

zu etwa 10^6 Atomen geschätzt worden. Mit steigender Temperatur verschwinden die langkettigen Anteile, da sie thermodynamisch instabiler sind als die kürzeren Ketten, und die Viskosität, die im wesentlichen durch die langkettigen Anteile bestimmt wird, sinkt wieder ab. Da der insgesamt aber vorhandene polymere Anteil den S_{μ} -Gehalt bestimmt, steigt der S_{μ} -Gehalt mit der Temperatur. Setzt man Verunreinigungen zu, die durch Reaktion mit den Kettenenden die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten kürzerer Ketten erhöhen, wird der S_{μ} -Gehalt erhöht, da der polymere Anteil steigt. Die Viskosität sinkt aber ab, da sie in viel stärkerem Maße durch den langkettigen Anteil bestimmt wird als durch den Gehalt an Polymeren überhaupt. Die hohe

thermische und photochemische Stabilität des erhärteten S_{μ} beruht auf dem Ordnungszustand des erhärteten Produktes. Zuletzt liegt ja nach dem Abschrecken ein statistisch geknäueltes Haufwerk von Fadenmolekeln vor, in dem sich beim Liegen allmählich ein gewisser Ordnungszustand in Form von kristallinen Bereichen ausbildet. Erhöhte Temperatur wirkt auf diese Ausbildung des Ordnungszustandes günstig. Verunreinigungen, die zwar die Bildung kürzerer und damit thermodynamisch stabilerer Ketten begünstigen und damit stabilisierend wirken, stören aber wiederum die Ausbildung kristalliner Bezirke und verringern damit die thermische Stabilität.

Eingeg. am 1. März 1955 [A 643]

Zuschriften

Über die Äther-Spaltung mit Siliciumtetrachlorid

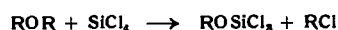
Von Prof. Dr. R. SCHWARZ und Dr. W. KUCHEN

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule Aachen

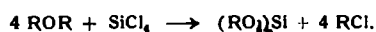
Im Verlaufe unserer Untersuchungen über Kieselsäureester¹⁾ zeigte sich bei der Veresterung des Guajakols mit Siliciumtetrachlorid, daß oberhalb 200 °C die Methoxy-Gruppe des Guajakols durch das $SiCl_4$ gespalten wird. An Stelle des erwarteten Tetra-(o-methoxy)-phenoxysilans entstanden höhermolekulare Produkte, die bei der Hydrolyse in Guajakol, Brenzcatechin und Kieselsäure zerfielen. Unter Abspaltung von Methylchlorid fand teilweise Verknüpfung von Si-Atomen über die $-OC_6H_4O-$ -Reste des Brenzcatechins statt. Diese Beobachtung veranlaßte uns, die Einwirkung des Tetrachlorids oberhalb 200 °C auf die verschiedenartigsten Äther systematisch zu untersuchen.

Unsere Untersuchungen haben ergeben, daß bei der in Rede stehenden Reaktion fünf verschiedene Reaktionsabläufe stattfinden, und zwar

- 1.) n-aliphatische Äther werden nach der Gleichung

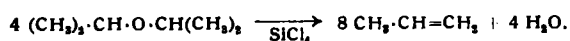


gespalten. (So reagiert in geringfügigem Maße der Äthyläther). Je größer der Alkylrest ist, um so leichter findet die Spaltung statt. Er verläuft beispielsweise beim n-Butyläther nach



An diese Primärreaktion schließen sich unter dem Einfluß der Alkylhalogenide verlaufende Kondensationsreaktionen unter Bildung von Polysiloxanen an.

- 2.) Aliphatische Isoäther werden anhydriert unter Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Alkylhalogenid. Dem entspricht beim Di-isopropyläther als Beispiel die Gleichung



Das Wasser hydrolysiert das Tetrachlorid zur Polykieselsäure. Der bei der Hydrolyse entstandene Chlorwasserstoff lagert sich an dem ungesättigten Kohlenwasserstoff an.

- 3.) Rein aromatische Äther werden bis 300 °C nicht angegriffen.

- 4.) Fettaromatische Äther (Anisol, Phenetol) werden unter Bildung von Alkylhalogenid und Tetraphenoxy-silan glatt gespalten.

- 5.) Bei den höheren fettaromatischen Äthern (z. B. Phenylisopropyläther und Phenyl-n-butyläther) wandert der Alkylrest in den Benzolkern. Es bilden sich Chlorwasserstoff und Alkylphenoxy-silan.

Ausführliches wird demnächst in den „Chemischen Berichten“ mitgeteilt.

Eingeg. am 21. Juni 1955 [Z 208]

¹⁾ Letzte Mitteilung „Zur Kenntnis der Kieselsäuren“. XII. Z. anorg. allg. Chemie 279, 84 [1955].

Esterspaltungen mit Diazomethan

Von Prof. Dr. HELLMUT BREDERECK,
Dr. ROLF SIEBER

und Dipl.-Chem. LORE KAMPHENKEL
Institut für Organische Chemie und Org.-chem. Technologie
der Technischen Hochschule Stuttgart

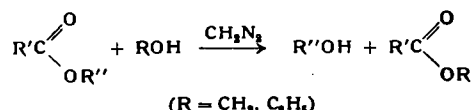
Spaltungen von O- und N-Acyl-Verbindungen durch Diazomethan in Gegenwart von Methanol sind mehrfach in der Literatur beschrieben worden¹⁾. Im Anschluß an eigene Befunde haben wir uns näher mit dieser Reaktion befaßt.

Wir haben zunächst eine große Zahl von Acetaten der aliphatischen und aromatischen Reihe sowie von Zuckeracetaten mit Diazomethan in Äther/Methanol behandelt und Spaltungen zwischen 70–100% festgestellt. Die Spaltungen beschränken sich jedoch nicht auf Acetyl-Verbindungen, vielmehr konnten wir auch die Ester anderer aliphatischer und aromatischer Säuren glatt spalten. Dementsprechend ließen sich auch Glycerintristearat und natürliche Fette (Butter, Palmin) weitgehend spalten. Diazomethan vermag somit in Gegenwart von Methanol ganz allgemein Ester zu spalten.

Versuche darüber, ob außer Methanol auch andere Alkohole die Spaltung begünstigen, ergaben, daß nur noch Äthanol, allerdings in geringerem Ausmaße, die Spaltung begünstigt, höhere Alkohole jedoch nicht mehr. Für eine weitgehende Spaltung ist ein Überschuß an Alkohol, insbes. Methanol, erforderlich. Demgegenüber ist nur ein Bruchteil der theoretischen Menge an Diazomethan notwendig. Bei Estern mit phenolischer Komponente wird das entstandene Phenol jedoch sekundär durch Diazomethan veräthert, so daß für diese Verbindungen ein Überschuß an Diazomethan erforderlich ist. An Stelle von Diazomethan läßt sich auch Diazoäthan verwenden, die Ausbeuten sind jedoch wesentlich geringer.

Bei der Esterspaltung durch Diazomethan in Äther/Methanol wird die Säurekomponente des Esters in den Methylester übergeführt. Dieser Ester entsteht aus einer Umesterung durch das zugesetzte Methanol und nicht durch Diazomethan. Zum Beweis haben wir Phenylacetat mit Diazomethan in Gegenwart von Äthanol gespalten und dabei neben Anisol Essigsäureäthylester erhalten.

Die Esterspaltung durch Diazomethan in Gegenwart von Alkoholen verläuft daher gemäß:



Wir werden später hierüber an anderer Stelle ausführlich berichten, auch auf die Spaltungen von N-Acyl-Verbindungen eingehen und insbes. den Reaktionsmechanismus erörtern.

Eingeg. am 13. Juni 1955 [Z 205]

¹⁾ Z. B. J. Herzog u. J. Tichatschek, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 268, 1157 [1906]; J. Herzog, ebenda 56, 221 [1923]; M. Nierenstein, J. Amer. chem. Soc. 52, 4012 [1930]; H. Blitz u. W. Kiem, Liebigs Ann. Chem. 448, 153 [1926]; H. Blitz, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1146 [1931]; H. Brederick u. A. Martini, Chem. Ber. 80, 401 [1947]; H. Brederick, I. Hennig u. W. Pfeleiderer, ebenda 80, 321 [1953]; A. Schönberg u. A. Mustafa, J. chem. Soc. [London] 1948, 605.