

*Journal of Organometallic Chemistry*, 260 (1984) 51–67  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

## ÜBER DIE Si–N-BINDUNG

### XLI \*. KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR HYDROLYSE VON TRIMETHYLSILYLURETHANEN DES TYPES $\text{Me}_3\text{Si}(p\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{NCOOEt}$ \*\*

H. GROSSE-RUYKEN, K. HÄNIG \*\*\*, S. WAGNER, K. RÜHLMANN\*,

*Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden, 8027 Dresden, Mommsenstr. 13 (DDR)*

und J. SCHLAPA

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

(Eingegangen den 8. August 1983)

#### Summary

Hydrolysis reactions of silylurethanes  $\text{Me}_3\text{Si}(p\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{NCOOEt}$  (I) with X = Cl, H or Me in aqueous buffer solutions, with pH values from 1.94 to 10.00 were studied.

The catalytic rate constants for the acid and base catalysed reactions and for the “non-catalysed” reaction  $k(\text{H}_3\text{O}^+)$ ,  $k(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ ,  $k(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ ,  $k(\text{HPO}_4^{2-})$ ,  $k(\text{NH}_3)$ ,  $k(\text{OH}^-)$  and  $k_0$  were evaluated from the pseudo first-order rate constants  $k_{\text{exp}}$  determined by UV spectroscopy.

The Brönsted coefficients for the base-catalysed reactions were obtained from the catalytic rate constants found and the known constants of dissociation  $K(\text{HB}^+)$ .

The  $\rho$  values of the reactions could be derived from the  $\sigma$  constants given by Jaffé.

The kinetical results obtained are interpreted mechanistically and are believed to also have model character for other nucleophilic substitution reactions with silicon compounds.

#### Zusammenfassung

Die Hydrolyse der Silylurethane  $\text{Me}_3\text{Si}(p\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{NCOOEt}$  (I) mit X = Cl, H oder Me wurde in wässrigen Pufferlösungen im pH-Bereich von 1.94 bis 10.00 untersucht.

\* XL. Mitteilung siehe Ref. 1.

\*\* Herrn Prof. Dr. R. Müller zum 80. Geburtstag gewidmet.

\*\*\* Dissertation K. Hänig, Dresden 1982.

Aus den UV-spektrometrisch entsprechend einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo 1. Ordnung bestimmten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}$  liessen sich die Katalysekonstanten für die säure- und basekatalysierte sowie für die "nichtkatalysierte" Reaktion  $k(\text{H}_3\text{O}^+)$ ,  $k(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ ,  $k(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ ,  $k(\text{HPO}_4^{2-})$ ,  $k(\text{NH}_3)$ ,  $k(\text{OH}^-)$  und  $k_0$  ermitteln.

Aus den gefundenen Katalysekonstanten und den bekannten Dissoziationskonstanten  $K(\text{HB}^+)$  wurden die Brönsted-Koeffizienten für die basekatalysierten Reaktionen erhalten.

Mit Hilfe der  $\sigma$ -Werte von Jaffé konnten aus den Katalysekonstanten die  $\rho$ -Werte bestimmt werden.

Die kinetischen Ergebnisse, denen Modellcharakter auch für andere nucleophile Substitutionen bei Si-Verbindungen zugeschrieben wird, werden mechanistisch gedeutet.

## Einleitung

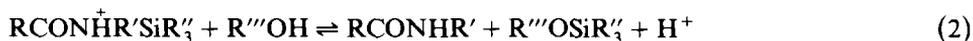
Silylamine und Silylamide besitzen eine besondere Bedeutung für die organische Chemie. Einmal sind sie sehr erfolgreich als Silylierungsmittel für organische Verbindungen mit Hydroxy-, Carboxy, Thiol- oder Aminogruppen eingesetzt worden [2–5], zum anderen liessen sie sich in zahlreichen organischen Synthesen als reaktive Ausgangs- oder Zwischenverbindungen verwenden [3,6–10]. In diesem Zusammenhang wuchs das Interesse an Kenntnissen über das Reaktionsverhalten der Si-N-Verbindungen.

Zunächst konnte gezeigt werden, dass die Umsetzungen der Silylamine [11–18] und der Silylamide [19] mit Wasser, Alkoholen, Carbonsäuren, Lewissäuren und Aminen im wesentlichen unter Umkehr, die der Silylamine mit KOH oder  $\text{LiAlH}_4$  [11,13,14] dagegen unter Erhaltung der Konfiguration am Si-Atom ablaufen.

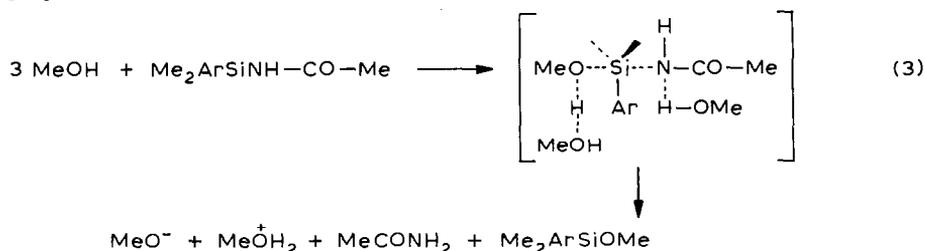
Kinetische Untersuchungen der Hydrolyse und Alkoholyse von Aminosilanen [1,20–23] ergaben, dass diese Reaktionen stets durch Säuren und in einer Reihe von Fällen auch durch Basen katalysiert werden können. Für die sauer und die nicht katalysierten Hydrolysen oder Alkoholyse wurden negative  $\rho$ -Werte bestimmt. Daraus wurde für beide Reaktionstypen auf ein vorgelagertes Protonierungsgleichgewicht geschlossen. Die basekatalysierten Reaktionen zeigten positive  $\rho$ -Werte, was mit einem  $S_N2$ -Si-Mechanismus gedeutet wurde. Beim Auftragen der Geschwindigkeitskonstanten basekatalysierter Methanolyse von Aminosilanen gegen die Alkalikonzentration wurden Kurven mit einem Minimum erhalten [22,23]. Diese Kurven liessen sich durch elektronenanziehende Gruppen im Aminosilan in Richtung auf niedrigere Alkalikonzentrationen verschieben [23]. Jedoch waren die für eine deutlich nachweisbare Basekatalyse notwendigen Alkalikonzentrationen zu hoch, um bei definierten pH-Werten arbeiten zu können. Es lag daher nahe, durch Einführung einer sowohl induktiv als auch mesomer elektronenanziehenden Carbonylgruppe am N, d.h. durch den Übergang zu den Silylamiden, die Kurven von  $k$  gegen pH in einen Bereich zu verschieben, der sich vollständig durch Pufferlösungen abdecken lässt.

Auch zur Reaktivität von Silylamiden gab es zum Beginn unserer Untersuchungen bereits eine Reihe von Veröffentlichungen. Klebe fand, dass die Gleichgewichte zwischen *N*-Methylacetamid und Silylacetaniliden durch elektronenanziehende Sub-

stituenten am aromatischen Ring zugunsten des Silylmethylacetamids verschoben werden, d.h. die "thermodynamische Silylierungskraft" der Silylamide nimmt mit abnehmender Basizität zu [24, vgl. auch 25]. In der gleichen Richtung steigt auch die Geschwindigkeit der Alkoholysen silylierter Acetanilide mit Ethanol und t-Butanol an [24]. Von Lasocki wurde die Solvolyse von Silylamiden der Typen  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CONHSiMe}_3$ ,  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHSiMe}_3$  und  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SONHSiMe}_3$  untersucht [26] und gefunden, dass die Geschwindigkeit der Methanolyse der Silylbenzamide geringer ist als die der von Eaborn untersuchten analogen Silylaniline [23]. Lasocki beobachtete weiterhin eine nur schwache Säurekatalyse, dagegen eine starke Basekatalyse und eine hohe Geschwindigkeit der "spontanen" Reaktion. Im neutralen und im sauren Milieu wurde ein  $\rho$ -Wert von  $-0.7$  bestimmt. Durch Ersatz der Methylgruppen am Si durch Ethylreste wird die Geschwindigkeit der Umsetzungen erhöht. Diese Befunde und der negative Lösungsmittel-Isotopeneffekt werden mit dem folgenden Mechanismus gedeutet: Geschwindigkeitsbestimmende Reaktion ist die Protonierung des Silylamids (Gl. 1). Der folgende nucleophile Angriff (Gl. 2) läuft dagegen vergleichsweise rasch ab.



Dagegen wurde bei bis-trialkylsilylierten Acetamiden gefunden, dass die Solvolysegeschwindigkeit beim Ersatz von Methylgruppen am Si-Atom durch Ethylreste verringert wird [27]. Und bei Mono- und Bis(aryldimethylsilyl)acetamiden konnte gezeigt werden, dass elektronenanziehende Gruppen am Arylrest die "spontane" Reaktion beschleunigen. Die Geschwindigkeit der Solvolyse von Aryldimethylsilylacetamiden war bei gleicher Salzkonzentration unabhängig von der Säurekonzentration, bei gleicher Säurekonzentration unabhängig von der Salzkonzentration. Ein Isotopeneffekt konnte nicht nachgewiesen werden. Diese Ergebnisse werden mit einem nucleophilen Primärangriff ohne vorgelagerte Protonierung gedeutet (Gl. 3) [27].



Durch drastische Erhöhung der Säurekonzentration (1  $\mu\text{l}$  HCl-gesättigtes Methanol/2 ml Lösung) liess sich die Methanolyse allerdings doch beschleunigen.

Um exakte mechanistische Aussagen treffen zu können, erschien es uns unerlässlich, die Katalysekonstanten  $k(\text{H}_3\text{O}^+)$ ,  $k(\text{OH}^-)$  und  $k(\text{O})$  für die säure- und basekatalysierte und die "nichtkatalysierte" Reaktion zu bestimmen und Substituenteneinflüsse auf diese Konstanten zu beziehen. Ziel unserer Arbeiten war daher, an einem geeigneten Säureamid-Typ die Katalysekonstanten und die  $\rho$ -Werte für diese Konstanten zu ermitteln.

Die geplante kinetische Untersuchung der Solvolyse von Silylamiden brachte zunächst zwei Probleme mit sich. Einmal war zu befürchten, dass die Auswertung

der Messergebnisse durch die bei Silylamiden auftretenden Amid-Imidat-Gleichgewichte erschwert wird, deren Lage vom Typ des Amids, von den Substituenten und auch von der Temperatur abhängig ist [28]. Zum anderen war unklar, ob die Hydrolysen mit einem Überschuss an wässriger Pufferlösung messend verfolgt werden können, da die Silylamide im allgemeinen wesentlich rascher reagieren als die Aminosilane.

Bei unseren Untersuchungen über Amid-Imidat-Gleichgewichte hatten wir jedoch gefunden, dass Silylurethane ausschliesslich in der Amidform vorliegen [28], und Vorversuche mit Silylurethanen des Typs  $\text{Me}_3\text{Si}(p\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{NCOOEt}$  (I) zeigten, dass die Hydrolysen dieser Verbindungen in dem vorgesehenen, eine Auswertung pseudo 1. Ordnung zulassenden Konzentrationsbereich langsam genug ablaufen, um mit Hilfe der UV-Spektrometrie verfolgt werden zu können.

Die Auswahl der Silylurethane I als Substrate zum Studium von Solvolysereaktionen erforderte weiterhin Voruntersuchungen über die thermische Beständigkeit dieser Verbindungen, da bekannt war, dass *N*-Silylurethane schon bei relativ niedrigen Temperaturen irreversibel zu Isocyanat und Alkoxysilan zerfallen können [29–31].

Ebenso musste die Hydrolysebeständigkeit der bei der Hydrolyse gebildeten silylfreien Urethane unter den angewendeten Reaktionsbedingungen nachgewiesen werden, da sich die Geschwindigkeit der Reaktionen am besten an der Zunahme der Absorptionsbande des silylfreien Urethans verfolgen lässt.

## Experimentelles

### *Reinigung und Trocknung der Lösungsmittel und Reagenzien*

Die bei der Herstellung der *N*-Silylurethane verwendeten Lösungsmittel und Reagenzien wurden nach den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet. Es wurde in einer Atmosphäre von trockenem  $\text{O}_2$ -freiem Stickstoff gearbeitet. Das für die kinetischen Messungen benötigte wasserfreie Dioxan wurde so lange über Natrium destilliert, bis im Messbereich (230–245 nm) keine störenden Eigenabsorptionen mehr auftraten.

### *Darstellung der Silylurethane (I)*

*N*-Phenyl- und *N-p*-Tolyl-*N*-trimethylsilyl-*O*-ethyl-urethan wurden entsprechend den in [28] angegebenen Vorschriften hergestellt und durch Vakuumdestillation gereinigt. *N-p*-Chlorphenyl-*N*-trimethylsilyl-*O*-ethyl-urethan wurde durch die Umsetzung des *N-p*-Chlorphenyl-*O*-ethyl-urethans [32] mit Trimethylchlorsilan gewonnen. Dabei wurden zu 0.05 Mol (10 g) *N-p*-Chlorphenyl-*O*-ethyl-urethan in 100 ml trockenem Benzen 0.06 Mol Butyllithium zugetropft. Das Gemisch wurde nach beendeter Zugabe noch etwa 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die anschliessende Silylierung erfolgte durch Zutropfen von 0.1 Mol (10.9 g) Trimethylchlorsilan in 30 ml trockenem Benzen. Nach 2–3 Tagen wurde das Lithiumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Das Produkt wurde zum Entfernen leicht flüchtiger Verunreinigungen 2 Stunden bei Raumtemperatur mit einer Quecksilberdiffusionspumpe evakuiert. Eine Destillation war wegen der thermischen Instabilität der Verbindung nicht möglich. Ausbeute: 70–80%;  $n_D^{20}$  1.5070;  $d_{20}^4$  1.0093 g/ml.

Die Siedepunkte und Analysenwerte für die  $\text{Me}_3\text{Si}(p\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{NCOOEt}$  (I) sind

TABELLE 1

SIEDEPUNKTE UND ANALYSEWERTE DER SILYLURETHANE DES TYPUS  $\text{Me}_3\text{Si}(p\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{NCOOEt}$  (I)

X	Siedepunkt (°C/Torr)	Mol.-Gew.	Analysen (Gef. (ber.) (%))			
			C	H	N	Cl
Cl	94/10 <sup>-3</sup>	271.8	53.10 (53.02)	6.65 (6.67)	5.18 (5.15)	13.01 (13.04)
H	93/0.5	237.4	60.37 (60.72)	8.27 (8.07)	5.95 (5.90)	
Me	107/02	251.4	61.46 (62.10)	8.41 (8.42)	5.63 (5.57)	

in Tabelle 1 zusammengefasst. Die für alle I aufgenommenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren stimmen mit der angenommenen Struktur überein.

#### *Bestimmung der thermischen Beständigkeit der Silylurethane*

In Anlehnung an eine Untersuchung von Mironov [33] wurde die thermische Beständigkeit des  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NCOOEt}$  mittels der Ampullentechnik bestimmt. 3 Sätze von jeweils 5 Ampullen wurden mit dem Silylurethan beschickt. Von jedem Satz verblieb eine Ampulle als Vergleichsprobe bei Zimmertemperatur, die anderen vier wurden im Ölbad 10, 30, 60 oder 120 Min. beim 1. Satz auf 70°C, bei den weiteren auf 120 bzw. 150°C erhitzt. Die Proben wurden anschliessend gaschromatographisch analysiert.

#### *Herstellung der Messlösungen*

Zunächst wurden Stammlösungen hergestellt. Dabei wurde jeweils 0.1 ml der zu untersuchenden Verbindung vom Typ I mit wasserfreiem Dioxan auf 25 ml aufgefüllt. Für die Messlösungen wurden dann 0.14–0.16 ml der Stammlösung mit den wässrigen Pufferlösungen, die 25% Dioxan enthielten, auf 25 ml verdünnt. Die Ausgangskonzentration an  $\text{Me}_3\text{Si}(p\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{NCOOEt}$  betrug dann ca.  $10^{-4}$  mol/l.

Im untersuchten pH-Bereich (1.94–10.00) wurden die folgenden Puffersysteme verwendet:

pH 1.94–3.00 0.1 M HCl

pH 3.64–5.68 Acetatpuffer (0.1 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ /0.1 M NaOH)

pH 6.31–7.30 Phosphatpuffer (0.2 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ /0.1 M NaOH)

pH 8.20–10.00 Ammoniumpuffer (0.1 M  $\text{NH}_4\text{OH}$ /0.1 M HCl)

Die Ionenstärke wurde mit 0.1 M KCl jeweils auf  $2 \times 10^{-2}$  mol/l eingestellt.

#### *Durchführung und Auswertung der kinetischen Messungen*

Die Hydrolysegeschwindigkeit wurde durch Verfolgung der Extinktion des bei der Hydrolyse entstehenden silylfreien Urethans ermittelt. (UV-Absorptionsmaxima für ( $p\text{-XC}_6\text{H}_4$ ) $\text{NHCOOEt}$ , X = Cl 244, X = H 232 und X = Me 238 nm). Für die Messungen wurde ein Specord UV/Vis-Spektrometer des VEB Carl-Zeiss-Jena mit thermostatierten verschliessbaren 0.5 cm Quarzküvetten verwendet. Die Kompensationsküvette wurde jeweils mit der silylurethanfreien Vergleichslösung (Pufferlösung, 25%ig an Dioxan) gefüllt. In einem Mischkölbchen wurde die gleiche Pufferlösung mit der entsprechenden Menge Stammlösung versetzt, der

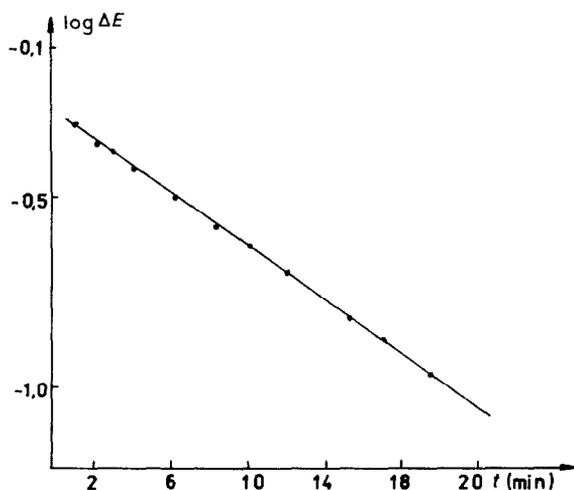


Fig. 1. Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}$  für die Hydrolyse von  $\text{Me}_3\text{Si}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)\text{NCOOEt}$  bei einem pH-Wert von 5.68. ( $T$  30°C,  $[I]$  0.02 mol/l).

Kölbcheninhalt gut durchgemischt und danach sofort in die Messküvette eingefüllt. Alle eingesetzten Lösungen wurden zuvor auf die Messtemperatur von 30°C erwärmt. Die erste Messung erfolgte jeweils nach etwa einer Minute. Nach ca. 7 Halbwertszeiten war im allgemeinen keine Extinktionsänderung mehr zu beobachten.

Zur Auswertung der Messungen wurde der Logarithmus der Differenz  $\Delta E$  zwischen der maximalen Extinktion  $E_\infty$  und der Extinktion zur Zeit  $t$   $E_t$  gegen die Zeit  $t$  aufgetragen.

Aus den resultierenden Geraden konnten die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}$  ermittelt werden (Fig. 1).

## Ergebnisse und Diskussion

### *Thermische Stabilität der Silylurethane und Hydrolysestabilität der Urethane*

Mit Hilfe der Ampullentechnik konnte festgestellt werden, dass bei 2stündigem Erwärmen von  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NCOOEt}$  auf 70°C nur Spuren an Phenylisocyanat und Trimethylethoxysilan gebildet werden. Nach zweistündigem Erwärmen auf 120°C waren etwa 5% des Silylurethans zersetzt. Erst bei 150°C trat eine raschere Zersetzung ein, die nach 2 Stunden nahezu vollständig war. In Übereinstimmung damit liessen sich das Silylphenyl- und *p*-tolyl-urethan bei 100°C unzersetzt destillieren. Das *p*-Chlorphenylderivat begann dagegen beim Versuch der Destillation schon unterhalb 90°C zu zerfallen. Die höhere thermische Empfindlichkeit des Chlorphenylderivates steht in Übereinstimmung mit Befunden von Mironov und Kricheldorf [30,31]. Bei der Messtemperatur von 30°C erwiesen sich alle I als stabil.

Zur Hydrolyse der Si-freien Urethane wurden keine eigenen Untersuchungen durchgeführt, da aus der Literatur bekannt war, dass sich *N*-Phenyl-*O*-ethyl-urethan erst bei relativ hohen Säure- oder Basekonzentrationen und Temperaturen um 70°C mit merklicher Geschwindigkeit hydrolytisch spalten lässt [34,35].

Es konnte also erwartet werden, dass die Hydrolyse der Silylurethane bei den in

dieser Studie angewendeten Temperaturen, Säure- und Basekonzentrationen nicht durch einen sekundären Zerfall der zunächst gebildeten Urethane gestört wird.

### Kinetische Ergebnisse

Unter Verwendung der UV-spektrometrisch während der Hydrolyse der *N*-Silylurethane I gemessenen Extinktionswerte  $E_t$  wurden zunächst die Geschwindigkeitskonstanten pseudo 1. Ordnung  $k_{\text{exp}}$  bestimmt. Sie sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionen, die in verdünnten wässrigen Lösungen der Katalyse durch starke Säuren oder Basen unterliegen, gehorchen im allgemeinen der Beziehung 4.

$$k_{\text{exp}} = k(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + k_0 + k(\text{OH}^-) \cdot [\text{OH}^-] \quad (4)$$

Die Katalysekonstanten  $k(\text{H}_3\text{O}^+)$  konnten aus den in verdünnter Salzsäure (pH 1.94 bis 3.00) ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}$  mit Hilfe der für diesen Bereich vereinfachten Beziehung 5 berechnet werden.

$$k_{\text{exp}} = k(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + k_0 \quad (5)$$

Wie Fig. 2 zeigt, ergaben sich beim Auftragen von  $k_{\text{exp}}$  gegen  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  jeweils Geraden, aus deren Steigung  $k(\text{H}_3\text{O}^+)$  und aus deren Schnittpunkt mit der Ordinate  $k_0$  ermittelt wurde. Die erhaltenen Konstanten sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Zur Überprüfung der Frage, ob eine spezifische oder eine allgemeine Säurekatalyse vorliegt, wurde die säurekatalysierte Hydrolyse von  $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{Ph})\text{COOEt}$  in wässrigen Lösungen von HCl und  $\text{CH}_3\text{COOH}$  beim pH 2.6 durchgeführt. Die Ionenstärke wurde durch Zusatz von Kaliumchlorid konstant gehalten. Tabelle 4

TABELLE 2

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN  $k_{\text{exp}}$  DER HYDROLYSE DER SILYLURETHANE  $\text{Me}_3\text{Si}(p\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{NCOOEt}$  (I) ( $T$  30°C, [I] 0.02 mol/l)

pH	$k_{\text{exp}} \times 10^2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$		
	X = Cl	X = H	X = Me
1.94 <sup>a</sup>	16.30	20.40	27.70
2.23	11.60	12.00	13.90
2.26	11.00	11.50	13.30
3.00	7.30	4.47	4.47
3.64 <sup>b</sup>	6.30	3.46	2.77
3.80	6.60	3.30	2.57
4.68	7.30	3.55	2.77
5.68	8.10	3.96	3.08
6.30 <sup>c</sup>	13.90	6.00	4.47
7.00	18.20	8.20	4.95
7.30	20.40	9.55	6.30
8.20 <sup>d</sup>	9.00	4.20	3.01
9.10	21.62	11.00	7.46
9.38	28.90	13.60	9.24
10.00	–	50.00	32.40

<sup>a</sup> 0.1 M HCl. <sup>b</sup> Acetatpuffer (0.1 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ /0.1 M NaOH). <sup>c</sup> Phosphatpuffer (0.2 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ /0.1 M NaOH). <sup>d</sup> Ammoniumpuffer (0.1 M  $\text{NH}_4\text{OH}$ /0.1 M HCl).

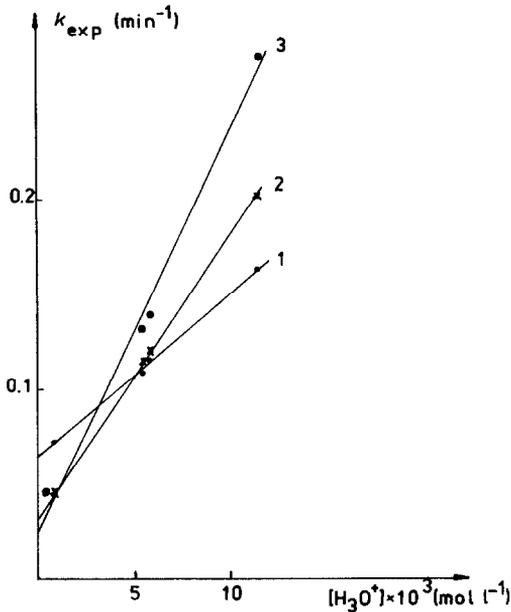


Fig. 2. Ermittlung der Katalysekonstanten  $k(\text{H}_3\text{O}^+)$  und  $k_0$  für die Hydrolyse der Silylurethane  $\text{Me}_3\text{Si}(p\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{NCOOEt}$  (I) in verdünnter  $\text{HCl}$ . ( $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $[\text{I}]$  0.02 mol/l); (1)  $\text{X} = \text{Cl}$ ; (2)  $\text{X} = \text{H}$  und (3)  $\text{X} = \text{Me}$ .

TABELLE 3

KATALYSEKONSTANTEN  $k(\text{H}_3\text{O}^+)$  UND  $k_0$  FÜR DIE HYDROLYSE DER SILYLURETHANE  $\text{Me}_3\text{Si}(p\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{NCOOEt}$  (I) ( $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $[\text{I}]$  0.02 mol/l)

X	$k(\text{H}_3\text{O}^+) (\text{l mol}^{-1} \text{min}^{-1})$	$k_0 \times 10^2 (\text{min}^{-1})$
Cl	$8.70 \pm 0.67$	$6.30 \pm 0.54$
H	$15.20 \pm 0.52$	$3.00 \pm 0.12$
Me	$19.80 \pm 0.77$	$2.30 \pm 0.47$

TABELLE 4

HYDROLYSE VON  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NCOOEt}$  MIT WÄSSRIGEN LÖSUNGEN VON  $\text{HCl}$  UND  $\text{CH}_3\text{COOH}$  BEI EINEM pH-WERT VON 2.6 ( $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $[\text{I}]$  0.02 mol/l)

$[\text{CH}_3\text{COOH}] (\text{mol/l})$	$k_{\text{exp}} (\text{min}^{-1})$
0.002	0.0707
0.005	0.0686
0.010	0.0693
0.015	0.0700
0.020	0.0693

gibt die bei verschiedenen Essigsäurekonzentrationen erhaltenen Werte von  $k_{\text{exp}}$  wieder. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_{\text{exp}}$  ändert sich mit steigender Konzentration an Essigsäure innerhalb der Fehlergrenzen nicht, d.h. die Hydrolyse sollte nur durch  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen und nicht durch die undissoziierte Essigsäure katalysiert

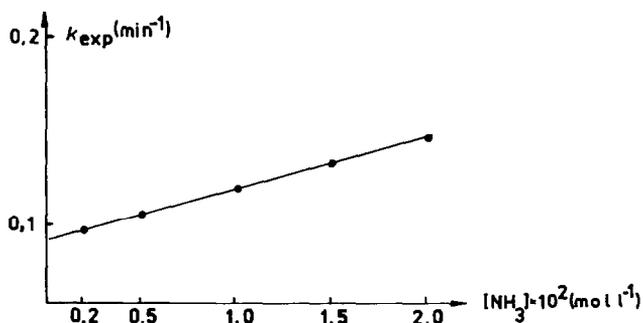


Fig. 3. Ermittlung der Katalysekonstanten  $k(\text{NH}_3)$  und  $k(\text{OH}^-)$  für die Hydrolyse von  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NCOOEt}$  bei einem pH-Wert von 9.12. ( $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $[\text{I}] 0.02 \text{ mol/l}$ ).

werden. Das spricht zunächst für eine spezifische Katalyse durch Hydroxoniumionen (vgl. auch [36]). Die Katalysekonstante  $k(\text{H}_3\text{O}^+)$  für I, X = H, ergibt sich bei pH 2.6 zu  $15.7 \pm 0.5 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$  und entspricht innerhalb der Fehlergrenze dem durch Messung in verdünnter Salzsäure erhaltenen Wert:  $k(\text{H}_3\text{O}^+) = 15.2 \pm 0.5 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .

Im pH-Bereich von 8.20 bis 10.00 wurden Ammoniumpuffer verwendet. Zur Klärung der Frage, ob spezifische oder allgemeine Basekatalyse vorliegt, wurde der pH-Wert 9.12 bei gleicher Ionenstärke mit Puffern verschiedener  $\text{NH}_3$ -Konzentration eingestellt. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{exp}}$  von der  $\text{NH}_3$ -Konzentration spricht für eine allgemeine Basekatalyse. Damit sollte für diesen pH-Bereich die Beziehung 6 gelten:

$$k_{\text{exp}} = k_0 + k(\text{NH}_3) \cdot [\text{NH}_3] + k(\text{OH}^-) \cdot [\text{OH}^-] \quad (6)$$

Bei der graphischen Darstellung der Werte für  $k_{\text{exp}}$  gegen die Ammoniakkonzentration ergeben sich Geraden mit der Steigung  $k(\text{NH}_3)$  und dem Ordinatenabschnitt  $k_0 + k(\text{OH}^-) \cdot [\text{OH}^-]$ , aus dem bei bekannten  $k_0$   $k(\text{OH}^-)$  berechnet werden kann (Fig. 3). In Tabelle 5 sind die auf diese Weise gewonnenen Werte von  $k(\text{NH}_3)$  und  $k(\text{OH}^-)$  zusammengestellt.

Der pH-Bereich von 3.64 bis 5.68 wurde mit Acetatpufferlösungen realisiert. Bei konstanter Ionenstärke sollte sich  $k(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  aus Gleichung 7 ergeben.

$$k_{\text{exp}} = k(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + k_0 + k(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-] + k(\text{OH}^-) \cdot [\text{OH}^-] \quad (7)$$

TABELLE 5

KATALYSEKONSTANTEN  $k(\text{NH}_3)$  UND  $k(\text{OH}^-)$  FÜR DIE HYDROLYSE DER SILYLURETHANE  $\text{Me}_3\text{Si}(p\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{NCOOEt}$  (I) IN AMMONIUMPUFFERLÖSUNGEN ( $T 30^\circ\text{C}$ ,  $[\text{I}] 0.02 \text{ mol/l}$ )

X	$k(\text{NH}_3)$ ( $1 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	$k(\text{OH}^-)$ ( $1 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )
Cl <sup>a</sup>	4.0	8900
H	$2.8 \pm 0.4$	$4200 \pm 50$
Me	2.0	2650

<sup>a</sup> Aus den Werten von Tabelle 2 berechnet.

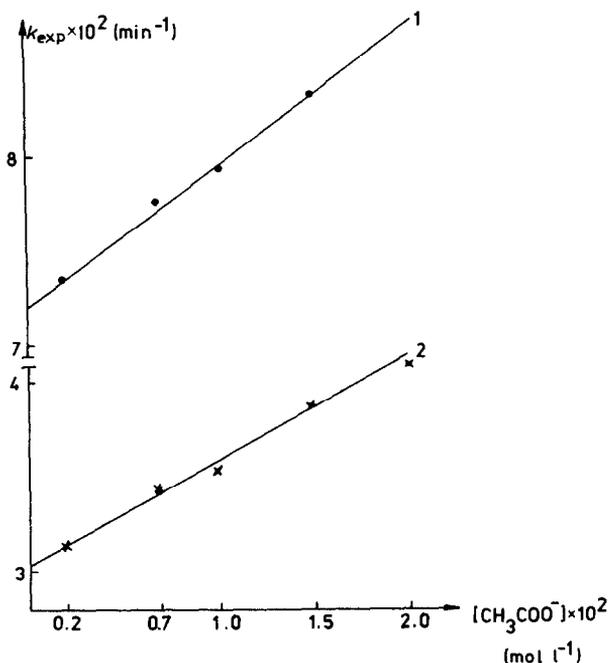


Fig. 4. Ermittlung der Katalysekonstanten  $k(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  für die Hydrolyse der Silylurethane  $\text{Me}_3\text{Si}(p\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{NCOOEt}$ . ( $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $[\text{I}] 0.02 \text{ mol/l}$ ; (1) X = Cl (pH 5.87); (2) X = H (pH 6.40).

Fig. 4 zeigt, dass beim Auftragen von  $k_{\text{exp}}$  gegen die Acetationenkonzentration Geraden erhalten werden, deren Steigung  $k(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  und deren Ordinatenabschnitt  $k_0 + k(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$  entspricht. Da bei den gewählten pH-Werten  $k(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$  und  $k(\text{OH}^-) \cdot [\text{OH}^-]$  sehr klein gegenüber  $k_0$  sind, kann der Ordinatenabschnitt  $k_0$  gleichgesetzt werden. Tabelle 6 enthält die Katalysekonstanten  $k(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  und die Werte für  $k_0$ , die gut mit den im sauren pH-Bereich bestimmten Werten (Tabelle 3) übereinstimmen.

Bei der Untersuchung der Phosphatpufferkatalyse musste berücksichtigt werden, dass sowohl die Hydrogen- als auch die Dihydrogenphosphationen katalytisch wirken können. Im untersuchten pH-Bereich (pH 5.50 bis 7.30) ist nur die 2. Protolysestufe der Phosphorsäure von Bedeutung, so dass die Hydrolysegeschwindigkeit mit der Beziehung 8 beschrieben werden kann.

TABELLE 6

KATALYSEKONSTANTEN  $k(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  UND  $k(\text{O})$  FÜR DIE HYDROLYSE DER SILYLURETHANE  $\text{Me}_3\text{Si}(p\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{NCOOEt}$  (I) IN ACETATPUFFERLÖSUNGEN ( $T 30^\circ\text{C}$ ,  $[\text{I}] 0.02 \text{ mol/l}$ )

X	$k(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ ( $1 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	$k(\text{O}) \times 10^2$ ( $\text{min}^{-1}$ )
Cl	$0.84 \pm 0.08$	$6.30 \pm 0.18$
H	$0.53 \pm 0.03$	$3.00 \pm 0.05$
Me <sup>a</sup>	$0.40 \pm 0.10$	$2.25 \pm 0.20$

<sup>a</sup> Aus den Werten von Tabelle 2 berechnet.

$$k_{\text{exp}} = k(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + k_0 + k(\text{H}_2\text{PO}_4^-) \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + k(\text{HPO}_4^{2-}) \cdot [\text{HPO}_4^{2-}] + k(\text{OH}^-) \cdot [\text{OH}^-] \quad (8)$$

Zur Ermittlung der Phosphat-Katalysekonstanten lässt sich Gleichung 8 unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes und unter Berücksichtigung der Tatsache, dass  $k(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$  im untersuchten pH-Bereich sehr klein ist ( $10^{-5}$  bis  $10^{-7} \text{ min}^{-1}$ ) und daher gegenüber den anderen Gliedern der Gleichung 8 vernachlässigt werden kann, entsprechend Gl. 9–11 vereinfachen.



$$K(\text{B}) = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \quad (10)$$

$$k_{\text{exp}} = k_0 + \left( k(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + k(\text{HPO}_4^{2-}) \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{K(\text{B})} \right) \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + k(\text{OH}^-) \cdot [\text{OH}^-] \quad (11)$$

Bei jeweils konstantem pH-Wert und konstanter Ionenstärke wurde nun die Änderung der Hydrolysegeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Dihydrogenphosphationen-Konzentration am Beispiel des *N*-Trimethylsilyl-*N*-phenylurethans bei 30°C untersucht. Beim Auftragen von  $k_{\text{exp}}$  gegen die Dihydrogenphosphat-Konzentration werden Geraden erhalten, deren Anstieg der Summenkonstanten  $k' = k(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + k(\text{HPO}_4^{2-}) \cdot [\text{OH}^-]/K(\text{B})$  entspricht (Fig. 5). Die Ordinatenabschnitte ergeben Werte für  $k_0 + k(\text{OH}^-) \cdot [\text{OH}^-]$ .

Da jedoch  $k(\text{OH}^-) \cdot [\text{OH}^-]$  im Bereich von pH 5.4 bis 7.15 (ca.  $10^{-5}$  bis  $6 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ) im Vergleich zu  $k_0$  ( $3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) noch relativ klein ist, entsprechen die Ordinatenabschnitte etwa  $k_0$ .

Die Ermittlung der Katalysekonstanten  $k(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$  und  $k(\text{HPO}_4^{2-})$  erfolgte durch Auftragen der Summenkonstanten  $k'$  gegen  $[\text{OH}^-]/K(\text{B})$  (Fig. 6).  $k(\text{HPO}_4^{2-})$

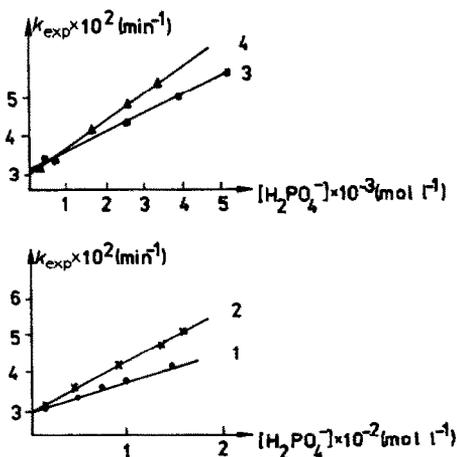


Fig. 5. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}$  von der Dihydrogenphosphationen-Konzentration bei der Hydrolyse von  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NCOOEt}$ . ( $T$  30°C,  $[\text{I}]$  0.02 mol/l); (1) pH 5.4; (2) pH 6.0; (3) pH 7.05; (4) pH 7.15.

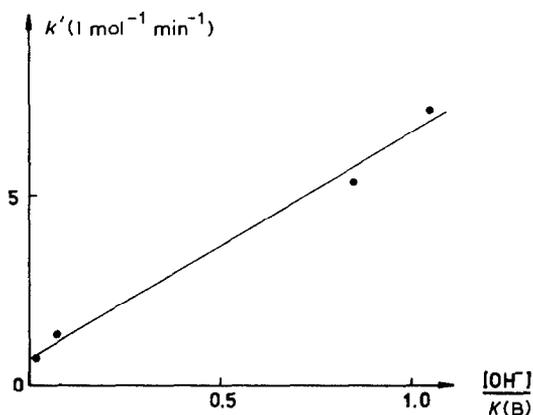


Fig. 6. Ermittlung der Katalysekonstanten  $k(\text{HPO}_4^{2-})$  und  $k(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$  für die Hydrolyse von  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NCOOEt}$  in Phosphatpuffer-Lösungen ( $T$  30°C,  $[\text{I}]$  0.02 mol/l).

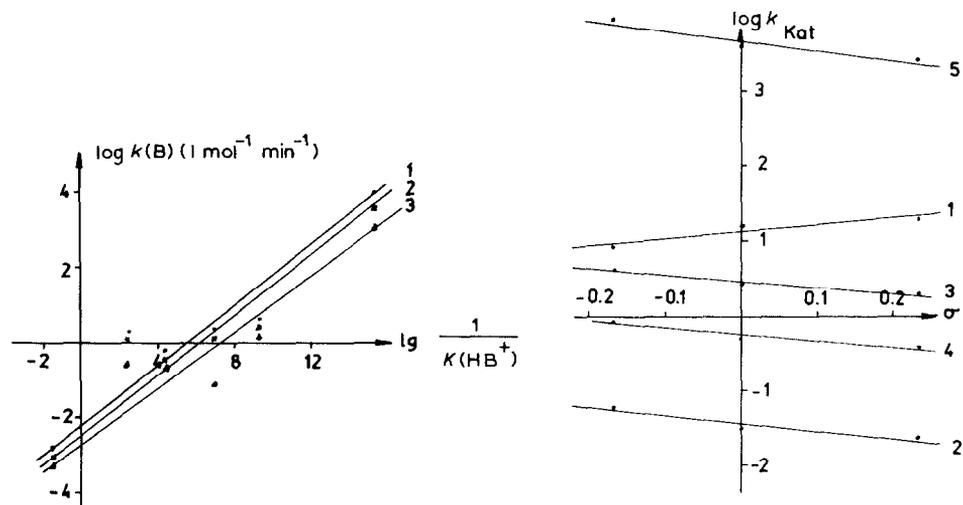


Fig. 7. Bestimmung der Brønsted-Konstanten für die allgemein basekatalysierte Hydrolyse der Silylurethane  $\text{Me}_3\text{Si}(p\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{NCOOEt}$  (I) bei 30°C. (1) X = Cl (2) X = H (3) X = Me.

Fig. 8. Bestimmung der  $\rho$ -Werte aus den Katalysekonstanten der Hydrolyse der Silylurethane  $\text{Me}_3\text{Si}(p\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{NCOOEt}$  (I) bei 30°C. (1)  $k(\text{H}_3\text{O}^+)$ ; (2)  $k_0$ ; (3)  $k(\text{NH}_3)$ ; (4)  $k(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ ; (5)  $k(\text{OH}^-)$ .

TABELLE 7

BRÖNSTED-KOEFFIZIENTEN FÜR DIE BASEKATALYSIERTE HYDROLYSE DER SILYLURETHANE  $\text{Me}_3\text{Si}(p\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{NCOOEt}$  (I)

X	$\beta$	$\lg G_B$ ( $\text{l mol}^{-1} \text{min}^{-1}$ )
Cl <sup>a</sup>	0.4	-2.2
H	$0.4 \pm 0.05$	$-2.5 \pm 0.4$
Me <sup>a</sup>	0.4	-2.8

<sup>a</sup> Unter Verwendung von berechneten Werten ermittelt.

TABELLE 8

## REAKTIONSKONSTANTEN FÜR DIE SÄURE- UND BASEKATALYSIERTE HYDROLYSE DER SILYLURETHANE I

Katalyskonstante	$k(\text{H}_3\text{O}^+)$	$k_0$	$k(\text{CH}_3\text{COO}^-)$	$k(\text{NH}_3)$	$k(\text{OH}^-)$
Reaktionskonstante $\rho$	-0.9	+1.1	+0.8	+0.8	+1.4

konnte nun aus dem Anstieg und  $k(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$  aus dem Ordinatenabschnitt bestimmt werden. Es ergaben sich die folgenden Werte:  $k(\text{HPO}_4^{2-}) = 6.20 \pm 0.24$  ( $1 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) und  $k(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 0.52 \pm 0.10$  ( $1 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ).

Aus den Katalysekonstanten  $k(\text{B})$  und den Dissoziationsgleichgewichtskonstanten  $K(\text{HB}^+)$  konnten mit Hilfe der Beziehung 12 die Brönsted-Konstanten ermittelt werden (Fig. 7).

$$k(\text{B}) = G(\text{B}) \cdot \left( \frac{1}{K(\text{HB}^+)} \right)^\beta \quad (12)$$

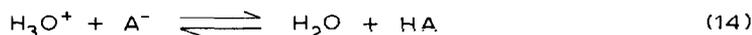
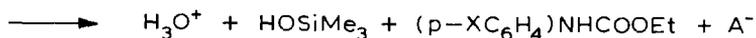
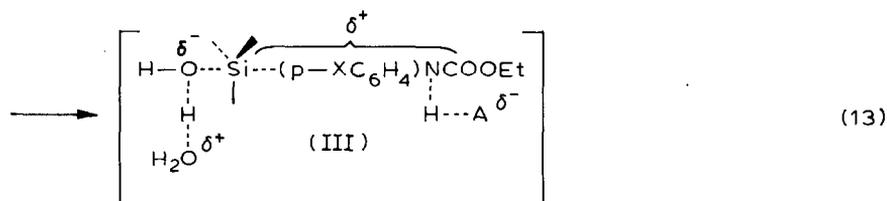
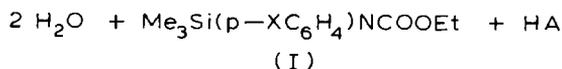
Tabelle 7 enthält die Werte von  $\lg G_{\text{B}}$  und  $\beta$  für die Verbindungen vom Typ I.

Durch Auftragen der Werte von  $\lg k_{\text{kat}}$  gegen die  $\sigma$ -Werte von Jaffé [37] (Fig. 8) liessen sich die  $\rho$ -Werte für die durch Säuren oder Basen katalysierte und die "nichtkatalysierte" Hydrolyse der Silylurethane I graphisch ermitteln. Die Werte sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

*Mechanistische Deutung*

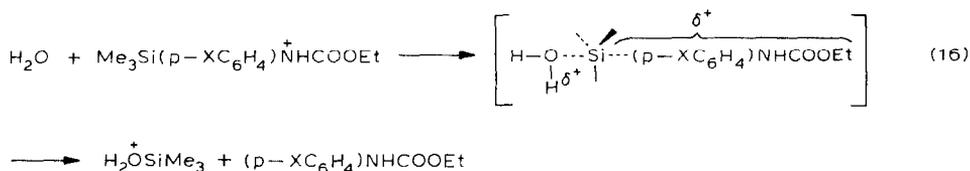
Die Hydrolyse der Silylurethane I kann durch Säuren oder Basen katalysiert werden. Da eine allgemeine Basekatalyse nachgewiesen wurde, vermuteten wir auch eine allgemeine Säurekatalyse. Es gelang jedoch zunächst nicht, die Katalyse durch Essigsäure nachzuweisen (vgl. dazu Tabelle 4). Unter den von uns angewendeten Bedingungen hätte der Beitrag von  $k(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]$  erst bei einem Brönsted-Koeffizienten unter 0.3 deutlich ausserhalb der Fehlergrenze gelegen. Bei  $\alpha$ -Werten über 0.3 wird die Katalyse durch Essigsäure von der wesentlich stärkeren Hydroxoniumionen-Katalyse überdeckt (vgl. dazu [23]).

Das Auftreten einer allgemeinen Säurekatalyse würde verlangen, dass die Protonenübertragung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt abläuft. Der sehr kleine



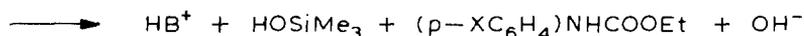
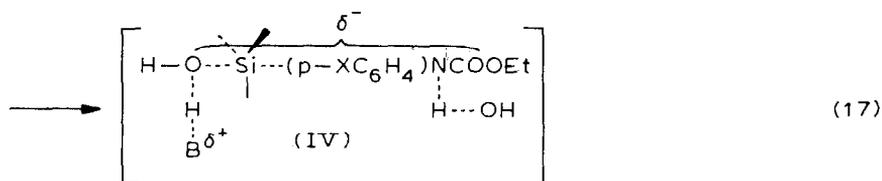
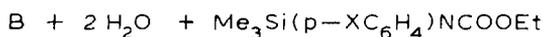
negative  $\rho$ -Wert für  $k(\text{H}_3\text{O}^+)$  würde dann dafür sprechen, dass gleichzeitig auch schon ein merklicher nucleophiler Angriff stattfindet. Die Befunde könnten mit der Formulierung in Gl. 13 und 14 gedeutet werden. Dabei muss angenommen werden, dass dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (Gl. 13) die Bildung von Addukten aus I und HA vorgelagert ist.

Im Falle einer spezifischen Säurekatalyse würde sich zunächst schnell ein Protonierungsgleichgewicht einstellen. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt folgt dann die nucleophile Substitution des protonierten I (Gl. 16).

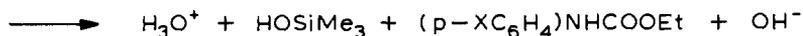
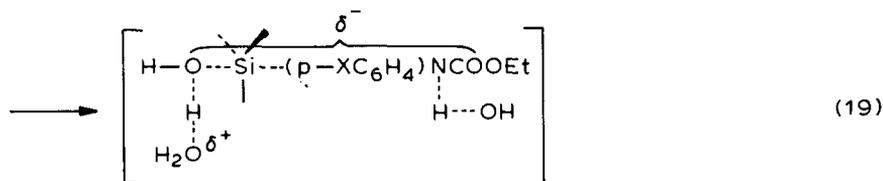
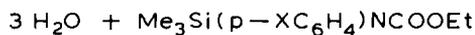


Der  $\rho$ -Wert für  $k(\text{H}_3\text{O}^+)$  würde sich in diesem Fall aus dem negativen  $\rho$ -Wert des Protonierungsgleichgewichtes und dem positiven  $\rho$ -Wert der nucleophilen Substitution zusammensetzen. Eine Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten kann erst nach weiteren Untersuchungen getroffen werden.

Für die Katalysekonstanten der allgemein basekatalysierten Reaktionen werden positive  $\rho$ -Werte gefunden. Das bedeutet, dass die Elektronendichte am Si-Atom vom Ausgangs- zum Übergangszustand hin zunimmt und, dass ein Teil der negativen Ladung auf den Stickstoff übertragen wird. Die wiederum relativ kleinen  $\rho$ -Werte für die basekatalysierten Hydrolysen können zwei Ursachen haben: entweder ist der Übergangszustand den Edukten ähnlich, oder es hat schon eine weitgehende Annäherung von Protonen an den Stickstoff des Urethanrestes stattgefunden. Für den zuerst genannten Grund sprechen auch die kleinen Brönstedt-Koeffizienten. Vermutlich wirken aber beide Effekte gemeinsam. Die allgemein basekatalysierte Hydrolyse kann damit wie Gl. 17 und 18 formuliert werden [20,38]. Auch



dabei muss die Bildung von Addukten vor dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt angenommen werden.



In völliger Analogie lässt sich die "nichtkatalysierte" Hydrolyse der Silylurethane I beschreiben (Gl. 19, 20).

In der gleichen Weise wurde von Lasocki die Methanolyse von Silylamiden formuliert [27].

Mit dem vorliegenden experimentellen Material nicht zu erklären ist der relativ hohe  $\rho$ -Wert für  $k(\text{OH}^-)$ . Da die  $\text{OH}^-$ -katalysierte Reaktion wesentlich schneller abläuft als die  $\text{NH}_3$ - oder  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -katalysierte, sollte bei gleichem Mechanismus

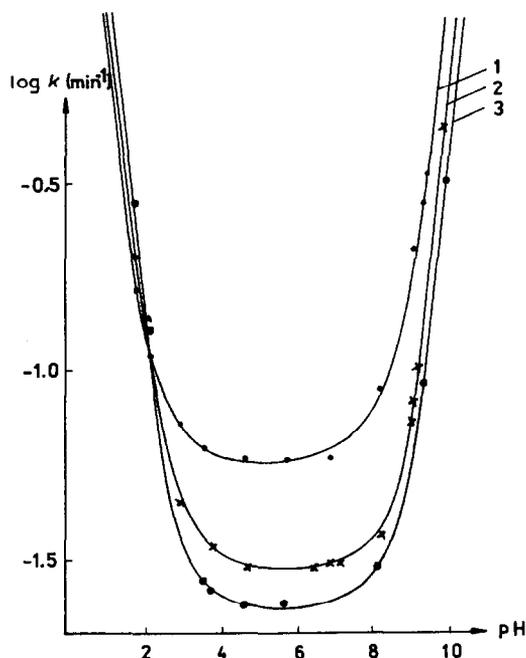


Fig. 9. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{ber}}$  (berechnet aus  $k(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$ ,  $k_0$  und  $k(\text{OH}^-) \cdot [\text{OH}^-]$ ) für die Hydrolyse der Silylurethane  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{p-XC}_6\text{H}_4)\text{NCOOEt}$  vom pH-Wert. (1) und ● X = Cl; (2) und × X = H; (3) und ■ X = Me; ●, × und ■ sind gemessene Werte, bei denen die Beiträge der allgemeinen Basekatalyse durch  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  und  $\text{HPO}_4^{2-}$  subtrahiert wurden.

der Übergangszustand für die  $\text{OH}^-$ -katalysierte Reaktion dem Ausgangszustand ähnlicher, d.h. die Ladungsübertragung auf das Siliciumatom und damit auf das Stickstoffatom im Übergangszustand geringer sein. Das liesse jedoch für  $k(\text{OH}^-)$  einen kleineren  $\rho$ -Wert als für  $k(\text{NH}_3)$  oder  $k(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  erwarten.

### Schlussbemerkungen

Die *N*-Silylurethane  $\text{Me}_3\text{Si}(p\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{NCOOEt}$  (I) erwiesen sich als besonders geeignete Modellsubstanzen für die Untersuchung der Solvolyse von Si-N-Verbindungen. Sie zeigten im Bereich der angewendeten Reaktionsbedingungen keine Amid-Imidat-Gleichgewichte, keine Eliminierungsreaktionen zu Phenylisocyanat und Ethoxysilan und keine weitergehende hydrolytische Spaltung der bei der Hydrolyse gebildeten silylfreien Urethane.

Aufgrund ihrer gegenüber den *N*-Silylcarbonsäureamiden geringeren Reaktivität konnten die Hydrolysereaktionen in wässrigen Pufferlösungen untersucht und die kinetischen Daten mit einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo 1. Ordnung ausgewertet werden. Die Säure- und Basekatalyse dieser Reaktion liess sich in einem pH-Bereich verfolgen, der vollständig durch Pufferlösungen abgedeckt werden konnte.

Fig. 9 zeigt die ermittelten Werte  $k_{\text{exp}}$  (wobei die Beiträge der allgemeinen Basekatalyse durch  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  und  $\text{HPO}_4^{2-}$  subtrahiert wurden) und die aus  $k(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$ ,  $k_0$  und  $k(\text{OH}^-) [\text{OH}^-]$  berechneten Kurven, die durch elektronenziehende Substituenten in Richtung auf kleinere pH-Werte verschoben werden.

Auch bei anderen nucleophilen Substitutionsreaktionen sollten sich  $\lg k$ -pH-Kurven von ähnlicher Gestalt ergeben, die in Abhängigkeit von der Abgangsgruppe und von den auf das Siliciumatom einwirkenden induktiven und mesomeren Effekten zu niedrigeren oder höheren pH-Werten verschoben sind.

### Dank

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. K. Schwetlick sehr herzlich für zahlreiche anregende und helfende Diskussionen.

### Literatur

- 1 K.-D. Kaufmann, D. Gisbier und K. Rühlmann, *Z. Chem.*, 21 (1981) 141.
- 2 J.F. Klebe, H. Finkbeiner und D.M. White, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 3390.
- 3 J.F. Klebe, *Advan. org. Chem.*, 8 (1972) 97.
- 4 A.E. Pierce, *Silylation of Organic Compounds*, Pierce Chemical Comp., Rockford, Illinois, 1968.
- 5 C.F. Poole, *Handb. Deriv. Chromatogr.* (Herausg.: K. Blau und G.S. King), Heyden, London, 1978, S. 152 ff.
- 6 L. Birkofer und A. Ritter, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 414.
- 7 K. Rühlmann, *Z. Chem.*, 5 (1965) 130.
- 8 S.S. Washburne, *J. Organomet. Chem.*, 83 (1974) 155; 123 (1976) 1.
- 9 S.S. Washburne, *J. Organometal. Chem. Library*, 4 (1977) 263.
- 10 G.M. Rubottom, *J. Organometal. Chem. Library*, 8 (1979) 263; 10 (1980) 277; 11 (1981) 267.
- 11 L.H. Sommer, J.D. Citron und C.L. Frye, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 5684.
- 12 K. Rühlmann, K.-D. Kaufmann und U. Mann, *Z. Chem.*, 5 (1965) 107.
- 13 K.-D. Kaufmann, U. Mann und K. Rühlmann, *Z. Chem.*, 5 (1965) 188.
- 14 K.-D. Kaufmann und K. Rühlmann, *Z. Chem.*, 7 (1967) 391.

- 15 L.H. Sommer und J.D. Citron, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5797.
- 16 L.H. Sommer, J.D. Citron und G.A. Parker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4729.
- 17 J. Dubac, P. Mazerolles und B. Serres, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 3495.
- 18 J. Dubac, P. Mazerolles und W. Joly, *J. Organomet. Chem.*, 153 (1978) 289.
- 19 K.-D. Kaufmann, H. Bormann, K. Rühlmann, G. Engelhardt und H. Kriegsmann, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 984; *J. Organomet. Chem.*, 23 (1970) 385.
- 20 B. Bøe, *J. Organomet. Chem.*, 107 (1976) 139 und die zu dieser Arbeit angegebene Literatur.
- 21 K.-D. Kaufmann, D. Gisbier, H. Grosse-Ruyken und K. Rühlmann, *J. Prakt. Chem.*, 323 (1981) 721.
- 22 A.R. Bassindale, C. Eaborn und D.R.M. Walton, *J. Organomet. Chem.*, 43 (1972) 265.
- 23 M. Ali, C. Eaborn und D.R.M. Walton, *J. Organomet. Chem.*, 78 (1974) 83.
- 24 J.F. Klebe und J.B. Bush Jr., 1 st Internat. Symp. on Organosilicon Chem., Prague, 1965 Conference Abstr., S. 328; J.F. Klebe, *Accounts Chem. Res.*, 3 (1970) 299.
- 25 K.-D. Kaufmann, J. Hils und K. Rühlmann, *Z. Chem.*, 21 (1981) 128.
- 26 Z. Lasocki, B. Dejak, L. Golebiowski und J. Kowalski, *Kem. Közlem.*, 45 (1976) 167.
- 27 Z. Lasocki und J. Kowalski, *J. Organomet. Chem.*, 152 (1978) 45.
- 28 H. Jancke, G. Engelhardt, S. Wagner, W. Dirnens, G. Herzog, E. Thieme und K. Rühlmann, *J. Organomet. Chem.*, 134 (1977) 21 und die zu dieser Arbeit angegebene Literatur.
- 29 V.D. Sheludyakov, V.P. Kozyukov und V.F. Mironov, *Usp. Khim.*, 45 (1976) 478.
- 30 V.D. Sheludyakov, F.N. Vishnevskii, V.P. Kozyukov, G.D. Khatuntsev und V.F. Mironov, *Zh. Obshch. Khim.*, 39 (1969) 810.
- 31 H.R. Kricheldorf, *Liebigs Ann. Chem.*, (1973) 772.
- 32 H. Vittenet, *Bull. Soc. Chim. France*, [3] 21 (1896) 954; ref.: C71 (1900) 30.
- 33 V.D. Sheludyakov, E.S. Rodionov, G.D. Khatuntsev und V.F. Mironov, *Zh. Obshch. Khim.*, 42 (1972) 367.
- 34 V.C. Armstrong, D.W. Farlow und R.B. Moodie, *J. Chem. Soc. B*, (1968) 1099.
- 35 I. Christenson, *Acta Chem. Scand.*, 18 (1964) 904.
- 36 A.R. Bassindale, C. Eaborn und D.R.M. Walton, *J. Organomet. Chem.*, 25 (1970) 57.
- 37 H.H. Jaffé, *Chem. Rev.*, 53 (1953) 191.
- 38 W.P. Jencks, *Accounts Chem. Res.*, 9 (1976) 425.