

# CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

100. Jahrg. Nr. 6

S. 1773—2124

*Günther Schott und Vladimir Bondybey*

## Die Solvolyse von Dimethyl-aryl-acetoxy-silanen mit n-Propanol

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Rostock

(Eingegangen am 7. Dezember 1966)

Substituierte Dimethyl-aryl-acetoxy-silane der Formel ( $p\text{-X}-\text{C}_6\text{H}_4$ )( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>Si—OCOCH<sub>3</sub> (X = H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>O, F, Cl, Br) wurden der Alkoholyse mit n-Propanol unterworfen. Der Einfluß der Substituenten X auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde mit früheren Ergebnissen an Triaryl-acetoxy-silanen verglichen und bezüglich der Additivitäts-Regel von  $\sigma$ -Konstanten diskutiert.

Bereits früher<sup>1)</sup> wurde über die Solvolyse von  $p$ -substituierten Triphenyl-acetoxy-silanen der Formel ( $p\text{-X}-\text{C}_6\text{H}_4$ )<sub>3</sub>Si—OCOCH<sub>3</sub> in n-Propanol berichtet. Der Einfluß der Substituenten auf die Solvolyse-Konstante konnte im Sinne der *Hammett-Gleichung*

$$\log k/k_0 = \sigma_{\text{Si}} \cdot \rho \quad (1)$$

durch charakteristische  $\sigma_{\text{Si}}$ -Konstanten gut wiedergegeben werden. Letztere waren zunächst empirisch durch Reduzierung des mesomeren Effektes um den Faktor 0.75 aus den Hammettschen  $\sigma$ -Konstanten abgeleitet worden und hatten sich später als praktisch identisch mit den  $\sigma^0$ -Konstanten *Taft's*<sup>2)</sup> erwiesen<sup>3,4)</sup>. Eine gute Bestätigung fanden diese  $\sigma_{\text{Si}}$ - bzw.  $\sigma^0$ -Konstanten auch bei der Anwendung auf die Solvolyse von Triorgano-silanen  $\text{R}_3\text{SiH}$ <sup>5-8)</sup>. Damit schien die Folgerung nahegelegt, daß in substituierten Phenyl-Silicium-Verbindungen  $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}\equiv$

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

2) R. W. Taft jr., S. Ehrenson, I. C. Lewis und R. E. Glick, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5352 (1959).

3) G. Schott, Z. Chem. **6**, 321 (1966).

4) J. Hetflejš, F. Mares und V. Chvalovsky, Collect. czechoslov. chem. Commun. **30**, 1643 (1965).

5) G. Schott und C. Harzdorf, Z. anorg. allg. Chem. **306**, 180 (1960).

6) G. Schott und D. Gutschick, Z. anorg. allg. Chem. **325**, 175 (1963).

7) G. Schott, P. Hansen, S. Kuhlra und P. Zwierz, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

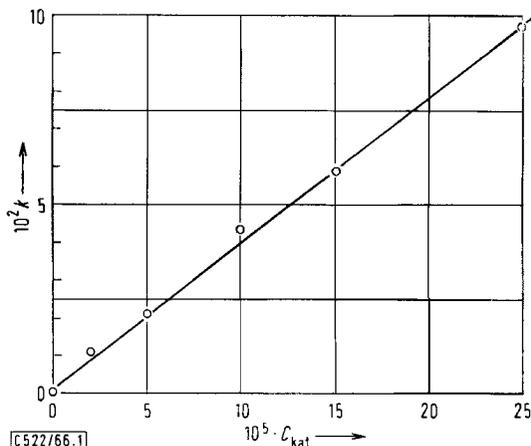
8) G. Schott und V. Grassert, unveröffentlicht.

zwischen dem Substituenten X und dem Reaktionszentrum Si keine wesentliche Konjugation reaktionskinetisch wirksam wird. Es bedeutet dies allerdings nicht, daß keine  $\pi$ -Bindungsanteile zwischen Si-Atom und Phenyl-Gruppe vorhanden sind, sondern nur, daß der auf die  $\pi$ -Bindung entfallende Anteil der freien Aktivierungsenergie gering bzw. nur wenig abhängig vom Substituenten ist<sup>9)</sup>.

Zur Beurteilung dieser Sachlage schien es nützlich, den oben genannten Untersuchungen noch die an den Modells-substanzen  $(X-C_6H_4)(CH_3)_2Si-OCOCH_3$  gegenüberzustellen, da hier nur ein resonanzfähiger Aryl-Ligand am Si-Atom gebunden ist und nicht deren drei, die gegebenenfalls untereinander in mesomere Wechselwirkung treten können. Zugleich bot sich die Möglichkeit, durch einen Vergleich der Meßergebnisse an beiden Substanz-Reihen die Additivität von Substituenten-Effekten zu prüfen.

### Solvolyse-Bedingungen und Reaktionsordnung

Bezüglich der Reaktions-Bedingungen, der Meßmethode und deren Auswertung kann ganz auf die Angaben in der früheren Veröffentlichung<sup>1)</sup> verwiesen werden. Die Reaktion erwies sich auch hier als 1. Ordnung bezüglich der Silan-Konzentration. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (1. Ordnung) von der Konzentration des basischen Katalysators (K-Acetat) ergab sogar eine wesentlich bessere Linearität als in früheren Versuchen (Abbild. 1).



Abbild. 1. Einfluß der Katalysatorkonzentration (K-Acetat) auf die n-Propanolyse-Konstante von  $(p\text{-Cl}-C_6H_4)(CH_3)_2Si-OCOCH_3$  (in n-Propanol/Benzol 50:50 Vol.-%) bei 25°

Die Reaktionsordnung bezogen auf n-Propanol war formal etwa 4. Auch hier dürfte kein Zweifel darüber bestehen, daß diese hohe Ordnung einem Mediumeffekt zuzuschreiben ist, der stöchiometrische Verbrauch an Alkohol entspricht dem Verhältnis 1:1 zum Silan.

<sup>9)</sup> G. Schott, Z. Chem. 6, 361 (1966).

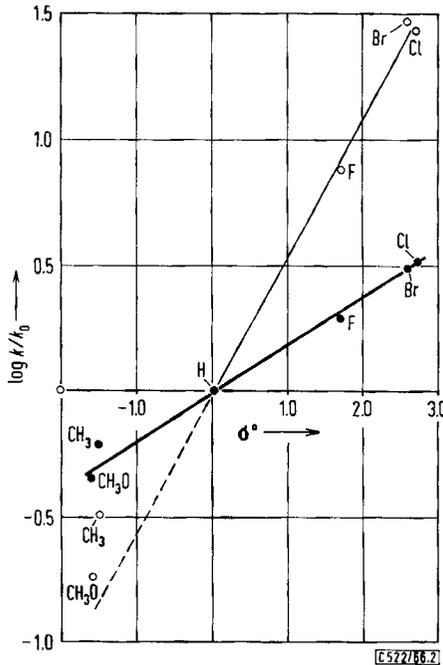
### Geschwindigkeitskonstanten und Substituenten-Effekte

In der Tab. sind die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten sowie deren  $\log k/k_0$ -Werte aufgeführt und den  $\sigma^0$ -Konstanten gegenübergestellt.

Graphisch wurde der Vergleich in Abbild. 2 durchgeführt. Er zeigt eine gute Linearität, wenn man — wie dies auch früher schon erforderlich war — von den *p*-Tolyl-Verbindungen absieht, deren abweichendes Verhalten in einer gesonderten Abhandlung bearbeitet werden soll.

Einfluß der Aryl-Substituenten auf die Solvolyse-Geschwindigkeit  
von  $(p\text{-X}-\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{OCOCH}_3$  ( $c_0 = 0.04 \text{ Mol/l}$ ) bei  $25^\circ$  in n-Propanol/Benzol  
(50 : 50 Vol.-%) in Gegenwart von  $5 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$  K-Acetat

Substituent X	$k \cdot 10^4 [\text{sec}^{-1}]$	$\log k/k_0$	$\sigma^0$	B : A
CH <sub>3</sub> O	0.49	-0.344	-0.16	2.2
CH <sub>3</sub>	0.67	-0.206	-0.15	2.4
H	1.07	0.000	0.00	—
F	2.05	+0.281	+0.17	3.1
Cl	3.52	+0.515	+0.27	2.8
Br	3.31	+0.488	+0.26	3.0



Abbild. 2. Aryl-Substituenten und  $\sigma^0$ -Konstanten, verglichen an den Substanz-Reihen  
● — ●  $(p\text{-X}-\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{OCOCH}_3$  und ○ — ○  $(p\text{-X}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Si}-\text{OCOCH}_3$

In der letzten Spalte der Tab. finden sich die Funktionen

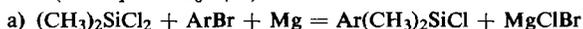
$$\frac{B}{A} = \frac{\log k/k_0 \text{ für } \text{Ar}_3\text{Si}-\text{OCOCH}_3}{\log k/k_0 \text{ für } \text{Ar}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{OCOCH}_3}$$

Nach der Additivitäts-Regel sollten diese Werte jeweils 3 entsprechen. Diese Erwartung ist auch bei den halogensubstituierten Stoffpaaren gut erfüllt, bei den *p*-Tolyl- und *p*-Methoxyphenyl-Verbindungen treten Abweichungen auf. Es handelt sich aber dabei gerade um diejenigen Substanzen, bei denen in der  $\text{Ar}_3\text{Si}$ -Reihe bereits geringe Abweichungen von der Linearität festzustellen waren, die hiermit eine indirekte Bestätigung erfahren. In Abbild. 2 ist durch eine punktierte Linie die Lage der Werte angedeutet, die sich nach der Additivitäts-Regel aus den Ergebnissen der Reihe  $\text{Ar}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{OCOCH}_3$  hätte erwarten lassen.

Die Ursache für die gefundenen Abweichungen der  $\text{Ar}_3\text{Si}-\text{OCOCH}_3$ -Werte von der Linearität kann einmal darin begründet sein, daß bei diesen extrem langsam verlaufenden Reaktionen unerfaßt gebliebene Meßfehler auftreten. Sie kann aber auch darin bestehen, daß bei sehr starken positiven oder negativen Substituenten-Effekten die Additivitäts-Regel versagt, da sowohl der Negativierung als auch der Positivierung des Si-Atoms Grenzen gesetzt sind. Diese Frage, die auch bei sehr schnellen Reaktionen schon einmal anklang<sup>7,9)</sup>, wird an Hand noch extremerer Substituenten-Effekte geklärt werden müssen.

### Beschreibung der Versuche

Die Darstellung der substituierten Dimethyl-phenyl-acetoxy-silane erfolgte in folgenden Stufen ( $\text{Ar} = p\text{-X}-\text{C}_6\text{H}_4-$ ):



a) Unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß sowie unter Kühlung auf  $0^\circ$  und Rühren wird eine vorher aus 1 g-Atom Magnesium und 1 Mol Arylbromid in 500 ccm Äther hergestellte Grignard-Lösung zu 1 Mol Dichlor-dimethyl-silan in 150 ccm Äther getropft und 1 Stde. rückflußgekocht. Nach Filtration bleibt eine gelbe, viskose Flüssigkeit, aus der die Chlor-dimethyl-aryl-silane i. Vak. abdestilliert werden können.

b) 10 g Chlor-dimethyl-aryl-silan werden (unter Feuchtigkeitsausschluß) mit 100 g Acetanhydrid 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, entstandenes Acetylchlorid und überschüss. Acetanhydrid werden i. Vak. abgesaugt. Die zurückbleibende gelbliche Flüssigkeit wird ebenfalls i. Vak. bei ca. 1 Torr fraktioniert. Zur Beseitigung letzter Cl-Spuren wird das Produkt nochmals mit Acetanhydrid umgesetzt und der gleichen Behandlung unterworfen.

Im folgenden sind die Eigenschaften und Analysendaten der dargestellten Dimethyl-aryl-acetoxy-silane angeführt. Mit Ausnahme der ersten Verbindung waren die Substanzen bisher unbekannt:

*Dimethyl-phenyl-acetoxy-silan*: Sdp.<sub>7</sub> 103—105°,  $d_4^{20}$  1.07.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Si}$  (194.3) Ber. C 61.6 H 7.2 Si 14.5 AcOH 31.9  
Gef. C 60.9 H 7.3 Si 14.5 AcOH 31.6  
Mol.-Gew. 192 (kryoskop. in Benzol)

*Dimethyl-[p-methoxy-phenyl]-acetoxy-silan*: Sdp.<sub>1</sub> 116—117°,  $d_4^{20}$  1.11.

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Si}$  (224.3) Ber. C 58.8 H 7.2 Si 12.5 AcOH 26.5  
Gef. C 58.8 H 7.2 Si 12.1 AcOH 26.7  
Mol.-Gew. 219 (kryoskop. in Benzol)

*Dimethyl-p-tolyl-acetoxy-silan*: Sdp.<sub>1</sub> 91—93°,  $d_4^{20}$  1.09.

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Si}$  (208.3) Ber. C 63.4 H 7.8 Si 13.5 AcOH 28.5  
Gef. C 63.8 H 7.6 Si 13.3 AcOH 28.3  
Mol.-Gew. 211 (kryoskop. in Benzol)

*Dimethyl-[p-fluor-phenyl]-acetoxy-silan*: Sdp.<sub>1</sub> 72–73°,  $d_4^{20}$  1.09.

$C_{10}H_{13}FO_2Si$  (212.3) Ber. Si 13.2 AcOH 27.8

Gef. Si 13.1 AcOH 27.4

Mol.-Gew. 205 (kryoskop. in Benzol)

*Dimethyl-[p-chlor-phenyl]-acetoxy-silan*: Sdp.<sub>7</sub> 137–141°,  $d_4^{20}$  1.12.

$C_{10}H_{13}ClO_2Si$  (228.8) Ber. C 52.5 H 5.7 Si 12.3 AcOH 25.8

Gef. C 53.1 H 5.9 Si 12.1 AcOH 25.4

Mol.-Gew. 222 (kryoskop. in Benzol)

*Dimethyl-[p-brom-phenyl]-acetoxy-silan*: Sdp.<sub>1</sub> 112–114°,  $d_4^{20}$  1.17.

$C_{10}H_{13}BrO_2Si$  (273.2) Ber. C 44.0 H 4.8 Si 10.3 AcOH 21.6

Gef. C 44.1 H 4.8 Si 10.1 AcOH 21.4

Mol.-Gew. 275 (kryoskop. in Benzol)

Die Anforderungen an die Reinheit der Substanzen — vor allem in bezug auf sauer oder basisch reagierende Katalysatoren — wurden ebenso wie die Vorschriften für die Solvolyse-Messungen bereits früher<sup>1)</sup> veröffentlicht. Nähere Angaben befinden sich in l. c.<sup>10)</sup>.

<sup>10)</sup> V. Bondybey, Dipl.-Arb. Univ. Rostock 1966.