

Notizen

Synthese und Eigenschaften von (Hydroxymethyl)diorganylsilanen

Reinhold Tacke*, Hartwig Lange und Anke Bentlage

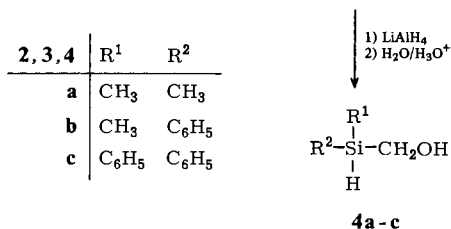
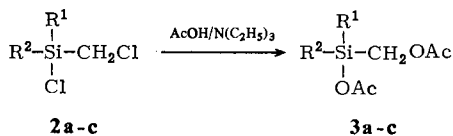
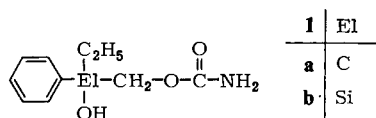
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig,
Pockelsstr. 4, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 23. April 1982

Synthesis and Properties of (Hydroxymethyl)diorganylsilanes

The synthesis of the (hydroxymethyl)diorganylsilanes $R^1R^2Si(H)CH_2OH$ (**4a**: $R^1 = R^2 = CH_3$, 2-silaisobutanol; **4b**: $R^1 = CH_3$, $R^2 = C_6H_5$; **4c**: $R^1 = R^2 = C_6H_5$) is achieved by the reaction of $R^1R^2Si(Cl)CH_2Cl$ (**2a-c**) with $AcOH/NEt_3$ to $R^1R^2Si(OAc)CH_2OAc$ (**3a-c**), followed by treating with $LiAlH_4$ and hydrolysis.

Ein wesentlicher Schritt auf dem Weg zur Synthese des Sila-Oxyfenamats¹⁾ **1b**, eines Silicium-Analogons des Tranquilizers Oxyfenamat (**1a**), war die präparative Erschließung der Stoffklasse der (Hydroxymethyl)diorganylsilane. Über die Darstellung und Eigenschaften der Vertreter **4a** (ein Sila-Analogon des Isobutanols), **4b** und **4c** soll hier berichtet werden.



Tab. 1. Ausbeuten, physikalische und analytische Daten von **3a** – **c** und **4a** – **c**

Nr.	Name	% Ausb.	Sdp. [°C/Torr] (n_D^{20} bzw. Schmp.) ^{a)}	Summenformel (Molmasse) ^{a)}	Elementaranalyse C H Si
3a	Acetoxy(acetoxymethyl)- dimethylsilan ^{b)}	94	49 – 50/1 (1.420)	C ₇ H ₁₄ O ₄ Si (190.3)	Ber. 44.19 7.42 14.76 Gef. 44.0 7.3 14.9
3b	Acetoxy(acetoxymethyl)- methylphenylsilan	96	97 – 98/0.1 (1.496)	C ₁₂ H ₁₆ O ₄ Si (252.3)	Ber. 57.12 6.39 11.13 Gef. 57.5 6.4 11.1
3c	Acetoxy(acetoxymethyl)- diphenylsilan	95	145 – 147/0.01 (41 °C) ^{c)}	C ₁₇ H ₁₈ O ₄ Si (314.4)	Ber. 64.94 5.77 8.93 Gef. 64.7 5.8 8.7
4a	(Hydroxymethyl)di- methylsilan	77	100 – 102/760 (1.432)	C ₃ H ₁₀ O ₂ Si (90.2)	Ber. 39.95 11.17 31.14 Gef. 40.1 11.0 30.3
4b	(Hydroxymethyl)methyl- phenylsilan	84	68/0.05 (1.539)	C ₈ H ₁₂ O ₂ Si (152.3)	Ber. 63.10 7.94 18.44 Gef. 63.1 7.9 18.1
4c	(Hydroxymethyl)di- phenylsilan	86	119 – 120/0.05 (18 °C) ^{d)}	C ₁₁ H ₁₄ O ₂ Si (214.3)	Ber. 72.85 6.58 13.10 Gef. 72.7 6.6 13.2

^{a)} Nur in den Massenspektren von **4b** (m/e 152, 5%) und **4c** (m/e 214, 2%) tritt das Molekülion M[⊕] auf. Für die übrigen Verbindungen ließen sich nur strukturbeweisende Fragmente nachweisen, von denen jene mit den jeweils höchsten m/e -Werten genannt seien: **3a** (m/e 175, 5%; M[⊕] – CH₃), **3b** (m/e 237, 15%; M[⊕] – CH₃), **3c** (m/e 255, 6%; M[⊕] – CH₃(CO)), **4a** (m/e 75, 35%; M[⊕] – CH₃), – b) Vgl. Lit. 2), – c) Durch Abkühlung kristallisiert und umkristallisiert (Ether/Petrolether 1:2.5). – d) Durch Abkühlung kristallisiert und umkristallisiert (Ether/Pentan 1:2.5).

Die Synthese von **4a–c** gelingt – ausgehend von den gut zugänglichen Chlor(chlormethyl)diorganylsilanen **2a–c** –, indem man durch deren Umsetzung mit Eisessig/Triethylamin in Toluol die Acetoxy(acetoxymethyl)diorganylsilane **3a–c**²⁾ herstellt und diese mit Lithiumaluminiumhydrid in Ether umsetzt: Die saure wäßrige Aufarbeitung liefert dann in einer Gesamtausbeute von etwa 70 (**4a**) bzw. 80% (**4b**, **4c**) über beide Schritte die genannten (Hydroxymethyl)silane.

Die physikalischen Daten der neu dargestellten Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Ihre Konstitution wurde durch Elementaranalysen (Tab. 1), Massenspektren (vgl. Fußnote^{b)} in Tab. 1), NMR-Spektren (Tab. 2) sowie IR-Spektren (**4a–c**; Tab. 3) sichergestellt.

Tab. 2. NMR-spektroskopische Daten^{a)} von **3a–c** und **4a–c**

Nr.	Si–CH ₃	Si–CH ₂ –O	SiO(CO)–CH ₃ bzw. Si–H	CO(CO)–CH ₃ bzw. O–H	aromat. H
3a	0.33 s, 6H	3.82 s, 2H	2.04 ^{b)} s, 3H	2.04 ^{b)} s, 3H	–
3b	0.62 s, 3H	4.07 s, 2H	1.89 s, 3H	2.05 s, 3H	7.2–7.7 m, 5H
3c	–	4.36 s, 2H	1.76 s, 3H	2.05 s, 3H	7.1–7.8 m, 10H
4a^{c)}	0.16 d ^{d)} , 6H	3.51 d ^{e)} , 2H	3.94 th ^{d,e,f)} , 1H	1.2 s ^{g)} , 1H	–
4b	0.38 d ^{h)} , 3H	3.52 d ⁱ⁾ , 2H	4.41 tq ^{h,i)} , 1H	2.6 s ^{g)} , 1H	7.2–7.6 m, 5H
4c	–	3.69 d ⁱ⁾ , 2H	4.83 t ^{j)} , 1H	2.0 s ^{g)} , 1H	7.1–7.7 m, 10H

^{a)} Chemische Verschiebungen in δ [ppm]; Lösungsmittel CCl₄ (**3a–c**, **4b**, **4c**) bzw. CDCl₃ (**4a**); interner Standard TMS; interne Locksubstanz CH₂Cl₂ (**3a**, **3b**, **4b**), TMS (**3c**, **4c**) bzw. CDCl₃ (**4a**). – ^{b)} Differenz der SiO(CO)CH₃- und CO(CO)CH₃-Resonanz < 1 Hz. – ^{c)} ¹³C-NMR-Daten (Lösungsmittel und Locksubstanz CDCl₃): δ – 6.5 (SiCH₃, ¹J_{C,H} = 120 Hz) und 53.7 ppm (SiCH₂O, ¹J_{C,H} = 135 Hz). – ^{d)} ³J_{H,H} = 3.7 Hz. – ^{e)} ³J_{H,H} = 2.7 Hz. – ^{f)} ¹J_{Si,H} = 185 Hz. – ^{g)} Verbreitertes, nicht lagekonstantes Signal. – ^{h)} ³J_{H,H} = 4 Hz. – ⁱ⁾ ³J_{H,H} = 3 Hz. – ^{j)} ³J_{H,H} ≈ 2.5 Hz.

Tab. 3. Ausgewählte charakteristische Valenzschwingungen von **4a–c**^{a)}

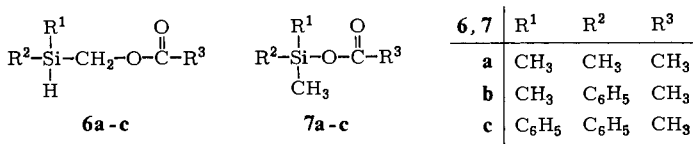
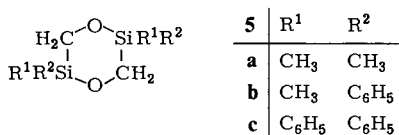
Nr.	vSiH [cm ⁻¹]	vOH (nicht assoziiert) [cm ⁻¹]
4a	2110	3610
4b	2110	3610
4c	2120	3605

^{a)} Gemessen an CCl₄-Lösungen (0.16 mol/l).

Die Vorstufen **3a–c** sind hydrolyseempfindliche Verbindungen, die mit Wasser unter Si–OC-Spaltung zu den entsprechenden (zur Kondensation neigenden) Silanolen und Essigsäure reagieren. Setzt man die frisch destillierten Substanzen der Luft aus, so läßt sich bereits nach kurzer Zeit der charakteristische Essigsäure-Geruch wahrnehmen. Die (Hydroxymethyl)diorganylsilane **4a–c** zeigen ein differenziertes Hydrolyseverhalten: Sie sind in sauren wasserhaltigen Systemen

bemerkenswert stabil, hydrolysieren jedoch im basischen Bereich unter lebhafter Wasserstoffentwicklung, wobei ebenfalls zunächst die entsprechenden Silanole entstehen. In einigen Fällen wurden Zersetzungsreaktionen – gekennzeichnet durch eine spontan einsetzende Wasserstoffentwicklung – an Glasoberflächen beobachtet. Als besonders reaktiv erwies sich hierbei Verbindung **4a**. Sie läßt sich jedoch pur und in Form von Lösungen problemlos handhaben und über längere Zeit unzersetzt lagern, wenn man die Oberflächen der zum Experimentieren bzw. Aufbewahren bestimmten Glasgeräte zuvor mit konzentrierter Salzsäure behandelt und intensiv trocknet. Wengleich **4b** und **4c** deutlich weniger empfindlich sind als **4a**, so ist auch für diese Verbindungen eine entsprechende Handhabung empfehlenswert.

Die Difunktionalität von **4a–c** – gekennzeichnet durch die Reaktivitätscharakteristika der Si–H- (hydridisches H) und der alkoholischen O–H-Bindung (protisches H) – macht diese Verbindungen zu interessanten Synthesebausteinen. So ermöglicht z. B. ihre unter H_2 -Entwicklung verlaufende Eigenkondensation – katalysiert durch die entsprechenden Lithiumalkoxide – einen einfachen Zugang zu den 1,4-Dioxa-2,5-disilacyclohexanen **5a–c**³⁾.



Die Umsetzung von **4a–c** mit Carbonsäureanhydriden bzw. mit Carbonsäurechloriden und Pyridin führt zu der neuen Klasse der (Acyloxymethyl)diorganylsilane. Die bereits synthetisierten Vertreter **6a–c** zeigen ein unerwartetes chemisches Verhalten: Sie unterliegen unter vergleichsweise milden Bedingungen einer neuartigen thermischen Umlagerung zu den entsprechenden Acyloxy(methyl)diorganylsilanen **7a–c**⁴⁾. Weitergehende Untersuchungen dienen dem Ziel, das synthetische Potential der (Hydroxymethyl)diorganylsilane – insbesondere im Zusammenhang mit den hieraus hervorgehenden umlagerungsfähigen (Acyloxymethyl)diorganylsilanen – zu nutzen.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Förderung durch Personal- und Sachmittel, der *Bayer AG*, Wuppertal/Elberfeld und Leverkusen, sowie der *Metallgesellschaft AG*, Frankfurt/Main, für die Bereitstellung von Chemikalien. Herrn Priv.-Doz. Dr. L. Ernst gilt unser Dank für einige NMR-spektroskopische Messungen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Kofler-Heiztischmikroskop der Fa. Reichert. – Brechungsindizes: Abbé-Refraktometer der Fa. Zeiss. – 1H -NMR-Spektren (90 MHz) von **3a–c**, **4b** und **4c**: Bruker-HFX-90-Gerät. – 1H - (400.1 MHz) und ^{13}C -NMR-Spektrum (100.6 MHz) von **4a**: Bruker-WM-400-Gerät. – Massenspektren (70 eV): CH-7-Gerät der Fa. Atlas MAT (**3a**, **3b** und **4a**) und MS-9-Gerät der Fa. AEI (**3c**, **4b** und **4c**). – IR-Spektren: AccuLab-T.M.-9-Gerät der Fa. Beckman.

Chlor(chlormethyl)dimethylsilan (2a) stand als Handelsprodukt zur Verfügung. *Chlor(chlormethyl)methylphenylsilan (2b)* und *Chlor(chlormethyl)diphenylsilan (2c)* wurden in Anlehnung an Lit.⁵⁾ durch Umsetzung von kommerziellem Dichlor(chlormethyl)methylsilan bzw. Trichlor(chlormethyl)silan mit Phenylmagnesiumchlorid (anstelle von Phenylmagnesiumbromid) hergestellt.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 3a – c: Zu einer Lösung von 0.6 mol **2a**, **2b** bzw. **2c** und 340 ml Triethylamin in 800 ml absol. Toluol werden unter Eiskühlung und Rühren innerhalb von 30 min 73.3 g (1.22 mol) Eisessig getropft. Dann rührt man 4 h unter Rückfluß, zieht das überschüssige Triethylamin und Toluol bei 40°C unter vermindertem Druck ab, versetzt den Rückstand mit 2 l Petrolether (40/70°C), filtriert vom Triethylammoniumchlorid, wäscht den Niederschlag mit Petrolether, vereinigt Filtrat und Waschlösungen, verdampft das Lösungsmittel und destilliert den Rückstand i. Vak. über eine Vigreux-Kolonne. Die Redestillation liefert farblose Flüssigkeiten, deren Ausbeuten, physikalische und analytische Daten in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt sind.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 4a – c: Zu einer Suspension von 26.6 g (0.7 mol) LiAlH_4 in 1 l Ether tropft man unter Eiskühlung und Rühren innerhalb von 30 min eine Lösung von 0.5 mol **3a**, **3b** bzw. **3c** in 400 ml Ether, rührt 3 h unter Rückfluß und tropft das erkaltete Reaktionsgemisch unter starkem Rühren innerhalb von 30 min unter Eiskühlung zu 1 l 12.5proz. Salzsäure. Die etherische Lösung wird abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit je 200 ml Ether extrahiert. Man trocknet die vereinigten etherischen Extrakte gründlich durch mehrstündiges Verrühren mit Al_2O_3 (Al_2O_3 90 aktiv, neutral; Merck Art. 1077), engt die Lösung im Rotationsverdampfer ein und destilliert zweimal fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne; die hierfür bestimmten Glasapparaturen werden zuvor durch 12stdg. Einwirken von konz. Salzsäure und anschließendes Trocknen bei 120°C vorbehandelt. **4a – c** fallen als farblose Flüssigkeiten an, deren Ausbeuten, physikalische und analytische Daten in den Tabellen 1–3 zusammengefaßt sind.

- ¹⁾ Die Synthese des Sila-Oxyfenamats **1b** ist bisher bis zur Stufe des (Carbamoyloxymethyl)ethylphenylsilans $[\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}(\text{H})\text{CH}_2\text{O}(\text{CO})\text{NH}_2$, Schmp. 50–51°C] fortgeschritten: R. Tacke, A. Bentlage und H. Lange, unveröffentlichte Ergebnisse; A. Bentlage, Dissertation, Techn. Univ. Braunschweig 1981.
- ²⁾ Verbindung **3a** (Sdp. 65°C/3 Torr, n_{D}^{20} 1.4220) – dargestellt durch Umsetzung von (Brommethyl)chlorodimethylsilan mit Eisessig/Triethylamin – ist bereits beschrieben worden: W. Simmler, H. Niederprüm und H. Sattlegger, Chem. Ber. **99**, 1368 (1966).
- ³⁾ R. Tacke, H. Lange, A. Bentlage, W. S. Sheldrick und L. Ernst, Publikation in Vorbereitung.
- ⁴⁾ R. Tacke, H. Lange und A. Bentlage, Publikation in Vorbereitung; R. Tacke, M. T. Attar-Bashi, A. Bentlage und H. Lange, 6th International Symposium on Organosilicon Chemistry, Budapest 1981, Abstracts of Papers, S. 204.
- ⁵⁾ Z. V. Belyakova und S. A. Golubtsov, Zh. Obshch. Khim. **31**, 3178 (1961) [Chem. Abstr. **56**, 15532c (1962)].

[130/82]