

ÜBER DIE HERSTELLUNG VON METHYL-PHENYL-OLIGO-SILOXANEN

Von

J. NAGY, K. PÁLOSSY und T. GÁBOR

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität,
Budapest

(Eingegangen am 29. Januar 1965)

Die Bedeutung der Methyl-phenyl-oligo-siloxane in der Industrie ist bekannt. Sie werden als Vakuumöle; Schmieröle und Dämpfungflüssigkeit verbreitet verwendet. Die vorliegende Arbeit setzt sich das Ziel, einen Überblick über die bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von Methyl-phenyl-oligo-siloxanen zu geben, diese miteinander zu vergleichen und eine Methode auszuarbeiten, die es gestattet, mit besserer Ausbeute und einem höheren Gehalt an dem gewünschten Oligomer ein einheitlicheres Produkt zu gewinnen.

Dieses Problem hat schon einige Autoren beschäftigt. Ihre Ergebnisse lassen sich wie folgt kurz zusammenfassen.

Das sogenannte Äquilibrierungsverfahren zur Erzeugung von Silikonölen ist allgemein bekannt. Bei diesem reagieren α, ω -diäthoxy-methyl-phenyl-oligo-siloxane mit Hexamethyl-disiloxan bei einer Temperatur von 150–160°C in Anwesenheit katalytischer Mengen von Kalilauge [1].

HYDE ließ α, ω -dichlor-methyl-phenyl-oligo-siloxane mit Trimethylnatrium-silanolat kondensieren, um Methyl-phenyl-oligo-siloxane herzustellen [2].

In jüngster Zeit sind — hauptsächlich aus Mitteilungen der sowjetischen Wissenschaftlern [3] — die sogenannten heterofunktionellen Kondensationsverfahren bekannt geworden. Nach dieser Methode ließ man in Anwesenheit von Friedel-Crafts-Katalysatoren α, ω -diäthoxy-methyl-phenyl-siloxane mit Trimethyl-chlorsilan reagieren. Methyl-polysiloxane werden in Anwesenheit katalytischer Mengen von Salzsäure oder Äthylschwefelsäure mit Trimethyl-acetoxy-silan kondensiert.

In unseren Versuchen wählten wir Nonamethyl-triphenyl-pentasiloxan als Modellverbindung und stellten auf Grund der bekannten obigen fachliterarischen Angaben diese Verbindung durch Äquilibrierung bzw. durch heterofunktionelle Kondensation her. Die Ergebnisse der Versuche ließen sich folgendermaßen auswerten: Die nach verschiedenen Verfahren hergestellten Öle wurden fraktioniert. Als Rohmaterial nahmen wir auf Grund der Brechungszahl und des Siedepunktes jene Fraktion, deren Durchschnittspolymerisationsgrad zwischen 4,5 und 5,5 lag. Der Zusammenhang zwischen Brechungszahl

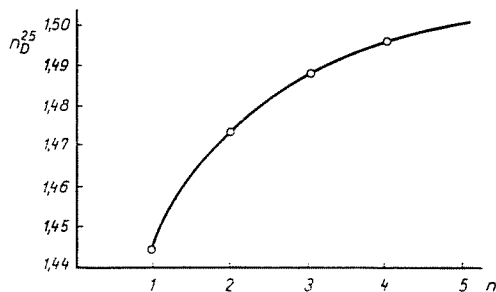


Abb. 1. Zusammenhang zwischen Brechungszahl und Durchschnittspolymerisationsgrad und Durchschnittspolymerisationsgrad wurde nach Bestimmung der Daten der rein linearen Oligomere ermittelt (Abb. 1).

Die gewünschte Verbindung stellten wir wie folgt her:

1. Äquilibrierungsmethode

In Anwesenheit einer katalytischen Menge p-Toluolsulfonsäure wurde Methyl-phenyl-diäthoxy-silan mit einer aus der Formel [4]:

$$n = \frac{x - 1}{x}$$

(n bezeichnet hier die Molzahl des Wassers,

x : bezeichnet hier die Zahl der Methyl-phenyl-siloxy Gruppen in einem Produkt des Typs: $C_2H_5O - [Si(CH_3)C_6H_5 - O]_x - C_2H_5$ berechneten Menge Wasser hydrolysiert, womit wir α, ω -diäthoxy-trimethyl-triphenyl-trisiloxan erhielten.

Das Produkt der Hydrolyse wurde vom Alkohol in jedem Falle sorgfältig befreit. Das so hergestellte Hydrolysat ließen wir in Anwesenheit von 1–2% Kalilauge (berechnet auf das Gewicht des Gemisches) mit Hexamethyldisiloxan so lange reagieren, bis sich der Reflux merkbar verminderte. Danach neutralisierten wir das Reaktionsgemisch mit CO_2 -Gas und fraktionierten es nach Klärung und Filtration unter einem Druck von 0,1 Torr. Hier soll es bemerkt werden, daß bei der Äquilibrierung viele zyklische Polymere entstanden sind, wie dies die hohe Brechungszahl der einzelnen Destillate beweist.

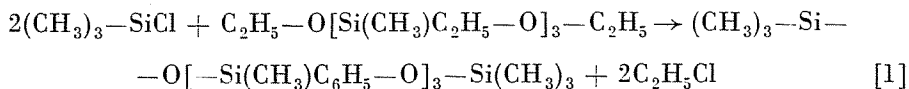
2. Heterofunktionelle Kondensationen

A) Die $\triangleright Si - Cl \rightarrow C_2H_5OSi \triangleleft$ heterofunktionelle

Kondensationsmethode

Zur heterofunktionellen Kondensation erfolgte die Hydrolyse des Methyl-phenyl-diäthoxy-silans, bei in jedem Falle auf die beim Äquilibrierungsverfahren bereits beschriebene Weise. Das Hydrolysat ließen wir in einer Benzol

bzw. toluolischen Lösung in Anwesenheit eines Friedel-Crafts-Katalysators unter Rühren bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels mit Trimethylchlor-silan nach der folgenden Gleichung reagieren:

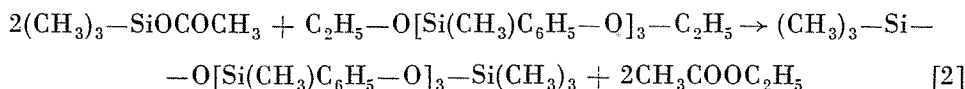


Nach erfolgter Reaktion entfernten wir den Katalysator mit Wasser. Das Gemisch wurde nach Klärung, Filtration und sorgfältiger Entfernung des Lösungsmittels bei einem Druck von 0,1 Torr fraktioniert. Die Entfernung der Eisenspuren besonders aus der benzolischen Lösung erwies sich als sehr schwierig, weshalb wir als Lösungsmittel meist Toluol statt Benzol benützten. Als Friedel-Crafts-Katalysator verwendeten wir Eisen(III)-chlorid, das aber laut Fachliteratur [5] äquilibrierend wirkt.

Nach unseren Erfahrungen zeigte denn auch diese Methode ähnliche Ergebnisse wie das Äquilibrierungsverfahren.

B) Äthylacetat-Kondensationsverfahren

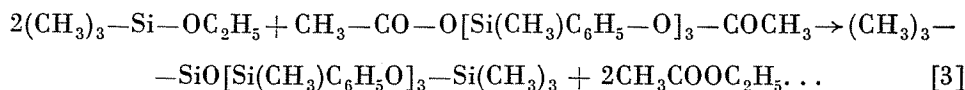
Das Hydrolysat ließen wir bei Zimmertemperatur in Anwesenheit von 5% Äthylschwefelsäure — berechnet auf das Gewicht des Gemisches — mit Trimethyl-acethoxysilan nach der folgenden Gleichung reagieren:



Danach wurde das Gemisch sorgfältig neutralisiert, dehydriert und bei einem Druck von 0,1 Torr destilliert.

C) Indirektes Äthylacetat-Kondensationsverfahren

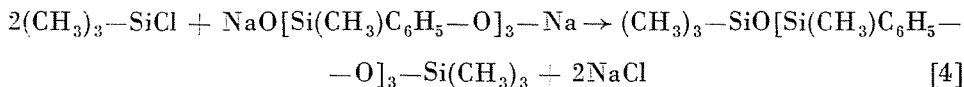
Das Hydrolysat ließen wir in Anwesenheit einer katalytischen Menge p-Toluolsulfonsäure, mit berechneter Menge (+10% Überschuß) Essigsäureanhydrid, bei der Siedetemperatur des Gemisches reagieren, womit wir α, ω -diäthoxy-trimethyl-triphenyl-trisiloxan erhielten. Das entstandene Äthylacetat und den Überschuß an Essigsäureanhydrids destillierten wir ab, wonach wir das so erhaltene Gemisch in Anwesenheit von auf sein Gewicht berechneter 5% Äthylschwefelsäure mit Trimethyläthoxy-silan bei Zimmertemperatur nach der folgenden Gleichung reagieren ließen:



Das Gemisch wurde schließlich sorgfältig neutralisiert, getrocknet und bei einem Druck von 0,1 Torr fraktioniert.

D) NaCl-Kondensationsverfahren

Schließlich ließen wir Trimethyl-triphenyl-dinatriumsilanolat mit Trimethyl-chlorsilan nach der folgenden Gleichung reagieren;



Wir verfahren hierbei folgendermassen: In Anwesenheit einer katalytischen Menge Natronlauge wurde Methyl-phenyl-diäthoxysilan mit soviel Wasser hydrolysiert, daß α , ω -diäthoxy-trimethyl-triphenyl-trisilan entstand. Das so gewonnene Hydrolysat wurde in einem äthylalkoholischen Mittel in Natriumsilanolat umgewandelt, das Material sorgfältig entwässert worauf wir es in absolut benzolischem Mittel mit Trimethyl-chlorsilan reagieren ließen. Das Reaktionsgemisch wurde schließlich neutralisiert, getrocknet, und bei einem Druck von 0,1 Torr fraktioniert. Leider ist die Methode schwierig, weil die Entwässerung sehr sorgfältig sein muß.

Unsere Erfahrungen können wir wie folgt zusammenfassen:

Bei jeder Synthese entstehen neben dem gewünschten linearen Produkt auch andere lineare und zyklische Polysiloxane. Die Verteilung der Produkte auf zyklische und lineare Polymere ist beim heterofunktionellen Kondensationsverfahren 2. (B. C. D) günstiger als beim Äquilibrierungsverfahren. Vermutlich ändern die heterofunktionellen Kondensationen das Gleichgewicht, das sich bei der Hydrolyse der Methyl-phenyl-diäthoxy-silane schon ausgebildet hat, nur mehr teilweise.

Die Menge der Nebenprodukte schwankt also je nach der angewandten Methode. Die Verteilung der Produkte kann sich auch bei ein und derselben Methode je nach den Umständen der Herstellung vor allem zum Beispiel je nach der Temperatur ändern. Die Methoden bei denen die maximale Reaktionstemperatur unter 100°C liegt, liefern vornehmlich lineare Polymere; die bei über 100°C sich abspielenden Reaktionen verschieben hingegen das Gleichgewicht in die Richtung der zyklischen Produkte. Das Entstehen einer Vielzahl zyklischer Produkte beim Äquilibrierungsverfahren läßt sich wohl auch damit erklären. Eine Bestätigung erfährt dies durch die Tatsache [5], daß sich die linearen Polymere bei höheren Temperatur in Anwesenheit einer katalytischen Menge von Kalilauge in zyklische Produkte umwandeln lassen.

Die Daten über die rohe Ausbeute der von uns untersuchten Methoden sind in folgender Tabelle zusammengefaßt. (Als Vergleichsgrundlage dienten die rohen Ausbeuten, weil die Destillationsverluste die beim weiteren Fraktionieren der rohen Produkte entstehen, den Vergleich der Ergebnisse erschweren).

Tabelle I

Methode	rohe Ausbeute
1. Äquilibrierungsverfahren	35%
2. Heterofunktionelle Kondensationen	
A(CH ₃) ₃ Si-Cl + C ₂ H ₅ O-Si < Kondensations-Verfahren	50%
B(CH ₃) ₃ Si-O-CO-CH ₃ + C ₂ H ₅ O-Si < Kondensations-Verfahren	40%
C(CH ₃) ₃ Si-O-C ₂ H ₅ + CH ₃ -COO-Si < Kondensations-Verfahren	65-70%
D(CH ₃) ₃ -Si-Cl + NaO-Si < Kondensations-Verfahren	70%

Nach der Tabelle können also die günstigsten Ergebnisse außer nach dem NaCl-Kondensationsverfahren (2. D) vor allem nach der einfach und leicht ausführbaren Heterokondensationsmethode erzielt werden, die von *a, ω*-diacetoxy-trimethyl-triphenyl-trisiloxan (2. C) ausgeht. Vom präparativen Standpunkt aus kann die Äthoxy-Endgruppe — Trimethyl-acetoxy-silan Kondensation (2. B) nicht in Betracht kommen, weil sich die Reinheit des Trimethyl-acetoxy-silans schwer sichern läßt, weshalb die Ergebnisse bei niedriger Ausbeute uneinheitlich sind.

Unsere Arbeit setzte sich ferner die Bestimmung der physikalischen Kennwerte der reinen, linearen Methyl-phenyl-oligomere zum Ziel, weil die physikalischen Konstanten der Verbindungsgruppe in der Literatur noch wenig bekannt sind, und weil wir sie bei der Auswertung unserer weiteren Arbeit benötigten.

Die von uns bisher bestimmten physikalischen Konstanten enthält Tabelle II.

Tabelle II

Polymer	Brechungszahl	Molrefraktion%		SiO ₂ %	
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
1.	1,4458	87,53	87,38	28,15	28,22
2.	1,4744	125,25	125,84	25,90	25,84
3.	1,4889	163,85	164,3	24,70	24,59

Experimenteller Teil

1. Herstellung von Nonamethyl-triphenyl-pentasiloxan nach dem Äquilibrierungsverfahren

1.1. Hydrolyse des Methyl-phenyl-diäthoxysilans

In einen mit Rührer, mit Quecksilbersperre, Tropftrichter und Refluxkühler versehenen Dreitubenkolben messen wir 1 Gramm (210 g) Methyl-phenyl-diäthoxysilan und 0,5—1 g p-Toluolsulfonsäure (PTS) ein. Nach Beginn

des Rührens und Kühlens legen wir den Kolben in das Wasserbad. Bei Siedetemperatur des Wasserbads lassen wir in 6–8 Stunden ein Gemisch von 12 ml Wasser und 50 ml abs. Methylalkohol in den Kolben tropfen. Danach siedet das Reaktionsgemisch 10 Stunden lang. Nach Beendigung des Siedens destillieren wir das entstandene Gemisch vom Äthylalkohol und vom eingemessenem Methylalkohol ab. Um den Alkohol verlässlich entfernen zu können, destillierten wir in einer Stickstoffatmosphäre unter 10–15 Torr Druck bei heißer Wasserbadtemperatur.

1.2. Äquilibrierung des Hydrolysats

Statt des Tropftrichters des bei der Hydrolyse verwendeten Apparats benützten wir ein Gaszuleitungsrohr. Wir messen 1/3 Grammoll (55,3 g) Hexamethyl-disiloxan und das Hydrolysat ein, und geben 2 g fein pulverisiertes KOH zum Gemisch. Nach Beginn des Rührens und Kühlens leiten wir ein durch Schwefelsäure getrocknetes Stickstoffgas in das Gemisch ein und halten den Apparat unter ständigem Einblasen von Stickstoff in einem Ölbad bei 170°C bis zur merkbaren Minderung des Siedens (10–16 Stunden). Danach leiten wir zwecks Karbonisierung des KOH-s bei 130°C Badtemperatur in einem Schwefelsäurewäscher getrocknetes CO₂ durch das Reaktionsgemisch. Nach Abkühlung geben wir zum Reaktionsgemisch aktive Kohle und filtrierten schließlich.

1.3. Fraktionierte Destillation

Die Destillation erfolgte in einem mit Claisen-Aufsatz und austauschbarem Empfänger versehenen Apparat unter Stickstoffatmosphäre. Um die Vakuumpumpe zu schonen, begannen wir mit einer Wasserstrahlpumpe zuerst bei einem Vakuum von 10–15 Torr zu destillieren. Den Apparat erwärmten wir in Ölbad auf eine Badtemperatur von 200°C. Nach Abdestillieren des Vorlaufs, der hauptsächlich (CH₃)₃SiO–Si(CH₃)C₆H₅–OSi(CH₃)₃ und Hexamethyl-disiloxan enthält, kühlten wir den Destillationskolben ab und setzten die Destillation bei 0,1 Torr Druck fort. Auf Grund der Kopftemperatur trennten wir das Gemisch in folgende Fraktionen:

1. bis 100°C

2. bis 100–160°C an (CH₃)₃–Si–O[Si(CH₃)C₆H₅–O]₂Si(CH₃)₃
reiche Fraktion

3. bis 160–210°C an (CH₃)₃–Si–O–[Si(CH₃)C₆H₅–O]₃–Si(CH₃)₃
reiche Fraktion

4. bis 210–240°C an (CH₃)₃–Si–O[Si–(CH₃)C₆H₅–O]₄–Si(CH₃)₃
reiche Fraktion

2. Die Herstellung von Nonamethyl-triphenyl-pentasiloxan nach heterofunktionellen Kondensationsmethoden

2.1. Reaktion des α , ω -diäthoxy-triphenyl-trimethyl-trisiloxans mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$.

Wir messen in einen mit Rührer mit Quecksilbersperre, Tropftrichter und Refluxkühler versehenen Dreitubenkolben ein Gemisch des gemäß Punkt 1.1. hergestellten Hydrolysats mit abs. Toluol im Verhältnis von 1 : 1, ferner 0,5–1% gut pulverisiertes, wasserfreies FeCl_3 ein. Nach Anlassen des Rührers und Einschaltung der Kühlung geben wir zum Gemisch aus einem Tropftrichter bei Zimmertemperatur in 1–1,5 Stunden $2/3$ Grammol (+10% Überfluß) (80 g) Trimethyl-Chlorsilan. Nach Beendigung des Tröpfelns lassen wir das Reaktionsgemisch in einem Ölbad von 150–160°C 10 Stunden lang nachsieden. Nach Abkühlung setzen wir dem Reaktionsgemisch Wasser vom gleichen Volumen zu und rühren 0,5–1 Stunde lang intensiv. (Das Fe^{3+} Ion geht in die Wasserphase über). Danach wird das Gemisch in einem Scheidetrichter geschieden, die Toluolphase mit konzentrierter NaHCO_3 -Lösung neutralisiert und schließlich mit Wasser gewaschen.

Die toluolische Lösung wird über CaCl_2 getrocknet. Hierauf wird das Lösungsmittel zuerst bei atmosphärischem Druck, und dann zwecks völliger Entfernung des Lösungsmittels bei einem Druck von 15 Torr destilliert.

Das lösungsmittelfreie Rohöl wird — wie unter Punkt 1.3. beschrieben — fraktioniert.

2.2. Wir mischen das gemäß Punkt 1.1 hergestellte, von Alkohol sorgfältig befreite Hydrolysats unter Kühlen mit 5% Äthylschwefelsäure (berechnet auf das Gewicht des Hydrolysats), danach mit $2/3$ Grammol (+10% Überschuß) (97 g) Trimethylacetoxysilan. Danach lassen wir das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur bis zum Abschluß der Reaktion stehen, der dadurch angezeigt wird, daß sich das Gemisch in zwei Phasen scheidet und angenehm nach Ester riecht. Soweit ist es in etwa 24 Stunden. Das Gemisch schütten wir danach in einen Scheidetrichter und verdünnen es nach Ablassen der unteren (Äthylschwefelsäure enthaltenden) Phase mit Benzol (in einer Menge, die etwa der Hälfte des Gemischvolumens entspricht). Sodann neutralisieren wir mit der gesättigten Lösung des Natriumhydrokarbonats und waschen schließlich mit Wasser. Die benzolhaltige Lösung wird über Kalziumchlorid getrocknet. Das Lösungsmittel destillieren wir zuerst bei atmosphärischem Druck, um schließlich auch die letzten Benzolspuren bei einem Druck von 15 Torr zu entfernen.

Das so gewonnene Rohöl wird gemäß Punkt 1.3. fraktioniert.

2.3. Wir messen das gemäß Punkt 1.1 hergestellte α , ω -diäthoxy-trimethyl-triphenyl-trisiloxan, ferner $2/3$ Grammol (+10% Überschuß) (75 g) Essigsäureanhydrid und eine katalytische Menge (ca. 0,5 g) p-Toluolsulfon-

säure in einen mit Refluxkühler versehenen Kolben ein. Das Gemisch lassen wir bei einer Ölbadtemperatur von 130–150°C 10–12 Stunden lange sieden. Aus dem Gemisch wird das beim Abschluß der Reaktion entstandene Äthylacetat unter atmosphärischem Druck destilliert (bei einer Ölbadtemperatur von ca. 100°C), und bei einem Druck von 15 Torr werden auch die Essigsäureanhydridspuren entfernt (Ölbadtemperatur ca. 130°C).

Das so erhaltene α, ω -diacetoxy-trimethyl-triphenyl-disiloxan ließen wir in Anwesenheit von 5%, auf das Gewicht des Produktes berechneter Äthylschwefelsäure mit 2/3 Grammoll (+5% Überschuß) (83 g) Trimethyläthoxysilan kalt reagieren. Nach Beendigung der Reaktion wird das Gemisch laut Punkt 2.2. verarbeitet.

2.4.

2.4.1. Herstellung von α, ω -diäthoxy-triphenyl-trimethyl-trisiloxan.

In einen mit Rührer mit Quecksilbersperre, Tropftrichter und Refluxkühler versehenen Dreitubenkolben messen wir 1 Grammoll (210 g) Methylphenyl-diäthoxysilan und 1 g gut pulverisiertes Natriumhydroxid ein. Nach Beginn des Rührens und Kühlens legen wir den Kolben in ein Wasserbad. Beim Siedepunkt des Wasserbades lassen wir in den Kolben während 6–8 Stunden ein Gemisch von 12 ml Wasser und 50 ml abs. Methylalkohol tröpfeln und danach 2 Stunden lang sieden.

2.4.2. Herstellung von Trimethyl-triphenyl-dinatrium-silanolat.

Wir messen in einen mit Refluxkühler versehenen Kolben 250 ml abs. Äthylalkohol, 2/3 Grammoll (25,67 g + zur Hydrolyse vorher eingemessenes 1 g) Natriumhydroxid ein und lassen es im Wasserbad sieden bis es in Lösung geht. Danach schütten wir das Produkt der Hydrolyse zur alkoholischen Lauge-lösung und lassen im Wasserbad wieder 3–4 Stunden lang sieden. Der Alkohol wird sodann sorgfältig entfernt. Die Alkoholentfernung erfolgt in Stickstoffatmosphäre. Die Spuren des Lösungsmittels entfernten wir bei einer Wasserbadtemperatur im Vakuum von 15 Torr. Das stark viskose (eventuell breiige) Silanolat lösten wir in abs. Benzol, wobei wir soviel Benzol verwendeten, daß wir eine vollkommene Lösung erhielten. Danach verbanden wir den Kolben mit einem Marcusson-Aufsatz und entwässerten das Gemisch mit diesem. Zwischen den Marcusson-Aufsatz und den Refluxkühler legten wir eine Phosphorpentoxid-Patrone, so daß selbst die letzten Wasserspuren entfernt wurden. Es kommt auch in Filterpapier gepacktes P_2O_5 in Frage. Das Trocknen dauert etwa 6–10 Stunden.

2.4.3. Die Reaktion des Trimethyl-triphenyl-dinatrium-silanolats mit Trimethyl-chlorsilan.

In einen mit Rührer mit Quecksilbersperre, Tropftrichter und Refluxkühler versehenen Dreitubenkolben messen wir die wasserfreie Natriumsilanolatlösung ein. Nach Beginn des Rührens und Kühlens tröpfeln wir während einer halben Stunde 2/3 Grammoll (+10% Überschuß) (80 g) Trimethyl-

chlorsilan zur Lösung und lassen danach das Gemisch 4—6 Stunden lang bei Wasserbadtemperatur sieden.

Das Gemisch kann mit abs. Benzol verdünnt werden, wenn es infolge der Reaktion zu dickflüssig wird (NaCl-Ausscheidung). Danach wird das Gemisch im Scheidetrichter geschieden, die Benzolphase mit konzentrierter Lösung des Natriumhydrocarbonats neutralisiert und mit Wasser gut gewaschen. Die benzolhaltige Lösung wird über Calciumchlorid getrocknet. Das Benzol wurde zuerst unter atmosphärischem Druck und dann unter einem Druck von 15 Torr bei Wasserbadtemperatur entfernt.

Das so erhaltene Rohöl fraktionierten wir gemäß Punkt 1.3.

3. Herstellung anderer Methyl-phenyl-oligo-siloxane.

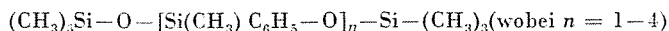
Die hier besprochenen Methoden eignen sich auch zur Herstellung anderer nichtlinearer Methyl-phenyl-oligosiloxanen, bloß muß das Molverhältnis der Ausgangsprodukte geändert werden.

Bei Herstellung von Heptamethyl-phenyl-trisiloxan entfällt die Hydrolyse.

Zusammenfassung

1. Es wurden die verschiedenen Methoden zur Herstellung von Methyl-phenyl-oligosiloxanen untersucht, wobei sich unter den Äquilibrierungs- und den verschiedenen heterofunktionellen Kondensationsverfahren das bei Zimmertemperatur durchgeführte »indirekte« Äthylacetat-Kondensationsverfahren als das Beste erwiesen hat; weil sich bei dieser Methode die meisten linearen Oligomere mit der gewünschten Kettenlänge bilden, während die Menge der zyklischen Produkte am niedrigsten liegt.

2. Nach den besprochenen Verfahren stellten wir die oligomerhomologe Reihe des Typs



her, und ermittelten die physikalischen Kennwerte dieser Oligomere.

Literatur

1. LEWIS, R. N.: Journal Am. Chem. Soc. **70**, 1115 (1948)
2. HYDE, J. F.: Journal Am. Chem. Soc. **75**, 5615 (1953)
3. ANDRIANOV, K. A.: Zhurnal Obsch. Himii **26**, 1102 (1956) **26** 1691 (1956)
4. ANDRIANOV, K. A.: Кремнийорганические соединения Г. Н. И. Moskau, 1955.
5. NOLL, W.: Chemie und Technologie der Silicone. Weinheim, 1960.

Dr. József NAGY

Frau László PÁLOSSY

Tamás GÁBOR

Budapest, XI Gellért tér 4. Ungarn