

Veresterung von Phenylsilanolen mit Diazomethan²⁾

VON RICH. MÜLLER, CHR. DATHE und L. HEINRICH

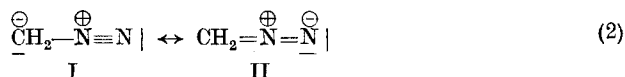
Inhaltsübersicht

Phenylsilanole sind gegenüber Diazomethan um so stärkere Säuren, je mehr sie OH-Gruppen enthalten. Sie sind stärkere Säuren als Alkohole.

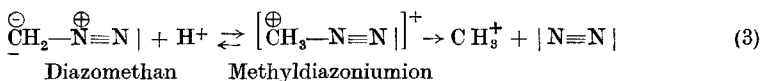
Diazomethan wird bekanntlich von Säuren zersetzt, wobei unter Stickstoff-Abspaltung eine Veresterung der Säure erfolgt



Dieser Reaktion liegt offenbar die Formel (I) der denkbaren mesomeren Zustände (I) und (II) zugrunde, in der die Molekel des elementaren Stickstoffs $|\text{N} \equiv \text{N}|$ am weitesten vorgebildet ist³⁾.



Der negativierte Kohlenstoff ist als Carb-anion befähigt, elektrophile Reagenzien, z. B. Protonen, anzulagern. Er geht dabei in das Methyl-diazoniumion über. Dieses ist nun nicht mehr in der Lage, sich durch Mesomerie zu stabilisieren. Es zerfällt unter Stickstoff-Abspaltung



Die Reaktion zwischen Diazomethan und Säuren ist also nach BROENSTED eine Säure-Basenreaktion, deren Gleichgewichtslage — außer durch das Lösungsmittel — besonders durch die Protonenaffinität der beteiligten Partner bestimmt wird. Starke Säuren bewirken in der

¹⁾ 44. Mitteilung RICHARD MÜLLER u. H. BEYER, Ber. dtsh. chem. Ges. im Druck.

²⁾ Vorgetragen von CHR. DATHE anlässlich des Symposiums über organische und nichtsilikatische Siliziumchemie (12. bis 14. 5. 1958) in Dresden, Angew. Chem. **70**, 511 (1958).

³⁾ Vgl. die zusammenfassende Arbeit über aliphatische Diazoverbindungen, R. HUISGEN, Angew. Chem. **67**, 439 (1955).

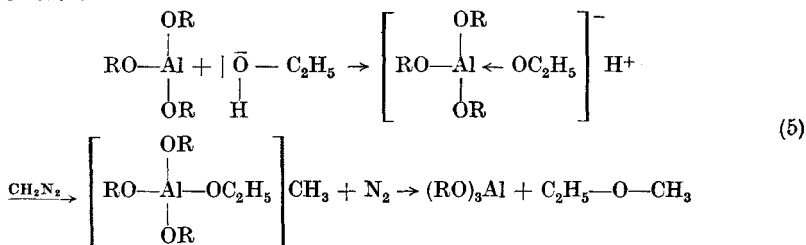
geschilderten Weise augenblicklichen Zerfall, während umgekehrt starke Basen die Bildung des Diazomethans aus dem Methylazoniumion ermöglichen.

Das Verhalten einer OH-Gruppen enthaltenden Verbindung gegen Diazomethan kann also als Maßstab für deren Säurestärke verwendet werden.

Ordnet man OH-Gruppen-haltige Verbindungen nach ihrer Umsetzungsgeschwindigkeit in Gegenwart von Diazomethan, so erhält man eine Reihe, die der Stärke der „Säuren“ entspricht⁴⁾:



An der Spitze stehen starke Mineral- und Carbonsäuren, daran schließt sich das Phenol an, das noch mit genügender Geschwindigkeit veräthert wird. Wasser reagiert nur sehr träge unter Bildung von Methanol. Alkohole setzen sich im allgemeinen mit Diazomethan nicht um^{5) 6)}, es sei denn, die Hydroxylgruppe wird durch Einführen polarer Gruppen in die Molekel aktiviert. Eine andere Möglichkeit, Alkohole durch Diazomethan zu veräthern, besteht darin, daß man nach MEERWEIN⁵⁾ bestimmte Metallalkoholate, z. B. Aluminiumalkoholat, zusetzt. Dadurch gebildete Alkoxosäuren sind wesentlich saurer als z. B. Methylalkohol und reagieren daher mit Diazomethan unter guter Ausbeute. Da sich die gebildeten Alkoxosäuremethylester sofort unter Abspaltung von Methyläthern zersetzen, tritt zum Schluß katalytische Verätherung des Alkohols ein



Über Umsetzungen von den Alkoholen vergleichbaren Organosilanolen mit Diazomethan ist nichts bekannt. Es sind nur einige Arbeiten über Umsetzungen mit Kieselsäuren beschrieben worden. So wies BERGER⁷⁾ am Montmorillonit die Reaktionsfähigkeit der SiOH-Gruppen

⁴⁾ Vgl. auch W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Leipzig 1958, 8. Auflage, Bd. I, S. 304.

⁵⁾ H. MEERWEIN u. G. HINZ, Liebigs Ann. Chem. 484, 1 (1930).

⁶⁾ Beim Methanol fanden wir mit Diazomethan langsame Umsetzung zu Dimethyläther.

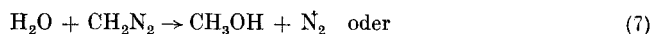
⁷⁾ G. BERGER, Chem. Weekblad 38, 42 (1941).

mit Diazomethan nach. Das Ergebnis wurde jedoch angezweifelt⁸⁾, da keine Gewähr gegeben wäre, daß der zum Schluß nachgewiesene OCH_3 -Gehalt des Minerals nicht auf Umsetzung mit anhaftendem Wasser zurückzuführen wäre. Versuche von R. SCHWARZ und H. W. HENNICKE⁹⁾ an kristalliner Dikieselsäure wurden deshalb so vorgenommen, daß folgende Fehler ausgeschlossen wurden:

A. Vortäuschen eines C-Gehaltes in den Umsetzungsprodukten durch gebildetes Polymethylen



B. Bildung von Methanol aus am Mineral haftendem Wasser

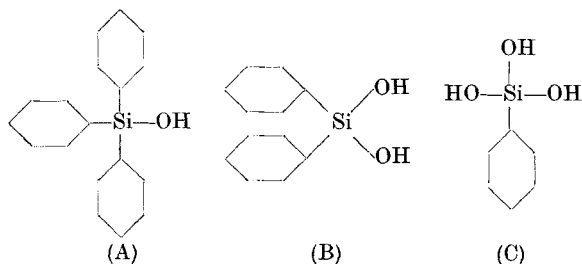


C. Vortäuschen einer Methoxylierung durch anhaftenden Äther.

Nach Ausschaltung dieser Fehlermöglichkeiten wurde gefunden, daß Dikieselsäure mit ätherischer Diazomethanlösung reagiert. Durch Methoxygruppen-Bestimmung nach ZEISEL ließ sich ein OCH_3 -Gehalt der Kieselsäure von 1,7–4,9% nachweisen; das sind 4,5–13% der im Höchstfalle zu erwartenden Methoxygruppen.

Es schien uns nun von Bedeutung, diese Arbeitsweise auf Organosilanole zu übertragen, indem wir das Diazomethan zunächst ebenfalls in ätherischer Lösung verwendeten.

Vorversuche zeigten, daß bei Zugabe von Diazomethan in Äther zu Triphenylsilanol (A) und Diphenylsilandiol (B) keine Reaktion eintrat, was aus dem Ausbleiben der N_2 -Entwicklung geschlossen wurde.



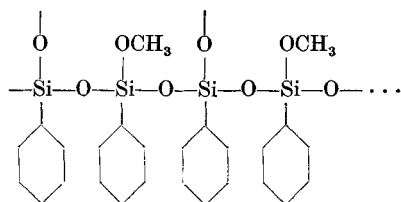
Setzten wir aber zu trigeminalem Phenylsilantriol (C)¹⁰⁾ bei Raumtemperatur ätherische Diazomethanlösung zu, so setzte sofort lebhaftes N_2 -Entwicklung ein. Bei jeder Zugabe wurde die gelbe Lösung außerdem entfärbt.

⁸⁾ G. BROWN, R. GREENE-KELLY u. K. NORRISH, Clay Minerals Bull. I, 205 (1952).

⁹⁾ R. SCHWARZ u. H. W. HENNICKE, Z. anorg. allg. Chem. **283**, 346 (1956).

¹⁰⁾ Darstellung nach L. J. TYLER, J. Amer. chem. Soc. **77**, 770 (1955).

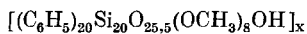
Eine geringe Menge weiße, wachsweiße Substanz wurde abfiltriert. Sie erwies sich auf Grund des C:H:Si-Verhältnisses und der vorhandenen OCH₃-Gruppen als hochpolymeres, vernetztes Phenylsiloxan, wobei im Mittel jedes zweite Si-Atom eine OCH₃-Gruppe trug.



Analyse:	% C	% H	% Si	% OCH ₃
ber.	55,5	4,7	19,9	11,0
gef.	54,8	5,4	19,9	11,1

Das überschüssige Diazomethan in der vom Phenylsiloxan befreiten Lösung wurde durch Zugabe von Cu-Pulver zerstört, das überschüssige Kupfer abfiltriert, der Äther abgetrieben. Es hinterblieb ein hochviskoses, nichtdestillierbares Öl. Das eigentlich erwartete monomere Phenyltrimethoxysilan konnte nicht gefunden werden.

Bei Wiederholung des Versuches wurde die diesmal klare Reaktionslösung nach Beendigung der N₂-Entwicklung in gleicher Weise aufgearbeitet und der nach Abdestillieren des Äthers erhaltene Destillationsrückstand jedoch bei einem Vakuum von 4 mm zum Abtreiben störender Lösungsmittelreste auf 200° C erhitzt. Es verblieb eine harzartige Substanz folgender Zusammensetzung:



Analyse:	% C	% H	% Si	% OCH ₃	% OH
ber.	55,3	4,6	20,3	8,9	0,6
gef.	55,1	4,7	20,8	8,8	0,6

Die Ausbeute an dieser Verbindung ergab 87% der Theorie. Ihr Methoxylgehalt betrug 13,3% bezogen auf im Höchstfall mögliche Anzahl an OCH₃-Gruppen. Es handelt sich also wieder um ein teilweise verestertes Phenylpolysiloxan. Monomeres Phenyltrimethoxysilan wurde auch bei diesem Versuch nicht isoliert.

Phenylsilanole reagieren mit ätherischer Diazomethanlösung dann, wenn drei OH-Gruppen am Si-Atom vorhanden sind. Übereinstimmung mit den Ergebnissen von SCHWARZ wurde insofern gefunden, als nur teilweise veresterte Produkte abgetrennt werden konnten.

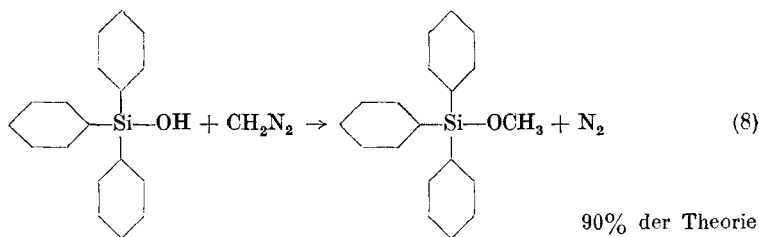
SCHWARZ erklärte die nicht vollständige Veresterung damit, daß durch sterische Hinderung nicht alle OH-Gruppen der Dikieselsäure einer Umsetzung mit Diazomethan zugänglich seien.

Diese Annahme kann für das Phenylsilantriol nicht übernommen werden, da hier eine Verbindung mit sterisch leicht zugänglichen gleichwertigen OH-Gruppen vorliegt. Wir neigen daher zu der Annahme, daß die nicht vollständige Methoxylierung auf eine neben der Veresterung ablaufende Kondensation zurückzuführen ist.

Nach den Erfahrungen von MEERWEIN⁵⁾ ist bei der Umsetzung von Alkoholen mit Diazomethan Äther als Lösungsmittel eigentlich ungeeignet, da die Acidität der Alkohole durch diesen herabgesetzt wird. Es war deshalb wissenswert, ob die Verwendung anderer Lösungsmittel, beispielsweise von Alkoholen, auch bei Silanolen eine Erhöhung der Umsetzungsneigung bewirkt.

Triphenylsilanol (A) und Diphenylsilandiol (B) in methanolischer Lösung wurden deshalb mit gasförmigem Diazomethan behandelt, das aus p-Toluol-sulfo-nitroso-methylamid freigemacht wurde. Sofort setzte lebhaft Stickstoffentwicklung ein. Allerdings scheinen beim Diphenylsilandiol Nebenreaktionen, wahrscheinlich Kondensationsvorgänge, stattzufinden, die erst noch näher untersucht werden müssen. Eine Methoxylierung gelang es dadurch nachzuweisen, daß ein viskoses Öl mit einem Methoxylgehalt von 13,6% abgetrennt werden konnte. Das entspräche etwa einer Methoxylgruppe je Si-Atom.

Schließlich wurde eine methanolische Lösung von Triphenylsilanol bei 0° C so lange mit Diazomethan gesättigt, bis Grünfärbung auftrat und die lebhaft Stickstoffentwicklung aufhörte. Beim Abkühlen auf -78° C schieden sich glänzende Blättchen aus, die sich als sehr reines monomeres Triphenyl-methoxysilan erwiesen. Die Ausbeute betrug entsprechend der Gleichung



Zusammenfassend läßt sich folgendes aussagen: Diazomethan reagiert mit allen drei Phenylsilanolen unter Methoxylierung. Die Methoxylierung erfolgt im Falle des Triphenylsilanols vollständig.

Bei der Umsetzung des Di- und Triols konnten dagegen nur teilweise veresterte kondensierte Produkte isoliert werden.

Die Methoxylierung der Phenylsilanole durch Diazomethan ist abhängig von der Art des Lösungsmittels. Während das Phenylsilantriol noch in dem die Acidität vermindernden Äther reagiert, tritt eine Umsetzung

des Phenylsilanols und Phenylsilandiols erst in Alkohol auf. Die Umsetzungsfreudigkeit der Phenylsilanole gegenüber Diazomethan nimmt also mit der Zahl der OH-Gruppen je Si-Atom zu. Durch Anhäufung von OH-Gruppen am Si-Atom wird die Acidität der Phenylsilanole gesteigert. Der Wasserstoff in der SiOH-Gruppe erweist sich als „saurer“ als der in Alkoholen.

Radebeul-Dresden, Institut für Silikon- und Fluorkarbonchemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Januar 1959.