

RICHARD MÜLLER und LOTHAR HEINRICH

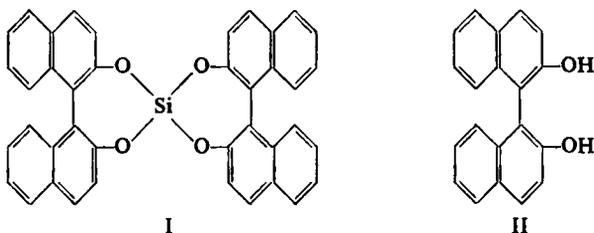
Über Silicone, LIV¹⁾Über die Reaktion von SiCl_4 mit einem zweiwertigen Phenol.
Bis-[binaphthylen-(2.2')-dioxy]-silan²⁾

Aus dem Institut für Silikon- und Fluorkarbon-Chemie, Radebeul-Dresden

(Eingegangen am 10. Februar 1961)

Die Reaktion von 2.2'-Dihydroxy-binaphthyl-(1.1') (II) mit Siliciumtetrachlorid und Chinolin in Chloroform liefert 2 Moll. Chloroform enthaltendes Bis-[binaphthylen-(2.2')-dioxy]-silan und eine siliciumfreie Additionsverbindung aus II, Chinolin, Chlorwasserstoff und Chloroform. Bis-[binaphthylen-(2.2')-dioxy]-silan (I) kann durch Erhitzen der chloroformhaltigen Verbindung i. Vak. erhalten werden. Eine gleichartige Umsetzung erfolgt zwischen Benzpinakon, Siliciumtetrachlorid und Chinolin.

Bis-[binaphthylen-(2.2')-dioxy]-silan (I) entsteht nicht wie Bis-[biphenylen-(2.2')-dioxy]-silan^{3)*)} durch Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit 2.2'-Dihydroxy-binaphthyl-(1.1') (II) in Äther- oder Toluol-Lösung. Auch die „Umesterung“ von Tetraäthoxysilan mit II führt nicht zu I.



Die Reaktion von II mit Siliciumtetrachlorid in Chloroform unter Zusatz von Chinolin lieferte weiße, würfelartige und gelbe, nadelförmige Kristalle. Ihre Trennung gelang durch mehrmaliges Aufschlänmen in Chloroform, wobei sich die weißen Kristalle an der Oberfläche der Flüssigkeit anreicherten.

Bei der Hydrolyse der Würfel mit wäßrigem Äthanol entstand II, Kieselsäure und Chloroform. Der Vergleich des Schmp. von Bis-[biphenylen-(2.2')-dioxy]-silan

*) Die Verbindung von SCHWARZ und KUCHEN³⁾ wäre rationell als 6.6'-Spirobi-[dibenzo[*d,f*] [1.3.2]dioxasilepin] zu benennen (The Ring Index, sec. Edit., Verlag Amer. chem. Soc. Washington 1960, S. 1068), Verb. I entsprechend als 6.6'-Spirobi-[dinaphtho-[2.1.*d'*:1.2-*f'*] [1.3.2]dioxasilepin].

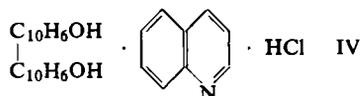
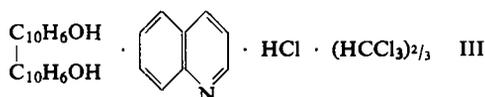
¹⁾ LIII. Mitteil.: R. MÜLLER und R. KÖHNE, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

²⁾ Teil einer bei der Techn. Hochschule Dresden einzureichenden Dissertat. von L. HEINRICH.

³⁾ R. SCHWARZ und W. KUCHEN, Z. anorg. allg. Chem. 279, 84 [1955].

(313°) mit dem der Würfel (353–355°) und die Elementaranalyse ließen vermuten, daß eine Verbindung von I mit 2 Moll. Chloroform vorlag. Das CHCl_3 könnte als Kristallchloroform oder additiv durch Eingreifen der freien Elektronenpaare des Chlors in die 3d-Bahnen des Siliciums gebunden sein. Deshalb wurden die Kristalle bei 10^{-3} Torr auf 150° erhitzt. Völlige Entfernung des Chloroforms gelang so erst nach Zerreiben der Kristalle. Wir erhielten I mit dem gleichen Schmp. wie die Chloroform-Verbindung, deren IR-Spektrum sich nur durch zusätzliche Banden des Chloroforms bei 760 und $1218/\text{cm}$ von dem Spektrum von I unterschied. Da bei koordinativer Bindung des Chloroforms an das Silicium die Symmetrie so verändert wäre, daß verschiedene Spektren hätten auftreten müssen, kann somit die zweite Art der Bindung ausgeschlossen werden.

Die alkohol. Lösung der gelben Nadeln zerfiel nach Zugabe von Wasser in II, Chinolin, Chlorwasserstoff und Chloroform. Das Chloroform (nicht aber das Chinolin und der Chlorwasserstoff) ließ sich unter Aufhellung der Kristalle auch durch Kochen mit Benzol abspalten. Auf Grund des Gewichtes des gebildeten II, der Titration des hydrolyt. Chlors und der Elementaranalyse ergaben sich für die chloroformhaltige (III) und die chloroformfreie (IV) Verbindung folgende Zusammensetzungen:

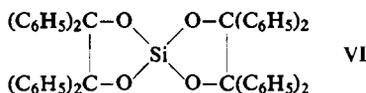


III und IV hatten keine scharfen Schmp. Die ebullioskop. Bestimmung des Mol.-Gew. lieferte viel zu niedrige Werte, was auf dabei stattfindenden Zerfall schließen ließ.

Verwendete man bei obiger Umsetzung Pyridin an Stelle von Chinolin, so entstanden in Chloroform schmutziggüne Kristalle der Zusammensetzung V.



III bildete sich auch durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung von II und Chinolin in Chloroform.

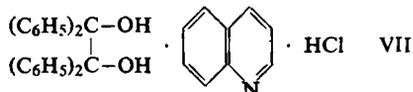


F. ST. KIPPING und J. T. ABRAMS⁴⁾ gelang die Darstellung von Bis-[tetraphenyl-äthylendioxy]-silan *) (VI) aus Benzpinakon und Siliciumtetrachlorid ebenfalls nicht.

*) 2.3.7.8-Octaphenyl-1.4.6.9-tetraoxa-5-silaspiro[4.4]nonan.

4) J. chem. Soc. [London] 1944, 81.

Wir vermuteten daher auch hier einen ähnlichen Ablauf. Bei der Umsetzung von Benzpinakon mit Siliciumtetrachlorid und Chinolin in Chloroform schied sich ein weißes Pulver aus, das bei der Hydrolyse Benzpinakon, Chinolin und Chlorwasserstoff in Ausbeuten lieferte, die der Formel VII entsprachen. Die Elementaranalyse bestätigte diese Zusammensetzung.

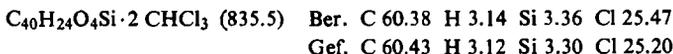


VII entstand auch, wenn man SiCl_4 durch HCl ersetzte. Der — nicht isolierbare — Ester VI mußte wahrscheinlich im Filtrat vorliegen, weil er leicht löslich sein sollte⁴⁾ und der in VII enthaltene Chlorwasserstoff nur durch Umsetzung von Benzpinakon mit Siliciumtetrachlorid entstanden sein konnte. Nach Abdampfen des Lösungsmittels erhielten wir einen weißen Rückstand, der Benzpinakon, Chinolin, Chlorwasserstoff und Silicium enthält.

Wir danken den Herren Dr. rer. nat. habil. H. REUTHER, Dr. rer. nat. H. ROTZSCHE und Dipl.-Chem. W. GROCHALSKI für Mol.-Gew.-Bestimmungen, Elementaranalysen und spektroskop. Untersuchungen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Bis-[binaphthylen-(2.2')-dioxy]-silan-2 HCl_3 : Unter starkem Rühren ließ man der siedenden Lösung von 20 g (0.07 Mol) II und 5.9 g (0.035 Mol) *Siliciumtetrachlorid* in 350 ccm Chloroform 18 g (0.14 Mol) Chinolin zutropfen. Nach 3stdg. Kochen unter Rückfluß wurde die Mischung 2 Tage sich selbst überlassen. Neben zunächst abgeschiedenen gelben beobachteten wir nach einem Tag auch weiße Kristalle. Das abgesaugte Kristallgemisch wurde in einem Meßzylinder in 300 ccm Chloroform suspendiert und die an der Flüssigkeitsoberfläche angereicherten weißen Kristalle so lange dekantiert und aufgeschlämmt, bis sie rein waren. Schmp. 353–355°. Ausb. 2 g (20.7% d. Th., bezogen auf II).

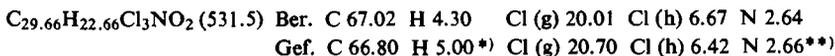


Bis-[binaphthylen-(2.2')-dioxy]-silan (I): Nach Zerreiben und 8stdg. Erhitzen auf 150°/10⁻³ Torr war alles Chloroform entwichen.



Das Mol.-Gew. konnte infolge der geringen Löslichkeit in allen gebräuchlichen Mitteln nicht bestimmt werden.

Verbindung aus 2.2'-Dihydroxy-binaphthyl-(1.1'), *Chinolin*, *Chlorwasserstoff* und *Chloroform (III)*: Umkristallisieren des gelben Sediments der Chloroformsuspension aus Chloroform gab III in reiner Form.



(g) = gesamt, (h) = hydrolyt. Mol.-Gew. 193, 203 (ebullioskop. in CHCl_3)

^{*)} Bei stickstoffhaltigen Verbindungen werden mit dem von uns benutzten Analysenverfahren immer zu hohe Wasserstoffwerte gefunden.

^{**)} Nach DUMAS.

Verbindung aus 2.2'-Dihydroxy-binaphthyl-(1.1'), Chinolin und Chlorwasserstoff (IV): 5 g *III* wurden zweimal in je 100 ccm Benzol 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt und heiß filtriert.

$C_{29}H_{22}ClNO_2$ (452.6) Ber. C 77.06 H 4.91 Cl (g) 7.85 Cl (h) 7.85
Gef. C 77.03 H 5.76 *) Cl (g) 7.30 Cl (h) 7.20

Nach Zusatz von Wasser wurden 53.60% *II* (ber. 53.80) erhalten.

Verbindung aus 2.2'-Dihydroxy-binaphthyl-(1.1'), Pyridin und Chlorwasserstoff (V): Einer Lösung von 14.3 g (0.05 Mol) *II* und 4.25 g (0.025 Mol) *Siliciumtetrachlorid* in 300 ccm Chloroform ließ man in der Siedehitze 7.9 g (0.1 Mol) *Pyridin* zutropfen und erhitzte 2 Stdn. unter Rückfluß. *V* schied sich in schmutziggrienen Kristallen aus.

$C_{25}H_{20}ClNO_2$ (401.9) Ber. C 74.74 H 4.98 Cl (h) 8.83 Gef. C 74.57 H 4.79 Cl (h) 9.50

Herstellung von III ohne Verwendung von Siliciumtetrachlorid: In die siedende Lösung von 14.3 g (0.05 Mol) *II* und 6.5 g (0.05 Mol) *Chinolin* in 200 ccm *Chloroform* wurde getrockneter *Chlorwasserstoff* eingeleitet. Die abgeschiedenen gelben Kristalle waren mit den in Gegenwart von *Siliciumtetrachlorid* erhaltenen identisch.

$C_{29.66}H_{22.66}Cl_3NO_2$ (531.5) Ber. Cl (g) 20.01 Cl (h) 6.67 Gef. Cl (g) 20.70 Cl (h) 6.31

Verbindung aus Benzpinakon, Chinolin und Chlorwasserstoff (VII): Der siedenden Lösung von 18.3 g (0.05 Mol) *Benzpinakon* und 4.25 g (0.025 Mol) *Siliciumtetrachlorid* in 700 ccm Äther ließ man 12.9 g (0.1 Mol) *Chinolin* zutropfen und erhitzte 3 Stdn. unter Rückfluß. *VII* fiel als weißes Pulver aus.

$C_{35}H_{30}ClNO_2$ (532.0) Ber. C 79.00 H 5.65 Cl (g) 6.67 Cl (h) 6.67 N 2.63
Gef. C 78.73 H 6.36 *) Cl (g) 7.00 Cl (h) 6.52 N 2.44

Leitete man in eine Lösung der gleichen Mengen von *Benzpinakon* und *Chinolin* in 500 ccm Chloroform trocknen *Chlorwasserstoff* bis zur Sättigung ein, so schied sich das gleiche Produkt ab (Gef. 6.74% Cl).