

Darstellung und Schwingungsspektrum des Bis-hydroxymethyl-dimethylsilan

Von J. GOUBEAU und W. MAYER¹⁾

Inhaltsübersicht

Es wird ein neues Verfahren zur Darstellung von Bis-hydroxymethyl-dimethylsilan angegeben durch reduktive Spaltung des Bis-acetoxymethyl-dimethylsilans mit Lithiumaluminiumhydrid. Die Eigenschaften einschließlich des Schwingungsspektrums werden beschrieben und mit denen der Bis-methylamino-Verbindung verglichen.

Summary

For the preparation of bis-hydroxy-methyl-dimethylsilane, a new procedure is given by combining splitting with reduction of bis-acetoxymethyl-dimethylsilane by means of LiAlH_4 . Properties and vibrational spectrum are described and compared with those of the corresponding bis-methylamino compound.

Im Zusammenhang mit der extremen Empfindlichkeit des Bis-amino-methyl-dimethylsilan gegenüber Wasser²⁾ erschien es uns notwendig, noch einmal das Bis-hydroxymethyl-dimethylsilan $(\text{CH}_2\text{OH})_2(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ zu untersuchen, da bei dessen Darstellung nach SPEIER und DAUBERT³⁾ aus Bis-acetoxymethyl-dimethylsilan durch Umesterung in absolutem Methanol die Möglichkeit bestand, daß sich das isomere Hydroxymethyl-dimethylsilan-methoxylat $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CH}_3)_2\text{SiOCH}_3$ gebildet hat, wenn auch in dieser Verbindung die zweite Hydroxymethylgruppe so alkohololyse-empfindlich ist, wie im Bis-methylamino-derivat. Diese Bis-hydroxymethylverbindung wird als eine mit Wasser vollständig mischbare und schwer hydrolysierbare Substanz beschrieben.

Darstellung von Bis-hydroxymethyl-dimethylsilan

Wir beschränken zunächst den von SPEIER und DAUBERT beschriebenen Weg: ausgehend vom Bis-chlormethyl-dimethylsilan zum Bis-acetoxymethyl-dimethylsilan und durch dessen Umesterung mit Methanol zur gesuchten Substanz. Parallel versuchten wir die Umesterung auch mit

¹⁾ WOLFGANG MAYER, Staatsexamensarbeit, Techn. Hochschule Stuttgart 1961.

²⁾ J. GOUBEAU u. D. FROMM, Z. anorg. allg. Chem. **317**, 41 (1962).

³⁾ J. L. SPEIER u. B. F. DAUBERT, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1400 (1948).

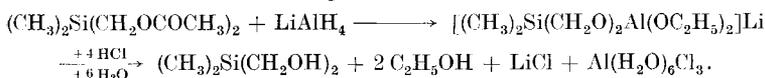
Äthanol, da dann die solvolytische Spaltung einer Si—C-Bindung zu einem Äthoxyderivat führen müßte. Es wurde nach dem etwas langwierigeren Verfahren von SPEIER und DAUBERT im Lauf von vier Wochen in mehr-tägigen Abständen der Essigsäuremethylester abdestilliert und absoluter Alkohol bis zum ursprünglichen Volumen wieder zugesetzt. Aus dem Ansatz mit Methylalkohol konnte von uns nur das Dimethyldimethoxy-silan $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ isoliert werden. Dagegen konnte im Äthanolver-such neben dem Ausgangsprodukt spektroskopisch das gesuchte Produkt nachgewiesen werden, etwa zu 30%. Im Äthanoldestillat des Umeste-rungsversuches konnte jedoch auch $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{O}_5)_2$ nachgewiesen werden, das mit Äthanol ein Azeotrop bildet. Unsere Versuche und die früheren Versuche von SPEIER zeigen, daß sich bei dieser Reaktion Bis-hydroxy-methyl-dimethylsilan bildet, daß aber ein großer Teil der Ver-bindung bei der häufigen Destillation in salzsaurem Alkohol in Alkoxy-verbindungen umgewandelt wird. Dies deckt sich mit Beobachtungen von GOLD, SOMMER und WHITMORE⁴⁾, nach denen absolutes Äthanol bei längerem Kochen die Si—C-Bindung des Äthylcarboxymethyl-trimethyl-silans spaltet unter Bildung von Trimethyl-äthoxysilan. Da bei Methanol die Reaktionsgeschwindigkeit größer ist, so konnten wir bei unserem Versuch im Gegensatz zu SPEIER und Mitarbeitern kein Bis-hydroxy-methyl-dimethylsilan isolieren. Neben diesen Produkten sind auch noch gemischte Zwischenprodukte von folgendem Typus zu erwarten: $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CH}_2\text{OCOCH}_3)$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{OH})(\text{OCH}_3)$. Bei der gaschromatographischen Aufarbeitung des Äthanolversuchs konnte ein Produkt isoliert werden, dessen IR-Spektrum für die erste der beiden Substanzen spricht. Aus diesen Versuchen muß der Schluß gezogen werden, daß diese Methode nicht geeignet ist, das gesuchte Produkt in guten Ausbeuten darzustellen. Von SPEIER und DAUBERT werden auch keine Ausbeuten angegeben und in der Patentvorschrift⁵⁾ wird nur eine Rein-heit von 95% angegeben.

Wir versuchten auch die in demselben Patent angegebene Verseifung des Bis-acetoxymethyl-dimethylsilans in schwach salzsaure, wäßriger Lösung. Nach Beendigung der Reaktion, die durch Leitfähigkeitsmessun-gen festgestellt wurde, resultierte ein Gemisch des Ausgangsmaterials und Bis-hydroxymethyl-dimethylsilan ($\sim 30\%$). Da die Trennung dieser Produkte sich als schwierig erwies — Siedepunktsdifferenz 6° — versuch-ten wir die reduktive Spaltung von Bis-acetoxymethyl-dimethylsilan mittels Lithiumaluminiumhydrid. Zu einem Überschuß von LiAlH_4 in ätherischer Lösung wurde Bis-acetoxymethyl-dimethylsilan zugetropft.

4) J. R. GOLD, L. H. SOMMER u. F. C. WHITMORE, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2874 (1948).

5) Dow Corning Corp. BP. 630951 (1947/1949) Chem. Abstr. 4491 (1950).

Aus dem gebildeten Alkoholat wurde das gesuchte Produkt mit Salzsäure freigemacht und aus der wäßrigen und ätherischen Phase isoliert. Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:



Das so gewonnene Produkt entspricht dem von SPEIER und DAUBERT dargestellten. Die Eigenschaften sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Das Bis-hydroxymethyl-dimethylsilan ist eine farblose, geruchlose, viskose Flüssigkeit. Das im Campher erhaltene Molekulargewicht deutet starke Assoziation an, abhängig von der Konzentration. Die Substanz ist gut mischbar mit Wasser, Methanol, Äther, Campher. Aus einer heißen Lösung von Benzol scheidet sie sich beim Abkühlen aus. Aus der wäßrigen Lösung wird die Substanz unverändert zurückerhalten, d. h. sie ist bei ge-

Tabelle 1
Eigenschaften des Bis-hydroxymethyl-dimethylsilans

	SPEIER und DAUBERT ²⁾	diese Arbeit
Kp.	130°/27 mm	120/121°/16 mm 67°/0,1 mm
Fp.	—	13,5—14°
n_D^{25}	1,4611	1,4610
Ausbeute	—	54%*)

*) bezogen auf die Acetoxyverbindung.

wöhnlicher Temperatur unempfindlich gegenüber Hydrolyse im Gegensatz zu der Bis-aminomethyl-Verbindung.

Spektroskopische Untersuchungen

Von der Acetoxyverbindung wurde das IR-Spektrum und von der Bis-hydroxymethyl-Verbindung das IR- und RAMAN-Spektrum aufgenommen, die in Tab. 2 dem Schwingungsspektrum der Bis-aminomethyl-Verbindung²⁾ gegenübergestellt sind. Gleichzeitig ist auch die Zuordnung für die Hydroxy- und Aminoverbindung gegeben.

Auffällig ist die große Ähnlichkeit der Gerüstschwingungen der $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2$ -Gruppe, die auch noch in den ρ -, δ -CH-Schwingungen zu erkennen ist. Lediglich die CH-Valenzschwingungen liegen in der Aminoverbindung um rund 50 cm^{-1} tiefer, eine für Amine charakteristische Erscheinung. Deutlich verschieden sind νCN (1032, 1044) und νCO (1000 cm^{-1}) und die inneren Schwingungen der NH_2 - und OH-Gruppen. Fragwürdig ist die Zuordnung von 848, 855 in der Hydroxymethylverbindung zu ρOH , da sie frequenzmäßig sehr nahe an den ρ -Schwingungen liegen. Bei der sonst sehr großen Ähnlichkeit der beiden Spektren gerade im Bereich $660\text{--}830\text{ cm}^{-1}$ bevorzugen wir die gegebene Zuordnung. Die niedere Frequenz für νOH 3300 cm^{-1} spricht für starke Wasserstoffbrücken und bestätigt die aus den Molekulargewichten gefolgerte Assoziation. In der Acetoxyverbindung müssen die Frequenzen 870 (m), 973 (s), 1025 (st), 1283 (st), 1367 (st) und 1734 (sst) inneren Schwingungen der Acetogruppe zugeordnet werden. Die Lage der Carbonylfrequenz ist normal.

Tabelle 2. Schwingungsspektren und ihre Ausdeutung

	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ IR	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ IR Ram	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{OCOCH}_3)_2$
$\delta_s \text{SiC}_4$		230 sst	
$\delta_{as} \text{SiC}_4$		318 m m	
SiCO		382 st s	
$\nu_s \text{SiC}_4$		400 m	
		595 sst	
	653 s	660 s	
$\nu_{as} \text{SiC}_4$	678 m	682 s	
	690 sch	695 s st	
	715 m	700 st	703 s
	740 s	738 s s	738 s
$\rho \text{CH}_3, \text{CH}_2$	780 sst	777 sch	
	792 sch	807 st	815 m sch
	833 sst	827 st	837 st
ρOH		848 sst s	
		855 st	870 m sch
ρNH_2	897 m		
	930 m		
	948 sch		
νCO		1000 sst st	
νCN	1032 s		1025 st
	1044 sch		
δCNH_2	1110 m		
δCOH		1180 m	
$\delta_s \text{CH}_3$	1222 m	1215 s	1218 st
	1240 st		1227 sst sch
	1245 sch	1255 sst s	1245 st sch
	1325 s		1283 st
	1370 ss		1367 st
$\delta_{as} \text{CH}_3, \text{CH}_2$	1410 m	1412 st	1418 m
	1432 m	1437 sch st	
	1450 sch		
	1600 m		
δNH_2	1612 sch		
	1625 sch		
$\nu \text{C}=\text{O}$			1734 sst
νCH	2780 st		
	2840 st	2830 st sch	
	2875 st	2885 sst	2885 m
	2935 m	2910 sst	2930 m
		2970 st st	
$\nu \text{NH bzw. OH}$	3160 m		
	3245 sch		
	3280 st		
	3300 st	3300 sst	

Aus den Spektren läßt sich kein wesentlicher Grund für das extrem verschiedene Verhalten der Amino- und Hydroxylverbindung herauslesen. Ein gewisser Unterschied ergibt sich für die Valenzschwingungen ν CN und ν CO. Während die im Methylalkohol und im Methylamin nahezu identisch sind, liegt hier die ν CO um rund 40 cm^{-1} unter dem Wert von ν CN. Da die Massenverhältnisse praktisch identisch sind, so darf auf eine Schwächung von k CO oder eine Verstärkung von k CN in den Siliciumverbindungen geschlossen werden. Dies bedeutet aber andererseits, daß die k Si—C in $\equiv\text{Si—CH}_2\text{NH}_2$ schwächer ist als im $\equiv\text{Si—CH}_2\text{OH}$. Dieser Effekt dürfte jedoch nicht zur Erklärung für das extrem verschiedene chemische Verhalten ausreichen. Eine wesentliche Rolle spielt sicher die starke Basizität der NH_2 -Gruppe, wodurch das Wasser aktiviert wird im Sinne einer Dissoziation. Dafür spricht auch die Stabilität der Ammoniumsalze gegenüber Wasser.

Experimentelles

Darstellung und Eigenschaften von Bis-Dichlormethyl-dimethylsilan sind bereits früher beschrieben worden⁶⁾. Die Ausbeuten bei der Chlorierung von Tetramethylsilan betragen 13,5%. Bis-acetoxy-dimethylsilan wurde aus der Chlorverbindung in einem Magnetrührautoklaven von 500 ml durchgeführt. 40–50 g Bis-chlormethyl-dimethylsilan, 90 g Kaliumacetat und 200 ml Eisessig wurden bei ungefähr 50 Atmosphären 6–8 Stunden auf $110\text{--}130^\circ$ und weitere 16–18 Stunden auf $150\text{--}160^\circ$ erhitzt. Der Autoklaveninhalt wurde mit Wasser aufgenommen, die nicht wäßrige Schicht mit Äther aufgenommen und die wäßrige Schicht mit Äther ausgeschüttelt. Die getrocknete Ätherschicht wurde destilliert. Nach der Entfernung des Äthers ging die Bis-acetoxy-Verbindung bei einem Druck von 27 mm bei $126\text{--}127^\circ$ über; Ausbeute 65–70%.

Zur Umesterung wurden 16 g Bis-acetoxy-dimethylsilan mit der 10fachen Menge Methanol und einem Tropfen konz. HCl bei Zimmertemperatur zusammengegeben. In Abständen von 5 Tagen wurde ein Teil abdestilliert (Essigsäuremethylester) und mit Methanol auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllt. Nach 30 Tagen hinterblieb nach dem Abdestillieren des Methanols keine schwerflüchtige Siliciumverbindung. Aus der Methanolfraction konnte ein Azeotrop von $62^\circ/740\text{ mm}$ gewonnen werden, das mit Hexan in Methanol und $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ zerlegt werden konnte. Die Siliciumverbindung wurde mittels des IR-Spektrums identifiziert⁷⁾.

Der entsprechende Versuch mit Äthanol wurde völlig analog angesetzt und durchgeführt. Hierbei hinterblieb nach der Entfernung des Äthanol ein Produkt, das zwischen $122\text{--}124^\circ/19\text{ mm}$ überging und sich als ein Gemisch des Ausgangsmaterials mit Bis-hydroxymethyl-dimethylsilan ($\sim 30\%$) erwies, wie die spektroskopische Untersuchung zeigte. Da der Kp. der beiden Substanzen sich nur um 6° unterscheidet, konnte bei der geringen Menge eine fraktionierte Destillation nicht durchgeführt werden. Auch die gaschromatographische Trennung gelang nicht einwandfrei, da bei der Betriebstemperatur von 190° Zersetzung eintrat. Bei der präparativen, gaschromatographischen Trennung

⁶⁾ J. GOUBEAU, G. R. HEIN u. J. HEIN, Z. anorg. allg. Chem. **312**, 110 (1961).

⁷⁾ R. FORNERIS u. E. FUNCK, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **62**, 1130 (1958).

konnte eine Substanz gesammelt werden, deren IR-Spektrum für $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{OCOCH}_3)-(\text{CH}_2\text{OH})$ spricht. Auch bei diesem Versuch konnte im abdestillierten Äthanol spektroskopisch⁸⁾ nach Abtrennung aus dem Azeotrop⁹⁾ $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ nachgewiesen werden.

Die Verseifung erfolgte in einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und zwei Platinelektroden zur Verfolgung der Leitfähigkeit. Es wurde zu 150 ml $\text{H}_2\text{O} + 1$ Tropfen konz. HCl 7,3 g Bis-acetoxy-dimethylsilan gegeben und auf 96–97° erhitzt. Nach 5 Stunden erreichte die Leitfähigkeit einen Wert, der in den nächsten 6 Stunden annähernd konstant blieb. Nach dem Neutralisieren mit NaHCO_3 und Einengen wurde mit Äther extrahiert. Aus der ätherischen Schicht wurde 4,8 g eines Produktes mit dem Kp. 113–114°/8–9 mm isoliert, das sich spektroskopisch als eine Mischung der Acetoxy-Verbindung mit Bis-hydroxymethyl-dimethylsilan (~ 70%) herausstellte. Auch hier erwies sich die Trennung als schwierig.

Die reduktive Spaltung der Bis-acetoxyverbindung erfolgte in einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Stickstoffeinleitungsrohr, Rührer und Rückflußkühler. 5,7 g (0,15 Mol) LiAlH_4 wurden in 175 ml Äther gelöst. Unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff werden 23 g Bis-acetoxymethyl-dimethylsilan in 100 ml Äther langsam zugegeben. Es fällt ein weißer Niederschlag aus. Wird der Kolbeninhalt dadurch zu stark eingedickt, so wird noch weiter Äther zugegeben. Nach Beendigung des Eintropfens wird noch eine halbe Stunde gerührt. Dann wird der Überschuß von LiAlH_4 mit 7 ml Äthanol beseitigt. Durch langsame Zugabe von 25proz. Salzsäure werden die entstandenen Lithiumalkoxyaluminat zerstört und die Ätherschicht abgetrennt. Die wäßrige Schicht wird mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherauszüge mit der ursprünglichen ätherischen Schicht vereinigt. Diese werden mit NaHCO_3 neutralisiert und mit Na_2SO_4 getrocknet. Das nach dem Entfernen des Äthers verbleibende Produkt geht bei 120–121°/15 mm über; Ausbeute 55%. Die Ausbeuten würden sich bei größeren Ansätzen sicher erhöhen lassen.

$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{OH})_2$: Mol-Gew. 120,2; theor.: 23,33% Si; 39,97% C;
gef.: 23,27; 23,25% Si; 39,99; 40,00% C.
Mol-Gew. 212,2 (1:5,8); 194,8 (1:10,3); 189,4 (1:10,6).

Zur Siliciumbestimmung wurde die Substanz in der PARR-Bombe mit Na_2O_2 aufgeschlossen. Die Bestimmung erfolgte in der üblichen Weise. Die Molekulargewichte wurden in Campher bestimmt und ergaben einen eindeutigen Hinweis auf Assoziation, abhängig von der Verdünnung.

Die IR-Spektren wurden in dünnen Schichten mit einem PERKIN-ELMER-Modell 21 im NaCl - und CsBr -Bereich aufgenommen, das RAMAN-Spektrum mit dem ARL-RAMAN-Quantometer.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die Unterstützung dieser Arbeit. Den Farbwerken Bayer (Herrn Dr. JONAS) schulden wir Dank für die Überlassung von Ausgangsmaterialien.

⁸⁾ R. E. RICHARDS u. H. W. THOMPSON, J. chem. Soc. [London] 1948, 124.

⁹⁾ U. R. KRIEBLE u. C. A. BURKHARD, J. Amer. chem. Soc. 69, 2689 (1947).

Stuttgart, Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. März 1962.