

MARKUS WIEBER und MAX SCHMIDT

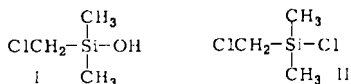
Monochloriertes Trimethylsilanol

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

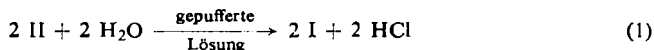
(Eingegangen am 23. Oktober 1962)

Das organofunktionelle Chlormethyldimethylsilanol konnte als relativ beständige Verbindung durch Hydrolyse von 1.3-Bis-chlormethyl-tetramethyldisilazan erhalten werden. Seine Umsetzung mit Natrium in flüssigem Ammoniak führt unter Austausch von Chlor gegen Wasserstoff ohne Wasserstoffentwicklung zu Natriumtrimethylsilanolat.

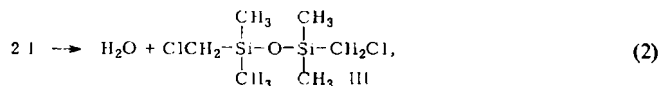
Die den Alkoholen entsprechenden Silanole zeichnen sich durch eine ausgeprägte Tendenz zur Kondensation aus, bei der Disiloxane entstehen. Am leichtesten kondensieren die aus diesem Grunde präparativ am schwierigsten zugänglichen Silanole mit kleinen Alkylresten. So ist Trimethylsilanol selbst in reiner Form nur begrenzt haltbar. Die monochlorierte Verbindung Chlormethyldimethylsilanol (I) sollte etwas weniger zur Kondensation neigen und daher stabiler sein als das unsubstituierte Produkt¹⁾.



Wir wollten I, das als einfachstes organofunktionelles Trialkylsilanol von präparativem Interesse erscheint, darstellen und haben dazu in Anlehnung an eine Vorschrift von S. FUKUKAWA und S. KOHAMA²⁾ Chlormethyldimethylchlorsilan (II) unter schonenden Bedingungen (gepufferte Lösung) hydrolysiert. Dieses Verfahren lieferte aber — wie nach unseren Erfahrungen übrigens auch mit dem von den Autoren verwendeten Trimethylchlorsilan — praktisch nur das entsprechende Disiloxan III als Kondensationsprodukt. Die Reaktion



geht also unter diesen Bedingungen gleich weiter nach

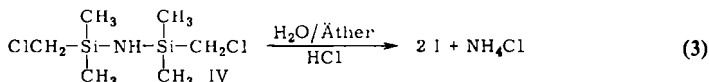


ohne daß das gesuchte Zwischenprodukt I isoliert werden kann.

¹⁾ R. M. KRIEBLE und J. R. ELLIOT, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2291 [1946].

²⁾ S. FUKUKAWA und S. KOHAMA, Sci. and Ind. Japan **29**, 70 [1955].

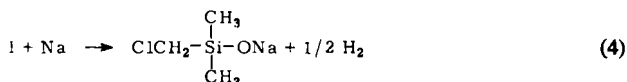
Daraufhin haben wir das von uns kürzlich dargestellte 1.3-Bis-chlormethyl-tetra-methylidisilazan³⁾ (IV) hydrolysiert und dabei das gewünschte Silanol in fast quantitativer Ausbeute erhalten nach



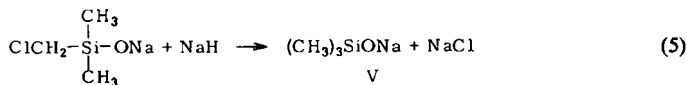
I ist eine farblose, typisch nach Silanol riechende Flüssigkeit⁴⁾. Es ist in festem Zustand wochenlang haltbar. Bei Raumtemperatur bildet es dagegen im Verlauf einiger Tage unter Wasserabspaltung das entsprechende Disiloxan.

Gewöhnlich werden Natriumsilanolate aus dem freien Silanol und Metall in Benzol dargestellt. Dies gelingt bei I nicht, da die anfängliche Wasserstoffentwicklung rasch durch das bei Kondensationsreaktionen der $-\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppen an der Alkalimetalloberfläche gebildete Natriumchlorid gestoppt wird. Wir haben deshalb die Umsetzung von I mit Natrium in flüssigem Ammoniak vorgenommen. Durch langsames Zutropfen von I läßt sich die blaue Lösung leicht bis zur Entfärbung „titrieren“. Überraschenderweise wird dabei kein Wasserstoff entwickelt. Vielmehr verbraucht 1 Mol Silanol genau 2 Grammatome Natrium. Während der Umsetzung fällt ein Gemisch von Natriumchlorid und unchloriertem Natriumtrimethylsilanolat, $(\text{CH}_3)_3\text{SiONa}$ (V), aus, das nach dem Abziehen des Ammoniaks leicht durch Ätherextraktion voneinander getrennt werden kann.

Diesen Reaktionsablauf deuten wir so, daß der zunächst nach



gebildete Wasserstoff quantitativ mit dem im Ammoniak gelösten Natrium unter Bildung von Natriumhydrid reagiert, das seinerseits dann unter den gewählten Bedingungen wieder quantitativ mit I bzw. seinem Silanolat unter Austausch von Chlor gegen Wasserstoff reagiert nach



Daraus ergibt sich die beobachtete Stöchiometrie für den Gesamtablauf der Reaktion



Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

³⁾ M. SCHMIDT und M. WIEBER, Inorg. Chem. 1, 909 [1962].

⁴⁾ Gleichzeitig und unabhängig von uns haben G. GREBER, E. REESE und J. TÖLLE (Makromolekulare Chem. 55, 87 [1962]) I auf anderem Weg dargestellt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Chlormethyldimethylsilanol (I)*: In einen 500-ccm-Erlenmeyer-Kolben gibt man 38 g (0.165 Mol) *1,3-Bis-chlormethyl-tetramethyldisilazan*, 150 ccm Äther und einige Tropfen Methylorange als Indikator. Nun tropft man unter Rühren und Eiskühlung langsam etwa 165–170 ccm 1*n* HCl zu, wobei sorgfältig darauf zu achten ist, daß die äther. Lösung zu keinem Zeitpunkt eine saure Reaktion zeigt. Das Zutropfen ist dann zu beenden, wenn in der wäßr. Schicht eben ein Umschlagen des Indikators zu bemerken ist; die äther. Schicht zeigt dann stets noch alkalische Reaktion. Die Zugabe von HCl erstreckt sich etwa über 1.5 bis 2.5 Stdn. Nun wird die Ätherschicht abgetrennt, über wasserfreiem Natriumcarbonat getrocknet und destilliert. Der Äther wird dabei zweckmäßig i. Wasserstrahlvak. abgezogen, wobei der Kolben mit warmem Wasser gelinde erwärmt werden kann. Der letzte Rest Äther wird i. Ölpumpenvak. entfernt, wobei bis 60° Badtemperatur erwärmt werden darf. Sdp.₅ 46–48°. Schmp. –7 bis –6°. Ausb. 34.1 g (83% d. Th.), n_D^{20} 1.4402, d_4^{20} 1.0708.

C_3H_9ClOSi (124.7) Ber. C 29.0 H 7.28 Cl 28.5 Si 22.4 akt. H 0.81
 Gef. C 29.3 H 7.12 Cl 27.9 Si 22.1 akt. H 1.02
 Mol.-Gew. 130.2 (kryoskop. in Benzol)

Das *IR-Spektrum* wurde mit einem Perkin-Elmer Spektrometer, Modell „Infracord“, in flüssiger Phase mit der Dicke 0.03 mm zwischen NaCl-Fenstern im Kochsalzbereich von 3 bis 15 μ gemessen. Die Verbindung zeigte dabei folgende Hauptbanden (die Daten sind angegeben in Wellenzahlen, Intensitätsangaben: s = sehr, st = stark, schw = schwach, m = mittel, Sch = Schulter): 3230 sst, 2950 st, 1380 m, 1250 sst, 1170 m, 1070 sst, 870 Sch, 845 sst, 820 sst, 800 Sch, 745 schw.

2. *Umsetzung van Chlormethyldimethylsilanol (I) mit Natrium in flüssigem Ammoniak*: In einem 1-l-Dreihalskolben werden 500 ccm Ammoniak einkondensiert. Darin löst man unter Rühren mit einem KPG-Rührer 8.5 g (0.37 g-Atom) *Natrium*. Nachdem der Kolben über einen mit Trichloräthylen/Trockeneis gekühlten Rückflußkühler und 2 Ausfrierfallen (eine mit Trockeneis, eine mit flüssiger Luft gekühlt) mit einer kalibrierten pneumatischen Wanne (Apparatur bis zu den Kühlfällen mit NH₃ spülen!) verbunden ist, läßt man unter Rühren langsam *I* zutropfen. Dabei wird die dunkelblaue Lösung nach Zugabe von 23 g (0.185 Mol) schlagartig entfärbt. Es entwickelt sich bei dieser „Titration“ kein Wasserstoff.

Nun wird das Ammoniak von dem farblosen Niederschlag (Silanolat + Natriumchlorid) abgedampft und mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdampfen des Äthers erhält man 20 g festen, farblosen Rückstand, der i. Ölpumpenvak. bei 230° sublimiert wird (Ausb. 14 g).

Die sublimierte, kristalline Substanz erweist sich nach WURZSCHMITT-Aufschluß chloridfrei. Sie zeigt das für das *Natriumtrimethylsilanolat* typische IR-Spektrum. Im NMR-Spektrum findet sich nur ein einziges Signal (d. h. nur eine Art von Protonen).

NaC_3H_9OSi (112.2) Ber. C 32.0 H 8.08 Gef. C 31.7 H 7.97