

## LEONHARD BIRKOFER, ALFRED RITTER und HEINZ DICKOPP\*)

## Notiz zur Darstellung von Trimethylsilanol

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Köln

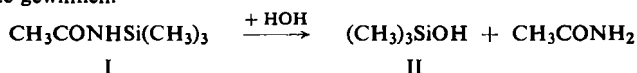
(Eingegangen am 13. November 1962)

Die Darstellung von Trimethylsilanol (II) beruht auf der Hydrolyse von Trimethylsilanderivaten, wie Trimethylfluorsilan<sup>1)</sup>, Trimethylchlorsilan<sup>2)</sup>, Hexamethyldisilazan<sup>3)</sup>,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$ , oder Trimethylsiloxy-magnesiumjodid<sup>3)</sup>,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOMgJ}$ . Hierbei treten in allen Fällen Säuren bzw. Alkalien auf, die eine Überführung des gebildeten II in Hexamethyldisiloxan,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ , begünstigen, weshalb die Ausbeuten, speziell bei Anwendung von Trimethylchlorsilan oder Hexamethyldisilazan als Ausgangsmaterial, zu wünschen übrig lassen.

Um die Bildung des Hexamethyldisiloxans möglichst zurückzudrängen, muß für die Einhaltung eines neutralen Mediums stets Sorge getragen werden. In jüngster Zeit ist ein Verfahren zur Synthese von II beschrieben worden<sup>4)</sup>, das auch bei Anwendung von Trimethylchlorsilan gute Ausbeuten liefert. Letztere beziehen sich jedoch lediglich auf eine titrimetrische Gehaltsbestimmung der nach der Umsetzung vorliegenden ätherischen Trimethylsilanolösung. Es bleibt unerwähnt, ob und wieviel Hexamethyldisiloxan bei diesem Verfahren gebildet wird.

Um siloxanfreies Trimethylsilanol (II) synthetisieren zu können, benutzten wir als Ausgangsmaterial das *N*-Trimethylsilyl-acetamid (I). Dieses kann im Gegensatz zu den Befunden von J. PUMP und U. WANNAGAT<sup>5)</sup>, wonach sich Säureamide nicht mit Trimethylchlorsilan silylieren lassen, direkt aus Acetamid auch durch Silylierung mit Trimethylchlorsilan in guten Ausbeuten gewonnen werden, wenn man als HCl-Acceptor Triäthylamin hinzufügt. I wird bereits durch Einwirkung von Wasser sehr leicht zu Trimethylsilanol (II) und Acetamid hydrolysiert, wobei keinerlei pH-Veränderungen auftreten und somit die Gefahr der Hexamethyldisiloxanbildung vermieden ist.

Während II mit Äther extrahiert werden kann, verbleibt Acetamid im wäßrigen Medium. Auf die Trocknung des ätherischen Silanolextraktes haben wir bewußt verzichtet, da gaschromatographische Untersuchungen erwiesen, daß die üblichen Trockenmittel entweder unzureichend waren oder Anlaß zur Kondensation von II gaben, wobei unterschiedliche Mengen an Hexamethyldisiloxan zu verzeichnen waren. Deshalb entfernten wir das Wasser aus dem ätherischen Silanolextrakt durch Ausfrieren. Auf diese Weise ließ sich Trimethylsilanol (II), dessen Siloxangehalt weit unter 1% lag (gaschromatographisch ermittelt<sup>6)</sup>), mit 73% Ausbeute gewinnen.



\*) XVI. Mitteil.: Über siliciumorganische Verbindungen; XV. Mitteil.: L. BIRKOFER, A. RITTER und P. NEUHAUSEN, Liebigs Ann. Chem. **659**, 190 [1962].

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

2) M. WEIST, Chem. Techn. **5**, 303 [1953].

3) R. O. SAUER, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1707 [1944].

4) G. GREBER, E. REESE und J. TÖLLE, Makromolekulare Chem. **55**, 87 [1962].

5) Mh. Chem. **93**, 352 [1962].

6) Herrn Dr. G. WAHL danken wir für die gaschromatographischen Untersuchungen.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, sowie Herrn Prof. Dr. W. NOLL, Anorganische Abteilung der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, für die Überlassung von Ausgangsmaterialien.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*N*-Trimethylsilyl-acetamid (I): Zu der siedenden Mischung aus 78.0 g (1.32 Mol) trockenem Acetamid, 108.6 g (1.08 Mol) trockenem Triäthylamin und 400 ccm über Natrium getrocknetem Benzol wurden innerhalb 1–1.5 Stdn. 108.6 g (1.0 Mol) Trimethylchlorosilan unter Rühren zugetropft und noch 1 Stde. lang unter Rückfluß erhitzt. Filtration der auf Raumtemperatur abgekühlten Reaktionsmischung und Auswaschen des Rückstandes von Triäthylamin-hydrochlorid mit trockenem Benzol erbrachte ein braunes Filtrat. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. (12 Torr) ging reines I bei 84°/13 Torr in einer Ausbeute von 90% über. Die hier beschriebenen Operationen müssen unter völligem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt werden.

Trimethylsilanol (II): Die Hydrolyse von 13.1 g (1/10 Mol) frisch destilliertem *N*-Trimethylsilyl-acetamid mit 100 ccm eisgekühltem Wasser durch halbstündiges Rühren ergab zwei trennbare Phasen, deren untere nach zweimaligem Extrahieren mit je 50 ccm Äther verworfen wurde. Der Lösung, die durch Vereinigung der Ätherextrakte mit der oberen, im wesentlichen aus II bestehenden Schicht entstand, konnte durch Kühlen auf ca. –30° Wasser in Form von Eis entzogen werden. Rasches Abfiltrieren über eine gekühlte Nutsche ergab ein Filtrat, welches man vom Äther durch Destillation über eine mit Raschig-Ringen gefüllte 60-cm-Kolonnen befreite. Anschließende Vakuumdestillation unter Kühlung der Vorlage lieferte Trimethylsilanol (II) in einer Ausbeute von 6.6 g (73.3% d. Th.) mit einem Sdp. von 31–34°/26 Torr.  $n_D^{20}$  1.3892. R. O. SAUER<sup>3)</sup> gibt  $n_D^{20}$  1.3880 an.

Die gaschromatographische Reinheitsprüfung von II erfolgte an einer auf 100° geheizten 1-m-Siliconölsäule (Kieselgur mit 20% Siliconöl 100, Bayer, Leverkusen). Der Gehalt an Hexamethyldisiloxan wurde mit weniger als 1% ermittelt. Das relative Retentionsvolumen  $V_{rel.}$  von II, bezogen auf Benzol = 1, betrug 0.54. Die Untersuchung wurde an dem Fraktometer 116 E der Firma Perkin-Elmer, Überlingen/Bodensee durchgeführt.