

Journal of Organometallic Chemistry, 263 (1984) 145–157
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

ÜBER DIE Si–N-BINDUNG

XLIII*. KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR HYDROLYSE VON SILYLURETHANEN DES TYP $(p\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{Me}_2\text{SiN(Ph)COOEt}$

K. HÄNIG **, H. GROSSE-RUYKEN, K. RÜHLMANN*,

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

und J. SCHLAPA

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

(Eingegangen den 3. Oktober 1983)

Summary

Hydrolysis reactions of silylurethanes $(p\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{Me}_2\text{SiN(Ph)COOEt}$ with $X = \text{MeO}$, Me , H or Cl in aqueous buffer solutions, with pH values from 1.73 to 10.00 and at temperatures of 20, 30, and 40°C were studied.

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

The ρ values of the reactions can be derived from the σ constants given by Jaffé. Activation parameters can be obtained by means of the Arrhenius or Eyring equation.

From the catalytic constants, Brönsted coefficients, ρ values and activation parameters we derive mechanisms for the acid- and general base-catalysed reactions.

Conclusions about these mechanisms are compared with the results obtained with the silylurethanes $\text{Me}_3\text{Si}(p\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{NCOOEt}$.

Zusammenfassung

Die Hydrolyse der Silylurethane $(p\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{Me}_2\text{SiN(Ph)COOEt}$ mit $X = \text{MeO}$, Me , H oder Cl wurde in wässrigen Pufferlösungen bei pH-Werten von 1.73 bis 10.00 und Temperaturen von 20, 30 und 40°C untersucht.

* XLII. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Dissertation K. Hänig, Dresden 1982.

Aus den UV-spektrometrisch entsprechend einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo 1. Ordnung bestimmten Geschwindigkeitskonstanten k_{exp} wurden die Katalysekonstanten für die säure- und basekatalysierten und für die "nichtkatalysierten" Reaktionen $k(\text{H}_3\text{O}^+)$, $k(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, $k(\text{NH}_3)$, $k(\text{OH}^-)$ und k_0 sowie die Brönsted-Koeffizienten für die allgemein basekatalysierten Reaktionen ermittelt.

Mit Hilfe der σ -Werte von Jaffé konnten aus den Katalysekonstanten die ρ -Werte bestimmt werden.

Unter Anwendung der Arrhenius- und der Eyring-Gleichung liessen sich die Aktivierungsparameter berechnen. Aus den Katalysekonstanten, den Brönsted-Koeffizienten, den ρ -Werten und den Aktivierungsparametern werden Schlussfolgerungen auf den Mechanismus der säure- und allgemein basekatalysierten Reaktionen gezogen und mit den Ergebnissen der Untersuchungen über die Silylurethane des Typs $\text{Me}_3\text{Si}(p\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{NCOOEt}$ verglichen.

Einleitung

In vorangegangenen Arbeiten [1,2] wurde die Hydrolyse von Silylurethanen des Typs $\text{Me}_3\text{Si}(p\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{NCOOEt}$ (I) untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Reaktionen säure- und allgemein basekatalysiert ablaufen. Aus den ρ -Werten, den Brönsted-Koeffizienten und den Aktivierungsparametern konnten Aussagen über den Mechanismus der Reaktionen abgeleitet werden.

In Ergänzung dieser Untersuchungen sollten nun Verbindungen des Typs ($p\text{-XC}_6\text{H}_4$) $\text{Me}_2\text{SiN(Ph)COOEt}$ (II) in die Diskussion einbezogen werden.

Experimentelles

Darstellung, Reinigung und Trocknung der Reagenzien und Lösungsmittel

Die Reagenzien und Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet. Es wurde in einer Atmosphäre von trockenem 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. *N*-Phenylurethan und die *p*-substituierten Aryldimethylchloresilane wurden nach bekannten Literaturvorschriften gewonnen [3,4].

Zur Herstellung der Silylurethane wurden jeweils 0.5 mol (11.5 g) in grosse Stücke geschnittenes und von Krusten freies Natrium in 350 ml siedendem Toluol geschmolzen und mit einem schnell laufenden Rührer zu einer grauweisen Suspension zerschlagen. Der auf Zimmertemperatur gekühlten Suspension wurden unter Rühren 0.5 mol (82.5 g) in Toluol gelöstes *N*-Phenyl-*O*-ethylurethan zugesetzt. Anschliessend wurde unter Erwärmen auf 80°C noch 2 h nachgerührt. Danach wurde auf 20°C abgekühlt. Um das ausfallende NaCl in gut filtrierbarer Form zu erhalten, wurden zunächst 3 g trockenes Natriumchlorid zugesetzt und danach 0.5 mol $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl}$ (X = MeO, 100 g; X = Me, 92 g; X = H, 85 g; X = Cl, 103 g) zugetropft. Nach 1 bis 2 Tagen wurde der Niederschlag abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen.

Die Aufarbeitung der Substanzen bereitete ihrer sehr geringen thermischen Belastbarkeit wegen Schwierigkeiten. Bereits oberhalb 70°C zerfielen die *N*-Silyl-

urethane II zumindest teilweise in Phenylisocyanat und das entsprechende Dimethylarylethoxysilan, so dass eine Reinigung der Verbindungen durch Destillation auch im Hochvakuum nicht möglich war.

Beim *N*-Phenyldimethylsilyl-*N*-phenylurethan gelang jedoch eine schnelle Grobdestillation bei 1×10^{-5} Torr und einer Temperatur von 115 bis 118°C. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte, dass nach dieser Operation ein Gemisch aus ca. 20% Dimethylphenylethoxysilan und 80% des gewünschten *N*-Silylurethans vorlag. Bei dem Versuch, die Substanz mit der üblichen Geschwindigkeit zu destillieren, wurden laut ^1H -NMR-Spektrum etwa 50% Ethoxysilan und 50% *N*-Silylurethan erhalten. Da das Dimethylphenylethoxysilan (Kp. 199.5°C) bei einem Vakuum von 10^{-5} Torr bereits bei Zimmertemperatur flüchtig ist, konnte das *N*-Phenyldimethylsilyl-*N*-phenylurethan nach zweistündigem Erwärmen auf 30°C bei einem Vakuum von 10^{-5} Torr (Quecksilberdiffusionspumpe) in reiner Form gewonnen werden. Auch bei den anderen *N*-Aryldimethylsilyl-*N*-phenylurethanen liess sich nach Abtrennen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum entstandenes Aryldimethylethoxysilan im Hochvakuum entfernen. Danach lagen auch diese Verbindungen in annähernd reiner Form vor. Zur Charakterisierung der II wurden n_{D}^{20} , d_4^{20} und die Analysenwerte bestimmt (Tabelle 1). Die für alle II aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren stimmen mit der angenommenen Struktur überein.

Herstellung der Messlösungen

Zunächst wurden Stammlösungen hergestellt. Dabei wurden jeweils 0.1 mol II mit wasserfreiem Dioxan auf 25 ml aufgefüllt.

0.14 bis 0.16 ml Stammlösung wurden mit den wässrigen Pufferlösungen, die 25% Dioxan enthielten, auf 25 ml aufgefüllt. Die Anfangskonzentration an II betrug dann jeweils etwa 10^{-4} mol l $^{-1}$.

Bei den Messungen wurden die folgenden Puffer eingesetzt: pH 1.73–2.96 0.1 M HCl, pH 3.60 bis 5.68 Acetatpuffer (0.1 M CH₃COOH/0.1 M NaOH) und pH 8.00 bis 10.00 Ammoniakpuffer (0.1 M NH₄OH/0.1 M HCl).

Die Ionenstärke wurde mit 0.1 M KCl jeweils auf 2×10^{-2} mol l $^{-1}$ eingestellt.

Durchführung und Auswertung der kinetischen Messungen

Die Hydrolysegeschwindigkeit wurde anhand der Extinktion des bei der Hydro-

TABELLE 1

PHYSIKALISCHE KONSTANTEN UND ANALYSENWERTE DER SILYLURETHANE (*p*-XC₆H₄)Me₂SiN(Ph)COOEt (II)

X	n_{D}^{20}	d_4^{20}	Analysen (Gef. (ber.) (%))			
			C	H	N	Cl
MeO	1.5464	1.0483	65.20 (65.60)	7.01 (7.00)	4.27 (4.25)	–
Me	1.5340	1.0492	68.84 (68.99)	7.35 (7.34)	4.51 (4.47)	–
H	1.5384	1.0507	68.25 (68.20)	7.10 (7.02)	4.66 (4.68)	–
Cl	1.5473	1.1380	60.10 (60.06)	6.00 (5.95)	4.15 (4.17)	10.60 (10.57)

lyse entstehenden silylfreien Urethans ermittelt (UV-Absorptionsmaximum für $C_6H_5NHCOOEt$: 233 nm).

Geringe Beimengungen an freiem Urethan in den Reaktionslösungen störten die kinetischen Messungen nicht. Es wurde ein UV-Vis-Spektrometer des Typs Specord (VEB Carl-Zeiss, Jena) mit thermostatisierbaren 0.5 cm Quarzküvetten verwendet. Die Messungen erfolgten bei 20, 30 und 40°C (vgl. dazu [1]).

Zur Auswertung wurde der Logarithmus der Differenz ΔE zwischen der maximalen Extinktion E_∞ und der Extinktion zur Zeit t E_t gegen die Zeit t aufgetragen. Aus den resultierenden Geraden konnten die Geschwindigkeitskonstanten k_{exp} ermittelt werden.

Ergebnisse und Diskussion

Kinetische Ergebnisse

Die aus den UV-spektrometrisch gemessenen Extinktionswerten bestimmten Geschwindigkeitskonstanten pseudo 1. Ordnung k_{exp} sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Aus den in verdünnter Salzsäure bestimmten Werten für k_{exp} konnten die Katalysekonstanten $k(H_3O^+)$ und k_0 mit Hilfe der Beziehung

$$k_{exp} = k(H_3O^+)[H_3O^+] + k_0$$

ermittelt werden (Fig. 1).

Die Katalysekonstante $k(CH_3COO^-)$ liess sich aus den in Acetatpuffer-Lösungen bestimmten k_{exp} -Werten mit der Beziehung

$$k_{exp} = k(H_3O^+)[H_3O^+] + k_0 + k(CH_3COO^-)[CH_3COO^-]$$

errechnen.

TABELLE 2

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k_{exp} DER HYDROLYSE DER SILYLURETHANE (p - XC_6H_4) $Me_2SiN(Ph)COOEt$ (II) (Ionenstärke 0.02 mol l^{-1})

pH	T (°C)	$k_{exp} \times 10^2$ (min $^{-1}$)			
		X = MeO	Me	H	Cl
1.73	20	5.55	5.92	6.42	7.30
	30	10.80	11.00	12.00	14.10
	40	19.80	20.40	26.50	28.90
2.16	30	7.70	8.20	9.20	11.60
2.96	30	6.40	6.90	8.20	10.70
3.60	20	2.48	2.77	3.46	4.62
	30	6.20	6.60	8.00	10.60
	40	13.90	15.00	17.30	24.80
4.60	30	6.20	6.60	8.00	10.70
5.68	30	6.90	7.30	8.70	12.00
8.00	30	6.30	6.90	8.30	10.70
9.32	20	4.01	4.78	5.98	8.66
	30	8.15	9.76	13.60	22.40
	40	11.50	19.90	28.90	53.30
10.00	30	15.40	21.70	34.70	

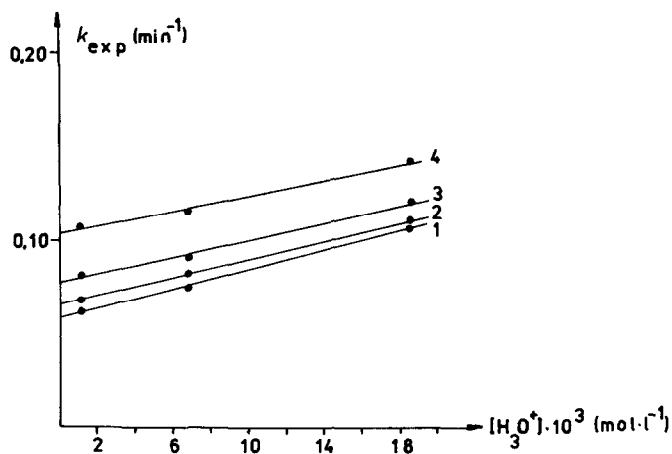


Fig. 1. Ermittlung der Katalysekonstanten $k(\text{H}_3\text{O}^+)$ und k_0 für die Hydrolyse der Silylurethane ($p\text{-XC}_6\text{H}_4$) $\text{Me}_2\text{SiN(Ph)COOEt}$ (II) in verdünnter HCl. (30°C , Ionenstärke: 0.02 mol l^{-1}); (1) $\text{X} = \text{MeO}$; (2) $\text{X} = \text{Me}$; (3) $\text{X} = \text{H}$; (4) $\text{X} = \text{Cl}$.

Zur Ermittlung von $k(\text{NH}_3)$ wurde für die Verbindung $\text{PhMe}_2\text{SiN(Ph)COOEt}$ beim pH 9.12 die NH_3 -Konzentration stufenweise von 0.002 auf 0.02 mol l^{-1} erhöht. $k(\text{NH}_3)$ liess sich dann graphisch durch Auftragen von k_{exp} gegen die NH_3 -Konzentration bestimmen (Fig. 2). Der Ordinatenabschnitt sollte der Grösse $k_0 + k(\text{OH}^-)[\text{OH}^-]$ beim pH 9.12 entsprechen. Mit dem bereits bekannten Wert für k_0 ergibt sich k_{OH^-} zu $2.53 \times 10^3 \text{ (l mol}^{-1} \text{ min}^{-1})$.

Die so erhaltenen Werte für $k(\text{NH}_3)$ und $k(\text{OH}^-)$ stimmen gut mit den für II, $\text{X} = \text{H}$ aus den k_{exp} -Werten für pH 8.00, 9.32 und 10.00 errechneten überein, was uns erlaubte, die Katalysekonstanten für die Silylurethane II, $\text{X} = \text{MeO}$, Me und Cl direkt aus k_{exp} zu berechnen. Die so gewonnenen Werte enthält Tabelle 3.

Aus den Katalysekonstanten k_0 (gleich $k(\text{H}_2\text{O})[\text{H}_2\text{O}]$), $k(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, $k(\text{NH}_3)$ und $k(\text{OH}^-)$ konnten die Brönsted-Koeffizienten für die allgemeine Basekatalyse bestimmt werden (Fig. 3; vgl. dazu [1]). Die erhaltenen Werte stimmen für alle II innerhalb der Fehlergrenze überein und betragen für $\lg G_B - 2.3$ und für $\beta 0.3$.

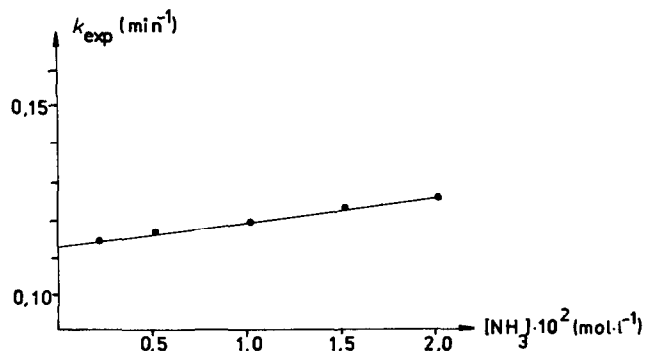


Fig. 2. Ermittlung der Katalysekonstanten $k(\text{NH}_3)$ und $k(\text{OH}^-)$ für die Hydrolyse von $\text{PhMe}_2\text{SiN(Ph)COOEt}$ bei einem pH-Wert von 9.12 (30°C , Ionenstärke 0.02 mol l^{-1}).

TABELLE 3

KATALYSEKONSTANTEN FÜR DIE SAURE- UND BASEKATALYSIERTE HYDROLYSE DER Silylurethane ($p\text{-XC}_6\text{H}_4$)Me₂SiN(Ph)COOEt (II) (Ionenstärke 0.02 mol l⁻¹)

X	T (°C)	$k(\text{H}_3\text{O}^+)^a$	$k_0 \times 10^{2b}$	$k(\text{CH}_3\text{COO}^-)^a$	$k(\text{NH}_3)^a$	$k(\text{OH}^-) \times 10^{-2a}$
MeO	20	1.7	2.5			7.4
	30	2.5 ± 0.1	5.9 ± 0.12	0.8^d	0.2	9.0
	40	3.2	14.0			11.5
Me	20	1.7	2.8			9.6
	30	2.3 ± 0.5	6.6 ± 0.58	0.8^d	0.3	14.0
	40	2.9	15.0			23.5
H	20	1.6	3.5			12.0
	30	2.2 ± 0.2	7.7 ± 0.24	0.8 ± 0.1^c	0.4 ± 0.1	25.3 ± 0.65
	40	2.7	17.0			55.6
Cl	20	1.6	4.6			19.3
	30	1.9 ± 0.1	10.4 ± 0.10	1.6^d	0.7	53.0
	40	2.2	25.0			136.0

^a (l mol⁻¹ min⁻¹). ^b (min⁻¹). ^c Bei pH 9.12 ermittelt. ^d Aus k_{exp} bei pH 8, 9.32 und 10 errechnet.

Beim Auftragen der Katalysekonstanten gegen die σ -Werte von Jaffé [5] ergaben sich Geraden, die eine Ermittlung der ρ -Werte zuließen (Fig. 4 und Tabelle 4).

In Tabelle 5 sind die Katalysekonstanten, die ρ -Werte und die Brönsted-Koeffizienten der Silylurethane II den Werten gegenübergestellt, die mit den Silylurethanen I erhalten wurden.

Die Berechnung der Aktivierungsparameter erfolgte mit Hilfe der Arrhenius- bzw. der Eyring-Gleichung, wobei die in Tabelle 3 enthaltenen Werte für $k(\text{H}_3\text{O}^+)$, k_0 und $k(\text{OH}^-)$ zugrunde gelegt wurden.

Tabelle 6 gibt die Aktivierungsparameter für die Silylurethane II wieder. Auch in diese Tabelle wurden zum besseren Vergleich die Werte für die Silylurethane I mit aufgenommen.

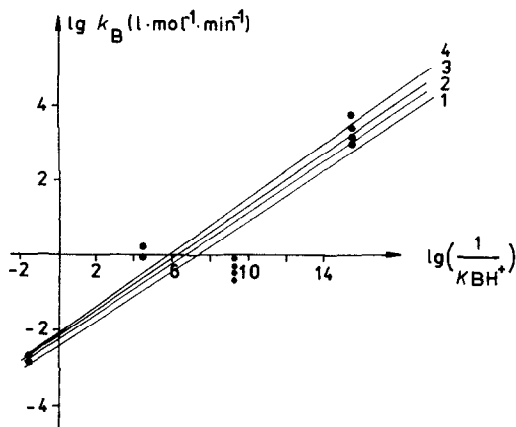


Fig. 3. Bestimmung der Brönsted-Koeffizienten für die allgemein basekatalysierte Hydrolyse der Silylurethane ($p\text{-XC}_6\text{H}_4$)Me₂SiN(Ph)COOEt (II) bei 30°C; (1) X = MeO; (2) X = Me; (3) X = H; (4) X = Cl.

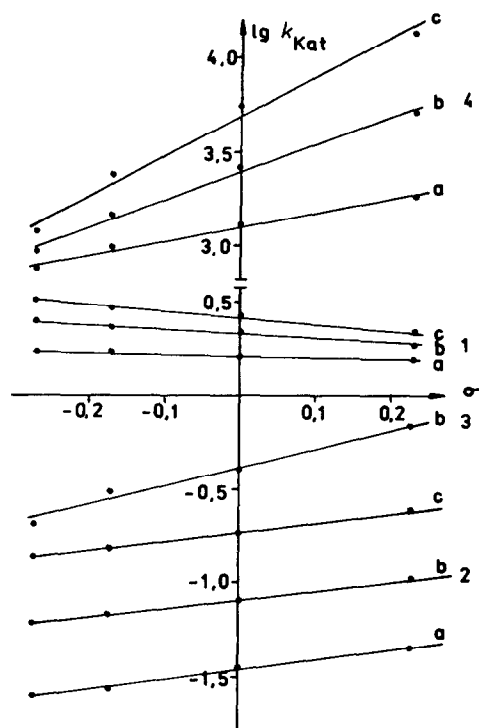


Fig. 4. Bestimmung der ρ -Werte aus den Katalysekonstanten für die Hydrolyse der Silylurethane ($p\text{-XC}_6\text{H}_4$) $\text{Me}_2\text{SiN(Ph)COOEt}$ (II) (1) $k(\text{H}_3\text{O}^+)$; (2) k_0 ; (3) $k(\text{NH}_3)$; (4) $k(\text{OH}^-)$; (a) bei 20°C; (b) bei 30°C; (c) bei 40°C.

Die letzte Abbildung (Fig. 5) zeigt die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die Hydrolyse der Silylurethane II vom pH-Wert. Die Kurven $\lg k$ gegen pH haben eine ähnliche Gestalt wie die bei den Silylurethanen I erhaltenen [2]. Auch bei den Silylurethane II werden diese Kurven erwartungsgemäss durch elektronenziehende Substituenten in Richtung niedriger pH-Werte verschoben.

Mechanistische Deutung

In den ersten Mitteilungen dieser Reihe [1,2] wurden kinetische Untersuchungen zur Hydrolyse der Silylurethane $\text{Me}_3\text{Si}(p\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{NCOOEt}$ (I) beschrieben.

Die nun bearbeiteten Silylurethane ($p\text{-XC}_6\text{H}_4$) $\text{Me}_2\text{SiN(Ph)COOEt}$ (II) un-

TABELLE 4

ρ -WERTE FÜR DIE SÄURE- UND BASEKATALYSIERTE HYDROLYSE DER SILYLURETHANE (II)

T (°C)	ρ bestimmt aus			
	$k(\text{H}_3\text{O}^+)$	k_0	$k(\text{NH}_3)$	$k(\text{OH}^-)$
20	-0.1	0.5	—	0.8
30	-0.2	0.5	1.0	1.6
40	-0.3	0.5	—	2.1

TABELLE 5

KATALYSEKONSTANTEN, ρ -WERTE UND BRÖNSTED-KOEFFIZIENTEN FÜR DIE HYDROLYSE DER SILYLURETHANE I = $\text{Me}_3\text{Si}(p\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{NCOOEt}$ UND II = $(p\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{Me}_2\text{SiN}(\text{Ph})\text{COOEt}$ (30°C, Ionenstärke 0.02 mol l⁻¹)

X	$k(\text{H}_3\text{O}^+)^a$		$k_0 \times 10^2^b$		$k(\text{CH}_3\text{COO}^-)^a$		$k(\text{NH}_3)^a$		$k(\text{OH}^-) \times 10^{-3}^a$	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
MeO		2.5		5.9		0.8		0.2		0.9
Me	19.8	2.3	2.3	6.6	0.4	0.8	2.0	0.3	2.65	1.4
H	15.2	2.2	3.0	7.7	0.5	0.8	2.8	0.4	4.2	2.5
Cl	8.7	1.9	6.3	10.4	0.8	1.6	4.0	0.7	8.9	5.3
ρ	-0.9	-0.2	+1.1	+0.5	+0.8	-	+0.8	+1.0	+1.4	+1.6
					I		II			
					0.4		0.3			
$\lg G_B$					-2.5 ^c		-2.3			

^a (l mol⁻¹ min⁻¹). ^b (min⁻¹). ^c Für I, X = H.

terscheiden sich von den Silylurethanen I erstens durch den Ersatz einer Methylgruppe am Si-Atom durch einen Arylrest und zweitens dadurch, dass die Substituenten eines Phenylrestes am Si- und nicht am N-Atom variiert werden.

Zunächst soll der Einfluss des Phenylrestes auf die Elektronendichte am Si-Atom diskutiert werden. Für einen Trimethylsilylrest am aromatischen Ring werden zumeist negative σ -Werte angegeben [6,7], d.h. der Trimethylsilylrest erhöht die Basizität des aromatischen Ringes. Das ist gleichbedeutend mit einem Elektronenzug des Phenylrestes gegenüber dem Si-Atom. In Übereinstimmung damit wurde gefunden, dass bei Chlorsilanen der Ersatz von Isopropyl- oder Cyclohexylgruppen am Si-Atom durch Phenylreste nucleophile Substitutionen begünstigt [8,9]. Allerdings wurden in beiden Arbeiten die sterischen Effekte nicht exakt berücksichtigt.

TABELLE 6

AKTIVIERUNGSPARAMETER FÜR DIE SÄURE- UND BASEKATALYSIERTE HYDROLYSE DER SILYLURETHANE I = $\text{Me}_3\text{Si}(p\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{NCOOEt}$ UND II = $(p\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{Me}_2\text{SiN}(\text{Ph})\text{COOEt}$

k	X	E_A (kJ mol ⁻¹)		$\Delta H^\ddagger$ (30°C) (kJ mol ⁻¹)		$\Delta S^\ddagger$ (30°C) (J mol ⁻¹ K ⁻¹)		$\Delta G^\ddagger$ (30°C) (kJ mol ⁻¹)	
		I	II	I	II	I	II	I	II
$k(\text{H}_3\text{O}^+)$	MeO		23		21		-208		82
	Me	57	20	55	18	-73	-213	77	82.5
	H	58	20	55	17	-75	-215	78	82.5
	Cl	46	13	44	11	-114	-240	79	83
k_0	MeO		66		63		-93		91.5
	Me	67	64	65	62	-96	-97	98	91.5
	H	71	61	68	59	-78	-106	93	91
	Cl	56	64	51	61	-126	-95	91	90
$k(\text{OH}^-)$	MeO		17		14		-175		67
	Me	19	34	16	32	-159	-114	64	66
	H	24	58	21	56	-139	-30	63	64.5
	Cl	24	75	21	72	-132	+31	61	62.5

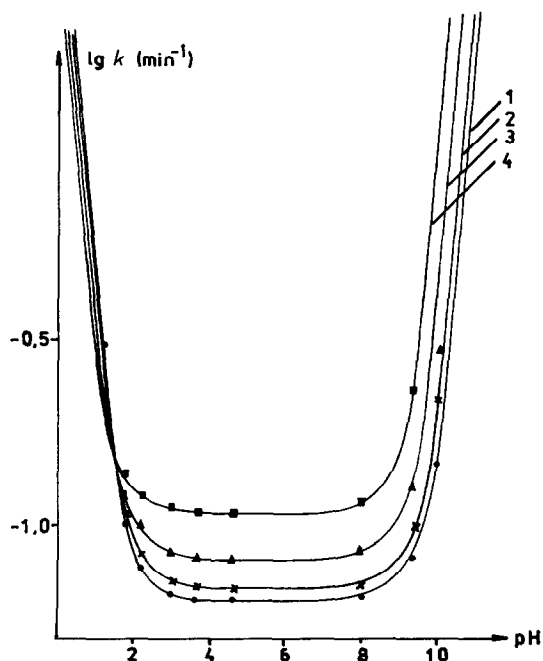


Fig. 5. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k (berechnet aus $k(\text{H}_3\text{O}^+)[\text{H}_3\text{O}^+]$, k_0 und $k(\text{OH}^-)[\text{OH}^-]$) für die Hydrolyse der Silylurethane ($p\text{-XC}_6\text{H}_4$) $\text{Me}_2\text{SiN(Ph)COOEt}$ (II) vom pH-Wert; (1) und ● $\text{X} = \text{MeO}$; (2) und × $\text{X} = \text{Me}$; (3) und ▲ $\text{X} = \text{H}$; (4) und ■ $\text{X} = \text{Cl}$. ●, ×, ▲ und ■ sind gemessene Werte, bei denen die Beiträge der allgemeinen Basekatalyse durch CH_3COO^- und NH_3 subtrahiert wurden.

In einigen Fällen wurden jedoch auch positive σ -Werte ermittelt [7]. Das ist vor allem dann der Fall, wenn der Phenylrest neben der Trimethylsilylgruppe elektronendrückende Substituenten trägt [10]. Eindeutig elektronenziehend wirken Silylreste mit elektronegativen Substituenten. So wurde die Stabilität der Si-Phenyl-Bindung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ gegenüber dem Angriff von Säuren mit der verringerten Basizität des Phenylringes in dieser Verbindung erklärt [11]. Interessant ist in diesem Zusammenhang eine Untersuchung von Chvalovský über das Bindungsmoment der Si-Phenyl-Bindung [12]. In der Reihe $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_{3-n}\text{Cl}_n$ mit $n = 0$ bis 3 kehrt sich das Bindungsmoment bei $n = 2$ um. Im Trimethylphenylsilan und auch noch im Dichlordimethylphenylsilan zieht der Phenylring Elektronen an. Erst vom Dichlormethylphenylsilan ab ist das Si-Atom der Elektronenakzeptor.

Im Fall der Silylurethane ist als weitere Einflussgrösse die Si-N-Bindung zu berücksichtigen. Die Basizität der Aminosilane ist deutlich geringer als die der silylfreien Amine, weil das freie Elektronenpaar des Stickstoffs in Form von Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen vom Si-Atom beansprucht wird. Das bedeutet eine Erhöhung der Elektronendichte am Si-Atom. Bei den Silylurethanen konkurriert jedoch die Carboxygruppe mit dem Silylrest um das freie Elektronenpaar am N, so dass der Carbamoylrest insgesamt vermutlich eine schwach elektronenanziehende Wirkung auf das Si-Atom ausübt. Aus den dargelegten Gründen sollte der aromatische Ring die Elektronendichte am Si-Atom der Silylurethane II herabsetzen, wobei die Substituenten am Phenylrest abschwächend ($\text{CH}_3\text{O}-$, CH_3-) oder

verstärkend (Cl-) wirken können. Im Übergangszustand auftretende negative Ladungen sollten also besser stabilisiert werden können als positive.

Bemerkbar machen sollte sich weiterhin der sterische Einfluss des Phenylrestes [13].

Das Absinken von $k(\text{H}_3\text{O}^+)$ und die drastischen Änderungen der Aktivierungsgrößen für die sauer katalysierte Hydrolyse beim Übergang von den Silylurethanen I zu den Silylurethanen II (Tabellen 5 und 6) beruhen sicher zum Teil auf den gewachsenen sterischen Anforderungen am Reaktionszentrum. Die wesentlich geringeren Unterschiede in den Katalysekonstanten und Aktivierungsgrößen für die nicht- und basekatalysierten Reaktionen der I und II, bei denen sich die sterischen Verhältnisse analog ändern, und die Tatsache, dass die Erniedrigung der Aktivierungsentropie für die sauer katalysierte Hydrolyse beim Übergang von den Silylurethanen I zu den Silylurethanen II mit einer gleichsinnigen Senkung der Aktivierungsenthalpie gekoppelt ist (Tabelle 6), deuten auf die Mitwirkung von Solvationseffekten hin. Diese Effekte lassen sich mit der bereits diskutierten geringeren inneren Stabilisierbarkeit von im Übergangszustand auftretenden positiven Ladungen aufgrund des elektronenanziehenden Effektes der Phenylgruppe am Si-Atom deuten. Die niedrigen negativen ρ -Werte der sauer katalysierten Hydrolysen wurden in der ersten Veröffentlichung dieser Reihe [2] damit erklärt, dass im Übergangszustand schon ein merklicher nucleophiler Angriff am Siliciumatom angenommen werden muss. Diese für die Silylurethane II wegen der erhöhten Acidität in verstärktem Masse geltende Erklärung wird inhaltlich mit der vorstehend dargelegten nahezu identisch, wenn man für die Solvation bevorzugt das Wasser des Lösungsmittelgemisches verantwortlich macht.

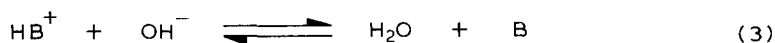
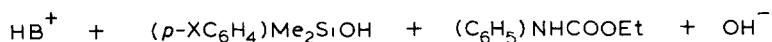
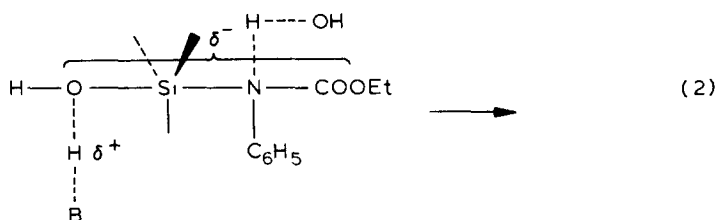
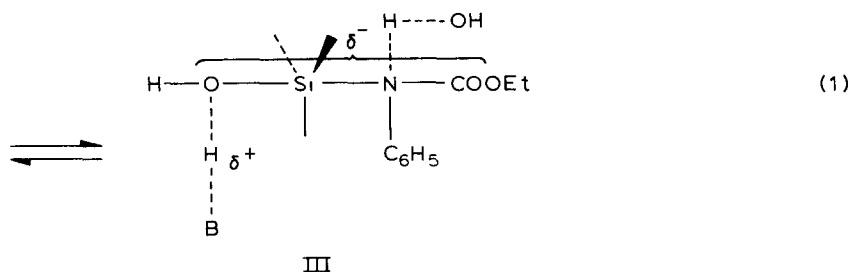
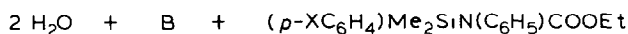
In der zweiten Veröffentlichung dieser Reihe [1] wurde die Möglichkeit des Einflusses von $(p \rightarrow d)_\pi$ -Wechselwirkungen auf die Grösse von $\Delta H^\ddagger$ bei der sauer katalysierten Hydrolyse diskutiert. In Übereinstimmung mit Beobachtungen von Lasocki [14] hätte auch bei den Silylurethanen I eine durch elektronendrückende Substituenten am N-Atom im Ausgangszustand verursachte Bindungsverstärkung durch eine derartige Wechselwirkung Beiträge zum Anstieg von $\Delta H^\ddagger$ beim Übergang von I, X = Cl zu I, X = Me liefern können. Es wurde jedoch schon an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass diese Einflüsse wegen der elektronenanziehenden Ethoxycarbonylgruppe am N, wenn überhaupt vorhanden, nur sehr schwach sein sollten. Es zeigt sich nun, dass bei den Silylurethanen II, bei denen die Substituenten am Si und nicht am N variiert werden, die gleichen Abstufungen von $\Delta S^\ddagger$ und $\Delta H^\ddagger$ wie bei den Silylurethanen I auftreten. $(p \rightarrow d)_\pi$ -Wechselwirkungen sollten $\Delta H^\ddagger$ hier jedoch im entgegengesetzten Sinne beeinflussen. Daraus kann man schliessen, dass $(p \rightarrow d)_\pi$ -Wechselwirkungen zwischen Si und N bei den Silylurethanen I und II keinen nachweisbaren Einfluss ausüben.

Innerhalb der Reihe der Silylurethane II sinken die Aktivierungsentropien $\Delta S^\ddagger$ und gleichsinnig die Aktivierungsenthalpien $\Delta H^\ddagger$ für die sauer katalysierte Hydrolyse von II, X = MeO zu II, X = Cl ab. Das kann wie bei den Silylurethanen I mit einer Zunahme der Solvation aufgrund abnehmender innerer Stabilisierung erklärt werden. Auch in diesem Falle lässt sich jedoch die Zunahme der Solvation ebenso als eine bei steigender Acidität und bei abnehmenden k -Werten zu erwartende Verschiebung des Übergangszustandes in Richtung auf die Produkte, d.h. als eine zunehmende Annäherung des nucleophilen Reagenzes im Übergangszustand interpretieren.

Der ρ -Wert für $k(\text{H}_3\text{O}^+)$ ist bei den Silylurethanen II mit 0.2 deutlich kleiner als bei den Silylurethanen I. Das war zu erwarten, da die im Übergangszustand auftretende, bevorzugt am N lokalisierte Ladung durch Substituenten am N (Silylurethane I) stärker beeinflusst werden sollte als durch Substituenten am Si (Silylurethane II).

Bei den durch NH_3 und OH^- katalysierten Hydrolysen sind die ρ -Werte für die Silylurethane II gegenüber den bei den Silylurethanen I gefundenen Werten erhöht. Auch das war zu erwarten, da die Substituenteneffekte bei den Verbindungen II direkt auf das Reaktionszentrum, d.h. das Si-Atom, einwirken, bei den Verbindungen I dagegen auf das benachbarte N-Atom. Die Erhöhung dieser ρ -Werte ist jedoch im Vergleich zur Änderung des ρ -Wertes für $k(\text{H}_3\text{O}^+)$ nur gering. Das kann einmal mit der Möglichkeit zusammenhängen, die negative Ladung vom Si-Atom über das N-Atom bis hin zur Ethoxycarbonylgruppe zu übertragen, wodurch bewirkt wird, dass die Unterschiede der Ladungsänderung am Si- und am N-Atom nur gering sind. Zum anderen kann zusätzlich der oben erwähnte, Ladungsunterschiede ausgleichende Einfluss der Si-Phenyl-Bindung wirksam werden.

Der Brönsted-Koeffizient für die Silylurethane II ist kleiner als der für die Silylurethane I gefundene. Das kann als ein weiterer Hinweis auf den elektronen-



ziehenden, die Acidität erhöhenden Einfluss des zusätzlichen Phenylringes gewertet werden.

Wie schon bei den Silylurethanen I ist auch bei den Silylurethanen II der ρ -Wert für $k(\text{OH}^-)$ zu hoch. Die Ursache könnte wiederum in einem Übergang des Mechanismus von $S_N2\text{-Si}$ nach $S_N2^{**}\text{-Si}$ [15] zu suchen sein (vgl. [2]). III trägt dann nicht mehr den Charakter eines Übergangszustandes. Es wird vielmehr zu einem im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gebildeten Addukt, das nachfolgend in die Produkte zerfällt.

Zu unerwarteten Ergebnissen führte die Bestimmung der Aktivierungsparameter für die basekatalysierte Hydrolyse der Silylurethane II. Während bei den Silylurethanen I die Aktivierungsentropien $\Delta S^\ddagger$ von $k(\text{H}_3\text{O}^+)$ zu $k(\text{OH}^-)$ hin drastisch abnehmen, verbunden mit einer gleichsinnigen Abnahme von $\Delta H^\ddagger$, was mit einer Stabilisierung des Übergangszustandes (möglicherweise Übergang von $S_N2\text{-Si}$ - zu $S_N2^{**}\text{-Si}$ -Mechanismen) erklärt werden kann, nehmen bei den Silylurethanen II die Aktivierungsentropien in der gleichen Richtung zu. Und mit Ausnahme von II, X = MeO steigen auch die Aktivierungsenthalpien von $k(\text{H}_3\text{O}^+)$ zu $k(\text{OH}^-)$ an. Besonders stark sind die Unterschiede der Aktivierungsgrößen für die durch OH^- katalysierte Hydrolyse der Silylurethane II beim Übergang von X = MeO zu X = Cl. Bei den Silylurethanen I wurde die gleichsinnige Zunahme von $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ von I, X = Me zu I, X = Cl mit einer Zunahme der inneren Stabilisierung der negativen Ladung des Übergangszustandes oder des intermediär gebildeten Adduktes (III) interpretiert, wodurch es zu einer Abnahme der Solvation kommt. Diese Einflüsse sollten bei den Silylurethanen II in gleicher Weise, jedoch wegen des Phenylrestes am Si-Atom eher in abgeschwächter Form wirken.

Andererseits führt aber die elektronenanziehende Wirkung des Phenylkernes am Silicium bei den Silylurethanen II zu einer im Vergleich zu den Silylurethanen I höheren Acidität und mit zunehmender Acidität des Substrates sollte die Stabilität von III weiter zunehmen [16]. So könnten die starken Änderungen von $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ im Bereich der durch OH^- katalysierten Hydrolyse möglicherweise auf einer Änderung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes beruhen. Durch die weitere Zunahme der Stabilität des Adduktes III wird nicht mehr seine Bildung, sondern sein Zerfall geschwindigkeitsbestimmend. In der Nomenklatur von Sommer [15] ausgedrückt wäre das ein Übergang von einem $S_N2^{**}\text{-Si}$ - (Silylurethane I) zu einem $S_N2^*\text{-Si}$ -Mechanismus (Silylurethane II).

Ein zusätzlicher Hinweis dafür, dass nicht nur bei der durch H_3O^+ -sondern auch bei der durch OH^- -Ionen katalysierten Hydrolyse der Silylurethane II Solvatationseffekte eine wichtige Rolle spielen, ist die Zunahme der ρ -Werte mit der Temperatur (Tabelle 4), was am besten mit einer Abschwächung der ladungsstabilisierenden Solvation bei steigenden Temperaturen erklärt werden kann.

Dank

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

Literatur

- 1 K. Häng, H. Grosse-Ruyken und K. Rühlmann, J. Organomet. Chem., 262 (1984) 143.
- 2 H. Grosse-Ruyken, K. Hanig, S. Wagner, K. Rühlmann und J. Schlapa, J. Organomet. Chem., 260 (1984) 51.

- 3 Th. Wilm und G. Wischin, Liebigs Ann. Chem., 147 (1868) 157.
- 4 V. Bažant, V. Chvalovský und J. Rathouský, Organosilicon Compounds, Bd. 2.1. und 4.1. Publ. House of Czech. Acad. Sci., Prague, 1965 und 1973.
- 5 H.H. Jaffé, Chem. Reviews, 53 (1953) 191.
- 6 C.W. McGary, Y. Okamoto und H.C. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 77 (1955) 3037.
- 7 H.C. Brown und Y. Okamoto, J. Amer. Chem. Soc., 80 (1958) 4979.
- 8 A.D. Allen und G. Modena, J. Chem. Soc., (1957) 3671.
- 9 J.R. Chipperfield und R.H. Prince, J. Chem. Soc., (1963) 3567.
- 10 S.V. Sunthakar und H. Gilman, J. Org. Chem., 15 (1950) 1200.
- 11 A.Ya. Yakubovich und G.V. Motsarev, Zh. Obshch. Khim., 25 (1955) 1748.
- 12 V. Chvalovský und V. Bažant, Helv. Chim. Acta, 52 (1969) 2398.
- 13 V.P. Mileshekevich, G.A. Nikolaev, V.F. Evdokimov und A.V. Karlin, Zh. Obshch. Khim., 41 (1971) 634.
- 14 Z. Lasocki und J. Kowalski, J. Organomet. Chem., 152 (1978) 45.
- 15 L.H. Sommer, Stereochemistry, Mechanism and Silicon, McGraw-Hill Inc., New York, 1965.
- 16 W.P. Jencks, Accounts Chem. Res., 9 (1976) 425.