mol

Imidazol (43.4 g, 637 mmol), 4-(Dimethylamino)pyridin (3.70 g, 30.0 mmol) und trockenes Isopropanol (48.0 mL, 627 mmol) wurden in trockenem Dichlormethan (350 mL) unter Rühren gelöst und mit Hilfe eines Eisbades auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde langsam (Chlormethyl)trichlorsilan (36.6 g, 199 mmol) unter Bildung von weißem Imidazolhydrochlorid zugetropft. Anschließend wurde 2 h bei 0 °C gerührt, dann über Nacht (12 h) bei Raumtemperatur. Zur Aufarbeitung wurde filtriert und der Feststoff verworfen. Zu dem Filtrat wurde langsam Ammoniumchloridlösung (10% in Wasser, 200 mL) gegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert (2 × 75 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (100 mL) und ges. NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und nach Filtration unter vermindertem Druck eingeeengt. (Chlormethyl)(triisopropoxy)silan (49.0 g, 192 mmol, 97%) wurde als farblose Flüssigkeit durch fraktionierte Destillation erhalten.

Siedepunkt: 60 °C (5 mbar);

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 4.28 (sept, $^3J(H,H)$ = 6.1 Hz, 3 H, CH), 2.69 (s, 2 H, Si- CH_2 -Cl), 1.19 (d, $^3J(H,H)$ = 6.1 Hz, 18 H, CH- CH_3) ppm;

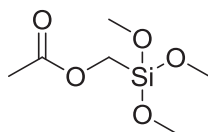
^{13}C -NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 66.2 (CH), 25.6 (CH_2 - CH_3), 25.2 (Si- CH_2 -Cl) ppm;

^{29}Si -NMR (99 MHz, C_6D_6): δ = -61.3 ppm;

MS (70 eV): m/z (%) [$M^+ - H$]: 253.0 (3.4);

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{10}H_{23}ClO_3Si$ (254.11): C 47.13, H 9.10, Si 11.02; gefunden: C 47.61, H 9.26, Si 11.07.

7.3.17 (Acetoxymethyl)trimethoxysilan



AMS 5
 $C_6H_{14}O_5Si$
 194.06 g/mol

Kaliumacetat (95.2 g, 558 mmol) und Tetrabutylphosphoniumbromid (3.79 g, 11.2 mmol) wurden unter Rühren in (Chlormethyl)trimethoxysilan **CMS 5** (86.0 g, 556 mmol) und Hydroseal G 400 H (150 mL) suspendiert. Das Gemisch wurde für 4 h bei 110 °C gerührt, wobei sich die Suspension leicht gelb färbte. Nach Filtration und Destillation wurde **AMS 5** (101 g, 520 mmol, 93%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Siedepunkt: 85 °C (20 mbar);

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 3.93 (s, 2 H, Si- CH_2 -O), 3.42 (s, 9 H, O- CH_3), 1.66 (s, 3 H, CO- CH_3) ppm;

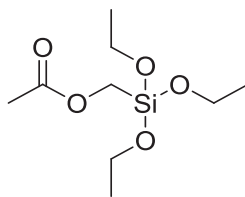
^{13}C -NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 170.5 (C=O), 50.8 (Si- CH_2 -O), 50.6 (O- CH_3), 20.2 (CO- CH_3) ppm;

^{29}Si -NMR (99 MHz, C_6D_6): δ = -53.3 ppm;

MS (70 eV): m/z (%) [M^+]: 193.8 (0.1);

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_6H_{14}O_5Si$ (194.06): C 40.43, H 7.92, Si 15.76; gefunden: C 37.45, H 7.42, Si 14.43.

7.3.18 (Acetoxymethyl)triethoxysilan



AMS 6
 $C_9H_{20}O_5Si$
236.11 g/mol

Kaliumacetat (52.5 g, 535 mmol) und Tetrabutylphosphoniumbromid (3.08 g, 9.03 mmol) wurden unter starkem Rühren in (Chlormethyl)triethoxysilan (96.4 g, 453 mmol) suspendiert. Das Gemisch wurde für 7 h bei 110 °C gerührt, anschließend auf Raumtemperatur gekühlt und mit trockenem Dichlormethan (150 mL) versetzt. Nach Filtration wurde Dichlormethan unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt destillativ gereinigt. Dabei wurde **AMS 6** als farblose Flüssigkeit (97.2 g, 411 mmol, 91%) erhalten.

Siedepunkt: 84 °C (10 mbar);

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 3.99 (s, 2 H, Si- CH_2 -O), 3.80 (q, $^3J(H,H)$ = 7.0 Hz, 6 H, CH_2 - CH_3), 1.69 (s, 3 H, CO- CH_3), 1.13 (t, $^3J(H,H)$ = 7.0 Hz, 9 H, CH_2 - CH_3) ppm;

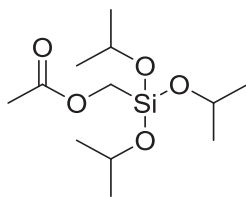
^{13}C -NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 170.5 (C=O), 59.0 (CH_2 - CH_3), 51.7 (Si- CH_2 -O), 20.3 (CO- CH_3), 18.5 (CH_2 - CH_3), ppm;

^{29}Si -NMR (99 MHz, C_6D_6): δ = -56.5 ppm;

MS (70 eV): m/z (%) [M^+]: 236.5 (0.5);

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_9H_{20}O_5Si$ (236.11): C 45.74, H 8.53, Si 11.88; gefunden: C 46.12, H 8.74, Si 11.96.

7.3.19 (Acetoxymethyl)triisopropoxysilan



AMS 7
 $C_{12}H_{26}O_5Si$
 278.15 g/mol

Kaliumacetat (18.2 g, 185 mmol) und Tetrabutylphosphoniumbromid (1.09 g, 3.14 mmol) wurden in (Chlormethyl)triisopropoxysilan (40.0 g, 157 mmol) unter kräftigem Rühren suspendiert und für 8 h auf 110 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch mit Dichlormethan (100 mL) verdünnt und auf Wasser (100 mL) gegossen. Die Phasen wurden getrennt, anschließend wurde die wässrige Phase mit Dichlormethan (2 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (75 mL) und ges. Natriumchloridlösung (75 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Rohprodukt mittels Destillation gereinigt, wodurch **AMS 7** (39.6 g, 142 mmol, 91%) als farblose Flüssigkeit erhalten wurde.

Siedepunkt: 80 °C (6 mbar);

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 4.27 (sept, $^3J(H,H)$ = 6.1 Hz, 3 H, CH), 3.98 (s, 2 H, Si- CH_2 -O), 1.71 (s, 3 H, CO- CH_3), 1.18 (d, $^3J(H,H)$ = 6.1 Hz, 18 H, CH- CH_3) ppm;

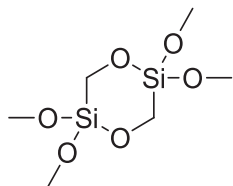
^{13}C -NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 170.5 (C=O), 65.8 (CH), 52.4 (Si- CH_2 -O), 25.6 (CH- CH_3), 20.4 (CO- CH_3) ppm;

^{29}Si -NMR (99 MHz, C_6D_6): δ = -59.5 ppm;

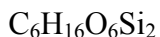
MS (70 eV): m/z (%) [M^+]: 278.1 (0.5);

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{12}H_{26}O_5Si$ (278.15): C 51.77, H 9.41, Si 10.09; gefunden: C 51.68, H 9.23, Si 10.40.

7.3.20 2,2,5,5-Tetramethoxy-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan



OSC 5



240.05 g/mol

Nach **AAV 1**: Dioctylzinnoxid (166 mg, 459 μmol), (Acetoxymethyl)trimethoxysilan (17.8 g, 91.8 mmol), 120 °C, 650-10 mbar. Die Reaktion startete nach ca. 30 min. Durch Destillation wurde das cyclische Silan **OSC 5** (8.62 g, 35.8 mmol, 78%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Siedepunkt: 82 °C ($1.0 \cdot 10^{-3}$ mbar, Ölbadtemperatur 135 °C);

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.80$ (br, 4 H, Si- $\text{CH}_2\text{-O}$), 3.40 (br, 12 H, O- CH_3) ppm;

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.82$ (s, $^2J(\text{H},\text{Si}) = 4.5$ Hz, 4 H, Si- $\text{CH}_2\text{-O}$), 3.58 (s, 12 H, O- CH_3) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): $\delta = 52.4$ (Si- $\text{CH}_2\text{-O}$), 50.5 (O- CH_3) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 51.8$ (s, $^1J(\text{C},\text{Si}) = 103.5$ Hz, Si- $\text{CH}_2\text{-O}$), 50.2 (O- CH_3) ppm;

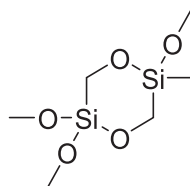
$^{29}\text{Si-NMR}$ (72 MHz, C_6D_6): $\delta = -53.3$ ppm;

$^{29}\text{Si-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = -53.8$ (s, $^1J(\text{Si},\text{C}) = 103.2$ Hz) ppm;

MS (70 eV): m/z (%) [M^+]: 240.2 (43.9);

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_6\text{Si}_2$ (240.05): C 29.98, H 6.71, Si 23.37; gefunden: C 30.30, H 6.95, Si 23.57.

7.3.21 2,2,5-Trimethoxy-5-methyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan



TMM

$C_6H_{16}O_5Si_2$
224.36 g/mol

TMM kann bei der Synthese von 2,2,5,5-Tetramethoxy-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan als Nebenprodukt entstehen, wenn (Acetoxymethyl)trimethoxysilan mit technischem Reinheitsgrad für die Synthese verwendet wird. Grund hierfür sind Verunreinigungen durch (Acetoxymethyl)dimethoxymethylsilan. Die NMR Signale von **TMM** werden teilweise durch die von **OSC 5** überlagert.

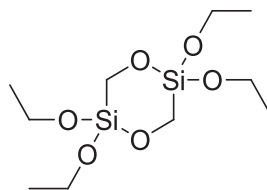
1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 3.60$ (s), 3.57 (s), 3.56 (s), 0.16 (s, $^2J(H,Si) = 7.2$ Hz, Si- CH_3) ppm;

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 55.3$ (O- CH_3), 51.0 (Si- CH_2 -O), -6.3 (Si- CH_3) ppm;

^{29}Si -NMR (60 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -13.5$ (Si(Me)OMe), -53.6 (Si(OMe) $_2$) ppm;

MS (70 eV): m/z (%) [M^+]: 224.1 (18.6).

7.3.22 2,2,5,5-Tetraethoxy-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan



OSC 6

$C_{10}H_{24}O_6Si_2$
296.11 g/mol

Nach **AAV 1**: Dioctylzinnoxid (131.4 mg, 364 μ mol), (Acetoxymethyl)triethoxysilan (17.2 g, 72.8 mmol), 120 °C, 600-5 mbar. Die Reaktion startete nach ca. 45 min. Nach Reinigung durch Destillation wurde das Produkt (8.52 g, 28.7 mmol, 79%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Siedepunkt: 86 °C ($1.0 \cdot 10^{-3}$ mbar, Ölbadtemperatur 138 °C);

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 3.80 (m, 12 H, CH_2-CH_3 und $Si-CH_2-O$), 1.12 (m, 12 H, CH_2-CH_3) ppm;

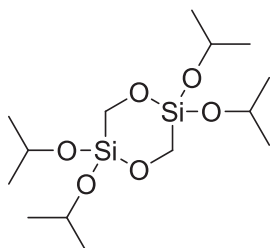
^{13}C -NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 59.1 (CH_2-CH_3), 53.3 ($Si-CH_2-O$), 18.5 (CH_2-CH_3) ppm;

^{29}Si -NMR (99 MHz, C_6D_6): δ = -55.3 ppm;

MS (70 eV): m/z (%) [M^+]: 296.1 (25.9);

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{10}H_{24}O_6Si_2$ (296.11): C 40.51, H 8.16, Si 18.95;
gefunden: C 40.42, H 8.15, Si 18.97.

7.3.23 2,2,5,5-Tetraisopropoxy-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan



OSC 7

$C_{14}H_{32}O_6Si_2$
352.17 g/mol

Nach **AAV 1**: Dioctylzinnoxid (77.5 mg, 215 μ mol), (Acetoxymethyl)triisopropoxysilan (12.0 g, 42.9 mmol), 125 °C, 500-5 mbar. Die Reaktion startete nach ca. 1 h. Durch Destillation (ohne Vigreuxkolonne) wurde das cyclische Silan **OSC 7** (6.78 g, 16.4 mmol, 76%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Siedepunkt: 52 °C ($1.0 \cdot 10^{-3}$ mbar, Ölbadtemperatur 110 °C);

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 4.43 (sept, $^3J(H,H)$ = 6.1 Hz, 4 H, CH), 3.92 (m, 4 H, Si- CH_2 -O), 1.19 (d, $^3J(H,H)$ = 6.4 Hz, 24 H, CH- CH_3) ppm;

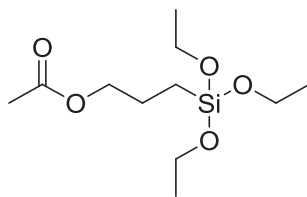
^{13}C -NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 66.1 (CH), 53.8 (Si- CH_2 -O), 25.7 (CH- CH_3) ppm;

^{29}Si -NMR (99 MHz, C_6D_6): δ = -56.9 ppm;

MS (70 eV): m/z (%) [M^+]: 352.2 (20.1);

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{14}H_{32}O_6Si_2$ (352.17): C 47.69, H 9.15, Si 15.93; gefunden: C 47.64, H 9.07, Si 15.82.

7.3.24 (3-Acetoxypropyl)triethoxysilan



13

$C_{11}H_{24}O_5Si$
264.14 g/mol

Kaliumacetat (44.5 g, 453 mmol) und Tetrabutylphosphoniumbromid (2.66 g, 7.68 mmol) wurden unter starkem Rühren in (3-Chlorpropyl)triethoxysilan **12** (92.5 g, 384 mmol) suspendiert. Das Gemisch wurde für 6 h bei 110 °C gerührt, anschließend auf Raumtemperatur gekühlt und mit trockenem Dichlormethan (150 mL) versetzt. Nach Filtration wurde Dichlormethan unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt destilliert. Dabei wurde Silan **13** als farblose Flüssigkeit (84.9 g, 321 mmol, 84%) erhalten.

Siedepunkt: 62 °C ($1.0 \cdot 10^{-3}$ mbar);

1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 4.03 (t, $^3J(H,H)$ = 6.9 Hz, 2 H, COO- CH_2), 3.82 (q, $^3J(H,H)$ = 7.0 Hz, 6 H, SiO- CH_2), 2.04 (s, 3 H, CO- CH_3), 1.73 (m, 2 H, Si- CH_2 - CH_2), 1.22 (t, $^3J(H,H)$ = 7.0 Hz, 9 H, SiO- CH_2 - CH_3), 0.64 (m, 2 H, Si- CH_2) ppm;

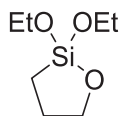
^{13}C -NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 170.1 (C=O), 66.5 (COO- CH_2), 58.5 (COO- CH_2), 22.9 (Si- CH_2 - CH_2), 20.5 (CO- CH_3), 18.6 (SiO- CH_2 - CH_3), 7.1 (Si- CH_2) ppm;

^{29}Si -NMR (99 MHz, C_6D_6): δ = -46.4 ppm;

MS (70 eV): m/z (%) [M^+ - CH_3]: 249.2 (5.3);

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{11}H_{24}O_5Si$ (264.14): C 49.97, H 9.15, Si 10.62; gefunden: C 49.98, H 9.17, Si 10.78.

7.3.25 2,2-Diethoxy-1-oxa-2-silacyclopentan



14
 $C_7H_{16}O_3Si$
 176.09 g/mol

Die Reaktions- sowie Destillationsapparatur wurde vor Verwendung mit Trimethylchlorsilan silyliert. Dioctylzinnoxid (124 mg, 344 μ mol, 0.5 mol%) wurde in (3-Acetoxypropyl)triethoxysilan (18.2 g, 68.8 mmol) unter Rühren suspendiert. Das Gemisch wurde in einem 50 mL Schlenkkolben mit aufgesetzter Vigreuxkolonne und Mikrodestillationsapparatur bei 600 mbar auf 110 °C erhitzt. Die Reaktion startete nach 20 min unter heftiger Entwicklung von Ethylacetat. Der Druck wurde innerhalb von 8 h auf 300 mbar vermindert. Das Silan **14** (9.15 g, 51.9 mmol, 75%) wurde als farblose Flüssigkeit erhalten, die bei Raumtemperatur rasch gelartig erstarrte.

Siedepunkt: 87 °C (6 mbar, Ölbadtemperatur 125 °C);

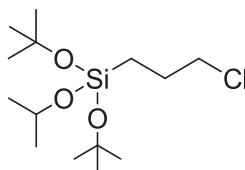
1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 4.08-3.57 (m, 6 H, SiO- CH_2 - CH_3 und Si- CH_2 -O), 2.06-1.56 (m, 2 H, Si-O- CH_2 - CH_2), 1.33-0.95 (m, 6 H, SiO- CH_2 - CH_3), 0.90-0.37 (m, 2 H, CH_2 -Si) ppm;

^{13}C -NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 65.4 (SiO- CH_2 - CH_3), 58.5 (Si-O- CH_2), 26.7 (Si-O- CH_2 - CH_2), 18.7 (SiO- CH_2 - CH_3), 6.9 (CH_2 -Si) ppm;

^{29}Si -NMR (99 MHz, C_6D_6): δ = -45.6 ppm;

MS (70 eV) für $C_7H_{16}O_3Si$ (176.09): m/z (%) [M^+]: 175.8 (2.8);

7.3.26 (3-Chlorpropyl)di(*tert*-butoxy)isopropoxysilan



16

C₁₄H₃₁ClO₃Si
310.17 g/mol

DMAP (250 mg, 2.05 mmol) und (3-Chlorpropyl)trichlorsilan **15** (43.3 g, 205 mmol) wurden in 400 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Bei –10 °C (Bad aus Eiswasser und Kochsalz) wurde N-Methylimidazol (52.1 g, 635 mmol) zugegeben. Anschließend wurde innerhalb von 4 h eine Lösung von trockenem *tert*-Butanol (30.5 g, 412 mmol) in Dichlormethan (160 mL) bei –60 bis –40 °C (Kältebad aus Trockeneis in Isopropanol) zugetropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Bei –10 °C wurde trockenes Isopropanol (23.5 mL, 307 mmol) innerhalb von 40 min zugetropft und das Gemisch anschließend bei Raumtemperatur für 24 h gerührt. Zur Aufarbeitung wurde Wasser (200 mL) zugegeben und nach Trennung der Phasen die organische Phase mit Natriumhydrogencarbonatlösung (10% in Wasser, 2 × 100 mL) und gesättigter NaCl-Lösung (150 mL) gewaschen. Nach Trocknung über MgSO₄ wurde nach Filtration Dichlormethan unter vermindertem Druck entfernt. Das leicht gelbliche Rohprodukt wurde destillativ gereinigt, wodurch **16** (55.6 g, 179 mmol, 87%) als farblose Flüssigkeit erhalten wurde.

Siedepunkt: 95 °C (7 mbar);

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 4.18 (sept, ³J(H,H) = 6.1 Hz, 1 H, CH), 3.30 (t, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 2 H, CH₂-Cl), 1.92 (m, 2 H, Si-CH₂-CH₂), 1.31 (s, 18 H, SiO-C-CH₃), 1.17 (d, ³J(H,H) = 6.1 Hz, 6 H, CH-CH₃), 0.64 (m, 2H, Si-CH₂) ppm;

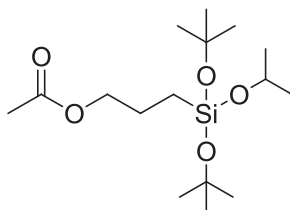
¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 72.6 (SiO-C-CH₃), 65.1 (CH), 47.8 (CH₂-Cl), 31.8 (SiO-C-CH₃), 27.9 (Si-CH₂-CH₂), 25.8 (CH-CH₃), 13.3 (Si-CH₂) ppm;

²⁹Si-NMR (99 MHz, C₆D₆): δ = –57.7 ppm;

MS (CI): *m/z* (%) [M+H]⁺: 311.0 (100.0);

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{14}H_{31}ClO_3Si$ (310.17): C 54.08, H 10.05, Si 9.03; gefunden: C 54.14, H 10.36, Si 9.05.

7.3.27 (3-Acetoxypropyl)di(*tert*-butoxy)isopropoxysilan



17

$C_{16}H_{34}O_5Si$
334.22 g/mol

Kaliumacetat (20.0 g, 203 mmol) und Tetrabutylphosphoniumbromid (1.17 g, 3.45 mmol) wurden unter starkem Rühren in (3-Chlorpropyl)di(*tert*-butoxy)isopropoxysilan (53.6 g, 172 mmol) suspendiert. Das Gemisch wurde für 6 h bei 110 °C gerührt, anschließend auf Raumtemperatur gekühlt und mit trockenem Dichlormethan (150 mL) versetzt. Nach Filtration wurde Dichlormethan unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt destilliert. Dabei wurde **17** als farblose Flüssigkeit (55.9 g, 167 mmol, 97%) erhalten.

Siedepunkt: 70 °C ($1.0 \cdot 10^{-3}$ mbar);

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 4.20 (sept, $^3J(H,H) = 6.1$ Hz, 1 H, CH), 4.11 (t, $^3J(H,H) = 7.0$ Hz, 2 H, CH_2 -OAc), 1.89 (m, 2H, Si- CH_2 - CH_2), 1.68 (s, 3 H, CO- CH_3), 1.33 (s, 18 H, SiO-C- CH_3), 1.19 (d, $^3J(H,H) = 6.1$ Hz, 6 H, CH- CH_3) 0.60 (m, 2H, Si- CH_2) ppm;

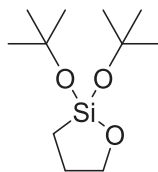
^{13}C -NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 170.2 (C=O), 72.6 (SiO-C- CH_3), 66.9 CH_2 -Cl), 65.1 (CH), 31.9 (C- CH_3), 25.8 (CH- CH_3), 23.6 (Si- CH_2 - CH_2), 20.6 (CO- CH_3), 11.8 (Si- CH_2) ppm;

^{29}Si -NMR (99 MHz, C_6D_6): δ = -57.3 ppm;

MS (CI): m/z (%) $[M+H]^+$: 335.0 (12.8);

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{16}H_{34}O_5Si$ (334.22): C 57.45, H 10.24, Si 8.40; gefunden: C 57.16, H 10.10, Si 8.36.

7.3.28 2,2-Di-*tert*-butoxy-1-oxa-2-silacyclopentan



18

C₁₁H₂₄O₃Si
232.15 g/mol

1,3-Diisothiocyanat-tetrabutyl-distannoxan **19** (229 mg, 383 μ mol, 1 mol%) wurde in (3-Acetoxypropyl)di(*tert*-butoxy)isopropoxysilan **17** (3.96 g, 17.0 mmol) unter Rühren gelöst und auf 120 °C erhitzt. Die Reaktion startete innerhalb von 20 min, wobei entstehendes Isopropylacetat dem Reaktionsgemisch durch Destillation entzogen wurde. Dabei wurde der Druck bis auf 10 mbar innerhalb von 6 h vermindert. Silan **18** (7.92 g, 34.1 mmol, 89%) wurde als farblose, nicht viskose Flüssigkeit erhalten.

Siedepunkt: 62 °C (5 mbar, Ölbadtemperatur 142 °C);

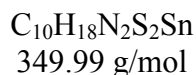
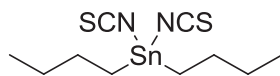
¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 3.72 (t, ³J(H,H) = 6.3 Hz, 2 H, SiO-CH₂), 1.72 (tt, ³J(H,H) = 6.3, 7.8 Hz, 2 H, Si-O-CH₂-CH₂), 1.36 (s, 18 H, SiO-C-CH₃), 0.90 (t, ³J(H,H) = 6.3 Hz, 2 H, Si-CH₂) ppm;

¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ = 73.3 (SiO-C-CH₃), 64.3 (SiO-CH₂), 31.8 (C-CH₃), 25.6 (SiO-CH₂-CH₂), 7.2 (Si-CH₂) ppm;

²⁹Si-NMR (99 MHz, C₆D₆): δ = -36.6 ppm;

MS (70 eV) für C₁₁H₂₄O₃Si (232.15): *m/z* (%) [M⁺]: 232.8 (1.0).

7.3.29 Dibutylzinndiisothiocyanat



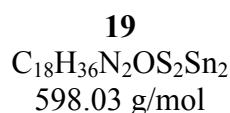
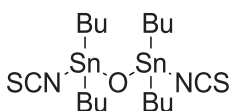
Natriumthiocyanat (13.3 g, 164.5 mmol) wurde unter Rühren in trockenem Methanol (100 mL) gelöst und anschließend zu einer Lösung von Dibutylzinnchlorid (25.0 g, 82.3 mmol) in trockenem Methanol (80 mL) zugetropft. Dabei fiel Natriumchlorid aus und die Suspension wurde rosa. Das Gemisch wurde für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wurde unter vermindertem Druck eingeeengt. Das rosafarbene Rohprodukt wurde aus trockenem Benzol umkristallisiert, dabei wurde Dibutylzinndiisothiocyanat (17.7 g, 50.7 mmol, 62%, Literatur 43%^[107]) als weißer, kristalliner Feststoff erhalten.

¹H NMR (500 MHz, CD₃OD): $\delta = 1.63$ (m, 4 H, Sn-CH₂-CH₂ und Sn-CH₂), 1.45 (h, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 2 H, CH₂-CH₃), 0.99 (t, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 3 H, CH₂-CH₃);

¹³C NMR (126 MHz, CD₃OD): $\delta = 142.0$ (NCS), 29.2 (CH₂), 28.6 (CH₂), 27.0 (CH₂), 14.2 (CH₃) ppm;

MS (CI): m/z (%) [M+H]⁺: 350.8 (100.0), berechnet für C₁₀H₁₈N₂S₂Sn: 349.99.

7.3.30 1,3-Diisothiocyanat-tetrabutyl-distannoxan



Dibutylzinnoxid (4.00 g, 16.1 mmol) und Dibutylzinndiisothiocyanat **18** (5.61 g, 16.1 mmol) wurden in trockenem Benzol (70 mL) suspendiert und unter Rückfluss für 12 h gerührt. Dabei gingen die Reaktanden in Lösung. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung unter vermindertem Druck eingeeengt, so dass das Produkt als weißer Feststoff (7.90 g, 13.2 mmol, 82%, Literatur 88%^[75]) ausfiel.

Experimenteller Teil

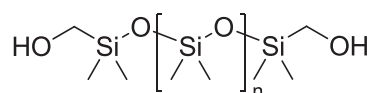
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.63$ (m, 8 H, Sn- CH_2 . CH_2 und Sn- CH_2), 1.48 (h, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.27 (h, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.03 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, 3 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 0.92 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, 3 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$);

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 148.7$ (NCS), 28.2 (CH_2), 27.4 (CH_2), 27.1 (CH_2), 26.9 (CH_2), 26.5 (CH_2), 13.6 (CH_3), 13.4 (CH_3) ppm;

Ein Signal für eine CH_2 -Gruppe wird vermutlich durch einen anderen Signal überlagert. Mit einem HSQC-Experiment konnte zusätzlich gezeigt werden, dass 6 CH_2 -Gruppen vorliegen.

MS (CI): m/z (%) $[\text{M}+\text{H}]^+$: 599.3 (4.4), berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{OS}_2\text{Sn}_2$: 598.03.

7.3.31 Darstellung von α,ω -Bis(hydroxymethyl)polydimethylsiloxanen



24a-c

7.3.31.1 Beispiel 1: Synthese ausgehend von dem Polysiloxan 23a

Analog **AAV 3**: α,ω -Bis(hydroxy)polydimethylsiloxan **23a** (124.4 g, 100 mmol, $M = 1244$ g/mol), Silan **OSC 1** (17.6 g, 100 mmol), Tetramethylguanidin (106 μL , 1.00 mmol), 4 h. Nach Aufreinigung wurde reines α,ω -Bis(hydroxymethyl)polydimethylsiloxan **24a** (141.5 g, 99.6 mmol, 100%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.33$ (s, 4 H, Si- $\text{CH}_2\text{-OH}$), 1.18 (s, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 0.10 (m, 109 H, Si- CH_3) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$ (91 MHz, CDCl_3): $\delta = 56.4$ (Si- $\text{CH}_2\text{-OH}$), 1.2-0.8 und -1.3 (Si- CH_3) ppm;

$^{29}\text{Si-NMR}$ (72 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.3$ (Si- $\text{CH}_2\text{-OH}$), -20.0, -21.4...-21.9 (Si- CH_3) ppm;

Elementaranalyse berechnet (%): C 33.15, H 9.36, Si 36.41; gefunden: C 32.91, H 8.20, Si 36.84.

GPC: M_n (1200 g/mol), M_w (1600 g/mol), PDI (1.3);

Viskosität: 33.5 cP;

DSC (T/°C): T_g (−119).

7.3.31.2 Beispiel 2: Synthese ausgehend von dem Polysiloxan 23b

Nach **AAV 3**: α,ω -Bis(hydroxy)polydimethylsiloxan **23b** (108.4 g, 25.0 mmol, M = 4337 g/mol), Silan **OSC 1** (4.41 g, 25.0 mmol), Tetramethylguanidin (26.4 μ L, 250 μ mol), Diethylether (40 mL), 6 h. Nach Aufreinigung wurde reines α,ω -Bis(hydroxymethyl)-polydimethylsiloxan **24b** (112.8 g, 25.0 mmol, 100%) erhalten.

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 3.33 (s, 4 H, Si-CH₂-OH), 1.12 (s, 2 H, CH₂-OH), 0.09 (m, 352 H, Si-CH₃) ppm;

¹³C-NMR (91 MHz, CDCl₃): δ = 56.4 (Si-CH₂-OH), 1.2-0.7 und −1.3 (Si-CH₃) ppm;

²⁹Si-NMR (72 MHz, C₆D₆): δ = 3.3 (Si-CH₂-OH), −19.3, −20.5...−21.7 (Si-CH₃) ppm;

Elementaranalyse berechnet (%): C 32.59, H 8.22, Si 37.47; gefunden: C 32.72, H 8.12, Si 37.24.

GPC: M_n (3500 g/mol), M_w (6800 g/mol), PDI (1.9);

Viskosität: 88.3 cP;

DSC (T/°C): T_g (−124), T_k (−77), T_{m1} (−52), T_{m2} (−50).

7.3.31.3 Beispiel 3: Synthese ausgehend von dem Polysiloxan 23c

Nach **AAV 3**: α,ω -Bis(hydroxy)polydimethylsiloxan **23c** (110.4 g, 8.00 mmol, M = 13806 g/mol), Silan **OSC 1** (1.41 g, 8.00 mmol), Tetramethylguanidin (8.5 μ L, 80.0 μ mol), Diethylether (200 mL), 8 h. Nach Aufreinigung wurde reines α,ω -Bis(hydroxymethyl)polydimethylsiloxan **24c** (111.9 g, 8.0 mmol, 100%) erhalten.

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 3.33 (s, 4 H, Si-CH₂-OH), 1.11 (s, 2 H, CH₂-OH), 0.10 (m, 1128 H, Si-CH₃) ppm;

¹³C-NMR (91 MHz, CDCl₃): δ = 56.4 (Si-CH₂-OH), 1.2-0.7 und −1.3 (Si-CH₃) ppm;

²⁹Si-NMR (72 MHz, C₆D₆): δ = 3.3 (Si-CH₂-OH), −19.4, −21.1...−21.7 (Si-CH₃) ppm;

Experimenteller Teil

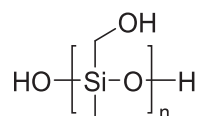
Elementaranalyse berechnet (%): C 32.45, H 8.19, Si 37.77; gefunden: C 32.89, H 8.17, Si 37.59.

GPC: M_n (18700 g/mol), M_w (33300 g/mol), PDI (1.8);

Viskosität: 838.5 cP;

DSC (T/°C): T_g (-126), T_k (-78), T_{m1} (-47), T_{m2} (-38).

7.3.32 Poly(hydroxymethyl)methylsiloxan durch unkatalysierte Hydrolyse von 2,5-Dimethoxy-2,5-dimethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan



26

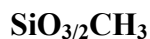
Silan **OSC 2** (5.20 g, 25.0 mmol) wurde in Methanol (50.0 mL) gelöst, mit Wasser (1.00 mL, 55.5 mmol) versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 1.5 h konnte vollständiger Umsatz durch ^1H - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie festgestellt werden. Das Lösungsmittel und überschüssiges Wasser wurden am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt, wodurch ein farbloser, elastischer Feststoff (4.61 g, 100%) entstand. Das Produkt war in Wasser, Methanol und DMSO löslich und setzte sich laut Massenspektrum aus linearen und cyclischen Oligomeren, $[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})\text{O}]_n$ mit $n = 4$ bis 21, zusammen.

^1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 4.22$ (br, 1H, Si- CH_2 -OH), 3.5-3.3, 3.09 (br, 2 H, Si- CH_2 -OH), 0.14 (br, 3H, Si- CH_3) ppm;

^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 54.0$ -53.7 (br, Si- CH_2 -OH), -0.5 bis -1.0(Si- CH_3) ppm;

^{29}Si -NMR (60 MHz, DMSO- d_6): $\delta = -19.5$ - -20.5 (s, cyclische Verbindungen, ca. 29 %), -21.0 - -23.0 (s und br, lineare Verbindungen, ca. 71 %) ppm;

7.3.33 Methylfunktionalisiertes Silica ($\text{SiO}_{3/2}\text{CH}_3$)_n durch basisch katalysierte Hydrolyse von 2,5-Dimethoxy-2,5-dimethyl-1,4-dioxo-2,5-disilacyclohexan unter Einfluss von Hitze



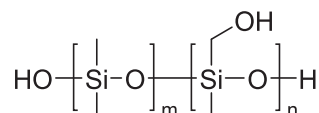
2,5-Dimethoxy-2,5-dimethyl-1,4-dioxo-2,5-disilacyclohexan (4.39 g, 21.1 mmol) wurde in Methanol (80 mL) gelöst. Unter Rühren wurde bei Raumtemperatur Tetramethylguanidin (0.5 mL, 4.21 mmol) und Wasser (22.7 g, 1.26 mol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluss erhitzt, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Zur Aufarbeitung wurde unter Vakuum eingeengt, abfiltriert, mit Methanol (4×50 mL) neutral gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Dabei wurde ein weißer, sehr feiner Feststoff erhalten (5.44 g, 96%), der in gängigen organischen Lösungsmitteln nicht löslich war.

^{13}C -Festkörper-NMR (75 MHz, CPMAS): $\delta = -3.8$ (s, Si-CH₃) ppm;

^{29}Si -Festkörper-NMR (60 MHz, CPMAS): $\delta = -56.7$ ((HO)SiO_{2/2}CH₃), $-65.9 - -66.5$ (br, SiO_{3/2}CH₃) ppm;

Elementaranalyse berechnet (%) für SiO_{3/2}CH₃: C 17.89, H 4.51, Si 41.84; gefunden: C 18.50, H 4.78, Si 40.11.

7.3.34 Poly[(hydroxymethyl)methyl-*co*-dimethyl]siloxan durch unkatalysierte Cohydrolyse von 2,5-Dimethoxy-2,5-dimethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan und Dimethoxydimethylsilan



27

2,5-Dimethoxy-2,5-dimethyl-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan (5.21 g, 25.0 mmol) und Dimethoxydimethylsilan (6.01 g, 50.0 mmol) wurden in Methanol (40 mL) gelöst und mit Wasser (2 mL, 110.7 mmol) versetzt. Das Gemisch wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels ^1H - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie verfolgt. Das Lösungsmittel und überschüssiges Wasser wurden am Rotationsverdampfer unter Vakuum entfernt. Als Rückstand verblieb das Produkt (8.1 g, 99%) als farblose, viskose Flüssigkeit, die in vielen gängigen Lösungsmitteln (Wasser, DMSO, Methanol, Ethanol, THF, Dioxan, Aceton, Dichlormethan, Chloroform und Acetonitril) gut löslich war. Laut Massenanalyse setzte sich das Produkt aus cyclischen und linearen Oligomeren, $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-]_m[-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})\text{O}-]_n$ mit $n+m = 4$ bis mindestens 18, zusammen.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.6\text{-}3.4$ (br, 2 H, $\text{Si-CH}_2\text{-OH}$), $0.2\text{-}0.1$ (br, 9H, Si-CH_3) ppm;

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 54.5\text{-}53.5$, $53.0 - 52.5$ (br, $\text{Si-CH}_2\text{-OH}$), 1.0 bis -0.5 , -1.5 bis -3 , -4 bis -5 (Si-CH_3) ppm;

^{29}Si -NMR (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 5$ bis -5 (Si-CH_3), -6 bis -12 (Si-CH_3), -15 bis -23 (Si-CH_3 , und $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})$), -25 bis -30 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})$) ppm;

Viskosität: 121.8 cP;

7.3.35 Carbinolfunktionalisiertes Silica ($\text{SiO}_{3/2}\text{CH}_2\text{OH}$)_n durch Dispersionshydrolyse von 2,2,5,5-Tetramethoxy-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan



31

Eine Wasser-in-Öl Mikroemulsion wurde hergestellt, indem Natrium-1,2-bis-(2-ethylhexyloxycarbonyl)-1-ethansulfonat (AOT, 1.67 g, 3.74 mmol), Wasser (0.45 g, 24.96 mmol), Kaliumhydroxid (4.67 mg, 83.2 μmol) und *n*-Heptan (11.0 mL, 74.9 mmol) gemischt wurden. Das Gemisch wurde unter Einleiten von Argon im Ultraschallbad entgast (30 min). Zu dieser transparenten, stabilen Lösung wurde 2,2,5,5-Tetramethoxy-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan (1.00 g, 4.16 mmol) zugetropft. Dabei fiel rasch ein weißer Feststoff aus. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht (14 h) gerührt. Im Ultraschallbad wurden Agglomerate homogenisiert, anschließend wurde abfiltriert und mit Heptan und Ethanol mehrmals gewaschen. Der weiße Feststoff (562 mg, 81%) wurde unter Vakuum getrocknet.

Zur Bestimmung der mittleren Teilchengröße wurde das Produkt durch Lösungsmitteltausch in Wasser dispergiert. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Partikel stets in Flüssigkeit dispergiert sind. Dazu wurden die Proben zentrifugiert und ein Teil des Lösungsmittels jeweils durch Wasser ersetzt.

^{13}C -Festkörper-NMR (75 MHz, CPMAS): $\delta = 51.4$ (s, Si-CH₂-OH) ppm;

^{29}Si -Festkörper-NMR (60 MHz, CPMAS, BBMAS): $\delta = -65.7$ (Schulter, ~10%, (HO)SiO_{2/2}CH₂OH), -75.5 (Hauptpeak, ~90%, SiO_{3/2}CH₂OH) ppm;

Elementaranalyse berechnet (%) für SiO_{3/2}CH₂OH: C 14.45, H 3.64, Si 33.79; gefunden: C 13.84, H 3.79, Si 32.06;

Oberfläche (BET): 298 m²/g;

Mittlere Teilchengröße (Lichtstreuung): 524 nm.

7.3.36 Carbinolfunktionalisiertes Silica ($\text{SiO}_{3/2}\text{CH}_2\text{OH}$)_n durch basisch katalysierte Hydrolyse von 2,2,5,5-Tetramethoxy-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan unter Stöber-Bedingungen



31

Ein Gemisch aus Wasser (0.40 g, 22.1 mmol), Ammoniaklösung (25% in Wasser, 1.50 mL, 20.0 mmol Ammoniak) und Methanol (94 mL) wurde durch Einleiten von Argon im Ultraschallbad entgast. Zu dieser Lösung wurde 2,2,5,5-Tetramethoxy-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan (4.38 g, 18.2 mmol) langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der dabei entstandene weiße Feststoff (2.39 g, 79%) wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

Zur Bestimmung der mittleren Teilchengröße wurde das Produkt durch Lösungsmitteltausch in Wasser dispergiert. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Partikel stets in Flüssigkeit dispergiert sind. Dazu wurden die Proben zentrifugiert und ein Teil des Lösungsmittels jeweils ersetzt.

^{13}C -Festkörper-NMR (75 MHz, CPMAS): $\delta = 51.0$ (s, Si-CH₂-OH) ppm;

^{29}Si -Festkörper-NMR (60 MHz, CPMAS, BBMAS): $\delta = -65.7$ (Schulter, ~10%, (HO)SiO_{2/2}CH₂OH), -75.2 (Hauptpeak, ~90%, SiO_{3/2}CH₂OH) ppm;

Elementaranalyse berechnet (%) für SiO_{3/2}CH₂OH: C 14.45, H 3.64, Si 33.79; gefunden: C 12.26, H 3.70, Si 40.49;

Oberfläche (BET): 132 m²/g;

Mittlere Teilchengröße (Lichtstreuung): 296 nm.

7.3.37 Carbinolfunktionalisiertes Silica $(\text{SiO}_{3/2}\text{CH}_2\text{OH})_n(\text{SiO}_{4/2})_m$ durch Dispersionshydrolyse von 2,2,5,5-Tetramethoxy-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan und Tetraethylorthosilicat



32

Eine Wasser-in-Öl Mikroemulsion wurde hergestellt, indem Natrium-1,2-bis-(2-ethylhexyloxycarbonyl)-1-ethansulfonat (AOT, 10.0 g, 22.5 mmol), Wasser (2.50 g, 138.8 mmol), Ammoniaklösung (25% in Wasser, 0.5 mL, 6.61 mmol) sowie Toluol (57.8 mL) gemischt und entgast wurden.

Zu dieser stabilen Lösung wurde TEOS (0.95 g, 4.56 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde 2,2,5,5-Tetramethoxy-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan (0.83 g, 3.46 mmol) langsam zugetropft. Innerhalb von 30 min wurde das Gemisch trüb. Nach einem Tag wurden die kolloidalen Silicapartikel zentrifugiert und zweimal mit Toluol gewaschen. Der weiße Feststoff (691 mg, 81%) wurde im Vakuum getrocknet.

Zur Bestimmung der mittleren Teilchengröße wurde das Produkt durch Lösungsmitteltausch von Toluol über Methanol in Wasser dispergiert. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Partikel stets in Flüssigkeit dispergiert sind.

^{13}C -Festkörper-NMR (75 MHz, CPMAS): $\delta = 51.4$ (s, Si-CH₂-OH) ppm;

^{29}Si -Festkörper-NMR (60 MHz, CPMAS, BBMAS): $\delta = -66.8$ (Schulter, (HO)SiO_{2/2}CH₂OH), -75.1 (Hauptpeak, SiO_{3/2}CH₂OH) ppm; -100.5 ((HO)SiO_{3/2}), -110.5 (SiO_{4/2})

Oberfläche (BET): 72 m²/g;

Mittlere Teilchengröße (Lichtstreuung): 44 nm (42%), 287 nm (58%).

7.3.38 Carbinolfunktionalisiertes Silica $(\text{SiO}_{3/2}\text{CH}_2\text{OH})_n(\text{SiO}_{4/2})_m$ durch Dispersionshydrolyse von 2,2,5,5-Tetraethoxy-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan und Tetraethylorthosilicat – Darstellung von sphärischen Partikeln



32

Ausgehend von Natrium-1,2-bis-(2-ethylhexyloxycarbonyl)-1-ethansulfonat (AOT, 10.0 g, 22.5 mmol), Wasser (2.50 g, 138.8 mmol), Ammoniaklösung (25% in Wasser, 0.5 mL, 6.61 mmol) sowie Toluol (57.8 mL) wurde eine Wasser-in-Öl Mikroemulsion hergestellt.

Tetraethylorthosilicat (0.95 g, 4.56 mmol) wurde zugetropft und das Reaktionsgemisch für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. 2,2,5,5-Tetraethoxy-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan (0.51 g, 1.73 mmol) wurde dann langsam bei 0 °C zugetropft. Es wurde für weitere 2 h bei dieser Temperatur belassen und anschließend ein Tag bei Raumtemperatur gerührt. Die kolloidalen Silicapartikel wurden zentrifugiert und dreimal mit Toluol gewaschen. Der weiße Feststoff (474 mg, 91%) wurde im Vakuum getrocknet.

Eine Probe der sphärischen Silicapartikel wurde zur Untersuchung der Struktur für das Rasterelektronenmikroskop nach dem Zentrifugieren separat an Luft getrocknet, da die Struktur durch Vakuumtrocknung zerstört werden kann.

^{13}C -Festkörper-NMR (75 MHz, CPMAS): $\delta = 51.2$ (s, Si-CH₂-OH) ppm;

^{29}Si -Festkörper-NMR (60 MHz, CPMAS, BBMAS): $\delta = -66.4$ (Schulter, (HO)SiO_{2/2}CH₂OH), -75.2 (Hauptpeak, SiO_{3/2}CH₂OH) ppm; -100.5 ((HO)SiO_{3/2}), -110.4 (SiO_{4/2})

7.3.39 Carbinolfunktionalisiertes Silica $(\text{SiO}_{3/2}\text{CH}_2\text{OH})_n(\text{SiO}_{4/2})_m$ durch basisch katalysierte Hydrolyse von 2,2,5,5-Tetramethoxy-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan und Tetramethylorthosilicat



32

Ein Gemisch aus Wasser (0.92 g, 50.9 mmol), Ammoniaklösung (25% in Wasser, 0.75 mL, 10.0 mmol Ammoniak) und Methanol (94 mL) wurde durch Einleiten von Argon im Ultraschallbad entgast. Anschließend wurde Tetramethylorthosilicat (2.58 g, 16.6 mmol) zugetropft und die Reaktionslösung einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Zur Funktionalisierung der Silicapartikel wurde 2,2,5,5-Tetramethoxy-1,4-dioxa-2,5-disilacyclohexan (3.06 g, 12.7 mmol) langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der dabei entstandene weiße Feststoff (3.14 g, 100%) wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

^{13}C -Festkörper-NMR (75 MHz, CPMAS): $\delta = 51.0$ (s, Si-CH₂-OH) ppm;

^{29}Si -Festkörper-NMR (60 MHz, CPMAS, BBMAS): $\delta = -66.1$ (Schulter, ~10%, (HO)SiO_{2/2}CH₂OH), -75.1 (Hauptpeak, ~50%, SiO_{3/2}CH₂OH), -104.0 (Schulter, ~10%, (HO)SiO_{3/2}) ppm; -110.9 (Hauptpeak, ~30%, SiO_{4/2}) ppm;

Elementaranalyse gefunden (%): C 9.36, H 3.00, Si 35.48.

Oberfläche (BET): 470 m²/g;

Mittlere Teilchengröße (Lichtstreuung): 30 nm (90%), 145 nm (10%).

8 Literaturverzeichnis

- [1] A. Holleman, N. Wiberg, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102 ed., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [2] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2 ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, **1998**.
- [3] N. Figurowski, *Die Entdeckung der chemischen Elemente und der Ursprung ihrer Namen*, Aulis Verlag Deubner, **1981**.
- [4] H. H. Binder, *Lexikon der chemischen Elemente: Das Periodensystem in Fakten, Zahlen und Daten*, S. Hirzel, **1999**.
- [5] V. Lehmann, in *Electrochemistry of Silicon*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2002**, pp. 1-22.
- [6] *Presseinformation der Wacker Chemie AG: Wacker baut Polysiliciumproduktion in Burghausen und Nünchritz aus, aufgerufen am 20.2.2013*, http://www.wacker.com/cms/de/press_media/press-releases/pressinformation-detail_26240.jsp.
- [7] P. G. M. Wuts, T. W. Greene, in *Protective Groups in Organic Synthesis*, 4 ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [8] R. Tacke, T. Kornek, T. Heinrich, C. Burschka, M. Penka, M. Pülm, C. Keim, E. Mutschler, G. Lambrecht, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *640*, 140-165.
- [9] R. Tacke, J. Pikies, H. Linoh, R. Rohr-Aehle, S. Gönne, *Liebigs Annalen der Chemie* **1987**, *1987*, 51-57.
- [10] G. A. Showell, M. J. Barnes, J. O. Daiss, J. S. Mills, J. G. Montana, R. Tacke, J. B. H. Warneck, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *16*, 2555-2558.
- [11] A. Sunderkötter, S. Lorenzen, R. Tacke, P. Kraft, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7404-7421.
- [12] T. Schmid, J. O. Daiss, R. Ilg, H. Surburg, R. Tacke, *Organometallics* **2003**, *22*, 4343-4346.
- [13] M. A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **2000**.
- [14] U. Schmidt, P. C. Zehetmaier, B. Rieger, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 545-548.

- [15] S. F. Kipping, *Proceedings of the Chemical Society* **1904**, 20, 16-16.
- [16] S. F. Kipping, *Proceedings of the Royal Society A* **1937**, 139.
- [17] E. Rochow, *US Pat.* 2380995, **1941**.
- [18] C. Janiak, in *Moderne Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, pp. 599-600.
- [19] W. Noll, *Chemistry and Technology of Silicones*, Academic Press, New York, **1968**.
- [20] S. Grigoras, H. Lane Thomas, in *Silicon-Based Polymer Science, Vol. 224*, American Chemical Society, **1989**, pp. 125-144.
- [21] R. F. T. Stepto, in *Siloxane Polymers*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, **1993**, p. 373.
- [22] R. Schliebs, J. Ackermann, *Chemie in unserer Zeit* **1987**, 121-127.
- [23] C. Eaborn, *Organosilicon Compounds*, Butterworths Scientific Publications, **1960**.
- [24] B. I. Panchenko, V. N. Gruber, A. L. Klebanskii, *Polym. Sci. USSR* **1969**, 11, 496.
- [25] S. Rubinsztajn, M. Cypryk, J. Chojnowski, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 367, 27-37.
- [26] J. B. Lambert, L. Kania, W. J. Schulz, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1993**, 31, 1697-1700.
- [27] W. Patnode, D. F. Wilcock, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 358-363.
- [28] O. Graalman, U. Klingebiel, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 275, c1-c4.
- [29] T. Ogawa, T. Suzuki, I. Mita, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 1973-1983.
- [30] R. Lehnert, in *Organosilicon Chemistry I*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, pp. 71-73.
- [31] J. F. Brown, G. M. J. Slusarczuk, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 931-932.
- [32] J. Chojnowski, in *Siloxane Polymers*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, **1993**, p. 5.
- [33] B. Pachaly, F. Achenbach, C. Herzig, K. Mautner, *Silicone*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [34] A. Duda, A. Kowalski, in *Handbook of Ring-Opening Polymerization*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2009**, pp. 1-51.
- [35] J. Chojnowski, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **1991**, 1, 299-323.
- [36] F. Ganachaud, S. Boileau, *Siloxane-Containing Polymers*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2009**.
- [37] P. C. Hupfield, R. G. Taylor, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **1999**, 9, 17-34.

- [38] M. A. Tapsak, T. Grailer, D. Miller, M. E. Benz, E. DiDomenico, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **1999**, *9*, 35-53.
- [39] S. J. Clarson, in *Siloxane Polymers*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, **1993**, p. 216.
- [40] T. H. Thomas, T. C. Kendrick, *J. Polym. Sci., Part A-2* **1969**, *7*, 537.
- [41] C. A. Fyfe, P. P. Aroca, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1800-1806.
- [42] C. N. R. Rao, H. S. S. Ramakrishna Matte, R. Voggu, A. Govindaraj, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5089-5120.
- [43] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33-72.
- [44] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, **1953**.
- [45] F. Devreux, J. P. Boilot, F. Chaput, A. Lecomte, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **1990**, *41*, 6901-6909.
- [46] A. N. Christensen, *Acta Chem. Scand.* **1990**, *44*, 769-776.
- [47] M. Niederberger, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 793-800.
- [48] G. Li, L. Wang, H. Ni, C. Pittman, Jr., *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2001**, *11*, 123-154.
- [49] R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, T. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1409-1430.
- [50] J. V. Crivello, R. Malik, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1997**, *35*, 407-425.
- [51] T. E. Gentle, A. R. Bassindale, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **1995**, *5*, 281.
- [52] W. Simmler, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 349-356.
- [53] K. A. Andrianov, V. I. Pakhomov, N. E. Lapteva, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* **1963**, *151*, 849-852.
- [54] G. Rossmly, G. Koerner, *Makromol. Chem.* **1964**, *73*, 85-108.
- [55] V. F. Mironov, N. S. Fedotov, V. L. Kozlikov, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1970**, *4*, 261-263.
- [56] W. H. Knoth, R. V. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4106-4108.
- [57] V. Chvalovsky, W. S. El-Hamouly, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 1195-1197.
- [58] A. Studer, H. Steen, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 759-773.
- [59] R. Shchepin, C. Xu, P. Dussault, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4772-4775.
- [60] V. G. Koerner, G. Rossmly, *Makromol. Chem.* **1967**, *102*, 146-150.
- [61] G. Koerner, G. Rossmly, **1962**, DE 1165027.
- [62] J. L. Speier, M. P. David, B. A. Eynon, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1637-1640.
- [63] W. Simmler, H. Niederprüm, H. Sattlegger, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1368-1383.
- [64] R. Tacke, H. Lange, A. Bentlage, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3673-3677.

- [65] R. Tacke, H. Lange, A. Bentlage, W. S. Sheldrick, L. Ernst, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1983**, *38*, 190-193.
- [66] K. Schwetlick, *Organikum*, 21. ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [67] J. Otera, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1449-1470.
- [68] D. F. Taber, J. C. Amedio, Y. K. Patel, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3618-3619.
- [69] C. E. Rehberg, C. H. Fisher, *J. Org. Chem.* **1947**, *12*, 226-231.
- [70] M. Pereyre, G. Colilh, J.-P. Delvigne, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 262-263.
- [71] R. C. Poller, S. P. Retout, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *173*, C7-C8.
- [72] O. A. Mascaretti, L. E. Furlán, *Aldrichimica Acta* **1997**, *30*, 55-68.
- [73] J. Otera, S. Ioka, H. Nozaki, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4013-4014.
- [74] T. Yano, K. Nakashima, J. Otera, R. Okawara, *Organometallics* **1985**, *4*, 1501-1503.
- [75] M. Wada, M. Nishino, R. Okawara, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 70-75.
- [76] J. Otera, T. Yano, A. Kawabata, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2383-2386.
- [77] J. Otera, N. Danoh, H. Nozaki, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5307-5311.
- [78] J. Otera, T. Yano, Y. Himeno, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4501-4504.
- [79] S. L. Schreiber, D. Desmaele, J. A. Porco Jr, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 6689-6692.
- [80] B. M. Trost, J. P. N. Papillon, T. Nussbaumer, *Synfacts* **2006**, *2006*, 0753.
- [81] B. M. Trost, D. T. Stiles, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2763-2766.
- [82] J. Daiß, S. Jungermann, E. Fritz-Langhals, J. Cremer, *PCT Int. Appl.* **2011**, WO 2011051108.
- [83] L. I. Makarova, N. V. Sergienko, L. A. Leites, T. S. Yadritseva, A. A. Zhdanov, *Russ. Chem. Bull.* **1989**, *38*, 2405-2409.
- [84] J. Penelle, in *Handbook of Ring-Opening Polymerization*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2009**, pp. 329-356.
- [85] A. P. Dove, in *Handbook of Ring-Opening Polymerization*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2009**, pp. 357-378.
- [86] M. Weinberger, S. Puchegger, T. Fröschl, F. Babonneau, H. Peterlik, N. Hüsing, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1509-1520.
- [87] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature* **2002**, *416*, 304-307.
- [88] J. Daiß, S. Schmid, *PCT Int. Appl.* **2011**, WO 2011/117071.
- [89] R. Ilg, D. Troegel, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2006**, *25*, 548-551.

- [90] D. Troegel, F. Möller, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2009**, *28*, 5765-5770.
- [91] E. V. Dehmlow, S. S. Dehmlow, *Phase Transfer Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1993**.
- [92] S. Ambasht, S. K. Chiu, P. E. Peterson, J. Queen, *Synthesis* **1980**, *1980*, 318-320.
- [93] R. Tacke, V. I. Handmann, *Organometallics* **2002**, *21*, 2619-2626.
- [94] J. Daiß, J. Stohrer, *PCT Int. Appl.* **2011**, WO 2011101278.
- [95] A. L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 2010.
- [96] J. A. Gladysz, in *Recoverable and Recyclable Catalysts*, John Wiley & Sons, Ltd, **2009**, pp. 1-14.
- [97] B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 522-524.
- [98] S. K. Chaudhary, O. Hernandez, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 99-102.
- [99] G. A. Morris, R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 760-762.
- [100] B. J. Helmer, R. West, *Organometallics* **1982**, *1*, 877-879.
- [101] S. A. Erhardt, F. Hoffmann, J. O. Daiß, J. Stohrer, E. Herdtweck, B. Rieger, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4818-4825.
- [102] A. L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 2010.
- [103] V. G. Koerner, G. Rossmly, *Makromol. Chem.* **1966**, *97*, 241-247.
- [104] J. Beckmann, D. Dakternieks, A. Duthie, M. L. Larchin, E. R. T. Tiekink, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 52-62.
- [105] M. Sakata, T. Ito, M. Kosuge, Y. Yamashita, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **1992**, *5*, 181-190.
- [106] D. L. Tierney, P. J. Moehs, D. L. Hasha, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *620*, 211-226.
- [107] D. R. Schmidt, O. Kwon, S. L. Schreiber, *J. Comb. Chem.* **2004**, *6*, 286-292.
- [108] S. A. Erhardt, F. Hoffmann, J. Stohrer, B. Rieger, **2011**, 10 2011 080888.
- [109] W. Simmler, H. Niederprüm, H. Sattlegger, **1965**, DE 1236505.
- [110] J. L. Speier, **1953**, DE 879839.
- [111] H.-G. Elias, in *Makromoleküle*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2009**, pp. 395-425.
- [112] S. Weicker, *Master's Thesis* **2012**, Technische Universität München, München.
- [113] S. Altmann, J. Pfeiffer, *Monatsh. Chem.* **2003**, *134*, 1081-1092.

- [114] T. N. M. Bernardis, M. J. van Bommel, A. H. Boonstra, *J. Non-Cryst. Solids* **1991**, *134*, 1-13.
- [115] C. Bonhomme, C. Coelho, N. Baccile, C. Gervais, T. Azaïs, F. Babonneau, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 738-746.
- [116] H. Jancke, J. Schulz, E. Popowski, H. Kelling, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 23-29.
- [117] K. Kawahara, Y. Hagiwara, A. Shimojima, K. Kuroda, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 3193-3195.
- [118] F. Hoffmann, J. Stohrer, *PCT Int. Appl.* **2013**, WO 2013/023863.
- [119] I. Masaru, I. Munekuni, S. Toshiyuki, **1986**, JP 63048364.
- [120] B. Arkles, **1994**, DE 4407437 A4407431.
- [121] H. Du, P. D. Hamilton, M. A. Reilly, A. d'Avignon, P. Biswas, N. Ravi, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *340*, 202-208.
- [122] H. Du, P. D. Hamilton, N. Ravi, *Polym. Prepr.* **2009**, *50*, 398.
- [123] H. Du, P. D. Hamilton, N. Ravi, *Polymeric Materials: Science & Engineering* **2009**, *101*, 938.
- [124] G. P. Lopez, P. Atanasov, G. Gupta, **2007**, US 2007 0269662.
- [125] A. S. Borovik, S.-C. H. Su, **2008**, US 2008 0268162.
- [126] M. Dreja, M. Hof, W. v. Rybinski, H. Leonhard, H. Rehage, **2000**, DE 10044635.
- [127] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62-69.
- [128] J. L. Speier, B. F. Daubert, R. R. McGregor, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 1474-1475.
- [129] J. L. Speier, B. F. Daubert, R. R. McGregor, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1117-1119.
- [130] S.-H. Chung, D.-W. Lee, M.-S. Kim, K.-Y. Lee, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *355*, 70-75.
- [131] J. Wang, A. Sugawara-Narutaki, M. Fukao, T. Yokoi, A. Shimojima, T. Okubo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, 1538-1544.
- [132] F. J. Arriagada, K. Osseo-Asare, *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, *170*, 8-17.
- [133] M. Jafelicci Jr, M. Rosaly Davolos, F. José dos Santos, S. José de Andrade, *J. Non-Cryst. Solids* **1999**, *247*, 98-102.
- [134] D. Holzinger, G. Kickelbick, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4944-4948.
- [135] S. Bonacchi, D. Genovese, R. Juris, M. Montalti, L. Prodi, E. Rampazzo, N. Zaccheroni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4056-4066.

- [136] P. Espiard, A. Guyot, J. E. Mark, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **1995**, *5*, 391-407.
- [137] P. Espiard, J. Mark, A. Guyot, *Polym. Bull.* **1990**, *24*, 173-179.
- [138] J. Clint, in *Surfactant Aggregation*, Springer Netherlands, **1992**, pp. 222-249.
- [139] T. Dwars, E. Paetzold, G. Oehme, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7338-7364.
- [140] M.-J. Schwuger, K. Stickdorn, R. Schomaecker, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 849-864.
- [141] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 5 ed., Elsevier, Amsterdam, **2003**.