

Günther Schott und Karl Deibel

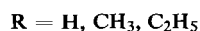
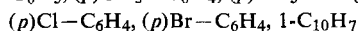
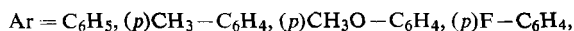
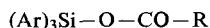
## Die Hydrolyse von Triaryl-acyloxy-silanen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Rostock

(Eingegangen am 8. Juli 1965)

Triaryl-acyloxy-silane ( $p\text{-X}-\text{C}_6\text{H}_4$ )<sub>3</sub>Si—O—CO—R (X = H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>O, F, Cl, Br; R = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) wurden in tert.-Butylalkohol/Benzol-Lösung hydrolysiert, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit an Hand der abgespaltenen Säure bestimmt wurde. Der Einfluß der Substituenten X und R auf die Reaktionsfähigkeit der Si—O-Bindung wurde untersucht und diskutiert.

Von Schott, Kelling und Schild<sup>1)</sup> wurde die Solvolyse von Triaryl-acyloxy-silanen mit n- und iso-Propylalkohol reaktionskinetisch untersucht. Die vorliegende Arbeit berichtet über entsprechende Hydrolyse-Versuche mit folgenden Modellsubstanzen, über deren Darstellung bereits früher berichtet wurde<sup>2)</sup>:



Wie bei den Propanolyse-Versuchen konnten auch hydrolytisch noch nicht sämtliche Modellsubstanzen ausgewertet werden, teils weil ihre Hydrolysegeschwindigkeiten so stark differieren, daß sie nicht unter vergleichbaren Bedingungen bestimmt werden konnten; zum anderen aber auch deshalb, weil ein Teil der Substanzen (vor allem die Formyloxy-Verbindungen) bisher nicht in der erforderlichen Reinheit hergestellt werden konnten. Im folgenden wird deshalb nur eine Auswahl von zuverlässigen und charakteristischen Meßwerten ausgewertet.

### Hydrolyse-Bedingungen und Meßmethode

Vergleichbare kinetische Untersuchungen über die Hydrolyse von Si—O—C-Bindungen liegen bisher kaum vor. Åkerman<sup>3)</sup> berichtet über die Spaltung von Trialkyl-phenoxy-silanen in wäßrigem Äthanol; im Verlaufe unserer Untersuchungen erschien eine Arbeit von Modena und Todesco<sup>4)</sup>, die Triphenyl-acetoxy-silan in Dioxan/Wasser-Gemischen hydrolysieren ließen.

1) G. Schott, H. Kelling und R. Schild, Chem. Ber. **99**, 291 (1966), vorstehend.

2) a) G. Schott und K. Deibel, Z. Chem. **3**, 106 (1963); b) G. Schott und H. Kelling, ebenda **3**, 107 (1963); c) G. Schott und R. Schild, ebenda **3**, 108 (1963).

3) E. Åkerman, Acta chem. scand. **11**, 373 (1957).

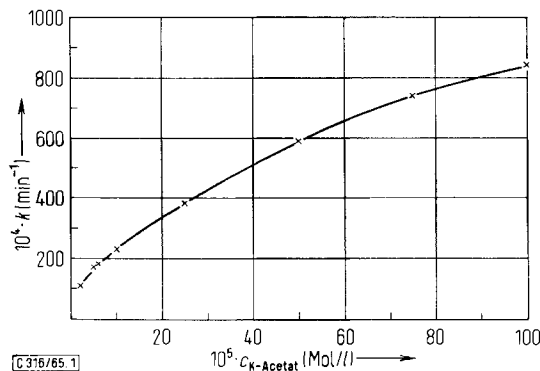
4) G. Modena und P. E. Todesco, Boll. sci. Fac. Chim. ind. Bologna **18**, 109 (1960), C. A. **56**, 5994b (1962).

Wir bedienten uns des Gemisches tert.-Butylalkohol/Benzol als Lösungsmittel, wobei nachgewiesen wurde, daß eine eventuelle tert.-Butylalkoholyse in keiner Weise mit der Hydrolyse konkurrieren und damit die Meßergebnisse verfälschen kann. Selbst in siedendem tert.-Butylalkohol ist die Solvolyse unserer Substanzen äußerst langsam.

Der Benzol-Zusatz bezweckte eine Erniedrigung des tert.-Butylalkohol-Schmelzpunktes und eine Erhöhung der Löslichkeit für die Triaryl-acyloxy-silane, begrenzte damit aber auch zugleich die Löslichkeit des Wassers auf maximal 12 Vol.-%. Der Ablauf der Hydrolyse-Reaktion wurde wie bei der Alkoholyse<sup>1)</sup> durch Titration der abgespaltenen Carbonsäure gemessen.

### Geschwindigkeitskonstanten und Reaktionsordnung

Wie die Propanolyse<sup>1)</sup> erwies sich auch die Hydrolyse als 1. Ordnung in Triaryl-acyloxy-silan. Die Katalyse durch das K-Salz der bei der Hydrolyse abgespaltenen Carbonsäure wird in Abbild. 1 gezeigt. Danach ist die Reaktionsordnung bezüglich des Katalysators etwas geringer als 1.

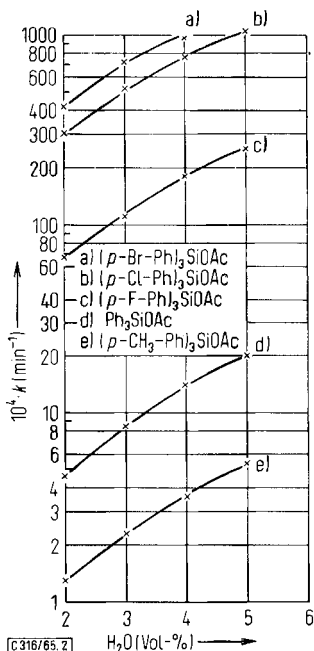


Abbild. 1. Einfluß der Katalysatorkonzentration [K-Acetat] auf die Hydrolysegeschwindigkeit von  $(p\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\text{Si-OCOCH}_3$  (in tert.-Butylalkohol/Benzol (75 : 25 Vol.-%) bei 4 Vol.-% Wasserzusatz, 25°)

Offenbar spielt auch hier — wie schon für die Alkoholyse angenommen — die Dissoziation des Katalysators und die bevorzugte Wirksamkeit seiner Anionen eine Rolle.

Der Einfluß der Wasserkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit konnte nur in relativ engen Grenzen bestimmt werden. Bei zu niedrigen Wasserkonzentrationen waren die Geschwindigkeiten teilweise sehr gering; andererseits konnten die Wasserkonzentrationen auch nicht sehr hoch gewählt werden, da in der Nähe der Löslichkeitsgrenze bereits Abweichungen von den idealen Verhältnissen durch Entmischung auftraten. Der in Abbild. 2 dargestellte Einfluß der Wasserkonzentration auf die Hydrolysegeschwindigkeit läßt erkennen, daß die Reaktionsordnung von  $\text{H}_2\text{O}$  zwischen der 1. und 2. Ordnung liegt, wobei in katalysierten Reaktionen die 1. Ordnung stärker angenähert wird.

In Übereinstimmung mit Ergebnissen und Ansichten anderer Autoren<sup>5,6)</sup> wird angenommen, daß die ideale Reaktionsordnung bezüglich des Wassers bei Katalysator-Gegenwart 1 ist, und daß Abweichungen hiervon auf Mediumeffekte zurückzuführen sind.



Abbild. 2. Einfluß der Wasserkonzentration auf die Hydrolysegeschwindigkeit von Triaryl-acyloxy-silanen (in tert.-Butylalkohol/Benzol (75 : 25 Vol-%),  $6 \cdot 10^{-5}$  Mol/l K-Acetat, bei 25°)

### Substituenten-Effekte an der Arylgruppe

Ein Hauptanliegen dieser wie auch der vorhergehenden Arbeit<sup>1)</sup> war es, die Einflüsse der Substituenten an den Arylgruppen auf die Reaktionsfähigkeit des Siliciumatoms festzustellen und die Gültigkeit der Hammett-Gleichung für diese Stoffklasse zu untersuchen. *Schott* und *Harzdorf*<sup>7)</sup> haben anhand von Ergebnissen der Hydrolyse von Hydridsilanen eine empirische Korrektur der Hammettschen  $\sigma$ -Konstanten für Si-Verbindungen aufgestellt, die einen geringeren mesomeren Einfluß des Substituenten auf das Si-Atom voraussetzt:

$$\sigma_{\text{Si}} = \sigma^{\text{I}} + 0.75 \sigma^{\text{M}}$$

Dieser Faktor konnte inzwischen wiederholt bestätigt werden<sup>1,7,8)</sup> und hat sich auch für die Interpretation der vorliegenden Ergebnisse bewährt, wie die Tab. 1 und Abbild. 3 erkennen lassen.

<sup>5)</sup> A. D. Allen, J. C. Charlton, C. Eaborn und G. Modena, J. chem. Soc. [London] **1957**, 3668.

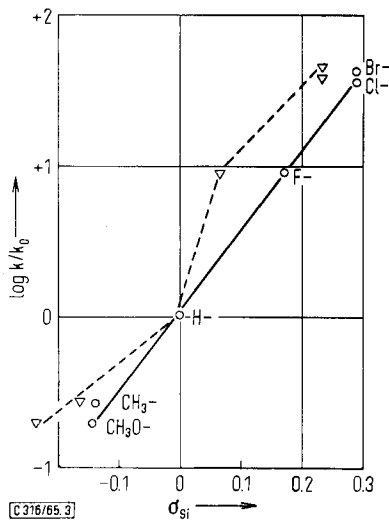
<sup>6)</sup> A. D. Allen und G. Modena, J. chem. Soc. [London] **1957**, 3671.

<sup>7)</sup> G. Schott und C. Harzdorf, Z. anorg. allg. Chem. **306**, 180 (1960).

<sup>8)</sup> G. Schott und D. Gutschick, Z. anorg. allg. Chem. **325**, 175 (1963).

Tab. 1. Einfluß der Substituenten an der Arylgruppe auf die Hydrolysegeschwindigkeit von  $(p\text{-X}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Si}-\text{OCOCH}_3$  bei 25° in tert.-Butylalkohol/Benzol (75 : 25 Vol.-%) bei 3 Vol.-% Wasserzusatz. kat: mit  $5 \cdot 10^{-5}$  Mol/l K-Acetat; uk: ohne Katalysator

Substituent X	$k \cdot 10^4$ (sec <sup>-1</sup> )	$\log k/k_0$	$\sigma_{\text{Hammett}}$	$\sigma_{\text{Si}}$
H	kat: 7.6 uk: 3.0	0 0	0	0
CH <sub>3</sub>	kat: 2.0 uk: 0.85	-0.58 -0.55	-0.17	-0.14
CH <sub>3</sub> O	kat: 1.5 uk: 0.62	-0.71 -0.69	-0.27	-0.145
F	kat: 106 uk: 27	1.14 0.95	+0.06	+0.17
Cl	kat: 480 uk: 110	1.80 1.56	+0.23	+0.29
Br	kat: 630 uk: 130	1.92 1.64	+0.23	+0.29



Abbild. 3. Substituenten an der Arylgruppe und  $\sigma$ -Konstanten (bei Katalyse mit  $6 \cdot 10^{-5}$  Mol/l K-Acetat)  $\nabla$  nach  $\sigma_{\text{Hammett}}$ ,  $\circ$  nach  $\sigma_{\text{Si}}$

### Substituenten-Effekte an der Acyloxygruppe

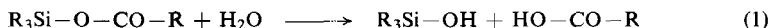
Im Prinzip decken sich die Ergebnisse mit den bei der Alkoholyse gemessenen, jedoch ist eine Auswertung im Sinne der Taftschen  $\sigma^*$ -Konstanten nicht sehr lohnend. Die Formyloxy-Verbindungen waren nicht genügend rein erhältlich, um zuverlässige Ergebnisse zu garantieren, die Derivate der halogenierten Essigsäuren hydrolysierten so schnell, daß sie nur bei niedrigen Wasserkonzentrationen und ohne Katalysator vermessen werden konnten. Die Hydrolysegeschwindigkeit der Chloracetoxy-silane betrug etwa das 20–30fache derjenigen der Acetoxy-silane.

## Reaktionsmechanismus

Alle Ergebnisse fügen sich widerspruchsfrei in das früher<sup>1)</sup> formulierte Reaktionsschema ein, in dem nur ROH sinngemäß durch HOH zu ersetzen ist. Beobachtungen über einen gesteigerten  $[H_2O]$ -Einfluß bei der unkatalysierten Hydrolyse lassen vermuten, daß unter diesen Reaktionsbedingungen bis zu einem gewissen Grade die Rolle des Katalysators ( $AcO^\ominus$ ) durch  $H_2O$ -Moleküle übernommen werden kann.

## Beschreibung der Versuche

Über die *Darstellung* der verwendeten Silane wurde bereits früher berichtet<sup>2)</sup>. Nähere Angaben über ihre Reinigung befinden sich in vorstehendem Artikel<sup>1)</sup>. Bei der Reinigung der Lösungsmittel kam es weniger auf Entfernung letzter Wasserspuren an als vielmehr auf die Fernhaltung katalytisch wirksamer Verunreinigungen<sup>1)</sup>. Das Wasser wurde 3fach destilliert (zuerst über  $KMnO_4$ ), das Benzol und der tert.-Butylalkohol wurden über entwässertem  $CaSO_4$  unter Rückfluß gekocht<sup>9)</sup> und anschließend feindestilliert. Daß der *Reaktionsablauf* eindeutig nach Gl. (1)



verläuft, wurde bereits früher festgestellt<sup>4)</sup> und von uns durch Endwertbestimmung der gebildeten Carbonsäure bestätigt. Unerörtert blieb dabei die Frage, wie schnell und in welchem Umfang das entstandene Triorgano-silanol zum Hexaorgano-disiloxan kondensiert.

Die *Hydrolysebedingungen* wurden in folgenden Grenzen variiert:

- Acetoxy-silan-Konzentrationen: 0,02, 0,04, 0,08 Mol/l
- Mischungsverhältnisse tert.-Butylalkohol/Benzol im Lösergemisch L: 50 : 50, 75 : 25, 90 : 10 Vol-%
- Wasserzusätze zum Lösergemisch L: 2–12 Vol-%
- Katalysatorkonzentrationen (K-Acetat):  $10^{-5}$  bis  $10^{-3}$  Mol/l
- Temperaturen: 0°, 25°, 45°.

Eine Acetoxy-silan-*Einwaage* von 1, 2 oder 4 mMol (siehe a) wurde in einem 50-ccm-Meßkolben in 3 ccm Benzol gelöst und mit ca 40 ccm Lösergemisch (siehe b) versetzt. Sodann wurden schnell die berechneten Mengen an Wasser (siehe c) und K-Acetat in wäbr. Lösung (siehe d) zugegeben und der Meßkolben mit weiterem Lösergemisch aufgefüllt. Das Reaktionsgemisch wurde dann in ein temperiertes (siehe e) Reaktionsgefäß gebracht. Nach spätestens 2–3 Min. hatte sich jeweils die gewünschte Temperatur eingestellt und auf  $\pm 0.05^\circ$  stabilisiert. Die Probeentnahmen erfolgten erstmalig nach etwa 5-proz. Umsatz und dann weiter in auf die Reaktionsgeschwindigkeit abgestimmten Zeitabständen. Das Verfahren der Probeentnahme und der Säuretitation entsprach dem früher beschriebenen<sup>1)</sup>.

Die Reaktionen wurden gewöhnlich bis zu etwa 90-proz. Umsatz verfolgt und nach der Sprung- oder Schritt-Formel ausgewertet. Die Übereinstimmung der nach beiden Verfahren gewonnenen Ergebnisse ist recht gut und soll durch folgendes Beispiel repräsentiert werden:

<sup>9)</sup> H. Lux, Anorganisch-Chemische Experimentierkunst, S. 181, J. A. Barth, Leipzig 1954.

0.08 Mol/l Tris-[*p*-chlor-phenyl]-acetoxy-silan, in tert.-Butylalkohol/Benzol (75 : 25 Vol-%) bei 3 Vol-% Wasserzusatz, 25°, ( $k_{1a}$ : nach Sprung-Formel,  $k_{1b}$ : nach Schritt-Formel)

Umsatz (%)	21.6	32.6	41.8	51.4	60.4	78.4	84.0	88.6
$k_{1a}$ (sec <sup>-1</sup> ):	0.654	0.773	0.660	0.666	0.654	0.642	0.636	0.642
$k_{1b}$ (sec <sup>-1</sup> ):	0.654	0.696	0.630	0.678	0.612	0.630	0.600	0.678
Durchschnitt für $k_{1a}$ : 0.666; für $k_{1b}$ : 0.648								

Nähere Angaben über Einzelheiten der Durchführung und weitere Meßergebnisse sind in der Dissertat.<sup>10)</sup> enthalten.

<sup>10)</sup> K. Deibel, Dissertat., Univ. Rostock 1964.