

FRANZ FEHÉR und KARL LIPPERT

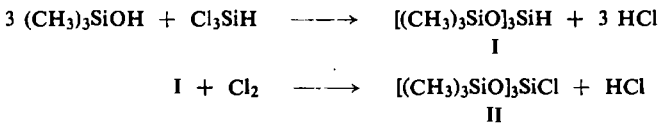
Untersuchungen über Silicophosphorsäureester und Silico-thiophosphorsäureester

Aus dem Chemischen Institut der Universität zu Köln
(Eingegangen am 3. März 1961)

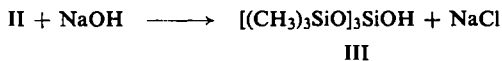
In Fortsetzung unserer bisherigen Arbeiten wurden einige Silicophosphorsäure- und Silico-thiophosphorsäureester des Typs $(R_3SiO)_3SiOP(O)(OR')_2$ bzw. $(R_3SiO)_3SiOP(S)(OR')_2$ ($R = CH_3$; $R' = C_2H_5$, $n-C_3H_7$ und $iso-C_3H_7$) dargestellt. Die Hydrolysierbarkeit dieser Verbindungen wurde untersucht. Weiterhin wurden die als Zwischenprodukte benötigten Substanzen $[(CH_3)_3SiO]_3SiH$ und $[(CH_3)_3SiO]_3SiCl$, sowie $[(CH_3)_3SiO]_3SiOH$ erstmalig isoliert. Von allen Stoffen wurden die Molrefraktionen bestimmt und die Raman-Spektren aufgenommen.

Die Beobachtung, daß die Kondensation von Tris-triäthylsiloxy-chlorsilan mit Alkylphosphorsäuren zu schwer hydrolysierbaren Silicophosphorsäureestern führt¹⁾, gab Veranlassung, auch das bisher unbekannte Tris-trimethylsiloxy-chlorsilan (II) darzustellen, mit Alkylphosphorsäuren umzusetzen und die Eigenschaften der resultierenden Verbindungen zu untersuchen.

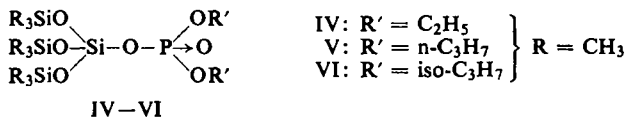
Verbindung II ließ sich in guter Ausbeute gewinnen nach:



Die Umsetzung von II mit Natronlauge führte zum entsprechenden Silanol (III):



Durch Kondensation von II mit den entsprechenden Dialkylphosphaten wurden unter HCl-Abspaltung die Silicophosphate IV–VI erhalten:



Die Hydrolyse dieser Verbindungen verläuft rasch, kann jedoch noch messend verfolgt werden (siehe weiter unten).

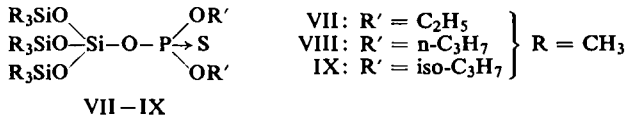
Da beim Übergang von Phosphorsäureestern zu Thio-phosphorsäureestern die Hydrolysebeständigkeit stark zunimmt²⁾, war zu vermuten, daß auch Silico-thiophosphorsäureester hydrolysebeständiger als die entsprechenden schwefelfreien Ester

¹⁾ F. FEHÉR und K. LIPPERT, Chem. Ber. **92**, 2998 [1959].

²⁾ H. COATES, Ann. appl. Biol. **36**, 156 [1949].

sind. Über diesbezügliche Untersuchungen wurde in einer früheren Arbeit³⁾ berichtet. Die damals erhaltenen Verbindungen wurden jedoch so rasch hydrolysiert, daß keine Messungen angestellt werden konnten.

Da die Hydrolysegeschwindigkeit der Verbindungen IV–VI gemessen werden konnte, lag es nahe, die ihnen entsprechenden Thio-Verbindungen darzustellen, um obige Vermutung nochmals zu überprüfen. Dargestellt wurden die Silico-thiophosphate VII–IX:



VII–IX wurden durch Kondensation von II mit den entsprechenden Ammoniumdialkylthiophosphaten unter NH_4Cl -Abspaltung erhalten. Diese Verbindungen sind schwer hydrolysierbar (siehe weiter unten).

Alle dargestellten Verbindungen (I–IX) sind farblose Öle, die i. Vak. destillierbar sind. Sie lösen sich gut in organischen Lösungsmitteln, nicht dagegen in Wasser.

Die Raman-Spektren zeigen im wesentlichen die Frequenzen, die von den Spektren ähnlich gebauter Verbindungen oder denen der Komponenten bekannt sind^{1,3,4)}.

Die Molrefraktionen wurden aus den gemessenen Werten von n_D^{20} und d_4^{20} nach LORENZ-LORENTZ berechnet und mit den aus den Bindungsrefraktionen³⁾ berechneten Werten verglichen (vgl. Versuchsteil). Die gute Übereinstimmung der Werte stützt die Richtigkeit der obenstehenden Konstitutionsformeln. Insbesondere konnte hierdurch die Entscheidung, ob die Silico-thiophosphate in der Thiono- oder Thiol-Form vorliegen (beide Formeln sind möglich aufgrund der Tautomerie ihrer Ausgangsprodukte, der Ammoniumdialkylthiophosphate), zu Gunsten der Thiono-Form getroffen werden.

Bei der Hydrolyse der Silicophosphate und der Silico-thiophosphate wird die Si–O–P-Bindung gespalten unter Bildung des Tris-trimethylsiloxy-silanol und der entsprechenden Phosphorsäuren, die alkalimetrisch bestimmt werden können. Diese Reaktion wird durch Wasserstoffionen katalysiert und verläuft im sauren Medium als Reaktion 1. Ordnung. Die nachstehende Zusammenstellung zeigt die in einem schwefelsauren Aceton/Wasser-Gemisch ermittelten Geschwindigkeitskonstanten (k).

Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse
(Meßtemperatur: 25° C, Zeiteinheit: Min.)

	$(\text{R}_3\text{SiO})_3\text{SiOP(O)}(\text{OR}')_2$	$(\text{R}_3\text{SiO})_3\text{SiOP(S)}(\text{OR}')_2$	R'	R
	IV: $k \approx 1$	VII: $k = 1.1 \cdot 10^{-3}$	C_2H_5	
	V: $k \approx 0.9$	VIII: $k = 0.9 \cdot 10^{-3}$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	CH_3
	VI: $k \approx 0.4$	IX: $k = 0.8 \cdot 10^{-3}$	$\text{iso-C}_3\text{H}_7$	
[Tris-triäthylsiloxy-silyl]diäthylphosphat:	$k = 1.4 \cdot 10^{-2}$		C_2H_5	C_2H_5

³⁾ F. FEHÉR und A. BLÜMCKE, Chem. Ber. 90, 1934 [1957].

⁴⁾ F. FEHÉR, G. KUHLEBÖRSCH, A. BLÜMCKE, H. KELLER und K. LIPPERT, Chem. Ber. 90, 134 [1957].

Zu Vergleichszwecken ist der k -Wert des [Tris-triäthylsiloxy-silyl]-diäthylphosphats¹⁾ ebenfalls aufgeführt.

Die Meßergebnisse zeigen, daß die Silico-thiophosphate 500 bis 1000 mal langsamer hydrolysiert werden als die entsprechenden schwefelfreien Verbindungen. — Die Variation der Alkylgruppen am Phosphatrest wirkt sich nur wenig, am Silylrest dagegen sehr stark auf die Hydrolysebeständigkeit aus. Dies ist vermutlich verursacht durch die unterschiedliche Abschirmung der Si—O—P-Bindung, wie sie der Aufbau der einzelnen Molekülmodelle aus den Atomkalotten nach STUART und BRIEGLER zeigt.

In einem reinen Aceton/Wasser Gemisch (ohne Säurezusatz) hydrolysieren die Substanzen sehr viel langsamer. Diese Reaktion verläuft nicht mehr nach der 1. Ordnung, da durch die freiwerdenden Phosphorsäuren der Vorgang katalysiert wird. Für die Verbindungen IV—VIII wurden die Halbwertszeiten ($t_{1/2}$) bei 25°C gemessen:

	IV	V	VI	VII	VIII
$t_{1/2}$	100	450	900 Min.	7	7 Tage

Von Verbindung IX waren nach 7 Tagen 13% hydrolysiert.

Für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit sind wir den FARBENFABRIKEN BAYER sehr zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Tris-trimethylsiloxy-silan (I): In eine Lösung von 0.3 Mol *Silicochloroform* in 400 ccm Äther gibt man bei etwa -50° unter Rühren 1 Mol Pyridin (11% Überschuß) und danach im Laufe von 30 Min. eine Lösung von 0.9 Mol *Trimethylsilanol*⁵⁾ in 100 ccm Äther. Das Reaktionsgemisch wird unter Rückflußkühlung kurz auf dem Wasserbad erhitzt und nach dem Abkühlen zweimal mit je 50 ccm Wasser, einmal mit 50 ccm verd. Salzsäure und dann nochmals mit 50 ccm Wasser gewaschen. Die äther. Lösung wird über Kaliumcarbonat getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand fraktioniert. Ausb. 66% d. Th.; Sdp.₁₁ 67—68°. n_D^{20} 1.3860, d_4^{20} 0.854, MR_D ber. 81.83, gef. 81.56.

Tris-trimethylsiloxy-chlorsilan (II): In die äther. Lösung von *I* wird bis zur Grünfärbung *Chlor* eingeleitet. Nach Abzug des Äthers wird fraktioniert. Ausb. 93% d. Th.; Sdp.₁₁ 79—80.5°. n_D^{20} 1.3931, d_4^{20} 0.921, MR_D ber. 85.83, gef. 85.79.

$C_9H_{27}ClO_3Si_4$ (331.0) Ber. Cl 10.7 Gef. Cl 10.6, 10.6

Tris-trimethylsiloxy-silanol (III): Eine mit Eiswasser gekühlte äther. Lösung von *II* wird unter kräftigem Rühren im Verlaufe von 30 bis 40 Min. mit 1 n NaOH bis zum bleibenden Phenolphthalein-Umschlag titriert. Die wäßr. Phase wird abgetrennt und zweimal mit Äther ausgezogen. Die vereinigten Ätherlösungen werden über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Abzug des Lösungsmittels wird fraktioniert. Ausb. 80% d. Th.; Sdp._{0.001} 36—38°. n_D^{20} 1.3998, d_4^{20} 0.921, MR_D ber. 82.11, gef. 82.24.

Die Verbindungen IV—VI und VII—IX werden nach folgenden Methoden dargestellt:

IV—VI: Man löst äquivalente Mengen Phosphorsäure-dialkylester und *II* in Äther und läßt unter Kühlen mit Eiswasser und Rühren einen geringen Überschuß an Pyridin zutropfen, erhitzt anschließend kurz auf dem Wasserbad, filtriert nach Abkühlung das Pyridin-hydrochlorid ab und fraktioniert nach Abzug des Lösungsmittels.

⁵⁾ L. H. SOMMER, E. W. PIETRUSZA und F. C. WHITMORE, J. Amer. chem. Soc. 68, 2282 [1946].

VII—IX: In eine mit Eiswasser gekühlte Lösung von Ammonium-dialkylthiophosphat in Aceton läßt man unter Rühren die äquivalente Menge von II tropfen und erhitzt anschließend kurz auf dem Wasserbad. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stde. bei Eis/Kochsalz-Temperatur gekühlt, das gebildete Ammoniumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. abgezogen. Der Rückstand wird bei möglichst niedriger Badtemperatur (gute Isolierung gegen Wärmeabstrahlung!) fraktioniert.

[*Tris-trimethylsiloxy-silyl*]-diäthylphosphat (IV): Aus II und Diäthylphosphat. Ausb. 69% d. Th.; Sdp._{0.001} 79—80°. n_D^{20} 1.4032, d_4^{20} 0.982, MR_D ber. 110.94, gef. 111.54.

$C_{13}H_{37}O_7PSi_4$ (448.6) Ber. P 6.9 Gef. P 6.7, 6.7 Mol.-Gew. (kryoskop.) 462.4

[*Tris-trimethylsiloxy-silyl*]-di-n-propylphosphat (V): Aus II und Di-n-propylphosphat Ausb. 70% d. Th.; Sdp._{0.001} 90—92°. n_D^{20} 1.4076, d_4^{20} 0.974, MR_D ber. 120.20, gef. 120.64.

$C_{15}H_{41}O_7PSi_4$ (476.7) Ber. P 6.5 Gef. P 6.4, 6.4 Mol.-Gew. (kryoskop.) 467.5

[*Tris-trimethylsiloxy-silyl*]-diisopropylphosphat (VI): Aus II und Diisopropylphosphat. Ausb. 65% d. Th.; Sdp._{0.001} 77—79°. n_D^{20} 1.4040, d_4^{20} 0.967, MR_D ber. 120.20, gef. 120.56.

$C_{15}H_{41}O_7PSi_4$ (476.7) Ber. P 6.5 Gef. P 6.4, 6.4 Mol.-Gew. (kryoskop.) 460.5

[*Tris-trimethylsiloxy-silyl*]-diäthyl-thiophosphat (VII): Aus II und Ammonium-diäthyl-thiophosphat. Ausb. 53% d. Th.; Sdp._{0.001} 82—84°. n_D^{20} 1.4205, d_4^{20} 0.990, MR_D ber. 118.46, gef. 118.91.

$C_{13}H_{37}O_6PSSi_4$ (464.7) Ber. P 6.7 S 6.9

Gef. P 6.6, 6.6 S 6.9, 6.9 Mol.-Gew. (kryoskop.) 455, 458

[*Tris-trimethylsiloxy-silyl*]-di-n-propyl-thiophosphat (VIII): Aus II und Ammonium-di-n-propyl-thiophosphat. Ausb. 50% d. Th.; Sdp._{0.001} 91—94°. n_D^{20} 1.4240, d_4^{20} 0.982, MR_D ber. 127.72 gef. 128.04.

$C_{15}H_{41}O_6PSSi_4$ (492.8) Ber. P 6.3 S 6.5

Gef. P 6.4, 6.2 S 6.7, 6.4 Mol.-Gew. (kryoskop.) 480, 482

[*Tris-trimethylsiloxy-silyl*]-diisopropyl-thiophosphat (IX): Aus II und Ammonium-diisopropyl-thiophosphat. Ausb. 54% d. Th.; Sdp._{0.001} 84—86°. n_D^{20} 1.4200, d_4^{20} 0.973, MR_D ber. 127.72, gef. 128.18.

$C_{15}H_{41}O_6PSSi_4$ (492.8) Ber. P 6.3 S 6.5

Gef. P 6.3, 6.4 S 6.4, 6.6 Mol.-Gew. (kryoskop.) 472.5

Die Äthyl-, n-Propyl- und Isopropylphosphate werden nach den Grundzügen des Verfahrens von W. LOSSEN und A. KÖHLER⁶⁾ aus ihren Bariumsalzen dargestellt: Zu der Lösung des entsprechenden Bariumsalzes wird die äquivalente Menge Schwefelsäure gegeben und nach Abtrennung des Bariumsulfats das Filtrat zunächst im Wasserstrahl-, dann i. Hochvak. bei 40° entwässert. Die Bariumsalze erhält man durch Verseifen der tertiären Ester: a) Triäthylphosphat, b) Tri-n-propylphosphat und c) Triisopropylphosphat werden jeweils mit einem geringen Überschuß an Barytlaug versetzt und a) 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen, b) 12 Stdn. und c) 30 Stdn. auf dem Ölbad unter Rückflußkühlung erhitzt. Die weitere Aufarbeitung folgt der Vorschrift von LOSSEN und KÖHLER.

*Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse*⁷⁾: Von den Substanzen wurden 0.1 molare Lösungen angesetzt. Das Lösungsmittel (95 Vol.-Tle. Aceton + 5 Vol.-Tle. Wasser) war an Schwefelsäure 0.1 normal. In geeigneten Zeitabständen wurden Proben

⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. 262, 209 [1891].

⁷⁾ Allgemeine Einzelheiten und die Berechnung der Konstanten: A. SKRABAL, Homogenkinetik; Theodor Steinkopf, Dresden und Leipzig 1941.

abpipettiert, zur Fixierung des Systems in etwa das gleiche Vol. Eiswasser gegeben und schnell mit 0.1 *n* NaOH gegen Phenolphthalein titriert. Analog wurden die Versuche auch mit einem reinen Aceton/Wasser-Gemisch (95 Vol.-Tle. Aceton + 5 Vol.-Tle. Wasser) durchgeführt.

Durch die Zugabe von Wasser scheiden sich der unzersetzte Ester sowie das durch die Hydrolyse entstandene Tris-trimethylsiloxy-silanol in Form öligler Tröpfchen aus; nur die freie Säure bleibt in Lösung. — Da die Hydrolyse der Verbindungen IV—VI sehr rasch verläuft, sind die in der Tabelle angegebenen *k*-Werte als Näherungswerte zu betrachten. Es sind die Mittelwerte mehrerer Versuchsansätze.

Die *Raman-Spektren* wurden mit dem Raman-Spektrometer der Fa. Hilger & Watts aufgenommen. Sie zeigen folgende Frequenzen in cm^{-1} :

I: 162 (10), 207 (8), 219 (8), 244 (2), 266 (2), 288 (3), 528 (5b), 587 (3), 645 (10), 668 (1), 690 (5), 755 (3), 840 (3b), 905 (1), 1261 (3), 1412 (6), 1442 (0), 2201 (5b), 2902 (8), 2963 (6).

II: 150 (8), 170 (8), 226 (6b), 255 (4), 448 (8b), 535 (0), 583 (10b), 657 (10), 697 (6b), 762 (5), 845 (4), 864 (1), 1260 (3b), 1417 (6), 1446 (1), 2902 (10), 2962 (8).

III: 159 (8), 194 (4), 215 (5), 238 (4), 262 (3), 429 (0), 500—524 (4Bd), 540 (1), 585 (3), 597 (3), 644 (10), 692 (8), 758 (4), 845 (5b), 866 (0), 1254 (3), 1263 (3), 1357 (0), 1414 (6), 1436 (0), 2904 (10b), 2965 (8).

IV: 160 (6bb), 231 (6bb), 257 (1), 278 (1), 440 (2d), 486 (1b), 515 (2b), 540 (2b), 580 (2), 598 (3), 637 (10), 693 (8b), 756 (4), 781 (2), 814 (2), 844 (4), 863 (2), 1038 (2b), 1086 (1), 1102 (3), 1255 (4), 1288 (3b), 1367 (1b), 1412 (8), 1444 (5), 1457 (5), 1480 (3), 2899 (8), 2930 (2), 2964 (8).

V: 160 (6bb), 231 (6bb), 256 (3), 277 (3), 430 (2), 454 (1b) 499—548 (4 Bd), 579 (3), 601 (3), 636 (10), 690 (8), 707 (4b), 756 (5), 836 (5), 875 (3bb), 897 (0), 1034 (4), 1096 (1), 1124 (2), 1152 (1), 1193 (0), 1256 (6), 1279 (6s), 1302 (4), 1350 (2), 1412 (8), 1442 (5), 1463 (5), 1473 (2), 2897 (8), 2932 (1), 2962 (8).

VI: 165 (6bb), 229 (4bb), 255 (1d), 280 (1d), 438 (1d), 517 (1d), 553 (0), 581 (0), 601 (1), 637 (10), 692 (4b), 756 (2), 778 (0), 842 (2), 885 (1), 896 (1), 930 (0), 1141 (1), 1176 (0), 1253 (1b), 1290 (0), 1358 (2b), 1383 (0), 1411 (4), 1447 (4), 2900 (6), 2936 (0), 2962 (4).

VII: 146 (3), 169 (5), 227 (5b), 260 (0), 287 (1), 483 (1), 507 (3), 587 (2), 602 (2), 645 (10), 693 (3), 754 (2), 845 (2), 866 (0), 1033 (0), 1104 (3), 1258 (2), 1289 (2), 1412 (4), 1448 (2b), 1477 (0), 2903 (8), 2935 (1), 2964 (6).

VIII: 146 (3), 165 (5), 221 (4bb), 257 (1), 283 (2b), 427 (1b), 463 (0), 484—511 (3Bd), 543 (0), 585 (2), 600 (2), 644 (10), 693 (4), 756 (3), 844 (3), 882 (2), 901 (0), 1034 (1), 1118 (0), 1152 (0), 1256 (3), 1279 (2), 1302 (1), 1353 (0), 1413 (5), 1436 (2), 1453 (3), 2900 (6), 2932 (1), 2963 (5).

IX: 147 (3), 171 (6), 223 (5b), 256 (1b), 285 (1), 448 (3d), 498 (1), 522 (2), 545 (0), 564 (0), 587 (2), 606 (2), 647 (10), 695 (4), 757 (2b), 800 (0), 847 (2b), 894 (4s), 935 (1), 1002 (0), 1114 (1), 1143 (1), 1175 (1), 1263 (2b), 1340 (1), 1358 (2), 1418 (2), 1457 (4), 2900 (8), 2935 (0), 2967 (6).