

Darstellung von XIV: 5.5 g *N-Methylisatin* und 4 g *6-Methyl-pyridin-carbonsäure-(3)* werden gemischt und unter Rühren 10 Min. auf 200° erlitzt, wobei gegen 190° unter Aufschäumen Wasser abgespalten wird. Das Kondensationsprodukt wird 2mal aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 5 g. Schmp. 274–277° (Zers.).

$C_{16}H_{12}N_2O_3$ (280.3) Ber. C 68.55 H 4.31 N 9.99 Gef. C 67.89 H 4.09 N 10.00

2 g der oben beschriebenen Säure werden in 500 ccm *Methanol* eingetragen und unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß 3 Stdn. trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach dem Abkühlen wird das Methanol i. Vak. entfernt, der Rückstand in wenig Methanol aufgenommen und auf ammoniakalisches Eiswasser gegossen. Das angefallene gelbrote Produkt wird abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen, getrocknet und aus Methanol umkristallisiert. Gelbrote Nadeln, Schmp. 191–192°, subl. ab 160°.

$C_{17}H_{14}N_2O_3$ (294.3) Ber. C 69.37 H 4.79 N 9.52 OCH_3 10.55
Gef. C 69.09 H 4.70 N 9.60 OCH_3 10.57

ROBERT SCHWARZ und KLAUS SCHOELLER

Zur Kenntnis der Silicophosphorsäure-Derivate

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule Aachen
(Eingegangen am 20. Juni 1958)

Bildung und Verhalten von Silicophosphorsäure-Derivaten werden untersucht. Im besonderen wird gezeigt, daß Phosphorsäure-ester durch Monokieselsäure-abkömmlinge wie Silanole und Alkoxysilane unter Entstehung von Verbindungen mit der typischen $\equiv Si-O-P<(O)$ -Gruppe gespalten werden.

Im Zusammenhang mit in den letzten Jahren von R. SCHWARZ und Mitarbb.¹⁾ durchgeführten Arbeiten zum Silikoseproblem interessierte uns die Frage, ob Monokieselsäure in der Lage ist, mit organischen Derivaten der Phosphorsäure, insbesondere Estern, im Sinne einer Umesterung zu reagieren. Diese Frage gab den Anstoß zu einer Bearbeitung des Gebietes der organischen Silicophosphorsäure-Derivate mit der charakteristischen Gruppierung $\equiv Si-O-P<(O)$.

Diese Stoffklasse ist noch jung und ziemlich wenig bearbeitet. Erst 1944 stellte R. O. SAUER²⁾ die erste Verbindung dieser Art, das Tris-trimethylsilyl-phosphat $[(CH_3)_3SiO]_3PO$ durch Umsetzung von Hexamethyldisiloxan mit Diphosphorpentoxyd dar. M. G. WORONKOW³⁾ dehnte diese Methode auf Disiloxane mit den organischen Resten $-C_2H_5$ bis $-C_4H_9$ aus. L. MALATESTA⁴⁾ erhielt durch Einwirkung von Triäthylbromsilan auf Triäthylphosphit über eine nicht faßbare Verbindung des dreiwertigen Phosphors einen Silylester der Äthylphosphorsäure. Praktische Bedeutung als Antischaummittel für Mineralöle sollen nach CH. E.

¹⁾ R. SCHWARZ und E. BARONETZKY, *Angew. Chem.* **68**, 573 [1956].

²⁾ J. Amer. chem. Soc. **66**, 1707 [1944]. ³⁾ C. **1956**, 9150.

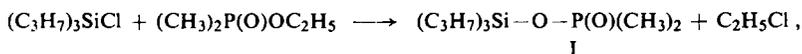
⁴⁾ *Gazz. chim. ital.* **80**, 527 [1950].

TRAUTMAN⁵⁾ Verbindungen haben, die durch Umsetzung von Dimethyldichlorsilan mit Natriumsalzen organischer Phosphorsäuren erhalten werden. In einem anderen Patent beschreiben W. MOSCHEL, H. JONAS und W. NOLL⁶⁾ unter anderem polymere Silicophosphonsäureverbindungen, die aus Methylphosphonsäure-dimethylester mit Methylchlorsilanen entstehen. Im Verlauf unserer eigenen Arbeiten, über die eine vorläufige Mitteilung bereits erfolgt ist⁷⁾, erschienen die Arbeiten von W. H. KEEBER und H. W. POST⁸⁾ sowie von F. FEHÉR und Mitarbb.⁹⁾ über Silicophosphorsäure-Derivate.

Man kann auf recht verschiedenen Wegen zu Verbindungen mit Si—O—P-Bindung gelangen. Wir gingen folgenden Umsetzungen nach:

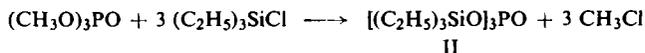
1. Phosphinsäure-ester und Phosphorsäure-ester mit Trialkylchlorsilanen,
2. Siliciumtetrachlorid mit Trialkylphosphat und mit Cyclohexylphosphonsäure-dimethylester,
3. Spaltung von Phosphinsäure- und Phosphorsäure-estern mit Silanolen,
4. Umsetzung von Alkoxysilanen mit Phosphorsäuren.

1. a) *Das bisher unbekannte Tri-n-propylsilyl-dimethyl-phosphinat* (I) entsteht nach der Gleichung



wenn die Partner im Mol.-Verhältnis 1:1 zur Reaktion gebracht werden. I zersetzt sich in feuchter Luft durch Hydrolyse in Dimethylphosphinsäure (Schmp. 88,5°) und Tri-n-propyl-silanol (Sdp.₇₅₀ 205°).

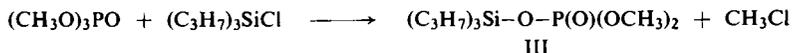
b) *Tris-triäthylsilyl-phosphat* (II) wurde nach der gleichen Methode der Ester-spaltung:



als farblose Flüssigkeit vom Sdp._{0,3} 134—135° erhalten. Durch Wasser wird sie schnell zu Triäthylsilanol und Phosphorsäure hydrolysiert.

II wurde auch von M. G. WORONKOW³⁾ und F. FEHÉR⁹⁾ durch Einwirkung von Diphosphorpentoxyd auf Hexaäthyl-disiloxan erhalten.

c) Die partielle Spaltung des Trimethylphosphats nach



führt zu *Tri-n-propylsilyl-dimethyl-phosphat* (III).

Die Hydrolyse von III zu Tri-n-propyl-silanol und Dimethylphosphat bestätigt diese Struktur. Letzteres ist allerdings wegen seiner sirupösen Beschaffenheit nicht direkt zu identifizieren, kann aber nach V. HARLAY¹⁰⁾ als starke Säure mit Natronlauge bei p_H 7 neutralisiert werden; es wurde, wie im Versuchsteil beschrieben, als Natriumsalz charakterisiert.

⁵⁾ Amer. Pat. 2515024 [1946]; C. 1951 I, 2677.

⁶⁾ Dtsch. Bundes-Pat. 832499 [1951]; C. 1952, 6774.

⁷⁾ R. SCHWARZ und K. SCHOELLER, Angew. Chem. 69, 93 [1957].

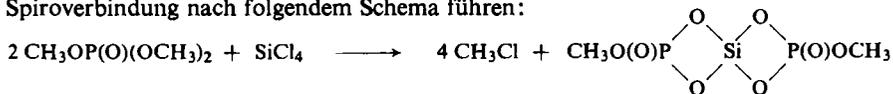
⁸⁾ J. org. Chemistry 21, 509 [1956].

⁹⁾ Chem. Ber. 90, 134 [1957].

¹⁰⁾ J. Pharmac. Chim. 20, 160 [1934].

2. Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit Trimethylphosphat sowie mit Cyclohexylphosphonsäure-dimethylester

a) Die Umsetzung des Tetrachlorids mit Trimethylphosphat dürfte primär zu einer Spiroverbindung nach folgendem Schema führen:



Durch Aufspaltung der Ringe wird dann Bildung einer höhermolekularen Verbindung $[\text{Si}(\text{CH}_3\text{PO}_4)_2]_n$ erfolgen. Die Versuche bestätigten dies. Lösungen der Partner in Benzol reagierten bei 60° lebhaft unter Entwicklung von Methylchlorid. Nach Abdestillieren des Benzols und des überschüssigen Trimethylphosphats blieb als Rückstand ein weißes, staubfeines Pulver, das in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich war und sich in Wasser unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzte. Über die Molekülgröße läßt sich keine Aussage machen. Bei der Hydrolyse entstand erwartungsgemäß Methylphosphat, das wir als Bariumsalz, $\text{BaCH}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, identifizierten.

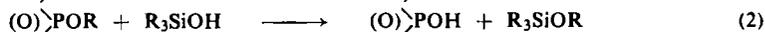
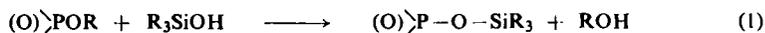
b) Cyclohexylphosphonsäure-dimethylester¹¹⁾ wurde mit SiCl_4 wie oben im Mol.-Verhältnis 1:2 unter Verdünnung mit Petroläther bei 60° umgesetzt. Das Reaktionsprodukt war ein weißes, 1,5 % Chlor enthaltendes Pulver, das außer in Methanol in keinem organischen Lösungsmittel löslich war. In Benzol entstand unter Quellung eine gelartige Substanz.

Die Verbindung ging beim Erhitzen auf 380° unter nochmaliger Entbindung von Methylchlorid in eine Schmelze über, die zu einem gelben spröden Harz erstarrte. Dieses war chlorfrei und löste sich teilweise in Benzol. Es ist anzunehmen, daß bei der erhöhten Temperatur eine Restkondensation nichtumgesetzter Chloratome am Silicium mit Methylestergruppen eingetreten war. Bei 12stdg. Extraktion der Substanz mit trockenem Benzol im Soxhlet ging ein Teil des wohl aus einer Mischung von Anteilen verschiedenen Polymerisationsgrades bestehenden Harzes in Lösung. Der gelbgefärbte Auszug, i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, ergab ein in Benzol, Toluol und Dioxan, nicht aber in Äther und Cyclohexan lösliches gelbweißes Harz. Sein Molekulargewicht (kryoskop. in Benzol) weist auf ein Tetrameres hin, dessen Grundkörper als Silico-bis-[cyclohexylphosphonat] zu bezeichnen wäre.

3. Spaltung von Phosphinsäure- und Phosphorsäure-estern mit einem Silanol (Tri-n-propylsilanol)

Über derartige Umsetzungen liegt bisher keine Literatur vor. Uns interessierte, wie schon einleitend angedeutet, die Frage, ob eine substituierte Kieselsäure imstande ist, einen Phosphorsäureester in einem organischen Medium zu spalten. Daß eine solche Esterspaltung im wäßrigen Medium durch Monokieselsäure beschleunigt wird, wurde von R. SCHWARZ und E. BARONETZKY¹¹⁾ an der Ribonucleinsäure nachgewiesen.

Die Umsetzung von Trialkylsilanolen mit Phosphinsäure- und Phosphorsäureestern läßt zwei Möglichkeiten offen:



¹¹⁾ R. GRAF, Chem. Ber. 85, 9 [1952].

Das Experiment ergab den Ablauf der Reaktion nach Gl. (1), d. h. wiederum die Bildung einer Si—O—P-Verbindung, nicht aber eine Umesterung.

Bei den zur Erreichung eines hinreichenden Umsatzes erforderlichen Reaktionstemperaturen neigen die Silanole mehr oder weniger zur Kondensation unter Disiloxanbildung. Es ergab sich daher die Notwendigkeit, von einem Silanol auszugehen, das die unerwünschte Nebenreaktion in möglichst geringem Umfang besaß. Als brauchbar erwies sich Tri-n-propylsilanol. Freilich erzeugte auch dieses Silanol bei etwa 150° unter Kondensation Wasser. Dieses bildete mit dem wasserlöslichen Phosphinsäureester eine getrennte Phase aus, die den Fortgang der Umsetzung unmöglich machte. Es wurde daher über das Reaktionsgemisch ein schwacher Luftstrom geleitet, der den sich ständig bildenden Wasserdampf mitnehmen sollte. Auch wurde zwecks Abschwächung der Silanolkondensation mit Xylol verdünnt, dessen Dämpfe beim langsamen Abdestillieren die Wirkung des Luftstroms unterstützten.

a) Das Reaktionsprodukt bestand nach der Quantität. Analyse im wesentlichen aus Hexa-n-propyldisiloxan und einer geringen Menge einer Silicophosphorverbindung, die an feuchter Luft sofort ein kristallines Produkt ausschied, das sauer reagierte und einen scharfen Schmelzpunkt von 89° besaß, mithin als Dimethylphosphinsäure anzusprechen war. Somit war klar, daß die in Rede stehende Umsetzung nach

$$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3 + (\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{SiOH} \longrightarrow (\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{Si}-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3\text{OH}$$

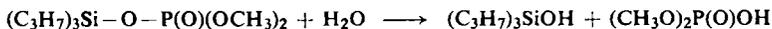
verlaufen war.

b) Zur Sicherung dieses Befundes wurde die Esterspaltung auf Trimethylphosphat ausgedehnt. Die nach dem bisherigen Ergebnis zu erwartende Umsetzung nach

$$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3 + (\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{SiOH} \longrightarrow (\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{Si}-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2 + \text{CH}_3\text{OH}$$

wurde durch den Versuch bestätigt.

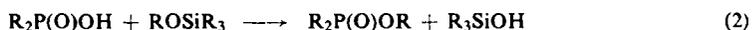
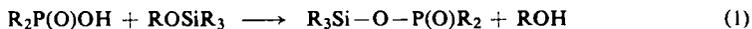
Die Vakuumdestillation des Reaktionsgemisches ergab nach einer unter 100° übergehenden Fraktion aus nichtumgesetzten Ausgangsstoffen eine zweite, zwischen 128° und 133° destillierende Fraktion, bestehend aus dem unvermeidlichen Disiloxan und der erwarteten Silicophosphorverbindung. Diese gab sich dadurch zu erkennen, daß das Destillat an feuchter Luft eine wasserlösliche Phase von saurem Charakter ausschied, die nach der Gleichung



Phosphorsäure-dimethylester enthalten mußte. Dieser wurde titriert und als Natriumsalz analysiert. Die Bestimmung des Mengenverhältnisses ergab etwa 70:30, d. h. eine starke Bevorzugung der Disiloxanbildung gegenüber der Bildung des Silicophosphorsäure-esters.

4. Umsetzung einer Phosphorsäure mit Trialkylalkoxysilan

Über derartige Reaktionen liegen in der Literatur bisher keine Angaben vor. Ziel der Versuche war die Feststellung, ob eine Reaktion zwischen den Partnern überhaupt stattfindet und welchen Weg sie gehen würde. Zwei Möglichkeiten sind gegeben:



Die Versuche ergaben den ausschließlichen Verlauf nach Gl. (1). Mit Rücksicht auf die leichte Hydrolysierbarkeit der Alkoxysilane war es geboten, von einer wasserfreien, nicht hygroskopischen Phosphonsäure auszugehen, und hier erwies sich Cyclohexylphosphonsäure als geeignet. Diese wurde sowohl mit Trimethyläthoxysilan wie auch mit Tri-*n*-propyl-methoxy-silan umgesetzt.

Die Reaktion erfolgte ohne Lösungsmittel bei etwa 110° und ergab einmal Bis-trimethylsilyl-cyclohexylphosphonat, $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{P}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_{11}$, das andere Mal Bis-tri-*n*-propylsilyl-cyclohexylphosphonat, $[(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{SiO}]_2\text{P}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_{11}$. Beide Verbindungen sind farblose, geruchlose, mittelviskose Flüssigkeiten, löslich in organischen Lösungsmitteln. Bei der Hydrolyse wurden Cyclohexylphosphonsäure und Hexamethyldisiloxan bzw. Tri-*n*-propylsilanol erhalten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE¹²⁾

1. a) *Tri-n-propylsilyl-dimethyl-phosphinat (I)*: Man erhitzte *Tri-n-propyl-chlorsilan* mit der äquimolekularen Menge *Dimethylphosphinsäure-äthylester*. Bei 110° setzte unter Vermischung der beiden vorher getrennten Phasen lebhaft Gasentwicklung ein. Als diese 1 Stde. später merklich nachgelassen hatte, wurde einige Min. auf 180° erhitzt und der flüssige Rückstand i. Vak. destilliert. Bei 127–128°/5 Torr ging *I* als wasserklare, benzollösliche Flüssigkeit über. Während der Umsetzung wurde das erwartete Äthylchlorid in einer Kühlfalle kondensiert. Seine Menge entsprach einem Umsatz von 90 % d. Th.; Ausb. an *I* 73 % d. Th.

Der Aufschluß dieser und aller folgenden Substanzen geschah mit Natriumperoxyd in der Parr-Bombe.

$(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{SiOP}(\text{O})(\text{CH}_3)_2$ (250.0) Ber. Si 11.20 P 12.40
Gef. Si 11.60 P 12.05 Mol.-Gew. 241

b) *Tris-triäthylsilyl-phosphat (II)*: Analog *I* durch Umsetzung von *Trimethylphosphat* mit *Triäthylchlorsilan*. Farblose, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln lösliche Flüssigkeit von dumpfem Geruch. Ausb. 64 % d. Th.; Sdp._{0,3} 134–135°.

$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiO}]_3\text{PO}$ (440.1) Ber. Si 19.12 P 7.04
Gef. Si 18.60, 18.75 P 7.10, 7.11 Mol.-Gew. 426, 423

c) *Tri-n-propylsilyl-dimethyl-phosphat (III)*: Analog *I* aus 1.1 Moll. *Trimethylphosphat* und 1 Mol. *Tri-n-propyl-chlorsilan*. Das Reaktionsprodukt zersetzte sich teilweise; als Destillationsrückstand blieb eine braune, zähflüssige Masse. *III* ist eine farblose, mittelviskose, in den üblichen Lösungsmitteln lösliche Flüssigkeit. Ausb. 40 % d. Th.; Sdp._{0,5} 99–120°, d_4^{20} 0.999.

$(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{SiOP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ (282.2) Ber. Si 9.93 P 11.00
Gef. Si 9.89, 9.86 P 11.29, 11.28 Mol.-Gew. 284, 278

Die Hydrolyse von *III* mit Wasser führte zu *Tri-n-propyl-silanol* und *Dimethylphosphat*. Das Hydrolysat wurde mit Natronlauge gegen Bromthymolblau bis p_{H} 7 titriert und die neutrale wäßrige Base i. Vak. eingedampft. Der Salzurückstand wurde mit Methanol aufgenommen und aus ihm durch Zusatz von Äther *Natriumdimethylphosphat* in farblosen Schuppen gefällt.

$\text{Na}(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4$ (148.0) Ber. P 20.94 C 16.20 H 4.06 Gef. P 21.20 C 15.80 H 4.26

¹²⁾ Vgl. auch Dissertat. K. SCHÖLLER, Techn. Hochschule Aachen, 1958.

2. Umsetzung von Siliciumtetrachlorid

a) mit Trimethylphosphat zu Silico-bis-[methylphosphat]

$[\text{Si}(\text{CH}_3\text{PO}_4)_2]_n$ (248.1)_n Ber. Si 11.31 P 24.97 Gef. Si 11.28 P 24.27 Cl 0.36
 $\text{BaCH}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (265.4) Ber. Ba 51.80 P 11.70 Gef. Ba 52.20 P 11.68

b) mit Cyclohexylphosphonsäure-dimethylester, der nach GRAF¹¹⁾ in zwei Stufen über das Dichlorid $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ und dessen Umsetzung mit Natriummethylat erhalten worden war.

In eine Lösung von 0.11 Mol des Dimethylesters in 10 ccm Petroläther (Sdp. 90–100°) ließ man bei 60° 0.05 Mol SiCl_4 in 10 ccm Petroläther unter raschem Rühren allmählich eintröpfeln. Nach kurzer Zeit setzte die Reaktion unter Abspaltung von Methylchlorid ein, gleichzeitig wurde das Gemisch zunehmend viskoser. Gegen Ende der Umsetzung, die etwa 45 Min. dauerte, wurde der Kolbeninhalt noch 1 Stde. bei 70° belassen. Das Reaktionsprodukt war halbfest und klebrig. Nach Befreiung von Lösungsmittelresten und überschüss. Phosphonsäureester i. Vak. bei 120° lag es als weißes Pulver vor. Außer in Methanol war es in organ. Lösungsmitteln unlöslich; in Benzol quoll es auf. Die Weiterbehandlung erfolgte wie S. 2105 beschrieben.

$[(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{P}(\text{O}))_2\text{SiO}_4]_n$ ($4 \times 352 = 1408$) Ber. Si 7.96 P 17.65
 Gef. Si 7.68 P 17.81 Mol.-Gew. 1406, 1462, 1470

3. Spaltung mit Tri-n-propylsilanol

a) des Dimethylphosphinsäure-methylesters zu $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{Si}-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{CH}_3)_2$, das unter 1a) beschrieben wurde. Im vorliegenden Falle konnte die Verbindung nicht als solche isoliert werden, da bei der Umsetzung hauptsächlich Hexa-n-propyl-disiloxan entstand. Die quantitative Analyse des Reaktionsproduktes ergab 16.4 % Si und 1 % P. Ein Si-Wert von 16.95 % entspricht reinem Disiloxan. Die Entstehung einer Silicophosphorsäure zeigte sich dadurch, daß die Flüssigkeit an feuchter Luft sogleich ein kristallines Produkt ausschied, das in Wasser sauer reagierte und einen scharfen Schmelzpunkt von 89° besaß, mithin als Dimethylphosphinsäure anzusprechen war. Da das bei der Hauptreaktion entstandene Methanol im Destillat mit 3.5-Dinitrobenzoylchlorid als der bei 108° schmelzende 3.5-Dinitrobenzoesäure-methylester abgeschieden wurde, ließ sich aus dessen Menge errechnen, daß die in der Überschrift angegebene Umsetzung des Phosphinsäureesters mit dem Silanol zu 5 % erfolgt war.

b) des Trimethylphosphats: Bei der Hydrolyse entstand als primäres Reaktionsprodukt das bereits unter 1c) beschriebene Tri-n-propylsilyl-dimethyl-phosphat (III), das zu Tri-n-propyl-silanol und Phosphorsäure-dimethylester hydrolysiert wurde. Der letztere wurde durch Titration mit Natronlauge in das Natriumsalz übergeführt, so auch mengenmäßig erfaßt und zum mitgebildeten Disiloxan in Beziehung gesetzt.

$\text{Na}(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4$ (148.0) Ber. P 20.94 C 16.20 H 4.06 Gef. P 20.99 C 15.81 H 3.97

Das Mengenverhältnis Disiloxan zur SiOP-Verbindung wurde nach einer Reaktionsdauer von 27 Std. bei 210° zu 69:31 bestimmt.

4. a) Bis-trimethylsilyl-cyclohexylphosphonat, Ausb. 90 % d. Th.; Sdp._{0.6} 98.5°, d_4^{23} 0.982.

$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{P}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_{11}$ (308.1) Ber. Si 18.18 P 10.07
 Gef. Si 18.43, 18.32 P 10.42, 10.21 Mol.-Gew. 302, 303

b) Bis-tri-n-propylsilyl-cyclohexylphosphonat, Ausb. 72 % d. Th.; Sdp._{0.1} 168°, d_4^{23} 0.943.

$[(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{SiO}]_2\text{P}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_{11}$ (476.8) Ber. Si 11.78 P 6.52
 Gef. Si 11.56, 11.83 P 6.57, 6.54 Mol.-Gew. 462, 469