

Silanole. XV [1]

## **Alkoxy-silanole – partielle Kieselsäureester**

Von G. SCHOTT, L. ENGELBRECHT und H. J. HOLDT

Rostock, Sektion Chemie der Wilhelm-Pieck-Universität

*Professor Gerhard Fritz zum 60. Geburtstage gewidmet*

**Inhaltsübersicht.** Es werden Methoden beschrieben, die die Darstellung von Trialkoxy-silanolen und Dialkoxy-silandiolen ermöglichen. Voraussetzung hierfür sind sterisch wirksame RO-Gruppen, die sowohl die OH-Kondensation als auch die RO-Solvolyse verhindern.

Durch potentiometrische Titration in Pyridin bzw. Pyridin/Isopropanol wird die relative Acidität von Trialkoxy-silanolen bestimmt.

### **Silanoles. XV. Alkoxy Silanoles – Partial Esters of Silicic Acid**

**Abstract.** Methods for preparation of trialkoxy silanoles and dialkoxy silandiols are described. Condition for this are steric effective RO groups hindering both, OH condensation and RO solvolysis.

Relative acidity of trialkoxy silanoles is measured by potentiometric titration in pyridine or pyridine/isopropanol mixture.

### **Einleitung**

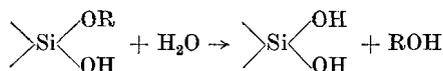
In einer früheren Mitteilung [2] wurden Untersuchungen über die relativen Aciditäten von Triorgano-silanolen insbesondere von substituierten Triphenyl-silanolen  $(X-C_6H_5)_3Si-OH$  berichtet. Anhand von potentiometrischen Titrations in Pyridin/Isopropanol-Gemischen (und anderen Lösungsmitteln) konnte gezeigt werden daß die Acidität der Silanol-Gruppe in diesen Verbindungen sehr erheblich durch den Substituenten X beeinflusst wird. Die Ergebnisse und ihr gesetzmäßiger Zusammenhang konnten durch elektronische Effekte mittels der  $\sigma^\circ$ -Konstanten interpretiert werden.

### **Alkoxy-silanole als Modells-substanzen für Monokieselsäure**

Das Fernziel unserer Untersuchungen bestand darin, die Acidität und chemische Verhaltensweise der Silanol-Gruppen in der Monokieselsäure  $Si(OH)_4$  zu bestimmen. Da diese aber wegen ihrer großen Tendenz zu Kondensationsreaktionen weder rein noch in einigermaßen konzentrierter Lösung dargestellt werden kann, ist man auf die Untersuchung von Modells-substanzen angewiesen die die Silanol-Gruppe in möglichst gleicher Bindungssituation enthalten müssen wie die Kieselsäure selbst. Hierfür bieten sich zunächst vor allem Trialkoxy-silanole an, die als dreifache Ester der Monokieselsäure aufgefaßt werden können. Sie haben gegenüber der letzteren aber den Vorzug, nur monofunktionelle Säuren zu sein, sie ge-

statten also die Untersuchung der Silanol-Gruppe komplikationsfreier als die tetrafunktionelle Verbindung  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Die vergleichbare Bindungssituation ist dadurch gewährleistet, daß sowohl in  $(\text{RO})_3\text{Si}-\text{OH}$  als auch in  $\text{Si}(\text{OH})_4$  das Si-Atom inmitten eines  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeders gebunden ist und daß die induktiven Effekte der Alkyl-Gruppen R sich nur wenig von denen des H-Atoms unterscheiden.

Diese Eignung der Trialkoxy-silane als Modells-substanzen ist natürlich nur so lange gegeben, als sie selbst stabil und solvolyseresistent sind. Gerade diese Voraussetzung trifft aber normalerweise nicht zu. Die einfachsten Alkoxy-silane — z. B. die Methoxy- oder Äthoxy-Verbindungen — hydrolysieren in wäßrigem Milieu äußerst leicht unter Abspaltung des entsprechenden Alkohols



um anschließend — wie die Kieselsäure selbst — entsprechend weitgehend zu kondensieren. Aus diesem Grunde beschränkt sich die Auswahl der bisher bekannten Alkoxy-silane nur auf sehr wenige Verbindungen, und zwar sind diese ausschließlich solche mit sterisch verhältnismäßig anspruchsvollen RO-Gruppen (z. B. sek. und tert. Butoxy- sowie entsprechende Pentoxy- und Hexoxy-Verbindungen) [3—7]. In jüngster Zeit konnte WOJNOWSKI [8] über ein besonders mildes Hydrolyseverfahren berichten, nach dem es ihm gelang, neben anderen bereits bekannten Trialkoxy-silanen auch das Tris(isopropoxy)-silanol darzustellen. Aber auch diese Untersuchungen bestätigen die These, daß eine sterische Hinderung durch sekundäre oder tertiäre Alkoxy-Gruppen erforderlich zu sein scheint, um das darzustellende Alkoxy-silanol sowohl vor Solvolyse- (ROH'-Abspaltung) als auch vor Kondensationsreaktionen zu schützen.

Auf diesem Sachverhalt aufbauend planten wir die Darstellung von Trialkoxy-silanen (später auch von Dialkoxy-silandiolen) aus einigen primären, sekun-

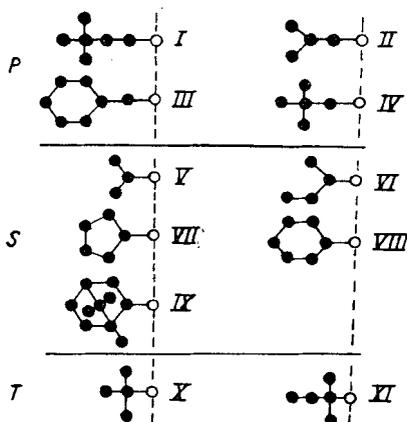


Abb. 1 Schematische Darstellung der sterischen Effekte der RO-Gruppen in den Alkoholen I—XI

dären und tertiären Alkoholen unterschiedlichen sterischen Hinderungsvermögens in der Absicht, von diesen Produkten neben Messungen der Acidität zugleich auch Aufschluß über ihre Stabilität und Darstellbarkeit zu erlangen.

Folgende Alkohole (I—XI) wurden versuchsweise im obigen Sinne zur Darstellung von Alkoxy-silanolen eingesetzt (s. auch Abb. 1):

primäre:	Neohexanol (I),	Isobutanol (II)
	Cyclohexylmethanol (III),	Neopentanol (IV)
sekundäre:	Isopropanol (V),	sek. Butanol (VI)
	Cyclopentanol (VII),	Cyclohexanol (VIII)
	Borneol (IX),	
tertiäre:	tert. Butanol (X),	tert. Pentanol (XI)

### Darstellung von Trialkoxy-silanolen

Nach bisherigen Erfahrungen stehen zwei Reaktionswege zur Verfügung, die in jedem Fall 2stufig sind:



oder — nach WOJNOWSKI [8] —



Unverkennbare Vorteile des zweiten Verfahrens sind darin zu sehen, daß mit  $\text{H}_2\text{S}$  nur eine vergleichsweise sehr schwache Säure als Nebenprodukt entsteht. Dies muß sich günstig auf die Hydrolyse-Stufe (2b) auswirken, da die entstandenen Silanole in stark saurem Medium einer erhöhten Kondensations-Tendenz unterliegen. Trotzdem haben wir für unsere Untersuchungen den Reaktionsweg 1 benutzt, da die Stufe (2a) für den beabsichtigten Einsatz vieler verschiedener Alkohole (I—XI) problematisch ist und da das Zwischenprodukt  $(\text{RO})_3\text{SiCl}$  mit unseren Mitteln leichter rein zu erhalten ist als  $(\text{RO})_3\text{SiSH}$ . Allerdings mußten wir bei Reaktionsweg 1 umso mehr Sorgfalt aufwenden, den in Stufe (1a) und (1b) entstehenden Chlorwasserstoff schnell und wirksam zu neutralisieren.

Bei Reaktionsstufe (1a) erfolgt dies in zwei Varianten:

(1a<sub>1</sub>) — Bei der Umsetzung von  $\text{SiCl}_4$  mit primären oder sekundären Alkoholen (I—IX) konnte ohne einen besonderen HCl-Akzeptor gearbeitet werden. Äther als Lösungsmittel erwies sich als günstig, da er bei der anschließenden destillativen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches das restlose Abdampfen von HCl fördert.

(1a<sub>2</sub>) — Bei der Umsetzung von  $\text{SiCl}_4$  mit tertiären Alkoholen (X—XI) ist dieses Verfahren nicht anwendbar, da letztere in stark saurem Medium dehydratisieren [5]. Deshalb erweisen sich der Zusatz von Pyridin oder Triäthylamin als HCl-Akzeptor und das Lösungsmittel n-Heptan als vorteilhaft. Allerdings führt die Reaktion unter diesen Bedingungen bei tertiären Alkoholen nur bis zum  $(\text{RO})_2\text{SiCl}_2$ . Soll noch das dritte Cl-Atom durch die (RO)-Gruppe ersetzt werden, so ist die Anwendung der Alkoholat-Methode (1a<sub>3</sub>) erforderlich:



Tabelle 1 Trialkoxy-chlor-silane (RO)<sub>3</sub>Si—Cl

Nr.	(RO)	Darstellungs- methode	Sdp. °C (Torr)	% Si gef. (ber.)	% C gef. (ber.)	% H gef. (ber.)	% Cl gef. (ber.)
XII	Neohexoxy-	(1a <sub>1</sub> ) -78°C	132—138 (1)	7,7 (7,65)	59,1 (58,90)	10,8 (10,71)	9,6 (9,66)
XIII	Isobutoxy-	(1a <sub>1</sub> ) -78°C	80—81 (1—2)	9,8 (9,93)	51,3 (50,95)	9,6 (9,62)	12,5 (12,53)
XIV	Neopentoxy-	(1a <sub>1</sub> ) -78°C	93—98 (2—3)	8,5 (8,64)	55,5 (55,44)	10,4 (10,24)	10,6 (10,91)
XV	Cyclohexyl- methoxy-	(1a <sub>1</sub> ) -78°C	195—198 (1)	7,1 (6,97)	62,8 (62,58)	9,7 (9,75)	8,7 (8,79)
XVI	Isopropoxy-	(1a <sub>1</sub> ) -20°C	60—65 (12)	11,8 (11,66)	45,1 (44,89)	8,8 (8,79)	14,6 (14,72)
XVII	sek. Butoxy-	(1a <sub>1</sub> ) -20°C	76—79 (2—3)	10,1 (9,93)	51,2 (50,95)	9,7 (9,62)	12,3 (12,53)
XVIII	Cyclopentoxy-	(1a <sub>1</sub> ) -78°C	131—136 (1—2)	8,9 (8,81)	56,9 (56,49)	8,6 (8,53)	11,0 (11,12)
XIX	Cyclohexoxy-	(1a <sub>1</sub> ) 0°C	155—159 (1)	7,6 (7,78)	55,5 (59,89)	9,0 (9,21)	9,7 (9,82)
XX	tert. Butoxy-	(1a <sub>2</sub> ) 0°C	56—60 (12)	9,8 (9,93)	51,0 (50,95)	9,7 (9,62)	12,1 (12,53)
XXI	tert.-Pentoxy-	(1a <sub>2</sub> ) 0°C	125—130 (15)	8,5 (8,64)	55,4 (55,44)	10,2 (10,24)	10,5 (10,91)

Tabelle 2 Trialkoxy-silane (RO)<sub>3</sub>Si(OH)

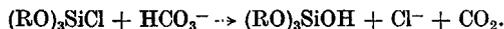
Nr.	(RO)	Darst.- methode	Zutropf- dauer	Nach- rühr- dauer	Reinig.- methode	Smp.: °C	Sdp.: °C (Torr)	% Si gef. (ber.)	% C gef. (ber.)	% H gef. (ber.)
XXII	Neopentoxy-	(1b <sub>1</sub> )	30 min	3 h	b)e)	67—68	—	9,1 (9,16)	58,7 (58,77)	10,7 (10,77)
XXIII	Cyclohexyl- methoxy-	(1b <sub>1</sub> )	30 min	2,5 h	d)	—	d)	7,0 (7,30)	64,9 (65,58)	10,5 (10,48)
XXIV	Isopropoxy-	(1b <sub>1</sub> )	a)	a)	e)	—	70—74 (2—3)	12,6 (12,61)	48,7 (48,68)	9,9 (9,91)
XXV	sek. Butoxy-	(1b <sub>1</sub> )	10 min	—	e)	—	90—92 (5)	10,5 (10,62)	54,7 (54,50)	10,7 (10,67)
XXVI	Cyclopentoxy-	(1b <sub>1</sub> )	30 min	2,5 h	e)	—	150—155 (1—2)	9,4 (9,35)	60,1 (59,97)	9,3 (9,39)
XXVII	Cyclohexoxy-	(1b <sub>1</sub> )	30 min	2,5 h	b)	45—46	—	8,2 (8,19)	63,1 (63,15)	10,1 (9,95)
XXVIII	tert. Butoxy-	(1b <sub>2</sub> )	—	8 h	b)e)	63—65	—	10,6 (10,62)	54,6 (54,50)	10,6 (10,67)
XXIX	tert. Pentoxy-	(1b <sub>2</sub> )	—	8 h	c)	—	96—99 (2—3)	9,2 (9,16)	58,5 (58,78)	11,2 (11,18)

a) Bei diesem Ansatz ist die Zutropfgeschwindigkeit besonders bedeutungsvoll, bei zu hoher Geschwindigkeit tritt Kondensation ein, bei zu geringer Geschwindigkeit dagegen ROH-Abspaltung. Optimale Ergebnisse werden erreicht, wenn während des ganzen Prozesses der pH-Wert unter Kontrolle bleibt (Taschiro: grün).

b) aus n-Heptan umkristallisiert. c) destillative Reinigung. d) kann nicht durch Destillation gereinigt werden, da Sdp. zu hoch (>200°C), es tritt Kondensation ein. e) sublimiert bei 20°C im Hochvakuum.

Bei der Hydrolysestufe (1b) ist die Vermeidung eines zu sauren Milieus besonders wichtig, um die Kondensation des entstandenen Silanols zu vermeiden. Auch hier werden je nach den sterischen Bedingungen der betreffenden RO-Gruppe zwei verschiedene Verfahrensvarianten angewandt:

(1b<sub>1</sub>) — Alkoxy-chlor-silane mit primären oder sekundären RO-Gruppen wurden in ätherischer Lösung mit wäßriger (NH<sub>4</sub>)HCO<sub>3</sub>-Lösung behandelt [9]:



Da sowohl (RO)<sub>3</sub>SiCl als auch (RO)<sub>3</sub>SiOH sehr gut ätherlöslich sind, findet die Reaktion nur an der Phasengrenze Äther/Wasser statt. Bei geeigneter Versuchsdurchführung kann gewährleistet werden, daß entstandene Silanol-Moleküle nur kurzfristig in Kontakt mit der wäßrigen Phase bleiben und daß letztere ihr nahezu neutrales Milieu nicht verliert.

Unter diesen Bedingungen werden eine solvolytische RO-Abspaltung und eine Silanol-Kondensation stark zurückgedrängt, wenn auch nicht völlig vermieden. Der spezielle sterische Einfluß der RO-Gruppen bleibt nach wie vor hierfür entscheidend. So konnten z. B. das Tris(neohexoxy)-silanol (aus I) und das Tris(isobutoxy)-silanol (aus II) nicht isoliert, sondern nur H-NMR-spektroskopisch in der Reaktionslösung nachgewiesen werden, bevor sie allmählich nach Kondensation als Alkoxy-polysiloxane ausfielen.

(1b<sub>2</sub>) — Andererseits erwiesen sich die Tris(tert. Alkoxy)-chlor-silane als so hydrolyseresistent, daß sie nur unter vergleichsweise drastischen Bedingungen — durch mehrstündiges Kochen in erheblichem Wasser-Überschuß — in das entsprechende Trialkoxy-silanol umgewandelt werden konnten.

Von Fall zu Fall müssen somit die Hydrolyse-Bedingungen zwischen den beiden genannten Extremen (1b<sub>1</sub> und 1b<sub>2</sub>) den jeweiligen Erfordernissen (bedingt durch die sterischen Effekte der RO-Gruppen) angepaßt werden.

Auf diesem Wege konnten aus den Alkoholen I—XI die Trialkoxy-chlor-silane XII—XXI (Tab. 1) und aus letzteren die Trialkoxy-silanole XXII—XXIX (Tab. 2) dargestellt werden. Nicht gelungen ist uns bisher nach dem beschriebenen Verfahren die Synthese von Tri(borneoxy)-chlor-silan in der erforderlichen Reinheit, da sich das Reaktionsprodukt nach (1a<sub>1</sub>) langsam im Sinne einer WAGNER-MEERWEIN-Umlagerung (Camphen-Bildung) zersetzt. — Die Verbindungen Tris(neohexoxy)-silanol und Tris(isobutoxy)-silanol konnten — wie oben erwähnt — nicht isoliert werden, da sie wegen zu schwacher sterischer Hinderung kondensieren.

### Darstellung von Dialkoxy-silandiolen

In Analogie zu den Darlegungen des vorangehenden Kapitels wurden Synthesversuche von Dialkoxy-silandiolen über Dialkoxy-dichlor-silane und deren Hydrolyse durchgeführt. Dies entspricht im Prinzip und bezüglich der Reaktionsbedingungen den Verfahrensweisen (1a) und (1b) nur mit entsprechend geänderten stöchiometrischen Verhältnissen:



Unter Berücksichtigung der Ergebnisse bei der Darstellung von Trialkoxy-silanolen war vorauszusehen, daß die Möglichkeiten für die Darstellung von Di-

alkoxy-silandiolen noch stärker eingeschränkt sind, d. h. daß die Synthese von  $(RO)_2Si(OH)_2$  nur bei sterisch besonders wirksamen RO-Gruppen gelingt. Dies hat sich im Experiment bestätigt.

Selbst bei der Hydrolyse von Dialkoxy-dichlor-silanen mit sekundären RO-Gruppen nach Verfahren (1b<sub>1</sub>) konnte in den meisten Fällen nicht das gewünschte Dialkoxy-silandiol erhalten werden. So führte z. B. die Hydrolyse von Di(sek.-butoxy)-dichlor-silan zu dem partiellen Kondensationsprodukt 1,1,3,3(Tetra-(sek.butoxy)-disiloxandiol(1,3). Bei dem sterisch etwas anspruchsvolleren Di-(cyclohexoxy)-dichlorsilan bestand das Hydrolyseprodukt zwar im wesentlichen aus dem entsprechenden Silandiol, jedoch war es durch solvolytisch abgespaltenes Cyclohexanol derart stark verunreinigt, daß es nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Beim Versuch einer Hochvakuumdestillation trat zum größten Teil Polykondensation ein. Als Destillat konnte eine geringe Menge als 1,1,3,3-Tetra(cyclohexoxy)-disiloxandiol(1,3) identifiziert werden.

Nach diesen teilweisen Mißerfolgen versuchten wir noch, einen sterisch besonders anspruchsvollen sekundären Alkohol, das Borneol einzusetzen. Mit diesem gelang es tatsächlich, nach Methode (1a<sub>1</sub>) das Diborneoxy-dichlor-silan und aus diesem nach Methode (1b<sub>1</sub>) das Diborneoxy-silandiol darzustellen und in reiner Form zu isolieren. Dies ist der bisher einzige Vertreter des Substanztyps  $(RO)_2Si(OH)_2$  aus einem sekundären Alkohol.

Tabelle 3 Dialkoxy-dichlor-silane  $(RO)_2SiCl_2$ 

Nr.	(RO)	Darstellungs- methode	Sdp. °C (Torr)		% Si gef. (ber.)	% C gef. (ber.)	% H gef. (ber.)	% Cl gef. (ber.)
XXX	sek. Butoxy-	(1a <sub>1</sub> )	-20 °C	76-78 (12)	11,5 (11,45)	39,5 (39,18)	7,4 (7,40)	29,2 (28,92)
XXXI	Cyclohexoxy-	(1a <sub>1</sub> )	-20 °C	130-135 (2-3)	9,6 (9,45)	48,5 (48,48)	7,4 (7,46)	23,7 (23,85)
XXXII	Borneoxy-	(1a <sub>1</sub> )	0 °C	189-193 (1)	6,9 (6,93)	59,1 (59,24)	8,4 (8,45)	17,4 (17,49)
XXXIII	tert. Butoxy-	(1a <sub>2</sub> )	0 °C	85 (15)	11,3 (11,45)	39,4 (39,18)	7,5 (7,40)	28,2 (28,92)
XXXIV	tert. Pentoxy-	(1a <sub>2</sub> )	0 °C	75-76 (2-3)	10,1 (10,28)	44,5 (43,95)	8,2 (8,11)	25,6 (25,95)

Tabelle 4 Dialkoxy-silandiole  $(RO)_2Si(OH)_2$ 

Nr.	(RO)	Darst.- methode	Zutropf- dauer	Nach- rühr- dauer	Reinig.- methode	Smp.: °C	% Si gef. (ber.)	% C gef. (ber.)	% H gef. (ber.)
XXXV	Borneoxy-	(1b <sub>1</sub> )	30 min	1 h	b)	a)	7,7 (7,62)	65,1 (65,25)	9,8 (9,85)
XXXVI	tert. Butoxy-	(1b <sub>1</sub> )	30 min	5 h	b)	97-99	13,5 (13,48)	46,3 (46,12)	9,7 (9,68)
XXXVII	tert. Pentoxy-	(1b <sub>1</sub> )	30 min	5 h	b)	95-96	11,9 (11,88)	50,7 (50,81)	10,4 (10,19)

a) zersetzt sich vor Erreichen eines Smp. b) aus n-Heptan umkristallisiert

Aufbauend auf tertiären Alkoxy-Gruppen ist bereits seit langem das Di(tert.-butoxy)-silandiol bekannt [10]. Dieses sowie das entsprechende Di(tert.pentoxy)-silandiol konnten wir komplikationslos nach Methode (1a<sub>2</sub>) und (1b<sub>1</sub>) darstellen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß wir aus den Dialkoxy-dichlor-silanen XXX — XXXIV (Tab. 3) nur folgende drei Dialkoxy-silandiole XXXV bis XXXVII (Tab. 4) in reiner Form darstellen konnten. Darunter befindet sich keine Substanz mit primären RO-Gruppen, mit sekundären RO-Gruppen sind die Substanzen (RO)<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub> nur bei besonders günstigen sterischen Voraussetzungen genügend stabil, die bei der (Borneoxy)-Gruppe erfüllt zu sein scheinen. Mit tertiären RO-Gruppen haben die Substanzen das Maß an sterischer Abschirmung erreicht, das zur Erzielung weitgehender Solvolyse- und Kondensationsresistenz erforderlich ist.

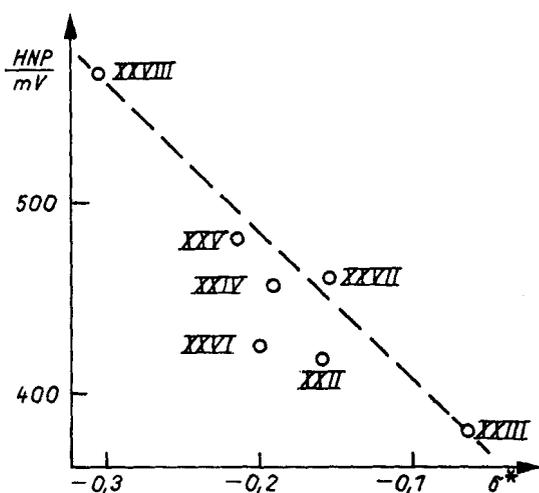
### Relative Acidität der Trialkoxy-silanol

Als Untersuchungsmethode vorgesehen war das Verfahren der potentiometrischen Titration, das sich schon in einer früheren Arbeit [2] bewährt hatte. Es erwies sich, daß die zu untersuchenden Trialkoxy-silanol ähnliche Aciditätseigenschaften haben wie die früher untersuchten substituierten Triphenyl-silanol, so daß auch die gleichen Reaktionsbedingungen zur Anwendung kommen konnten, d. h. die am schwächsten aciden Silanol wurden in Pyridin, die meisten anderen Silanol wurden im Gemisch Pyridin/Isopropanol (95,7:4,3 Vol.-%) titriert. Dabei ergab sich allerdings eine Komplikation insofern, daß in den meisten Fällen eine vom stöchiometrischen Standpunkt unvollständige Titration erfolgte. Die potentiometrischen Kurven zeigten einen für den Abschluß einer Titration charakteristischen Potentialanstieg bereits, bevor der nach Einwaage des Silanols zu erwartende Äquivalenzpunkt erreicht war (etwa bei 30—100% des Erwartungswertes). Hierauf soll anschließend noch näher eingegangen werden. Aber unbeschadet der Tatsache, daß die potentiometrischen Kurven mehr oder weniger stark erniedrigte Äquivalenzwerte ergaben, ließen sich doch die Halbneutralisationspotentiale der aus den Kurven erkennbaren ersten Titrationsstufe bestimmen. Wir nehmen an, daß sie (mit nur unbedeutenden Abweichungen) den wahren Halbneutralisationspotentialen der betreffenden Silanol entsprechen. Mittelwerte aus Messungen, die etwa bis  $\pm 5$  mV streuen, sind in Tab. 5 angegeben. Setzt man diese in Beziehung zu den  $\sigma^*$ -Konstanten der Alkyl-Gruppen R [11], dann ergibt sich eine befriedigend gute Linearbeziehung (Abb. 2), die erkennen läßt, daß die induktiven Effekte der R-Gruppen über die Atome O und Si noch bis zur Silanol-Gruppe übertragen werden und deren Acidität nicht unbedeutend beeinflussen. Zumindest der Unterschied zwischen primären, sekundären und tertiären Alkoxy-Gruppen bezüglich der Einwirkung auf die Silanol-Acidität ist unverkennbar.

Nun noch eine Bemerkung zu den oben erwähnten stöchiometrischen Abweichungen der ermittelten Titrationskurven: Es ist auffällig, daß die unvollständige stöchiometrische Erfassung am stärksten in Erscheinung tritt gerade bei den

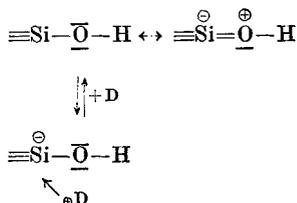
Tabelle 5 Halbneutralisationspotentiale von Trialkoxy-silanolen titriert mit 0,1 n  $(C_4H_9)_4NOH$  in Pyridin (A) bzw. Pyridin/Isopropanol (95,7:4,3 Vol.-%) (B)

Nr.	(RO)	HNP/mV		$\sigma^*$
		A	B	
XXII	Neopentoxy-	—	411	-0,16
XXIII	Cyclohexyl- methoxy-	—	382	-0,06
XXIV	Isopropoxy-	—	454	-0,19
XXV	sek. Butoxy-	—	482	-0,21
XXVI	Cyclopentoxy-	—	418	-0,20
XXVII	Cyclohexoxy-	—	462	-0,15
XXVIII	tert. Butoxy-	607	—	-0,30
XXIX	tert. Pentoxy-	622	—	—

Abb. 2 Relative Acidität der Trialkoxy-silane XXII–XXVIII in Abhängigkeit von  $\sigma^*(R)$ 

acidesten Silanolen. Zunächst liegt die Vermutung nahe, daß in diesen Fällen im Verlauf der Titration eine Kondensation als Nebenreaktion einsetzt, die einen erheblichen Teil des Silanols verbraucht. Ein solcher Deutungsversuch würde aber zu früheren Ergebnissen im Widerspruch stehen, in denen festgestellt wurde, daß auch Siloxane prinzipiell die gleichen Titrationskurven ergeben wie die entsprechenden Silanole [12]. Eine andere Erklärungsmöglichkeit für das in Frage stehende Problem beruht auf folgender Annahme: Diejenigen Silanole, die die stärksten stöchiometrischen Abweichungen ergeben, sind nicht nur die acidesten, sondern auch die sterisch am wenigsten gehinderten. Dies eröffnet die Möglichkeit, daß sich Lösungspartner (z. B. Isopropanol) an das Si-Atom anlagern und so einen pentakovalenten Si-Komplex bilden. Dieser Vorgang würde zu einer Abschwächung der Silanol-Acidität führen und auf diese Weise den komplex gebundenen Anteil an Silanol-Molekülen der Titration entziehen.

Von der Titration wird also offenbar nur der Anteil an Silanol-Molekülen erfaßt, der nicht als Donor-Addukt vorliegt. Dieser Anteil ist aber von den sterischen Verhältnissen am Silanol abhängig.



Endgültiges kann allerdings hierüber erst nach weiteren Untersuchungen ausgesagt werden, jedoch dürfte schon nach den bisherigen Ergebnissen feststehen, daß das oben angedeutete Fernziel, die Acidität von Monokieselsäure  $\text{Si}(\text{OH})_4$  an Modellsubstanzen zu ermitteln, insofern nur bedingt lösbar ist, als deren Acidität zweifellos ebenfalls vom jeweiligen Koordinationszustand des  $\text{Si}(\text{OH})_4$ -Moleküls geprägt sein wird.

### Experimentelle Angaben

Zur Darstellung der Trialkoxy-chlor-silan bzw. Dialkoxy-dichlor-silane:

(1a<sub>1</sub>). Zu 0,2 mol  $\text{SiCl}_4$ , gelöst in 100 ml abs. Äther, werden unter Rühren und Kühlung 0,6 bzw. 0,4 mol (stöchiometrische Menge) des betreffenden Alkohols zugetropft (bei Raumtemperatur feste Alkohole werden zuvor in 20 ml Äther gelöst.) Nach Beendigung der Reaktion wird die Kühlung entfernt und langsam bis zu einer Sumpftemperatur von 100°C erwärmt (Entfernung von HCl und Äther). Die Aufarbeitung und Reinigung des Reaktionsprodukts erfolgt durch fraktionierte Vakuumdestillation.

(1a<sub>2</sub>). Zu 0,1 mol  $\text{SiCl}_4$  — gelöst in 200 ml n-Heptan — werden unter Eiskühlung 0,21 mol Pyridin und anschließend 0,2 mol des betreffenden Alkohols — gelöst in 30 ml n-Heptan — zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 3 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abtrennung des ausgefallenen Pyridin · HCl und Abdestillation des Lösungsmittels erfolgt die Aufarbeitung und Reinigung des Reaktionsprodukts durch fraktionierte Vakuumdestillation.

(1a<sub>3</sub>). Zu 0,1 mol Na/K-Legierung (Na:K = 34:66 Mol-%) in 100 ml n-Heptan werden 0,3 mol des betreffenden Alkohols zugetropft. Bis zur völligen Auflösung der Na/K-Legierung wird am Rückfluß gekocht. Das Alkoholat wird durch Vakuumdestillation vom überschüssigen Alkohol befreit und anschließend wieder in 100 ml n-Heptan aufgeschlämmt. Zu dieser Suspension werden bei 0°C 0,1 mol des Dialkoxy-dichlorsilans (dargestellt nach Methode 1a<sub>2</sub>) — gelöst in 50 ml n-Heptan — zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird anschließend 3 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abtrennung der ausgefallenen Alkalichloride und Abdestillation des Lösungsmittels erfolgt Aufarbeitung und Reinigung des Reaktionsproduktes durch fraktionierte Vakuumdestillation.

Zur Darstellung der Trialkoxy-silanole bzw. Dialkoxy-silandiole:

(1b<sub>1</sub>). Bei 0°C werden 0,1 mol Trialkoxy-chlor-silan (bzw. 0,05 mol Dialkoxy-dichlor-silan) unter kräftigem Rühren in eine 2phasige Mischung aus 100 ml Äther, 100 ml Wasser und etwa 0,11 mol  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$  getropft. Dann wird noch zur Vervollständigung der Reaktion bei Raumtemperatur eine bestimmte Zeit nachgerührt. (Zutropf- und Nachrührdauer s. Tab. 2 und 4). Anschließend wird die ätherische Phase abgetrennt und mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Nach der destillativen Entfernung des Äthers wird das Reaktionsprodukt durch Kristallisation oder Vakuumdestillation gereinigt (Tab. 2).

(1b<sub>2</sub>). 0,2 mol Trialkoxy-chlor-silan werden zu 100 ml Wasser und 0,21 mol Pyridin gegeben und 8 h unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung und Reinigung erfolgt durch fraktionierte Vakuumdestillation bzw. Kristallisation (Näheres s. Tab. 4).

Zur Durchführung der Aciditäts-Bestimmungen: Potentiometrische Titration mit 0,1 n Tetra-(n-butyl)ammoniumhydroxid im Lösungsmittel Pyridin/Isopropanol (95,7:4,3 Vol.-%) (Näheres siehe [2]).

### Literatur

- [1] XIV. Mitteilung: P. VOSS, A. ELSNER, E. POPOWSKI, G. SCHOTT u. H. KELLING, Z. anorg. allg. Chem. **445**, 219 (1978).
- [2] G. SCHOTT u. E. POPOWSKI, Z. anorg. allg. Chem. **380**, 283 (1971).
- [3] H. J. BACKER u. H. A. KLASENS, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **61**, 500 (1942).
- [4] C. R. MORGAN, W. F. OLDS u. A. L. RAFFERTY, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5193 (1951).
- [5] J. R. WRIGHT, R. O. BOLT, A. GOLDSCHMIDT u. A. D. ABBOTT, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1733 (1957).
- [6] G. SCHOTT u. H. U. KIBBEL, Z. anorg. allg. Chem. **311**, 53 (1961).
- [7] J. SZYCHLINSKI u. W. RODZIEWICZ, Roczn. Chem. **31**, 109 (1957).
- [8] W. WOJNOWSKI, Z. anorg. allg. Chem. **403**, 186 (1974).
- [9] G. SCHOTT u. W. D. SPRUNG, Z. anorg. allg. Chem. **333**, 76 (1964).
- [10] C. S. MINER, L. A. BRYAN, R. P. HOLYSZ jr., u. G. W. PEDLOW jr., Ind. Eng. Chem. **39**, 1368 (1948).
- [11] W. A. PALM, Usp. Khim. **30**, 1069 (1961).
- [12] G. SCHOTT u. E. POPOWSKI, Z. Chem. **8**, 265 (1968).

Bei der Redaktion eingegangen am 18. September 1978.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. G. SCHOTT, L. ENGELBRECHT, H. J. HOLDT, Sektion Chemie d. Wilhelm-Pieck-Univ., DDR-25 Rostock, Buchbinderstr. 9