Metallkomplexe in Anorganischen Matrices, 5 [1]

Katalytische Silanoxidation an einem heterogenisierten Rhodium-Komplex

Metal Complexes in Inorganic Matrices, 5 [1]

Catalytic Silane Oxidation at a Heterogenized Rhodium Complex

Christian Egger und Ulrich Schubert*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg

Z. Naturforsch. **46b**, 783–788 (1991); eingegangen am 14. Januar 1991

Heterogenized Rhodium Complex, Catalysis, Silanes, Silanoles, Siloxanes, Silyl Esters

A heterogenized rhodium complex, prepared by sol-gel processing of $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}[\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3]_2$ and $\text{Si}(\text{OEt})_4$, is shown to catalyze the conversion of the silanes $\text{H}_{4-n}\text{SiPh}_n$ ($n = 1-3$) or $(\text{HMe}_2\text{Si})_2\text{O}$ to (poly)siloxanes by air or water. Using THF as a solvent, the silanoles Ph_3SiOH or $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ are obtained instead. The reaction of phenylacetic acid or acetic acid with HSiPh_3 to give silyl esters is catalyzed by the same compound.

1. Einleitung

Um katalytisch aktive Metallkomplexe $\text{L}_n\text{ML}'$ auf anorganischen, oxidischen Trägern zu fixieren, können nach Ersatz eines Liganden L' durch $\text{L}'\text{xxxSi}(\text{OR})_3$ ($\text{xxx} = \text{inert Spacer}$) die derart modifizierten Komplexe $\text{L}_n\text{ML}'\text{xxxSi}(\text{OR})_3$ mit den Oberflächen-OH-Gruppen oxidischer Materialien zur Reaktion gebracht und somit über Si–O-Bindungen an den Träger gebunden werden [2]. Eine vielversprechende, aber bisher kaum untersuchte Alternative besteht darin, die modifizierten Komplexe im Sol–Gel-Prozeß [3] einzusetzen und so Synthese des Trägers und Verankerung des Komplexes in einem Schritt vorzunehmen [4, 5]. Beispielsweise kann der Komplex $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}[\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3]_2$, ein Derivat des homogenen Katalysators $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PR}_3)_2$, in beliebigem Mischungsverhältnis mit $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (TEOS) nach der Sol–Gel-Methode polykondensiert werden [6]. Die resultierenden festen Materialien der Zusammensetzung $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}[\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2}]_2 \cdot x\text{SiO}_2$ (**1**) haben die gleiche katalytische Aktivität wie die durch Reaktion von Kieselgel mit $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}[\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3]_2$ erhaltenen heterogenisierten Katalysatoren (**2**), sind jedoch wesentlich stabiler, da kein Ausbluten der Metallkomponente erfolgt [5]. Außerdem ist ein wesentlich höherer Metallgehalt erzielbar.

Bei der Untersuchung von Hydrosilylierungs-Reaktionen mit **1** als Katalysator fanden wir unter bestimmten Reaktionsbedingungen auch Silanole oder Siloxane als Nebenprodukte. Dieser Befund legte den Verdacht nahe, daß **1** auch die Umwandlung von Silanen in Siloxane katalysiert.

2. Ergebnisse und Diskussion

Die Silane $\text{H}_{4-n}\text{SiPh}_n$ ($n = 1-3$) oder $(\text{HMe}_2\text{Si})_2\text{O}$ reagieren in Substanz oder in Benzol- oder Petrolether-Lösung bei 20–60 °C in Gegenwart von **1** als Katalysator mit Luftsauerstoff unter H_2 -Entwicklung zu den entsprechenden Siloxanen oder Polysiloxanen (Gl. (1–5)). Bei den Phenyl-substituierten Silanen steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmender Zahl von Phenylgruppen.

Die Umsetzung von H_2SiPh_2 führt zu viskosen Flüssigkeiten. Durch osmotrische Molge-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. U. Schubert.

wichtsbestimmung wurde festgestellt, daß sich bei Raumtemperatur Oligomere mit Molekulargewichten von etwa 1000 Dalton ($n = 4$), bei 60 °C Oligomere von etwa 600 Dalton ($n = 2$) bilden (Gl. (2)). Der Grund dafür könnte sein, daß bei höherer Temperatur Abspaltung oder Abdiffusion der Produkte vom Katalyse-Zentrum schneller erfolgt als die Umsetzung mit weiterem Edukt. Neben terminierten Polysiloxanen $\text{HSiPh}_2(\text{OSiPh}_2)_n\text{H}$ können im Produktgemisch auch die Silanole $\text{HOSiPh}_2(\text{OSiPh}_2)_n\text{OH}$ zu etwa 10% $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen werden.

Bei der Umsetzung von $(\text{HMe}_2\text{Si})_2\text{O}$ (Gl. (4)) entsteht ein farbloses, hochviskoses, in Benzol lösliches Öl, das im IR-Spektrum noch eine schwache SiOH-Bande bei 3649 cm^{-1} zeigt. Si-H-Gruppierungen sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht festzustellen. Kurzes Erhitzen des Öls auf 60 °C im Hochvakuum führt zur vollständigen Kondensation und zur Bildung eines gummiartigen Polymeren, das in organischen Lösungsmitteln völlig unlöslich ist. Nach dem Erhitzen ist im IR-Spektrum keine SiOH-Bande mehr nachzuweisen und die Zusammensetzung der Verbindung, deren Kohlenstoffgehalt zuvor etwa 1,5% zu tief war, entspricht nunmehr genau $(\text{Me}_2\text{SiO})_n$.

Die Eigenschaften der aus Gemischen aus H_2SiPh_2 und H_3SiPh erhaltenen Produkte (Gl. (5)) sind vom Verhältnis der beiden Edukte abhängig. Ist das Verhältnis von sekundärem zu primärem Silan groß, erhält man erwartungsgemäß viskose Flüssigkeiten. Steigender H_3SiPh -Gehalt ermöglicht eine stärkere Vernetzung, das Produkt wird zunehmend gummi- oder glasartig. Da H_2SiPh_2 langsamer reagiert als H_3SiPh , kann man auch das sekundäre Silan vorreagieren lassen und erst anschließend H_3SiPh zugeben. Glasartige Produkte erhält man bei einem Mischungsverhältnis von $\text{H}_2\text{SiPh}_2:\text{H}_3\text{SiPh} = 1:1$ ohne Vorreaktion des sekundären Silans in Abwesenheit eines Lösungsmittels. Die farblosen bis leicht grünlichen Produkte zeigen bei DSC-Untersuchungen typische Glaspunkte im Bereich von 30–50 °C, werden bei 130–170 °C gießfähig (die genauen Werte hängen von Zeitdauer und Temperatur der thermischen Nachbehandlung ab) und sind in organischen Lösungsmitteln (Aceton, CH_2Cl_2 , Benzol) löslich. Das Gelchromatogramm des 1:1-Produktes $(\text{SiPh}_2\text{OSiPhO}_{3/2})_n$ mit $T_g = 32\text{ °C}$ zeigt das Vorliegen von mindestens zwei Spezies. Neben geringen

Mengen einer Verbindung mit einem Molekulargewicht von ca. 650 Dalton ($n = 2$) entfällt der Hauptanteil auf ein Oligomer mit 1500–2000 ($n = 5\text{--}6$) Dalton. In IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren können weder SiOH- noch SiH-Gruppen festgestellt werden.

Löst man HSiPh_3 oder H_2SiPh_2 in THF oder setzt man der Reaktionslösung H_2O zu, erhält man nicht Siloxane (Gl. (1–5)), sondern Silanole (Gl. (6, 7)). Der Zusatz von Wasser führt unter identischen Reaktionsbedingungen zu höheren Ausbeuten an Silanolen; bei dieser Reaktionsführung kann die Entstehung von Wasserstoff nachgewiesen werden.

Die Umsetzung von H-substituierten Silanen mit Alkoholen zu Alkoxysilanen wird von etlichen Metallkomplexen katalysiert [7], beispielsweise auch von dem Rhodium-Komplex $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ [8, 9]. Die Reaktivität der Silane nimmt dabei, wie auch bei den in dieser Arbeit geschilderten Versuchen, in der Reihe $\text{H}_3\text{SiR} > \text{H}_2\text{SiR}_2 > \text{HSiR}_3$ ab [9]. Über die metallkatalysierte Umwandlung von Si-H- in Si-O-Si-Bindungen ist dagegen vergleichsweise wenig bekannt.

Siloxane wurden als Konkurrenz-Produkte bei der katalytischen Bildung von Di- und Oligosilanen aus Silanen bei Anwesenheit von Sauerstoff oder Wasser gebildet, ebenso Silanole bei Zusatz einer ausreichenden Menge Wasser [10–12]. Kürzlich wurde über die Reaktion von H_2SiPh_2 mit Wasser zu Silanolen oder Polysiloxanen in Gegenwart von $(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_2\text{Cr}(\eta^2\text{-H}_2\text{SiPh}_2)$ als Katalysator berichtet [13].

Bei der Bildung der (Poly-)Siloxane nach Gl. (1–5) dürfte der erste Schritt Umwandlung der Silane in die entsprechenden Silanole sein, die dann im zweiten Schritt katalytisch mit nicht oxidiertem Silan unter Wasserstoff-Abspaltung und Ausbildung der SiOSi-Bindung reagieren (Gl. (8)).

Der letzte Schritt, die katalytische Dehydrokondensation, ist bereits von homogenen und hetero-

genisierten Rh-Katalysatoren bekannt und wurde mechanistisch untersucht [14]. Kondensation zweier Silanolmoleküle unter Wasserabspaltung ist ebenfalls denkbar, es wurde aber bei allen Umsetzungen Wasserstoff-Entwicklung beobachtet.

In den IR-Spektren der Reaktionslösungen (Gl. (1–5)) findet sich keine SiOH-Schwingung. Dies ist so zu interpretieren, daß die katalytische Kuppelung von Silanolen und Silanen schneller abläuft als die Bildung der Silanole. Bei der Reaktion von H_2SiPh_2 tritt eine schwache Bande bei 3400 cm^{-1} , die der $\nu_{(\text{SiOH})}$ -Schwingung der OH-terminierten Oligomeren $\text{HO}(\text{SiPh}_2\text{O})_n\text{SiPh}_2\text{OH}$ zugeordnet wird, erst gegen Ende der Reaktion auf.

Das intermediäre Auftreten von Silanolen wird aber nicht nur durch das Vorhandensein geringer Mengen $\text{HOSiPh}_2(\text{OSiPh}_2)_n\text{OH}$ bei der Reaktion von H_2SiPh_2 bestätigt. Bei der durch **1** katalysierten Hydrosilylierung von 1-Hexen mit Triphenylsilan beobachteten wir, daß die Aktivität von **1** nach erstmaligem Gebrauch etwas abnimmt, aber dann konstant bleibt. Eine Analyse des gebrauchten Katalysators ergab, daß ursprünglich in der SiO_2 -Matrix noch vorhandene SiOH-Gruppen durch das eingesetzte Silan in SiOSiPh_3 -Gruppen überführt wurden [5].

Verwendet man bei der Umsetzung von HSiPh_3 oder H_2SiPh_2 THF als Solvens, erhält man ausschließlich Silanole. Hier ist eine Weiterreaktion, wie sie in Gl. (8) formuliert ist, nach dem ersten Schritt gehindert. Verantwortlich dafür ist vermutlich der polare Charakter von THF, wodurch die Silanol-Gruppen, möglicherweise durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken, gegenüber einer Weiterreaktion mit Silan stabilisiert werden.

Bei der Darstellung von Silanolen (Gl. (6, 7)) beschleunigt der Zusatz von Wasser die Reaktion erheblich. Einige Silane, z. B. Mono- oder Diorganosilane und Arylfluorsilane setzen sich bereits ohne Katalysator mit Wasser um, allerdings ist ein Lösungsmittel mit guten Donor-Eigenschaften notwendig [7]. Die in dieser Arbeit verwendeten Silane reagieren aber unter den angewandten Reaktionsbedingungen ohne Katalysatorzusatz nicht zu Silanolen oder Siloxanen.

Da die Reaktionsgeschwindigkeiten der Silane in An- und Abwesenheit von Wasser sehr unterschiedlich sind, kann man davon ausgehen, daß die primäre Bildung der Silanole in Gegenwart von Wasser nach einem unterschiedlichen Mechanis-

mus abläuft. Da jedoch in beiden Fällen Silanole gebildet werden, kann sowohl Wasser als auch Sauerstoff als Quelle für das in die Si–H-Bindung insertierte Sauerstoff-Atom dienen. Der eingesetzte Katalysator **1** enthält zwar aufgrund seines Herstellungs-Verfahrens zunächst noch etwas Wasser bzw. SiOH-Gruppen, letztere werden jedoch bei erstmaliger Verwendung silanisiert (s.o.). Außerdem würde bei der geringen Katalysator-Menge viel zu wenig Wasser zur Verfügung stehen, um einen großen Überschuß von Silan in Silanol umzuwandeln. Wir gehen also davon aus, daß ohne definierte Zugabe von Wasser die Silane durch Luft-Sauerstoff oxidiert werden. Unter Luft-Ausschluß laufen die Reaktionen nicht ab; von anderen Rhodium-katalysierten Reaktionen weiß man, daß Sauerstoff zur Aktivierung der eingesetzten Metallkomplexe notwendig ist.

Der zweite Teilschritt von Gl. (8) sollte auch auf andere Verbindungen mit aciden O–H-Gruppen übertragbar sein. Tatsächlich reagieren Carbonsäuren (Phenylelessigsäure, Essigsäure) mit HSiPh_3 nach Zugabe des Katalysators **1** unter starker Wasserstoff-Entwicklung quantitativ zu den entsprechenden Silylestern (Gl. (9)).

(R = H, Ph)

Der lösliche Komplex

$\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}[\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3]_2$ katalysiert in homogener Phase ebenfalls die Umwandlung von Silanen in Siloxane, Silanole oder Silylester, das gleiche gilt für den durch Reaktion von Kieselgel mit diesem Komplex erhaltenen heterogenisierten Katalysator. Beide Katalysatoren werden aber im Gegensatz zu **1** im Verlauf der Reaktion vollständig zersetzt, während **1** mehrfach verwendet werden kann. Bei der Synthese der Silylester ist **1** außerdem wesentlich aktiver. Auch bei diesen Reaktionen zeigt sich also die Überlegenheit von heterogenisierten Katalysatoren, die nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurden, hinsichtlich der Standfestigkeit des Katalysators.

3. Experimenteller Teil

Verwendete Geräte: IR: Perkin-Elmer Modell 283 (CaF₂-Küvetten) und Nicolet FTIR 60SX (KBr-Preßling). – ¹H-NMR: Varian T60 (60

MHz) und Jeol FX-90 Q (90 MHz). – ^{29}Si -NMR: Jeol FX-90 Q (17,75 MHz). – Schmelz-, Zersetzungs- und Glaspunkte wurden an einem DuPont Thermal Analyzer 990 bestimmt.

Wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt, wurden alle Arbeiten an Luft durchgeführt.

Herstellung des Katalysators

(Modifizierung der in Ref. [6] gegebenen Vorschrift.) In einem 250-ml-Rundkolben werden zu einer Lösung von 230 mg (0,25 mmol) $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}[\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3]_2$ [15] in 100 ml Aceton 2,08 g (10 mmol, 2,23 ml) $\text{Si}(\text{OEt})_4$ gegeben. Unter starkem Rühren setzt man 5,2 ml 2,8 N H_3PO_4 zu und rührt 3 h bei geschlossenem Kolben weiter. Anschließend läßt man die hellgelbe Lösung 24 h im verschlossenen Kolben bei R.T. stehen. Man überführt die Lösung in ein 500-ml-Becherglas und läßt das Lösungsmittel bei R.T. abdampfen. Nach 48–72 h verbleibt ein glasartiger, gelboranger Rückstand, der pulverisiert wird. Das Pulver wird in 50 ml dest. H_2O suspendiert, 3 h bei R.T. gerührt und dann abfiltriert. Der okkerfarbene Feststoff wird mit H_2O gewaschen, bis das Eluat neutral reagiert. Anschließend wäscht man mit Aceton, bis die Waschlösung farblos ist und trocknet den Feststoff 16 h bei $60^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr.

Für die in dieser Arbeit beschriebenen Umsetzungen sind der Metallgehalt und die physikalischen Daten des Katalysators nicht sehr kritisch. Die verwendeten Katalysatoren waren typischerweise wie folgt charakterisiert: Rh-Gehalt 2,5–3,7% (entspricht Rh:SiO₂-Verhältnissen von ca. 1:60 bis 1:30), spez. Oberflächen 500–750 g/cm³, Porenradialen 1,4–1,9 nm, Porenvolumina 0,4–1,0 cm³/g.

Darstellung von Siloxanen

a) aus HSiPh_3 : 2,60 g (10 mmol) HSiPh_3 werden in 10 ml Benzol oder Petrolether gelöst. Man setzt 0,03 mmol Katalysator zu und rührt bei $60 \pm 2^\circ\text{C}$. Nach 6 d wird die Reaktion abgebrochen, die Lösung mit 10 ml CH_2Cl_2 versetzt, der Katalysator abzentrifugiert und das Lösungsmittel am Vak. entfernt. Der zurückbleibende weiße Feststoff wird in 10 ml Petrolether aufgenommen, wobei nicht umgesetztes HSiPh_3 in Lösung geht. Man zentrifugiert das unlösliche Produkt ab, wäscht es mehrmals mit Petrolether und trocknet am Vak. Die Ausbeute an $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{O}$ schwankt sehr stark; die dafür verantwortlichen Faktoren sind noch unbekannt. In der Regel wurden Ausbeuten von 30–50%, manchmal aber auch bis 100% erreicht.

$(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{O}$, weißer Feststoff, Schmp.: 221°C . IR (CH_2Cl_2): 1070 cm^{-1} (vs, br, SiOSi). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7,3\text{--}7,8$ (m, C_6H_5).

$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{OSi}_2$ (534,8)

Ber. C 80,85 H 5,65,

Gef. C 81,25 H 5,75.

b) aus H_2SiPh_2 : 1,84 g (10 mmol, 1,85 ml) H_2SiPh_2 werden ohne Lösungsmittel oder nach Zugabe von 10 ml Lösungsmittel (Benzol, Petrolether) mit 0,03 mmol Katalysator versetzt. Bei Zugabe des Katalysators setzt sofort starke H_2 -Entwicklung ein (gaschromatographisch analysiert). Anschließend wird entweder (A) im offenen Reaktionsgefäß 10 d bei R.T. gerührt, wobei verdampftes Lösungsmittel gelegentlich ersetzt wird, oder (B) 2 d im verschlossenen Reaktionsgefäß bei $60 \pm 2^\circ\text{C}$ erhitzt. Der Katalysator wird dann abzentrifugiert und das Lösungsmittel am Vak. entfernt. Nach ^1H -NMR-Spektren handelt es sich beim so erhaltenen gelblichen Öl um ein Gemisch aus $\text{H}(\text{SiPh}_2\text{O})_n\text{SiPh}_2\text{H}$ ($>90\%$) und $\text{HO}(\text{SiPh}_2\text{O})_n\text{SiPh}_2\text{OH}$ ($<10\%$).

(A) IR (CH_2Cl_2): 3400 (w, vbr, SiOH), 1140 cm^{-1} (vs, br, SiOSi). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7,3\text{--}7,9$ (m, C_6H_5 , 28 H), $6,1\text{--}6,3$ (s, br, SiH, 1 H), $3,0$ (s, br, SiOH, 0,1 H). – ^{29}Si -NMR (CDCl_3): $\delta = (-20)\text{--}(-23)$ ppm, mehrere Signale. – Molgew. (osmometrisch): 1000 ($n = 4$).

$\text{C}_{60}\text{H}_{52}\text{O}_4\text{Si}_5$ (H-terminiertes Siloxan) (977,5)

Ber. C 73,73 H 5,36,

Gef. C 72,98 H 5,75.

(B) IR (CH_2Cl_2): 3400 (w, vbr, SiOH), 1140 cm^{-1} (vs, br, SiOSi). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7,3\text{--}7,9$ (m, C_6H_5 , 17 H), $6,1\text{--}6,3$ (s, br, SiH, 1 H), $3,0$ (s, br, SiOH, 0,1 H). – ^{29}Si -NMR (CDCl_3): $\delta = -18,3$ (s), $-19,8$ (s) ppm. – Molgew. (osmometrisch): 600 ($n = 2$).

$\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{Si}_3$ (H-terminiertes Siloxan) (580,9)

Ber. C 74,44 H 5,55,

Gef. C 73,76 H 5,91.

c) aus H_3SiPh : 1,08 g (10 mmol, 1,25 ml) H_3SiPh werden ohne Lösungsmittel oder in 10 ml Benzol oder Petrolether gelöst, mit 0,03 mmol Katalysator versetzt, wobei sehr heftige H_2 -Entwicklung auftritt (gaschromatographisch identifiziert). Das Reaktionsgemisch wird im offenen Reaktionsgefäß bei R.T. gerührt, wobei verdampftes Lösungsmittel gelegentlich ersetzt wird. Nach etwa 12 h hört die Gasentwicklung auf. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 36 h Luft durch die Lösung geblasen, wobei wieder starke Gasentwicklung einsetzt. Das entstehende viskose Öl wird

in Cyclohexan aufgenommen, der Katalysator abgetrennt und anschließend das Lösungsmittel am Hochvak. bei 50 °C entfernt. Die Trocknung führt gleichzeitig zu einer Nachvernetzung des gebildeten Polymeren und damit zur Bildung eines in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslichen farblosen bis gelblichen Feststoffs der ungefähren Zusammensetzung $(\text{PhSiO}_{3/2})_n$.

d) aus $\text{H}_2\text{SiPh}_2/\text{H}_3\text{SiPh}$ -Gemischen: 1,84 g (10 mmol, 1,85 ml) H_2SiPh_2 werden mit 1,08 g (10 mmol, 1,25 ml) H_3SiPh gemischt und mit 0,03 mmol Katalysator versetzt, worauf starke H_2 -Entwicklung einsetzt (gaschromatographische Identifizierung). Man rührt im offenen Reaktionsgefäß 5 d bei R.T. Das entstandene hochviskose Öl wird in Cyclohexan aufgenommen und der Katalysator abzentrifugiert. Anschließend wird das Lösungsmittel bei 60 °C/ 10^{-2} Torr wieder entfernt und der harzartige Rückstand 12 h an Luft auf 130 °C erhitzt.

Glasartiger Feststoff, T_g 32 °C. Das Gelchromatogramm zeigt das Vorliegen von mindestens zwei Produkten. Neben geringen Mengen einer Verbindung mit MG ca. 650 Dalton ($n = 2$) entfällt der Hauptanteil an Produkt auf ein Oligomer $(\text{SiPh}_2\text{OSiPhO}_{3/2})_n$ mit MG 1500–2000 ($n = 5-6$) Dalton. IR (Aceton): 1130 cm^{-1} (vbr, vs, SiOSi). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7,3-8,0$ (m, C_6H_5).

Gemische mit anderen Mischungsverhältnissen werden entsprechend hergestellt, die Produkte nur über ihre Stoffeigenschaften (Öle, gummi- oder glasartige Feststoffe) charakterisiert. Die IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind in allen Fällen nahezu identisch.

e) aus $(\text{HMe}_2\text{Si})_2\text{O}$: 6,72 g (50 mmol, 8,87 ml) $(\text{HMe}_2\text{Si})_2\text{O}$ werden mit 0,03 mmol Katalysator versetzt. Es setzt sofort sehr heftige H_2 -Entwicklung ein (gaschromatographisch identifiziert). Man rührt 6 h bei R.T. bzw. 3 h bei 60 ± 2 °C im offenen Reaktionsgefäß. In beiden Fällen entsteht eine viskose Flüssigkeit, die in Benzol aufgenommen wird. Man trennt den Katalysator ab und entfernt das Lösungsmittel bei 60 °C am Hochvakuum.

Farbloses, hochviskoses Öl. IR (C_6H_6): 3649 (w, SiOH, nicht assoziiert), 1261 (s, SiCH₃ in Polysil-

oxanen), 1030 cm^{-1} (vs, br, SiOSi). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): $\delta = 0,2$ (s, SiCH₃).

Das Öl wird kurze Zeit am Hochvakuum zur Umsetzung der restlichen IR-spektroskopisch feststellbaren SiOH-Gruppen auf 60 °C erhitzt. Nach Abkühlen bleibt ein gummiartiger Feststoff zurück, der in organischen Lösungsmitteln völlig unlöslich ist.

Darstellung von Silanolen

a) aus HSiPh_3 : Variante 1: 2,60 g (10 mmol) HSiPh_3 werden in 10 ml THF gelöst. Man setzt 0,03 mmol Katalysator zu und rührt bei 60 ± 2 °C. Nach 72 h wird die Reaktion abgebrochen, der Katalysator abzentrifugiert und das Lösungsmittel am Vak. bei 40 °C entfernt. Der farblose Rückstand wird in Petrolether aufgenommen, wobei nicht abreagiertes HSiPh_3 in Lösung geht. Der unlösliche Teil wird abzentrifugiert, mehrmals mit Petrolether gewaschen und am Vak. getrocknet.

Ph_3SiOH , weißer Feststoff, Ausb.: 1,66 g (60%), Schmp. 152 °C. IR (CH_2Cl_2): 3660 (s, SiOH, nicht assoziiert), 3400 cm^{-1} (w, vbr, SiOH, assoziiert). – $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 7,3-7,9$ (m, 15 H, C_6H_5), 3,2 (s, br, 1 H, OH).

Variante 2: Ansatz und Durchführung wie bei Variante 1, man setzt 1 ml H_2O zu. Es tritt schwache H_2 -Entwicklung auf (gaschromatographische Identifizierung). Nach 8 h werden 5 ml CH_2Cl_2 zugesetzt, der Katalysator abzentrifugiert und die Lösungsmittel und überschüssiges Wasser am Hochvakuum bei 60 °C entfernt. Aufarbeitung wie bei Variante 1. Ausb.: 2,54 g (92%).

b) aus H_2SiPh_2 : Variante 1: 1,84 g (10 mmol, 1,85 ml) H_2SiPh_2 werden in 10 ml THF gelöst und anschließend 0,03 mmol Katalysator zugesetzt. Man rührt 24 h bei R.T., trennt dann den Katalysator ab und entfernt das Lösungsmittel am Vakuum. Das Öl wird in 2 ml EtOH aufgenommen. Nach Zugabe von 5 ml Petrolether fällt aus der öligen Flüssigkeit ein farbloser Feststoff aus, der ab-

zentrifugiert, mehrmals mit Petrolether gewaschen und am Vak. getrocknet wird.

$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$, Ausb.: 1,15 g (53%), Schmp. 141 °C. IR (CH_2Cl_2): 3400 cm^{-1} (s, vbr, SiOH, assoziiert). – ^1H -NMR (CH_2Cl_2): δ = 7,2–7,7 (m, 10H, C_6H_5), 2,8 (s, br, 2H, OH).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Si}$ (216,9)

Ber. C 66,64 H 5,59,

Gef. C 67,09 H 5,73.

Variante 2: Ansatz und Durchführung wie bei Variante 1, jedoch Zusatz von 1 ml H_2O . Es findet sehr heftige H_2 -Entwicklung statt (gaschromatographisch identifiziert). Nach 20 h wird der Katalysator abzentrifugiert, das Lösungsmittel und Wasser werden am Hochvakuum bei 40 °C entfernt. Der ölige Rückstand wird in 2 ml EtOH aufgenommen und wie bei Variante 1 aufgearbeitet. Aus.: 1,74 g (80%).

Gef. C 66,93 H 5,81.

Variante 3: 1,84 g (10 mmol, 1,85 ml) H_2SiPh_2 werden unter Stickstoff mit 0,03 mmol Katalysator versetzt (keine Gasentwicklung erkennbar). Anschließend gibt man 1 ml H_2O zu, worauf sehr heftige H_2 -Entwicklung einsetzt (gaschromatographische Identifizierung). Nach 8 h Rühren bei R.T. ist keine weitere Gasentwicklung mehr festzustellen. Nach Zusatz von 5 ml EtOH wird der Katalysator abgetrennt und das Produkt wie bei Variante 1 aufgearbeitet. Ausb.: 2,00 g (92%).

Gef. C 67,11 H 5,88.

Essigsäuretriphenylsilylester

2,60 g (10 mmol) HSiPh_3 werden in 3,00 g (50 mmol, 2,86 ml) wasserfreier Essigsäure gelöst und

mit 0,03 mmol Katalysator versetzt. Man rührt bei 70 ± 2 °C. Bereits bei Zugabe des Katalysators findet starke H_2 -Entwicklung (gaschromatographische Identifizierung) statt. Nach 2 h wird der Katalysator abgetrennt und der Essigsäure-Überschuß am Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus Benzol/Petrolether (1 : 1) umkristallisiert.

$\text{H}_3\text{CCOOSiPh}_3$, weißer Feststoff, Schmp. 92 °C. ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 7,2–7,9 (m, 15H, C_6H_5), 2,2 ppm (s, 3H, CH_3).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Si}$ (318,5)

Ber. C 75,43 H 5,70,

Gef. C 75,42 H 6,01.

Phenylelessigsäuretriphenylsilylester

Man löst 2,60 g (10 mmol) HSiPh_3 und 1,36 g (10 mmol) PhCH_2COOH in 5 ml Benzol, setzt 0,03 mmol Katalysator zu und rührt bei 80 ± 3 °C, wobei starke H_2 -Entwicklung einsetzt (gaschromatographisch identifiziert). Nach 3 h wird der Katalysator entfernt, das Lösungsmittel am Hochvakuum bei 40 °C entfernt und der Rückstand mehrmals mit Petrolether gewaschen.

$\text{PhCH}_2\text{COOSiPh}_3$, weißer Feststoff, Schmp. 88 °C. ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 7,2–7,9 (m, 20H, C_6H_5), 3,9 (s, 2H, CH_2).

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Si}$ (394,6)

Ber. C 79,15 H 5,62,

Gef. C 79,06 H 5,79.

Wir danken dem bayerischen Wirtschaftsministerium und der Fraunhofer-Gesellschaft für die finanzielle Förderung dieser Arbeit, der Degussa AG und der Wacker-Chemie GmbH für Chemikalienspenden und der Wacker-Chemie GmbH für die Gelpermeationschromatogramme.

- [1] 4. Mitteilung: U. Schubert, S. Amberg-Schwab und B. Breitschdel, *Chem. Mat.* **1**, 576 (1989).
- [2] F. R. Hartley, *Supported Metal Complexes*, D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht (1985). Yu. I. Yermakov, B. N. Kuznetsov und V. A. Zakharov, *Catalyses by Supported Complexes*, Elsevier Sci. Publ. Comp., Amsterdam (1981).
- [3] L. L. Hench und J. K. West, *Chem. Rev.* **90**, 33 (1990); C. J. Brinker und G. Scherer, *Sol–Gel-Science, the Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing*, Academic Press, New York (1990).
- [4] U. Deschler, P. Kleinschmit und P. Panster, *Angew. Chem.* **98**, 237 (1986); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25**, 236 (1986).
- [5] U. Schubert, Ch. Egger, K. Rose und Ch. Alt, *J. Mol. Catal.* **55**, 330 (1989).
- [6] U. Schubert, K. Rose und H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids* **105**, 165 (1988).
- [7] E. Lukevics und M. Dzintara, *J. Organomet. Chem.* **295**, 265 (1985).
- [8] R. J. P. Corriu und J. J. E. Moreau, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 38; *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4469; *J. Organomet. Chem.* **114**, 135 (1976); *J. Organomet. Chem.* **127**, 7 (1977); *J. Organomet. Chem.* **120**, 337 (1976).
- [9] I. Ojima, T. Kogure, M. Nihonyanagi, H. Kona, S. Inaba und Y. Nagai, *Chem. Lett.* **1973**, 501.
- [10] K. A. Brown-Wensley, *Organometallics* **6**, 1590 (1987).
- [11] C. Aitken, J. F. Harrod und E. Samuel, *J. Organomet. Chem.* **279**, C11 (1985).
- [12] M. F. Lappert und R. K. Maskell, *J. Organomet. Chem.* **264**, 217 (1984).
- [13] E. Matarasso-Tchiroukhine, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 681.
- [14] Z. M. Michalska, *Transition Met. Chem.* **5**, 125 (1980).
- [15] K. G. Allum, R. D. Hancock, I. V. Howell, S. McKenzie, R. C. Pitkethly und P. J. Robinson, *J. Organomet. Chem.* **87**, 203 (1975).