

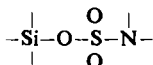
HEINZ NIEBERGALL

BEITRAG ZUR KENNTNIS VON AMINOSULFONSÄUREESTERN
VON SILANOLEN *)

Aus dem Institut für Chemische Technik der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Eingegangen am 6. März 1957)

Von der bisher unbekannten Klasse der organosiliciumsubstituierten Aminosulfonsäurederivate wurden erstmals 7 Verbindungen vom Typ

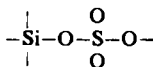


dargestellt und deren Eigenschaften untersucht.

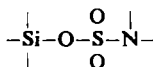
Von den bisher dargestellten siliciumorganischen Verbindungen mit $-\text{Si}-\text{O}-\text{X}-$ Verknüpfungen haben sich als am stabilsten die Silicone, denen die $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ Bindung zugrunde liegt, erwiesen. X bedeutet hierbei ein Element, das in obengenannter Kombination eine esterartige Verbindung liefert, also vorzugsweise ein Element der 3. bis 5. Gruppe des Periodensystems.

Der Bindungscharakter der $-\text{Si}-\text{O}-\text{X}-$ Brücke ist nicht nur von X, sondern auch von der Art der Substituenten an diesem abhängig. Zum Beispiel wird die Beständigkeit von Polydimethyl-polysilylformalen mit der Kette $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ ¹⁾ wesentlich erhöht, wenn ein H-Atom des Brücken-Kohlenstoffs durch eine Trichlormethylgruppe substituiert wird, wobei die Polydimethyl-polysilylchlorale ²⁾ erhalten werden.

Von Verbindungen mit $-\text{Si}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}-$ Verknüpfungen waren bisher nur die Organosilylsulfate ³⁾ bekannt. Es war nun von Interesse festzustellen, wie sich die Bindungsverhältnisse der $-\text{Si}-\text{O}-\text{S}-$ Brücke in diesen Organosilylsulfaten durch eine Weiterverknüpfung des Schwefels mit Stickstoff ändern. Verbindungen mit dieser Grundstruktur bilden die bisher unbekannte Klasse der organosilylsubstituierten Aminosulfonsäurederivate, die eine Strukturverwandtschaft mit den Silylsulfaten haben:



Silylsulfat



Silylaminosulfonsäurederivat

*) Dissertat. Techn. Hochschule Karlsruhe 1956.

1) F. A. HENGLEIN und P. SCHMULDER, Makromolekulare Chem. 13, 53 [1954].

2) F. A. HENGLEIN und H. NIEBERGALL, Chemiker-Ztg. 80, 611 [1956].

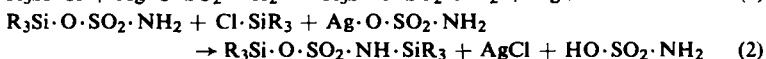
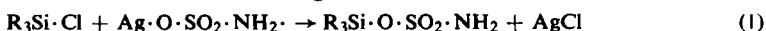
3) H. H. RICHMOND und G. F. WRIGHT, J. Amer. chem. Soc. 67, 2272 [1945].

Durch Umsetzung von Trimethyl- und Triäthylchlorsilan mit dem Silbersalz von *N,N*-Dialkyl-, *N*-Alkyl- bzw. unsubstituierter Aminosulfonsäure wurden die in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen dargestellt.

Tab. 1. Aminosulfonsäureester von Silanolen

Verb.	Formel	Name	Sdp. °C/Torr	Schmp. °C	Zers.-P. °C
I	$(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{Si}(\text{CH}_3)_3$	Trimethylsilylamino-sulfonsäure-trimethylsilylester	110—112/2.8	50 bis 51	244
II	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	Triäthylsilylamino-sulfonsäure-triäthylsilylester	141—143.5/1.5	—1 bis + 0.5	190
III	$(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$	Dimethylamino-sulfonsäure-trimethylsilylester	71/2	7.3 bis 8.1	202
IV	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$	Dimethylamino-sulfonsäure-triäthylsilylester	101.5—103/1.5	—51 bis —50	(196), 205
V	$(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Diäthylamino-sulfonsäure-trimethylsilylester	76/1.8	—10.5 bis —9.8	(203), 223
VI	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Diäthylamino-sulfonsäure-triäthylsilylester	108—109/1.8	< —78	187
VII	$(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$	Propylamino-sulfonsäure-trimethylsilylester	115/2	—15.5 bis —14.5	(180), 215

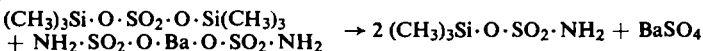
I und II entstehen wahrscheinlich in folgender Stufenreaktion:



Da der intermediär entstehende Aminosulfonsäure-trialkylsilylester in dem bei der Reaktion verwendeten Lösungsmittel leicht löslich ist, reagiert neu hinzukommendes Chlorsilan zuerst mit diesem Ester (homogene Phase!), und, erst wenn dieser vollständig umgesetzt ist, kann weiteres Chlorsilan mit noch unverändertem Silberaminosulfonat reagieren (heterogene Phase!), da dieses im angewandten Lösungsmittel unlöslich ist.

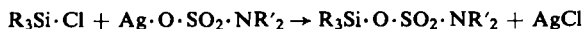
Bei Anwendung des Natriumsalzes an Stelle des Silbersalzes der Aminosulfonsäure fand selbst nach langer Einwirkungszeit auch bei erhöhter Temperatur keine Reaktion statt. Ebenso konnte mit der freien Aminosulfonsäure nach tagelangem Kochen keine Umsetzung nachgewiesen werden.

Es ist nicht möglich, das Zwischenprodukt abzufassen. Auch Versuche zu seiner Synthese aus Bis-[trimethylsilyl]-sulfat³⁾ und Bariumaminosulfonat nach folgender Gleichung:

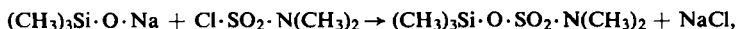


verliefen negativ; selbst nach langer Reaktionsdauer bei erhöhter Temperatur fand keinerlei Einwirkung statt.

Die Verbindungen III bis VI entstehen folgendermaßen:



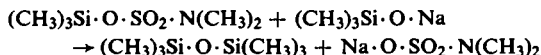
Bei dem Versuch, III durch Umsetzung von Natriumtrimethylsilanolat⁴⁾ mit Dimethylaminosulfonsäurechlorid⁵⁾ zu erhalten



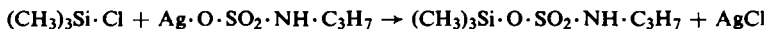
⁴⁾ L. H. SOMMER, E. W. PIETRUSZA und F. C. WHITMORE, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2282 [1946].

⁵⁾ R. BEHREND, Liebigs Ann. Chem. **222**, 116 [1884].

konnten nur Hexamethyldisiloxan, Natriumchlorid und Natriumdimethylamino-sulfonat isoliert werden. Die Bildung dieser Produkte kommt dadurch zustande, daß das stark alkalische Natriumsilanolat die erwartete Verbindung sofort spaltet:



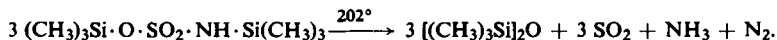
Verbindung VII entsteht nach folgender Gleichung:



Obleich diese Reaktion schnell und unter Wärmeentwicklung verläuft, findet bei Verwendung des Kaliumsalzes, an Stelle des Silbersalzes, keine Einwirkung statt.

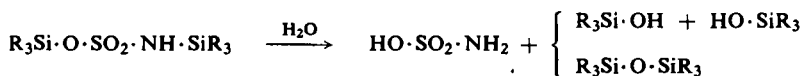
Die Verbindungen sind mit Ausnahme von I, die farblose Kristalle bildet, farblose Öle, die mit den meisten organischen Lösungsmitteln mischbar oder in diesen leicht löslich sind. Die meisten dieser Verbindungen zeigen eine hartnäckige Kristallisationshemmung und lassen sich leicht stark unterkühlen, wobei sie schließlich bei genügend tiefer Temperatur glasartig erstarren und sich beim Wiedererwärmen, auch weit unterhalb des eigentlichen Schmelzpunktes, wieder verflüssigen können, ohne regelrecht zu kristallisieren. Die Kristalle sämtlicher Verbindungen bilden igelförmige Büschel.

Beim Erhitzen über den Zersetzungspunkt entstehen unter teilweiser Verkohlung Hexaalkyldisiloxan, Amine, SO_2 , SO_3 , NH_3 u. a. m. I zerfällt beispielsweise nach folgender Gleichung:

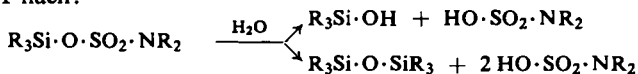


Der Zersetzungspunkt steigt mit zunehmendem Gehalt an Trialkylsilylgruppen im Molekül an, liegt aber innerhalb der gleichen Größenordnung. Er liegt im allgemeinen höher als der Zersetzungspunkt der entsprechenden freien substituierten und unsubstituierten Aminosulfonsäure.

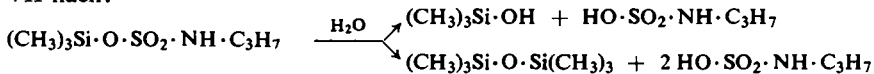
An der feuchten Luft gehen die Verbindungen quantitativ in die entsprechenden Aminosulfonsäurekomponenten, Hexaalkyldisiloxan und Trialkylsilanol über. Bei Anwesenheit einer Trimethylsilylgruppe entsteht dabei das Disiloxan in überwiegender Menge, während bei einer Triäthylsilylgruppe der Anteil des Silanols größer ist. Beim Eingeben in einen großen Wasserüberschuß erfolgt der gleiche hydrolytische Zerfall. I und II reagieren dabei nach folgender Gleichung:



III bis VI nach:



VII nach:



Da hierbei quantitativ die zugehörige Säure entsteht und diese titriert werden kann, beruht hierauf eine analytische Methode zur Reinheitsbestimmung der Verbindungen.

Mit wenig Wasser entstehen infolge örtlicher Überhitzung und der starken Säurekonzentration teilweise auch hydrolytische Abbauprodukte der entsprechenden Aminosulfonsäure, also die sauren Aminsulfate bzw. Ammoniumhydrogensulfat.

Zur Abschätzung der Hydrolysegeschwindigkeit an feuchter Luft werden je gleiche Volumina (Schichthöhe 2 cm) der Verbindung in kleinen Reagenzgläsern von 10 cm Höhe und 1.2 cm Durchmesser eingewogen und in senkrechter Stellung 60 Stdn. bei 20°, 33 % absoluter Luftfeuchtigkeit und 758–762 Torr stehengelassen. Danach wird mit 5 ccm absol. Petroläther aufgenommen und der Niederschlag der jeweiligen Säure mit einer Glasfritte, unter Feuchtigkeitsausschluß, abgesaugt, zweimal mit je 5 ccm absol. Petroläther nachgewaschen, bei 2 Torr im Exsiccator über P_2O_5 getrocknet und ausgewogen. Da alle Verbindungen an der Luft nur die freie Säure als festes Hydrolyseprodukt liefern und diese in der Substanz und in Petroläther unlöslich ist, kann man aus der Menge der entstandenen Säure und der Menge der eingesetzten Verbindung den Hydrolysegrad errechnen (s. Tab. 2).

Tab. 2. Hydrolysebeständigkeit der Verbindungen I bis VII gegenüber feuchter Luft (unter den oben angegebenen Bedingungen), in der Reihenfolge abnehmender Stabilität geordnet

Verbindung	II	VII	I	VI	IV	V	III
Hydrolyse in %	13.8	28.3	30.4	31.7	32.2	33.8	34.8

Wie Tab. 2 zeigt, fällt nur der Wert für die erste Verbindung gegenüber den anderen stärker heraus. Die anderen weisen relativ ähnliche Werte auf, und ihre Beständigkeit gegenüber Hydrolyse steigt mit der Größe des organischen Restes etwas an.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Reaktion wurde unter strengstem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit durchgeführt, und bei länger dauernden Operationen wurde im Dunkeln gearbeitet. Alle verwendeten Reagenzien und Lösungsmittel wurden kurz vor Gebrauch sorgfältig gereinigt und entwässert⁶⁾. Kohlenwasserstoffe (Benzol, Petroläther) und Äther wurden über Natrium getrocknet. Halogenkohlenwasserstoffe, wie Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, wurden nach entsprechender Reinigung und Trocknung⁶⁾ immer nur frisch destilliert verwendet. Die Umsetzungen, Isolierung und andere Operationen wurden in Schliffgeräten aus Jenaer Glas durchgeführt, die bei 140° getrocknet und über P_2O_5 mindestens 24 Stdn. aufbewahrt wurden. Die Schliffteile wurden gut gefettet (mit Siliconfett) und während der Reaktion auch von außen mit Fett belegt. Alle mit der Außenluft in Verbindung stehenden Öffnungen wurden durch P_2O_5 -Röhrchen gegen Zutritt von Luftfeuchtigkeit geschützt. Bei Vakuumdestillationen und beim Absaugen wurde ein $CaCl_2$ - und P_2O_5 -Trockenturm zwischen Apparatur und Pumpe geschaltet; im ersten Fall wurde auch die Siedekapillare durch ein Trockenröhrchen geschützt. Zum Filtrieren wurde eine Schliffglasnutsche verwendet, die mit einer Trockenröhre versehen werden konnte. Zum Rühren wurde ein Flügelrührer mit Quecksilberdichtung benutzt; für kleinere Ansätze war die Verwendung eines elektromagnetischen Rührers besonders bequem.

⁶⁾ A. WEISSBERGER und E. S. PROSKAUER, *Technique of Organic Chemistry*, Vol. VII *Organic Solvents*, Interscience Publishers, Inc., New York 1954.

Allgemeine Methode zur Darstellung der Verbindungen I bis VII

Die entsprechenden Silbersalze wurden bei 90°/2 Torr über P₂O₅ getrocknet, in Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und bei Zimmertemperatur unter Rühren tropfenweise mit der Lösung des entsprechenden Chlorsilans in CCl₄ versetzt. Danach wurde bei Zimmertemperatur bis zur Vollständigkeit der Reaktion weitergeführt. Der Fortschritt der Reaktion wurde nach der im analytischen Teil angegebenen Methode verfolgt. Die klare Lösung wurde von dem entstandenen AgCl abgesaugt, dreimal mit CCl₄ und zweimal mit absol. Äther nachgewaschen. Aus dem Filtrat wurde das Lösungsmittel bei 200 Torr abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Einzelangaben siehe die Tabellen 1, 3 und 4.

Tab. 3. Mengen, Reaktionszeiten und Ausbeuten zur Darstellung der Verbindungen I bis VII

Verb.	Menge des Silbersalzes in g	Menge an CCl ₄ zur Suspension des Ag-Salzes in ccm	Menge des Chlorsilans in g	Menge an CCl ₄ zur Verdünnung des Chlorsilans in ccm	Dauer des Zutropfens (bei Zimmertemp.) in Min.	Dauer des Nachrührens (bei Zimmertemp., wenn nicht anders angegeben.) in Stdn.	Ausbeute in g und in % d. Th. ()
I	49 Silberamino-sulfonat **)	40	24 Trimethyl-chlorsilan ***)	80	60	22	25.1 (94)
II	30.6 Silberamino-sulfonat **)	30	22.6 Triäthyl-chlorsilan ⁷⁾	30	20	24 Stdn. bei 20° und 4 Stdn. bei 95–100°	23.8 (97.5)
III	50.5 Silberdimethyl-aminosulfonat ⁵⁾	50	21.7 Trimethyl-chlorsilan ***)	20	75	1	36.5 (91.5)
IV	34.8 Silberdimethyl-aminosulfonat ⁵⁾	20	22.6 Triäthyl-chlorsilan ⁷⁾	20	50	1.5	34.3 (95.5)
V	28.6 Silberdiäthyl-aminosulfonat ⁵⁾	20	12 Trimethyl-chlorsilan ***)	15	30	1.5	24.2 (97.4)
VI	27.8 Silberdiäthyl-aminosulfonat ⁵⁾	20	15.8 Triäthyl-chlorsilan ⁷⁾	15	30	1	27 (96.5)
VII	24 Silber-n-propyl-aminosulfonat ^{8, 9)}	25	10.2 Trimethyl-chlorsilan ***)	10	45	0.5	18 (95)

) Durch Neutralisation der Säure mit Silberoxyd dargestellt. *) Sdp.₇₆₀ 57.3–57.5°.

Tab. 4. Summenformel, Mol.-Gewicht und Analysendaten der Verbindungen I–VII

Verb.	Summenformel	Mol.-Gew.	% S		% Si		Säurezahl	
			Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
I	C ₆ H ₁₉ O ₃ NSSi ₂	241.4	13.29	13.19	23.22	23.10	232.2	232.4
II	C ₁₂ H ₃₁ O ₃ NSSi ₂	325.5	9.84	9.71	17.22	17.36	172.2	172.2
III	C ₅ H ₁₅ O ₃ NSSi	197.5	16.27	16.41	14.20	14.40	284.4	284.1
IV	C ₈ H ₂₁ O ₃ NSSi	239.4	13.38	13.55	11.71	11.92	234.2	234.5
V	C ₇ H ₁₉ O ₃ NSSi	225.3	14.22	14.40	12.45	12.62	249.0	249.4
VI	C ₁₀ H ₂₅ O ₃ NSSi	267.4	11.98	11.76	10.48	10.66	209.6	209.3
VII	C ₆ H ₁₇ O ₃ NSSi	211.3	15.15	15.03	13.24	13.51	265.4	266.0

Analysen

Silicium- und Schwefelbestimmung: Die Substanz wird in Phosphatglasampullen eingeschmolzen und in der Universalbombe nach WURZSCHMITT mit Natriumperoxyd ¹⁰⁾ aufge-

⁷⁾ P. A. DI GIORGIO, W. A. STRONG und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **68**, 1380 [1946].

⁸⁾ W. TRAUBE, J. HOERENZ und F. WUNDERLICH, Ber. dtsh. chem. Ges. **52**, 1273 [1919].

⁹⁾ W. TRAUBE und E. BREHMER, Ber. dtsh. chem. Ges. **52**, 1291 [1919].

¹⁰⁾ B. WURZSCHMITT und W. ZIMMERMANN, Fortschr. chem. Forsch. **1**, 485 [1950]; vgl. auch CHAO-LUN TSENG und TSUNG-YI CHAO, Sci. Rep. nat. Univ. Peking **1** (Nr. 4), 21 [1936].

geschlossen. Zunächst wird das Silicium als SiO_2 abfiltriert und bestimmt; im Filtrat wird der Schwefel als Bariumsulfat bestimmt. Fehlergrenze: $\pm 0.25\%$ Si und $\pm 0.2\%$ S.

Bestimmung der Aminosulfonsäurekomponente: Bei der Hydrolyse der Verbindungen I bis VII mit viel Wasser entsteht in quantitativer Ausbeute die entsprechende Aminosulfonsäure, die als relativ starke Säure direkt mit $n/10$ NaOH titriert wird. Fehlergrenze: $\pm 0.2\%$.

Bestimmung des jeweiligen Umsatzgrades: Von der Reaktionsmischung wird in gewissen Zeitabständen ca. 1 ccm herauspipettiert und der Niederschlag in kleinen Gläschen (unter Feuchtigkeitsausschluß) abzentrifugiert. Die Lösung wird abgossen, der Niederschlag dreimal mit Petroläther (Sdp. $40-60^\circ$), zweimal mit absol. Äther nachgewaschen, i. Vak. kurz getrocknet und dann mit Wasser aufgeköcht. Danach wird wieder abzentrifugiert, die Lösung in ein anderes Gläschen von gleicher Größe und Form gegossen und diese Operation noch zweimal wiederholt. In dem Gläschen, in dem sich die klare wäßrige Lösung des noch nicht umgesetzten Silbersalzes befindet, wird nun mit HCl das Silber als Silberchlorid gefällt, kurz aufgeköcht und ebenfalls abzentrifugiert. Durch einen Vergleich der Mengen an AgCl im ersten und zweiten Gläschen kann ungefähr der Prozentsatz des jeweiligen Umsatzes abgeschätzt werden.

JOSEF GIERER und BO ALFREDSSON

ÜBER DIE SPALTUNG VON *p*-HYDROXY- UND *p*-ALKOXYBENZYLSULFIDEN UND -DISULFIDEN DURCH HALOGENWASSERSTOFFSÄUREN

Aus der Holzchemischen Abteilung des Schwedischen Holzforschungsinstituts, Stockholm
(Eingegangen am 9. März 1957)

Die Spaltung von *p*-Hydroxy- und *p*-Alkoxybenzylsulfiden und -disulfiden durch Einwirkung von konz. Salzsäure oder einer Mischung aus Jodwasserstoffsäure, Salzsäure und Unterphosphoriger Säure wurde untersucht. Im Gegensatz zu den nicht substituierten Benzylsulfiden und Benzyl-disulfiden werden die *p*-Hydroxy- und *p*-Alkoxyderivate durch Halogenwasserstoffsäuren glatt gespalten. Bei Verwendung der oben erwähnten Säuremischung liefern die entsprechenden Di-benzyl- und Benzylalkylverbindungen Schwefelwasserstoff bzw. Alkylmercaptane in quantitativer Ausbeute. Die entsprechenden Benzylarylsulfide werden auf analoge Weise gespalten.

Bei der in den letzten 10 Jahren wiederholt untersuchten¹⁾ Spaltung von Thioäthern durch Halogenwasserstoffsäuren zeigte sich, daß diese — ganz allgemein — stabiler sind als ihre Sauerstoffanalogen^{2,3)}.

Dieser Unterschied in der Reaktivität zwischen Sauerstoff- und Thioäthern ist bei den einfachen Benzylverbindungen besonders ausgeprägt. So fanden D. P. HARNISH

¹⁾ Kurze Zusammenfassung der neueren Arbeiten siehe R. L. BURWELL jr., Chem. Reviews **54**, 677 [1954].

²⁾ G. K. HUGHES und E. O. P. THOMPSON, J. Proc. Roy. Soc. Wales **83**, 269 [1950].

³⁾ D. S. TARBELL und D. P. HARNISH, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1862 [1952].