

ZUR SYNTHESE VON SILOXANEN

IV*. ACETOLYSE DER KONFIGURATIONISISOMERE DES 1-CHLOR-1,3,5-TRIMETHYL-3,5-BIS(TRIMETHYLSILOXY)CYCLOTTRISILOXANS

U. SCHEIM, K. RÜHLMANN*, H. GROSSE-RUYKEN,

Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden, Mommsenstr. 13, DDR-8027 Dresden (D.D.R.)

und A. PORZEL

VEB Chemiewerk Nünchritz, Forschungsstelle Radebeul, Wilhelm-Pieck-Str. 35, DDR-8122 Radebeul (D.D.R.)

(Eingegangen den 24. April 1986)

Summary

The acetolysis reaction of 1-chloro-1,3,5-trimethyl-3,5-bis(trimethylsiloxy)cyclotrisiloxane was investigated using ^{29}Si NMR spectroscopy. The three possible configurational isomers, formed in the synthesis, could not be separated.

Taking into account the concentration of the three isomers in the mixture, the rate of their acetolysis reactions, the position and the order of the ^{29}Si NMR signals of the chloro- and acetoxycyclotrisiloxane isomers from one set of ^{29}Si NMR data information was obtained on the configuration of the isomers assigned to the NMR signals, the rate constants of the three isomers, and the stereochemistry of the acetolysis reaction.

We found that the isomer present in the lowest concentration, showing the largest high field shift and the lowest reactivity has the all-*cis* configuration, and that the acetolysis reaction proceeds with retention of configuration.

Zusammenfassung

Die Acetolyse des 1-Chlor-1,3,5-trimethyl-3,5-bis(trimethylsiloxy)cyclotrisiloxans wurde mit Hilfe der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie untersucht. Dabei wurde das Gemisch der drei möglichen und bei der Synthese auch entstehenden Konfigurationsisomere nicht getrennt.

Unter Berücksichtigung der Konzentration der Isomere im Gemisch, der Geschwindigkeit ihrer Acetolyse sowie der Lage und der Reihenfolge der Signale der Chlor- und Acetoxycyclotrisiloxanisomere konnten wir mit einem Satz von ^{29}Si -

* III. Mitteilung siehe Ref. 1.

NMR-Spektren Informationen über die Konfiguration der den Signalen zugeordneten Isomere, über die Geschwindigkeitskonstanten ihrer Acetolyse und über den stereochemischen Verlauf der Acetolysereaktion erhalten.

Im einzelnen fanden wir, dass das Isomer, das in der niedrigsten Konzentration vorliegt, dessen Signale die stärkste Verschiebung zu höherem Feld zeigen und das die geringste Reaktivität besitzt, das all-*cis*-Isomer ist und, dass die Acetolyse unter Erhaltung der Konfiguration verläuft.

Einleitung

Bei der Hydrolyse mehrfunktioneller Chlorsilane und -siloxane werden neben linearen auch cyclische Oligomere gebildet. Der Verlauf ihrer weiteren Umsetzungen, der zur Ausbildung bestimmter Strukturen führt, hat eine hohe Bedeutung für die Eigenschaften der entstehenden Polysiloxane. In diesem Zusammenhang sind Beziehungen zwischen der Konfiguration stereoisomerer cyclischer Chlorsiloxane oder Siloxane und der Geschwindigkeit ihrer Hydrolyse- bzw. Kondensationsreaktionen von besonderem Interesse.

Über Untersuchungen zu diesem Problemkreis wurde in der Literatur bisher noch nicht berichtet. Deshalb war es das Ziel der vorliegenden Arbeit, einen experimentellen Zugang zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten konfigurationsisomerer cyclischer Siloxane zu finden.

Experimentelles

Auswahl der experimentellen Methodik

Als Modellverbindung für die eigenen Studien wurde das 1-Chlor-1,3,5-trimethyl-3,5-bis(trimethylsiloxy)cyclotrisiloxan ($[(MT)_2D^{Cl}]$) ausgewählt. Da diese Verbindung nur in drei Konfigurationsisomeren vorliegen kann (Fig. 1), sollten die NMR-Spektren noch relativ übersichtlich bleiben. Ausserdem liessen die sterisch

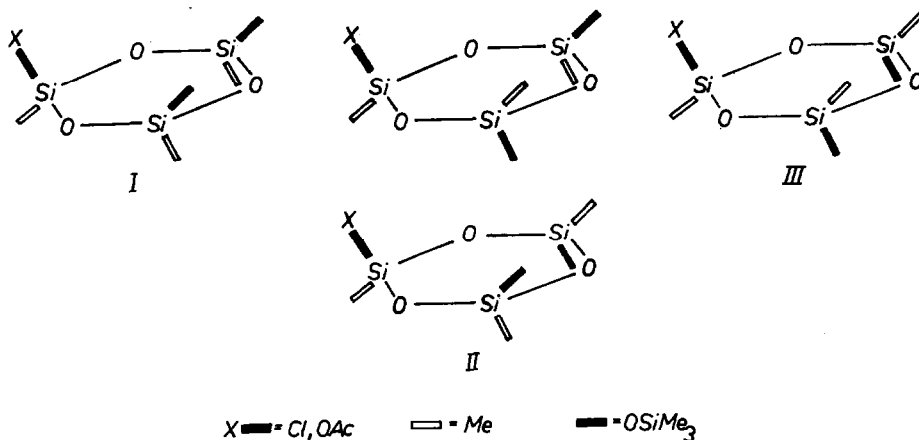


Fig. 1. Konfigurationsisomere des 1-Chlor-1,3,5-trimethyl-3,5-bis(trimethylsiloxy)cyclotrisiloxans.

anspruchsvollen Me_3SiO -Reste deutliche sterische Effekte erwarten, und schliesslich sollten bei einem Cyclotrisiloxan die konformativen Störungen geringer sein als bei einem analogen Cyclotetrasiloxan [2–4].

Als Modellreaktion nutzten wir, wie schon bei der Untersuchung der sterischen Effekte von Siloxygruppen [5], die Acetolyse mit Essigsäure in Acetanhydrid. Voruntersuchungen hatten gezeigt, dass die Acetolyse der Isomeren des $[(\text{MT})_2\text{D}^{\text{Cl}}]$ relativ langsam verläuft. Daher konnten wir die kinetischen Daten mit Hilfe der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie gewinnen.

Darstellung von $[(\text{MT})_2\text{D}^{\text{Cl}}]$

3,5-Dihydrogen-1,1,1,3,5,7,7,7-octamethyltetrasiloxan ($\text{MD}_2^{\text{H}}\text{M}$) [6]

In 150 ml (0.7 mol) Hexamethyldisiloxan wurden 79.4 g (0.69 mol) Dichlormethylsilan gelöst. Die Lösung wurde zu einer gut gerührten Mischung aus 20 ml Wasser, 50 ml konzentrierter Schwefelsäure und 150 ml (0.7 mol) Hexamethyldisiloxan innerhalb von 15 min zugegeben. Nach etwa halbstündigem Nachrühren wurde das Reaktionsgemisch in 500 ml Wasser gegeben, die organische Phase abgetrennt, 3 mal mit je 100 ml Wasser gewaschen, mit CaCl_2 getrocknet und destilliert. Es wurden erhalten:

$\text{MD}_2^{\text{H}}\text{M}$. Kp 39–41°C (1.7 kPa). d_4^{20} 0.80. n_D^{20} 1.3838. Ausbeute 20%.

$\text{MD}_2^{\text{H}}\text{M}$. Kp 63°C (1.7 kPa). d_4^{20} 0.83. n_D^{20} 1.3872. Ausbeute 27%.

3,5-Dichlor-1,1,1,3,5,7,7,7-octamethyltetrasiloxan ($\text{MD}_2^{\text{Cl}}\text{M}$)

In ein Gemisch aus 100 g (0.354 mol) $\text{MD}_2^{\text{H}}\text{M}$, 500 ml CCl_4 und 100 mg Jonol (zur Unterbindung der radikalischen Chlorierung von C–H Bindungen) wurde trockenes Chlor eingeleitet, bis eine leichte Gelbfärbung bestehen blieb. Danach wurde das Reaktionsgemisch destillativ aufgearbeitet.

$\text{MD}_2^{\text{Cl}}\text{M}$. Kp 100–105°C (1.7 kPa). d_4^{20} 0.99. Hydrolysierbares Chlor: Gef.: 20.03 ber.: 20.17% Ausbeute: 80.9 g (65%).

1,1,1,3,5,7,7,7-Octamethyltetrasiloxan-3,5-diol ($\text{MD}_2^{\text{OH}}\text{M}$)

In einem l-l-Dreihalskolben wurden zu einer Suspension von 100 g Natriumhydrogencarbonat in 400 ml Wasser unter sehr kräftigem Rühren 70.2 g (0.2 mol) $\text{MD}_2^{\text{Cl}}\text{M}$ in 200 ml Ether so zugetropft, dass die Tropfen frei in die wässrige Lösung fielen. Nach beendeter Zugabe wurde noch 1 h gerührt, die organische Phase dreimal mit je 100 ml Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Anschliessend wurde der Ether im leichten Wasserstrahlvakuum abdestilliert und der Rückstand im Ölpumpenvakuum fraktionierend destilliert.

$\text{MD}_2^{\text{OH}}\text{M}$. Kp 100–105°C (0.20 kPa). d_4^{20} 0.981. n_D^{20} 1.4070. Ausbeute: 46.8 g (83%).

1-Chlor-1,3,5-trimethyl-3,5-bis(trimethylsiloxy)cyclotrisiloxan ($[(\text{MT})_2\text{D}^{\text{Cl}}]$)

In einem Dreihalskolben mit Rührer und 2 Tropftrichtern wurden unter Rühren 31.5 g (0.1 mol) $\text{MD}_2^{\text{OH}}\text{M}$ in 100 ml Ether und 15.0 g (0.1 mol) Trichlormethylsilan ebenfalls in 100 ml Ether synchron zu 15.8 (0.2 mol) Pyridin in 200 ml Ether zugetropft. Das gebildete Pyridinhydrochlorid wurde abgesaugt und das Filtrat destillativ aufgearbeitet.

$[(\text{MT})_2\text{D}^{\text{Cl}}]$ Kp 100–102°C (0.67 kPa). d_4^{20} 0.989. n_D^{20} 1.4000. Hydrolysierbares Chlor: Gef.: 9.09. ber.: 9.06%. Ausbeute: 15.8 g (40%).

Durchführung und Auswertung aer kinetischen Messungen

Die ^{29}Si -NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer WP 80 SY der Firma Bruker, Analytische Messtechnik GmbH, Karlsruhe, unter Anwendung der DEPT-Technik aufgenommen. Dabei wurden die folgenden Parameter eingehalten:

Frequenz: 15.921 MHz; Temperatur: 293 K

SW 1500 Hz

O1 -1800 Hz

PW 13.2 μs /26.4 μs = 90°/180°

AT = 5; RG = 800

AQ 2.73 s

Delay 2 s, 160 scans

Entkopplung:

{ ^1H }, DEPT

O2 1560 Hz

P0 = 0.2 π = 10.2 μs

D2 67.5 ms

Referenz: $\text{TMS}_{\text{int}} = 0$ ppm.

Für die Messungen wurden in einem 10-mm-Probenröhrchen 1.60 ml (17.0 mmol) Acetanhydrid, 0.12 ml (2.09 mmol; 0.88 mol/l) wasserfreie Essigsäure, 0.4 ml Benzen- d_6 und ca. 0.1 ml Tetramethylsilan gemischt und die Reaktion durch die Zugabe von 0.16 ml (0.404 mmol) $[(\text{MT})_2\text{D}^{\text{Cl}}]$ gestartet.

Ergebnisse und Diskussion

Da es nicht möglich war, die Konfigurationsisomere des $[(\text{MT})_2\text{D}^{\text{Cl}}]$ voneinander zu trennen, wurden die Untersuchungen mit dem bei der Synthese anfallenden Isomerengemisch durchgeführt. Daher war es zunächst notwendig, die in den Spektren auftretenden Signale den Konfigurationsisomeren I(Cl)–III(Cl) (Fig. 1) zuzuordnen.

Umfangreiche Untersuchungen zur Zuordnung von ^1H -NMR-Signalen konfigurationsisomerer Cyclosiloxane wurden von Jancke [7] durchgeführt. Da in der vorliegenden Arbeit zur Verfolgung der Kinetik jedoch die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie benutzt wurde, ergab sich zunächst die Frage, ob bei den Protonenspektren getroffene Zuordnungen unmittelbar auf ^{29}Si -Spektren übertragbar sind. Von Jancke und Porzel [8] wurde durch die Aufnahme eines ^1H - ^{29}Si -shift-korrelierten 2-D-NMR-Spektrums von D_4^{Cl} nachgewiesen, dass eine Übertragbarkeit prinzipiell gegeben ist. Die Autoren fanden jedoch auch, dass sich bei dicht nebeneinander liegenden Linien die Reihenfolge beim Übergang vom ^1H - zum ^{29}Si -Spektrum umkehren kann.

Die Zuordnung von II(Cl) ist leicht möglich. Da dieses Isomer in zwei Enantiomeren realisiert werden kann, besitzt es ein doppeltes statistisches Gewicht, und die Signale sollten doppelt so stark sein wie die Signale von I(Cl) und III(Cl). Die Signale des all-*cis*-Isomers I(Cl) sollten den Befunden von Jancke [7] entsprechend die stärkste Hochfeldverschiebung aufweisen. Daraus ergeben sich die Zuordnungen der D^{Cl} - und der T-Signale, die in Tabelle 1 zusammengefasst sind. Ebenfalls in Tabelle 1 enthalten ist die Isomerenverteilung. Das all-*cis*-Isomer I(Cl) sollte im

TABELLE 1

ZUORDNUNG DER ^{29}Si -NMR-SIGNALE ZU DEN KONFIGURATIONISOMEREN VON $[(\text{MT})_2\text{D}^{\text{Cl}}]$ UND $[(\text{MT})_2\text{D}^{\text{OAc}}]$ UND ANTEILE DER KONFIGURATIONISOMERE AM BEI DER SYNTHESE ANFALLENDEN GEMISCH

Isomer ^a	Signalzuordnung (in ppm)				Anteile der Konfigurationsisomere I(Cl)–III(Cl) am Synthesegemisch	
	$[(\text{MT})_2\text{D}^{\text{Cl}}]$		$[(\text{MT})_2\text{D}^{\text{OAc}}]$		statistisch (%)	gefunden (%)
	D ^{Cl}	T	D ^{OAc}	T		
I	-31.68	-56.97	-49.75	-57.23	25	22
II	-31.76	-56.83 -55.65	-49.55	-56.76 -55.44	50	51
III	-31.18	-56.04	-48.54	-55.75	25	27

^a Vgl. Fig. 1.

Synthesegemisch in einer geringeren Menge vorliegen als nach statistischen Erwägungen zu erwarten wäre, da seine Bildung sterisch gehindert sein sollte. Die Befunde entsprechen dieser Vermutung und stützen damit die nach Jancke [7] getroffene Zuordnung.

Bei der Umsetzung des Gemisches der konfigurationsisomeren Chlorcyclotrisiloxane mit Essigsäure in Essigsäureanhydrid werden im ^{29}Si -NMR-Spektrum neue

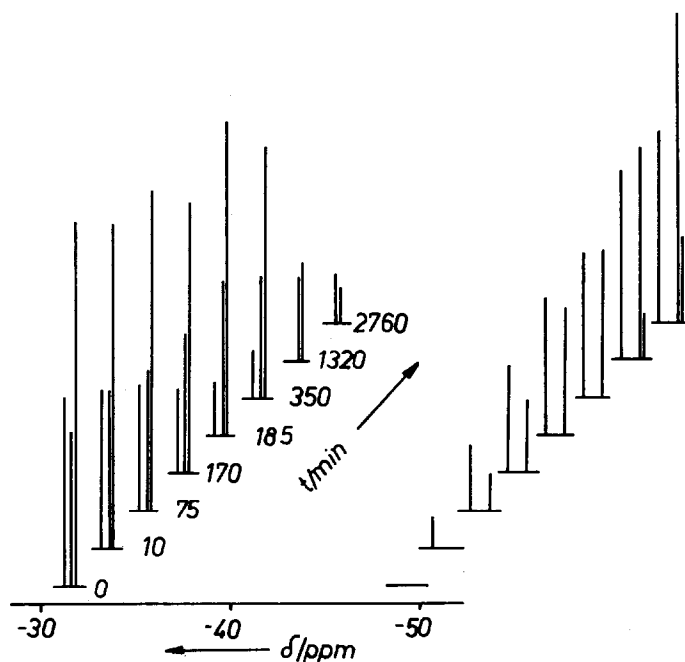


Fig. 2. Schematische Darstellung der ^{29}Si -NMR-Spektren, die während der Acetolyse des bei der Synthese anfallenden Gemisches konfigurationsisomerer 1-Chlor-1,3,5-trimethyl-3,5-bis(trimethylsiloxy)cyclotrisiloxane nach verschiedenen Zeiten aufgenommen wurden.

TABELLE 2

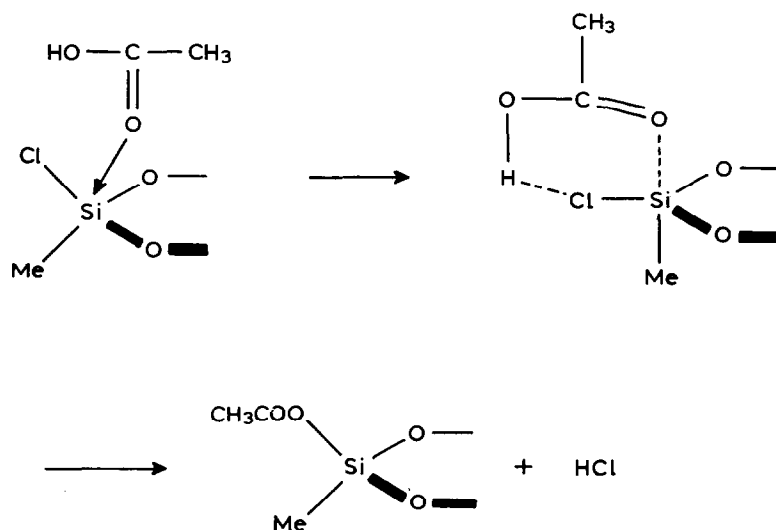
GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN DER ACETOLYSE FÜR DIE KONFIGURATIONS-ISOMERE I(Cl)–III(Cl) DES [(MT)₂D^{Cl}] (*T* 293 K; [CH₃COOH] = 0.88 mol l⁻¹)

Isomer ^a	<i>k</i> (×10 ⁶) (s ⁻¹)	<i>k</i> _{rel}
I	6.2	1
II	20	3.2
III	62	10

^a Vgl. Fig. 1.

Signale sichtbar, die in der gleichen Reihenfolge erscheinen, in der die verschwindenden Signale der Chlorcyclotrisiloxanisomere vorlagen (Fig. 2), wenn man von der Umkehr der dicht beieinander liegenden D^X-Signale (X = Cl, OAc) von I und II absieht. Das sollte für eine Erhaltung der Konfiguration bei der Acetolyse sprechen.

Wie aus Fig. 2. deutlich zu erkennen ist, nehmen die Signale der Chlorcyclotrisiloxane mit unterschiedlicher Geschwindigkeit ab. Die bei der kinetischen Auswertung sich ergebenden Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Mit der Annahme, dass die Acetolyse der Chlorcyclotrisiloxane unter Erhaltung der Konfiguration abläuft, steht in Übereinstimmung, dass I(Cl) die geringste Reaktivität besitzt. Bei einer Reaktion mit Erhaltungsstereochemie muss sich der neue Substituent von der Ringseite nähern, auf der die Abgangsgruppe liegt.



In diesem Falle wirken sich die bei I(Cl) auf der gleichen Seite liegenden beiden Trimethylsiloxyreste sterisch besonders stark hindernd aus. Bei II(Cl) wird nur noch eine der beiden Trimethylsiloxygruppen wirksam, und bei III(Cl) sollte die sterische Hinderung am geringsten sein. Die relativen *k*-Werte (Tabelle 2) entsprechen somit völlig den Erwartungen und bestätigen sowohl die Zuordnungen als auch die aus der Reihenfolge der Signale abgeleitete Stereochemie der Acetolyse.

Es zeigt sich, dass mit der von uns gefundenen Methode mit einem einzigen Satz von NMR-Spektren Aussagen über die Zuordnung der Signale zu den Konfi-

gurationsisomeren, über die Reaktivität der Konfigurationsisomere sowie über die Stereochemie der Reaktion möglich sind.

Literatur

- 1 U. Scheim, H. Grosse-Ruyken, K. Rühlmann und A. Porzel, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) 27.
- 2 C. Eadorn, *Organosilicon Compounds*, Butterworths Scientific Publ., London 1960, S. 254.
- 3 W. Noll, *Chemie und Technologie der Silicone*, Verlag Chemie GMBH, Weinheim/Bergstr. 1986, S. 237.
- 4 H.-J. Cantow, D. Emeis, W. Gronski, A. Hasenhindl, D. Lausberg, M. Möller und Y. Shahab, *Makromol. Chem., Suppl.*, 7 (1984) 63.
- 5 U. Scheim, H. Grosse-Ruyken, K. Rühlmann und A. Porzel, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) 29.
- 6 U. Scheim, H. Grosse-Ruyken, K. Rühlmann und G. Schmidt, DD-WP 226567, 20.8.1985.
- 7 H. Jancke, *Dissertation*, Berlin, 1969.
- 8 H. Jancke und A. Porzel, *Z. Chem.*, 25 (1985) 251.