

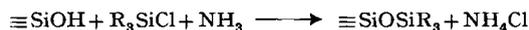
120. Organische Derivate des Silikagels mit Si-C-Bindung II¹⁾²⁾

von J. Wartmann und H. Deuel

(2. IV. 59)

In der vorgängigen Mitteilung²⁾ wurde über organische Derivate von Silikagel mit Si-O-C-Bindung berichtet. Diese Derivate sind nicht sehr stabil und können kaum zu niedermolekularen siliciumorganischen Verbindungen hydrolysiert werden. Im folgenden werden die Herstellung von Derivaten mit Si-C-Bindung, die bedeutend stabiler ist, und ihr Abbau zu niedermolekularen siliciumorganischen Verbindungen untersucht. Die Gewinnung von Phenylsilikagel³⁾ nach FRIEDEL-CRAFTS, analog derjenigen von Phenylmontmorillonit⁴⁾, ist bereits beschrieben worden. Zahlreiche Derivate mit Si-C-Bindung sind durch Behandlung von Silikagel mit Alkylchlor-, Arylchlor- und Aminosilanen erhalten worden⁵⁾.

Silikagel wurde mit Triphenyl- und Trimethyl-chlorsilan in Gegenwart von NH₃ behandelt (Tab. 1):



Das NH₄Cl liess sich aus dem Derivat nur schwer auswaschen. Deshalb wurde Silikagel auch mit Hexamethyldisilazan umgesetzt (Tab. 1):

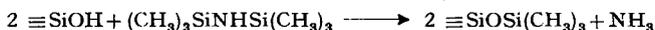


Tabelle 1. *Triphenyl- und Trimethylsiloxiderivate des Silikagels*

Silikagel umgesetzt		C %	Umsetzungsgrad mÄq. org. Gruppen pro 100 g. ber. aus C-Gehalt	Benetzungstest	
mit	in			organo- phil	hydro- phob
(C ₆ H ₅) ₃ SiCl + NH ₃	Benzol	3,98	13	+	-
		4,44	19	++	-
(CH ₃) ₃ SiCl + NH ₃	Benzol	1,62	36	++	+++
		0,99	27	++	+++
(CH ₃) ₃ SiNHSi(CH ₃) ₃	Äther	1,95	54	++	+++
	Benzol			++	+++

¹⁾ Vgl. J. WARTMANN, Diss. ETH Zürich, 1958.

²⁾ 1. Mitteilung: H. DEUEL, J. WARTMANN, K. HUTSCHNEKER, U. SCHOBINGER & C. GÜDEL, Helv. **42**, 1160 (1959).

³⁾ K. H. EBERT, Mh. Chem. **88**, 275 (1957).

⁴⁾ H. DEUEL & G. HUBER, Helv. **34**, 1697 (1951); R. GENTILI & H. DEUEL, *ibid.* **40**, 106 (1957).

⁵⁾ A. F. BIDAUD, Fr. Pat. 943915 (1947); U.S. Pat. 2567315-6 (1951); COMPAGNIE FRANCAISE THOMPSON-HOUSTON, Fr. Pat. 943783 (1949); W. J. PATNODE, U.S. Pat. 2503919 (1950); C. P. HABER, *ibid.* 2553314 (1951); N. D. CHERONIS & E. L. GUSTUS, *ibid.* 2579418 (1951); S. S. KISTLER, *ibid.* 2589705 (1952); M. C. BROOKS & E. C. LADD, *ibid.* 2665264 (1954); G. W. PADLOW & S. S. MINER, *ibid.* 2668151 (1954); A. J. BARRY, *ibid.* 2715060 (1955); P. W. ERICKSON & J. SILVER, *ibid.* 2720470 (1955); F. RUNGE & K. ZIMMERMANN, J. prakt. Chem. [4] **1**, 283 (1955); H. W. KOHLSCHÜTTER, Angew. Chem. **67**, 710 (1955); **69**, 183 (1957); H. W. KOHLSCHÜTTER, P. BEST & G. WIRZING, Z. anorg. allg. Chem. **258**, 236 (1956); E. C. LADD, U.S. Pat. 2744879 (1956); R. S. STEARNS & B. L. JOHNSON, Ind. Eng. Chemistry **48**, 961 (1956); W. STÖBER, Kolloid-Z. **149**, 39 (1956); K. H. EBERT, Mh. Chem. **88**, 275 (1957); G. SCHULTZ, Diss. T. H. Darmstadt, 1958.

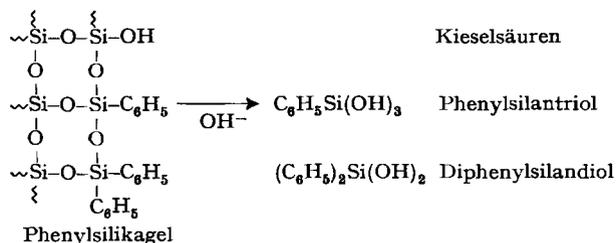
Die Triphenylsiloxyderivate sind zwar organophil, jedoch nicht hydrophob. Die Trimethylsiloxyderivate sind stark hydrophob.

Zur Herstellung von Derivaten mit Bindung des C direkt an das Si des Silikagels wurde Silikagelchlorid²⁾ nach drei Methoden umgesetzt (Tab. 2).

Tabelle 2. Phenyl- und Butylderivate des Silikagels

Silikagelchlorid umgesetzt mit	C %	Umsetzungsgrad mÄq. org. Gruppen pro 100 g, ber. aus C-Gehalt	Benetzungstest	
			organo- phil	hydro- phob
C ₆ H ₆ (AlCl ₃)	2,89	26	+	–
C ₄ H ₉ MgBr	2,00	37	+	–
C ₄ H ₉ Li	2,85	59	++	+
	2,25	47	++	+
C ₆ H ₅ Li	2,42	33	++	–
	2,30	32	++	–
	2,18	30	++	–
	2,88	40	++	–
	2,34	32	++	–
	2,40	33	++	–

Zum Nachweis der Si–C-Bindung im Phenylsilikagel wurden grössere Mengen der mit C₆H₅Li hergestellten Präparate alkalisch abgebaut, ähnlich wie dies am Phenylmontmorillonit durchgeführt worden war⁶⁾. Dabei werden nur Si–O–Si-, jedoch keine Si–C-Bindungen gespalten, und es sollten niedermolekulare Phenylsiliciumverbindungen abtrennbar sein. Es dürfte jedoch schwierig sein, monomere Silanole zu fassen, da sie sich leicht kondensieren.



Das erschöpfend mit Äther extrahierte Phenylderivat wurde mit 5-n. NaOH bei Zimmertemperatur abgebaut; dabei wurde es vollständig gelöst. Aus der Lösung wurden die toluollöslichen Anteile extrahiert und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Es konnten harzartige und auch kristalline Fraktionen isoliert werden. Es wurden ein polymeres Monophenylsiloxan (C₆H₅SiO_{1,5})_x und zwei polymere Phenylsiloxane unbekannter Struktur isoliert, deren IR.-Spektren die für die Si–C₆H₅-Gruppe und die Si–O–Si-Bindung charakteristischen Banden aufwiesen.

⁶⁾ R. GENTILI, Diss. ETH Zürich, 1957.

Aus den Abbauprodukten von nicht mit Äther extrahiertem Phenylsilikagel wurde ausserdem Tetraphenylsilan isoliert, das ebenfalls aus dem Ätherextrakt des nicht abgebauten Phenylsilikagels erhalten wurde. Das Tetraphenylsilan ist also nicht beim alkalischen Abbau des Phenylsilikagels entstanden. Es ist wohl bei der Herstellung von Phenylsilikagel aus Silikagelchlorid und C_6H_5Li durch sekundäre Reaktion des überschüssigen C_6H_5Li mit dem Phenylsilikagel gebildet worden.

Die Bildung von $Si(C_6H_5)_4$ wurde in besonderen Versuchen untersucht. Es ist bekannt, dass metallorganische Verbindungen, wie GRIGNARD'sche und lithiumorganische Verbindungen, Si-O-Si-Bindungen alkylierend spalten können⁷⁾.

Zur Abklärung dieser Nebenreaktion liessen wir C_6H_5Li in einem Modellversuch auf Oktaphenylcyclotetrasiloxan $[(C_6H_5)_2SiO]_4$ einwirken. Als Reaktionsprodukte wurden Triphenylsilanol und Tetraphenylsilan isoliert. Auch reines Silikagel wurde in Äther-Benzol mit C_6H_5Li gekocht. Aus den Reaktionsprodukten konnten nach chromatographischer Fraktionierung an Aluminiumoxyd Diphenylsilandiol, Triphenylsilanol und Tetraphenylsilan isoliert werden. C_6H_5Li vermag also Silikagel unter Bildung niedermolekularer siliciumorganischer Verbindungen abzubauen.

Experimenteller Teil

Silikagel. Für alle Versuche wurde das Silikagel HI-SIL X 303 der COLUMBIA-SOUTHERN CHEMICAL CORP., Barberton, Ohio, USA., verwendet⁸⁾.

Triphenylsiloxo- und Trimethylsiloxo-Derivate. 5 g des 24 Std. bei $80^\circ/0,01$ Torr getrockneten Silikagels wurden in 150 ml Benzol suspendiert und mit 5 g Triphenylchlorsilan bzw. 3 g Trimethylchlorsilan versetzt. Durch das Reaktionsgemisch wurde während 3 Std. bei Zimmertemperatur unter starkem Rühren trockenes NH_3 durchströmen gelassen. Das Derivat wurde abzentrifugiert, mit Wasser-Methanol (1:1) und mit Äther gewaschen, anschliessend 48 Std. im SOXHLET-Apparat mit Benzol extrahiert und bei $80^\circ/11$ Torr getrocknet. 5 g getrocknetes Silikagel wurden bei Zimmertemperatur mit 2,5 g Hexamethyldisilazan⁸⁾ in 80 ml Äther bzw. Benzol versetzt und 2 Std. heftig gerührt. Das Produkt wurde abzentrifugiert und wie oben behandelt.

Phenylderivat nach FRIEDEL-CRAFTS. Silikagelchlorid, frisch aus 5 g Silikagel mit flüssigem $SOCl_2$ gewonnen⁸⁾, wurde in 150 ml Benzol suspendiert und unter Rückfluss gekocht. Sobald der Rückfluss einsetzte, wurden in kleinen Portionen total 5 g getrocknetes $AlCl_3$ zugegeben. Nach dreistündigem Kochen wurde das Reaktionsgemisch auf 700 ml Eiswasser gegossen. Das dunkelbraune Derivat wurde abzentrifugiert und mit Wasser und Benzol gewaschen, wobei es weiss wurde. Anschliessend wurde es 48 Std. mit Äther extrahiert.

Butylderivat nach GRIGNARD. Zu Silikagelchlorid, frisch aus 5 g Silikagel mit $SOCl_2$ gewonnen, wurden bei Zimmertemperatur tropfenweise 150 ml einer C_4H_9MgBr -Lösung gegeben, die aus 13,8 g C_4H_9Br und 2,4 g Mg in Äther hergestellt worden war. Das dunkelrote Reaktionsgemisch wurde noch 1 Std. bei Zimmertemperatur und eine weitere Std. bei 40° gerührt. Das Derivat wurde abzentrifugiert und zur Zerstörung des überschüssigen C_4H_9MgBr mit 100 ml 1-n. Essigsäure versetzt, hierauf mit Essigsäure und Äthanol gewaschen und mit Äther extrahiert.

Butyl- und Phenylderivate mit Li-organischen Verbindungen. Zu Silikagelchlorid, frisch aus 5 g Silikagel mit $SOCl_2$ gewonnen, wurden bei Zimmertemperatur tropfenweise 150 ml einer mit

⁷⁾ F. S. KIPPING & J. E. HACKFORD, J. chem. Soc. **99**, 138 (1911); W. C. SCHUMB & C. M. SAFFER, J. Amer. chem. Soc. **61**, 363 (1939); H. GILMAN, R. A. BENKESER & G. E. DUNN, *ibid.* **72**, 1689 (1950); H. KAUTSKY & G. BARTOCHA, Z. Naturforsch. **10b**, 422 (1955); M. C. HARVEY, W. H. NEBERGALL & J. S. PEAKE, J. Amer. chem. Soc. **79**, 1437 (1957).

⁸⁾ R. O. SAUER, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1707 (1944); R. O. SAUER & R. N. HASEK, *ibid.* **68**, 241 (1946).

3 g Li und 18,5 g $C_6H_5Cl^9$) bzw. mit 3 g Li und 32 g $C_6H_5Br^{10}$) hergestellten ätherischen Lösung gegeben. Nachdem die Reaktion abgeklungen war, wurde noch 1 Std. bei 40° gerührt, das Produkt abzentrifugiert und die überschüssige Li-organische Verbindung mit Methanol zerstückt. Zur Entfernung von LiCl und LiOH wurde mit Wasser-Methanol gewaschen, und dann wurde mit Äther extrahiert. Zur Gewinnung des Phenylderivates für die Abbauprobe dienten Ansätze mit je 25 g Silikagel.

Benetzungstest. (Siehe 2).

Alkalischer Abbau des Phenylderivates. Je 150 g Derivat wurden mit 1,5 l 4-n. NaOH und 300 ml Toluol 24 Std. bei Zimmertemperatur geschüttelt. Danach war praktisch alle Substanz in Lösung gegangen. Die überstehende goldgelb gefärbte Toluollösung wurde im Scheidetrichter abgetrennt und die wässrige Lösung fünfmal mit je 300 ml Toluol extrahiert. Nach Einstellen des pH der wässrigen Lösung auf pH 10–11 wurde diese erneut zweimal mit je 300 ml Toluol ausgeschüttelt. Sämtliche Toluolextrakte wurden vereinigt, mit H_2O neutral gewaschen und über kalz. Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Toluols blieben die dunkelbraunen schmierigen Abbauprodukte zurück.

Fraktionierung der Abbauprodukte. Die Abbauprodukte wurden bei ca. 60° in Petroläther gelöst und auf Säulen von Aluminiumoxyd (basisch, Aktivität 1, M. WOELM & Co., Eschwege; Durchmesser:Länge = 1:8, 50faches Gewicht des Al_2O_3 gegenüber den Abbauprodukten) gebracht. Es wurde mit Petroläther, Benzol, Äther, Essigester und Methanol bzw. Mischungen dieser Lösungsmittel eluiert. Die Fraktionen wurden durch Umfällung bzw. Umkristallisation gereinigt.

Alkalischer Abbau 1. Das Phenylsilikagel (mit 2,7% C nach erschöpfender Extraktion mit Äther) ergab 1% toluollösliche Abbauprodukte. Durch Elution mit Essigester-Methanol (1:5) und Methanol wurde eine weisse, amorphe Substanz erhalten, die durch dreimaliges Lösen in warmem Methanol und anschliessendes Ausfällen durch Zugabe von Äther gereinigt wurde. Smp. 300°.

Substanz 1 «Phenylsiloxan» Gef. C 70,12 H 4,83 Si 8,52%

Alkalischer Abbau 2. Das Phenylsilikagel (mit 2,3% C nach erschöpfender Extraktion mit Äther) gab 0,7% toluollösliche Abbauprodukte. Mit Essigester wurde ein gelbliches Harz eluiert, das durch Aufkochen mit Aktivkohle gereinigt wurde. Das Harz wurde bei 200° auskondensiert.

Substanz 2a $(C_6H_5SiO_{1,5})_x$ Ber. C 55,87 H 3,89 Si 21,76%
Gef. „ 53,99 „ 3,86 „ 22,67%

Mit Methanol wurde noch ein bräunliches, amorphes Pulver eluiert, das durch dreimaliges Umfällen aus warmem Methanol mit Äther gereinigt wurde. Smp. 270°.

Substanz 2b «Phenylsiloxan» Gef. C 67,30 H 4,29 Si 7,79%

Alkalischer Abbau 3. Das Phenylsilikagel, das vor dem Abbau nicht mit Äther extrahiert worden war, gab 8% toluollösliche Produkte. Aus dem Petroläther-Benzol-Eluat kristallisierten weisse Nadelchen. Umkristallisation aus Essigester. Smp. 233°, Misch-Smp. mit authentischem Tetraphenylsilan ebenso.

Substanz 3 $Si(C_6H_5)_4$ Ber. C 85,67 H 5,99 Si 8,36% M.-Gew. 336
Gef. „ 85,25 „ 6,07 „ 8,31% M.-Gew. (nach RAST) 310

IR.-Spektren der Abbauprodukte. Auf die Wiedergabe der Spektren soll hier verzichtet werden¹⁾. Substanz 1 und 2 b zeigten die für $Si-C_6H_5$ -Gruppen und $Si-O-Si$ -Bindungen charakteristischen Banden. Substanz 2 a zeigte die gleichen Banden wie das Produkt, das aus authentischem Monophenylsilantriole durch Kondensation bei 200° erhalten wurde. Das Spektrum von Substanz 3 war praktisch identisch mit dem von authentischem Tetraphenylsilan.

Abbau von Oktaphenylcyclotetrasiloxan mit Phenyllithium. $[(C_6H_5)_2SiO]_4$ wurde aus $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$ gewonnen¹¹⁾. 4 g des Tetrameren wurden mit 3,4 g C_6H_5Li in einer Mischung von 200 ml

⁹⁾ H. GILMAN, E. A. ZOELLNER & W. M. SELBY, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1252 (1933).

¹⁰⁾ G. WITTIG, in Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Berlin 1943, S. 469.

¹¹⁾ F. S. KIPPING, J. chem. Soc. **101**, 2125 (1912); J. F. HYDE, L. K. FREVEL, N. S. NUTTING, P. S. PETRIE & M. A. PURCELL, J. Amer. chem. Soc. **69**, 488 (1947).

Benzol und 75 ml Äther 18 Std. unter Rückfluss gekocht. Aus der Reaktionsmischung konnten durch Chromatographie an Aluminiumoxyd Tetraphenylsilan (Smp. und Misch-Smp. 233°) und Triphenylsilanol (Smp. und Misch-Smp. 154°) isoliert werden.

Abbau von Silikagel mit Phenyllithium. 5 g trockenes Silikagel wurden mit 17 g C_6H_5Li in einer Lösung von 200 ml Benzol und 150 ml Äther 14 Std. unter Rückfluss gekocht. Anschließend wurde das überschüssige Silikagel von der flüssigen Phase abgetrennt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und 72 Std. im SOXHLET-Apparat extrahiert. Im gereinigten Silikagel konnte kein C festgestellt werden. Der Extrakt wurde mit dem flüssigen Reaktionsgemisch vereinigt. Diese Lösung wurde mit Wasser ausgeschüttelt, bis das Waschwasser neutral reagierte. Nach Abdampfen der Lösungsmittel blieben 4,9 g einer gelben kristallinen Masse zurück. Diese wurde an Aluminiumoxyd chromatographiert. Es konnten die folgenden Substanzen isoliert und durch Misch-Smp. und IR.-Spektren eindeutig identifiziert werden¹⁾: Tetraphenylsilan (Smp. 233°), Triphenylsilanol (Smp. 154°) und Diphenylsilandiol (Smp. 149°).

Den Herren Dr. F. STRAIN und Dr. W. BISSINGER, COLUMBIA-SOUTHERN CHEMICAL CORP., Barberton, Ohio, USA., sind wir für zahlreiche, wertvolle Anregungen zu Dank verpflichtet. Den Herren Dr. K. HUTSCHNEKER und W. GANTENBEIN danken wir für Mitarbeit im Laboratorium. Die IR.-Spektren wurden im Laboratorium für organische Chemie der ETH., Zürich, aufgenommen. Die Mikroanalysen wurden von Herrn A. BERNHARDT, Mikroanalytisches Laboratorium am MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR KOHLENFORSCHUNG, Mülheim, Ruhr, ausgeführt. Die Durchführung der vorliegenden Arbeit wurde durch Kredite der COLUMBIA-SOUTHERN CHEMICAL CORP., Barberton, Ohio, USA., ermöglicht, wofür wir bestens danken.

SUMMARY

Organic derivatives of silica were prepared by treating silica with triphenyl- and trimethylchlorosilane or with hexamethyldisilazane. The trimethylsiloxy derivatives are extremely hydrophobic.

Butyl derivatives were prepared by treatment of silica chloride with butyl magnesium bromide or with butyl lithium, and phenyl derivatives were prepared with benzene in the presence of aluminium chloride or with phenyl lithium.

Phenyl derivatives of silica prepared with phenyl lithium were degraded by sodium hydroxide. The toluene-soluble degradation products were fractionated on an aluminium oxide column. One degradation product was identified as $(C_6H_5SiO_{1.5})_x$. The infrared spectra of other degradation products of unknown structure revealed the presence of Si-C₆H₅ groups.

During the preparation of phenyl silica (from silica chloride and phenyl lithium) tetraphenylsilane was formed. Silica itself was degraded by phenyl lithium; diphenylsilanediol, triphenylsilanol, and tetraphenylsilane were isolated as degradation products.

Agrikulturchemisches Institut
Eidg. Technische Hochschule, Zürich