

Silanole. I

Stabilität und Kondensationsverhalten von Organosilandiolen

Von G. SCHOTT und H. BERGE

Mit 6 Abbildungen

Professor Erich Thilo zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Es wurden folgende Organosilandiole dargestellt:

Diäthylsilandiol	$(C_2H_5)_2Si(OH)_2$
Dibenzylsilandiol	$(C_6H_5-CH_2)_2Si(OH)_2$
Diphenylsilandiol	$(C_6H_5)_2Si(OH)_2$
Di-p-chlorphenylsilandiol	$(ClC_6H_4)_2Si(OH)_2$
Di-p-bromphenylsilandiol	$(BrC_6H_4)_2Si(OH)_2$

und jeweils bei 180° kondensiert. An Hand von laufenden Untersuchungen des Gewichtsverlustes, des Molekulargewichtes, des OH-Gruppen-Gehaltes und der Viskosität wurden Unterschiede im Kondensationsverhalten festgestellt und bindungstheoretisch diskutiert.

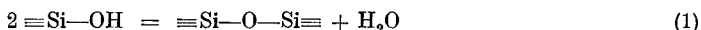
Summary

The condensation reactions of organosilanedioles mentioned in „Inhaltsübersicht“ have been investigated by physicochemical measurements. The observed differences of condensation behaviors are discussed on the basis of bond theory.

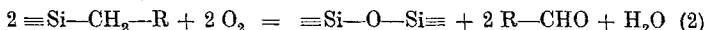
Im Zuge der Darstellung von Silikonen sind die Hydrolyse von Organohalogensilanen zu Organosilanolen und deren anschließende Kondensation zu entsprechenden Siloxanen wohl als die wichtigsten Schritte anzusehen, wobei zu bemerken ist, daß beide Reaktionen wegen der großen Kondensationstendenz von Silanolen gewöhnlich in einem Zuge ohne vorherige Isolierung der Silanole erfolgen.

Entsprechend der großen technischen Bedeutung dieser Prozesse liegt schon eine größere Anzahl von Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus der Silanolkondensation und anderer bei der ther-

mischen Behandlung von Silanolen ablaufender Reaktionen vor¹⁻⁴). In den meisten Fällen hatten diese zum Ergebnis, daß außer der eigentlichen Silanolkondensation



vor allem bei höheren Temperaturen noch oxydative oder hydrolytische Abspaltung der organischen Reste im Sinne der Gleichungen



stattfindet und eine zusätzliche Vernetzung durch Siloxanbindungen bewirkt. MÜLLER und KLENK⁵) haben kürzlich die Gesamtheit dieser verschiedenen Reaktionsvorgänge am Beispiel einer Co-Kondensation von Methyl- und Phenylsilanolen untersucht und kritisch beurteilt.

In der vorliegenden Arbeit werden insbesondere der Einfluß der organischen Substituenten auf die Kondensationsvorgänge von Silanolen untersucht und hieraus nach Möglichkeit bindungstheoretische Folgerungen gezogen. Voraussetzung war, daß im Gegensatz zu den bisher veröffentlichten Arbeiten als Ausgangssubstanz nicht ein bei der Hydrolyse der Organochlorsilane anfallendes bereits weitgehend kondensiertes Siloxanol, sondern ein definiertes monomeres Silanol Verwendung fand. Weiterhin war zu vermeiden, daß ein Gemisch von mono-, di- und trifunktionellen Silanolen zum Einsatz kam, wie dies unter technischen Bedingungen mit dem Ziele einer Steuerung von Molekülgröße und Vernetzungsgrad zu geschehen pflegt, sondern es mußte im Hinblick auf die anzustrebenden möglichst übersichtlichen Verhältnisse von reinen Silandiolen ausgegangen werden.

Reine monofunktionelle Silanole waren ungeeignet, da hier der Kondensationsprozeß bereits bei Erreichung des Disiloxans abbricht, bei reinen Silantriolen ist der Kondensationsvorgang durch die räumliche Vernetzung zu unübersichtlich und undefiniert, da die nach WIBERG und SIMMLER⁶) erforderlichen Bedingungen für die Erzielung einer idealen Siloxannetzebene oder idealer Kugelgestalt unter unseren Reaktionsbedingungen nicht vorausgesetzt werden konnten. Der Einsatz

¹) R. ROBISON u. F. S. KIPPING, J. chem. Soc. [London] **93**, 439 (1908); F. S. KIPPING, J. chem. Soc. [London] **101**, 2125 (1912); F. S. KIPPING u. R. ROBISON, J. chem. Soc. [London] **105**, 40, 484 (1914).

²) J. F. HYDE u. R. C. DE LONG, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1194 (1941).

³) T. ALFREY, F. J. HONN u. H. MARK, J. Polymer Sci. **1**, 102 (1946).

⁴) D. D. ATKINS, G. M. MURPHY u. C. E. SAUNDERS, Ind. Engng. Chem. **39**, 1395 (1947).

⁵) R. MÜLLER u. L. KLENK, J. prakt. Chem. [4], **1**, 129 (1955).

⁶) E. WIBERG u. W. SIMMLER, Z. anorg. allg. Chem. **282**, 330 (1955); **283**, 401 (1956).

von reinen Diolen hingegen kann, sofern man die oben erwähnten Nebenreaktionen außer Betracht zieht, nur zu idealen Siloxanketten, die alle Kondensationsstufen von $2 - \infty$ durchlaufen können, oder gegebenenfalls zu Siloxanringen führen. Daher wurde als Ausgangsmaterial eine Reihe von geeigneten monomeren Silandiolen dargestellt.

Darstellung von Organosilandiolen

a) Diphenylsilandiol $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$ und

b) Dibenzylsilandiol $(C_6H_5-CH_2)_2Si(OH)_2$

sind schon seit längerer Zeit bekannt. Die Substanzen wurden in Anlehnung an die bewährten Vorschriften dargestellt^{2) 7) 8)}.

Weitaus größere Schwierigkeiten bereitete die Darstellung des

c) Diäthylsilandiols $(C_2H_5)_2Si(OH)_2$

Nach vergeblichen Bemühungen von verschiedenen Seiten^{2) 9)} gelang sie erstmalig DI GIORGIO, SOMMER und WHITEMORE¹⁰⁾. Wir bedienten uns deren Arbeitsweise, konnten aber, da für unsere Zwecke recht große Mengen hergestellt werden mußten, hierbei eine teilweise Kondensation nicht gänzlich verhindern. Die von uns erzielten Produkte hatten günstigstenfalls einen Kondensationsgrad von $n = 1,15$.

Besonders wünschenswert erschien es uns, neben den obengenannten 3 Substanzen auch substituierte Diphenylsilandiole zu untersuchen.

Es gelang, folgende Substanzen erstmalig darzustellen:

d) Di-p-chlorphenylsilandiol $(ClC_6H_4)_2Si(OH)_2$

287 g (= 1,5 Mol) p-Chlorbrombenzol (gelöst in 2 l Äther) werden langsam und portionsweise zu 45 g Mg-Spänen gegeben, die mit Jod (oder mit Äthylbromid/Äther) aktiviert sind. Das Gemisch wird bei guter Rührung bis 1 Stunde nach Beendigung der Reaktion auf dem Wasserbad erwärmt. Dann werden ebenfalls unter beständigem Rühren 144 g (= 0,85 Mol) $SiCl_4$ (gelöst in 500 ml Äther) tropfenweise in die nach Bedarf gekühlte GRIGNARD-Lösung gegeben, anschließend 2 Stunden am Rückfluß gekocht und vom Mg-Salz abfiltriert. Das Filtrat wird nach Abdampfen des Äthers bei 40 torr destilliert, wobei die Fraktion von 240–243° C dem $(ClC_6H_4)_2SiCl_2$ entspricht. (Fp: 61° C nach Umkristallisation in Ligroin).

50 g Di-p-chlorphenyldichlorsilan werden in 500 ml Äther gelöst und unter Rühren und Eiskühlung tropfenweise zu 500 ml Wasser gegeben. Die Ätherschicht wird im Scheidetrichter abgetrennt und mehrfach mit Wasser bis zum Ausbleiben der Cl-Reaktion ausgeschüttelt. Nach Abdampfen des Äthers und Trocknen auf dem Tonteller hinterbleibt $(ClC_6H_4)_2Si(OH)_2$ als farblose, kristalline Substanz. Fp: (nach Umkristallisation aus Chloroform mit Essigsäureäthylester) 117,5° C. Mol.-Gew. (in Campher) 280 (theor. 285).

²⁾ C. A. BURKHARD, J. Amer. chem. Soc. **67**, 2173 (1945).

⁸⁾ R. ROBISON u. F. S. KIPPING, J. chem. Soc. [London] **93**, 439 (1908).

⁹⁾ G. MARTIN u. F. S. KIPPING, J. chem. Soc. [London] **95**, 313 (1909).

¹⁰⁾ P. A. DI GIORGIO, L. H. SOMMER u. F. C. WHITEMORE, J. Amer. chem. Soc. **68**, 344 (1946).

Löslich in: Äthanol, Äther, Essigsäureäthylester, Aceton, Eisessig, Chloroform (mäßig), Benzol (mäßig), Ligroin (mäßig), unter Salzbildung löslich in 5% KOH (wieder ausfällbar durch HCl oder Essigsäure).

e) Di-p-bromphenylsilandiol $(\text{BrC}_6\text{H}_4)_2\text{Si}(\text{OH})_2$

Die Darstellung des Di-p-bromphenyldichlorsilans erfolgt wie unter d), nur kommen folgende Substanzmengen zum Einsatz:

472 g (= 2 Mol) p-Dibrombenzol (gelöst in 1,8 l Äther),

50 g Mg-Späne,

144 g (= 0,85 Mol) SiCl_4 (gelöst in 500 ml Äther).

Die Reaktionszeiten betragen das Dreifache, verglichen mit denen des Versuchs d).

Bei der Destillation des Reaktionsgutes ergab sich unter 10 torr eine Fraktion von 220–225° C als Di-p-bromphenyl-dichlorsilan (Fp: 81,1° C). Dieses Produkt wurde bereits von GRÜTTNER und KRAUSE beschrieben, allerdings mit einem Fp von 60° C¹¹⁾.

100 g $(\text{BrC}_6\text{H}_4)_2\text{SiCl}_2$ (gelöst in 200 ml Äther) werden unter Rühren und Eiskühlung zu Gemischen von 200 ml Äther und 500 ml Wasser getropft. Nach 1 Stunde ist die Reaktion beendet. Die Ätherschicht wird sogleich im Scheidetrichter abgetrennt und mehrfach mit Wasser bis zum Ausbleiben der Cl-Reaktion ausgeschüttelt. Nach Abdampfen des Äthers und Trocknen auf dem Tonteller hinterbleibt $(\text{BrC}_6\text{H}_4)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ als farblose, kristalline Substanz.

Fp: (nach Umkristallisieren aus Chloroform mit Essigsäureäthylester) 132° C. Mol-Gew. (in Campher) 369 (theor. 374). Löslichkeitseigenschaften wie beim Di-p-chlorphenylsilandiol.

Nach Fertigstellung der Arbeit wurde uns bekannt, daß kürzlich auch die Darstellung von $(\text{ClC}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$ – wenn auch auf anderem Wege und unter erheblichen Schwierigkeiten – gelungen ist¹²⁾. Auch diese Substanz hätte ein willkommenes Ausgangsprodukt zur Darstellung eines entsprechenden Silandiols darstellen können.

Allgemein sei bezüglich der Darstellung von Organosilandiolen angefügt, daß es sich empfiehlt, die Hydrolyse des Organodichlorsilans in nicht zu großen Portionen durchzuführen, wenn man Wert auf möglichst reine monomere Produkte legt. Nach dem Abdampfen des Äthers enthalten die Substanzen meist noch bemerkenswerte Mengen Wasser, die vor allem von den Dialkylsilandiolen erstaunlich festgehalten werden, so daß es praktisch nur gelang, relativ kleine Mengen in völliger Reinheit darzustellen. Den für die Kondensationsversuche eingesetzten Produkten mußte ein gewisser Wassergehalt belassen werden, wollte man sie nicht einer längeren Trockenbehandlung unterwerfen, die wiederum den Beginn der Selbstkondensation ermöglicht hätte. Es wurde also ein etwas wasserhaltiges Monomeres einem völlig trockenen Kondensat vorgezogen.

Wesentlich besser heißen sich die Diarylsilandiole wasserfrei erhalten, was offensichtlich mit ihrer größeren Kristallisationstendenz in Zusammenhang steht.

Kondensation der Organosilandiole

Die Kondensation der Silandiole sollte unter möglichst übereinstimmenden Bedingungen durchgeführt werden, um für die einzelnen Substanzen vergleichbare Meßwerte zu erhalten. Von der Verwendung

¹¹⁾ G. GRÜTTNER u. E. KRAUSE, Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 1559 (1917).

¹²⁾ A. J. JAKUBOWITSCH u. G. W. MOTZAREW, Журнал общей Химии [J. allg. Chem.] **26**, 1413 (1956).

eines Lösungsmittels wurde in allen Fällen abgesehen. Die Substanzen sollten unter möglicher Annäherung an technisch interessierende Bedingungen der Hitzekondensation unterworfen werden. Wie sich schon aus der Darstellung der Organosilandiole ergeben hatte, sind sie gegenüber thermischer Kondensation sehr unterschiedlich stabil. Während z. B. das Diäthylsilandiol nur unter größten Schwierigkeiten monomer erhalten werden konnte, ist bei anderen Silandiolen oft eine nicht unerhebliche Temperaturerhöhung erforderlich, um die Wasserabspaltung einzuleiten. Um den Eigenschaften aller Substanzen gerecht zu werden, wurde eine Versuchstemperatur von 180°C gewählt.

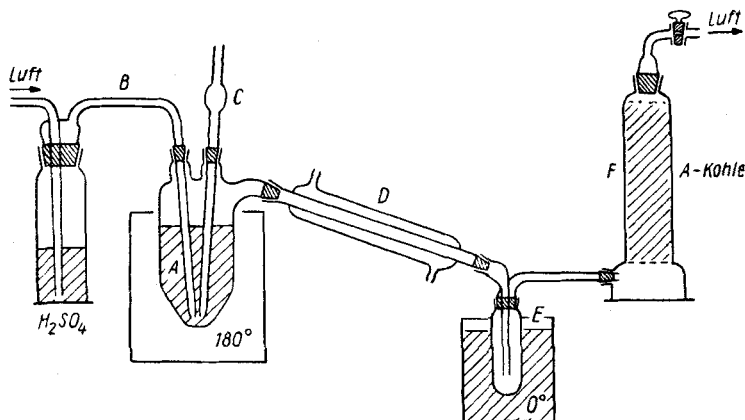


Abb. 1. Versuchs-Apparatur

Der Kondensationsablauf wurde in Anlehnung an die von MÜLLER und KLENK⁵⁾ angewandte Methode untersucht.

Die verwendete Apparatur (Abb. 1) besteht aus einer einfachen Reaktionsbirne A, die durch einen Thermostaten auf $180 \pm 2^{\circ}\text{C}$ geheizt wird und die etwa 100 g Substanz aufnehmen kann. Durch das Rohr B wird ein langsamer und gleichmäßiger, getrockneter Luftstrom in das Reaktionsgut eingeleitet. Eine Pipette C gestattet während der Versuche die Entnahme von Substanzproben. Die flüchtigen Kondensationsprodukte werden über den Kühler D in die Kühlfalle E (0°C) geleitet. Nicht kondensierte flüchtige Reste werden im Absorptionsturm F (Aktivkohle) festgehalten.

Während der Versuche, die sich jeweils über 150–170 Stunden erstreckten, wurden in geeigneten Abständen folgende Messungen durchgeführt:

- a) Gewichtsabnahme des Reaktionsgutes in Birne A. Die während des Versuches durchgeführten Probeentnahmen (siehe c–e) sind hierbei durch Rechnung zu berücksichtigen.
- b) Gewichtszunahme in Kühlfalle E und Absorptionsturm F, sowie qualitative Charakterisierung der Substanzgemische.

Dem Reaktionsgut wurden ferner in bestimmten Zeitabständen Substanzproben von etwa 5 g entnommen, an denen folgende Untersuchungen durchgeführt wurden:

c) Molekulargewichtsbestimmung in Benzol (nach BECKMANN) und in Campher (nach RAST).

d) Bestimmung der Viskosität von Lösungen (nach UBBELOHDE).

e) Bestimmung des Gehaltes an OH-Gruppen (nach ZEREWITNOFF).

Die Ergebnisse der Versuchsreihen sind in den Abb. 2–5 graphisch dargestellt. Es seien noch folgende Erläuterungen hierzu beigefügt.

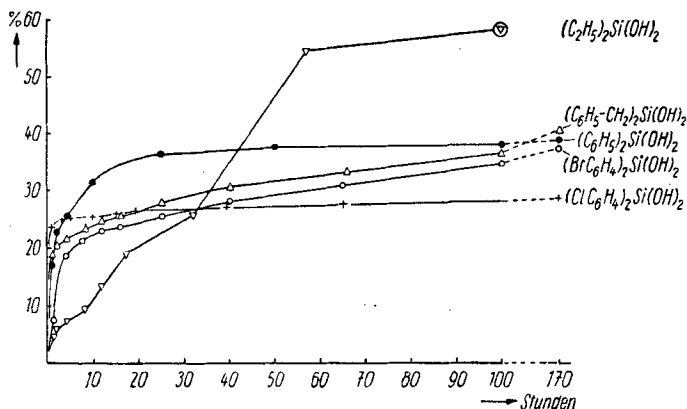


Abb. 2. Prozentualer Gewichtsverlust

Zu a). Die in Abb. 2 wiedergegebenen während der Reaktion eingetretenen Gewichtsverluste bedürfen insofern einer vorsichtigen Beurteilung, als sie noch den (meist geringen) Wassergehalt der Substanzen mit erfassen.

Zu b). Die Kontrolle der in der Kühlfalle und im Absorptionsgefäß aufgefangenen flüchtigen Reaktionsprodukte ergänzt die Ergebnisse des Abschnittes a) insofern, als stets 95 und mehr % des im Reaktionskolben eingetretenen Gewichtsverlustes wiedergefunden wurden. In den ersten Stunden stand die Abspaltung von Wasser im Vordergrund, später traten in zunehmendem Maße auch Kohlenwasserstoffe, Phenole, Aldehyde usw. entsprechend den Gln. (2) und (3) hinzu.

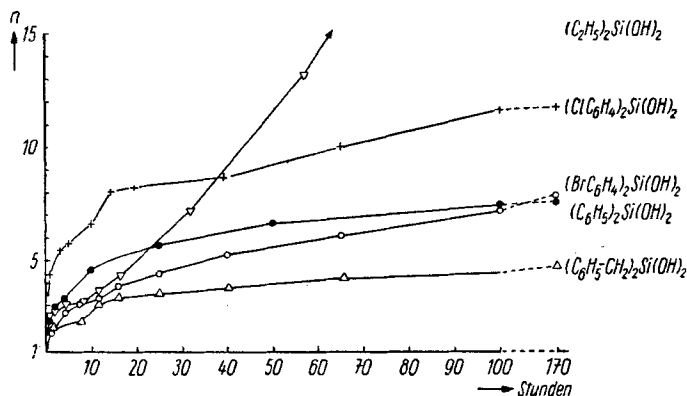


Abb. 3. Kondensationsgrad n

Zu c). Die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen wurden — um von den recht unterschiedlichen Molekulargewichten der eingesetzten Substanzen zu abstrahieren — in Kondensationsgrade umgerechnet und in Abb. 3 dargestellt.

Kondensationsgrade ließen sich allerdings exakt nur berechnen unter der vereinfachenden Annahme, daß nur eine reine Wasserabspaltung zur Kondensation führt, und zwar nach der Formel:

$$n = \frac{M_k - 18}{M_m - 18}$$

n = Kondensationsgrad

M_k = gemessenes Molekulargewicht des kondensierten Produktes

M_m = Molekulargewicht des monomeren Silandiols.

Diese Annahme ist nicht streng zutreffend, jedoch zeigen die Untersuchungen des Versuchs b), daß das Wasser unter den flüchtigen Kondensationsprodukten bei weitem überwiegt und eine Überschlagsrechnung ergibt, daß die sich unter Mitberücksichtigung der übrigen Vernetzungsreaktionen ergebenden Kondensationsgrade nur um einige Prozente höher liegen können als angenommen und den in Abb. 3 dargestellten Gesamtverhalt nicht wesentlich verfälschen.

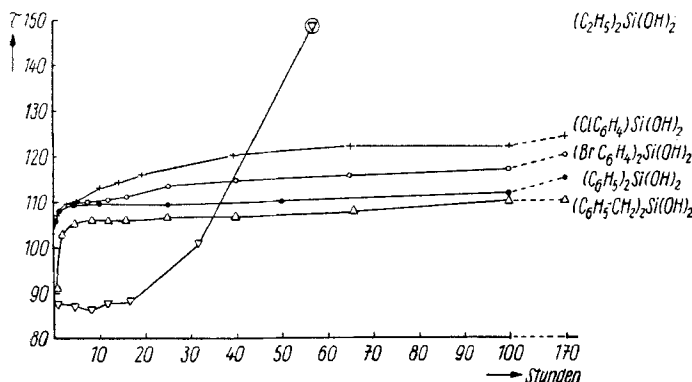


Abb. 4. Viskositätswerte (Durchlaufzeit τ in sec)

Zu d). Als Maß für die Viskosität wurde die Ausflußgeschwindigkeit in Toluollösung (3 g Substanz in 15 ml Toluol) bei 20° C im UBBELOHDE-Viskosimeter bestimmt. In Abb. 4 sind die Durchlaufzeiten als Vergleichswerte dargestellt.

Zu e). Die im Experiment gefundenen Werte für die OH-Gruppen wurden nicht — wie sonst üblich — auf eine bestimmte Gewichtseinheit, sondern nach entsprechender Umrechnung auf 1 Mol Si bezogen, um bessere Vergleichsmöglichkeiten zu haben.

Die Berechnung erfolgte nach der Formel:

$$\frac{\text{OH}}{\text{Si}} = \frac{1,008 \cdot v \cdot M_k}{22365 \cdot s \cdot n} \quad \begin{array}{l} v = \text{reduz. Methanvolumen in ml} \\ s = \text{Substanzmenge in g.} \end{array}$$

Bei der Auswertung der Abb. 5 ist zu berücksichtigen, daß die Dialkylsilandiole in feuchtem Zustand eingesetzt werden mußten (s. o.) und daß in diesen Fällen die OH-Gruppenbestimmungen den Wassergehalt mit erfassen.

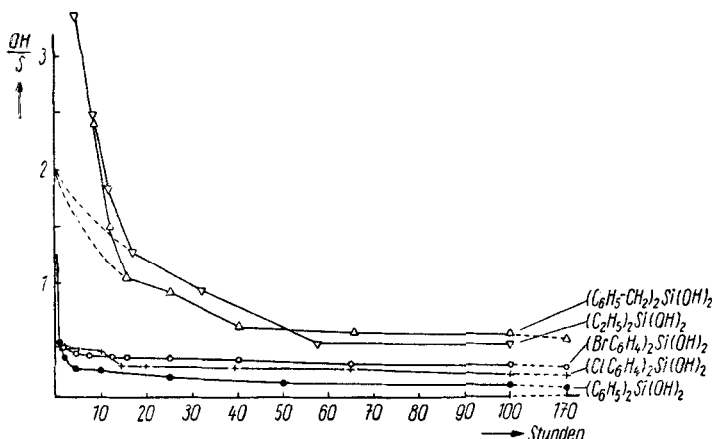


Abb. 5. OH-Gruppen (pro Si-Atom)

Diskussion der Ergebnisse

Schon bei der Betrachtung der Gewichtsverluste (Abb. 2) tritt deutlich in Erscheinung, daß bei allen Substanzen (mit Ausnahme des Diäthylsilandiols, dessen Sonderstellung später zu besprechen sein wird) die wesentlichsten Kondensationsvorgänge in den ersten 5–10 Stunden stattfinden und daß dann unter den gegebenen Bedingungen nur noch minimale Gewichtsabnahmen zu verzeichnen sind. Die qualitative Untersuchung der flüchtigen Reaktionsprodukte ergab eindeutig, daß in diesen ersten Kondensationsphasen die Wasserabspaltung im Sinne der Gl. (1) das Reaktionsgeschehen überwiegend bestimmt. Bestätigt wird dieser Sachverhalt durch die Abb. 5, die aus sagt, daß sich nach etwa 5 Stunden bei den Kondensationsprodukten der Diarylsilandiolo der OH-Gruppen-Gehalt nur mehr unmerklich verringert. Abweichend verhalten sich hier — wie ebenfalls aus Abb. 5 hervorgeht — die Dialkylsilandiole. Abgesehen davon, daß sie die anhaftende Feuchtigkeit hartnäckig festhalten, darf man aus dem Kurvenverlauf wohl schließen, daß sich diese Tatsache nicht über 150 Stunden hinaus auswirkt, sondern daß der Trocknungsprozeß bei 180° C etwa nach 15 Stunden zum Abschluß kommt, wo die zunächst sehr steilen

Kurven relativ scharf abflachen und in einer Richtung weiter verlaufen, die sich für den Zeitpunkt des Reaktionsbeginns zwanglos nach dem theoretischen Wert 2 extrapolieren läßt.

Der Grund dafür, daß den Alkylsilandiolen die Feuchtigkeit offenbar schwerer zu entziehen ist als den Arylsilandiolen, mag in der Tatsache begründet sein, daß das Wasser vermittelt H-Brücken an die OH-Gruppen der Silandiole gebunden ist. Bei den Arylsilandiolen werden aber durch die aromatischen Substituenten induktiv Elektronen aus der OH-Gruppe abgezogen, wodurch wiederum die H-Brückenbindung eine Schwächung erfährt und die Haftung des Wassers verringert wird.

Zur Diskussion feinerer Unterschiede im Kondensationsverhalten der verschiedenen Silandiole bezieht man sich am günstigsten nicht auf die Untersuchungen des Gewichtsverlustes (Abb. 2), sondern auf die aus Molekulargewichtsbestimmungen berechneten Kondensationsgrade (Abb. 3). Obwohl diesen Werten ein gewisser Unsicherheitsfaktor anhaftet (s. o.), bieten sie doch wegen der Abstraktion von den Molekulargewichten die einzige vernünftige Vergleichsmöglichkeit zwischen den verschiedenen Substanzen.

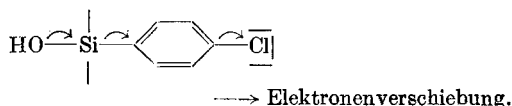
Zunächst geht auch aus diesen Kurven die Sonderstellung des Diäthylsilandiols hervor, es ist aber hier deutlich zu erkennen, daß auch bei dieser Substanz bereits nach 5 Stunden ein Haltepunkt erreicht wird, wo in Übereinstimmung mit den Ergebnissen an den anderen Stoffen offensichtlich der reine Kondensationsvorgang nach Gl. (1) allmählich in seinem Ausmaß zurückgeht. Das Besondere am Diäthylsilandiol ist offenbar nur der Umstand, daß die sich anschließenden Reaktionen nach Gl. (2) und (3) hier sehr viel früher einsetzen und einen viel größeren Umfang annehmen. Dies wird in Übereinstimmung mit sterischen Betrachtungen erklärbar durch die geringere Abschirmung der C-Si-Bindung, durch deren leichtere Oxydierbarkeit und durch die größere Flüchtigkeit der Spaltprodukte (vor allem CH_3CHO).

Betrachtet man den Kondensationsverlauf der übrigen Silandiole, so ist als gemeinsames Merkmal zunächst festzustellen, daß im Gegensatz zum Diäthylsilandiol die Kondensationsgeschwindigkeit nach etwa 10 Stunden merklich nachläßt und bald nur noch ganz unbedeutend wird. Aus Abb. 5 geht hervor, daß selbst die Konzentration an OH-Gruppen bei einem bemerkenswert hohen Wert stehen bleibt, ohne daß diese zur Ursache weiterer Kondensation werden. Diese Tatsache kann wohl nur so gedeutet werden, daß die OH-Gruppen durch den bisherigen Kondensationsverlauf teilweise sterisch schon etwas blockiert sind und daß weiterhin durch die erhöhte Molekelgröße und die nicht unerheblichen zwischenmolekularen Kräfte die Viskosität bereits ein solches Ausmaß angenommen hat, daß weitere Reaktionen stark gehemmt sind.

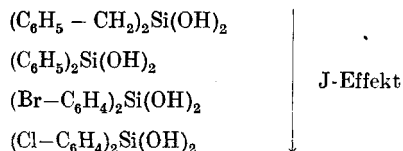
Abb. 3 erlaubt auch eine wichtige Aussage über das unterschiedliche Kondensationsausmaß der verschiedenen Substanzen, dessen Bestimmung eine wesentliche Aufgabe dieser Arbeit ist. Es soll hierbei zu zwei verschiedenen Zeitpunkten ein Schnitt gezogen werden, und zwar nach 10 bzw. nach 150 Stunden:

In den ersten 10 Stunden ist, wie schon erwähnt, der Kondensationsprozeß im wesentlichen durch Gl. (1), also durch eine reine Silanol-Kondensation bestimmt. Das Reaktionsverhalten dieser OH-Gruppen dürfte vor allem durch 2 Effekte beeinflusst werden:

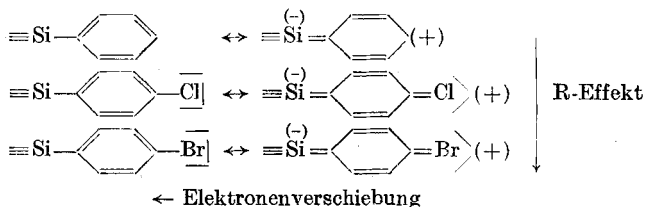
1. Es ist ein Induktionseffekt zu berücksichtigen, der besagt, daß um so mehr Elektronen aus der OH-Gruppe abgezogen werden, je negativer (elektronenaffiner) die übrigen Liganden des Siliciums sind



In der folgenden Reihe wird also eine zunehmende Bindungslockerung innerhalb der OH-Gruppen und damit eine ansteigende Kondensationstendenz bestehen:



2. Gleichzeitig wirksam ist aber zumindest bei den 3 letzten Substanzen ein Resonanzeffekt, der darauf beruht, daß das Si-Atom auch mit den unbesetzten d-Niveaus in Wechselwirkung mit seinen Bindungspartnern treten kann und so zusätzliche Elektronen durch Ausbildung von partiellen Doppelbindungen an sich zieht.



Dieser Effekt ist besonders stark ausgeprägt bei den p-Halogenphenylsilan-Gruppen, da hier freie Elektronenpaare der Halogenatome mit in das Resonanzsystem einbezogen werden können, am stärksten aber bei der p-Bromphenylsilan-Gruppe, da das Br eine geringere Elektro-negativität besitzt als das Cl. Bezüglich seiner speziellen Auswirkungen

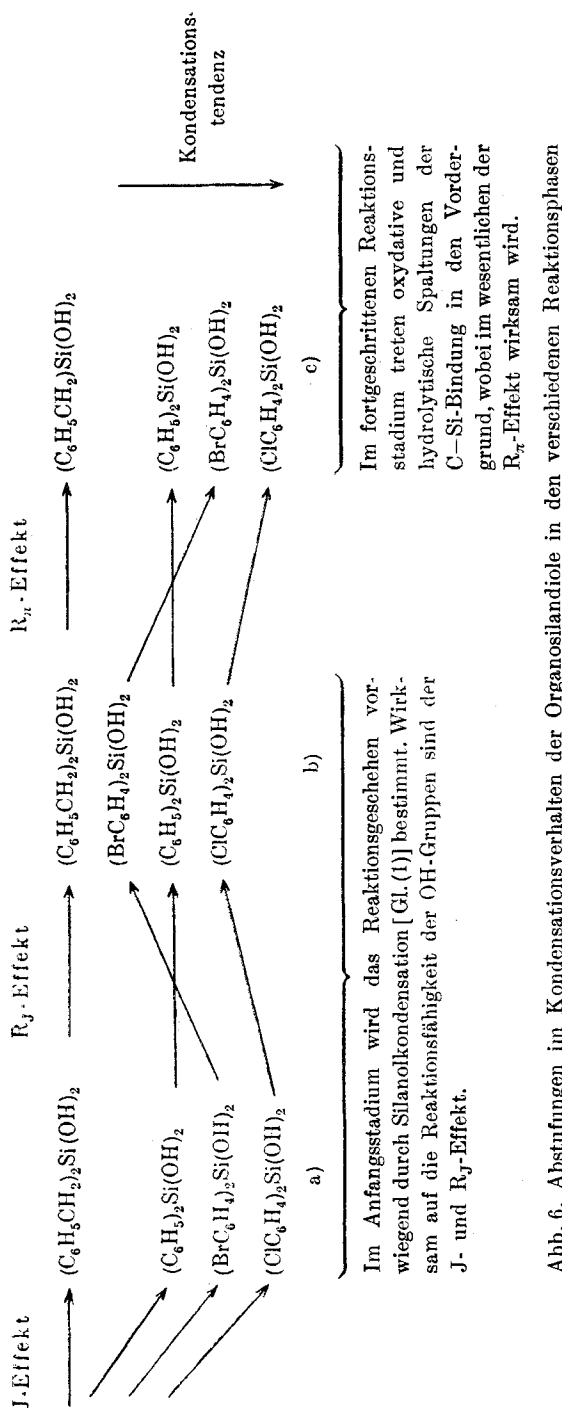


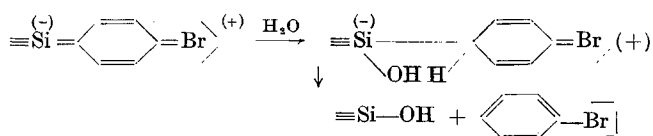
Abb. 6. Abstufungen im Kondensationsverhalten der Organosilandiole in den verschiedenen Reaktionsphasen

wird der R-Effekt in die Komponenten R_j und R_i gegliedert, die einmal die Ladungsverschiebung (R_j) und zum andern die Bildung einer partiellen Doppelbindung $C=Si(R_i)$ zum Ausdruck bringen sollen.

Da der Resonanzeffekt bezüglich der Elektronenverschiebung dem Induktionseffekt entgegengerichtet ist, schwächt er den ersteren in seiner Wirkung ab, und zwar beim Di-p-bromphenylsilandiol bei weitem am stärksten, so daß man – allerdings mit der begrenzten Sicherheit, die allen solchen nur qualitativen Betrachtungen anhaften – in der Reihenfolge der OH-Reaktionsfähigkeit gegenüber der durch den J-Effekt gegebenen Abstufung (Abb. 6a) eine Umstellung im Sinne der Abb. 6b annehmen kann, wie sie auch den experimentellen Ergebnissen nach 10stündiger Versuchsführung entspricht.

Nach 10stündigem Kondensationsverlauf treten zu der bisher be-

trachteten Silanolkondensation Gl. (1) in zunehmendem Maße auch die Kondensationen, die eine Sprengung der C—Si-Bindung zur Voraussetzung haben Gl. (2) und (3). Die Stabilität der C—Si-Bindung ist zweifellos von einer ganzen Reihe von Faktoren, wie Masse der Organoliganden oder sterischen Effekten abhängig; einen wichtigen Einfluß hat aber sicher der durch den Resonanzeffekt hervorgerufene partielle Doppelbindungscharakter dieser Bindung (R_π -Effekt). Aus der Annahme, daß eine Anlagerung von Wasser oder Sauerstoff im Sinne der Gln. (2) und (3) an die wenn auch nur andeutungsweise vorhandene Doppelbindung eine erste Vorstufe für die anschließende Spaltung oder Oxydation ist,



müßte man schließen, daß in den späteren Stadien der Reaktion die p-Halogenphenylsilanole die übrigen Substanzen bezüglich ihrer Vernetzungsgeschwindigkeit übertreffen. So ist es verständlich, daß die Abstufung der Kondensationstendenz, die in den ersten Stunden im wesentlichen durch die Silanolkondensation Gl. (1) bestimmt wurde (Abb. 6b) nunmehr mit zunehmender Wirksamkeit der Reaktionen Gl. (2) und (3) im Sinne der Abb. 6c verändert wird, was auch den experimentellen Ergebnissen entspricht.

Im übrigen steht diese aus den berechneten Kondensationsgraden entnommene Reihenfolge (Abb. 3) im Einklang mit den direkt gemessenen Viskositäten (Abb. 4), was als weitere qualitative Bestätigung unserer Annahmen gewertet werden kann.

Im vorstehenden wurde der Versuch unternommen, das experimentell gesicherte unterschiedliche Kondensationsverhalten verschiedener Diorganosilandirole bindungstheoretisch zu begründen, soweit dies auf rein qualitativer Basis möglich erschien. Weitere Ergebnisse lassen sich von einer genaueren Untersuchung der anfallenden Spaltprodukte erhoffen.

Rostock, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. März 1958.