

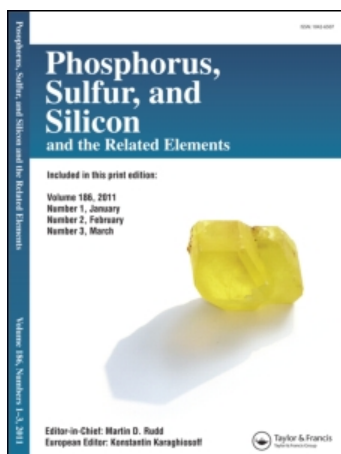
This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

Di-TERT-BUTYLMETHYL-SILANOL, -SILANOLATE UND -SILOXANE

Steffen Schütte^a; Christina Freire-Erdbrügger^a; Uwe Klingebiel^a; George M. Sheldrick^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Göttingen, Germany

To cite this Article Schütte, Steffen , Freire-Erdbrügger, Christina , Klingebiel, Uwe and Sheldrick, George M.(1993) 'Di-TERT-BUTYLMETHYL-SILANOL, -SILANOLATE UND -SILOXANE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 78: 1, 75 – 81

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509308032424

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308032424>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Di-TERT-BUTYLMETHYL-SILANOL, -SILANOLATE UND -SILOXANE

STEFFEN SCHÜTTE, CHRISTINA FREIRE-ERDRÜGGER,
 UWE KLINGEBIEL* und GEORGE M. SHELDRICK

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstraße 4,
 W-3400 Göttingen, Germany*

(Received October 15, 1992; in final form November 26, 1992)

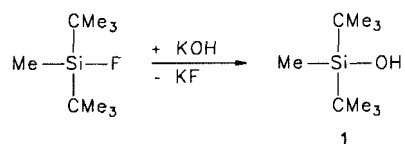
Di-tert-butylfluoromethylsilane reacts with KOH to give $(\text{CMe}_3)_2\text{MeSiOH}$ (**1**). Alkali-metal derivatives are formed in the reaction of **1** with $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (**2**), sodium (**3**), and potassium (**4**). Halogen-functional 1,3-disiloxanes (**5**, **7**), 1,3,5-trisiloxanes (**6**, **8**), and a 3-bora-1,5-disiloxane (**9**) are obtained in the reaction of **2** with SiF_4 , SiCl_4 , and BF_3 , respectively. The 3,3-difluoro-1,3,5-trisiloxane **6** reacts with KOH to give the fluorosilanol **10**. The condensation of **10** leads to the formation of the branched siloxanes **11** and **12**. The crystal structure of **2** was determined.

Die klassische Siloxansynthese beruht auf der leichten Kondensierbarkeit der Silanole.¹ Voluminöse Alkyl- und/oder Arylgruppen am Si-Atom erschweren oder verhindern die Siloxanbildung. In dieser Arbeit stellen wir die Darstellung und Reaktionen des im sauren und basischen Medium kondensationsstabilen Di-tert-butylmethylsilanols vor und diskutieren das Ergebnis der Kristallstrukturuntersuchung des Lithiumsilanولاتes.

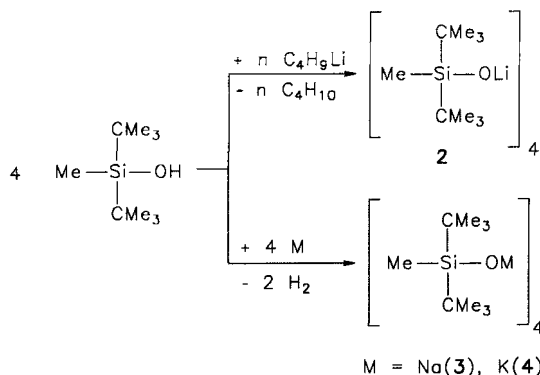
Key words: Di-tert-butylmethyl-silanol; di-tert-butylmethyl-silanulates; di-tert-butylmethyl-siloxane.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Di-tert-butylfluormethylsilan² reagiert mit KOH zum Silanol **1**.

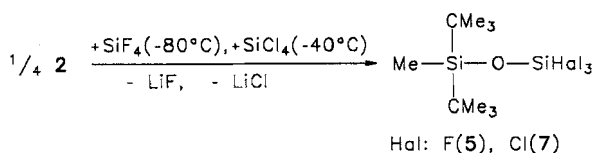


Die Alkaliderivate von **1** werden durch dessen Umsetzung mit $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (**2**), Natrium (**3**) und Kalium (**4**) erhalten.

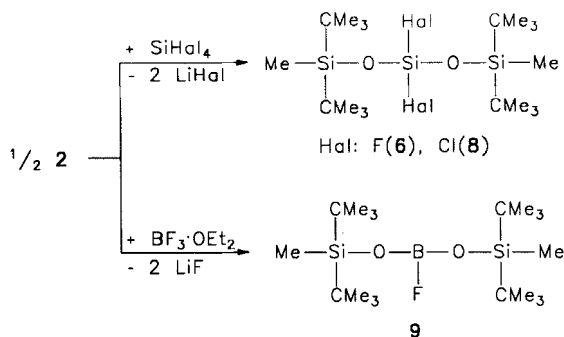


Massenspektrometrische Molmassenbestimmungen zeigen, daß die Alkalimetall-derivate **2–4** Tetramere bilden, die auch in der Gasphase unzersetzt vorliegen. Durch Röntgenstrukturanalysen der vergleichbaren Lithium-di-*tert*-butylsilanolate $\text{XSi}(\text{CMe}_3)_2\text{OLi}$ wurden für $\text{X} = \text{OH}^3$, NH_2^4 , OCOR^5 ebenfalls Tetramere gefunden, die im Kristall einen Li_4O_4 -Würfel bilden. Das Chlorsilanolat $\text{ClSi}(\text{CMe}_3)_2\text{OLi}$ hingegen kristallisiert als Dimer mit Li-O-Vierring.⁶ Im Fall der Trimethylsilanolate Me_3SiOM wurde für $\text{M} = \text{Li}$ und Na eine hexamere⁷ und für $\text{M} = \text{K}$, Rb und Cs ^{8,9} eine tetramere Aggregation nachgewiesen.

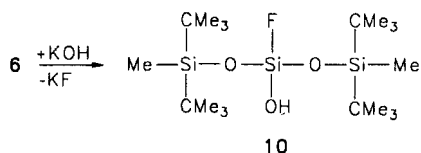
Die Reaktion von **2** mit SiF_4 , SiCl_4 und BF_3 verdeutlicht, daß die Alkalisilanolate **2–4** geeignete Precursoren zur Synthese von kettenförmigen, halogenfunktionellen Siloxanen sind, wobei auch Heteroatome, hier Bor, problemlos eingebaut werden können.



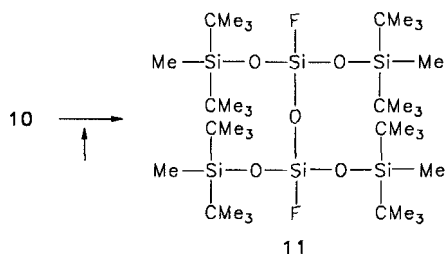
Die Umsetzungen im molaren Verhältnis 1:1 müssen bei niedriger Temperatur durchgeführt werden. Bei Raumtemperatur und im Molverhältnis 2:1 werden mit SiF_4 und SiCl_4 die Trisiloxane **6** und **8** gebildet. Die analoge Reaktion mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ liefert **9**.



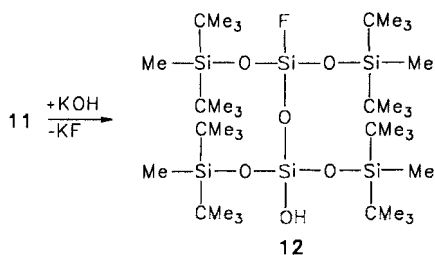
Die Funktionalität von **6** erlaubt die gezielte Synthese verzweigter Siloxane. **6** reagiert mit KOH zum Fluorsilanol **10**.



10 ist bei Raumtemperatur ein farbloser Feststoff, der im Vakuum ohne Zersetzung destilliert werden kann. Beim Erwärmen unter Normaldruck tritt Kondensation ein, und es entsteht das Hexasilapentoxan **11**.



Mit KOH reagiert **11** erneut unter Austausch eines Fluor- gegen einen Hydroxy-Substituenten, so daß sicher eine weitere Kettenverlängerung möglich ist.



Kristallstruktur von **2**

Im Festkörper ist **2** ein Tetramer (Abbildung 1). Die Lithium- und Sauerstoffatome bilden ein Li_4O_4 -Kuban. Lithium ist auf diese Weise dreifach koordiniert. Die Li—O-Abstände im Kuban sind in etwa gleich groß (191.8–192.8 pm, Tabelle I). Auf die Li-Atome weisen jeweils zwei Methylgruppen zweier CMe_3 -Substituenten. Die Li—C-Abstände sind mit 293.2 und 301.3 pm relativ kurz, d. h. es existieren Li—H—C-Wechselwirkungen, die zur Koordinationssättigung des Lithiums beitragen (Abbildung 2).

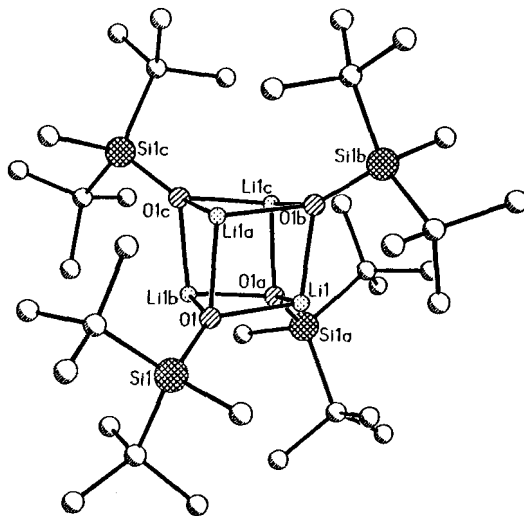


ABBILDUNG 1 Das Molekül von **2** im Kristall.

TABELLE I
Ausgewählte bondlängen [pm] und -winkel [°] von **2**

Si(1)-O(1)	162.2(2)	Si(1)-C(9)	187.6(2)
Si(1)-C(1)	191.4(2)	Si(1)-C(5)	191.9(2)
O(1)-Li(1)	191.7(4)	O(1)-Li(1)	192.7(4)
O(1)-Li(1)	192.8(4)		
O(1)-Si(1)-C(9)	110.6(1)	O(1)-Si(1)-C(1)	109.7(1)
O(1)-Si(1)-C(5)	109.1(1)	C(9)-Si(1)-C(1)	106.7(1)
C(9)-Si(1)-C(5)	107.3(1)	C(1)-Si(1)-C(5)	113.4(1)
Si(1)-O(1)-Li(1)	131.9(2)	Si(1)-O(1)-Li(1)	128.2(2)
Si(1)-O(1)-Li(1)	136.6(2)	Li(1)-O(1)-Li(1)	79.8(2)
Li(1)-O(1)-Li(1)	79.7(2)	Li(1)-O(1)-Li(1)	79.5(2)
O(1)-Li(1)-O(1)	99.7(2)	O(1)-Li(1)-O(1)	99.4(2)
O(1)-Li(1)-O(1)	99.3(2)		

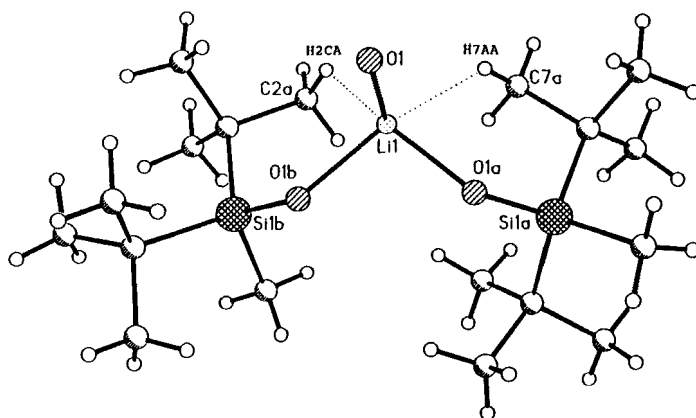


ABBILDUNG 2 Li...H—C-Wechselwirkungen in **2**.

Die Röntgendaten von **2** wurden auf einem Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ pm) bei $T = -120^\circ\text{C}$ gesammelt (Tabelle II). Eine semi-empirische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt. Die Struktur wurde mit "Direkten Methoden" gelöst¹⁰ und gegen F^2 mit $w^{-1} = \sigma^2(F^2) + (0.039P)^2 + 0.55P$ [$P = (1/3)F_0^2 + (2/3)F^2$] für sämtliche gemessenen Daten verfeinert.¹¹ Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; die Wasserstoffatome wurden mit festen Si—C—H, C—C—H und H—C—H-Tetraederwinkeln und $U(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ verfeinert. Die Atomkoordinaten sind in Tabelle III angegeben.

Die vollständigen Strukturdaten sind beim Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK, in computerlesbarem CIF-Format hinterlegt worden.

TABELLE II
Wichtige kristallographische daten der struktur von 2

Molekülformel M	(C ₉ H ₂₁ LiOSi) ₄
Raumgruppe	P4 ₂ 1c
a, b [pm]	1129.5(1)
c [pm]	1802.0(2)
U [nm ³]	2.2984(4)
Z	2
ρ_{ber} [Mgm ⁻³]	1.042
μ [mm ⁻¹]	0.161
Kristallgröße [mm]	.73 x .69 x .54
Anzahl der Reflexe	
Gesammelte	2012
Unabhängige	1154
Maximales 2 θ [°]	50
R	0.027 [1092 F > 4 σ (F)]
$wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w F_o^4]^{1/2}$	0.072 (sämtliche Daten)
Anzahl verf. Parameter	123
Max. Restelextronendichte [e nm ⁻³]	208
Min. Restelextronendichte [e nm ⁻³]	-122

TABELLE III

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope auslenkungsparameter (pm² $\times 10^{-1}$).
U(eq) wird berechnet als ein drittel der spur des orthogonalen U_{ij} -tensors

	x	y	z	U(eq)
Si(1)	6728(1)	3159(1)	1044(1)	19(1)
C(1)	8076(2)	2749(2)	454(1)	27(1)
C(2)	7640(2)	2448(3)	-339(1)	40(2)
C(3)	8962(2)	3777(2)	384(2)	42(2)
C(4)	8726(2)	1655(2)	755(2)	38(2)
C(5)	7136(2)	3904(2)	1966(1)	29(2)
C(6)	6109(3)	3725(3)	2518(2)	45(2)
C(7)	7293(3)	5249(2)	1845(2)	44(2)
C(8)	8265(2)	3429(2)	2340(2)	41(2)
C(9)	5950(2)	1738(2)	1273(2)	30(1)
O(1)	5864(1)	4032(1)	578(1)	20(1)
Li(1)	4181(3)	4279(3)	483(2)	23(2)

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Versuche wurden unter Inertgas durchgeführt. NMR-Spektren (30-proz. Lösungen in C₆D₆, CDCl₃, TMS int.). Bruker-AM250-Kernresonanzgerät; Die Molmassenbestimmungen wurden massenspektroskopisch mit einem Varian CH-5-Gerät bei einer Elektronenanregungsenergie von 70 eV vorgenommen. 1–6 = Elektronenstoßionisations-(EI)-Messung, 7–11 = Feldionisations-(FI)-Messungen.

Di-tert-butylmethylsilanol (1). 0.35 mol Di-tert-butylfluormethylsilan² wird mit der äquimolaren Menge KOH versetzt und 8 h unter Rückfluß erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wird ¹⁹F-NMR-spektroskopisch

verfolgt. **1** wird destillativ gereinigt. Ausbeute: 47.5 g (78%), Schmp. 46°C, Sdp. 187°C; MS (70 eV): 174(3) M⁺; ¹H-NMR (CDCl₃), δ 3.15 (s, 1H, OH), 0.94 (s, 18H, CMe₃), -0.01 (s, 3H, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃), δ 27.56 (s, C_{CC}), 19.97 (s, C_{CC}), -6.99 (s, CH₃); ²⁹Si-NMR (CDCl₃), δ 17.16 (s).

Alkali-Silanolate 2–4. 0.03 mol **1** wird mit der äquimolaren Menge *n*-C₄H₉Li (23%ig in *n*-Hexan) (**2**), Natrium (**3**) bzw. Kalium (**4**) in 50 mL *n*-Hexan versetzt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. **2–4** sind in siedendem *n*-Hexan löslich und werden in Form farbloser Kristalle beim Abkühlen auf -12°C rein erhalten.

Tetrakis-[lithium-(di-tert.butyl-methyl)silanolat] (2). Ausbeute: 4.5 g (83%); Schmp. 79°C; MS (70 eV): 663(87) [M-C₄H₉]⁺; ¹H-NMR (C₆D₆), δ 1.06 (s, 72H, CMe₃), 0.06 (s, 12H, Me); ¹³C-NMR (C₆D₆), δ 29.18 (s, C_{CC}), 20.63 (s, C_{CC}), -2.96 (s, CH₃); ²⁹Si-NMR (C₆D₆), δ 3.83 (s).

Tetrakis-[natrium-(di-tert.butyl-methyl)silanolat] (3). Ausbeute: 5.3 g (90%); Schmp. 93°C; MS (70 eV): 705(1.5) [M-NaC₄H₉]⁺; ¹H-NMR (C₆D₆), δ 1.02 (s, 72H, CMe₃), -0.06 (s, 12H, Me); ¹³C-NMR (C₆D₆), δ 29.19 (s, C_{CC}), 21.05 (s, C_{CC}), -3.28 (s, CH₃); ²⁹Si-NMR (C₆D₆), δ 0.34 (s).

Tetrakis-[kalium-(di-tert.butyl-methyl)silanolat] (4). Ausbeute: 5.0 g (78%); Schmp. 187°C; MS (70 eV): 791(9) [M-KC₄H₉]⁺; ¹H-NMR (C₆D₆), δ 0.96 (s, 72H, CMe₃), -0.19 (s, 12H, Me); ¹³C-NMR (C₆D₆), δ 29.60 (s, C_{CC}), 21.64 (s, C_{CC}), -3.24 (s, CH₃); ²⁹Si-NMR (C₆D₆), δ -6.31 (s).

Siloxane 5–9. 0.06 mol **2** in 100 mL *n*-Hexan werden bei -80°C mit 0.06 mol SiF₄ (**5**) bei 20°C mit 0.03 mol SiF₄ (**6**), bei -45°C mit 0.06 mol SiCl₄ (**7**) bei 20°C mit 0.03 mol SiCl₄ (**8**) und bei 20°C mit 0.03 mol BF₃·OEt₂ versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 8 h gerührt. Anschließend werden die entstandenen Verbindungen **5–9** destillativ gereinigt.

1,1-Di-tert.butyl-3,3,3-trifluor-1-methyldisiloxan (5). Ausbeute: 2.3 g (15%); Sdp. 100°C; MS (70 eV): 258(2,5) M⁺; ¹⁹F-NMR (C₆D₆), δ 5.46 (s); ²⁹Si-NMR (C₆D₆), δ 19.46 (s, C₃Si), -109.20 (q, ¹J_{SiF} = 169.9 Hz, F₃Si).

1,1,5,5-Tetra-tert.butyl-3,3,3-difluor-1,5-dimethyltrisiloxan (6). Ausbeute: 7.2 g (58%); Sdp. 80°C/0.01 mbar; MS (70 eV): 412(2) M⁺; ¹H-NMR (CDCl₃), δ 0.99 (s, 36H, CMe₃), 0.11 (s, 6H, Me); ¹³C-NMR (CDCl₃), δ 27.23 (s, C_{CC}), 20.06 (s, C_{CC}), -6.76 (s, Me); ¹⁹F-NMR (CDCl₃), δ 12.83 (s); ²⁹Si-NMR (CDCl₃), δ 15.57 (s, C₃SiO), -107.78 (t, ¹J_{SiF} = 168.9 Hz, F₂Si).

1,1-Di-tert.butyl-3,3,3-trichlor-1-methyldisiloxan (7). Ausbeute: 10.2 g (55%); Sdp. 58°C/0.01 mbar; MS (FI-Messung): 306(94) M⁺; ¹H-NMR (C₆D₆), δ 0.96 (s, 18H, CMe₃), 0.09 (s, 3H, Me); ¹³C-NMR (C₆D₆), δ 27.19 (s, C_{CC}), 20.11 (s, C_{CC}), -6.87 (s, CH₃); ²⁹Si-NMR (C₆D₆), δ 21.10 (s, C₃Si), -50.06 (s, Cl₃Si).

1,1,5,5-Tetra-tert.butyl-3,3,3-dichlor-1,5-dimethyltrisiloxan (8). Ausbeute: 5.1 g (19%); Sdp. 105°C/0.01 mbar; MS (FI-Messung): 444(100) M⁺; ¹H-NMR (C₆D₆), δ 1.0 (s, 36H, CMe₃), 0.11 (s, 6H, Me); ¹³C-NMR (C₆D₆), δ 27.45 (s, C_{CC}), 20.15 (s, C_{CC}), -6.52 (s, CH₃); ²⁹Si-NMR (C₆D₆), δ 17.02 (s, C₃Si), -19.63 (s, Cl₂Si).

Bis(di-tert.butyl-methylsiloxy)-fluorboran (9). Ausbeute: 8.02 g (71%); Sdp. 135°C/0.01 mbar; MS (FI-Messung): 376(100) M⁺; ¹H-NMR (C₆D₆), δ 0.96 (s, 36H, CMe₃), 0.11 (d, ³J_{HF} = 0.8 Hz, 6H, Me); ¹³C-NMR (C₆D₆), δ 27.28 (s, C_{CC}), 19.89 (s, C_{CC}), -7.15 (d, ⁴J_{CF} = 1.0 Hz, CH₃); ¹⁹F-NMR (C₆D₆), δ 51.46 (s); ²⁹Si-NMR (C₆D₆), δ 14.56 (d, ³J_{SiF} = 0.9 Hz).

Siloxane 10–12. 0.025 mol **6** in 200 mL *n*-Hexan werden mit der äquimolaren Menge KOH versetzt und 8 h unter Rückfluß erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird ¹⁹F-NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach Reaktionsende wird **10** destillativ gereinigt. Beim Erhitzen von **10** unter Normaldruck kondensiert es unter Bildung von **11**. In erneuter Reaktion von **11** mit KOH im Molverhältnis 1:1 entsteht **12**. **11** und **12** werden ebenfalls durch Destillation gereinigt.

1,1,5,5-Tetra-tert.butyl-3-fluor-3-hydroxy-1,5-dimethyltrisiloxan (10). Ausbeute: 3.6 g (35%); Sdp. 123°C/0.01 mbar; MS (FI-Messung): 410(78) M⁺; ¹H-NMR (C₆D₆), δ 2.16 (s, 1H, OH), 1.04 (s, 36H, CMe₃), 0.12 (s, 6H, Me); ¹³C-NMR (C₆D₆), δ 27.60 (s, C_{CC}), 20.31 (s, C_{CC}), -6.39 (s, CH₃); ¹⁹F-NMR (C₆D₆), δ 22.27 (s); ²⁹Si-NMR (C₆D₆), δ 13.37 (d, ³J_{SiF} = 0.3 Hz, C₃SiO), -97.85 (d, ¹J_{SiF} = 180.5 Hz, FSi).

1,3-Difluor-1,1,3,3-tetra(di-tert.butylmethyl-siloxy)disiloxan (11). Ausbeute: 12.4 g (62%); Sdp. 198°C/0.01 mbar; MS (FI-Messung): 745(100) [M-C₄H₉]⁺; ¹³C-NMR (C₆D₆), δ 28.05 (s, C_{CC}), 20.67 (s, C_{CC}), -5.62 to 5.96 (CH₃); ¹⁹F-NMR (C₆D₆), δ 26.14 (s); ²⁹Si-NMR (C₆D₆), δ 14.12 (s, C₃SiO), -109.17 (d, ¹J_{SiF} = 175.5 Hz, FSi).

1-Fluor-3-hydroxy-1,1,3,3-tetra(di-tert.butyl-methylsiloxy)-disiloxan (12). Ausbeute: 10.4 g (52%); MS (FI-Messung): 743(100) [M-C₄H₉]⁺; Sdp. 205°C/0.01 mbar; ¹³C-NMR (C₆D₆), δ 28.25 (s, SiC_{CC}), 28.12

(s, FSi-O-SiCC₃), 20.76 (s, SiC), 20.70 (s, FSi—O—SiC), -5.8 (SiCH₃); ¹⁹F-NMR (C₆D₆), δ 26.63; ²⁹Si-NMR (C₆D₆), δ 13.58 (s, C₂SiOSiF), 11.89 (s, C₂SiOSiOH), -99.57 (s, SiOH), -109.69 (d, ¹J_{SiF} = 174.9 Hz, SiF).

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung bei dieser Arbeit.

LITERATUR

1. E. G. Rochow, *Silicon and Silicones*, Springer-Verlag, Berlin (1987).
2. Ch. Drost, Diplomarbeit Göttingen 1990.
3. D. Schmidt-Bäse und U. Klingebiel, *Chem. Ber.*, **122**, 815 (1989).
4. O. Graalman, U. Klingebiel, W. Clegg, M. Haase und G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.*, **96**, 904 (1984); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23**, 891 (1984).
5. K. Dippel, N. K. Keweloh, P. G. Jones, U. Klingebiel und D. Schmidt-Bäse, *Z. Naturforsch.*, **42b**, 1253 (1987).
6. D. Schmidt-Bäse und U. Klingebiel, *Chem. Ber.*, **123**, 449 (1990).
7. G. E. Hartodt und T. L. Brown, *Inorg. Chem.*, **5**, 1257 (1966).
8. E. Weiss, K. Hoffmann und H.-F. Grützmacher, *Chem. Ber.*, **103**, 1190 (1970).
9. F. Pauer, Dissertation, Göttingen (1990).
10. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, **A46**, 467 (1990).
11. G. M. Sheldrick, Programme SHELXL-92 (Beta-test Version), Universität Göttingen.