

Journal of Organometallic Chemistry, 386 (1990) 29–35
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
JOM 20483

Oligosiloxane mit funktionellen Gruppen

IX *. Zur Synthese von substituierten Vinylsiloxanen

G. Sonnek *, E. Drahs, H. Jancke

*Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Organische Chemie, Berlin,
DDR-1199, Zentralinstitut für Physikalische Chemie*

und H. Hamann

VEB Chemiewerk Nünchritz

(Eingegangen den 12. Oktober 1989)

Abstract

The hydrosilylation of 1,4-bis(trimethylsiloxy)but-2-yne (**2**) with H-siloxanes **3a–c** in the presence of a platinum catalyst gives, after hydrolysis, differently structured *E*-2-siloxanyl-but-2-ene-1,4-dioles **5a–c**. The reaction proceeds as a stereospecific *syn*-addition. A further hydrosilylation or isomerization has not been observed in any case. Vinylsiloxanes are excellent inhibitors for silicone rubbers cross-linked by addition.

Zusammenfassung

Durch Hydrosilylierung von 1,4-Bis(trimethylsiloxy)but-2-in **2** mit H-Siloxanen **3a–c** in Gegenwart eines Platinkatalysators und einer anschließenden Hydrolyse werden unterschiedlich strukturierte *E*-2-Siloxanyl-but-2-en-1,4-diole **5a–c** synthetisiert. Die Reaktion läuft als stereospezifische *syn*-Addition ab, ohne dass eine weitere Hydrosilylierung oder Isomerisierung der Vinylsiloxane **5** erfolgt. Vinylsiloxane sind ausgezeichnete Inhibitoren für additionsvernetzende Silikonkautschuke.

Einführung

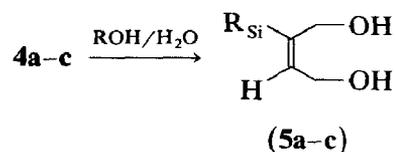
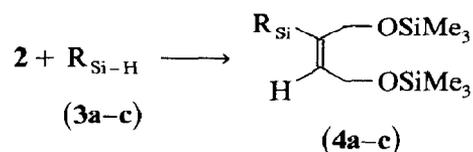
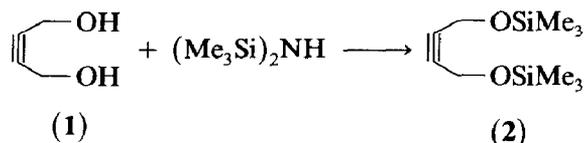
Disubstituierte Vinylsiloxane sind bisher wenig beschrieben. Ihre Synthese kann nach analogen Verfahren der Vinylsilane erfolgen. So ergibt die Umsetzung von

* VIII. Mitteilung siehe Ref. 4.

Carbonylverbindungen mit Organometall-bis-(trimethylsilyl)methan über eine 1,2-Eliminierung nach einer Wittig–Peterson-Reaktion Vinylsilane [1]. Sie entstehen auch bei der Reaktion von metallierten Vinylhalogeniden mit Trialkylsilylchloriden [2] oder durch katalytische Hydrosilylierung von substituierten Alkinen [3]. Wir berichteten bereits, dass durch Hydrosilylierung von H-Siloxanen mit But-2-in-1,4-diol (1) auf einfachem Wege substituierte Vinylsiloxane herstellbar sind [4]. Unerwünschte Folgereaktionen an den freien OH-Gruppen sind dafür verantwortlich, dass das Hydrosilylierungsaddukt nur in einer Ausbeute bis zu 60% gebildet wird. In dieser Arbeit werden Untersuchungen zur Hydrosilylierung von OH-Gruppen geschütztem But-2-in-1,4-diol, 1,4-Bis(trimethylsiloxy)but-2-in (2), mit H-Siloxanen durchgeführt. Dabei interessierten uns die Synthese reiner Vinylsiloxane, die Hydrosilylierung in Abhängigkeit von der Struktur der H-Siloxane, die Möglichkeit einer Zweithydrosilylierung oder Isomerisierung der entstehenden Vinylsiloxane.

Ergebnisse und Diskussion

Die von uns in einer früheren Arbeit [4] bei der Hydrosilylierung von But-2-in-1,4-diol mit Heptamethyltrisiloxan aufgezeigten und die Ausbeute erheblich vermindernenden Sekundärreaktionen können weitestgehend vermieden werden, wenn But-2-in-1,4-diol (1) zunächst in den entsprechenden Silylether 2 überführt, im Anschluss mit einem H-Siloxan 3 zum 1,4-Bis(trimethylsiloxy)-2-siloxanyl-but-2-en (4) hydrosilyliert und zur Freisetzung der OH-Funktion hydrolysiert wird.



(R_{Si} = Me₃SiOSiMe₂ (a), (Me₃SiO)₂SiMe (b), Me₃SiO(SiMe₂O)₅SiMe₂ (c))

Es wurde gefunden, dass sich das 1,4-Bis(trimethylsiloxy)-but-2-in (2) unter äusserst milden Bedingungen (Raumtemperatur) und kurzer Reaktionsdauer (1 Std.) durch äquimolare Umsetzung von But-2-in-1,4-diol (1) mit Hexamethyldisilazan quantitativ herstellen lässt. Für die nachfolgende Hydrosilylierung ist die Entfernung des entstehenden Ammoniaks bis zu einer Grenzkonzentration von 0.018 Mol NH₃ pro Mol Silylether (2) erforderlich. Andernfalls wird der Katalysator blockiert.

Die Hydrosilylierung des Silylethers (2) erfolgte mit H-Siloxanen verschiedener Kettenlänge und Verzweigungsgrad: Pentamethyldisiloxan (3a), Heptamethyltrisiloxan (3b) und Pentadecamethylheptasiloxan (3c). Die Siloxane 3a und 3c sind

Tabelle 1

$$\begin{array}{c} \text{R}_{\text{Si}} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_2\text{OR}^1 \end{array} \quad (4 \text{ bzw. } 5)$$

$$\begin{array}{c} \text{R}^1\text{OCH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{R}_{\text{Si}} \end{array}$$

	R _{Si}	R ¹	Sdp (° C/Torr)	n _D ²⁰	Ausbeute (%)
4a	Me ₃ SiOSiMe ₂	SiMe ₃	102/1.1	1.4310	90
4b	(Me ₃ SiO) ₂ SiMe	SiMe ₃	96/0.05	1.4281	98
4c	Me ₃ SiO(Me ₂ SiO) ₃ SiMe ₂	SiMe ₃	152/0.005	1.4220	99
5a	Me ₃ SiOSiMe ₂	H	120/0.5	1.4542	90
5b	(Me ₃ SiO) ₂ SiMe	H	120–122/0.1	1.4429	90
5c	Me ₃ SiO(Me ₂ SiO) ₃ SiMe ₂	H	–	1.4172	98

nach bekannter Methode durch Reduktion der entsprechenden Methoxysilane mit Diisobutylaluminiumhydrid [5,6] darstellbar. Das Heptamethyltrisiloxan **3b** wird durch Äquilibrierung von Hexamethyldisiloxan und Cyclosiloxanen bzw. Polysiloxanen in Gegenwart eines sauren Katalysators [7] hergestellt.

Die Umsetzung zwischen Silylether (**2**) und H-Siloxan (**3**) im Molverhältnis 1/1.1 verläuft in Gegenwart von Hexachloroplatinsäure bei etwa 110 °C innerhalb von 2–5 Stdn. mit Ausbeuten zwischen 90 und 99% nahezu quantitativ (Tab. 1).

Durch destillative Reinigung erhält man bis zu 99% gaschromatographisch reine farblose Produkte, die hier erreichten Ausbeuten von über 90% sind auch als Beweis dafür zu werten, dass bei der Hydrosilylierung OH-geschützten But-2-endiols-1,4 keine nennenswerte zweifache Si–H-Addition am Alkin erfolgt. Bei der Bildung von Nebenprodukten sollte auch die Isomerisierung von Bedeutung sein, weil 1,4-Bis(trimethylsiloxy)but-2-en sehr leicht isomerisiert [8]. Eine solche Isomerisierung konnte unter vergleichbaren Bedingungen bei den 2-siloxanylsubstituierten 1,4-Bis(trimethylsiloxy)but-2-enen (**4**) mit Hilfe der Gaschromatographie und spektroskopischer Methoden nicht nachgewiesen werden. Die Abspaltung der Schutzgruppe gelingt durch Hydrolyse oder Alkohololyse. Während die Hydrolyse kurze Reaktionszeiten erfordert aber die Bildung von geringen Nebenprodukten begünstigt, führt eine Methanololyse bei verlängerter Reaktionsdauer zu sehr reinen Alkendiolen (**5a–c**). Das Optimum in bezug auf Reinheit und Reaktionsdauer wird mit Ethanol/Wasser-Gemischen erzielt (Tab. 1).

Damit wurde für Siloxanyl-but-2-en-1,4-diole ein ökonomisches und gut beherrschbares Eintopfverfahren entwickelt.

Nach den von uns gefundenen Ergebnissen ist die Herstellung reiner, genau definierbarer Siloxanyl-but-2-en-1,4-diole möglich, die vielfältig als Zwischenprodukte, z.B. für die Pharmazie und Tensidchemie, einsetzbar sind. Siloxanyl-but-2-en-1,4-diole eignen sich als ausgezeichnete Inhibitoren für additionsvernetzende Silikonkautschuke [9,10].

NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die Identifizierung der Siloxanyl-but-2-ene **4** und **5** erfolgte mit Hilfe der NMR-Spektroskopie. Die Aufspaltungsmuster der ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- bzw. ²⁹Si-NMR-Spektren der Verbindungen **4a–c** sowie **5a–c** sind gut vergleichbar und weisen unzweifelhaft die für sie charakteristischen Signale aus (Tab. 2 und 3).

Am Beispiel des 2-Heptamethyltrisiloxanyl-but-2-en-1,4-diols (**5b**) wird die genaue Zuordnung der Signale demonstriert (Fig. 1). Anhand dieser NMR-Daten kann die

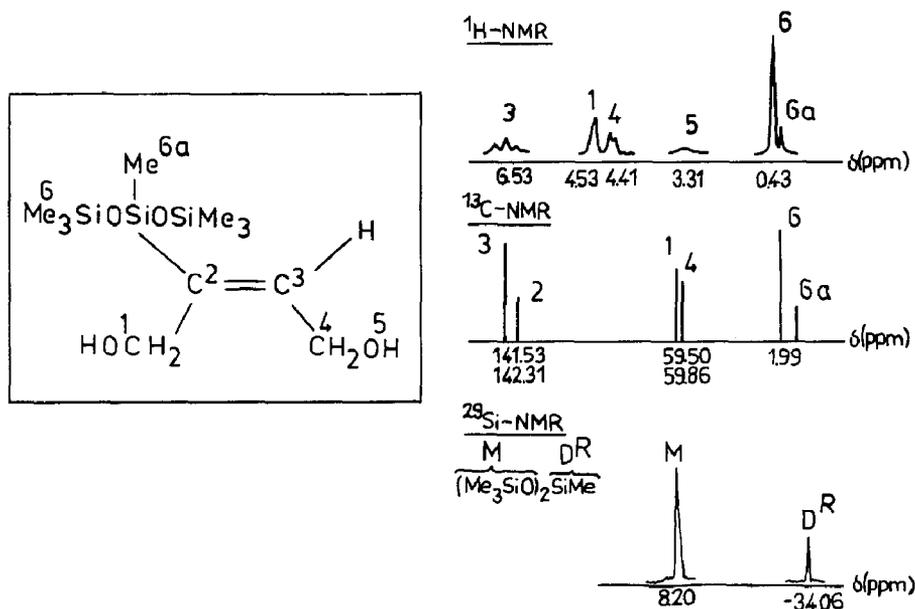


Fig. 1. Zuordnung der NMR-Signale des 2-heptomethyltrisiloxanyl-but-2-en-1,4-diols (5b).

Die Aufspaltungsmuster bei Nichtentkopplung ergeben folgendes Bild:

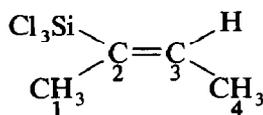
C^1H_2 : $^1J(CH)$ 140.4 Hz; $^3J(C^1, H^3)$ 12.8 Hz.

C^4H_2 : $^1J(CH)$ 141.5 Hz.

C^2 : $^2J(C^2, H^1) = ^2J(C^2, H^3) = ^3J(C^2, H^4)$ 3 Hz (Sextett).

C^3 : $^1J(CH)$ 158 Hz; $^2J(C^3, H^4) = ^3J(C^3, H^1)$ 5 Hz (Quintett).

Die grosse C-H-Fernkopplung $^3J(C^1, H^3)$ von 12.8 Hz sowie die Tatsache, dass der für $^2J(C^2, H^3)$ ermittelte Wert mit dem aus Inkrementen [11] berechnetem Wert für das



(*E*: 2J 3.1 Hz; *Z*: 2J 0 Hz)

gut übereinstimmt, lassen die Schlussfolgerung zu, dass die synthetisierten Siloxanyl-but-2-ene 4 bzw. 5 als *E*-Isomere vorliegen.

Somit läuft die Pt-katalysierte Hydrosilylierung von OH-Gruppen geschütztem But-2-in-1,4-diol 2 mit den wenig reaktiven und sterisch anspruchsvollen H-Siloxanen 3 quantitativ als *syn*-Addition zu den entsprechenden *E*-Produkten der Vinylsiloxane 5a-c ab. Die Ergebnisse der Zuordnung sind mit denen von Schmidbauer [12] und Miller [13] vergleichbar. Auf diesem Wege sind sowohl langkettige, disubstituierte Vinylsiloxane, ohne dass eine Äquilibrierung des Siloxanrestes eintritt, als auch sterisch anspruchsvolle Vinylsiloxane darstellbar. Die *E*-Form der Vinylsiloxane ist für die Synthese von grenzflächenaktiven Stoffen und deren Wirksamkeit auf die Grenzfläche von Bedeutung.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln und in Inertgasatmosphäre durchgeführt. NMR-Spektren: ^1H -NMR: Tesla BS 587 A; ^{13}C -NMR: Varian CFT 20; ^{29}Si -NMR: MSL 400 Bruker. Äquilibrierungskatalysator: OK 80 (Sulfonatgruppen, fixiert auf einem Phenolharz). Hydrosilylierungskatalysator: $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 molar in *i*-Propanol). Die Darstellung von Pentamethyldisiloxan (**3a**) und Pentadecamethylheptasiloxan (**3c**) erfolgte nach bekannter Literaturvorschrift [5,6]. Heptamethyltrisiloxan (**3b**) wurde gemäss der Literaturangabe [7] synthetisiert.

Herstellung des 1,4-Bis(trimethylsiloxy)-but-2-ens (**2**)

10 g (116 mmol) But-2-in-1.4-diol (**1**) werden mit 19.7 g (122 mmol) Hexamethyldisilazan unter Rühren und bei Raumtemperatur umgesetzt, wobei der bei der Reaktion entstehende Ammoniak ausgetrieben wird, indem man Schutzgas durch die Reaktionsmischung perlen lässt. Ein temperaturanstieg auf 36–38 °C zeigt den Beginn der Reaktion an, die bereits nach 60 Min beendet ist. Man lässt ggfs. unter Erwärmen bis auf 40 °C solange nachrühren, bis das Produkt NH_3 -frei ist bzw. bis ein Restgehalt an NH_3 von maximal 0,018 Mol pro Mol Silylether erreicht ist. Ausbeute: 25 g (96% d. Th.).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1,4-Bis(trimethylsiloxy)-2-siloxanyl-but-2-enen (**4a–c**)

1 Mol des Silylethers **2** werden auf 95 °C erwärmt und nach dem Erreichen dieser Temperatur mit der äquimolaren Menge (ggfs. geringem Überschuss: 1 bis 1,1 Mol) eines H-Siloxans **3a–c**, das 10^{-4} bis 10^{-5} Mol des Hydrosilylierungskatalysators enthält, versetzt. Die Temperatur steigt dabei bis auf 120 °C an. Man lässt 5 Stunden bei dieser Temperatur nachrühren und arbeitet destillativ auf (Ergebnisse: Tab. 4).

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von 2-Siloxanyl-but-2-en-1,4-diolen (**5a–c**)

Die 1,4-Bis(trimethylsiloxy)-2-siloxanyl-but-2-ene (**4a–c**) werden mit der 10fachen molaren Menge eines Ethanol/Wasser Gemisches (4 Teile EtOH/1 Teil H_2O) 4 Stunden bei 60 °C hydrolysiert. Anschliessend wird destillativ aufgearbeitet (Ergebnisse: Tab. 5).

Tabelle 4

Einsatzmengen und Ausbeuten für die Synthese von			
	$\begin{array}{c} \text{R}_{\text{Si}} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Me}_3\text{SiOCH}_2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_2\text{OSiMe}_3 \end{array} \quad \text{4a–c}$		
R_{Si}	3 [mol]	2 [mol]	Ausbeute (%)
$\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2$ (4a)	(a) 0.0439	0.0434	88.0
$(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{SiMe}$ (4b)	(b) 0.36	0.30	97.0
$\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_3\text{SiO})_5\text{SiMe}_2$ (4c)	(c) 0.0434	0.0434	98.5

Tabelle 5

Einsatzmengen und Ausbeuten für die Hydrolyse von

$$\begin{array}{c} \text{R}_{\text{Si}} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Me}_3\text{SiOCH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_2\text{OSiMe}_3 \end{array} \quad (4a-c)$$

R _{Si}	4 [mol]	EtOH/H ₂ O [mol]	Ausbeute (%)
Me ₃ SiOSiMe ₂ (4a)	0.0198	0.198	90.0
(Me ₃ SiO) ₂ SiMe (4b)	0.0662	0.662	93.0
Me ₃ SiO(SiMe ₂ O) ₅ SiMe ₂ (4c)	0.0267	0.271	97.5

Dank

Wir danken Herrn Dr. E. Gründemann für die Anfertigung von ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren und Herrn Prof. Dr. Radeglia für Diskussionen zur Aufklärung der Struktur.

Literatur

- 1 H. Sakurai, K.N. Nishiwaki und M. Kura, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 4193.
- 2 B.-Th. Gröbel und D. Seebach, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 867.
- 3 C. Stark und E. Colving, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 2080.
- 4 G. Sonnek, E. Drahs u. G. Müller, *Z. Chem.* (1989), in Vorbereitung.
- 5 G. Sonnek und L. Engelbrecht, *Z. Chem.*, 27 (1987) 411.
- 6 G. Sonnek und L. Engelbrecht, WP-DD 255345 (22.12.86).
- 7 G. Sonnek, M. Zakrzewki, L. Engelbrecht, G. Tschernko und H. Hamman, WP-DD 241606 A1 (8.10.85).
- 8 L. Engelbrecht, G. Sonnek, A.A. Zdanov und L.I. Makarova, *J. Prakt. Chem.*, 329 (1987) 901.
- 9 G. Sonnek, E. Drahs, M. Zakrzewski, G. Müller, B. Fischer, D. Helbig und H. Schickmann, WP-DD 239596 A1 (26.7.85).
- 10 D. Helbig, H. Schickmann, H. Rössler, G. Sonnek und E. Drahs, WP-DD 239602 A1 (26.7.85).
- 11 J.L. Marshall: Carbon-Carbon and Carbon-Proton-NMR-Couplings, in A.P. Marchand (Ed.), *Methods in Stereochemical Analysis*, Bd. 2, Verlag Chemie (international), Deerfield Beach Florida, 1983.
- 12 H. Schmidbaur und J. Ebenhöch, *Z. Naturforsch. B*, 42 (1987) 1543.
- 13 R.-B. Miller und G. McGarvey, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 4424.