Beiträge zur Chemie des Schwefels 89¹

Über die Darstellung neuer Thiosilanole, Thiolisanolate sowie eines neuen Silanolats

F. FEHÉR und H. GOLLER²Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln
(Z. Naturforschg. 22 b, 1223 [1967]; eingegangen am 20. Juli 1967)

Im Rahmen unserer Arbeiten über kettenförmige Schwefelverbindungen wurden als Ausgangsprodukte der Synthese von Silyl- und Siloxysulfanen³ erstmalig dargestellt: Tribenzylthiosilanol, Tri-*p*-tolylthiosilanol, Natriumtribenzylthiosilanolat, Natriumtri-*p*-tolylthiosilanolat und Natriumtri-*p*-tolylsilanolat.

I. *Tribenzylthiosilanol* wurde in Benzol bei Zimmertemperatur durch Umsetzung von Tribenzylchlorsilan⁴ mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Triäthylamin gewonnen. Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisieren aus einem Schwefelkohlenstoff-Petroläther-Gemisch.

Ausbeute 74%; Schmp. 128–129°.

Analyse von $(C_6H_5CH_2)_3SiSH$ (334,6)

Ber. S 9,58 Si 8,40,

Gef. S 9,68 Si 8,42.

Tri-p-tolylthiosilanol konnte durch 14-stdg. Kochen äquimolarer Mengen Tri-*p*-tolylsilan⁵ und Schwefel in Decalin erhalten werden. Unter Zusatz von Kohle wurde das Rohprodukt aus Petroläther umkristallisiert. Das Verfahren entspricht weitgehend dem der Darstellung von Triphenylthiosilanol⁶.

Ausbeute 52%; Schmp. 106°.

Analyse von $(p-CH_3C_6H_4)_3SiSH$ (334,6)

Ber. S 9,58 Si 8,40,

Gef. S 9,57 Si 8,31.

II. Natriumtribenzylthiosilanolat und Natriumtri-*p*-tolylthiosilanolat wurden aus den entsprechenden Thiosilanolen durch Salzbildung mittels des sehr reaktionsfähigen Natriumhydrids hergestellt. Bei dieser Umsetzung reagieren der in der SH-Bindung positiv und in

der Hydrid-Bindung negativ polarisierte Wasserstoff unter Bildung der H_2 -Molekel.

Zur Darstellung des *Natriumtribenzylthiosilanolats* wurde eine Lösung von Tribenzylthiosilanol in Benzol während 30 Min. tropfenweise unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff zu einer Suspension von Natriumhydrid (5-facher Überschuß) in Benzol gegeben. Nach weiterem 1-stdg. Rühren wurde kurz zum Sieden erhitzt, überschüssiges Natriumhydrid abgesaugt und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Auskochen des Rückstandes mit Ligroin (60–90°) ergab ein reines Produkt.

Ausbeute 92 Prozent.

Gehaltsbestimmung von $(C_6H_5CH_2)_3SiNa$ (356,5) 100,0%, ermittelt durch Titration der methanolischen Lösung mit $n/10-HCl$.

Natriumtribenzylthiosilanolat ist stark hygroskopisch und in Benzol, Toluol, Tetrahydrofuran und Dioxan löslich.

Die Darstellung von *Natriumtri-p-tolylthiosilanolat* erfolgte in Toluol, die Reinigung durch Auskochen mit Benzol. Im übrigen wurde wie oben verfahren.

Ausbeute 81 Prozent.

Gehaltsbestimmung von $(p-CH_3C_6H_4)_3SiNa$ (356,5) 93,0%, ermittelt wie bei Natriumtribenzylthiosilanolat.

Natriumtri-*p*-tolylthiosilanolat ist sehr schwer löslich in Benzol, Äther u. a. Eine mittlere Löslichkeit besteht in siedendem Toluol und Tetrahydrofuran.

III. Das bisher ebenfalls nicht bekannte *Natriumtri-p-tolylsilanolat* erhielten wir – unter Anwendung der bei Natriumtribenzylthiosilanolat beschriebenen Arbeitstechnik – aus Tri-*p*-tolylsilanol⁷ und Natriumhydrid.

Ausbeute 94 Prozent.

Gehaltsbestimmung von $(p-CH_3C_6H_4)_3SiONa$ (340,5) 99,9%, ermittelt wie bei Natriumtribenzylthiosilanolat.

IV. Auch zur Darstellung der bereits bekannten Verbindungen *Natriumtriphenylthiosilanolat*⁸ und *Natriumtriphenylsilanolat*^{9,10} wurde von uns Natriumhydrid verwendet. Die Salze waren nach diesem Verfahren leicht in reiner Form aus Triphenylthiosilanol⁶ bzw. Triphenylsilanol¹¹ zugänglich.

¹ 87. u. 88. Mitt.: F. FEHÉR u. B. DEGEN, Angew. Chem. 79, 689 u. 690 [1967].

² H. GOLLER, Dissertation, Universität Köln 1967.

³ 90. u. 91. Mitt.: F. FEHÉR u. H. GOLLER, Z. Naturforschg. 22 b, 1224, 1225 [1967].

⁴ G. MARTIN u. F. S. KIPPING, J. chem. Soc. [London] 95, 302 [1909].

⁵ R. A. BENKESER u. F. J. RIEL, J. Amer. chem. Soc. 73, 3472 [1951].

⁶ R. CALAS, N. DUFFAUT u. B. MARTEL, Bull. Soc. chim. France 1961, 886.

⁷ Tri-*p*-tolylsilanol wurde durch Hydrolyse von Tri-*p*-tolylchlorsilan dargestellt. Tri-*p*-tolylchlorsilan erhielten wir aus *p*-Tolyl-lithium und Di-*p*-tolylchlorsilan und die letztere Verbindung aus Siliciumtetrachlorid und *p*-Tolyl-lithium.

⁸ L. BIRKOFER, A. RITTER u. H. GOLLER, Chem. Ber. 96, 3289 [1963].

⁹ W. SCHLENK, J. RENNING u. G. RACKY, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 1178 [1911].

¹⁰ F. HYDE, O. K. JOHANNSON, W. H. DAUDT, R. F. FLEMING, H. B. LAUDENSLAGER u. M. P. ROCHE, J. Amer. chem. Soc. 75, 5615 [1953].

¹¹ Triphenylsilanol wurde durch Hydrolyse des aus Lithiumphenyl und Diphenyldichlorsilan gewonnenen Triphenylchlorsilans dargestellt.