

264. Silylierung hydroxyaromatischer Verbindungen mit Si-N-Verbindungen [1]¹⁾ 2)

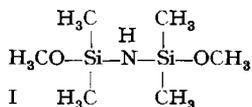
5. Mitteilung über Silicium-organische Verbindungen

von R. M. Ismail³⁾

(25. II. 64)

Aromatische Hydroxyverbindungen lassen sich nach verschiedenen Verfahren silylieren [2]. Die bisher in der Literatur beschriebenen Reaktionen besitzen jedoch eine Reihe von Nachteilen. So kann der bei der Silylierung von Hydroxyverbindungen mit Chlorsilanen [3] entstehende Chlorwasserstoff zu unerwünschten Nebenprodukten führen. Geringe Mengen Wasser bewirken bei den Reaktionsbedingungen teilweise Hydrolyse der Endprodukte. Die Umsetzung in Lösungsmitteln und in Gegenwart eines Chlorwasserstoffakzeptors [4] und die Kondensation von Chlorsilanen mit den Natriumsalzen der Hydroxyverbindungen [5] sind umständlich. Ausserdem ist die Herstellung der Natriumsalze nur beschränkt möglich. Hydroxyaromatische Verbindungen, die noch weitere empfindliche Substituenten im Arylrest tragen, können bei der Herstellung der Salze umgewandelt werden. Bei der Umesterung [6] von Alkoxysilanen mit aromatischen Hydroxyverbindungen werden die relativ langen Reaktionszeiten als Nachteil empfunden. In vielen Fällen befriedigen die Ausbeuten nicht.

Darstellung substituierter Diaryloxysilane. In einer früheren Arbeit ist gezeigt worden, dass sich hydroxyaromatische Verbindungen in einfacher Weise mit Hexamethyldisilazan silylieren lassen [7]. In entsprechender Weise kann die Silylierung mit *sym.*-Tetramethyl-dimethoxy-disilazan (I) durchgeführt werden. Dabei lassen sich in



einfacher Weise die Geschwindigkeiten der Silylierungs- und Umesterungs-Reaktion vergleichen. Bei Umsetzung mit 2,2'-Biphenol zu Dimethyl-(2,2-biphendioxy)-silan [8] erfolgt stürmische Ammoniakentwicklung, die nach 10 Minuten praktisch beendet ist, während zu diesem Zeitpunkt erst etwa 15% des Alkohols abgespalten sind. Daraus folgt, dass die Si-N-Bindung viel rascher als die Si-O-Bindung gespalten wird.

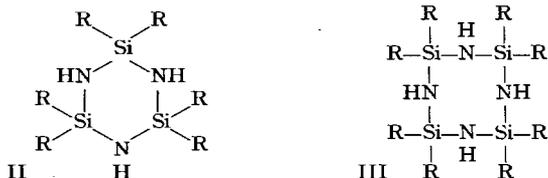
Wir haben gefunden, dass sich hydroxyaromatische Verbindungen mit Silicium-Stickstoff-Verbindungen, wie cyclischen Silazanen, Polysilazanen oder Diaminosilanen, silylieren lassen. Die stickstoffhaltigen Ausgangsprodukte lassen sich durch Ammonolyse difunktioneller Chlorsilane herstellen [9]. Sind am Si-Atom niedere Organo- oder Organoxy-Reste, wie Methyl-, Vinyl-, Methoxy-, gebunden, so bildet sich bei der Reaktion mit Ammoniak in einem Lösungsmittel ein Gemisch cyclischer

¹⁾ Nach einem Referat, gehalten auf der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, am 22. 2. 1964, in Fribourg, veröffentlicht laut besonderem Beschluss des Redaktionskomitees.

²⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 2410.

³⁾ Unter Mitarbeit von P. OLSCHESKI und B. GELLENBECK.

Silazane [10]. Es ist nicht notwendig, eine Trennung vorzunehmen. Das erhaltene Gemisch wird direkt weiter mit hydroxyaromatischen Verbindungen umgesetzt. Die Silylierungsreaktion verläuft unter stürmischer Ammoniakentwicklung. Es bilden sich keine Nebenprodukte. Die Verbindungen werden in guten Ausbeuten und fast



reiner Form erhalten. Sie lassen sich – gegebenenfalls unter Vakuum – unzersetzt destillieren. Das Verfahren bewährt sich besonders bei der Umsetzung hydroxyaromatischer Verbindungen, die noch weitere Substituenten im Arylrest enthalten, oder auch bei Umsetzung kompliziert gebauter Verbindungen. Beispielsweise führt die Umesterung von Pentachlorphenol mit Dimethyldimethoxysilan – auch bei langen Reaktionszeiten – zu unbefriedigenden Ausbeuten, die bei maximal 30% liegen. Bei der Kondensation von Pentachlorphenol mit cyclischen Silazanen hingegen erzielen wir bei einer Reaktionsdauer von 50–60 Minuten eine Ausbeute von 84%. Katalytische Mengen der Alkalisalze der eingesetzten Hydroxyverbindungen beschleunigen die Reaktionsgeschwindigkeit; Mengen von maximal 0,5 Mol-% sind ausreichend. Die beschleunigende Wirkung «saurer Katalysatoren», wie Dimethyldichlorsilan, ist nicht ausgeprägt. In der Figur werden die Geschwindigkeiten der Reaktion von Nonylphenol mit einem Gemisch cyclischer Silazane bei 50°C mit und ohne Katalysator verglichen. Wir stellten eine Reihe in der Literatur noch nicht beschriebener substituierter Diaryloxysilane her. Die Tabellen 1–3 zeigen die Eigenschaften dieser Verbindungen.

Eigenschaften. Die von uns dargestellten substituierten Diaryloxysilane zeichnen sich durch thermische Stabilität und relativ gute Hydrolysebeständigkeit aus. Verbindungen, die halogenierte Aryloxyreste, wie Pentachlorphenoxyreste, enthalten, weisen darüber hinaus eine stark verbesserte thermische Beständigkeit auf [11].

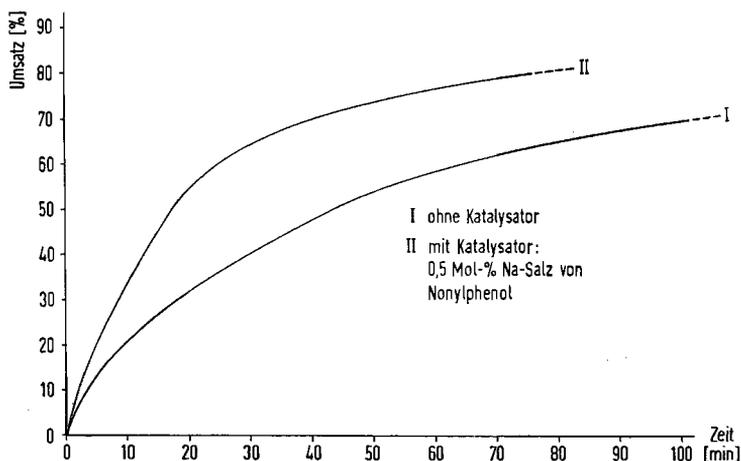
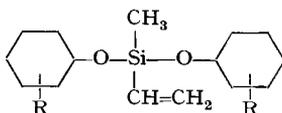


Tabelle 1. *Eigenschaften der hergestellten im Phenylkern chlorierten Methyl-vinyl-diphenoxy-silane*

Nr.	R	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Sdp. °C/Torr (Smp. °C)	Ausbeute (%)	Elementaranalyse (%)			
						C	H	Si	Cl
1	2,4-Dichlor	C ₁₅ H ₁₂ O ₂ Cl ₄ Si	394,2	182–184/1,2	88	Ber. 45,7	3,1	7,1	36,0
						Gef. 45,1	3,4	6,9	36,2
2	2,4,5-Trichlor	C ₁₅ H ₁₀ O ₂ Cl ₆ Si	463,1	200–203/0,3	85	Ber. 38,9	2,2	6,1	45,9
						Gef. 38,6	2,4	6,1	45,8
3	2,4,6-Trichlor	C ₁₅ H ₁₀ O ₂ Cl ₆ Si	463,1	205–209/0,9	87	Ber. 38,9	2,2	6,1	45,9
						Gef. 38,7	2,3	6,0	46,0
4	2,3,4,6-Tetrachlor	C ₁₅ H ₈ O ₂ Cl ₈ Si	532,0	228–231/1,0	85	Ber. 33,9	1,5	5,3	53,3
						Gef. 33,5	1,4	5,5	53,0
5	Pentachlor	C ₁₅ H ₆ O ₂ Cl ₁₀ Si	600,9	(128)	84	Ber. 30,0	1,0	4,7	59,0
						Gef. 30,3	0,9	4,7	58,8

Grösse und Konstitution der Organoxyreste beeinflussen stark die hydrolytische Resistenz. Höhermolekulare und sperrige Reste verbessern die Hydrolysebeständigkeit [12]. An substituierten Organoxysilanen lassen sich die Substituenten hydrieren, oxydieren und in Gegenwart von Natrium kondensieren. Die Si-O-Bindung wird dabei nicht gespalten.

Die Silylierungsreaktion hat sich auch als wirksame Methode zur Schützung von Hydroxygruppen erwiesen. Empfindliche pharmazeutische Verbindungen, wie Cholesterol, Ergosterol, Pregnandiol und Östron, lassen sich durch Silylierung der OH-Gruppen isolieren. Anschliessend können durch saure Hydrolyse die reinen Verbindungen erhalten werden. Organo-organoxysilane lassen sich in vielen Bereichen der Technik einsetzen.

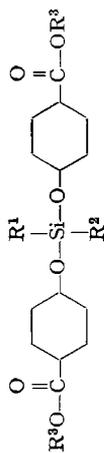
Experimenteller Teil

Ausgangsstoffe. – *Cyclische Silazane.* In eine Lösung von 129 g Dimethyldichlorsilan in 800–1000 ml Benzol wird unter guter Kühlung und stürmischem Rühren Ammoniak bis zur ammoniakalischen Reaktion des Kolbeninhalts eingeleitet. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Ammoniumchlorids und Abziehen des Lösungsmittels verbleiben 70 g eines Gemisches cyclischer Silazane, die direkt weiter umgesetzt werden können.

In entsprechender Weise können auch andere cyclische Silazane hergestellt werden.

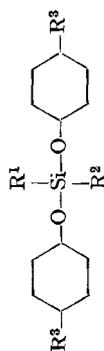
Dimethyl-divinyl-dimethoxy-disilazan. Zu 70,5 g (0,5 Mol) Methylvinylchlorosilan werden rasch 16,0 g (0,5 Mol) Methanol getropft. Nach Beendigung der HCl-Entwicklung wird mit 400 ml Benzol verdünnt und unter guter Kühlung Ammoniak eingeleitet, bis die Lösung schwach ammoniakalisch reagiert. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Ammoniumchlorids und Abziehen des Lösungsmittels bleibt die rohe Verbindung zurück, die direkt zur weiteren Umsetzung dient.

Kondensation mit hydroxyaromatischen Verbindungen. – Um die Überlegenheit der Silylierungsreaktion hydroxyaromatischer Verbindungen mit Si-N-Verbindungen zu beweisen, wurden zahlreiche Aryloxysilane ausserdem zum Vergleich nach bereits bekannten Verfahren dargestellt. Am Beispiel der Darstellung von Methyl-vinyl-di-pentachlorphenoxy-silan werden die Verfahren kurz charakterisiert.

Tabelle 2. *Eigenschaften der hergestellten Diorganodi-(4-alkoxy-carbonyl-phenoxy)-silane*

Nr.	R ¹	R ²	R ³	Bruttoformel	Mo.-Gew.	Sdp. °C/Torr	Ausbeute (%)	Elementaranalyse (%)		
								C	H	Si
6	Methyl	Methyl	Methyl	C ₁₈ H ₂₀ O ₆ Si	360,5	210–213/0,9–1,0	95	Ber. 60,0 Gef. 59,8	5,6 5,8	7,8 7,8
7	Methyl	Vinyl	Methyl	C ₁₉ H ₂₀ O ₆ Si	372,5	210–212/0,1	95	Ber. 61,3 Gef. 61,3	5,4 5,3	7,5 7,6
8	Phenyl	Phenyl	Methyl	C ₂₈ H ₂₄ O ₆ Si	484,6	260–270/0,3	86	Ber. 69,4 Gef. 69,2	5,0 5,1	5,8 5,9
9	Methyl	Methyl	Äthyl	C ₂₃ H ₂₄ O ₆ Si	388,5	229–232/1,9–2,0	93	Ber. 61,8 Gef. 61,6	6,2 6,1	7,2 7,3
10	Methyl	Vinyl	Äthyl	C ₂₁ H ₂₄ O ₆ Si	400,5	215–220/0,4–0,5	90	Ber. 63,0 Gef. 62,7	6,0 5,8	7,0 7,1
11	Phenyl	Phenyl	Äthyl	C ₃₀ H ₂₈ O ₆ Si	512,6	309–310/3	87	Ber. 70,3 Gef. 69,9	5,6 5,6	5,5 5,6

Tabelle 3. *Eigenschaften der hergestellten substituierten Diorgano-diphenoxy-silane*



Nr.	R ¹	R ²	R ³	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Sdp. °C/Torr (Smp. °C)	Ausbeute (%)	Elementaranalyse (%)			
								C	H	Si	N
12	Methyl	Methyl	Amino	C ₁₄ H ₁₈ O ₂ N ₂ Si	274,4	195-199/0,5 (63,5-64)	82	Ber. 61,3 Gef. 60,9	6,6 6,8	10,2 10,1	10,2 10,1
13	Methyl	Vinyl	Amino	C ₁₈ H ₁₈ O ₂ N ₂ Si	286,4	213-215/0,8	86	Ber. 62,9 Gef. 63,2	6,3 6,5	9,8 9,7	9,8 9,7
14	Phenyl	Phenyl	Amino	C ₂₄ H ₂₂ O ₂ N ₂ Si	398,5	(50)	78	Ber. 72,3 Gef. 72,0	5,6 5,5	7,1 7,1	7,0 7,1
15	Methyl	Methyl	Cyano	C ₁₆ H ₁₄ O ₂ N ₂ Si	294,4	197-201/0,7	88	Ber. 65,3 Gef. 65,0	4,8 4,8	9,5 9,4	9,5 9,5
16	Methyl	Vinyl	Cyano	C ₁₇ H ₁₄ O ₂ N ₂ Si	306,4	205-209/0,4-0,5	85	Ber. 66,6 Gef. 66,7	4,6 4,6	9,2 9,2	9,1 9,2
17	Phenyl	Phenyl	Cyano	C ₂₈ H ₁₈ O ₂ N ₂ Si	418,5	hochviskos	80	Ber. 74,6 Gef. 74,1	4,3 4,5	6,7 6,8	6,7 6,7

Methyl-vinyl-di-pentachlorphenoxy-silan. – *Verfahren A.* 159,8 g (0,6 Mol) Pentachlorphenol werden mit wenig Toluol aufgeschlämmt und mit 25,5 g (0,1 Mol, auf Trisilazan berechnet) eines Gemisches cycl. Silazane unter Rühren erhitzt. Nach 50–60 Min. ist die Ammoniakentwicklung praktisch beendet. Das Produkt wird aus Methanol/Aceton umkristallisiert. Smp. 128°; Ausbeute: 151 g (84% d. Th.).

Verfahren B. 266,4 g (1 Mol) Pentachlorphenol werden in Benzol gelöst, mit 79,1 g (1 Mol) Pyridin und darauf tropfenweise unter Rühren mit 70,5 g (0,5 Mol) Methylvinyl-dichlorsilan versetzt. Dann wird 2 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen und Abtrennen des ausgefallenen Pyridinium-hydrochlorids wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand durch Umkristallisation gereinigt. Ausbeute: 225 g (75%).

Verfahren C. Das aus 26,6 (0,1 Mol) Pentachlorphenol in bekannter Weise [5] hergestellte Natriumphenolat, gelöst in 50 ml Dimethylformamid, wird unter Rühren tropfenweise mit 7,05 g (0,05 Mol) Methylvinyl-dichlorsilan versetzt. 1,5stdg. Erhitzen vervollständigt die Reaktion. Nach gutem Kühlen wird das ausgefallene Natriumchlorid abgesaugt und das Lösungsmittel unter Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird umkristallisiert. Ausbeute: 20,7 g (69%).

Verfahren D. Das Gemisch aus 266,4 g (1 Mol) Pentachlorphenol und 66,1 g (0,5 Mol) Methylvinyl-dimethoxysilan wird 2–3 Std. unter Rückfluss erhitzt. Dann wird das sich bildende Methanol innerhalb einer weiteren Stunde abdestilliert. Das unumgesetzte Pentachlorphenol wird unter Vakuum abdestilliert und der Rückstand umkristallisiert. Ausbeute: 90 g (30%).

Methyl-vinyl-(2,2'-biphendioxy)-silan. Ein Gemisch aus 18,6 g (0,1 Mol) 2,2'-Biphenol und 10,9 g (0,05 Mol) Dimethyl-divinyl-dimethoxy-disilazan wird 10 Min. auf 100–120° erhitzt. Danach ist die Ammoniakentwicklung praktisch beendet. Das gebildete Methanol wird innerhalb von 30 Min. abgezogen und der Rückstand unter Vakuum destilliert. Bei 131–133°/0,7–0,75 Torr gehen 24 g (94%) als farblose Flüssigkeit über.

ZUSAMMENFASSUNG

Substituierte hydroxyaromatische Verbindungen lassen sich mit Si-N-Verbindungen, wie cyclischen Silazanen, Polysilazanen oder Diaminosilanen, silylieren. Das Verfahren eignet sich besonders zur Silylierung von Verbindungen, die neben Hydroxygruppen noch weitere Substituenten enthalten, oder auch zur Umsetzung kompliziert gebauter Verbindungen. Es wurden mehrere noch nicht beschriebene Verbindungen hergestellt und charakterisiert.

Chemisches Forschungslaboratorium
der Firma H. J. ZIMMER, Frankfurt/Main

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 4. Mitteilung: R. M. ISMAIL, Fette, Seifen, Anstrichmittel (im Druck) (1964).
- [2] S. H. LANGER, S. CONNELL & L. WENDER, J. org. Chemistry 23, 50 (1958).
- [3] J. L. SPEIER, J. Amer. chem. Soc. 74, 1003 (1952).
- [4] R. C. FINCH & H. W. POST, J. org. Chemistry 24, 969 (1959).
- [5] W. H. HUNTER & G. H. WOOLETT, J. Amer. chem. Soc. 43, 135 (1921).
- [6] US. Pat. 2713064 (1955); Chem. Abstr. 51, 15570 (1957).
- [7] R. M. ISMAIL, Z. Naturforsch. 18b, 582 (1963).
- [8] R. M. ISMAIL, Z. Naturforsch. 18b, 1124 (1963); 19b (im Druck) (1964).
- [9] R. O. SAUER, J. Amer. chem. Soc. 66, 7107 (1944); R. O. SAUER & R. H. HASEK, *ibid.* 68, 241 (1946); R. C. OSTHOFF & S. W. KANTOR, Inorg. Synth. 5, 55 (1957); H. SOMMER & L. J. TYLER, J. Amer. chem. Soc. 76, 1030 (1954); E. LARSSON & B. SMITH, Svensk kem. Tidskr. 62, 141 (1950); Chem. Abstr. 45, 2858 (1950); C. S. MINER, L. A. BRYAN, R. P. HOLYSZ & G. W. PEDLOW, Ind. Engng. Chem. 39, 1368 (1947).
- [10] S. D. BREWER & C. P. HABER, J. Amer. chem. Soc. 70, 3888 (1948); CH. R. HANCE & CH. R. HAUSER, *ibid.* 75, 994 (1953).
- [11] US. Pat. 2779700 (1952); Chem. Abstr. 52, 5228 (1958).
- [12] H. S. NAMETKIN, A. V. TOBSCHIJEV & F. F. MATSCHUS, Ber. Akad. Wiss. USSR 83, 705 (1952).