

Manfred Rimpler

Über die Si—S-Bindung, I\*)

## Silylierung von Mercaptocarbonsäuren

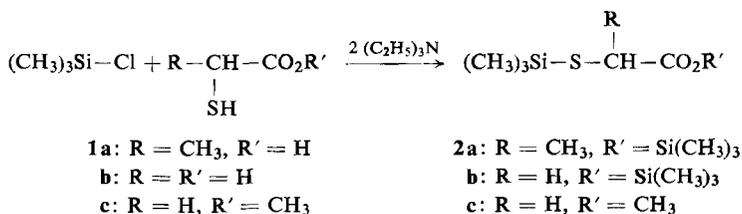
Aus dem Chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule Hannover

(Eingegangen am 15. Oktober 1965)

Trimethylchlorsilan reagiert mit Mercaptocarbonsäuren zu Trimethylsilylmercapto-carbonsäure-trimethylsilylestern. Die C—S—Si- und C—O—Si-Bindungen sind hydrolysenempfindlich. Eine Partialhydrolyse ist möglich.

Zahlreiche Verbindungen mit einer Si—O-Bindung sind bekannt<sup>1)</sup>. Weniger Interesse fanden bisher Organosiliciumderivate mit einer Schwefel-Siliciumbindung. Die Umsetzung der Mercaptane mit Trimethylchlorsilan war erfolglos versucht worden, doch gelang *Abel*<sup>2)</sup> eine Silylierung der Mercaptid-Reste in Bleimercaptiden. Dieses Verfahren wurde bereits von *Schmeisser* und *Müller*<sup>3)</sup> zur Synthese von Verbindungen mit Si—S—C-Gruppierungen angewandt. Cystein wurde von *Birkofer* und Mitarbb.<sup>4)</sup> mit Hexamethyldisilazan silyliert. Die gleiche Verbindung wurde auch von *Rühlmann*<sup>5)</sup> mit *N*-Trimethylsilyl-diäthylamin hergestellt. *Wieber* und *Schmidt*<sup>6)</sup> setzten neben Salicylsäure und Anthranilsäure auch die Thio-salicylsäure zur Synthese von neuen Heterocyclen mit Hilfe von Dimethyldichlorsilan ein. Von diesen Autoren<sup>7)</sup> wurde auch Thioglykolsäure und Thiosalicylsäure mit Chlormethyldimethylchlorsilan unter Chlorwasserstoffabspaltung kondensiert. Die Hydrolyse dieser Heterocyclen führte zu Dicarbonsäuren, da keine Schwefel-Silicium-Bindung gebildet wurde.

Wir setzten nunmehr Thiomilchsäure (**1a**), Thioglykolsäure (**1b**) und Thioglykolsäure-methylester (**1c**) mit Trimethylchlorsilan in Benzol um:



\*) Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind auf der Nordwestdeutschen Chemiedozenten-tagung am 12. 6. 1965 in Clausthal-Zellerfeld vorgetragen worden.

1) Zusammenfassung: *W. Noll*, Chemie und Technologie der Silicone, Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr. 1960; *C. Eaborn*, Organosilicon Compounds, Butterworth, London 1960.

2) *E. W. Abel*, J. chem. Soc. [London] 1960, 4406.

3) *M. Schmeisser* und *H. Müller*, Angew. Chem. 69, 781 (1957).

4) *L. Birkofer*, *W. Konkol* und *A. Ritter*, Chem. Ber. 94, 1263 (1961).

5) *K. Rühlmann*, Chem. Ber. 94, 1876 (1961).

6) *M. Wieber* und *M. Schmidt*, Chem. Ber. 96, 1561 (1963).

7) *M. Wieber* und *M. Schmidt*, Chem. Ber. 96, 2822 (1963).

Der entstehende Chlorwasserstoff wurde durch Triäthylamin gebunden. Es ist zweckmäßig, das Silan unter Kühlung zu der Mercaptoverbindung und dem tertiären Amin zuzutropfen. Ein Überschuß an Chlorsilan ergab keine Ausbeutesteigerung.

Zur weiteren Kennzeichnung der neuen Trimethylsilylmercapto-carbonsäureester **2a—c**<sup>8)</sup> wurden die aus Dichte und Brechungszahl errechneten Molrefraktionen mit den aus Bindungsinkrementen<sup>9)</sup> erhaltenen Werten verglichen:

Tab. 1. Molrefraktionen der dargestellten Trimethylsilylmercapto-carbonsäureester **2a—c**

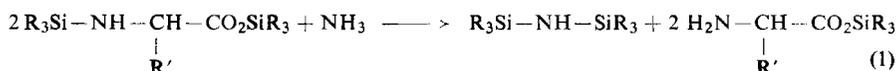
Verbindung	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Molrefraktion Ber.	Molrefraktion Gef.
S-Trimethylsilyl-thiomilchsäure-trimethylsilylester ( <b>2a</b> )	1.4515	0.9382	72.12	72.04
S-Trimethylsilyl-thioglykolsäure-trimethylsilylester ( <b>2b</b> )	1.4552	0.9689	66.49	66.23
S-Trimethylsilyl-thioglykolsäure-methylester ( <b>2c</b> )	1.4678	1.0097	49.61	49.13

**2a—c** sind hydrolyseempfindliche, farblose Flüssigkeiten, die sich unzersetzt destillieren lassen. Ihre Mercaptogruppen lassen sich nach Hydrolyse titrieren.

Zu erwarten war eine unterschiedliche Stabilität der Si—S—C- und der Si—O—C-Bindung. Gibt man die silylierten Verbindungen **2a—c** in Wasser, so findet unter Erwärmung vollständige Hydrolyse statt.

Früher war die Existenz von Aminosäure-trialkylsilylestern mehrfach vermutet<sup>10, 11)</sup>, ihre Darstellung jedoch erfolglos versucht worden. Solvolyseversuche ergaben auch mit einem Unterschuß an Reagenz aus den *N*-Trialkylsilyl-aminosäure-trialkylsilylestern nur freie Aminosäuren<sup>12, 13)</sup>.

*Rühlmann und Hils*<sup>14)</sup> gelang es unlängst, durch Rühren von Silylaminosäure-silylestern in einer NH<sub>3</sub>-Atmosphäre bei Raumtemperatur Aminosäure-silylester darzustellen.



Da diese Ester nicht gewonnen wurden, wenn NH<sub>3</sub> in die flüssige Phase eingeleitet wurde, sollte vergleichsweise die Partialhydrolyse auch an den Silylmercapto-carbonsäure-silylestern geprüft werden.

In wassergesättigtem Äther ist in **2a** und **b** eine Silylgruppe empfindlicher. Das Infrarotspektrum des isolierten Produktes besaß eine Bande bei 2570/cm, die auf eine freie Mercaptogruppe hinweist. Zum weiteren Nachweis wurde versucht, die Rheinboldt-Reaktion<sup>15)</sup> auszuführen.

<sup>8)</sup> Im folgenden werden die Trimethylsilylmercapto-carbonsäure-trimethylsilylester als Silylmercapto-carbonsäure-silylester bezeichnet.

<sup>9)</sup> *K. G. Denbigh*, Trans. Faraday Soc. **36**, 936 (1940); *E. L. Warrick*, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2455 (1946).

<sup>10)</sup> *L. Birkofer* und *A. Ritter*, Chem. Ber. **93**, 424 (1960).

<sup>11)</sup> *L. Birkofer*, *E. Bierwirth* und *A. Ritter*, Chem. Ber. **94**, 821 (1961).

<sup>12)</sup> *K. Rühlmann*, J. prakt. Chem. [4] **9**, 86 (1959).

<sup>13)</sup> *K. Rühlmann*, J. prakt. Chem. [4] **16**, 172 (1962).

<sup>14)</sup> *K. Rühlmann* und *J. Hils*, Liebigs Ann. Chem. **683**, 211 (1965).

<sup>15)</sup> Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. II, S. 579, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1953.

Nach *Tasker* und *Jones*<sup>16)</sup> reagieren Mercaptane mit Nitrosylchlorid zu farbigen *S*-Alkyl-thionitriten. Dieselbe Reaktion ist auch mit  $\text{HNO}_2$  möglich. In wasserfreier Essigsäure wurden farbige *S*-Nitroso-Verbindungen beobachtet, doch gaben auch Silylmercapto-carbonsäure-silylester einen positiven Test. Vielleicht ist die Si—S-Bindung dabei nicht stabil. Deshalb wurde Isoamylnitrit in Äther oder Dioxan als Reagenz verwandt. Hier reagierten allein die Mercaptocarbonsäure-silylester zu den farbigen *S*-Nitroso-Verbindungen. Deren im Bereich von 560 bis 660  $\mu$  aufgenommene Absorptionsspektren weisen ein Maximum bei 635  $\mu$  auf. Läßt man von den farbigen Lösungen den Äther abdunsten, so kristallisiert eine rote Substanz, die sich beim Stehenlassen zersetzt.

Die verschiedene Reaktionsfähigkeit der Silylreste in den Silylmercapto-carbonsäure-silylestern **2a** und **b** gestattete die Darstellung von Mercaptocarbonsäure-silylestern:



Die IR-Spektren der silylierten Mercaptocarbonsäuren wurden über den Bereich von 400—4000/cm aufgenommen. Allgemein war die Zuordnung nach den Angaben der Literatur<sup>17)</sup> möglich. Eine starke Bande wurde in allen Verbindungen bei 1250/cm gefunden und nach *Wright* und *Hunter*<sup>18)</sup> einer Deformationsschwingung der  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Endgruppe zugeschrieben. Die Banden zwischen 847 und 851 sowie 753 und 763/cm wurden gleichfalls in Organosiliciumderivaten beobachtet und können als Valenzschwingungen der  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe gedeutet werden. Interessant war das Gebiet 400—700/cm. *Abel*<sup>2)</sup> beobachtete in silylierten Mercaptanen zwischen 639 und 641 sowie 486 und 498/cm zwei Banden. Beide fand er nicht in analogen Sauerstoffverbindungen. Die Silylmercapto-carbonsäure-silylester **2a** und **b** zeigen einheitlich eine Bande bei 631/cm, die der Si—S-Bindung zugeordnet werden kann und außerdem eine Bande zwischen 448 und 451/cm. Da diese bei den Mercaptocarbonsäure-silylestern nicht auftritt, sollte sie gleichfalls zur Si—S-Bindung gehören. Die Bande bei 1055/cm läßt sich durch die Si—O—C-Gruppierung erklären.

Herrn Prof. Dr. A. Schöberl danke ich sehr herzlich für meine Förderung und das Interesse an der Arbeit. Für die experimentelle Mithilfe möchte ich mich bei Fräulein H. Timpe, für das gespendete Trimethylchlorsilan bei den *Farbenfabriken Bayer AG*, Leverkusen-Bayerwerk, bedanken. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* ist für die Leihgaben an Herrn Prof. Schöberl, insbesondere das Ultrarot-Spektralphotometer, zu danken.

<sup>16)</sup> H. S. Tasker und H. O. Jones, J. chem. Soc. [London] **95**, 1917 (1909).

<sup>17)</sup> L. J. Bellamy, The Infra-Red Spectra of Complex Molecules, Methuen and Co., London 1958, und R. N. Jones und C. Sandorfy in A. Weissberger, Technique of Organic Chemistry IX, S. 247, Interscience Publishers, New York 1956.

<sup>18)</sup> N. Wright und M. J. Hunter, J. Amer. chem. Soc. **69**, 803 (1947).

## Beschreibung der Versuche

Die Versuche wurden in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Silicium wurde nach *McHard*, *Servais* und *Clark*<sup>19)</sup>, Schwefel nach der Methode von *Schöniger*<sup>20)</sup> in unserem analytischen Laboratorium durch Fräulein *H. Wloka* bestimmt. Die CH-Analysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium *A. Bernhardt*, Mülheim/Ruhr, angefertigt. Die Infrarotspektren sind mit einem Perkin-Elmer-Gerät, Modell 221, durch Herrn Dipl.-Chem. *K. Magosch* aufgenommen worden. Die Proben wurden ohne Distanzscheibe als Flüssigkeitsfilm vermessen. Für den Bereich bis 700/cm wurde eine NaCl-Gitterprismeneinheit, für den Bereich bis 400/cm eine KBr-Austauscheinheit verwandt.

*Trimethylsilylmercapto-carbonsäure-trimethylsilylester und -methylester (2a–c)*: In einem 500-ccm-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Gaseinleitungsrohr und Tropftrichter wurde unter Eiskühlung zu 0.2 Mol frisch dest. *Mercaptocarbonsäure 1a, b* bzw. *Methylester 1c* in 150 ccm Benzol 0.48 Mol *Triäthylamin* und anschließend 0.48 Mol *Trimethylchlorsilan* in 50 ccm Benzol während einer Stde. getropft. Anschließend wurde 30 Min. weitergerührt, Triäthylammoniumchlorid abgesaugt, mit Benzol nachgewaschen und von den vereinigten Filtraten das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde i. Vak. über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert (Tab. 2).

Tab. 2. Dargestellte Trimethylsilylmercapto-carbonsäureester **2a–c**

Verbindung	Sdp./Torr % Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse					
			C	H	S	Si	SH*)	
<b>2a</b>	100°/10	C <sub>9</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> SSi <sub>2</sub> (250.5)	Ber.	43.16	8.85	12.80	22.43	13.21
	73		Gef.	43.59	8.63	12.73	22.24	13.21
<b>2b</b>	108°/11.5	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> SSi <sub>2</sub> (236.4)	Ber.	40.64	8.53	13.56	23.76	13.99
	65		Gef.	40.96	8.10	13.57	23.48	13.91
<b>2c</b>	87°/10	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> SSi (178.3)	Ber.	40.42	7.92	17.98	15.75	18.55
	78		Gef.	40.44	7.76	17.75	15.39	18.54

\*) Nach Hydrolyse mit 2*n* HCl (s. S. 1527).

### Hydrolyseversuche:

a) 50 mMol *Silylmercapto-carbonsäure-silylester (2a bzw. b)* wurden in einer Destillationsapparatur mit 30 ccm dest. *Wasser* erhitzt. Während 10 Min. destillierte zwischen 80 und 85° ein Gemisch von *Hexamethyldisiloxan*, *Trimethylsilanol* und *Wasser* ab. Im Kolben verblieb eine wäßr. Phase, die einen positiven SH-Test mit Nitroprussidnatrium ergab.

b) 50 mMol **2a** bzw. **2b** wurden mit 30 ccm dest. *Wasser* geschüttelt. Unter Erwärmung fand Hydrolyse statt. Nach Ausäthern wurde mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Ausb. 3.6 g (80%) *Thioglykolsäure* (aus **2b**) und 3.8 g (72%) *Thiomilchsäure* (aus **2a**).

c) 50 mMol **2a** bzw. **2b** wurden mit 55 ccm *wasser-gesätt. Äther* 15 Min. erhitzt. Anschließend wurde mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet, der Äther über eine Widmer-Spirale abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Ausb. 6.6 g (80%) *Thioglykolsäure-trimethylsilylester*, Sdp.<sub>10</sub> 67° (aus **2b**), und 6.6 g (74%) *Thiomilchsäure-trimethylsilylester*, Sdp.<sub>10</sub> 60.5–61.5° (aus **2a**).

<sup>19)</sup> *J. A. McHard, P. C. Servais und H. A. Clark*, *Analytic. Chem.* **20**, 325 (1948).

<sup>20)</sup> *W. Schöniger*, *Mikrochim. Acta [Wien]* **1955**, 123; **1956**, 869; *K. H. Szekiela*, *Chem. Lab. Betr.* **12**, 401 (1961).

*Mercaptocarbonsäure-silylester nach Gleichung (2):* 50 mMol *Silylmercapto-carbonsäure-silylester* (**2b** bzw. **a**) wurden mit 50 mMol frisch dest. *Thioglykolsäure* bzw. *Thiomilchsäure* in 30 ccm Benzol 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde i. Vak. über eine Vireux-Kolonne fraktioniert. Ausbeuten und physikalische Daten:

Verbindung	Sdp./Torr % Ausb.	$n_D^{20}$	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse S SH
Thioglykolsäure-trimethylsilylester	67°/10 79	1.4478	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> SSi (164.3)	Ber. 19.55 20.13 Gef. 19.55 20.13
Thiomilchsäure-trimethylsilylester	61°/10 91	1.4408	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> SSi (178.3)	Ber. 17.98 18.54 Gef. 17.94 18.53

*Bestimmung der Mercaptogruppen:* Etwa 100 mg **2a**–**c** wurden mit 5 ccm dest. Wasser (O<sub>2</sub>-frei) und 10 ccm 2*n* HCl im Eisbad hydrolysiert. Anschließend wurden 200 mg Kaliumjodid<sup>21)</sup>, einige Eiswürfel und 5 ccm Stärkelösung zugefügt. Mit 0.05*n* Jodid-Jodat-Lösung wurde titriert. Mercaptocarbonsäure-trimethylsilylester wurden nach 3 Min. titriert.

*Rheinboldt-Reaktion:* 1*n* Lösungen *Isoamylnitrit* und *Mercaptocarbonsäure-trimethylsilylester* in Äther oder Dioxan wurden zusammengegeben. Rotfärbung zeigte eine Mercaptogruppe an.

#### IR-Spektren

Folgende Hauptbanden wurden beobachtet:

*N-Trimethylsilyl-thioglykolsäure-trimethylsilylester* (**2b**): 2960, 1720, 1405, 1280, 1245, 1165, 1125, 1050, 940, 847, 758, 716, 690, 630, 449/cm.

*N-Trimethylsilyl-thiomilchsäure-trimethylsilylester* (**2a**): 2960, 2930, 2870, 1720, 1405, 1370, 1275, 1250, 1170, 1070, 1055, 847, 780, 757, 729, 692, 631, 448/cm.

*N-Trimethylsilyl-thioglykolsäure-methylester* (**2c**): 2960, 1740, 1430, 1405, 1275, 1250, 1190, 1125, 851, 753, 720, 697, 631, 451/cm.

*Thioglykolsäure-trimethylsilylester*: 2960, 2570, 1720, 1405, 1285, 1250, 1180, 847, 758, 714, 689/cm.

*Thiomilchsäure-trimethylsilylester*: 2960, 2930, 2870, 2570, 1720, 1405, 1370, 1280, 1250, 1180, 1070, 1055, 847, 763, 725, 680/cm.

<sup>21)</sup> A. Schöberl und F. Krumej, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2361 (1938).