



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 264 218 A1

4(51) C 07 F 7/18

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

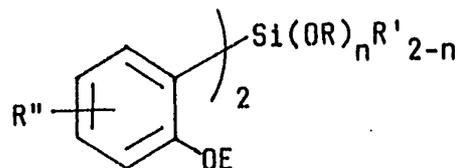
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 F / 306 677 4	(22)	04.09.87	(44)	25.01.89
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Universitätsplatz 10, Halle, 4010, DD
 (72) Nietzsche, Eckhart, Dr. Dipl.-Chem.; Heinicke, Joachim, Dr. Dipl.-Chem.; Tzschach, Alfred, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Böge, Olaf, Dipl.-Chem.; Rodewald, Heike, Dipl.-Chem.; Thust, Ulf, Dr. Dipl.-Chem.; Kemter, Peter, Dr. Dipl.-Chem., DD

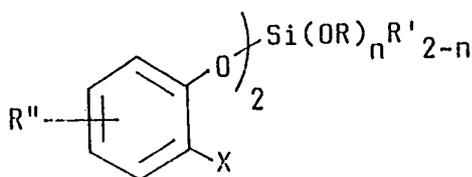
(54) Verfahren zur Herstellung von Bis-(o-hydroxyaryl)alkyl(aryl)-alkoxysilanen und deren o-substituierten Derivaten

(55) Verfahren, Bis-(hydroxyaryl)alkyl(aryl)-alkoxysilane, Metallierung, Bis-(o-halogenaroxy)alkyl(aryl)-alkoxysilane, Silylphenolate, Veretherung, Veresterung, Eintopfreaktion (57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Bis-(o-hydroxyaryl)alkyl(aryl)-alkoxysilanen und deren o-substituierten Derivaten, die als Zwischenprodukte für Farbstoffe, Polymerhilfsstoffe und biologisch aktive Präparate anwendbar sind. Die Verbindungen besitzen die allgemeine Formel, wobei R und R' Alkyl- oder Arylgruppen sind, R'' für Wasserstoff, Alkyl- oder Arylreste steht und E Wasserstoff, ein Alkyl-, Alkylkarbonsäureesterrest, eine Organoelementgruppe oder eine Acylgruppe ist. Das Verfahren zur Synthese der Titelverbindungen besteht darin, daß man Bis-(o-halogenaroxy)alkyl(aryl)-alkoxysilane mit Natrium oder Magnesium in inerten organischen Lösungsmitteln in die Alkyl(aryl)-alkoxysilyl-bis-phenolate überführt und diese anschließend mit Säuren, Pufferlösungen, Alkylhalogeniden oder -sulfaten, Halogenkarbonsäureestern sowie Säurehalogeniden anorganischer oder organischer Säuren umsetzt. Formel

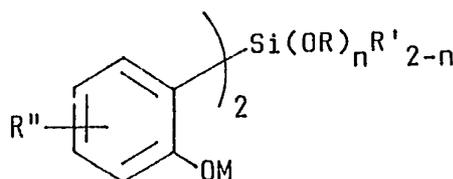


Erfindungsansprüche:

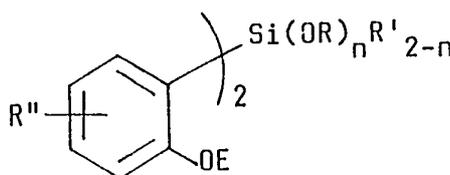
1. Verfahren zur Herstellung von Bis-(o-hydroxyaryl)alkyl(aryl)-alkoxysilanen und deren O-substituierten Derivaten, **gekennzeichnet dadurch**, daß man Bis-(o-halogenaroxy)alkyl(aryl)-alkoxysilane der allgemeinen Formel I in inerten organischen Lösungsmitteln mit Natrium oder Magnesium in Organo-alkoxysulfaten oder mit Halogenkarbonsäureestern, Element- bzw. Organoelementhalogeniden oder Säurechloriden organischer und anorganischer Säuren zu den Bis-(o-hydroxyaryl)alkyl(aryl)-alkoxysilanen und deren O-substituierten Derivaten umsetzt, die der allgemeinen Formel III entsprechen, wobei in den allgemeinen Formeln I bis III R und R' für einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder für einen Arylrest steht, R'' ein Wasserstoffatom, eine Alkyl- oder Arylgruppe ist, E ein Wasserstoffatom, eine Alkyl-, Alkylkarbonsäureester-, Acyl- oder Organoelementrest, wie R₃Si, R₃Sn, R₂P bzw. eine Phosphorylgruppe wie P(O)(OR)₂, P(S)(OR)₂, P(O)R(OR) u. a. bedeutet, wobei X für ein Halogenatom sowie M für Natrium oder Magnesium steht.



I



II



III

2. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß man die Umsetzung mit Natrium bei Temperaturen bis 100°C in Suspension in einem Kohlenwasserstoff oder einem gegen Natriumaryl beständigen Ether durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß man die Umsetzung mit Magnesium in einem Ether oder Mischungen von Ethern mit Kohlenwasserstoffen durchführt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die durch die Umsetzung mit Natrium oder Magnesium erhaltenen Alkyl(aryl)-alkoxysilyl-bis-phenolate ohne Zwischenisolierung im Sinne von Eintopfreaktionen mit Säuren, Alkylhalogeniden, -sulfaten, Halogenkarbonsäureestern, Organoelementhalogeniden oder Säurehalogeniden organischer bzw. anorganischer Säuren umgesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Bis-(o-hydroxyaryl)alkyl(aryl)-alkoxysilanen und deren O-substituierten Derivaten, die als Zwischenprodukte für Farbstoffe, Polymerhilfsstoffe und biologisch aktive Präparate anwendbar sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

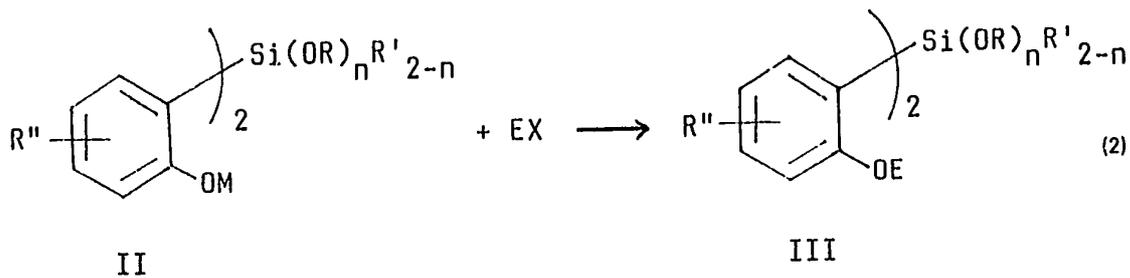
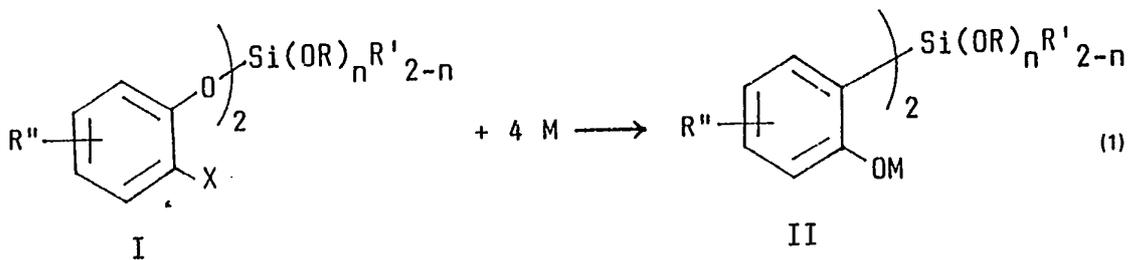
Silylierte Triorganosilylphenole, Diorganosilylphenole und Diorganosilyldiphenole wurden von J. L. Speier (DE-PS 862607, DE-PS 862608, DE-PS 863340, DE-PS 869955 [1955], J. Amer. Chem. Soc. **74** [1952] 1003) durch Reaktion von Halogenaroxy-triorgano- bzw. -diorganosilylsilanen mit Chlorsilanen oder Alkoxysilanen und Natrium bzw. Kalium nach der Verfahrensweise der Wurtz-Fittig-Reaktion hergestellt. Diese Verfahrensweise, die gleichzeitige Zugabe des Arylhalogenids und des O-Kupplungspartners zum Metall, ist nur auf die Darstellung der entsprechenden Silylphenolsilylether beschränkt, da andere Kupplungspartner, wie Acylhalogenide oder Elementhalogenide, ebenfalls mit dem Natrium in Konkurrenz zu den Halogenphenylsilylethern reagieren, so daß Reduktionsreaktionen auftreten und Produktgemische resultieren. Weiterhin sind durch die intermediär entstehenden Natriumaryl Reaktionen an der Siliziumalkoxygruppe zu beobachten, wie sie allgemein aus der Literatur bekannt sind.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, einen günstigen Zugang zu Bis-(o-hydroxyaryl)alkyl(aryl)-alkoxysilanen und deren O-substituierten Derivaten zu schaffen, um diese als Zwischenprodukte für Polymerhilfsstoffe, Farbstoffe und biologisch aktive Präparate bereitzustellen zu können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von Bis-(o-hydroxyaryl)alkyl(aryl)-alkoxysilanen und deren O-substituierten Derivaten zu entwickeln, das allgemein anwendbar und im Sinne einer Eintopfreaktion ausführbar ist. Erfindungsgemäß werden Bis-(o-halogenaroxy)alkyl(aryl)-alkoxysilane der allgemeinen Formel I in inerten organischen Lösungsmitteln mit Natrium oder Magnesium gemäß Gleichung (1) in die Natrium- bzw. Magnesiumsalze der Bis-(o-hydroxyaryl)alkyl(aryl)-alkoxysilane der allgemeinen Formel II überführt und anschließend direkt, oder nach Zerstörung des nichtumgesetzten Natriums durch einen geeigneten Alkohol, mit wässrigen Säuren oder Pufferlösungen, Alkylhalogeniden bzw. -sulfaten, Halogenkarbonsäureestern oder mit Säurechloriden organischer bzw. anorganischer Säuren sowie mit Element- bzw. Organoelementhalogeniden entsprechend Gleichung (2) zu den Bis-(o-hydroxyaryl)alkyl(aryl)-alkoxysilanen und deren O-substituierten Derivaten umgesetzt, die der allgemeinen Formel III entsprechen.



R = R' = C₁-C₈ Alkyl, Aryl

M = Na, 1/2 Mg

R'' = H, Alkyl, Aryl

X = Cl, Br

E = H, Alkyl, (CH₂)_nCOOR, C(O)R, R₃Si, R₃Sn, P u.a.

In den allgemeinen Formeln I bis III bedeuten R und R' Alkylreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Arylreste und R'' ein Wasserstoffatom, ein Alkyl- oder Arylrest. E steht für ein Wasserstoffatom, einen Alkyl-, Alkylkarbonsäureester- oder Organoelementrest wie R₃Si, R₃Sn, R₂P sowie für einen Acyl-, Phosphoryl- bzw. Thiophosphorylrest wie P(O)(OR)₂, P(S)(OR)₂, P(O)R(OR), P(S)R(OR) u. a., X entspricht einem Halogenatom und M bedeutet Natrium oder Magnesium. Bei der Umsetzung gemäß Gleichung (1) wird Natrium bzw. Magnesium bezüglich der stöchiometrischen Menge in 5 bis 10%igem Überschuss vorgelegt. Als Lösungsmittel eignen sich gesättigte oder aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Ether, die bei der Umsetzung mit Natrium einen Siedepunkt über 100°C aufweisen sollten und gegen Natriumaryl kurzzeitig beständig sind.

Die stark exotherme Metallierungs-Umlagerungsreaktion erfolgt rasch und gut kontrollierbar, wenn die Arylhalogenverbindung oberhalb 100°C zu einer kräftig gerührten Suspension des Natriums in dem inerten Lösungsmittel getropft wird. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man noch 1 bis 3 Stunden bei einer Temperatur um 100°C nachrühren.

Für die Metallierungs-Umlagerungsreaktion mit Magnesium kommen Ether oder cyclische Ether, insbesondere Diethylether oder Tetrahydrofuran, als Lösungsmittel zur Anwendung. Das Magnesium wird ebenfalls im Lösungsmittel vorgelegt und die Reaktion durch Zugabe eines geringen Teils des Arylhalogenids gestartet. Die Hauptmenge des Arylhalogenids wird anschließend bei Temperaturen von vorzugsweise 30°C bis 80°C zugetropft.

Anschließend setzt man die so erhaltenen Organoalkoxysilylphenolate im Sinne von Eintopfreaktionen gemäß Gleichung (2) um.

Eine Reaktion unter Arylierung und Substitution der Alkoxygruppe am Silizium wurde nicht beobachtet.

Die Freisetzung des Phenols erfolgt zweckmäßig unter Schutzgas mit einer mäßig sauren Pufferlösung oder durch Alkoholzusatz und anschließendes Ansäuern. Die Umsetzungen verlaufen auch unter Hydrolyse der Alkoxygruppe, so daß Silanoly- bzw. Siloxanylbisphenole resultieren können.

Zur Umsetzung mit Säurehalogeniden und Element- bzw. Organoelementhalogeniden gibt man diese bei 0°C–100°C, vorzugsweise bei Raumtemperatur, unter anfänglicher Wasserkühlung, zur Reaktionsmischung und erhitzt anschließend noch 2–5 Stunden am Rückfluß. Soll mit Alkylhalogeniden oder Halogenkarbonsäureestern umgesetzt werden, so zerstört man den Natriumüberschuß zunächst durch Zugabe der erforderlichen Menge Methanols oder des Alkohols, der im Ester enthalten ist. Danach wird 5 bis 30 Stunden auf 100°C erhitzt.

Zur Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte wird vom entstandenen Niederschlag über Kieselgur abfiltriert und dieser intensiv gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels destilliert man oder kristallisiert um.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber bekannten Verfahren zur Herstellung von O-trimethylsilylierten Alkyl(aryl)-alkoxysilyldiphenolen besteht in der durch den Ausschluß von Redoxreaktionen erreichten allgemeinen Anwendbarkeit, die die Umsetzung mit reduktionsempfindlichen organischen und Organoelementverbindungen am Sauerstoff ermöglichen.

Überraschend ist, daß die Reaktion der Bis-(2-halogenarox)alkyl(aryl)-alkoxysilane mit Natrium oder Magnesium bei der Schwerlöslichkeit der Natriumphenolate in Kohlenwasserstoffen nicht auf der Stufe der 2-Halogenaroxy-alkyl(aryl)-alkoxysilylphenolate stehenbleibt, und damit in Analogie zu dem Verfahren zur Herstellung von Triorganosilylphenolen und deren Ethern und Estern verläuft, sondern die weitere Umsetzung zu den Bisphenolaten erfolgt. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Verbindungen herstellen, die als Zwischenprodukte für die Zubereitung von biologisch aktiven Präparaten, Farbstoffen und Plastwerkstoffen verwendbar sind.

Ausführungsbeispiele

Im folgenden soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen erläutert werden.

Beispiel 1: Bis-(o-trimethylsilyloxyphenyl)methyl-methoxysilan

Zu 6,5 g (0,282 g-Atom) Natrium suspendiert in 150 ml Toluol werden 23,1 g (0,07 mol) Bis-(o-chlorphenoxy)-methyl-methoxysilan so zugetropft, daß das Reaktionsgemisch unter kräftigem Rühren am Rückfluß siedet. Nach dem Abkühlen der Reaktion wird unter Rühren noch 1–2 h am Rückfluß erhitzt. Das erhaltene Natriumphenolat setzt man nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit 15,1 g (0,14 mol) Trimethylchlorsilan um und rührt noch 4–5 Stunden. Nachdem vom Niederschlag abfiltriert wurde, wäscht man diesen gründlich mit Ether. Die fraktionierte Destillation liefert 14,7 g (52% d. Th.) Bis-(o-trimethylsilyloxyphenyl)methyl-methoxysilan vom Kp. 120–121°C/13 Pa.

[¹H-NMR in /ppm/: O-Si(CH₃)₃ 0,18; ArSi-CH₃ 0,01; ArSi-OCH₃ 3,37 (CDCl₃)

Beispiel 2: Bis-(o-trimethylsilyloxyphenyl)dimethoxysilan

Zu 6,9 g (0,3 g-Atom) Natrium suspendiert in 150 ml Toluol werden unter kräftigem Rühren 25,5 g (0,074 mol) Bis-(o-chlorphenoxy)-dimethoxysilan so getropft, daß das Reaktionsgemisch am Rückfluß siedet. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion rührt man noch 1–2 h unter Rückfluß. Das erhaltene Natriumphenolat wird nach dem Abkühlen mit 16 g (0,14 mol) Trimethylchlorsilan umgesetzt und das Reaktionsgemisch 5 Stunden gerührt. Man filtriert vom Niederschlag und wäscht diesen intensiv mit Ether. Nach der fraktionierten Destillation resultieren 9,3 g (30% d. Th.) Bis-(o-trimethylsilyloxyphenyl)dimethoxysilan vom Kp. 143–145°C/26 Pa.

[¹H-NMR in /ppm/: OSi(CH₃)₃ 0,04; ArSiOCH₃ 3,53 (CDCl₃)

Beispiel 3: Bis-(o-acetoxyphenyl)dimethoxysilan

5,75 g (0,25 g-Atom) Natrium suspendiert in 150 ml Toluol werden, wie im Beispiel 2 beschrieben, mit 20,6 g (0,06 mol) Bis-(o-chlorphenoxy)-dimethoxysilan umgesetzt. Das resultierende Natriumphenolat wird bei Raumtemperatur mit 11 g (0,14 mol) Acetylchlorid umgesetzt, nachdem überschüssiges Natrium mit 1–2 ml Methanol zersetzt wurde. Man erhitzt unter Rühren anschließend 3 h am Rückfluß, filtriert vom Niederschlag und wäscht diesen mit Ether. Bei der fraktionierten Destillation resultieren 5,4 g (25% d. Th.) Bis-(o-acetoxyphenyl)dimethoxysilan vom Kp. 118–120°C/450 Pa.

[¹H-NMR in /ppm/: CH₃-COO 2,15; CH₃OSi 3,5; Ar 6,83–7,6 (CDCl₃)

Beispiel 4: Dimethoxysilyl-bis-(o,o'-phenoxyessigsäurebutylester)

5,75 g (0,25 g-Atom) Natrium suspendiert in 150 ml Toluol werden, wie im Beispiel 2 beschrieben, mit 20,6 g (0,06 mol) Bis-(o-chlorphenoxy)-dimethoxysilan umgesetzt. Zu dem erhaltenen Natriumphenolat tropft man bei Raumtemperatur 18 g (0,12 mol) Chloressigsäurebutylester und erhitzt 16 h am Rückfluß. Man filtriert vom Niederschlag, wäscht diesen intensiv mit Ether und fraktioniert. Es resultieren 7,6 g (25% d. Th.) Dimethoxysilyl-bis-(o,o'-phenoxyessigsäurebutylester) vom Kp. 120–125°C/30 Pa.

[¹H-NMR in /ppm/: CH₃-(CH₂)₃ 0,83; SiOCH₃ 3,42; O-CH₂-COO 4,47; Ar 6,66–7,3 (CDCl₃)

Beispiel 5: Methyl-methoxysilyl-bis-(o,o'-phenoxyessigsäureethylester)

5,75 g (0,25 g-Atom) Natrium suspendiert in 150 ml Toluol werden, wie im Beispiel 1 beschrieben, mit 19,7 g (0,06 mol) Bis-(o-chlorphenoxy)methyl-methoxysilan umgesetzt. Anschließend tropft man bei Raumtemperatur 14,7 g (0,12 mol) Chloressigsäureethylester zu und erhitzt unter Rühren 16 h am Rückfluß. Vom Niederschlag wird abfiltriert und die Lösung fraktioniert destilliert. Es resultieren 5,7 g (22% d. Th.) Methyl-methoxysilyl-bis-(o,o'-phenoxyessigsäureethylester) vom Kp. 120–128°C/30 Pa.

[¹H-NMR in /ppm/: CH₃Si 0,12; CH₃OSi 3,6; O-CH₂-COO 4,39; COOCH₂-CH₃ 1,12; COOCH₂-CH₃ 3,45 (CDCl₃)

Beispiel 6: Bis-(o,o'-diethylphosphatophenyl)methyl-methoxysilan

3,1 g (0,13 g-Atom) Natrium suspendiert in 150 ml Toluol werden, wie im Beispiel 1 beschrieben, mit 15,8 g (0,05 mol) Bis-(o-chlorphenoxy)methyl-methoxysilan zum Natriumphenolat umgesetzt. Anschließend tropft man bei etwa 20°C 17,2 g (0,1 mol) Phosphorsäure-diethylesterchlorid zu und erhitzt unter Rühren 3 h am Rückfluß. Danach wird vom Niederschlag abfiltriert, dieser intensiv mit Toluol gewaschen und fraktioniert destilliert. Es resultieren 5,8 g (35% d. Th.) Bis-(o,o'-diethylphosphatophenyl)methyl-methoxysilan vom Kp. 146–148°C/2,5 Pa.

[³¹P-NMR (CDCl₃): -7,01 ppm; ²⁹Si-NMR (CDCl₃): -16,5 ppm; ¹H-NMR (CDCl₃): ArSiCH₃ 0,38 ppm; ArSi(OCH₃) 3,53 ppm]

Beispiel 7: Bis-(o,o'-diethylphosphatophenyl)dimethoxysilan

4,6g (0,2g-Atom) Natrium suspendiert in 150ml Toluol werden, wie im Beispiel 1 beschrieben, mit 17g (0,049 mol) Bis-(o-chlorphenoxy)dimethoxysilan zum Natriumphenolat umgesetzt. Anschließend tropft man bei Raumtemperatur 17,2g (0,1 mol) Phosphorsäure-diethylesterchlorid zu und erhitzt 5h unter Rühren am Rückfluß. Danach filtriert man vom Niederschlag ab, wäscht diesen intensiv mit Toluol und destilliert. Es resultieren 6,8g (25% d.Th.) Bis-(o,o'-diethylphosphatophenyl)dimethoxysilan vom Kp. 150-152°C/10Pa.

Beispiel 8: Methyl-methoxy-bis-(o-hydroxyphenyl)silan

4,6g (0,2g-Atom) Natrium suspendiert in 150ml Toluol werden, wie im Beispiel 1 beschrieben, mit 16,5g (0,049 mol) Bis-(o-chlorphenoxy)methyl-methoxysilan zum Natriumphenolat umgesetzt. Anschließend überführt man die Reaktionsmischung unter Argonatmosphäre portionsweise in eine Lösung von 35g NaH_2PO_4 , gelöst in 100ml Wasser. Man trennt die organische Phase ab, extrahiert die wäßrige Phase mehrfach mit Toluol, trocknet die organischen Extrakte und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der resultierende Feststoff wird aus Chloroform umkristallisiert. Es resultieren 5,2g (40% d.Th.) Methyl-methoxy-bis-(o-hydroxyphenyl)silan vom Fp. 160-162°C.