

MARKUS WIEBER und MAX SCHMIDT

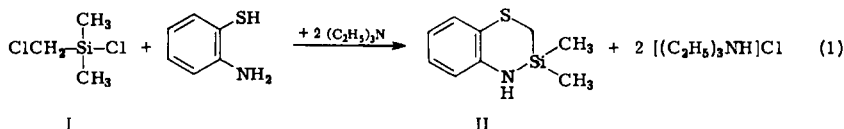
Silicium- und schwefelhaltige Dicarbonsäuren aus Chlormethyl-dimethyl-chlorsilan und Thioglykolsäure bzw. Thiosalicylsäure

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

(Eingegangen am 10. Mai 1963)

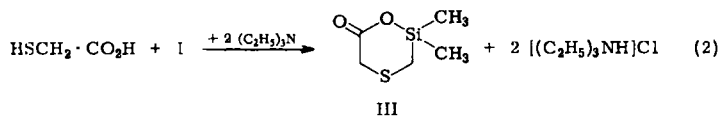
Chlormethyl-dimethyl-chlorsilan liefert mit Thioglykolsäure 2.2-Dimethyl-2-sila-1.4-oxathianon-(6), dessen Hydrolyse zur Dicarbonsäure IV führt. Thio-salicylsäure ergibt bei der gleichen Kondensationsreaktion ein polymeres Produkt X, das mit Wasser die Dicarbonsäure XII liefert.

Chlormethyl-dimethyl-chlorsilan (I) enthält zwei verschieden reaktive Chloratome, die beide Kondensationsreaktionen eingehen können, wobei mit bifunktionellen Partnern entweder niedermolekulare Ringverbindungen oder höherpolymere Produkte entstehen. Wir konnten dieses Reaktionsprinzip zur Synthese siliciumhaltiger Heterocyclen bereits erfolgreich einsetzen¹⁻⁵). Als besonders vorteilhaft erwiesen sich bifunktionelle Partner mit einer —SH(oder —SeH)-Gruppe, die wegen ihres stark ausgeprägten nucleophilen Charakters die C—Cl-Bindung in I bevorzugt angreift. So liefert beispielsweise die Umsetzung von I mit *o*-Amino-thiophenol nach



quantitativ II, während die ebenfalls erwartete isomere Verbindung mit einer Silicium-Schwefel-Bindung nicht entsteht⁵).

Wie wir fanden, läßt sich auch Thioglykolsäure mit I unter Chlorwasserstoff-
abspaltung kondensieren. Bei Zusatz von Triäthylamin entsteht in Benzol nach



2.2-Dimethyl-2-sila-1.4-oxathianon-(6) (III) in sehr guter Ausbeute. Nur weniger als 20% des Reaktionsproduktes sind höher polymer und nicht destillierbar.

III ist in organischen Lösungsmitteln gut löslich. Das PMR-Spektrum⁶) zeigt erwartungsgemäß drei verschiedene Signale (—0.43 ppm, —1.8 ppm und —3.1 ppm),

1) M. SCHMIDT und M. WIEBER, Chem. Ber. 94, 1426 [1961].

2) M. SCHMIDT und M. WIEBER, Inorg. Chem. 1, 909 [1962].

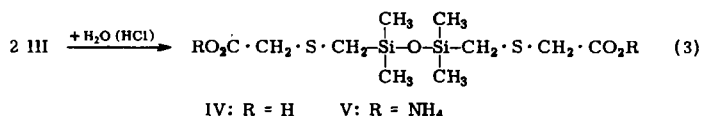
3) M. WIEBER und M. SCHMIDT, Angew. Chem. 74, 903 [1962].

4) M. WIEBER und M. SCHMIDT, Chem. Ber. 96, 1019 [1963].

5) M. WIEBER und M. SCHMIDT, J. Metallorg. Chemistry, im Druck.

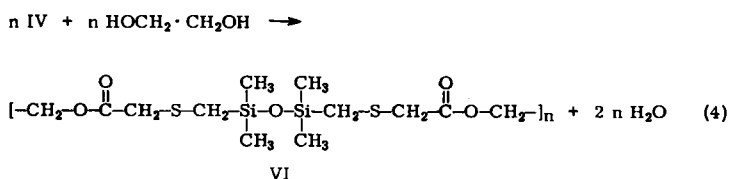
deren Flächenintegrale sich wie 3.1:0.89:1 (Theorie 3:1:1) verhalten. Das IR-Spektrum⁷⁾ weist folgende Banden auf: 2850 (schw), 1680 (sst), 1380 (m), 1270 (Sch), 1250 (sst), 1150 (st), 1120 (Sch), 975 (st), 925 (st), 890 (schw) und 830/cm (sst).

Die Hydrolyse von III führt zur Spaltung der Silicium-Sauerstoff-Bindung. Sie liefert in Tetrahydrofuran nach



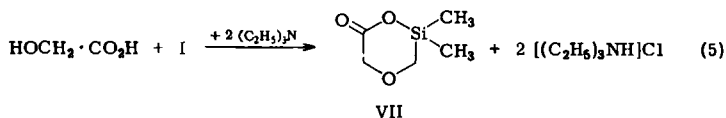
die interessante silicium- und schwefelhaltige Dicarbonsäure IV mit einer Disiloxan-gruppierung und zwei Thioäthergruppen. IV ist eine schwach hellgelbe, nicht unzersetzt destillierbare, ölige Flüssigkeit. Aus ihrer Ätherlösung läßt sich mit trockenem Ammoniak das farblose, sehr hygroskopische Diammoniumsalz V isolieren.

Erhitzt man IV nach W. H. CAROTHERS und J. W. HILL⁸⁾ mit stöchiometrischen Mengen Glykol 4 Stunden lang auf ca. 180°, so tritt unter Wasserabspaltung die erwartete Polykondensation ein:

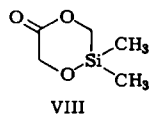


VI entsteht unter diesen Bedingungen als hochviskoses Öl mit $n \sim 4$ (ermittelt durch Bestimmung der HO₂C-Endgruppen), es läßt sich aber sicher unter geeigneten Bedingungen wesentlich höherkondensiert erhalten.

Versuche, nach



das Sauerstoffanalogon VII zu III herzustellen, führten zwar zur quantitativen Isolierung von Triäthylammoniumchlorid, doch waren 90% des Reaktionsproduktes makromolekular. Die restlichen 10% waren ein Gemisch aus VII und seinem Isomeren VIII, das sich durch Destillation nicht trennen ließ. Da die OH-Gruppe in HOCH₂·CO₂H offensichtlich gegenüber der ClCH₂-Gruppe in I deutlich schwächer nucleophil wirkt als die SH-Gruppe in I deutlich schwächer nucleophil wirkt als die SH-Gruppe in der Thioglykolsäure, kommt es zu einer größenordnungsmäßig gleich starken Reaktionsfähigkeit von OH- und HO₂C-Gruppe in HOCH₂·CO₂H gegenüber den Gruppierungen ClCH₂- und ClSi< in I, wodurch der Reaktionsablauf verständlich wird.

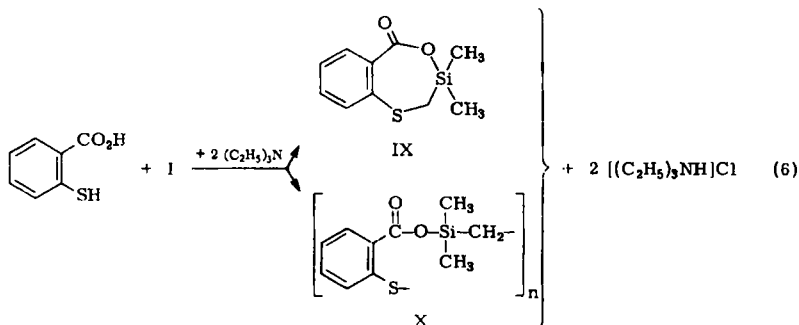


6) 5-proz. Lösung in CCl₄, Varian A 60 (60 MHz), Standard TMS.

7) Perkin-Elmer „infra-cord“-Spektrophotometer, Modell 137.

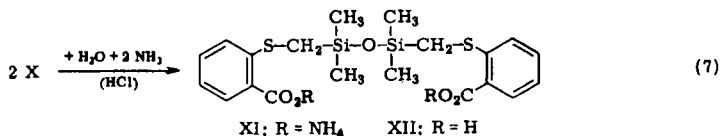
8) J. Amer. chem. Soc. 54, 1559, 1579 [1932].

Die Verwendung von Thiosalicylsäure anstelle von Thioglykolsäure sollte nach



entweder IX oder die polymere Verbindung X liefern. Die Tatsache, daß unter den von uns gewählten Bedingungen ausschließlich X gebildet wird, beweist erneut, daß Si- und S-haltige siebengliedrige Heterocyclen keine große Bildungstendenz aufweisen, was wir bereits früher zeigten⁴.

X fällt nach Gleichung (6) zusammen mit der berechneten Menge $[(C_2H_5)_3NH]Cl$ aus Benzol aus. Das Gemisch löst sich klar in verdünntem wäßrigem Ammoniak. Aus dieser Lösung läßt sich mit Salzsäure ein Öl ausfällen, das nach Aufnehmen in Äther, Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels isolierbar ist. Durch Hydrolyse der Si—O—C-Bindungen entsteht in Wasser entsprechend



die Dicarbonsäure XII.

Den FARBENFABRIKEN BAYER, Leverkusen, danken wir für die kostenlose Überlassung von Chlormethyl-dimethyl-chlorsilan ebenso wie dem „FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE“ und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die finanzielle Unterstützung der Untersuchungen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2,2-Dimethyl-2-sila-1,4-oxathianon-(6) (III): In einem 500-ccm-Dreihalskolben, ausgestattet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter, läßt man zu 21.5 g (0.15 Mol) Chlormethyl-dimethyl-chlorsilan (I) und 30.3 g (0.30 Mol) Triäthylamin in 200 ccm Benzol 13.8 g (0.15 Mol) Thioglykolsäure zutropfen, wobei sich das Reaktionsgemisch erwärmt. Man kocht 4 Stdn. unter Rückfluß, filtriert vom ausgeschiedenen Triäthylammoniumchlorid (40 g, ber. 42 g) ab, wäscht gut mit Benzol nach und destilliert von den vereinigten Filtraten das Lösungsmittel ab. Das zurückbleibende braune Öl wird i. Ölpumpenvak. bei 95–97°/2 Torr destilliert. Ausb. 20.0 g (82% d. Th.) farbloses, viskoses III.

$C_5H_{10}O_2SSi$ (162.3) Ber. C 37.1 H 6.23

Gef. C 36.9 H 6.42 Mol.-Gew. 161.0 (ebullioskop. in Benzol)

Hydrolyse von III zu IV: 2.4 g III werden in 30 ccm THF gelöst, mit 0.5 ccm Wasser versetzt, mit konz. Salzsäure angesäuert und $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß gekocht. Das THF wird abgezogen, der flüssige Rückstand mit Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther verdampft. Ausb. 2.5 g viskoses IV.

$C_{10}H_{22}O_5S_2Si_2$ (342.5) Ber. C 35.2 H 6.45

Gef. C 34.1 H 6.67 Säureäquivalent 184.0 (ber. 171.2)

Diammoniumsalz V: Wenig IV wird in Äther gelöst und in die Lösung trockenes Ammoniak eingeleitet. Es fällt ein dicker Niederschlag aus, der unter trockenem Stickstoff abgesaugt und i. Ölpumpenvak. getrocknet wird. Das farblose *Diammoniumsalz V* schmilzt unter Zers. bei 115–120°.

$C_{10}H_{28}N_2O_5S_2Si_2$ (376.7) Ber. C 32.0 H 7.45 N 7.4 Gef. C 32.4 H 7.49 N 7.8

Polykondensation von IV mit Glykol: In einem 10-ccm-Kölbchen mit aufgesetztem Sublimationsrohr werden 1.50 g (0.044 Mol) der Säure IV mit 280 mg (0.045 Mol) Glykol im Ölbad 2 Stdn. auf 180° erhitzt, wobei sich im Rohr Wassertröpfchen abscheiden. Das Gemisch wird weitere 3 Stdn. i. Ölpumpenvak. auf 180° gehalten. Es entsteht ein hochviskoses Öl.

$(C_{12}H_{24}O_5S_2Si_2)_n$ (368.6)_n Ber. C 38.9 H 6.49 Gef. C 39.4 H 6.30

Das IR-Spektrum⁷⁾ zeigt keine OH-Bande; es weist folgende Absorptionen auf: 2950 (sst), 1740 (sst), 1400 (m), 1300 (Sch), 1250 (sst), 1000–1150 (sst), 970 (m), 850 (sst), 810 (sst), 710/cm (schw).

Die HO₂C-Endgruppenbestimmung durch Titration der alkohol. Lösung der Substanz mit 0.1*N* NaOH führt zu einem mittleren Molekulargewicht von 1200, was etwa 4 Monomeren-Einheiten entspricht.

Reaktion von I mit Thiosalicylsäure: In einem 250-ccm-Dreihalskolben läßt man zu 28 ccm (0.20 Mol) Triäthylamin, 100 ccm Benzol und 15.4 g (0.10 Mol) Thiosalicylsäure 14.2 g I (0.10 Mol) unter Rühren zutropfen, wobei sich ein farbloser Kristallbrei abscheidet. Man kocht 4 Stdn. unter Rückfluß, saugt den Niederschlag gut ab, nimmt in Wasser auf und versetzt mit Ammoniak bis zur klaren Lösung. Beim Ansäuern mit Salzsäure scheidet sich ein Öl ab, das mit Äther extrahiert wird. Nach Trocknen der Ätherlösung mit Calciumchlorid und Abdampfen des Äthers (zuletzt 3 Stdn. i. Ölpumpenvak.) hinterbleibt ein sehr zähes Öl, das über Nacht zu farblosen, wasserunlöslichen Kristallen erstarrt. Ausb. 15.8 g XII (68% d. Th.), Schmp. 140°.

$C_{20}H_{26}O_5S_2Si_2$ (466.7) Ber. C 51.5 H 5.61 S 13.7 Si 12.0

Gef. C 51.8 H 5.90 S 12.8 Si 11.6

Säureäquivalent 230 (ber. 233), Mol.-Gew. 455 (ebullioskop. in Benzol)