

Preliminary communication

METHYLALKOXY(ALKYLTHIO)SILANE

DIETMAR BRANDES

*Lehrstuhl A und Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität,
 Braunschweig (Deutschland)*

(Eingegangen den 24. November 1975)

Summary

A number of methylalkoxy(alkylthio)silanes have been prepared by reaction between methylalkoxychlorosilanes and lithium mercaptides. The new compounds have been characterized.

Im Rahmen von Untersuchungen über die biologische Wirksamkeit von Organosiliciumverbindungen haben wir Methylalkoxy(alkylthio)silane dargestellt. Sie wurden durch Umsetzung von Lithium- oder Bleimercaptiden mit den entsprechenden Alkoxychlorosilanen in Äther, Benzol oder auch Petroläther gemäss Gl. 1 erhalten. Ausbeuten und physikalische Konstanten sind in Tabelle 1, die Analysendaten in Tabelle 2 zusammengestellt.



$m = 1$ oder 2 , $n = 1$ oder 2

TABELLE 1

AUSBEUTEN UND PHYSIKALISCHE KONSTANTEN DER DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN

| Verbindung | | Ausbeute (%) | Siedepunkt (°C/mm Hg) | n_D^{20} |
|--|--------|--------------|-----------------------|------------|
| $\text{Me}_3\text{SiSCH}_2\text{Ph}$ | (I) | 75.8 | 102/10 | 1.5346 |
| $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SPr-i})_2$ | (II) | 75.4 | 108/25 | 1.4812 |
| $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SCH}_2\text{Ph})_2$ | (III) | 83.7 | 180/2 | 1.5981 |
| $\text{Me}_2(\text{MeO})\text{SiSEt}$ | (IV) | 72.3 | 136/764 | 1.4396 |
| $\text{Me}_2(\text{MeO})\text{SiSPr-i}$ | (V) | 69.4 | 157/759 | 1.4380 |
| $\text{Me}_2(\text{MeO})\text{SiSPh}$ | (VI) | 63.2 | 73/3-4 | 1.5280 |
| $\text{Me}_2(\text{MeO})\text{SiSCH}_2\text{Ph}$ | (VII) | 82.4 | 81-82/4 | 1.5283 |
| $\text{Me}_2(\text{EtO})\text{SiSCH}_2\text{Ph}$ | (VIII) | 62.1 | 95/3-2 | 1.5188 |
| $\text{Me}(\text{MeO})_2\text{SiSEt}$ | (IX) | 61 | 155/756 | 1.4371 |
| $\text{Me}(\text{MeO})_2\text{SiSPr-i}$ | (X) | 81.8 | 166/756 | 1.4375 |
| $\text{Me}(\text{MeO})_2\text{SiSPh}$ | (XI) | 65 | 122/20 | 1.5171 |
| $\text{Me}(\text{MeO})_2\text{SiSCH}_2\text{Ph}$ | (XII) | 63.2 | 113/4-5 | 1.5175 |

TABELLE 2

ANALYSEN DATEN DER DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN

| Verbindung | Gef. (ber.) (%) | | | |
|------------|------------------|----------------|------------------|------------------|
| | C | H | Si | S |
| I | 61.13 (61.15) | 8.19 (8.29) | 14.03 (14.30) | 16.13 (16.32) |
| II | 46.22 (46.10) | 9.80 (9.69) | 13.63 (13.47) | 29.69 (30.74) |
| III | 63.07 (63.09) | 6.79 (6.63) | 8.99 (9.23) | 21.00 (21.05) |
| IV | 39.85 (39.94) | 9.50 (9.45) | 18.47 (18.68) | 21.25 (21.33) |
| V | 43.62 (43.84) | 9.70 (9.83) | 17.24 (17.09) | 19.05 (19.51) |
| VI | 54.97 (54.49) | 7.03 (7.13) | 13.12 (14.16) | 16.31 (16.16) |
| VII | 56.37 (56.54) | 7.26 (7.61) | 13.20 (13.23) | 14.88 (14.99) |
| VIII | 58.39 (58.36) | 8.04 (8.02) | 12.42 (12.17) | 14.17 (14.32) |
| IX | 36.10 (35.55) | 8.50 (8.45) | 16.89 (17.00) | 19.27 (19.25) |
| X | 39.40 (39.95) | 8.80 (8.96) | 15.81 (15.57) | 16.79 (16.77) |
| XI | 50.41 (50.42) | 6.57 (6.60) | 13.43 (13.10) | 14.93 (14.96) |
| XII | 52.50 (52.58) | 7.21 (7.07) | 12.76 (12.30) | 13.97 (14.04) |

Ausnahmslos handelt es sich um farblose und sehr hydrolyse-empfindliche Flüssigkeiten. Bereits kurzzeitiges Stehenlassen an der Luft führt zu merklicher Hydrolyse; Methyltrimethoxy(äthylthio)silan z.B. wird nach Schütteln mit einem Überschuss an Wasser (20 sec, 20°C) in stark exothermer Reaktion zu Methylpolysiloxanen, Methanol und Äthanthiol zersetzt. Die Hydrolysegeschwindigkeit hängt offensichtlich von der Grösse der R'S-Gruppe ab, da frisch unter Stickstoff destilliertes $\text{Me}(\text{MeO})_2\text{SiSCH}_2\text{Ph}$, $\text{Me}(\text{MeO})_2\text{SiSPh}$ oder $\text{Me}_2(\text{MeO})\text{SiSCH}_2\text{Ph}$ jeweils nur schwach esterartig riecht, der typische Mercaptangeruch aber erst nach einiger Zeit wahrgenommen werden kann. Der unangenehme Mercaptangeruch der anderen Verbindungen tritt dagegen sofort nach der Destillation auf und kann als Hinweis auf die an der Luft sofort einsetzenden Hydrolyse gewertet werden.

Eine solche Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit von der Grösse der Substituenten R konnte kürzlich von russischen Autoren bei der schnell verlaufenden Hydrolyse von $[\text{Me}_2(\text{RO})\text{Si}]_2\text{S}$ und $\text{MePh}(\text{RO})\text{SiSH}$ aufgezeigt werden [1]. Im Wesentlichen auf sterische Hinderung muss auch die Stabilität des in einem Patent [2] als Schmierstoff empfohlenen $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{S})_3\text{Si}$ zurückgeführt werden.

Die ebenfalls unbekanntenen Alkylthiosilane $\text{Me}_3\text{SiSCH}_2\text{Ph}$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SPr-i})_2$ und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SCH}_2\text{Ph})_2$ wurden zu Vergleichszwecken und Substituentenaustauschreaktionen auf analogem Wege dargestellt.

Die chemische Verschiebung der Methylsilylprotonen der neuen Verbindungen ist abhängig von R' der Alkylthiogruppen und abhängig von der Zahl

der Alkoxygruppen. Erwartungsgemäss haben die Benzylthio- und die Phenylthiosubstituierten Verbindungen jeweils die grösste Verschiebung, die in der Folge $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SR}')_2 > \text{Me}_3\text{SiSR}' > \text{Me}_2\text{Si}(\text{OR})\text{SR}' > \text{MeSi}(\text{OR})_2\text{SR}'$ abnimmt (vgl. Tabelle 3).

TABELLE 3

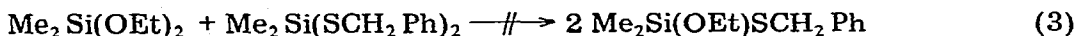
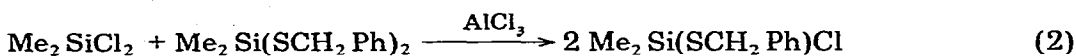
¹H-NMR-SPEKTREN DER ALKYLALKOXY(ALKYLTHIO)SILANE ^a

| Verbindung | $\delta(^1\text{H})$ (ppm) | Multiplizität | Intensität | Zuordnung |
|----------------|----------------------------|---------------|------------|------------------------------------|
| I | 0.41 | s | 9 | (CH ₃) ₃ Si |
| | 3.81 | s | 2 | CH ₂ -S |
| | 7.59 | s | 5 | C ₆ H ₅ |
| II | 0.51 | s | 6 | (CH ₃) ₂ Si |
| | 1.38 | d | 12 | (CH ₃) ₂ C |
| | 3.21 | qua | 2 | H-C |
| III | 0.48 | s | 6 | (CH ₃) ₂ Si |
| | 3.86 | s | 4 | CH ₂ -S |
| | 7.38 | s | 10 | C ₆ H ₅ |
| IV | 0.21 | s | 6 | (CH ₃) ₂ Si |
| | 1.21 | t | 3 | CH ₃ -C |
| | 2.54 | qua | 2 | CH ₂ -S |
| | 3.46 | s | 3 | CH ₃ -O |
| V ^b | 0.32 | s | 6 | (CH ₃) ₂ Si |
| | 1.37 | d | 6 | CH ₃ -C |
| | 3.09 | qua | 1 | C-H |
| | 3.44 | s | 3 | CH ₃ -O |
| VI | 0.33 | s | 6 | (CH ₃) ₂ Si |
| | 3.55 | s | 3 | CH ₃ -O |
| | 7.18-7.61 | m | 5 | C ₆ H ₅ |
| VII | 0.40 | s | 6 | (CH ₃) ₂ Si |
| | 3.48 | s | 3 | CH ₃ -O |
| | 3.80 | s | 2 | CH ₂ -S |
| | 7.35 | s | 5 | C ₆ H ₅ |
| VIII | 0.33 | s | 6 | (CH ₃) ₂ Si |
| | 1.16 | t | 3 | CH ₃ -C |
| | 3.70 | qua | 4 | CH ₂ -O |
| | 3.80 | s | 4 | CH ₂ -S |
| | 7.37 | s | 5 | C ₆ H ₅ |
| IX | 0.09 | s | 3 | CH ₃ Si |
| | 1.16 | t | 3 | CH ₃ -C |
| | 2.54 | qua | 2 | CH ₂ -S |
| | 3.51 | s | 6 | CH ₃ -O |
| X | 0.13 | s | 3 | CH ₃ Si |
| | 1.26 | d | 6 | CH ₃ -C |
| | 3.15 | qua | 1 | H-C |
| | 3.53 | s | 6 | CH ₃ -O |
| XI | 0.26 | s | 3 | CH ₃ Si |
| | 3.60 | s | 6 | CH ₃ O |
| | 7.18-7.61 | m | 5 | C ₆ H ₅ |
| XII | 0.33 | s | 3 | CH ₃ Si |
| | 3.58 | s | 6 | CH ₃ O |
| | 3.83 | s | 2 | CH ₂ S |
| | 7.37 | s | 5 | C ₆ H ₅ |

^a Ca. 20-%ige Lösung in CH₂Cl₂; CH₂Cl₂ als innerer Standard. ^b Ca. 20-%ige Lösung in C₆H₆; C₆H₆ als innerer Standard.

Die Methylalkoxy(alkylthio)silane sind bislang nur auf dem oben beschriebenen Wege erhältlich, da andere Versuche zur Darstellung keinen Erfolg brachten. Während zahlreiche Alkoholysen von Alkylthiosilanen beschrieben wurden [3], sind unseres Wissens keine partiellen Alkoholysen zu Alkylalkoxy(alkylthio)silanen bekannt. Eigene Versuche mit $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SPr-i})_2$ und der stöchiometrischen Menge Äthanol führten nur zu Gemischen mit $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$ als Hauptprodukt neben nicht umgesetztem $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SPr-i})_2$.

Während zwischen Dimethylbis(alkylthio)silanen und Dimethyldichlorosilan Austauschreaktionen ablaufen ([4] und eigene Versuche), sind Methylalkoxy(alkylthio)silane unter milden Bedingungen auf analogem Wege nicht zu erhalten:



Auch unter wesentlich drastischeren Bedingungen (48 h bei 120°C) konnte NMR-spektroskopisch in Abwesenheit von AlCl_3 keine Reaktion festgestellt werden [4].

Weitere Untersuchungen sind im Gange.

Darstellung der Methylalkoxy(alkylthio)silane

Zu einer Lösung von 0.2 Mol n-BuLi in 400 ml abs. Diäthyläther werden langsam 0.2 Mol des Mercaptans getropft. Gegen Ende der Zugabe fällt das Lithiumsalz im allgemeinen als farbloser, flockiger Niederschlag aus. Das Mercaptid wird ohne Isolierung sofort mit dem entsprechenden Methylalkoxy-chlorsilan umgesetzt (0.2 Mol, in 50 ml Äther gelöst, 1 h). Zur Vervollständigung der Reaktion wird 2-3 h am Rückfluss gekocht. Nach dem Abfiltrieren sind mehrere Fraktionierungen erforderlich, um saubere Produkte zu erhalten.

Die Reaktionen lassen sich ebenfalls mit den Bleimercaptiden durchführen, doch waren die Ausbeuten zum Teil geringer. Sämtliche Schritte werden unter trockenem Stickstoff durchgeführt.

Alkoholyse von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SPr-i})_2$

Zu 4.7 g $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SPr-i})_2$ wurden 1.05 g abs. Äthanol in 5 ml abs. CH_2Cl_2 innerhalb 40 min zugefroht. Nach 24 h bei 20°C wurde aufgearbeitet: das Gemisch konnte destillativ nicht sauber getrennt werden. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigten als Hauptprodukt $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$; ein neu aufgetretendes Singlett bei δ 0.46 ppm könnte auf $\text{Me}_2(\text{SPr-i})\text{OEt}$ hindeuten.

Verhalten von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SCH}_2\text{Ph})_2$ gegenüber $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$

Äquimolare Gemische aus $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SCH}_2\text{Ph})_2$ und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$ (je 10 mMol) wurden 100 h bei 20°C unter Stickstoff gerührt. NMR-spektroskopisch konnten keinerlei Hinweise auf eine Reaktion der beiden Substanzen erhalten werden, auch nicht nach weiteren 100 h in Gegenwart katalytischer NaOEt-Mengen.

Reaktion von Me_2SiCl_2 mit $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SCH}_2\text{Ph})_2$

10 mMol Me_2SiCl_2 wurden mit 10 mMol $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SCH}_2\text{Ph})_2$ unter N_2 gerührt: nach 95 h bei 20°C waren nur die Ausgangsprodukte nachzuweisen. Zugabe einer katalytischen AlCl_3 -Menge und 9-stündiges Kochen am Rückfluss führte zu einem neuen Singulett im NMR-Spektrum bei δ 0.64 ppm, das dem $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SCH}_2\text{Ph})\text{Cl}$ zugeordnet wurde (Ausgangsprodukte: $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SCH}_2\text{Ph})_2$: 0.48 ppm, Me_2SiCl_2 : 0.86 ppm). Ferner wurden auch zwei Signale für die CH_2 -Gruppe beobachtet.

Ein weiterer Ansatz mit einem dreifachen Me_2SiCl_2 -Überschuss zeigte nach 55 Tagen bei 20°C in Gegenwart von AlCl_3 einen Umsatz des $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SCH}_2\text{Ph})_2$ zu $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SCH}_2\text{Ph})\text{Cl}$ von 34 %.

Literatur

- 1 E.P. Lebedev, D.V. Fridland und V.O. Reikhsfel'd, Zh. Obshch. Khim., 44 (1974) 280.
- 2 B.A. Orkin, U.S. Pat. 2592175, 1952; Chem. Abstr., 46 (1952) 8414.
- 3 z.B.: E.W. Abel, J. Chem. Soc., (1960) 4406.
- 4 J.R. Van Wazer, K. Moedritzer und L.C.D. Groenweghe, J. Organometal. Chem., 5 (1966) 420.