

- [17] H. NOZAKI, Y. NISIKAWA, Y. KAMATANI & R. NOYORI, *Tetrahedron Letters* 1965, 2161; H. NOZAKI, Y. NISIKAWA, M. KAWANISI & R. NOYORI, *Tetrahedron* 23, 2173 (1967).
 [18] E. PATERNO & F. CHIEFFIL, *Gazz. chim. ital.* 39, 341 (1909); G. BÜCHI, CH. G. INMAN & E. S. LIPINSKY, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 4327 (1954).
 [19] D. R. ARNOLD, R. L. HINMAN & A. H. GLICK, *Tetrahedron Letters* 22, 1425 (1964).
 [20] K. H. SCHULTE-ELTE & G. OHLOFF, *Helv.* 57, 494 (1968).
 [21] D. DEVAPRABHAKARA, C. G. CARDENAS & P. D. GARDNER, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 1553 (1963); J. DALE, *Angew. Chem.* 78, 1070 (1966).

67. Über siliciumaromatische Verbindungen

II. 5-Trimethylsilyl-isophtalsäure und Trimethylsilyl-terephthalsäure

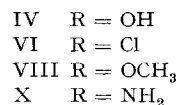
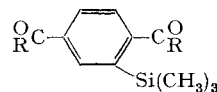
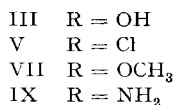
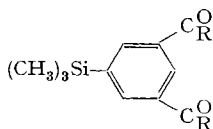
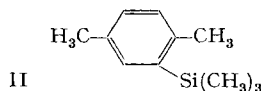
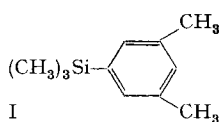
von H. Hopff und P. Gallegra

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich,
 Technisch-chemisches Laboratorium

(16. III. 68)

Summary. 5-Trimethylsilyl-isophthalic acid (III) and trimethylsilyl-terephthalic acid (II) have been prepared and converted into some derivatives.

Ähnlich wie die in unserer ersten Mitteilung [1] beschriebenen Trimethylsilylphtalsäuren lassen sich die bisher unbekanntenen Derivate 5-Trimethylsilyl-isophtalsäure (III) und Trimethylsilyl-terephthalsäure (IV) durch Oxydation der entsprechenden Trimethylsilylxylole I und II herstellen. Sie erscheinen für die Herstellung von Farbstoffen und Kunststoffen interessant. Als einfachste Darstellungsmethode für Trimethylsilyl-*m*- und -*p*-xylole (I bzw. II) hat sich die Umsetzung von Trimethylchlorosilan mit 5-Brom-*m*- bzw. *o*-Chlor-*p*-xylole nach WURTZ-FITTIG [2] bewährt. Die Oxydation zu den Dicarbonsäuren kann sowohl mit Kaliumpermanganat in wässriger Pyridinlösung oder katalytisch durchgeführt werden [3]. Die Dicarbonsäuren und ihre Derivate (Chloride, Ester, Amide) schmelzen tiefer als die siliciumfreien Produkte. Die starke Erhöhung der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, die wir bei den Derivaten der Trimethylsilyl-*o*-phtalsäure feststellten ist auch bei den Derivaten der Trimethylsilyl-isophtalsäure bzw. -terephthalsäure vorhanden. Sämtliche Derivate zeigen die charakteristischen Banden der Si(CH₃)₃-Gruppe bei 833, 1100 und 1250 cm⁻¹.



Experimentelles. – Die Smp. wurden in offenen Glaskapillaren in einem Kupferblock CULATTI bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR.-Absorptionsspektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-Spektrographen, Modell 21, aufgenommen.

1. *5-Trimethylsilyl-m-xylol (I) und Trimethylsilyl-p-xylol (II)*. 100 g (0,541 Mol) 5-Brom-*m*-xylol und 59,8 g (0,552 Mol) Trimethylchlorsilan in 500 ml über Natrium destilliertem Benzol wurden unter Rühren in kleinen Portionen mit 27,3 g (1,186 Mol) Natriumschnitzeln versetzt. Di Reaktion wurde durch Zugabe von 2 ml Äthylacetat eingeleitet. Die Temperatur wurde durch die Natriumzugabe zwischen 45° und 50° gehalten. Nach 24 Std. filtrierte man vom Natriumchlorid ab, wusch mit Benzol und dampfte das Lösungsmittel ab. Man erhielt 78,1 g (81% d.Th.) *5-Trimethylsilyl-m-xylol*, Sdp. 92°/15 Torr.

In gleicher Weise erhielt man aus 100 g (0,711 Mol) Chlor-*p*-xylol 95 g (74,5%) *Trimethylsilyl-p-xylol*, Sdp. 96°/14 Torr.

2. *5-Trimethylsilyl-isophthalsäure (III) und Trimethylsilyl-terephthalsäure (IV)*. 50 g (0,280 Mol) I wurden in 430 ml wässrigem Pyridin (70-proz.) mit 210,2 g (1,33 Mol) Kaliumpermanganat in kleinen Portionen bei Siedetemperatur oxydiert. Das überschüssige Permanganat wurde mit 20 ml Methanol zerstört. Nach Abfiltrieren des Braunsteins wurde unter Eiszugabe mit konzentrierter Salzsäure auf pH 2 angesäuert, wobei die Säure als dicker Brei ausfiel. Nach Umkristallisation aus Eisessig erhielt man 60,6 g (90,5%) *5-Trimethylsilyl-isophthalsäure*. Smp. 302–303°. Zur Analyse wurde die Substanz noch viermal umkristallisiert.

$C_{11}H_{14}O_4Si$ (238,24) Ber. C 55,44 H 5,92% Gef. C 55,56 H 5,81%

In gleicher Weise erhielt man aus 50 g (0,280 Mol) II 61,7 g (92%) *Trimethylsilyl-terephthalsäure*. Nach viermaliger Umkristallisation aus Eisessig: Smp. 280° (Subl.).

$C_{11}H_{14}O_4Si$ (238,24) Ber. C 55,44 H 5,92% Gef. C 55,22 H 6,01%

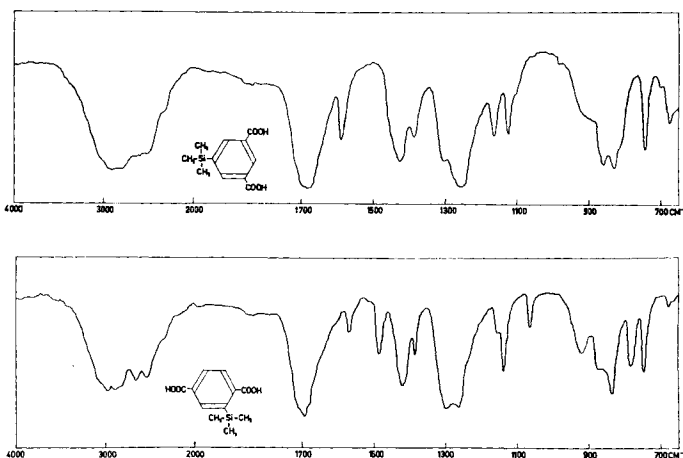


Fig. 1. IR.-Absorptionsspektrum von III und von IV (KBr)

3. *5-Trimethylsilyl-isophthalsäuredichlorid (V) und Trimethylsilylterephthalsäuredichlorid (VI)*. 30 g (0,126 Mol) III wurden mit 124 g (1,04 Mol) frisch destilliertem Thionylchlorid überschichtet und nach 2 Std. Stehen, mit gelegentlichem Umrühren, mit 0,5 ml Dimethylformamid versetzt und 24 Std. am Rückfluss gekocht. Nach Entfernen des überschüssigen Thionylchlorids wurde das *5-Trimethylsilyl-isophthalsäuredichlorid* im Vakuum destilliert: Sdp. 120–121°/0,2 Torr, 27,6 g (79,5%). Smp. 34–35°.

$C_{11}H_{12}Cl_2O_2Si$ (275,14) Ber. C 48,00 H 4,40 Cl 25,77%
Gef. „ 47,91 „ 4,23 „ 25,83%

In gleicher Weise erhielt man aus 30 g (0,126 Mol) IV 26,8 g (77,2%) *Trimethylsilyl-terephthalsäuredichlorid*: Flüssigkeit vom Sdp. 126–127°/0,5 Torr.

$C_{11}H_{12}Cl_2O_2Si$ (275,14) Ber. C 48,00 H 4,40 Cl 25,77%
Gef. „ 48,37 „ 4,46 „ 25,58%

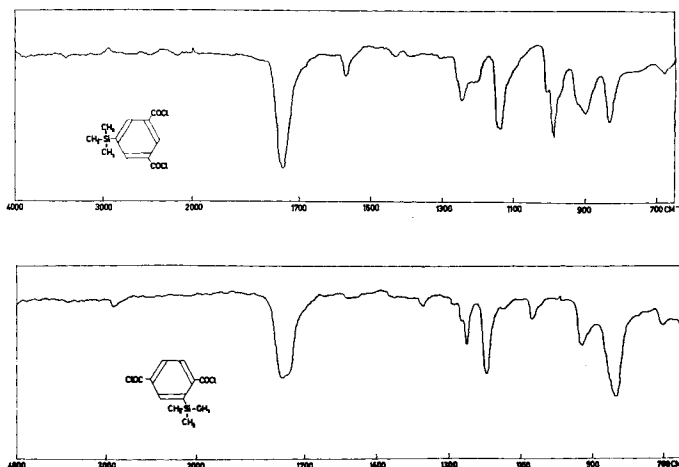


Fig. 2. IR.-Absorptionsspektrum von V und von VI (Chloroform)

4. 5-Trimethylsilyl-isophthalsäure-dimethylester (VII) und Trimethylsilyl-terephthalsäure-dimethylester (VIII). 10 g (0,0364 Mol) V wurden bei 5° unter Rühren in 100 ml Methanol gegossen; nach einiger Zeit kristallisierte der Ester in feinen, farblosen Nadeln. Nach einmaliger Umkristallisation aus Methanol erhielt man 9,5 g (98%) 5-Trimethylsilyl-phthalsäure-dimethylester. Smp. 83–84°.

$C_{13}H_{18}O_4Si$ (266,30) Ber. C 58,62 H 6,81% Gef. C 58,48 H 6,85%

In gleicher Weise erhielt man aus 10 g (0,0364 Mol) VI 9,4 g (97%) Trimethylsilyl-terephthalsäure-dimethylester in zentimeterlangen farblosen Nadeln. Nach einmaliger Umkristallisation aus Methanol: Smp. 74–75°.

$C_{13}H_{18}O_4Si$ (266,30) Ber. C 58,62 H 6,81% Gef. C 58,64 H 6,75%

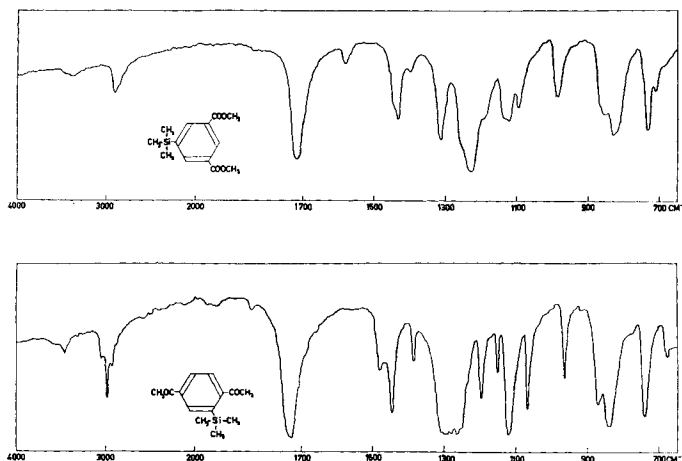


Fig. 3. IR.-Absorptionsspektrum von VII und von VIII (KBr)

(In der Formel im unteren Spektrum sollte statt CH_3OC- und $-COCH_3$ jeweils CH_3OOC- und $-COOCH_3$ stehen)

5. *5-Trimethylsilyl-isophthalsäurediamid (IX) und Trimethylsilyl-terephthalsäurediamid (X)*. 10 g (0,0364 Mol) V wurden in 30 ml Dioxan gelöst und unter Rühren mit 40 ml 25-proz. Ammoniak versetzt. Das Diamid schied sich nach kurzer Zeit kristallin aus. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Äthanol 8,1 g (94,1%) *5-Trimethylsilyl-isophthalsäurediamid* in farblosen, rhombischen Kristallen. Smp. 280–281°.

$C_{11}H_{16}N_2O_2Si$	Ber. C 55,90	H 6,82	N 11,85%
(236,28)	Gef. „ 55,94	„ 6,77	„ 11,74%

In gleicher Weise erhielt man aus 10 g (0,0364 Mol) VI 7,9 g (92%) *Trimethylsilyl-terephthalsäurediamid* in farblosen Nadeln. Smp. 256–257° (Subl.).

$C_{11}H_{16}N_2O_2Si$	Ber. C 55,90	H 6,82	N 11,85%
(236,28)	Gef. „ 56,00	„ 6,70	„ 11,81%

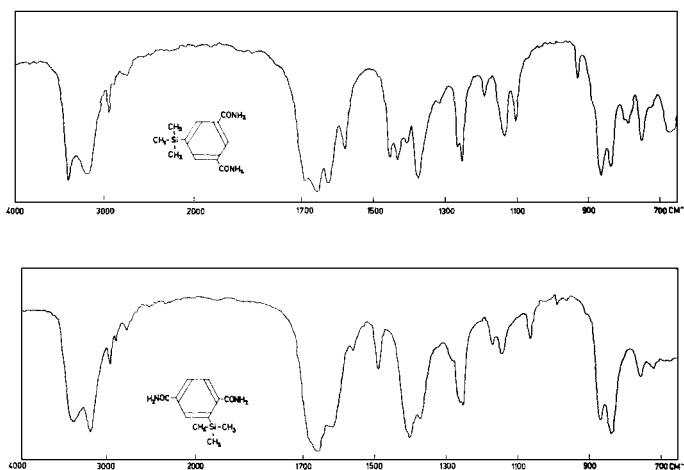


Fig. 4. IR.-Absorptionsspektrum von IX und von X (KBr)

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 1. Mitteilung, H. HOPFF & P. GALLEGRA, *Helv.* 51, 253 (1968).
 [2] C. EABORN & R. C. MOORE, *J. chem. Soc.* 1959, 3640.
 [3] S. B. SPECK, *J. org. Chemistry* 18, 1697 (1953).