

Journal of Organometallic Chemistry, 402 (1991) 155–159
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 21277

Zur Synthese von Siloxanen

XIX *. Acetolyse von Organyltrichlorsilanen mit Acetanhydrid **

K. Käßler, A. Porzel,

*Chemiewerk Nünchritz GmbH, Forschungsstelle Radebeul, Wilhelm-Pieck-Str. 35, Radebeul O-8122
(Deutschland)*

U. Scheim und K. Rühlmann *

Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden, Mommsenstr. 13, Dresden O-8027 (Deutschland)
(Eingegangen den 16. Juli 1990)

Abstract

The reaction of organotrlichlorosilanes with acetic acid in acetic anhydride forming organodichloroacetoxysilanes was investigated kinetically by means of $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy. It was found that the reaction takes place exclusively with the acetic anhydride under the conditions used. The ρ -value of the reaction was found to be 1.8 and the δ -value to be 1.2. A reaction mechanism is proposed.

Zusammenfassung

Die Reaktion von Organyltrichlorsilanen mit Essigsäure in Acetanhydrid zu Organyldichloracetoxysilanen wurde mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie kinetisch untersucht. Dabei wurde gefunden, daß die Trichlorsilane unter den angewendeten Bedingungen ausschließlich mit dem Acetanhydrid reagieren. Der ρ -Wert der Reaktion beträgt 1.8 und der δ -Wert 1.2. Ein Reaktionsmechanismus wird vorgeschlagen.

Einleitung

Die Umsetzung von Chlorsilanen und Chlorsiloxanen des Typs RMe_2SiCl mit Essigsäure in Acetanhydrid wurde von uns bereits früher untersucht [2]. Für diese Reaktion konnte ein ρ -Wert von 0 und ein δ -Wert von 1,3 ermittelt werden. In Weiterführung dieser Arbeiten wurden nun Organyltrichlorsilane mit Essigsäure in Acetanhydrid umgesetzt. Diese Reaktion wurde bereits mehrfach beschrieben [3,4]. Reaktionskinetische Untersuchungen lagen bisher jedoch noch nicht vor.

* XVIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Prof. Dr. E. Hengge zum 60. Geburtstag gewidmet.

Experimentelles

Durchführung und Auswertung der kinetischen Messungen

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der ersten Acetolysestufe von Trichlorsilanen erfolgte $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nach der in [2] beschriebenen Methode. Dabei wurde ein WP-80-SY der Fa. Bruker, Analytische Meßtechnik, Karlsruhe, verwendet. Die Ausgangskonzentrationen bei den kinetischen Messungen der Aryltrichlorsilane betragen jeweils 6.25 mol/l Ac_2O , 4 mol/l C_6D_6 und 0.4 bis 0.5 mol/l Aryltrichlorsilan. Da die Alkylverbindungen etwa eine Zehnerpotenz langsamer reagierten als die Arylverbindungen, wurde bei diesen Messungen eine etwas höhere Ac_2O -Ausgangskonzentration gewählt ($[\text{Ac}_2\text{O}]_0 = 7.85$ mol/l, $[\text{C}_6\text{D}_6] = 2$ mol/l, $[\text{RSiCl}_3]_0 = 0.5$ bis 0.7 mol/l). Als innerer Standard wurde Tetramethylsilan zugegeben. Die Reaktionstemperatur betrug 303 K.

Die Organyltrichlorsilane enthalten keine für die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Indikation geeigneten Methylprotonen. Daher konnte die Acetolyse nur über das entstehende Acetylchlorid verfolgt werden. Um Störungen durch Folgereaktionen der entstehenden Organyldichloracetoxysilane zu vermeiden, wurden die Umsetzungen nur bis ca. 25% Umsatz ausgewertet. Die Bestimmung der Acetylchloridkonzentration $[\text{AcCl}]$ aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erfolgte über eine auf TMS bezogene Eichkurve. Aus der Acetylchloridkonzentration wurde die Chlorsilankonzentration mit Hilfe der folgenden Beziehung errechnet:

$$[\text{RSiCl}_3] = [\text{RSiCl}_3]_0 - [\text{AcCl}] \quad (1)$$

Da die Acetanhydridkonzentration auf Grund des großen Überschusses nahezu konstant bleibt, erhält man durch graphische Auswertung der $\lg[\text{RSiCl}_3]$ -t-Wertepaare Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus jeweils fünf Messungen. Die mittlere Fehlergrenze liegt bei $\pm 15\%$. Dieser relativ große Wert ist auf die hohe Beeinflussbarkeit des Systems durch geringe Wasserspuren zurückzuführen.

Modelluntersuchungen unter definierter Wasserzugabe hatten ergeben, daß der durch die schnell verlaufende Hydrolyse freigesetzte Chlorwasserstoff über die Spaltung von Acetanhydrid zusätzlich zur Bildung von Acetylchlorid führt.

Darstellung der Organyltrichlorsilane

Die Darstellung der Organyltrichlorsilane erfolgte nach bekannten Verfahren durch Grignardierung von Siliciumtetrachlorid [5]. Hierbei wurde grundsätzlich von Chlorverbindungen ausgegangen, um einen Chlor-Brom-Austausch zu verhindern. Nur zur Darstellung von $p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{SiCl}_3$ mußte p -Bromfluorbenzol eingesetzt werden. Das auf diese Weise erhaltene p -Fluorphenyltrichlorsilan enthielt daher ca. 10% Bromsilan. Die Reinigung erfolgte durch Überführung in das entsprechende H-Silan mit LiAlH_4 in Diethylether. Das H-Silan wurde anschließend durch Chlorierung in Tetrachlorkohlenstoff in das gewünschte p -Fluorphenyltrichlorsilan überführt. Die $^{29}\text{Si-NMR}$ -Verschiebungen der so hergestellten Organyltrichlorsilane RSiCl_3 betragen: R δ (ppm): Et 14.7; n-Pr 13.1; i-Pr 15.9; n-Bu 13.3; i-Bu 12.0; c-Hex 13.5; $p\text{-MeC}_6\text{H}_4$ -0.21; $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ -0.53; $p\text{-FC}_6\text{H}_4$ -1.13; $m\text{-ClC}_6\text{H}_4$ -1.79.

Ergebnisse und Diskussion

Zunächst wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten von MeSiCl_3 bei unterschiedlichen Essigsäurekonzentrationen ermittelt (Tab. 1). Dabei zeigte sich überraschenderweise, daß die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Essigsäurekonzentration ist. Das bedeutet, daß unter den von uns gewählten Bedingungen Trichlorsilane ausschließlich mit dem Acetanhydrid reagieren. Mono- und Dichlorsilane reagieren dagegen nur mit der Essigsäure und nicht oder nur sehr langsam mit dem Acetanhydrid [2]. Der Acetolyse der Organyltrichlorsilane kann also folgende Bruttogleichung zu Grunde gelegt werden:



Zur Bestimmung der induktiven Reaktionskonstanten ρ wurden unterschiedlich substituierte Aryltrichlorsilane $\text{X-C}_6\text{H}_4\text{SiCl}_3$ mit Acetanhydrid umgesetzt. Tabelle 2 zeigt, daß die Geschwindigkeitskonstanten der Aryltrichlorsilane deutlich von den

Tabelle 1

Geschwindigkeitskonstanten k der Umsetzungen von MeSiCl_3 mit Ac_2O bei unterschiedlichen Essigsäurekonzentrationen; $T = 303 \text{ K}$

[AcOH] ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)	$k \cdot 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
0.38	37
0.66	25
1.0	25
1.6	28

Tabelle 2

Geschwindigkeitskonstanten k der Umsetzungen unterschiedlich substituierter Aryltrichlorsilane $\text{X-C}_6\text{H}_4\text{SiCl}_3$ mit Acetanhydrid; $T = 303 \text{ K}$

	X	$k \cdot 10^4 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\sigma[6]$
1	<i>p</i> -Me	13.8	-0.17
2	H	18.4	0.0
3	<i>p</i> -F	49.5	0.06
4	<i>p</i> -Cl	70.2	0.23
5	<i>m</i> -Cl	115	0.37

Tabelle 3

Relative Geschwindigkeitskonstanten $k(\text{rel})$ der Umsetzung von Alkyltrichlorsilanen RSiCl_3 mit Acetanhydrid; $T = 303 \text{ K}$

	R	$k(\text{rel})$	$E_a[7]$	$E_a[8]$
1	Me	1	0	0
2	Et	0.46	-0.07	-0.28
3	<i>n</i> -Pr	0.29	-0.36	-0.36
4	<i>n</i> -Bu	0.30	-0.39	-0.39
5	<i>i</i> -Bu	0.185	-0.97	-0.65
6	<i>i</i> -Pr	0.12	-0.47	-0.76

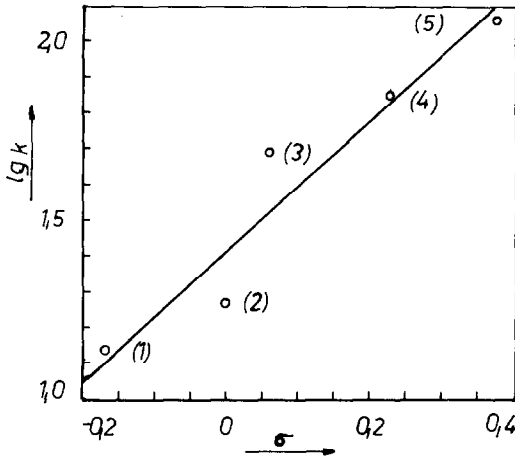


Fig. 1. Ermittlung der induktiven Reaktionskonstanten ρ für die Umsetzung unterschiedlich substituierter Aryltrichlorsilane $X-C_6H_4SiCl_3$ mit Acetanhydrid bei 303 K (Bezifferung vgl. Tab. 2).

induktiven Effekten der Substituenten beeinflusst werden. Elektronenziehende Substituenten beschleunigen die Reaktion. Durch Korrelation der $\lg k$ -Werte mit den σ -Werten wurde ein ρ -Wert von 1.8 ($r = 0.92$) für die Acetolyse der Organyltrichlorsilane erhalten (Fig. 1).

Da sich die Reaktionsgeschwindigkeiten verschieden substituierter Alkyltrichlorsilane ebenfalls deutlich voneinander unterscheiden, müssen auch sterische Einflüsse bei der Acetolyse der Trichlorsilane eine Rolle spielen. Unter Vernachlässigung der geringen induktiven Effekte der Alkylreste wurde die sterische Suszeptibilitätskonstante δ durch Korrelation der $\lg k$ -Werte mit den E_s -Werten der Alkylgruppen bestimmt. Die gefundenen $\lg k$ -Werte korrelieren jedoch nicht in allen Fällen mit den E_s -Werten nach Taft [7]. Dagegen ergibt sich mit den von uns früher bestimm-

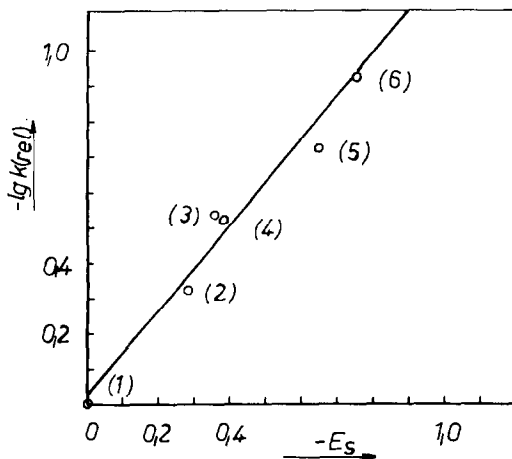


Fig. 2. Ermittlung der sterischen Reaktionskonstanten δ für die Umsetzung von Alkyltrichlorsilanen $RSiCl_3$ mit Acetanhydrid bei 303 K (Bezifferung vgl. Tab. 3).

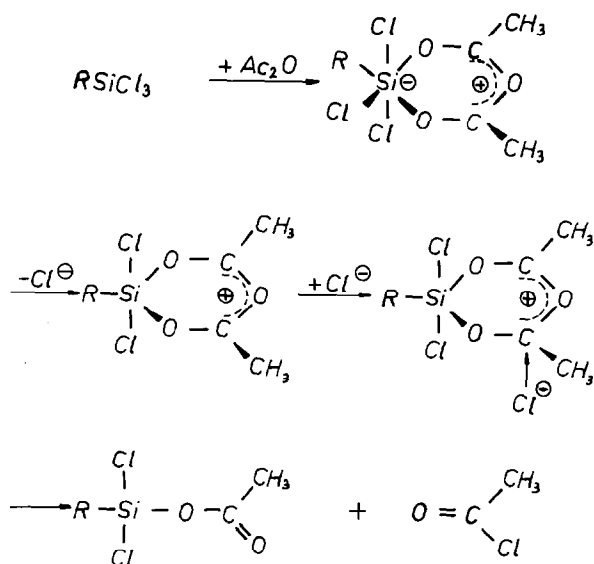


Fig. 3. Mechanismus der Umsetzung von Organyltrichlorsilanen mit Acetanhydrid.

ten E_s -Werten [2,8] (Tab. 3) eine befriedigende Korrelation, die zu einem δ -Wert von 1.2 führt ($r = 0.988$) (Fig. 2).

Für die Acetylyse von Triorganylchlorsilanen mit Essigsäure in Acetanhydrid, bei der nur eine Reaktion mit der Essigsäure stattfindet, wurde ein cyclischer Übergangszustand mit pentakoordiniertem Reaktionszentrum am Si-Atom angenommen [8,9]. Trichlorsilane dagegen reagieren ausschließlich mit Acetanhydrid. Der ρ -Wert dieser Reaktion ist stark positiv, was bedeutet, daß die Elektronendichte am Reaktionszentrum vom Ausgangs- zum Übergangszustand deutlich zunimmt. Deshalb liegt die Vermutung nahe, daß diese Reaktion über eine hexakoordinierte Zwischenverbindung verläuft. Bei den Umsetzungen von Organyltrichlorsilanen und Siliciumtetrachlorid mit Acetylaceton konnten Komplexe ähnlicher Art von West IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Trimethylchlorsilan und Dimethyldichlorsilan dagegen bilden keine derartigen Komplexe [10].

Der hexakoordinierte Komplex sollte unter Abspaltung eines Chloridions weiterreagieren. Anschließend greift ein Chloridion an einem Carbonylkohlenstoff des Acetanhydrids an, und es bilden sich die Endprodukte (Fig. 3).

Literatur

- 1 K. Käppler, U. Scheim, A. Porzel und K. Rühlmann, Z. Chem., 29 (1989) 339.
- 2 U. Scheim, H. Große-Ruyken, K. Rühlmann und A. Porzel, J. Organomet. Chem., 293 (1985) 29.
- 3 H.A. Schuyten, J.W. Weaver und J.D. Reid, J. Am. Chem. Soc., 69 (1947) 2110.
- 4 F.C. Frisch, P.A. Goodwin und R.E. Scott, J. Am. Chem. Soc., 74 (1952) 4584.
- 5 V. Chvalovsky und V. Bazant, Coll. Czech. Chem. Commun., 21 (1953) 93.
- 6 H.H. Jaffé, Chem. Rev., 53 (1953) 191.
- 7 R.W. Taft Jr., in M. Newman (Hrsg.), Steric Effects in Organic Chemistry, Wiley, New York, 1956.
- 8 U. Scheim, K. Rühlmann, H. Große-Ruyken und A. Porzel, J. Organomet. Chem., 314 (1986) 39.
- 9 M.G. Voronkov, R.G. Mirsov, C.V. Basenko und V. Ju. Vitkovskij, Zh. Obshch. Khim., 53 (1983) 707.
- 10 R. West, J. Am. Chem. Soc., 80 (1958) 3246.