

26. Burekhardt Helferich und Wolfgang Reimann: Die Umesterung von Orthokieselsäureestern*).

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 24. April 1946.)

Es wurde gefunden, daß Orthokieselsäureester niederer Alkohole sich unter dem katalytischen Einfluß von Alkoholat-Ionen höherer Alkohole glatt in die Ester dieser Alkohole umestern lassen.

Orthokieselsäureester sind durch Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit Alkoholen leicht zugänglich. Durch den dabei entstehenden Chlorwasserstoff ist das Milieu sauer. Auch Umsetzungen dieser Ester, z. B. mit Carbonylverbindungen zu Acetalen¹⁾, brauchen saure Reaktion.

Eine definierte Umsetzung im alkalischen Milieu gelang vor kurzem durch die Isolierung eines trimethylkieselsauren Kaliums²⁾. Der Entstehung dieses Salzes liegt der Beginn einer Hydrolyse zugrunde, deren Fortsetzung über eine Reihe von Zwischenstufen hinweg bis zur polymeren Kieselsäure seit langem bekannt ist.

Gegen Alkohol sind Orthokieselsäureester recht beständig. Tetramethylsilikat kann, auch im Glaskolben, bei sorgfältigem Ausschluß von Wasser stundenlang ohne merkliche Veränderung mit höheren Alkoholen gekocht werden. Erst bei tagelangem Kochen lassen sich Veränderungen durch Entstehung höher siedender Produkte feststellen. Wahrscheinlich wird die Beständigkeit in Quarzgefäßen noch größer sein. Der Zusatz geringer Mengen Säure, z. B. *p*-Toluolsulfonsäure, beim Rückkochen führt Umsetzungen herbei, die, nach den Siedepunkten zu schließen, im wesentlichen zu Mischestern führen, die sich nur schwer trennen lassen. Orthoester entsteht dabei nur wenig.

Dagegen ergab sich beim Zusatz von Natriumalkoholat eine recht glatte Umsetzung von Tetramethylsilikat zu dem Orthoester des angewandten höheren Alkohols. Bei den ersten Versuchen wurde längere Zeit rückgekocht. Doch stellte sich heraus, daß dies nicht nötig ist. Es genügt, wenn zu einem Mol. Tetramethylsilikat etwa 5 Mol. des höheren Alkohols und etwa 0.01 Atom Natrium zugesetzt werden. Bei sofort anschließender Destillation geht zunächst Methanol und überschüssiger höherer Alkohol über. Ohne erheblichen Zwischenlauf folgt dann der Orthoester des höheren Alkohols, meist in guter Ausbeute (bis zu 80%). Ein Ausfällen des Natriums durch Einleiten von Kohlendioxyd hat keinen Einfluß auf die Reaktion, erschwert aber die Isolierung. Bei der Verwendung von festem Natriumcarbonat an Stelle von Natrium tritt keine Umsetzung ein.

Aus Tetramethylsilikat wurden so die Orthoester von *n*-Propanol, *n*-Butanol und — wenn auch in schlechterer Ausbeute (32%) — von *iso*-Propanol hergestellt. Ebenso wurde Tetraäthylsilikat mit *n*-Butanol umgesetzt.

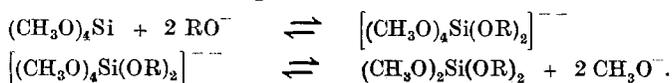
*) S. a. Dissertat. W. Reimann, Leipzig 1945.

1) B. Helferich u. J. Hausen, B. 57, 795 [1924].

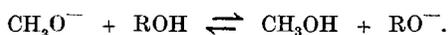
2) B. Helferich u. K. Krenkler, B. 75, 530 [1942].

Aus diesen Ergebnissen darf man schließen, daß Orthokieselsäureester sich bei Gegenwart von Alkoholat-Ionen mit höheren Alkoholen umestern lassen. Die präparative Gewinnung der höheren Orthoester macht keine Schwierigkeiten, wenn diese destillierbar sind.

Als Erklärung der Reaktion nehmen wir an, daß sich aus Orthokieselsäureester und Alkoholat-Ionen eine Komplexverbindung³⁾ bildet, die Alkoholat-Ionen des niederen Alkohols abspalten kann:



Das Methylat-Ion setzt sich mit dem noch vorhandenen höheren Alkohol zu Methanol um:



Wenn der so entstehende niedere Alkohol dauernd aus dem Gleichgewicht abdestilliert, so werden nacheinander am Si alle CH_3O -Gruppen durch RO -Gruppen ersetzt und es hinterbleibt schließlich der Orthoester des höheren Alkohols, der dann durch Destillation gereinigt werden kann.

Gelegentlich wurde beobachtet, daß kurz vor und bei dem Abdestillieren des in Freiheit gesetzten niederen Alkohols das Reaktionsgemisch vorübergehend gallertartig erstarrte. Vielleicht liegt in diesem Niederschlag eine der oben diskutierten möglichen Komplexverbindungen als Natriumsalz vor.

Beschreibung der Versuche.

Allgemeine Bemerkungen.

Die Alkohole wurden sorgfältig durch Rückkochen über Bariumoxyd, Destillation und Behandeln mit Magnesium bzw. Magnesiumalkoholat⁴⁾ entwässert.

Die Umsetzung und die Isolierung wurde in Schlifffgeräten aus Jenaer Glas durchgeführt, die vor dem Gebrauch über Diphosphorpentoxyd getrocknet waren. Alle nach außen führenden Öffnungen wurden mit Calciumchlorid vor Feuchtigkeit geschützt. Die Schliffteile wurden gut eingefettet, die Schliffe auch von außen während der Reaktion mit Fett belegt. Nach Beendigung der Versuche müssen die Schliffteile möglichst bald gereinigt werden, am besten mit chloroformgetränktem Zellstoff. Aus dem Inneren der Gefäße konnten Reste von Kieselsäure nach der üblichen Reinigung mit 20-proz. Kalilauge bei Zimmertemperatur herausgelöst werden.

Zur Bestimmung des Siliciums in den Estern wird eine gewogene Menge — 0.5 bis 1.0 g — im Platintiegel in wenig Alkohol gelöst, nach Zugabe von etwa 5 ccm einer Mischung gleicher Teile Alkohol und konz. wäßr. Ammoniaklösung 3 Tage verschlossen aufbewahrt, zur Trockne verdampft, gegläht und als Siliciumdioxid gewogen. Bei schwer verseifbaren Estern, z. B. dem Tetraisopropylsilikat, wird das Ammoniak durch konz. Schwefelsäure ersetzt.

Versuchsbeispiel.

46 g (0.3 Mol) Tetramethylsilikat werden mit 111 g (1.5 Mol) absol. *n*-Butanol vermischt. Der Mischung werden etwa 0.05 g Natrium zugesetzt. Nach Auflösung desselben wird sofort destilliert. Zunächst geht bei gewöhnl. Druck Methanol, dann ein Gemisch von Methanol und überschüss. Butanol von 66° bis 118° über. Es folgt bei 115 bis 118.5°/1—2 Torr eine Fraktion von 91 g, die, nochmals bei 10 Torr fraktioniert, 79 g Tetrabutylsilikat (etwa 81% d. Th.) vom Sdp. 150—153° liefert.

³⁾ Si-Komplexe mit 6 Sauerstoffen s. z. B. A. Rosenheim u. O. Sorge, B. 53, 938 [1920]; W. Dilthey, A. 344, 300 [1906]. ⁴⁾ H. Lund und J. Bjerrum, B. 64, 210 [1931].