

ZUR SYNTHESE VON SILOXANEN

I. DIE HYDROLYSE VON CHLORSILOXANEN

K. RÜHLMANN*, J. BRUMME *, U. SCHEIM und H. GROSSE-RUYKEN

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

(Eingegangen den 25. Februar 1985)

Summary

The kinetics of hydrolysis reactions of some chlorodisiloxanes and of the chloropentasiloxanes $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{Si}(\text{Me})\text{OSiAr}(\text{Cl})\text{OSiMe}_2\text{Ar}'$ (with $\text{Ar} = \text{Ph}$ and $\text{Ar}' = p\text{-ClC}_6\text{H}_4$, C_6H_5 or $p\text{-MeC}_6\text{H}_4$; or $\text{Ar}' = \text{Ph}$ and $\text{Ar} = p\text{-ClC}_6\text{H}_4$, C_6H_5 or $p\text{-MeC}_6\text{H}_4$) in dioxane were studied by ^1H NMR spectroscopy.

Because of their high hydrolysis rate the chlorodisiloxanes can be reacted only with equimolar amounts of H_2O . The formal second order rate constants and also the ρ value evaluated can be used only in a tentative way.

From hydrolysis reactions of the chloropentasiloxanes with an excess of H_2O and different amounts of HCl or HClO_4 the following results were obtained: hydrolysis is catalysed by HCl and HClO_4 . The reaction is of first order with respect to chlorosiloxane. With respect to HCl at a tenfold excess of H_2O the order is in the range 0.5–0.7. Our results indicate, that there is a "non-catalysed" hydrolysis besides the acid catalysed reaction. ρ -Values for the variation of Ar (0.7) and Ar' (0.3) can be derived from the rate constants of the acid catalysed reactions of chloropentasiloxanes with a tenfold amount of water. The results are interpreted in mechanistic terms.

Zusammenfassung

Die Kinetik der Hydrolyse einiger Chlordisiloxane und der Chlorpentasiloxane $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{Si}(\text{Me})\text{OSiAr}(\text{Cl})\text{OSiMe}_2\text{Ar}'$ (mit $\text{Ar} = \text{Ph}$ und $\text{Ar}' = p\text{-ClC}_6\text{H}_4$, C_6H_5 oder $p\text{-MeC}_6\text{H}_4$, bzw. $\text{Ar}' = \text{Ph}$ und $\text{Ar} = p\text{-ClC}_6\text{H}_4$, C_6H_5 oder $p\text{-MeC}_6\text{H}_4$) in Dioxan wurde mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht.

Die Chlordisiloxane reagierten so schnell, dass sie nur mit einer äquimolaren Menge H_2O umgesetzt werden konnten. Mit einem Zeitgesetz 2. Ordnung liessen sich formale Geschwindigkeitskonstanten und ein ρ -Wert ermitteln, die jedoch nur tendenziell wertbar sind.

* Dissertation J. Brumme, Dresden 1983.

Bei den Hydrolysen der Chlorpentasiloxane, die mit einem Überschuss an H_2O und unterschiedlichen Mengen an HCl oder HClO_4 durchgeführt werden konnten, wurden folgende Ergebnisse erhalten: Die Hydrolysen werden durch HCl und HClO_4 katalysiert. Die Reaktionsordnung beträgt in Bezug auf Chlorsiloxan 1, in Bezug auf HCl bei einem 10fachen Wasserüberschuss 0.5–0.7.

Es ergaben sich Hinweise, dass neben der sauer katalysierten Reaktion eine "nichtkatalysierte" Hydrolyse abläuft. Aus den Geschwindigkeitskonstanten der sauer katalysierten Umsetzungen von Chlorpentasiloxanen mit einer 10fachen Wassermenge liessen sich die ρ -Werte für die Variation von Ar (0.7) und Ar' (0.3) berechnen. Die Ergebnisse werden mechanistisch gedeutet.

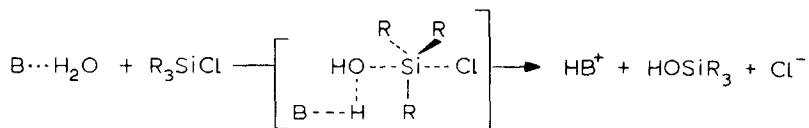
Einleitung

Trotz der hohen Bedeutung der Polysiloxane und der aus ihnen hergestellten Silikonprodukte [1–4] sind bis heute wichtige kinetische und mechanistische Fragen zu den bei der Siloxanherstellung ablaufenden Reaktionen offen geblieben. Das betrifft vor allem den Einfluss induktiver und sterischer Substituenteneffekte sowie des Reaktionsmediums auf die Geschwindigkeit dieser Reaktionen und auf die Lage der sich einstellenden Gleichgewichte. Aus diesem Grunde war auch eine Optimierung der technischen Verfahren bislang nur auf rein empirischem Wege möglich.

Wir haben nun die Untersuchung der bei der Synthese von Siloxanen ablaufenden Reaktionen aufgenommen und möchten hiermit erste Ergebnisse vorlegen.

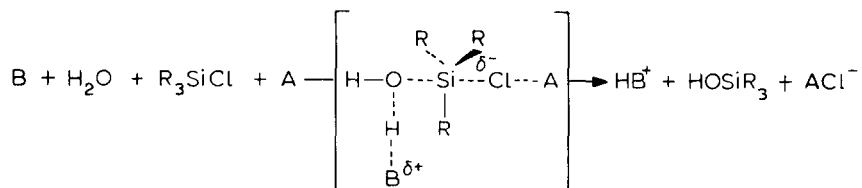
Die Primärreaktion der Siloxangewinnung, die Hydrolyse der Chlorsilane zu Silanolen wurde bereits ausführlich untersucht [5–12]. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen: Die Hydrolyse der Chlorsilane ist eine nukleophile Substitution. Sie wird durch sterisch anspruchsvolle und elektronendrückende Substituenten am Si-Atom gehemmt. Die Ordnung in Bezug auf das Chlorsilan ist stets 1. Die Ordnung in Bezug auf Wasser ist in hydroxylgruppenhaltigen Lösungsmitteln ebenfalls 1, in aprotischen dagegen grösser als 1. In aprotischen Lösungsmitteln werden niedrige positive bis negative, in hydroxylgruppenhaltigen Lösungsmitteln normale Temperaturkoeffizienten für die Geschwindigkeitskonstanten beobachtet. Die Hydrolyse der Chlorsilane wird in aprotischen Lösungsmitteln bei niedrigen Reagenzkonzentrationen durch Cl^- -Ionen, in geringerem Masse auch durch HCl beschleunigt. Die HCl -Katalyse wurde von Allen und Lavery [10] mit einer Basekatalyse durch undissoziierte HCl oder bei der Dissoziation gebildete Cl^- -Ionen erklärt.

Aus diesen Befunden wurde von Allen und Modena der folgende Mechanismus abgeleitet [6].



Da neben der allgemeinen Basekatalyse durch Cl^- -Ionen [6] und möglicherweise HCl [10] bei der Chlorsilan-Hydrolyse auch eine Katalyse durch HClO_4 beobachtet wurde [6], interpretierten Allen und Modena die Katalyse sowohl durch HClO_4 als auch durch HCl als elektrophile Hilfe am abzulösenden Cl -Atom [6]. Verbunden mit

dem Befund, dass die Ordnung in Bezug auf Wasser in inerten Lösungsmitteln stets grösser als 1 ist [6, 8, 10], sprechen die bisher publizierten Ergebnisse für den folgenden Mechanismus der Chlorsilan-Hydrolyse:



wobei A und B Wasser oder Wasserassoziate, B aber auch Cl^- und A auch HCl oder H^+ sein können. Kinetische Untersuchungen zur Hydrolyse von Chlorsiloxanen wurden bisher noch nicht veröffentlicht.

Das Ziel der eigenen Arbeiten war es, mit Hilfe geeigneter Modellverbindungen die Wirkung von Substituenten sowie den Einfluss des Reaktionsmilieus auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Chlorsiloxanen zu studieren. Da in den technischen Verfahren zumeist mit wässriger Salzsäure gearbeitet wird, haben wir und auf die Untersuchung der sauren Hydrolyse beschränkt.

Experimentelles

Trocknung und Reinigung der Lösungsmittel und Substanzen

Diethylether, Tetrahydrofuran und n-Hexan wurden durch Ketyl-trocknung (Kalium, Benzophenon) und anschliessende Destillation gereinigt.

1,4-Dioxan wurde zunächst mit Kaliumhydroxid vorgetrocknet, dann über Natrium unter Rückflusskühlung zum Sieden erhitzt und schliesslich über eine Kolonne in eine Vorlage mit Molsieb A 3/4 destilliert. Pyridin wurde ebenfalls über KOH vorgetrocknet, destilliert und über Molsieb A 3/4 aufbewahrt. Die eingesetzten Chlormethylsilane wurden durch Destillation gereinigt.

Alle Umsetzungen mit hydrolyseempfindlichen Substanzen wurden in einer Atmosphäre von getrocknetem Stickstoff durchgeführt.

Darstellung der Chlordisiloxane $\text{PhMe}_2\text{SiOSiMe}(\text{Ar})\text{Cl}$

Chlordimethylphenylsilan wurde aus Brombenzen und Dichlordimethylsilan gewonnen [13] und mit $\text{Et}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}/\text{NaHCO}_3$ in das Dimethylphenylsilanol übergeführt [14]. Dichlormethyl-*p*-tolyl- [15] und -*p*-chlorphenylsilan [15] wurden aus Trichlormethylsilan und den entsprechenden Grignard-Reagenzien hergestellt, wobei grundsätzlich von den Chlorarenen ausgegangen wurde, um einen Chlor-Brom-Austausch am Siliciumatom zu vermeiden.

0.1 mol ArMeSiCl_2 und 0.1 mol Pyridin in 150 ml Et_2O wurden innerhalb einer Stunde mit 0.1 mol PhMe_2SiOH in 150 ml Et_2O versetzt. Das Gemisch wurde dann 90 min unter Rückflusskühlung zum Sieden erhitzt, filtriert und das Filtrat destillativ aufgearbeitet. Tabelle 1 enthält die physikalischen und analytischen Daten der erhaltenen Verbindungen.

In ähnlicher Weise wurden 1-Chlor-3,3-dimethyl-1,1,3-triphenyldisiloxan [17] und 1-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,3-triphenyl-disiloxan [13] erhalten.

TABELLE 1

PHYSIKALISCHE DATEN UND ANALYSENWERTE DER CHLORDISILOXANE
PhMe₂SiOSiMe(Ar)Cl

Ar	Molmasse Ber. (g mol ⁻¹)	Kp. (°C/Pa)	d_4^{20} (g cm ⁻³)	n_D^{20}	Analysen (Gef. (ber.)(%))			Aus- beute (% d. Theor.)
					C	H	Cl ^a	
C ₆ H ₅	306.9	104/13.3 ^b	1.06	1.5260	58.8 (58.7)	6.3 (6.2)	11.2 (11.6)	65
<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	321.0	103–106/1.3	1.04	1.5252	62.5 (59.9)	6.7 (6.6)	10.6 (11.0)	64
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	341.4	115–116/1.3	1.13	1.5329	53.2 (52.8)	5.5 (5.3)	10.0 (10.4)	57

^a Hydrolysierbares Chlor. ^b Lit.16: Kp.106–113/53.3.

Darstellung der Chlorpentasiloxane (Me₃SiO)₂Si(Me)OSiAr(Cl)OSiMe₂Ar'

3-Chlor-heptamethyl-trisiloxan wurde durch katalytische Äquilibrierung aus Trichlormethylsilan und Hexamethyldisiloxan gewonnen [18] und mit Et₂O/H₂O/NaHCO₃ in das entsprechende Silanol (I) übergeführt [19]. I wurde in der oben beschriebenen Weise mit Trichlorphenyl-, *p*-tolyl- [20] oder *p*-chlorphenylsilan [21] zu den entsprechenden Dichlortetrasiloxanen (Me₃SiO)₂Si(Me)OSi(Ar)Cl₂ (II) umgesetzt, deren physikalische und analytische Daten in Tabelle 2 zusammengestellt sind. Die zur Synthese der Pentasiloxane notwendigen Silanole Ar'Me₂SiOH (Ar' = Ph [14], *p*-MeC₆H₄ [22] und *p*-ClC₆H₄ [23]) wurden wie oben angegeben aus Dichlordimethylsilan durch Umsetzung mit den entsprechenden Grignard-Reagenzien und milde Hydrolyse hergestellt und in Gegenwart von Pyridin in Et₂O mit den Verbindungen II zur Reaktion gebracht.

Tabelle 3 enthält die physikalischen Daten und die Analysenwerte der Chlorpentasiloxane.

Herstellung der Messlösungen

Hydrolyse der Chlordisiloxane. 0.40 ml Dioxan, 0.10 ml CDCl₃, 0.02 ml Chlordisiloxan und Me₄Si (TMS) als innerer Standard wurden im NMR-Probenröhrchen

TABELLE 2

PHYSIKALISCHE DATEN UND ANALYSENWERTE DER DICHLORTETRASILOXANE
(Me₃SiO)₂Si(Me)OSi(Ar)Cl₂

Ar	Molmasse Ber. (g mol ⁻¹)	Kp. (°C/Pa)	d_4^{20} (g cm ⁻³)	Hydrolysierbares Chlor (Gef. (ber.)(%))	Ausbeute (% d. Theor.)
C ₆ H ₅	413.6	139/0.8	1.04	17.1 (17.1)	70
<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	427.6	163–166/1.33	1.03	16.0 (16.6)	86
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	448.0	165–171/1.33	1.07	14.7 (15.8)	78

TABELLE 3

PHYSIKALISCHE DATEN UND ANALYSENWERTE DER CHLORPENTASILOXANE $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{Si}(\text{Me})\text{OSiAr}(\text{Cl})\text{OSiMe}_2\text{Ar}'$

Ar	Ar'	Molmasse (g mol^{-1}) Gef. (ber.) (in Benzen)	Kp. ($^{\circ}\text{C}/\text{Pa}$)	d_4^{20} (g cm^{-3})	n_D^{20}	Analysen (Gef.,(ber.),(%))			Aus- beute (% d. Theor.)
						C	H	Cl ^a	
C_6H_5	C_6H_5	531 (529.4)	122–123/6.7	1.01	1.4713	52.0 (47.6)	7.4 (7.0)	6.6 (6.7)	70
$p\text{-MeC}_6\text{H}_4$	C_6H_5	572 (543.4)	141–142/10.0	1.00	1.4723	53.2 (48.6)	7.4 (7.2)	6.0 (6.5)	71
$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	C_6H_5	577 (563.8)	149–150/13.3	1.04	1.4722	47.6 (44.7)	6.4 (6.4)	6.0 (6.3)	51
C_6H_5	$p\text{-MeC}_6\text{H}_4$	546 (543.4)	134–136/10.0	1.01	1.4724	50.5 (48.6)	7.4 (7.2)	6.2 (6.5)	63
C_6H_5	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	586 (563.8)	135–136/6.7	1.05	1.4778	47.4 (44.7)	6.6 (6.4)	5.9 (6.3)	63

^a Hydrolysierbares Chlor.

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 kurze Zeit kräftig geschüttelt und in das Spektrometer zurückgegeben. Die Wasser- und die Chlorsiloxankonzentration betrugen etwa 0.1 mol l^{-1} .

Hydrolyse der Chlorpentasiloxane in Gegenwart von HCl. 0.48 ml einer durch Einleiten von trockenem HCl in Dioxan hergestellten Dioxan-HCl-Lösung, 0.02 ml C_6D_6 , 0.02 ml Chlorpentasiloxan und TMS wurden im NMR-Probenröhrchen gemischt, auf 30°C temperiert und nach Aufnahme eines Spektrums mit 0.02 ml einer Dioxan-Wasser-Lösung versetzt. Das Röhrchen wurde kurz geschüttelt und in das Spektrometer zurückgegeben. Die Chlorpentasiloxankonzentration betrug etwa 0.07 mol l^{-1} , die Wasserkonzentration etwa 0.7 mol l^{-1} . Die HCl-Konzentration wurde zwischen 0.4 und 0.9 mol l^{-1} variiert.

Die angewendeten Wasser- und HCl-Konzentrationen liegen ausserhalb der für das System Dioxan-Wasser-HCl beobachteten Mischungslücken [24–27].

Hydrolyse der Chlorpentasiloxane in Gegenwart von HClO_4 . 0.46 ml Dioxan, 0.04 ml C_6D_6 , 0.02 ml Chlorpentasiloxan und TMS wurden im Probenröhrchen vermischt und auf 30°C temperiert. Nach Aufnahme eines Spektrums wurden 0.02 ml einer Dioxan/ HClO_4 / H_2O -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 90 MHz-Spektrometer vom Typ WH 90-DS der Firma Bruker, Analytische Messtechnik GmbH, Karlsruhe, verwendet. Die Chlorsiloxankonzentration wurde aus der mit Hilfe des inneren Standards (TMS) normierten Fläche eines Methylprotonensignals bestimmt. Die chemischen Verschiebungen der ausgewählten Signale sind in Tabelle 4 angegeben.

TABELLE 4

CHEMISCHE VERSCHIEBUNG DER ZUR BESTIMMUNG DER CHLORSILOXANKONZENTRATION AUSGEWÄHLTEN METHYLPROTONENSIGNALE

Verbindung	Ar	Ar'	δ (ppm)
$\text{PhMe}_2\text{SiOSiMe}(\text{Ar})\text{Cl}$	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$		0.623
	C_6H_5		0.642
	<i>p</i> - ClC_6H_4		0.641
$\text{Ph}_2\text{MeSiOSiMe}(\text{Ph})\text{Cl}^a$			0.673
$\text{PhMe}_2\text{SiOSiPh}_2\text{Cl}$			0.410
$(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{Si}(\text{Me})\text{OSiAr}(\text{Cl})\text{OSiMe}_2\text{Ar}'$	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	C_6H_5	0.420
	C_6H_5	C_6H_5	0.432
	<i>p</i> - ClC_6H_4	C_6H_5	0.430
	C_6H_5	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	0.411
	C_6H_5	<i>p</i> - ClC_6H_4	0.430

^a Signal nicht zugeordnet.

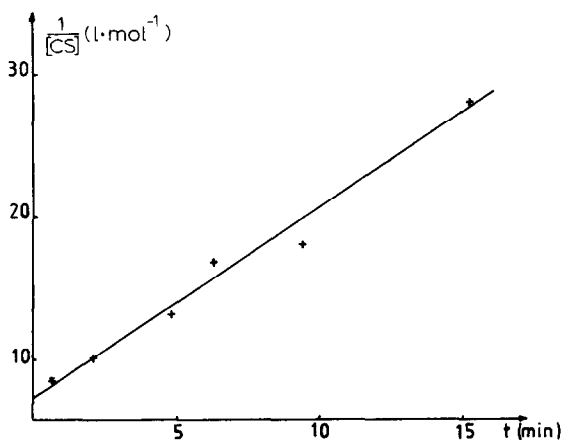


Fig. 1. Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k für die Hydrolyse von $\text{PhMe}_2\text{SiOSiMe(Ph)Cl}$. $[\text{Chlordisiloxan}]_0 = [\text{H}_2\text{O}]_0 = 0.132 \text{ mol l}^{-1}$.

Ergebnisse und Diskussion

Kinetische Ergebnisse

Die Hydrolysen der Chlordisiloxane verliefen mit einem Überschuss an Wasser und HCl so schnell, dass sie mit der verwendeten Analysenmethode nicht verfolgt werden konnten. Die Messungen wurden daher mit äquimolaren Mengen an Wasser und Chlordisiloxan durchgeführt. Beim Auftragen von $1/[\text{Chlorsiloxan}]$ gegen t ergaben sich bis zu einem Umsatz von etwa 80% Geraden (Fig. 1), aus denen formale Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung k durch lineare Regression berechnet wurden. Tabelle 5 enthält die so gewonnenen Werte. Beim Auftragen von $\log k$ der 1-Aryl-1-chlor-3-phenyl-disiloxane gegen die σ -Werte der Arylsubstituenten nach Jaffé [28] wurden Punkte erhalten, die annähernd auf einer Geraden mit der Steigung $\rho = +0.35$ liegen.

Tabelle 5 zeigt weiterhin, dass der Ersatz einer Methyl- durch eine Phenylgruppe am Reaktionszentrum zu einer Senkung von k um etwa eine Zehnerpotenz, am monofunktionellen Siliciumatom jedoch zu einer Erhöhung von k führt. Diese

TABELLE 5

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN DER HYDROLYSE VON CHLORDISILOXANEN MIT EINER ÄQUIMOLAREN MENGE WASSER BEI 30°C

$[\text{Chlorsiloxan}]_0 = [\text{H}_2\text{O}]_0 = 0.13 \text{ mol l}^{-1}$

Verbindung	$k \times 10^2 \text{ (l mol}^{-1} \text{ s}^{-1})^a$
$\text{PhMe}_2\text{SiOSiMe}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)\text{Cl}$	2.5
$\text{PhMe}_2\text{SiOSiMe(Ph)Cl}$	2.2
$\text{PhMe}_2\text{SiOSiMe}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)\text{Cl}$	1.8
$\text{Ph}_2\text{MeSiOSiMe(Ph)Cl}$	2.3
$\text{PhMe}_2\text{SiOSiPh}_2\text{Cl}$	0.3

^a Mittelwerte aus mehreren Bestimmungen.

Befunde sind durch die gegenläufige Tendenz der induktiven und der sterischen Effekte von Phenylresten zu verstehen.

Die Verringerung der Geschwindigkeitskonstanten um eine Zehnerpotenz war jedoch immer noch zu gering, um die Wasser- und die HCl-Konzentrationen so hoch einstellen zu können, dass sie sich während der Hydrolyse nicht ändern.

Der Ersatz einer Methylgruppe am Reaktionszentrum durch einen Bis(trimethylsiloxy)methylsiloxy-Rest setzt die Reaktionsgeschwindigkeit so stark herab, dass die kinetischen Messungen mit einem genügenden Überschuss an H_2O und HCl durchgeführt werden konnten. Damit wurde es auch möglich, den Einfluss der HCl-Konzentration auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse zu untersuchen.

Zunächst wurde bei einer Chlorpentasiloxan-Anfangskonzentration von ca. 0.07 mol l^{-1} und einer Wasserkonzentration von ca. 0.7 mol l^{-1} die HCl-Konzentration von 0.4 bis 0.9 mol l^{-1} variiert. Die experimentellen Geschwindigkeitskonstanten $k(\text{exp})$ wurden aus den $\ln c$ - t -Wertepaaren (bis zu etwa 90%igem Umsatz) mittels linearer Regression berechnet, wobei die Korrelationskoeffizienten grösser als 0.97 waren. Über die Beziehung

$$\log k(\text{exp}) = \log k' + b \log [\text{HCl}]$$

$$\text{mit } k' = k [\text{H}_2\text{O}]^a$$

liessen sich k' und b ermitteln. Die Werte für $k(\text{exp})$, k' und b sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Die auf diese Weise nachgewiesene Katalyse durch HCl sollte durch Hydrolysen in Gegenwart von HClO_4 auf ihren Charakter hin überprüft werden. Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten (Tabelle 7) zeigen, dass Perchlorsäure eine etwa 20 mal so starke katalytische Wirkung zeigt wie HCl. Das lässt vermuten, dass der wesentliche Beitrag der Säurekatalyse durch Protonen geleistet wird.

Der Befund, dass die Hydrolyse der Chlordisiloxane auch ohne Zusatz von Säure anläuft, spricht dafür, dass an der Hydrolyse neben der säurekatalysierten auch eine nichtkatalysierte Reaktion beteiligt ist [10,29]. Um ihren Anteil abschätzen zu können, wurde in einem orientierenden Versuch die Hydrolyse von $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{Si}(\text{Me})\text{OSiPh}(\text{Cl})\text{OSiMe}_2\text{Ph}$ mit der 10fachen Menge Wasser ohne vorgelegte HCl durchgeführt (Fig. 2). Unserer Annahme entsprechend sollte die Hydrolyse der Chlorsiloxane dem folgenden Zeitgesetz gehorchen:

$$-\frac{d[\text{CS}]}{dt} = k_1 [\text{H}_2\text{O}]^a [\text{HCl}]^b [\text{CS}] + k_2 [\text{H}_2\text{O}]^c [\text{CS}]$$

$$[\text{CS}] = [\text{Chlorsiloxan}]$$

Unter Berücksichtigung der Stöchiometrie der Reaktion kann für $[\text{HCl}]$ gesetzt werden:

$$[\text{HCl}] = [\text{CS}]_0 - [\text{CS}]$$

Bei Verwendung der Geschwindigkeitskonstanten $k_1' = k_1 [\text{H}_2\text{O}]^a$ und $k_2' = k_2 [\text{H}_2\text{O}]^c$ erhält man damit:

$$-\frac{d[\text{CS}]}{dt} = k_1' ([\text{CS}]_0 - [\text{CS}])^b [\text{CS}] + k_2' [\text{CS}]$$

Eine Berechnung nach dem Runge-Kutta-Verfahren mit $b = 0.5$ ergab für die Werte $k_1' = 1.5 \times 10^{-2} (\text{l mol}^{-1})^{0.5} \text{ s}^{-1}$ und $k_2' = 8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ eine befriedigende Anpas-

TABELLE 6

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN DER HYDROLYSE VON CHLORPENTASILOXANEN
DES TYPES $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{Si}(\text{Me})\text{OSiAr}(\text{Cl})\text{OSiMe}_2\text{Ar}'$ BEI 30°C

$[\text{Chlorsiloxan}]_0$ 0.07 mol l^{-1} , $[\text{H}_2\text{O}]_0$ 0.7 mol l^{-1}

Ar	Ar'	$[\text{HCl}]_0$ (mol l^{-1})	$k(\text{exp}) \times 10^3$ ^a (s^{-1})	<i>b</i>	$k' \times 10^2$ ($(\text{l mol}^{-1})^b \text{ s}^{-1}$)
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	Ph	0.4	12	0.70	2.2
		0.5	14		
		0.6	16		
		0.7	17		
		0.8	20		
		0.9	21		
Ph	Ph	0.4	9	0.53	1.5
		0.5	11		
		0.6	11		
		0.7	12		
		0.8	14		
		0.9	14		
<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	Ph	0.4	7	0.70	1.2
		0.5	7		
		0.6	7		
		0.7	10		
		0.8	10		
		0.9	11		
Ph	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	0.4	10	0.73	1.9
		0.5	12		
		0.6	12		
		0.7	14		
		0.8	16		
		0.9	18		
Ph	Ph			0.53	1.5
Ph	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	0.4	8	0.52	1.3
		0.5	9		
		0.6	10		
		0.7	11		
		0.8	11		
		0.9	11		
		1.0	13		

^a Mittelwerte aus mehreren Bestimmungen. Fehlerbreite etwa 10%.

sung (Fig. 3) *. Der auf diese Weise berechnete k_1' -Wert stimmt gut mit dem in Gegenwart eines HCl-Überschusses ermittelten (s. Tabelle 6) überein. Die Werte für k_1' und k_2' zeigen, dass die nichtkatalysierte Reaktion nur bei sehr niedrigen

* Bei einer Auswertung nach:

$$-\frac{d\ln[\text{CS}]}{dt} = k_1'([\text{CS}]_0 - [\text{CS}])^{0.5} + k_2'$$

wurde für k_1' der Wert $1.3 \times 10^{-2} (\text{l mol}^{-1})^{0.5} \text{ s}^{-1}$ erhalten. k_2' erwies sich als nicht signifikant von Null verschieden.

TABELLE 7

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN DER HYDROLYSE VON $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{Si}(\text{Me})\text{OSiPh}(\text{Cl})\text{OSiMe}_2\text{Ph}$ BEI 30°C

$[\text{Chlorsiloxan}]_0$ 0.07 mol l^{-1} , $[\text{H}_2\text{O}]_0$ 0.75 mol l^{-1}

$[\text{HClO}_4]_0$ (mol l^{-1})	$k(\text{exp}) \times 10^3$ (s^{-1})
0.01	6.4 ± 0.5
0.02	9.4 ± 0.7
0.04	14.4 ± 0.7
0.06	21.0 ± 1.5
0.08	27.5 ± 0.5

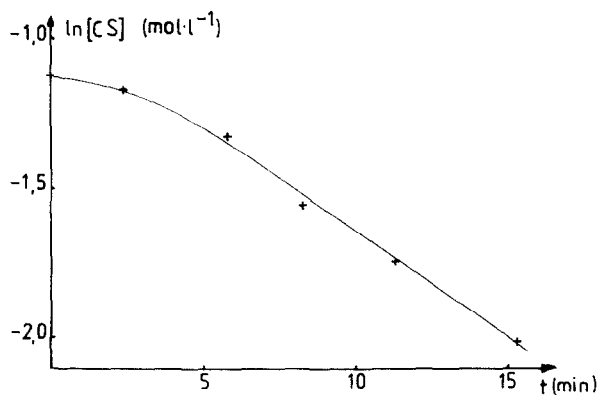


Fig. 2. Hydrolyse von $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{Si}(\text{Me})\text{OSiPh}(\text{Cl})\text{OSiMe}_2\text{Ph}$ ohne vorgelegte HCl . $[\text{Chlorpentasiloxan}]_0$ 0.073 mol l^{-1} , $[\text{H}_2\text{O}]_0$ 0.73 mol l^{-1} .

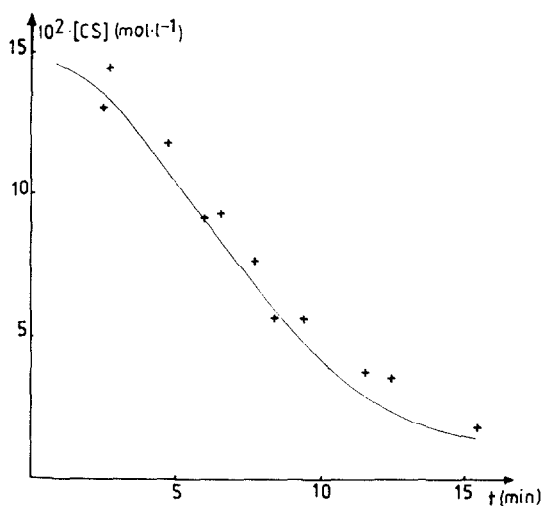


Fig. 3. Hydrolyse von $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{Si}(\text{Me})\text{OSiPh}(\text{Cl})\text{OSiMe}_2\text{Ph}$ ohne vorgelegte HCl . $[\text{Chlorpentasiloxan}]_0$ 0.073 mol l^{-1} , $[\text{H}_2\text{O}]_0$ 0.73 mol l^{-1} . — mit $k_1' 1.5 \times 10^{-2} (\text{l mol}^{-1})^{0.5} \text{ s}^{-1}$ und $k_2' 8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ berechnete Werte. + gemessene Werte.

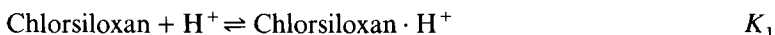
HCl-Konzentrationen nennenswerte Beiträge zur Hydrolyse liefert. Bei einem Überschuss an HCl (k' -Werte der Tabelle 6) ist der Anteil der nichtkatalysierten Hydrolyse vernachlässigbar klein. Somit können die unter HCl-Überschuss bestimmten k' -Werte zur Ermittlung der Reaktionskonstanten für die sauer katalysierte Hydrolyse genutzt werden. Der Vergleichbarkeit wegen wurden für die Hammett-Korrelation generell mit $b = 0.6$ berechnete k' -Werte eingesetzt, die sich nur wenig von den Werten der Tabelle 6 unterscheiden.

Mit Hilfe der σ -Werte von Jaffé [28] liessen sich nun die ρ -Werte für die Variation des Arylrestes am Reaktionszentrum (Ar) zu $+0.7$ und des Arylrestes am benachbarten Siliciumatom (Ar') zu $+0.3$ bestimmen. Daraus ergibt sich für die Me_2SiO -Gruppe ein Transmissionskoeffizient von 0.43. Dieser Wert liegt zwischen den von Voronkov [30,31] (0.2 bis 0.3) und Engelhardt [32] (0.81) gefundenen Werten.

Mechanistische Deutung

Die Hydrolyse der Chlorsiloxane in aprotischen Lösungsmitteln mit einem Überschuss an Wasser ähnelt zunächst der unter gleichen Bedingungen durchgeführten Hydrolyse der Chlorsilane. Die für beide Stoffklassen gefundenen positiven ρ -Werte bedeuten, dass die Elektronendichte am Si-Atom im Übergangszustand grösser ist als im Ausgangszustand. Der für die Chlorpentasiloxane gefundene Wert von $+0.7$ liegt nahe bei dem von Mileshekevich für die Chlorsilan-Hydrolyse erhaltenen Wert von $+0.62$ [11]. Die sehr niedrigen positiven ρ -Werte sprechen dafür, dass in beiden Fällen neben dem nukleophilen auch ein elektrophiler Angriff stattgefunden hat. Bei den Chlorsilanen kann das ausschliesslich eine elektrophile Hilfe am abzulösenden Cl-Atom sein. Bei den Chlorsiloxanen ist jedoch auch eine Adduktbildung oder Protonierung am Siloxansauerstoff möglich. Eine derartige Protonierung konnte spektroskopisch, allerdings nur unter extremen Bedingungen, nachgewiesen werden [33]. Bei den von uns angewendeten Säurekonzentrationen zeigte sich IR- und NMR-spektroskopisch keine Veränderung, die als Hinweis auf eine Protonierung gedeutet werden könnte. Protonierungen des Siloxansauerstoffs müssen jedoch bei allen sauren Spaltungs- und Äquilibrierungsreaktionen angenommen werden [34,35], wobei die Tatsache, dass die saure Spaltung von Siloxanen stets an Si-Atomen in Nachbarschaft zu möglichst basischen O-Atomen beginnt [36,37], eine solche Annahme zusätzlich stützt.

Die Einbeziehung eines Protonierungsschrittes in Form eines vorgelagerten, sich rasch einstellenden Protonierungsgleichgewichtes würde zu dem folgenden kinetischen Ansatz führen:



aus dem sich das Zeitgesetz

$$-\frac{d[\text{CS}]}{dt} = k_1[\text{H}_2\text{O}]^a[\text{CS} \cdot \text{H}^+] + k_2[\text{H}_2\text{O}]^c[\text{CS}]$$

$$[\text{CS}] = [\text{Chlorsiloxan}], [\text{CS} \cdot \text{H}^+] = [\text{Chlorsiloxan} \cdot \text{H}^+]$$

TABELLE 8

 ρ -WERTE FÜR SAUER KATALYSIERTE NUKLEOPHILE SUBSTITUTIONEN AM SI-ATOM

Substrat	Reagenz	Katalysator	ρ -Wert	Literatur
	MeOH/H ₂ O	H ₂ SO ₄	-1.44	[40]
	EtOH	H ₂ SO ₄	-0.97	[40]
	n-PrOH	H ₂ SO ₄	-0.41	[40]
	EtOH	H ₂ SO ₄	-0.57	[40]
	H ₂ O	HCl	-0.2	[41]
	H ₂ O	HCl	+0.35	
	H ₂ O	HCl	+0.7	

ableiten lässt. Die Konzentration des protonierten Chlorsiloxans ergibt sich zu:

$$[\text{CS} \cdot \text{H}^+] = K_1 [\text{CS}] [\text{H}^+]$$

Da weiterhin bekannt ist, dass Chlorwasserstoff im Medium Dioxan-Wasser nur sehr wenig dissoziiert vorliegt [38] * und damit die Konzentration an HCl sehr gross ist gegenüber der Konzentration an H⁺, kann [H⁺] durch die folgende Beziehung ausgedrückt werden:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_2} [\text{HCl}]^{0.5}$$

und es ergibt sich:

$$[\text{CS} \cdot \text{H}^+] = K_1 \sqrt{K_2} [\text{CS}] [\text{HCl}]^{0.5}$$

* Eigene Untersuchungen in diesem System bestätigten, dass die Leitfähigkeit einer 0.6 molaren Lösung von HCl in wässrigem Dioxan ([H₂O] = 1.0 mol l⁻¹) etwa um den Faktor 10⁶ kleiner ist als die einer 1 molaren wässrigen Lösung von Chlorwasserstoff (28.3 mS m² mol⁻¹ gegenüber 33.2 mS m² mol⁻¹) [39].

Das Zeitgesetz lautet dann:

$$-\frac{d[\text{CS}]}{dt} = k_1 K_1 \sqrt{K_2} [\text{H}_2\text{O}]^a [\text{HCl}]^{0.5} [\text{CS}] + k_2 [\text{H}_2\text{O}]^c [\text{CS}]$$

Die weitgehende Übereinstimmung des aus der mechanistischen Annahme abgeleiteten Zeitgesetzes mit dem experimentell gefundenen kann als Hinweis für die Gültigkeit des von uns postulierten Mechanismus gelten.

Ungewöhnlich für die Annahme einer nukleophilen Substitution mit vorgelager-tem Protonierungsgleichgewicht ist allerdings der positive ρ -Wert, da bei allen bisher untersuchten vergleichbaren Reaktionen negative ρ -Werte gefunden wurden. Tabelle 8 zeigt jedoch, dass diese ρ -Werte mit sinkender Basizität der Abgangsgruppen kleiner werden, wobei noch berücksichtigt werden muss, dass bei den Chlorsiloxanen der elektrophile Angriff möglicherweise nicht an der Abgangsgruppe stattfindet, sondern an einem O-Atom des Siloxanrestes, d.h. in grösserer Entfernung vom nukleophilen Reaktionszentrum. Weiterhin erscheint uns der Anteil der nichtkatalysierten Reaktion sehr klein. Mit den uns zur Verfügung stehenden Methoden war es jedoch nicht möglich, eine genauere Bestimmung durchzuführen. In weiterführenden Arbeiten soll deshalb der Charakter der sauren Katalyse, das Verhältnis der Geschwindigkeiten von sauer katalysierter und nichtkatalysierter Reaktion und der Einfluss der Wasserkonzentration genauer untersucht werden.

Dank

Die Autoren danken sehr herzlich Herrn Prof.Dr. K. Schwetlick (Sekt. Chemie der Techn. Univ. Dresden) für anregende und helfende Diskussionen und Herrn Dr. D. Scheller (Sekt. Chemie der Techn. Univ. Dresden) sowie Fräulein Dr. A. Porzel (VEB Chemiewerk Nünchritz) für die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren.

Literatur

- 1 R.R. McGregor, *Silicones and their Uses*, McGraw-Hill, New York, London, Toronto, 1954.
- 2 W. Noll, *Chemie und Technologie der Silicone*, Verlag Chemie, Weinheim, 1968.
- 3 D. Thiele und G. Horn, *Plaste und Kautschuk*, 28 (1981) 647.
- 4 K. Rühlmann, *Plaste und Kautschuk*, 24 (1977) 535.
- 5 A.D. Allen, J.C. Charlton, C. Eaborn und G. Modena, *J. Chem. Soc. (London)*, (1957) 3668.
- 6 A.D. Allen und G. Modena, *J. Chem. Soc. (London)*, (1957) 3671.
- 7 L.H. Shaffer und E.M. Flanigen, *J. Phys. Chem.*, 61 (1957) 1591 und 61 (1957) 1595.
- 8 J.R. Chipperfield und R.H. Prince, *J. Chem. Soc. (London)*, (1963) 3567.
- 9 R.C. Petersen und S.D. Ross, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3164.
- 10 A.D. Allen und S.J. Lavery, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 1263.
- 11 V.P. Mileshekevich, G.A. Nikolaev, V.F. Jevdokimov und A.V. Karlin, *Zh. Obshch. Khim.*, 41 (1971) 634.
- 12 J.H. Cameron, T.A. Kleinhenz und M.C. Hawley, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 14 (1975) 328.
- 13 K.A. Andrianov und N.V. Delasari, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 122 (1958) 393.
- 14 V.P. Mileshekevich, A.A. Ignatiev und A.V. Karlin, *Zh. Obshch. Khim.*, 40 (1970) 1173.
- 15 Z. Lasocki, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 12 (1964) 281.
- 16 G. Bakassian und A. Bazouin, *U.S. 3.646.088* (29.2.1972) C.A. 76 (1972) 153921 v.
- 17 V. Bažant und J. Beneš, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 24 (1959) 624.
- 18 S. Nitzsche, H. Triem, M. Wick und K.H. Wegehaupt, *DOS 1.279.019* (3.10.1968) C.A. 70 (1969) 37912 v.
- 19 G.H. Barnes und N.E. Daughenbaugh, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 1308.

- 20 Vo-Kim-Yen, Z. Papoušková, J. Schraml und V. Chvalovský, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 38 (1973) 3167.
- 21 A.Ya. Yakubovich und G.V. Motsarev, *Zh. Obshch. Khim.*, 29 (1959) 2395.
- 22 I.A. Shichiev, R.Yu. Gasanova und B.M. Guseinzade, *Zh. Obshch. Khim.*, 38 (1968) 188.
- 23 V.A. Drosdov, A.P. Kreshkov und V.N. Knyasev, *Zh. Obshch. Khim.*, 38 (1968) 1831.
- 24 W.T. Grubb und R.C. Osthoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 2108.
- 25 R.A. Robinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 6125.
- 26 Yu.B. Kletenik, *Zh. Obshch. Khim.*, 27 (1957) 2025.
- 27 A.W. Francis, *J. Phys. Chem.*, 33 (1959) 1378.
- 28 H.H. Jaffé, *Chem. Rev.*, 53 (1953) 191.
- 29 V.P. Mileshekevich, V.O. Reikhsfeld, A.I. Suprunenko, V.A. Pestunovich, M.F. Larin und M.G. Voronkov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 231 (1976) 1134.
- 30 N.I. Shergina, B.A. Trofimov, N.V. Strashnikova, N.A. Nedolya, V.V. Keiko und M.G. Voronkov, *Zh. Obshch. Khim.*, 48 (1978) 2245.
- 31 G. Engelhardt, H. Jancke, R. Radeglia, H. Kriegsmann, M.F. Larin, V.A. Pestunovich, E.I. Dubinskaya und M.G. Voronkov, *Z. Chem.*, 17 (1977) 376.
- 32 H. Grosse-Ruyken, K. Hänig, S. Wagner, K. Rühlmann und J. Schlapa, *J. Organomet. Chem.*, 260 (1984) 51.
- 33 G.A. Olah, D.H. O'Brien und C.Y. Lui, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 701.
- 34 I. Braun, H. Hamann und G. Tschernko, *Plaste und Kautschuk*, 26 (1979) 603.
- 35 M.G. Voronkov, V.P. Mileshekevich und Yu.A. Yuzhelevskii, *Die Siloxanbindung*, Verlag Nauka, Novosibirsk, 1976.
- 36 F.P. Adams, J.B. Carmichael und R.J. Zeman, *J. Polym. Sci. A-1*, 5 (1967) 741.
- 37 S.W. Kantor, W.T. Grubb und R.C. Osthoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 5190.
- 38 K. Schwabe und K. Schwenke, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, 63 (1959) 441.
- 39 G.H. Aylward und T.J.V. Findlay, *Datensammlung Chemie in SI-Einheiten*, 2. Auflage, Verlag Chemie, Physik Verlag, Weinheim, 1981, S. 125.
- 40 B. Bøe, *J. Organomet. Chem.*, 107 (1976) 139.
- 41 K. Hänig, H. Grosse-Ruyken, K. Rühlmann und J. Schlapa, *J. Organomet. Chem.*, 263 (1984) 145.