

## Einige neue Organyloxy-methyl-chlorsilane

Von

Ulrich Wannagat und Peter Geymayer<sup>1</sup>

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

(Eingegangen am 7. April 1964)

Die Umsetzung von Methyltrichlorsilan mit Isopropylalkohol, tert. Butylalkohol, Cyclohexanol und Phenol führt zuden bisher unbekanntenen Organyloxy-methyl-chlorsilanen I bis VIII der Tab. 1; sie wurden zur Darstellung einiger Silylamine und Disilazane benötigt.

Zur Darstellung einer Reihe von Cyclosilazanen wie auch von Trisilyl-aminen mit bestimmten Substituenten am Si-Atom mußten wir von einigen Organyloxy-methyl-chlor- und -dichlorsilanen ausgehen, die zu unserer Überraschung noch nicht bekannt waren. Wir haben sie uns durch Zutropfen des Alkohols zur äquivalenten Menge an Methyltrichlorsilan bei gleichzeitigem Vertreiben des gebildeten Chlorwasserstoffs in einem N<sub>2</sub>-Strom hergestellt:



Dabei reißt jedoch der Chlorwasserstoff eine beträchtliche Menge — 15 bis 20% — des eingesetzten *me* SiCl<sub>3</sub> mit. Dieses kann zwar in Pumpenvorfällen abgefangen werden, doch bewirkt der nun im Überschuß vorliegende Alkohol eine Weitersubstitution des Organyloxy-methyl-dichlorsilans:

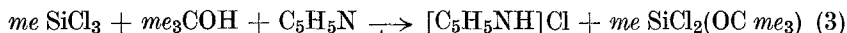


Da wir sowohl *me* Si(OR)Cl<sub>2</sub> als auch *me* Si(OR)<sub>2</sub>Cl als Ausgangskomponenten benötigten, nahmen wir diese Nebenreaktion (2) als willkommen

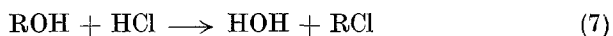
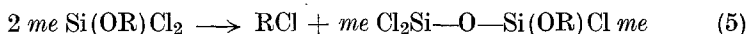
---

<sup>1</sup> Auszug aus der Dissertation *P. Geymayer*, Techn. Hochschule Graz 1963.

hin, zumal sich beide Reaktionsprodukte durch Destillation gut trennen ließen und ein Ansatz zur Darstellung von tert. Butoxy-methyl-dichlorsilan, bei dem wir Pyridin zum Abfangen des HCl zufügten, nicht wesentlich höhere Ausbeuten erbrachte (Ammonium- und substituierte Ammoniumsalze binden beträchtliche Mengen an Organosiliciumverbindungen durch Einschluß oder Adsorption):



Man wird bei Reaktionen nach (1) auch mit weiteren Nebenreaktionen wie bei analogen Umsetzungen der Alkoxychlorosilane zu rechnen haben, wenn dort auch in höherem Ausmaß. Hierzu gehören Dismutationen, Disiloxanbildungen und Veresterungen:



Eine Menge an destillierbaren, nicht weiter identifizierten Nebenprodukten fiel vor allem mit Cyclohexanol, daneben mit Phenol an.

Tabelle 1. Physikalische Daten der dargestellten Organyloxy-methyl-chlorsilane

Lfd. Nr.	Formel	Siedepunkt		$n_{\text{D}}^{20}$	$D_4^t$	$t$ °C	$\text{MR}_{\text{D}}(\text{cm}^3)$	
		°C	Torr				ber.	gef.
I	$me(^i\text{prO})\text{SiCl}_2$	111	731	1,3990	1,045	20	39,51	40,0
		113*	760*					
II	$me(^t\text{buO})_2\text{SiCl}$	55	31	1,3928	0,933	27	50,11	50,2
		145	736	1,3899	0,9398	26**		
III	$me(^t\text{buO})\text{SiCl}_2$	125	731	1,4078	1,021	20	44,09	45,0
IV	$me(\text{chO})\text{SiCl}_2$	74	13	1,4487	1,105	27	51,10	51,4
V	$me(\text{chO})_2\text{SiCl}$	108	1	1,4630	1,043	20	73,29	73,1
		80	13	1,4947	1,2035	20		
VI	$me(\text{phO})\text{SiCl}_2$	198	740	1,4922	1,2063	20***	50,30	50,3
		94	1	1,5356	1,1580	20	71,68	71,2
VIII	$me_2(\text{phO})\text{SiCl}$	81	12	1,4905	1,0420	20	50,77	51,8

$me$  = Methyl,  $^i\text{pr}$  = Isopropyl,  $^t\text{bu}$  = tert. Butyl,  $\text{ch}$  = Cyclohexyl,  $\text{ph}$  = Phenyl.

\* Nach R. Okawara und M. Katayama, Bull. Chem. Soc. Japan **33**, 659 (1960).

\*\* Nach C. C. Chappelow jr., R. L. Elliot und J. T. Goodwin jr., J. org. Chem. **27**, 1409 (1962);

$n_{\text{D}}^{26}$  statt  $n_{\text{D}}^{20}$ .

\*\*\* Nach K. A. Andrianov und L. M. Volkova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk **1962**, 264.

Die Umsetzung von  $me_2SiCl_2$  mit Phenol verlief analog zu (1) und (2) nach

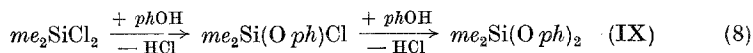


Tabelle 2. Analysendaten der Organyloxy-methyl-chlorsilane I bis VIII

Lfd. Nr.	Summenformel	Mol.-Gew.		% C		% H		% Si		% Cl	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
I	$C_4H_{10}Cl_2OSi$	173,2	171	27,75	27,26 27,22	5,83	5,90 5,87			40,97	39,91 18,35
II	$C_7H_{17}ClO_2Si$	196,8	—	42,74	42,50 42,39	8,71	8,82 8,90			18,03	18,07
III	$C_5H_{12}Cl_2OSi$	187,1	194	32,09	32,88	6,46	6,71			37,89	37,70 37,72
IV	$C_7H_{14}Cl_2OSi$	213,2	212	39,45	39,26 39,56	6,65	6,99 7,16	13,17	13,04 12,97	33,27	33,04 33,01
V	$C_{13}H_{25}ClO_2Si$	276,9	—	56,40	55,36	9,11	9,07	10,15	9,99 9,97	12,81	13,38 13,40
VI	$C_7H_8Cl_2OSi$	207,1	203	40,59	41,29	3,90	4,09	13,56	13,52 13,53	34,24	34,00
VII	$C_{13}H_{13}ClO_2Si$	264,8	280	58,97	59,94	4,95	5,06 5,16	10,61	10,86	13,40	12,80
VIII	$C_8H_{11}ClOSi$	186,7	—	51,46	50,56	5,94	5,99	15,05	14,43	18,99	19,05

Tabelle 3. Experimentelle Daten zur Darstellung der Organyloxy-methyl-chlorsilane

$me_2SiCl_2$ g	Reaktionspartner		R	Lösungsmittel	Reak- tions- dauer Std.	Reak- tions- produkt	Ausbeute			
	Mol	ROH g					Mol	g	% auf ein- gesetztes $me_2SiCl_2$ bezogen	% auf um- gesetztes
300	2	120	2	<i>i</i> pr	—	3	I	133	39	58
300	2	148	2	<i>t</i> bu	Py 158 g 2 Mol Ä 1000 ml	3	II	81	21	31
							III	194	52	
300	2	200	2	<i>ch</i>		2	IV	179	42	48
375	2,5	250	2,6	<i>ph</i>	Bzl 750 ml	120	V	54	10	12
							VI	254	49	60
							VII	80	12	16
$me_2SiCl_2$ 400	3	290	3	<i>ph</i>	Bzl 200 ml	4	VIII	281	50	60
							IX	140	20	24

Py = Pyridin, Bzl = Benzol, Ä = Diäthyläther. Weitere Abkürzungen für organische Gruppen siehe Tab. 1.

Die Gesamtausbeute an Organyloxy-methyl-chlorsilanen lag, bezogen auf umgesetztes *me* SiCl<sub>3</sub>, zwischen 60 und 90% (vgl. Tab. 3). Die dargestellten Verbindungen selbst sind farblose, hydrolyseempfindliche, bisweilen an der Luft rauchende (I, III), bisweilen auch viskose (V, VII) oder aromatisch riechende (VI, VII) Flüssigkeiten. Ihre physikalischen Daten sind aus Tab. 1, ihre Analysenwerte aus Tab. 2 zu entnehmen. Über ihre Umsetzung zu Silylaminen, Disilazanen und Cyclosilazanen wird an anderer Stelle berichtet.

Unser Dank gilt Herrn Dr. *Nitzsche*, Wacker-Chemie, Burghausen, für die Überlassung des Methyltrichlorsilans.