

ZUR SYNTHESE VON SILOXANEN

II *, STERISCHE SUBSTITUENTENKONSTANTEN FÜR SILOXYRESTE

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

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-Dresden (D.D.R.)*

(Eingegangen den 12. April 1985)

Summary

The acetolysis reactions of compounds of the type XSiMe_2Cl (I) with acetic acid in the presence of acetic anhydride were studied kinetically by means of ^1H NMR spectroscopy. We found these reactions exclusively influenced by steric effects ($\rho = 0$).

The steric susceptibility constant (δ) of the acetolysis reaction, using alkylchlorodimethylsilanes was found to be 1.3. In this investigation the Taft E_s values showed a better correlation than the $E_s(\text{Si})$ values of Cartledge.

From the rate constants of the acetolysis reactions with I ($\text{X} = \text{Cl}$, acetoxy or siloxy) we could then obtain for the first time E_s values for Cl, acetoxy and a series of siloxy groups at silicon.

Zusammenfassung

Die Acetolyse von Verbindungen des Typs XSiMe_2Cl (I) mit Essigsäure in Gegenwart von Essigsäureanhydrid wurde mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie kinetisch untersucht. Es wurde gefunden, dass diese Reaktion ausschliesslich durch sterische Effekte beeinflusst wird ($\rho = 0$).

Die sterische Suszeptibilitätskonstante (δ) der Acetolyse wurde mit Hilfe von Alkylchlorodimethylsilanen zu 1.3 bestimmt, wobei die Taft'schen E_s -Werte eine bessere Korrelation ergaben als die $E_s(\text{Si})$ -Werte von Cartledge.

Aus den Geschwindigkeitskonstanten der Acetolysereaktionen mit I ($\text{X} = \text{Cl}$,

* I. Mitteilung siehe Ref. 1.

Acetoxy oder Siloxy) konnten dann erstmalig E_s -Werte für Cl, Acetoxy und eine Reihe von Siloxyresten am Silicium gewonnen werden.

Einleitung

Mit der vorliegenden Arbeit wird die Reihe von Publikationen über die bei der technischen Siloxansynthese ablaufenden Basisreaktionen fortgeführt. Bei diesen Reaktionen handelt es sich bevorzugt um nukleophile Substitutionen am Siliciumatom, deren Geschwindigkeit, abgesehen von der Temperatur, von sterischen und induktiven Substituenteneffekten, sowie vom Reaktionsmedium bestimmt wird [2]. Für die Erschliessung und möglicherweise Optimierung der bei der Silikonproduktion auftretenden sehr komplexen Reaktionssysteme ist daher die Kenntnis sterischer und induktiver Konstanten für die wichtigsten in Frage kommenden Substituenten und Reste von grosser Bedeutung.

Erste Zusammenfassungen über die sterischen Einflüsse von Substituenten auf Reaktionen von Siliciumverbindungen wurden kürzlich von Mileshekevich [3] und von Cartledge [4] vorgelegt. Die in diesen Arbeiten verwendeten oder ermittelten E_s -Werte beziehen sich jedoch ausschliesslich auf Alkylreste.

Zielstellung unserer Untersuchung war die Gewinnung von E_s -Werten für Siloxyreste unterschiedlicher Struktur.

Experimentelles

Auswahl der Modellreaktion

Untersuchungen zur Hydrolyse von Chlorsiloxanen hatten gezeigt, dass diese Reaktionen sehr rasch ablaufen und, dass die Auswertung der erhaltenen kinetischen Daten durch das Auftreten von Parallelreaktionen erschwert ist [1]. Für die bequemere Gewinnung kinetischer Daten musste daher eine der Chlorsilanhydrolyse mechanistisch möglichst ähnliche, aber leichter auswertbare Modellreaktion gefunden werden. Ausgewählt wurde die seit langem bekannte Acetolyse von Chlorsilanen mit Essigsäure in Gegenwart von Essigsäureanhydrid [5].

Die ersten eigenen Versuche zeigten, dass diese Reaktion vermutlich entsprechend dem folgenden Schema verläuft:



Umsetzungen von Essigsäureanhydrid mit in Essigsäure gelöstem HCl ergaben, dass das Gleichgewicht 2 weitgehend auf der rechten Seite liegt und sich schnell einstellt. Da das Anhydrid im Vergleich zum Chlorsilan in grossem Überschuss vorliegt und die Konzentration der Essigsäure aufgrund der raschen Gleichgewichtseinstellung konstant bleibt, sollte man erwarten, dass die Reaktion einem Zeitgesetz pseudo-1. Ordnung gehorcht.

$$-\left(\frac{d[\text{>SiCl}]}{dt}\right) = k'[\text{>SiCl}]$$

$$\text{mit } k' = k[\text{AcOH}]^a$$

Die kinetischen Versuche bestätigten diese Annahme. Zur Bestimmung von a wurde Chlordimethylphenylsilan mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart verschiedener

TABELLE 1

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k' DER ACETOLYSE VON CHLORDIMETHYLPHENYLSILAN IN GEGENWART VERSCHIEDENER ESSIGSÄUREKONZENTRATIONEN BEI 303 K; $[\text{Chlorsilan}]_0$ 0.42 mol l^{-1}

$[\text{CH}_3\text{COOH}]$ (mol l^{-1})	$k' \times 10^4$ (s^{-1})
0.92	11
1.75	20
2.50	32

Mengen Essigsäure umgesetzt (Tabelle 1). Die kinetische Auswertung ergab in Bezug auf die Essigsäure eine Reaktionsordnung von etwa 1.

Voraussetzung für die Nutzung der Acetolysereaktion zur Ermittlung sterischer Substituentenkonstanten ist die Kenntnis ihres ρ -Wertes. Um bei seiner Bestimmung sterische Einflüsse zunächst auszuschließen, wurden die Geschwindigkeitskonstanten für die Acetolyse einer Reihe von Arylchlordimethylsilanen ermittelt (Tabelle 2).

Tabelle 2 zeigt, dass die erhaltenen k -Werte innerhalb der Fehlergrenze gleich sind. Das bedeutet, dass die Acetolyse der Chlorsilane unter den von uns angewendeten Bedingungen unempfindlich gegenüber induktiven Einflüssen ist ($\rho = 0$). Änderungen der Geschwindigkeit dieser Reaktion werden daher allein durch sterische Effekte bestimmt.

Darstellung der Substanzen

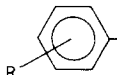
Bromtris(trimethylsiloxy)silan (II). In 100 g (0.337 mol) Tris(trimethylsiloxy)silan [7], gelöst in 500 g Tetrachlormethan, wurden 60 g (0.375 mol) Brom mit einem Stickstoffstrom eingetragen. Nach 3 h war das gesamte Brom in den Reaktionskolben überführt. Darauf wurde bei Normaldruck das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde dann unter Wasserstrahlpumpenvakuum fraktionierend destilliert.

Kp. $89\text{--}90^\circ\text{C}/1.33 \text{ kPa}$; d_4^{20} 1.04 g cm^{-3} ; Ausbeute 80% hydrolysierbares Brom: Gef.: 21.37; ber.: 21.28%.

Tris(trimethylsiloxy)silanol (III). Zu 10 g (0.25 mol) NaOH in 500 ml Wasser

TABELLE 2

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k DER ACETOLYSE VON ARYLCHLORDIMETHYL-

SILANEN  BEI 303 K; $[\text{Chlorsilan}]_0$ $0.38 \dots 0.42 \text{ mol l}^{-1}$

R	$k \times 10^4$ ($\text{l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	σ [6]
<i>p</i> -Me	12.2	-0.17
H	12.0	0
<i>p</i> -F	11.1	0.06
<i>p</i> -Cl	11.7	0.23
<i>m</i> -Cl	12.8	0.37

TABELLE 3

PHYSIKALISCHE DATEN UND ANALYSENWERTE DER ERSTMALIG DARGESTELLTEN CHLORSILOXANE "

Verbindung	Kp. (°C/kPa)	d_4^{20} (g cm ⁻³)	n_D^{20}	Cl Gef. (%) (ber.)
(Me ₃ SiO) ₂ SiMeOSiMe ₂ Cl	90/1.6	0.907	1.3958	10.55 (10.71)
(Me ₃ SiO) ₂ SiMe(OSiMe ₂) ₂ Cl	115/2.0	0.920	1.3988	8.35 (8.75)
(Me ₃ SiO) ₃ SiOSiMe ₂ Cl	102/1.6	0.898	1.3964	8.55 (8.75)
(Me ₃ SiO) ₃ Si(OSiMe ₂) ₂ Cl	127/1.3	0.923	1.3988	7.55 (7.39)

" Die Ausbeuten betragen in allen Fällen etwa 80% d.Th.

wurden unter Rühren 93.9 g (0.25 mol) II in 300 ml Diethylether zugegeben. Nach 0.5 h Rühren wurde die organische Phase mit Wasser neutral gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und fraktionierend destilliert.

Kp. 92–94°C/1.33 kPa; d_4^{20} 0.88 g cm⁻³; Ausbeute 80%.

Heptamethyltrisiloxan-3-ol (IV). 52 g (0.2 mol) 3-Chlorheptamethyltrisiloxan [8] wurden in 150 ml Diethylether gelöst und zu 25.6 (0.3 mol) NaHCO₃ in 500 ml Wasser innerhalb 0.5 h unter Rühren zugegeben. Danach wurde noch 0.5 h gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 50 ml Diethyl-

TABELLE 4

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER FÜR DIE AUSWERTUNG BENUTZTEN METHYL-PROTONENSIGNALE

R	$\delta(R Me_2SiCl)$ (ppm)	$\delta(R Me_2SiOAc)$ (ppm)
Me	0.392	0.245
Et	0.359	0.226
n-Pr	0.312	0.182
n-Bu	0.310	0.180
c-Hex	0.319	0.206
Cl	0.760	0.597
AcO	0.597	0.444
Me ₃ SiO	0.409	0.240
Me ₃ SiOSiMe ₂ O	0.436	0.271
(Me ₃ SiO) ₂ SiMeO	0.451	0.292
(Me ₃ SiO) ₃ SiO	0.461	0.346
(Me ₃ SiO) ₂ SiMeOSiMe ₂ O	0.456	0.292
(Me ₃ SiO) ₃ SiOSiMe ₂ O	0.463	0.298
ClMe ₂ SiO	0.483	0.309
AcOMe ₂ SiO	0.462	0.286
Ph	0.637	0.517
<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	0.623	0.505
<i>p</i> -FC ₆ H ₄	0.643	0.520
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	0.637	0.517
<i>m</i> -ClC ₆ H ₄	0.640	0.518

ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na_2SO_4 1 h getrocknet und fraktionierend destilliert.

Kp. $65^\circ\text{C}/1.07\text{ kPa}$; d_4^{20} 0.989 g cm^{-3} ; n_D^{20} 1.3978 ; Ausbeute: 80%.

Chloroligosiloxane. 31.2 g (0.1 mol) III bzw. 23.8 g (0.1 mol) IV in 150 ml Diethylether wurden zu 12.9 g (0.1 mol) Dichlordimethylsilan bzw. 20.3 g (0.1 mol) 1,3-Dichlortetramethyldisiloxan [9] und 7.9 g (0.1 mol) Pyridin in 150 ml Diethylether unter Rühren zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde 1 h unter Rückflusskühlung erhitzt. Das ausgefallene Hydrochlorid wurde abgesaugt und das Filtrat destillativ aufgearbeitet.

Die Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Durchführung und Auswertung der kinetischen Messungen

Die Acetolysen wurden mit Hilfe der ^1H -NMR Spektroskopie verfolgt. Es wurde ein 80.13 MHz-Gerät WP 80 SY der Firma Bruker, Analytische Messtechnik GmbH Darmstadt, verwendet. Für die kinetischen Messungen wurden 0.4 ml (4.25 mmol) Ac_2O , 0.1 ml C_6D_6 , 0.03 ml (0.524 mmol) AcOH und Me_4Si als innerer Standard im NMR-Probenröhrchen gemischt und im Spektrometer auf 303 K temperiert. Nach 5 min wurden dem Gemisch 0.04 ml Chlorsilan bzw. -siloxan zugesetzt. Das Röhrchen wurde kurz geschüttelt und in das Spektrometer zurückgegeben. Die Konzentration an Essigsäure betrug dann 0.92 mol l^{-1} , die Anfangskonzentration der Chlorsilane oder -siloxane lagen zwischen 0.15 und 0.56 mol l^{-1} .

Zur Auswertung wurden die Peakhöhen ausgewählter Methylprotonensignale des Ausgangs- und des Endproduktes herangezogen (Tabelle 4). Figur 1 zeigt einen

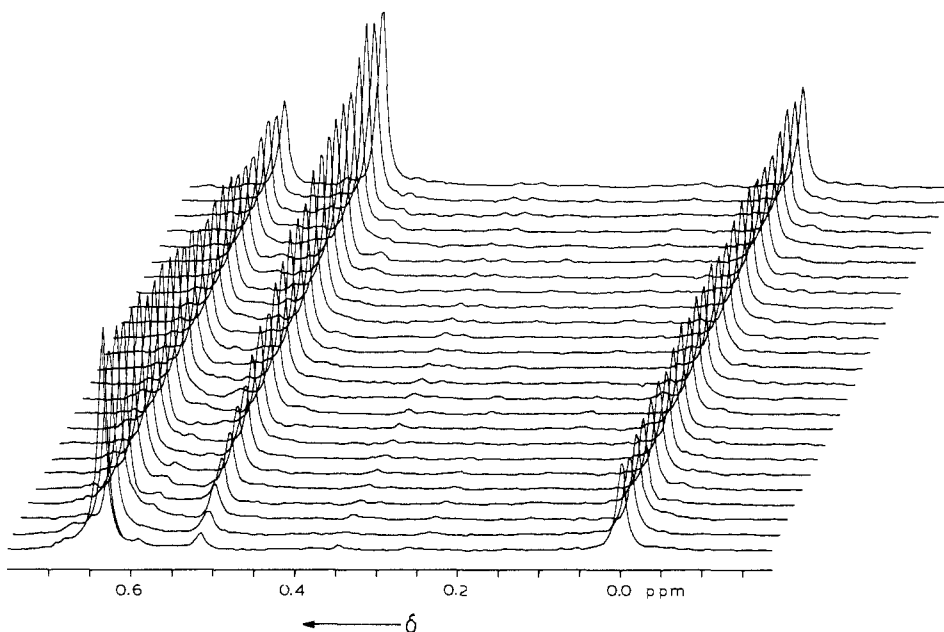


Fig. 1. Im Abstand von 43 s zur Umsetzung von PhMe_2SiCl mit AcOH in Ac_2O bei 303 K aufgenommene ^1H -NMR-Spektren; $[\text{PhMe}_2\text{SiCl}]_0$ 0.42 mol l^{-1} , $[\text{AcOH}]_0$ 0.92 mol l^{-1} .

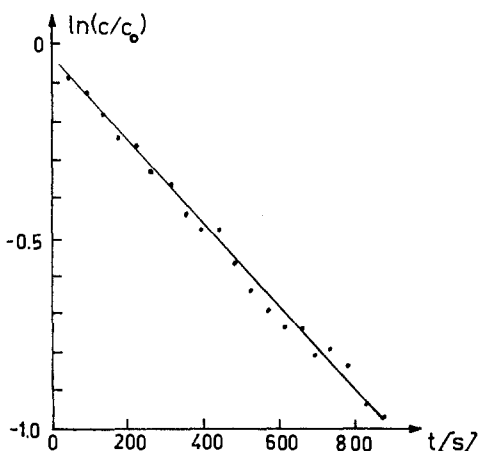


Fig. 2. Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k' für die Acetolyse von PhMe_2SiCl in Ac_2O bei 303 K: $[\text{PhMe}_2\text{SiCl}]_0$ 0.42 mol l^{-1} , $[\text{AcOH}]_0$ 0.92 mol l^{-1} .

typischen Satz von NMR-Spektren. Die daraus ermittelten und zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten verwendeten $\ln(c/c_0)$ vs. t -Werte sind in Fig. 2 dargestellt.

Ergebnisse und Diskussionen

Bestimmung der sterischen Suszeptibilitätskonstanten δ

Zur Ermittlung von δ wurden die k -Werte für die Acetolyse einer Reihe von Alkylchlorodimethylsilanen bestimmt (Tabelle 5). Die Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten für $\text{R} = \text{Me}$, $n\text{-Pr}$, $n\text{-Bu}$ und Cyclohexyl korrelieren sehr gut mit den ebenfalls in Tab. 5 angegebenen Taft'schen E_s -Werten [10] (Fig. 3). Die sterische Suszeptibilitätskonstante δ ergibt sich daraus zu 1.3.

Der in der Literatur angegebene E_s -Wert für den Ethylrest weicht weit von der Korrelationsgeraden ab. Aus der Acetolysegeschwindigkeit von EtSiMe_2Cl konnten wir mit Hilfe der sterischen Suszeptibilitätskonstanten der Acetolyse $\delta = 1.3$ einen E_s -Wert von -0.28 für eine an Silicium gebundene Ethylgruppe ermitteln.

Mit den von Cartledge angegebenen $E_s(\text{Si})$ -Werten [4] ist die Korrelation deutlich schlechter (Fig. 4).

TABELLE 5

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k DER ACETOLYSE VON ALKYLDIMETHYLCHLORSILANEN RMe_2SiCl BEI 303 K; $[\text{Chlorsilan}]_0$ $0.37 \dots 0.55 \text{ mol l}^{-1}$

R	$k \times 10^4$ ($\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	E_s [10]	$E_s(\text{Si})$ [4]
Me	40	0.00	0.000
Et	18	-0.07	-0.149
$n\text{-Pr}$	13	-0.36	-0.216
$n\text{-Bu}$	13	-0.39	-0.225
$c\text{-Hex}$	3.8	-0.79	-1.02

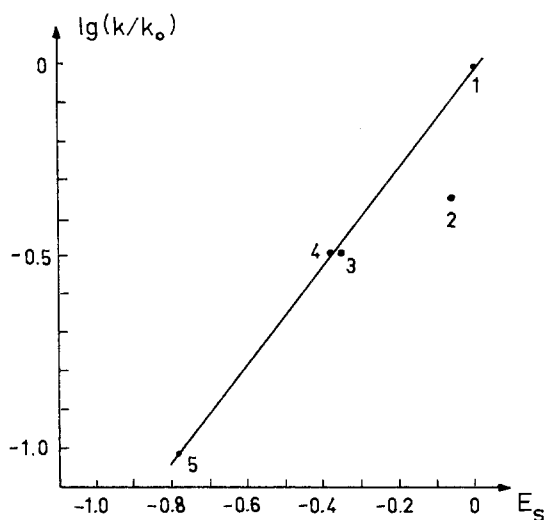


Fig. 3. Ermittlung der sterischen Suszeptibilitätskonstanten δ für die Acetolyse der Chlorsilane RMe_2SiCl unter Verwendung der E_s -Werte von Taft [10]. $\text{R} = \text{CH}_3$ (1), C_2H_5 (2), $n\text{-C}_3\text{H}_7$ (3), $n\text{-C}_4\text{H}_9$ (4), $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$ (5).

Bestimmung der sterischen Substituentenkonstanten für Siloxyreste

Die mit Hilfe der Acetolyse von Alkylchlordimethylsilanen gewonnene sterische Suszeptibilitätskonstante $\delta = 1.3$ wurde nun zur Ermittlung der sterischen Substituentenkonstanten für eine Reihe von Siloxyresten, für Chlor und den Acetoxyrest aus den entsprechenden k -Werten der Acetolysen genutzt (Tabelle 6).

Aus Tabelle 6 ist ersichtlich, dass Dichlordimethylsilan unter den gewählten

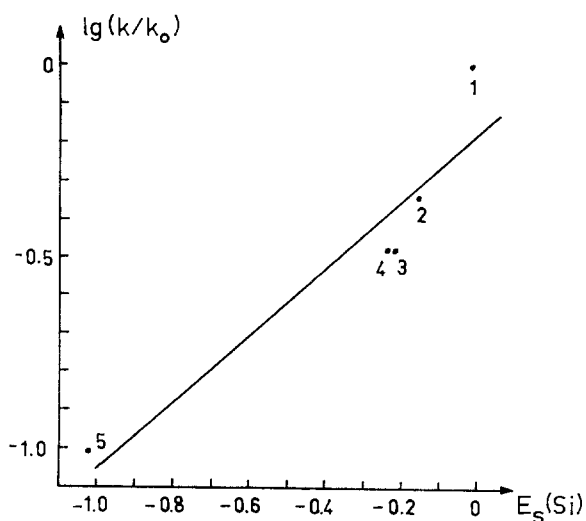


Fig. 4. Ermittlung der sterischen Suszeptibilitätskonstanten δ für die Acetolyse der Chlorsilane RMe_2SiCl unter Verwendung der $E_s(\text{Si})$ -Werte von Cartledge [4]. $\text{R} = \text{CH}_3$ (1), C_2H_5 (2), $n\text{-C}_3\text{H}_7$ (3), $n\text{-C}_4\text{H}_9$ (4), $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$ (5).

TABELLE 6

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k DER ACETOLYSE VON CHLORSILANEN UND SILOXANEN RMe_2SiCl BEI 303 K UND DARAUS ERMITTELTE STERISCHE SUBSTITUENTENKONSTANTEN; $[\text{Chlorsilan}]_0$ 0,14 ... 0,56 mol l⁻¹

Nr.	R	$k \times 10^4$ (l mol ⁻¹ s ⁻¹)	E_s (ber.)
1	Me ₃ SiO	11	-0.43
2	Me ₃ SiOSiMe ₂ O	10	-0.46
3	(Me ₃ SiO) ₂ SiMeO	4.0	-0.77
4	(Me ₃ SiO) ₃ SiO	1.8	-1.04
5	(Me ₃ SiO) ₂ SiMeOSiMe ₂ O	4.5	-0.73
6	(Me ₃ SiO) ₃ SiOSiMe ₂ O	2.6	-0.91
7	Cl	11	-0.43
8	AcO	22	-0.20
9	ClMe ₂ SiO	26	-0.14
10	AcOSiMe ₂ O	19	-0.25

Bedingungen langsamer reagiert als Chlortrimethylsilan, was plausibel mit dem sterischen Effekt des Cl-Atoms gedeutet werden kann. Die zweite Stufe der Umsetzung des Dichlordimethylsilans, die Acetolyse des Acetoxychlordimethylsilans, verläuft wesentlich schneller als die erste. Das bedeutet, dass die sterische Behinderung durch einen Acetoxyrest geringer ist als durch ein Cl-Atom. Prinzipiell möglich, aber unter den von uns gewählten Bedingungen wenig wahrscheinlich, wäre auch eine Beschleunigung durch Nachbargruppeneffekte [11].

Unerwartet hoch sind die Reaktivitäten des 1,3-Dichlortetramethylidisiloxans und des 1-Acetoxy-3-chlortetramethylidisiloxans (Nr. 9 und 10 in Tab. 6). Wir vermuten, dass die Herabsetzung der sterischen Hinderung bei diesen Verbindungen durch eine Streckung des Si-O-Si-Winkels hervorgerufen wird. Dass ein Zusammenhang zwischen der Elektronegativität der Substituenten an den Siliciumatomen von Siloxanen und dem Si-O-Si-Winkel besteht, ist bekannt [12]. Er konnte bislang jedoch wegen der Unsicherheit der Winkelangaben noch nicht quantitativ erfasst werden.

Literatur

- 1 K. Rühlmann, J. Brumme, U. Scheim und H. Grosse-Ruyken, *J. Organomet. Chem.*, 291 (1985) 165.
- 2 C. Eaborn, *Organosilicon Compounds*, Butterworths Scientific Publications, London, 1960; L.H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, McGraw-Hill Inc., New York, 1965; B. Bøe, *J. Organomet. Chem.*, 107 (1976) 139; I. Flemming, *Compr. Org. Chem.*, 3 (1979) 541; R.J.P. Corriu und C. Guerin, *Adv. Organomet. Chem.*, 20 (1982) 265.
- 3 V.P. Mileshekevich und N.F. Novikova, *Usp. Khim.*, 50 (1981) 85.
- 4 F.K. Cartledge, *Organometallics*, 2 (1983) 425.
- 5 K.C. Frisch, P.A. Goodwin und R.E. Scott, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 4584.
- 6 H.H. Jaffé, *Chem. Rev.*, 53 (1953) 191.
- 7 U. Scheim, H. Grosse-Ruyken, K. Rühlmann und G. Schmidt, DD-WP Reg.-Nr.: 267 446-7 (20.9.1984).
- 8 S. Nitzsche, H. Triem, M. Wich und K.-H. Wegehaupt, DAS 1 279 019 (4.1.1967); *Chem. Zentr.*, 17 (1969) 1862.
- 9 W.I. Patnode und D.F. Wilcock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68 (1946) 358.
- 10 R.W. Taft, Jr., in M. Newman (Hrsg.), *Steric Effects in Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1956.
- 11 C. Eaborn und S.P. Hopper, *J. Organomet. Chem.*, 170 (1979) C51.
- 12 M.G. Voronkov, V.P. Mileshekevich und A. Yuzhelevskij, *Siloksanovaya svyaz*, Nauka, Novosibirsk, 1976.