

Zur Synthese von Siloxanen

VIII *. Zum Mechanismus der Säurekatalyse bei der Hydrolyse von Chlorsiloxanen

J. Brumme, U. Scheim, A. Porzel,

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

K. Rühlmann* und H. Grosse-Ruyken

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

(Eingegangen den 10. April 1987)

Abstract

The kinetics of the hydrolysis of 1-chloro-1-cyclohexyl-3,3-dimethyl-1,3-diphenyl-disiloxane (**1a**) and -disilamethylene (**1b**) in aqueous dioxane was investigated by ^1H NMR spectroscopy in the presence of HCl or HClO_4 . The results show that the acceleration of hydrolysis by acids is caused mainly by proton catalysis, which for **1a** is based to a large extent on protonation of the siloxane oxygen.

Zusammenfassung

Die Hydrolyse von 1-Chlor-1-cyclohexyl-3,3-dimethyl-1,3-diphenyldisiloxan (**1a**) und -disilamethylen (**1b**) in wässrigem Dioxan wurde in Gegenwart von HCl oder HClO_4 mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie kinetisch untersucht. Die Ergebnisse sprechen dafür, dass die Beschleunigung der Hydrolyse durch Säuren im wesentlichen auf einer Protonenkatalyse beruht, die bei **1a** zum überwiegenden Teil in einer Protonierung des Siloxansauerstoffs besteht.

Einleitung

In der ersten Mitteilung zur Hydrolyse von Chlorsiloxanen in Dioxan-Wasser [2] wurde berichtet, dass diese Reaktion durch Säuren katalysiert wird. Da HClO_4

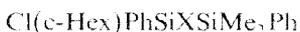
* VII. Mitteilung siehe Ref. 1.

dabei eine etwa 20-mal so starke Wirkung zeigte wie HCl, wurde eine spezifische Säurekatalyse in Form eines vorgelagerten Protonierungsgleichgewichtes vermutet. Diese Annahme konnte durch das gefundene Zeitgesetz gestützt werden, in das die HCl-Konzentration mit dem Exponenten 0,5 eingeht.

Für den elektrophilen Angriff des Protons kommt in erster Linie der Siloxansauerstoff [3], prinzipiell aber auch das bei der Hydrolyse abzulösende Cl-Atom [4–6] in Frage. So wurde von Allen und Modena [4] auch bei der Hydrolyse von Chlorsilanen eine katalytische Wirkung durch Säuren festgestellt. Da HClO_4 wiederum eine etwa 20-mal so starke Wirkung zeigte wie HCl, muss auch in diesem Fall an eine Protonenkatalyse gedacht werden.

Es sollte nun anhand der Hydrolyse analoger Chlordisiloxane und -disilamethylene in Gegenwart von Säuren versucht werden, den bevorzugten Ort der Protonierung bei der säurekatalysierten Hydrolyse von Chlorsiloxanen zu ermitteln.

Die ersten Untersuchungen [2] hatten gezeigt, dass die Hydrolyse der Diarylchlordisiloxane so rasch verläuft, dass sie nur unter besonderen Bedingungen NMR-spektroskopisch verfolgt werden kann. Aus diesem Grunde wurden in [2] schliesslich Diarylchlorpentasiloxane eingesetzt. Wegen ihrer komplizierten Struktur waren diese Verbindungen als Modellsubstanzen für die nun geplanten Untersuchungen nicht geeignet. Inzwischen wurde jedoch von uns gefunden [7], dass der sterische Einfluss des Cyclohexylrestes ($E_s = -0.79$) etwa dem der $(\text{Me}_2\text{SiO})_2\text{Si}(\text{Me})\text{O}$ -Gruppe ($E_s = -0.77$) entspricht. Daher wurden die Cyclohexylderivate **1a** und **1b** als Modellverbindungen synthetisiert.



(**1a**: X = O; **1b**: X = CH_2)

Erwartungsgemäss verlief die Hydrolyse dieser Substanzen auch mit einem Überschuss an Säure und Wasser so langsam, dass sie mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bequem kinetisch verfolgt werden konnte.

Experimentelles

Darstellung der Substanzen

Darstellung von Cl(c-Hex)PhSiOSiMe₂Ph (1a). Aus Dichlordimethylsilan*, Brombenzen und Mg wurde wie in [8] beschrieben Chlordimethylphenylsilan gewonnen und mit $\text{Et}_2\text{O}/\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}$ in das Dimethylphenylsilanol (**2**) übergeführt [9]. Durch Addition von HSiCl_3 * an Cyclohexen wurde analog [10] Trichlorcyclohexylsilan erhalten, das anschliessend mit Chlorbenzen und Mg in THF zu Dichlorcyclohexylphenylsilan (**3**) umgesetzt wurde.

25.9 g (0.1 mol) **3** und 7.9 g (0.1 mol) Pyridin in 150 ml Et_2O wurden innerhalb 1 h mit 15.2 g (0.1 mol) **2** in 150 ml Et_2O versetzt und anschliessend eine Stunde unter Rückflusskühlung erhitzt. Das Gemisch wurde filtriert und das Filtrat destillativ aufgearbeitet.

Darstellung von Cl(c-Hex)PhSiCH₂SiMe₂Ph (1b). Durch Gasphasenchlorierung von Chlortrimethylsilan in Anlehnung an [11] wurde Chlor-chlormethyl-dimethyl-

* Für die Bereitstellung dieser Substanzen danken wir dem VEB Chemiewerk Nünchritz.

Tabelle 1

Physikalische Daten und Analysenwerte der im Rahmen dieser Arbeit erstmalig hergestellten Verbindungen

Verbindung	Ausbeute (% d. Theorie)	Kp. (°C/Pa)	n_D^{20}	d_4^{20}	Hydrolysierbares Chlor (%) gef. (ber.)
1a	70	156/27	1.5368	1.1	8.1 (9.4)
1b	33	186–187/13	1.5390	1.1	8.9 (9.5)

silan synthetisiert, das analog [12] mit Chlorbenzen und Mg in THF-Benzen in Chlormethyl-dimethylphenylsilan (**4**) übergeführt werden konnte.

Aus 18.5 g (0.1 mol) **4** in 130 ml THF und 24 g (0.1 g-Atom) Magnesium wurde während 2 h ein Grignard-Reagens hergestellt, das anschliessend innerhalb 1.5 h zu 25.9 g (0.1 mol) **3** in 100 ml Benzin (Kp. 60–85°C) gegeben wurde. Das Gemisch wurde danach 30 min unter Rückflusskühlung erhitzt, filtriert und das Filtrat destillativ aufgearbeitet.

Die physikalischen und analytischen Daten von **1a** und **1b** sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Herstellung der Messlösungen

Hydrolyse in Gegenwart von HCl. 0.48 ml einer durch Einleiten von trockenem HCl in Dioxan hergestellten Dioxan-HCl-Lösung, 0.02 ml C₆D₆, 0.02 ml **1** und TMS wurden im NMR-Probenröhrchen gemischt und auf 30°C temperiert. Nach Aufnahme eines Spektrums wurden 0.02 ml einer Dioxan-Wasser-Lösung, die durch Einwiegen des Wassers und Auffüllen mit Dioxan erhalten wurde, zugesetzt. Das Probenröhrchen wurde kräftig geschüttelt und in das Spektrometer zurückgegeben. Die **1**-Konzentration betrug etwa 0.1 mol l⁻¹.

Hydrolyse in Gegenwart von HClO₄. 0.46 ml Dioxan, 0.04 ml C₆D₆, 0.02 ml **1** und TMS wurden im Probenröhrchen vermischt und auf 30°C temperiert. Nach Aufnahme eines Spektrums wurden 0.02 ml einer Dioxan/HClO₄/H₂O-Lösung zugegeben, zu deren Herstellung von 70%iger wässriger Perchlorsäure ausgegangen wurde. Das Röhrchen wurde kräftig geschüttelt und sofort wieder in das Spektrometer zurückgegeben.

Durchführung und Auswertung der kinetischen Messungen

Die Hydrolyse der Chlorsiloxane wurde ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Für die Messungen wurde ein 80 MHz-Spektrometer vom Typ WP 80-SY der Firma Bruker, Analytische Messtechnik GmbH, Karlsruhe, verwendet. Die Chlorsiloxan-

Tabelle 2

Chemische Verschiebung der zur Bestimmung der Chlordisiloxan- (**1a**)- bzw. -disilamethylen-(**1b**)-Konzentration ausgewählten Methylprotonensignale

Verbindung	δ (ppm)
1a	0.417/0.402
1b	0.329/0.313

Tabelle 3

Geschwindigkeitskonstanten der sauer katalysierten Hydrolyse der Verbindungen Cl(*c*-Hex)-PhSiXSiMe₂Ph (**1**) in Dioxan ($[\text{Si-X-Si-Cl}]_0$ 0,1 mol l⁻¹; $[\text{H}_2\text{O}]_0$ 1 mol l⁻¹; T 30 °C)

[HCl] ₀ (mol l ⁻¹)	$k_{\text{exp}} \times 10^3$ (s ⁻¹) ^a	
	X = O (1a)	X = CH ₂ (1b)
0	6,7	3,2
0,3	7,9	3,1
0,4	9,2	
0,5	10,1	2,5
0,7	12,0	2,8
<hr/>		
[HClO ₄] ₀ (mol l ⁻¹)		
0,01	7,3	2,2
0,02		3,0
0,04	16,5	3,7
0,06		5,0
0,08	21,8	

^a Mittelwerte aus mindestens drei Bestimmungen (Fehlerbreite maximal ± 10%).

konzentration wurde aus der mit Hilfe des inneren Standards (TMS) normierten Fläche eines Methylprotonensignals bestimmt. Die chemischen Verschiebungen der ausgewählten Signale sind in Tabelle 2 angegeben.

Ergebnisse und Diskussion

Aus den *ln c-t*-Wertepaaren liessen sich experimentelle Geschwindigkeitskonstanten pseudo 1. Ordnung $k(\text{exp})$ ermitteln. Dabei konnten die Werte bis zu einem etwa 90%igen Umsatz verwendet werden. Tabelle 3 enthält die so gewonnenen Daten.

Diese Geschwindigkeitskonstanten besitzen nur formale Bedeutung, da sie sich aus Termen für die spontane und für die säurekatalysierte Reaktion zusammensetzen [2].

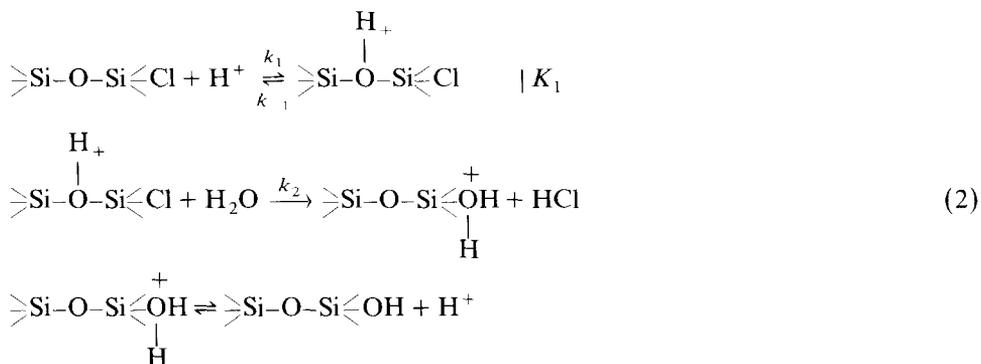
$$k(\text{exp}) = k(0) + k(\text{HCl}) \cdot [\text{HCl}]^n \quad (1)$$

bzw. $k(\text{exp}) = k(0) + k(\text{HCl}) \cdot [\text{HCl}]^n + k(\text{HClO}_4) \cdot [\text{HClO}_4]^m$

Die spontane Hydrolyse nimmt jedoch mit wachsender Säurekonzentration stark an Gewicht ab. Der $k(0)$ -Wert sollte zudem für die beiden Modellverbindungen **1a** und **1b** in der gleichen Grössenordnung liegen. Einmal sind die Strukturen der beiden Verbindungen nahe verwandt, so dass ähnliche sterische Verhältnisse vorliegen sollten, zum anderen wurden von Mileshekevich [14] für die Hydrolyse der Chlorosilane niedrige Reaktionskonstanten ($\rho = 0,62$ und $\delta = 0,61$) gefunden. Aufgrund des schwachen $-I$ -Effektes der Siloxygruppe [13] im Gegensatz zum $+I$ -Effekt der Silylmethylgruppe und des geringeren sterischen Einflusses der Siloxygruppe im Vergleich zur Silylmethylgruppe (grössere Bindungsabstände Si-O und grösserer Winkel Si-O-Si) könnte der $k(0)$ -Wert für **1a** etwas grösser ausfallen als für **1b**.

Aber selbst für die säurekatalysierte Hydrolyse von **1a** und **1b** ist eine unmittelbare Vergleichbarkeit der Geschwindigkeitskonstanten nicht von vornherein gegeben, da beide Reaktionen nach verschiedenen Mechanismen ablaufen könnten.

Für die säurekatalysierte Hydrolyse von Chlorsiloxanen wurde das folgende Schema formuliert [2]:



Die von Allen und Modena beobachtete Säurekatalyse bei der Hydrolyse von Chlorsilanen [4] wurde bisher nicht mechanistisch interpretiert. Es liegt nahe, eine elektrophile Hilfe am abzulösenden Chlor anzunehmen.

Trotzdem sollten qualitative Aussagen mit den von uns ermittelten Geschwindigkeitskonstanten möglich sein, da $k(\text{exp})$ entsprechend dem oben Gesagten in hohem Masse den Einfluss der sauren Katalyse widerspiegelt. Die Werte von Tabelle 3 zeigen, dass Perchlorsäure sowohl bei **1a** als auch bei **1b** eine deutliche katalytische Wirkung ausübt. Da die katalytische Wirkung von HClO_4 auf die Hydrolyse von **1a** wie in früher untersuchten Fällen [2,4] etwa 20-mal so gross ist wie die katalytische Wirksamkeit von HCl , wird die Annahme einer Protonenkatalyse abermals gestützt.

Wir gehen davon aus, dass der bei **1b** beobachtete Einfluss der HClO_4 auch bei **1a** wirksam ist. Bei einer elektrophilen Hilfe am abzulösenden Chlor könnten aufgrund der oben diskutierten Unterschiede in den induktiven Effekten von Siloxy- und Silylmethylgruppe allerdings geringfügige Differenzen in der Stärke auftreten.

Diese Einflüsse würden bei **1a** jedoch nur einen geringen Anteil der beobachteten Wirkung erklären. Der überwiegende Anteil sollte auf einem anderen, **1b** nicht zugänglichen Mechanismus beruhen. Es liegt nahe, als Ursache eine Protonierung des Siloxansauerstoffs entsprechend Gl. 2 anzunehmen [3]. Da ein spektroskopischer Nachweis protonierter Siloxane unter den von uns angewendeten Reaktionsbedingungen nicht möglich war, sollte das Gleichgewicht K_1 weit auf der linken Seite liegen.

Die an analog substituierten Chlordisiloxanen und Chlordisilamethylenen durchgeführten Untersuchungen sprechen somit dafür, dass der überwiegende Anteil der bei der Hydrolyse der Chlorsiloxane beobachteten Protonenkatalyse durch eine Protonierung des Siloxansauerstoffs, ein geringerer Anteil durch andere Effekte verursacht wird, wobei die Annahme einer elektrophilen Hilfe am abzulösenden Chlor plausibel erscheint.

Literatur

- 1 J. Brumme, H. Grosse-Ruyken und K. Rühlmann, *Plaste und Kautschuk*, im Druck.
- 2 K. Rühlmann, J. Brumme, U. Scheim und H. Grosse-Ruyken, *J. Organomet. Chem.*, 291 (1985) 165.
- 3 G.A. Olah, D.H. O'Brien und C.Y. Lui, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 701.

- 4 A.D. Allen und G. Modena, *J. Chem. Soc.*, (1957) 3671.
- 5 R.C. Peterson und S.D. Ross, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3164.
- 6 A.D. Allen und S.Y. Lavery, *Canad. J. Chem.*, 47 (1969) 1263.
- 7 U. Scheim, H. Grosse-Ruyken, K. Rühlmann und A. Porzel, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) 29.
- 8 K.A. Andrianov und N.V. Delasari, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 122 (1958) 393.
- 9 V.P. Mileshkevich, A.A. Ignatiev und A.V. Karlin, *Zh. Obshch. Khim.*, 40 (1970) 1173.
- 10 S.W. Bennett, C. Eaborn und R.A. Jackson, *J. Organomet. Chem.*, 21 (1970) 79.
- 11 V.A. Ponomarenko und V.F. Mironov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 94 (1954) 485.
- 12 L.H. Sommer, G.M. Goldberg, G.H. Barnes und L.S. Stone, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 1609.
- 13 U. Scheim, H. Grosse-Ruyken, K. Rühlmann und A. Porzel, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) 27.
- 14 V.P. Mileshkevich, G.A. Nikolaev, V.F. Evdokimov und A.V. Karlin, *Zh. Obshch. Khim.*, 41 (1971) 634.