

RICHARD MÜLLER und LOTHAR HEINRICH

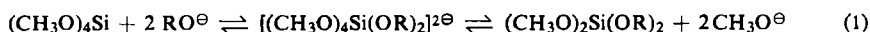
Über Silikone, LII¹⁾Der Nachweis und die Abtrennung von Alkoxo- und Aroxo-
Verbindungen mit fünfbindigem Silicium²⁾

Aus dem Institut für Silikon- und Fluorkarbon-Chemie, Radebeul-Dresden

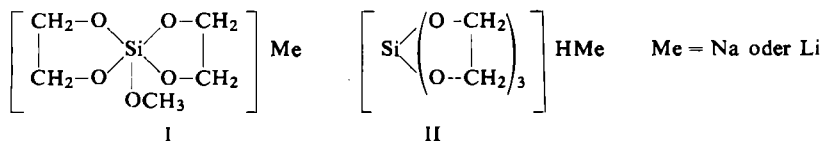
(Eingegangen am 14. Dezember 1960)

Aliphatische, spirocyclische Orthokieselsäureester und solche mit halogenierten Alkoxygruppen bilden durch Titration mit Alkoholaten in wasserfreien Lösungsmitteln nachweisbare Alkoxolate. Bei aliphat., spirocycl. Estern mit zwei Fünfringen gelingt darüber hinaus die Abtrennung fester Metallalkoxolate mit fünfbindigem, zentralem Siliciumatom. Die Alkoxolatbildung wird auf den Bau der Ester und deren Polarisierung zurückgeführt. Bei den aromat. Kieselsäureestern kann die Aroxolatbildung nicht sicher bewiesen, sondern nur wahrscheinlich gemacht werden.

Der Ablauf von Substitutionen an org. Siliciumverbindungen wird durch primäre Addition unter Ausbildung von Komplexen mit fünf- und sechsbindigem Silicium und dann anschließende Umordnungen gedeutet³⁾. Bei der Umesterung von Tetraalkoxysilanen mit Alkoholen sollen sich zwischenzeitlich höherbindige Siliciumkomplexe, Alkoxolate⁴⁾, bilden⁵⁾, z. B.



Jedoch sind bisher nur vom Kieselsäure-diglykolester ein fünf- (I) und ein sechsbindiges (II) Alkoxolat beschrieben worden⁶⁾.



Um Schlüsse über die Ursache der Alkoxolatbildung ziehen zu können, untersuchten wir, ob auch andere Kieselsäureester der Bildung von Alkoxolat fähig wären. Dazu war ein geeignetes Nachweisverfahren nötig. Kieselsäureester können auf Grund der unbesetzten 3d-Bahnen des Siliciums mit Alkoholen als Lewis-Säuren reagieren. Es müßte deshalb folgendes Gleichgewicht vorliegen:



1) LI. Mitteil.: H. ROTZSCHE und H. RÖSLER, Z. analyt. Chem., im Druck.

2) Teil einer bei der Techn. Hochsch. Dresden einzureichenden Dissertat. von L. HEINRICH.

3) H. GILMAN, Chem. Reviews **52**, 77 [1953].

4) H. MEERWEIN, Liebigs Ann. Chem. **476**, 113 [1929].

5) B. HELFERICH und W. REIMANN, Chem. Ber. **80**, 163 [1947].

6) H. MEERWEIN und W. KAIRIES, Dissertat. Univ. Marburg 1934.

Durch Titration der alkohol. Lösung des Kieselsäure-diglykolesters mit Alkali-alkoholaten läßt sich nach MEERWEIN⁴⁾ die Lage des Gleichgewichts bestimmen.

Wir verwendeten Benzol an Stelle von Alkohol als Lösungsmittel, da es die Konzentration an Säure durch Abgabe von Protonen nicht erhöht. Die Kieselsäureester sind sehr schwache Säuren, und die Titration mit üblichen Alkoholaten reichte nur in wenigen Fällen aus, um eine Alkoxolatbildung festzustellen. Wir benutzten deshalb auch noch ein von H. BROCKMANN und E. MEYER⁷⁾ zur Erfassung von Säuren sehr geringer Stärke ausgearbeitetes, von uns abgewandeltes Titrationsverfahren. Als Base diente in Äthylendiamin gelöstes Natriumcolaminat ($\text{NaOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) und als Lösungsmittel eine Mischung aus Benzol-Butylamin (1:1). Als Indikator wurde Thymolphthalein benutzt, das mit Alkalialkoholaten des Siliciums farblos bleibt, sich aber in Gegenwart von freiem Alkalialkoholat blau färbt. Bei beiden Arten der Titration waren Luftfeuchtigkeit und Kohlendioxyd ausgeschlossen.

Die untersuchten Kieselsäureester

- a) Orthokieselsäureester
- b) spirocyclische Kieselsäureester und
- c) Orthokieselsäureester mit halogenierten Alkoxygruppen gibt Tab. 1 wieder.

Die Darstellung von III⁸⁾, IV⁹⁾ und V¹⁰⁾ erfolgte wie üblich aus Siliciumtetrachlorid und dem entsprechenden Alkohol. VI, VII, VIII, IX und X stellten wir nach W. HAHN¹¹⁾, XI nach W. PATNODE¹²⁾ und XII nach M. G. WORONKOW und B. N. DOLGOW¹³⁾ her. XIII war bisher noch unbekannt. Dieser Ester konnte durch Umsetzen von Siliciumtetrachlorid mit 2.2.2-Trichlor-äthanol erhalten werden. Er ist bei Raumtemperatur fest (Schmp. 56°) und verhältnismäßig hydrolysebeständig. In Tab. 1 (Spalte 4 und 5) sind die Ergebnisse der Titrationsen zusammengefaßt:

a) Die Orthokieselsäureester können unter den von uns eingehaltenen Bedingungen im Gegensatz zur Beobachtung von MEERWEIN¹⁴⁾ ihre Bindigkeit nicht über Vier hinaus erhöhen. Sie bilden keine Alkoxolate.

b) Die spirocyclischen Kieselsäureester erweitern — vor allem mit Natriumcolaminat — ihre Bindigkeit. Bei ihnen mußte die Dauer der Titration möglichst konstant gehalten werden. Ester mit mehr als fünf Gliedern zeigen nämlich starke Neigung, unter Aufspaltung der Ringe in vernetzte Produkte überzugehen. Die Vernetzung macht sich bei genügend rascher Titration nicht bemerkbar. Dauert sie aber zu lange, so kann diese Nebenreaktion nicht mehr vernachlässigt werden. Am stärksten neigt X zur Vernetzung. Bei einer Titrationsdauer von 3—5 Min. wurden 0.801 Mol, bei 30 Min. nur 0.665 Mol Colaminat/Mol Ester verbraucht. Die Werte der Tab. 1 sind jedesmal nach 2—3 Min. erhalten worden und dadurch vergleichbar.

Der bei den Verbindungen VI und VII festgestellte Verbrauch läßt vollständige Bildung fünfbindiger Alkoxolate erkennen. Diese konnten auch präparativ abgetrennt

7) Chem. Ber. 86, 1514 [1953].

8) R. SCHWARZ und K. G. KNAUFF, Z. anorg. allg. Chem. 275, 176 [1954].

9) gereinigtes Handelsprodukt d. Instituts f. Silikon- und Fluorkarbon-Chemie.

10) D. RIDGE und M. TODD, J. chem. Soc. [London] 1949, 2637.

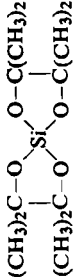
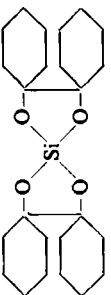
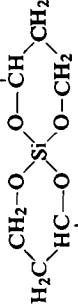
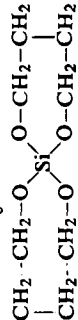
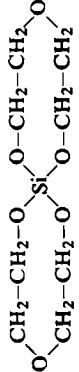
11) Makromolekulare Chem. 11, 51 [1953].

12) J. Amer. chem. Soc. 67, 1548 [1945].

13) Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1957, 1128; C. 1959, 8113.

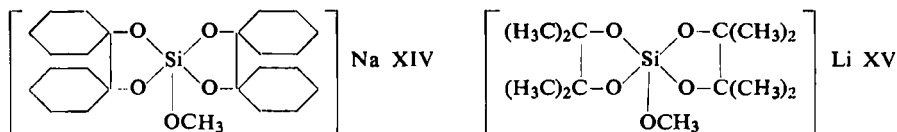
14) H. MEERWEIN, Angew. Chem. 63, 489 [1951].

Tab. 1. Übersicht über die Titrationen der Kieselsäureester

Name	Kieselsäureester	Formel	Ringgliederzahl	Verbr. an Mol Na-Colaminat je Mol Ester	Verbr. an Mol Na-Methylat je Mol Ester
a) <i>Orthokieselsäureester</i>					
Tetramethoxysilan	III	$(\text{CH}_3\text{O})_4\text{Si}$	—	0.0	—
Tetraäthoxysilan	IV	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_4\text{Si}$	—	0.0	—
Tetra-n-propyloxy-silan	V	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{Si}$	—	0.0	—
b) <i>Spirocycl. Kieselsäureester</i>					
Bis-[tetramethyl-äthylendioxy]-silan (2.3.7.8-Octamethyl-1.4.6.9-tetraoxa-5-sila-spiro[4.4]nonan *)	VI		5	1.0	0.98
Bis-[bicyclohexyl-(1.1')-dioxyl]-silan (13.15.28.29-Tetraoxa-14-sila-pentaspairo[5.0.5.1.1.5.0.5.1.1]nonacosan *)	VII		5	1.0	0.98
Bis-[1-methyl-propylen-(1.3)-dioxyl]-silan (2.8-Dimethyl-1.5.7.11-tetraoxa-6-sila-spiro[5.5]undecan *)	VIII		6	0.96	0.13
Bis-[tetramethylen-(1.4)-dioxyl]-silan (1.6.8.13-Tetraoxa-7-sila-spiro[6.6]tridecan *)	IX		7	0.87	—
Bis-[2,2'-oxydiäthoxy]-silan (1.4.7.9.12.15-Hexaoxa-8-sila-spiro[7.7]pentadecan *)	X		8	0.80	—
c) <i>Orthokieselsäureester mit halog. Alkoxygruppen</i>					
Tetrakis-[2-chlor-äthoxy]-silan	XI	$(\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{O})_4\text{Si}$	—	0.0	—
Tetrakis-[2-fluor-äthoxy]-silan	XII	$(\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{O})_4\text{Si}$	—	0.066	—
Tetrakis-[2.2.2-trichlor-äthoxy]-silan	XIII	$(\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{O})_4\text{Si}$	—	0.213	—

*) Nomenklatur nach PATTERSON, CAPPELL und WALKER, The Ring Index, Sec. Edit., Amer. Chem. Soc. 1960 (d. Redakt.).

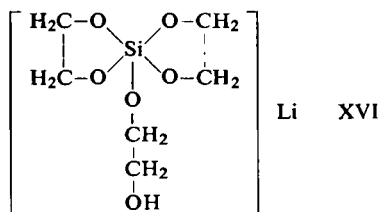
werden. Setzten wir etwas weniger Alkalialkoholat, als der stöchiometrischen Menge entsprach, zur benzolischen Lösung der Ester, so fielen die in nichtpolaren Lösungsmitteln unlöslichen, weißen, kristallinen und unschmelzbaren Alkoxolate aus. In Wasser und Alkohol tritt Solvolyse unter Alkali-Abspaltung ein. Reinigung durch Umkristallisieren, Destillieren und Sublimieren ist nicht möglich. Besonders rein erhielten wir aus VII das Natriummethylat des Bis-[bicyclohexyl-(1.1')-dioxy]-silans (XIV) und aus VI das Lithiummethylat des Bis-[tetramethyl-äthylendioxy]-silans (XV).



Mit steigender Zahl der Glieder im Ring nimmt die Alkoxolatbildung ab. Die Ester VI und VII mit je zwei Fünfringen unterscheiden sich dadurch von den übrigen spirocyclischen Verbindungen, daß die Titration mit Natriumcolaminat einen scharfen Endpunkt zeigt. Bei den Estern mit größeren Ringen dagegen tritt Solvolyse ein. Der Umschlag ist deshalb verschwommen. Durch Verwendung einer Farbvergleichslösung (verd. Kupfertetramminlösung) wurden die Ergebnisse auch bei ihnen verwertbar.

Während die Titrations mit Natriumcolaminat mit denen mit -methylat bei VI und VII annähernd übereinstimmten, obwohl der Umschlag beim Natriummethylat infolge beginnender Alkoholyse schon nicht mehr ganz scharf war, traten bei den übrigen Estern große Unterschiede auf. Daraus folgt, daß VI und VII wesentlich stärkere Säuren als die Ester mit größeren Ringen sind. VIII kann mit Natriummethylat gerade noch als Säure erkannt werden, während IX und X fast neutral reagieren. Die Titration mit Natriumcolaminat dagegen liefert noch meß- und vergleichbare Werte.

Die von uns gefundene höchste Koordinationszahl beträgt Fünf. MEERWEIN⁶⁾ beschrieb dagegen ein sechsbindiges Alkoxolat (II). Wir haben das von ihm untersuchte Lithiumglykolat des polymeren¹¹⁾ Kieselsäure-diglykolesters dargestellt und infrarotspektroskopisch geprüft. Es wurde eine starke Absorption zwischen $3200-3500\text{ cm}^{-1}$ gefunden, die nur einer durch Wasserstoffbrücken gehinderten OH-Gruppe zuzuordnen ist. Danach ist das Alkoxolat (II) offenbar nur als fünfbindiger Komplex XVI zu formulieren.



c) Die Orthokieselsäureester mit halogenierten Alkoxygruppen sind schon so schwache Säuren, daß sie nur noch mit Natriumcolaminat titriert werden können. Während sich XI mit vier Chloratomen wie ein unhalogenerter Orthokieselsäureester

verhält, bewirkt die Einführung von vier Fluoratomen (XII) bzw. zwölf Chloratomen (XIII) in die Alkylgruppen des Tetraäthoxysilans (IV) in geringem Ausmaß Alkoxolatbildung.

Die Unterschiede im Bau, die zwischen den Gruppen a) – c) bestehen, gestatten Rückschlüsse auf die Ursachen der Alkoxolatbildung.

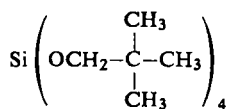
Die Orthokieselsäureester weichen von den spirocyclischen Estern dadurch ab, daß bei diesen die freie Drehbarkeit der Alkoxygruppen besonders bei den Fünfringen aufgehoben ist. Mit steigender Größe nähert sich die Beweglichkeit der Ringe immer mehr der der Alkoxygruppen der Orthokieselsäureester. Die Sonderstellung der Ester mit dem Fünfring $\begin{array}{c} \text{O} \cdots \text{C} \\ \diagup \quad | \\ \text{Si} \quad \text{O} - \text{C} \\ \diagdown \quad | \\ \text{O} \cdots \text{C} \end{array}$ zeigt sich dadurch, daß er mit Kalotten nach Briegleb-Stuart im Gegensatz zu allen anderen von uns beschriebenen Spiroestern nicht mehr aufgebaut werden kann.

Räumlich scheint Alkoxolatbildung grundsätzlich auch bei den Orthokieselsäureestern möglich¹⁵⁾. Es lassen sich an das Silicium des Kalottenmodells z. B. von V ohne weiteres noch zwei CH₃O-Reste anbauen. Man muß infolgedessen annehmen, daß bei den Orthokieselsäureestern die Alkoxolatbildung deshalb ausbleibt, weil das Silicium durch die Rotation und Schwingung der Alkoxygruppen abgeschirmt wird. Bei den Spiroestern ist Erweiterung der Bindigkeit durch Aufhebung der freien Drehbarkeit der Alkoxygruppen möglich.

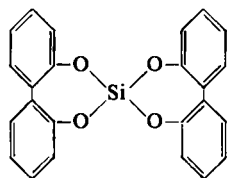
Die besondere Stabilität der fünfbindigen Alkoxolate von Spiroestern mit Fünfringen kann mit der Verengung des Bindungswinkels $\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \diagup \quad | \\ \text{Si} \\ \diagdown \quad | \\ \text{O}^- \end{array}$ erklärt werden, wodurch am Silicium viel Platz entsteht.

Die Unterschiede im Verhalten der Orthokieselsäureester mit und ohne halogenierte Alkoxygruppen bestehen in entgegengesetzter Polarisierung der Molekeln. Kovalent gebundenes Chlor entspricht in Bezug auf Raumbeanspruchung etwa der CH₃-Gruppe¹⁶⁾, ebenso gebundenes Fluor etwa dem Wasserstoff. Daraus ergibt sich, daß XII räumlich IV, und andererseits XIII dem Tetra-neopentoxysilan XVII ähneln.

Die Orthokieselsäureester mit und ohne halogenierte Alkoxygruppen unterscheiden sich bei annähernd gleichem räumlichem Aufbau dadurch voneinander, daß das Silicium in den letzten positiviert ist. Dieses zieht die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs der Alkoholate an. Dadurch wird die Erweiterung der Bindigkeit etwas erleichtert. Damit ergibt sich eine Abgrenzung des wenig bedeutsamen *elektronischen* vom viel wirksameren *räumlichen* Einfluß.



XVII

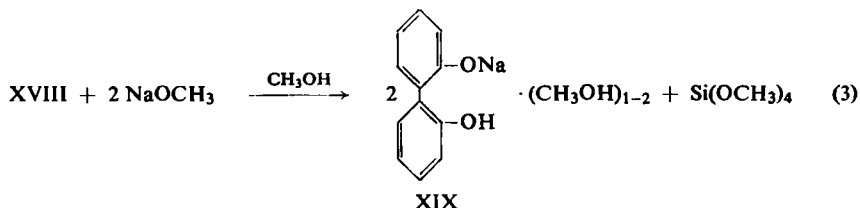


XVIII

¹⁵⁾ O. SCHMITZ-DUMONT, *Angew. Chem.* **63**, 489 [1951].

¹⁶⁾ D. C. BRADLEY, R. N. P. SINKA und W. WARDLAW, *J. chem. Soc. [London]* **1958**, 4651.

Um bei aromatischen Kieselsäureestern Alkoxolatbildung nachzuweisen, haben wir das Bis-[biphenyl-(2.2')-dioxy]-silan (XVIII)¹⁷⁾, den einzigen bisher bekannten aromatischen, spirocyclischen Kieselsäureester, nach obigen Titrationsverfahren untersucht. Beide führen zu Trugschlüssen. Je Mol Ester werden zwar etwa zwei Mole Alkoholat verbraucht, es erfolgt aber Umesterung unter Bildung des in Benzol unlöslichen Mononatriumsalzes des 2.2'-Dihydroxy-biphenyls (XIX).



Sie tritt auch bei allen anderen aromatischen Kieselsäureestern bei Zugabe von Alkalialkoholaten auf. Das zeigten Versuche am Tetraphenoxysilan und Bis-[1.1'-dimethyl-dinaphthyl-(2.2')-dioxy]-silan²⁾. Zwischenzeitlich gegebenenfalls gebildetes Alkoxolat konnte deshalb nicht gefaßt werden.

Trennte¹⁾ man aber ausgefallenes XIX bei Raumtemperatur rasch ab, so enthielt dieses immerhin etwas Silicium, was auf noch nicht zerfallenes Alkoxolat schließen ließ. Noch wahrscheinlicher wurde vorübergehende Alkoxolatbildung bei der Titration von XVIII mit Kalium-tert.-butylat in Benzol. Dessen Umsetzung unter Umesterung (3) war offenbar wegen der schwierigen Bildung von Tetra-tert.-butoxysilan gehemmt¹⁸⁾, so daß das Alkoxolat erhalten blieb. Es schied sich ein weißes, nicht hygroskopisches Pulver ab, das je nach zugesetzter Menge Alkoholat erhebliche Anteile an Silicium enthielt. Dabei wurde Alkali verbraucht. Erst bei einem Zusatz von 1.8 Molen Alkoholat auf ein Mol Ester trat gegenüber Thymolphthalein alkalische Reaktion auf.

Tab. 2. Titration von XVIII mit Kalium-tert.-butylat in Benzol

Versuch Nr.	Molverhältnis Ester: Alkoholat	K % (gef.)	Si % (gef.)
1	1:1	9.01	4.10
2	1:1.5	9.41	4.60
3	1:1.8	11.80	4.90

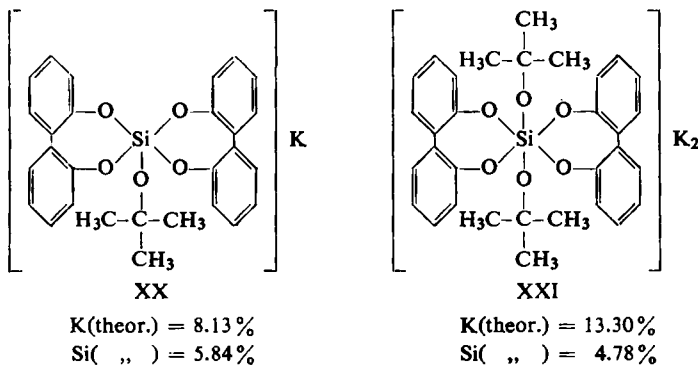
Theoretisch wäre die Bildung eines fünf- (XX) oder eines sechsbindigen (XXI) Alkoxolates zu erwarten.

Die durch Analysen gefundenen Werte (s. Tab. 2) stimmten mit der Zusammensetzung von XX und XXI nicht überein. Das könnte auf eine räumliche Hinderung beim Einbau der großen tertiären Butyloxygruppen zurückzuführen sein. Für die Bildung eines Alkoxolates spricht bis zu einem gewissen Grade der Alkali-Verbrauch,

¹⁷⁾ R. SCHWARZ und W. KUCHEN, Z. anorg. allg. Chem. 279, 84 [1955].

¹⁸⁾ H. BREEDERVELD und H. I. WATERMAN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 72, 166 [1953].

der einigermaßen stimmende Siliciumgehalt und die fehlende Empfindlichkeit gegen Luftfeuchtigkeit. Im Gegensatz dazu ist XIX sehr hygroskopisch.



Auf Grund dieser Versuche muß man annehmen, daß auch aromatische Kieselsäureester (wenn auch nur kurze Zeit beständige) Alkoxolate bilden. In reiner Form konnten sie — was beweisend gewesen wäre — nicht gefaßt werden. Eine Entscheidung, ob Sechs- oder Fünfbindigkeit vorliegt, kann nicht gefällt werden. Die früher in dieser Hinsicht gemachten Einschränkungen¹⁹⁾ müssen also sogar noch erweitert werden.

Wir danken den Herren Dr. rer. nat. habil. H. REUTHER für die Mol.-Gew.-Bestimmungen, Dr. rer. nat. H. ROTZSCHE für die Durchführung der Elementaranalysen und Dipl.-Chem. W. GROCHALSKI für die Ausführung der spektroskopischen Untersuchungen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Apparatur: Zur Ausschaltung von Feuchtigkeit und Kohlendioxyd wurde in einer geschlossenen Apparatur titriert, an deren Öffnungen mit Natronkalk gefüllte Türme oder Röhren vorhanden waren. Sie bestand aus einer automatisch füllbaren, mit Schliffkern versehenen Mikrobürette mit Schellbachstreifen und seitlich angesetztem Hahn, einer 1-l-Vorratsflasche mit Heber für das Lösungsmittel und einem 200-ccm-Weithals-Erlenmeyerkolben als Titriergefäß. Er war mit einem vierfach durchbohrten Silikongummistopfen versehen. In dessen Öffnungen waren angeschlossen: Ein Natronkalkröhrchen als Druckausgleich zur Außenluft, je eine Zuleitung mit Hahn für Stickstoff und Lösungsmittel und eine Schliffhülse zum Aufsetzen der Mikrobürette.

Chemikalien: Benzol und Colamin reinigten wir durch Destillation, wobei dem Benzol Natrium zugesetzt war. Butylamin und Äthylendiamin entwässerten wir mit Natriumhydroxyd und Natrium²⁰⁾.

Die Benzol-Butylamin-Lösung (1:1) enthielt 20 mg Thymolphthalein je l.

Natriumcolaminat in Äthylendiamin: 0.4 g Natrium wurden mit Methanol und Colamin gewaschen, in einer mit getrocknetem Stickstoff gespülten Flasche in 10 ccm Colamin gelöst und mit Äthylendiamin auf 250 ccm aufgefüllt. Die Lösung ist lichtempfindlich und muß im Dunkeln aufbewahrt werden. Ihr Titer wurde täglich gestellt.

Das als Lösungsmittel für die Titration mit Natriummethylat benutzte Benzol enthielt 20 mg in 1 ccm Methanol gelöstes Thymolphthalein je l.

¹⁹⁾ RICH. MÜLLER, J. prakt. Chem. [4] 10, 195 [1960].

²⁰⁾ M. L. MOOS, J. H. ELLIOTT und R. T. HALL, Analytic. Chem. 20, 784 [1948].

Das Methanol wurde mit Magnesium getrocknet und anschließend abdestilliert.

Natriummethylat-Lösung: 2.6 g mit Methanol gewaschenes Natrium wurden in einer mit getrocknetem Stickstoff gespülten Flasche in 150 ccm Methanol gelöst und mit Benzol zum Liter aufgefüllt. Titerstellung mit zweimal aus Toluol umkristallisiertem 2.2'-Dihydroxybiphenyl als einbasischer Säure erfolgte wöchentlich.

Farbvergleichslösung: 0.735 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ wurden in 500 ccm Wasser gelöst und mit 100 ccm 18-proz. Ammoniaklösung versetzt. Mit dest. Wasser wurde zum Liter aufgefüllt.

Beispiel einer Titration (mit Colaminat): Zunächst wurde der Blindverbrauch des Lösungsmittels und der Titer der Colaminatlösung ermittelt. Zu diesem Zweck ließen wir durch den zur Titration dienenden, vorher getrockneten, mit Rührmagneten ausgerüsteten Erlenmeyerkolben über Natronkalk gereinigten Stickstoff aus einer Bombe 1 Min. lang strömen. Danach wurden mit einem Druckball 40 ccm Lösungsmittel in den Kolben gegeben, das magnetische Rührwerk angestellt und tropfenweise durch Zugabe von Colaminat bis zur Blaufärbung titriert. Der Umschlag erfolgte auf einen Tropfen genau. Die Titerstellung wurde in derselben Weise mit genauer in den Kolben gegebener Einwaage von etwa 100 mg 2.2'-Dihydroxybiphenyl vorgenommen.

Der Faktor F der Natriumcolaminatlösung wurde wie folgt errechnet:

$$F = \frac{\text{Einw.} \cdot 10\,000}{\text{Mol.-Gew.}_{(2.2'\text{-Dihydroxybiph.})} \cdot \text{Verbr.}}$$

$$\text{Verbr.} = \text{gef. Gesamtverbrauch} - \text{Blindverbrauch}$$

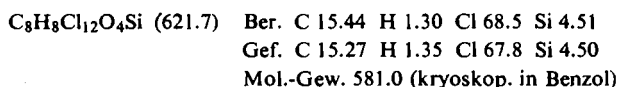
Bei Titration der in den Kolben gegebenen Ester erschien der Umschlag in einigen Fällen sofort innerhalb der Zeit der Zugabe eines Tropfens, bei manchen Estern trat er allmählich ein. In solchen Fällen titrierten wir jeweils auf den Farbton der Vergleichslösung, warteten eine Min. und gaben so lange immer wieder zwei Tropfen Colaminat zu, bis der durch die Kupfertetramminlösung festgelegte Blauwert eine Min. bestehen blieb.

Wir errechneten, wieviel ccm Colaminat verbraucht werden mußten, wenn je Mol Ester ein Mol Colaminat angelagert würde:

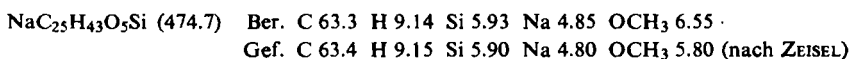
$$\text{Verbr. ber.} = \frac{\text{Einw.} \cdot 10\,000}{\text{Mol.-Gew.}_{\text{Ester}} \cdot F_{\text{Colaminat}}}$$

Der Quotient aus gefundenem und berechnetem Verbrauch ergibt die Anlagerung an Molen Alkoholat je Mol Ester. Bei der Titration mit Natriummethylat wurde ebenso verfahren. Die Ergebnisse zeigt Tab. 1, Spalte 4 und 5.

Tetrakis-[2.2.2-trichlor-äthoxy]-silan (XIII): 75 g ($1/2$ Mol) 2.2.2-Trichlor-äthanol in 200 ccm Toluol versetzten wir tropfenweise mit einer Lösung von 14.3 ccm ($1/8$ Mol) Siliciumtetrachlorid in 100 ccm Toluol, kochten 3 Stdn. unter Rückfluß und destillierten zweimal i. Vak. (Sdp.₁ 216–222°; Sdp._{0.001} 160–161.5°). Das zunächst leicht gelb gefärbte Öl erstarrte schließlich (Schmp. 56°). Ausb. 64 g (82.1 % d. Th.).



Natriummethylat von VII (XIV): 2.0203 g in 200 ccm Benzol gelöstes VII wurden unter Ausschluß von Kohlendioxyd und Luftfeuchtigkeit mit 9.90 ccm (theor. 10.65 ccm) $2/5n$ benzol.-methanol. NaOCH_3 versetzt. Die ausgefallene und abgesaugte Verbindung wurde 8 Stdn. bei 100° im Hochvak. getrocknet.



Die erhaltenen Kriställchen wurden bei 300° durchscheinend, schmolzen aber bei 360° noch nicht. XIV wurde von Wasser kaum benetzt. Zur Hydrolyse versetzten wir es mit Alkohol und Wasser und erhitzen 30 Min. zum Sieden. Danach konnte die entstandene Natronlauge (Natriumbestimmung) titriert werden.

Li-Methylat von VI (XV): 1.5845 g in 200 ccm Toluol gelöstes VI wurden mit 5.0 ccm (theor. 5.57 ccm) 1*n* benzol.-methanol. $LiOCH_3$ versetzt. Im übrigen verfahren wir wie bei der Darstellung von XIV.

$LiC_{13}H_{27}O_5Si$ (298.3) Ber. C 52.30 H 9.12 Si 9.41 Li 2.32
Gef. C 52.51 H 9.36 Si 9.34 Li 2.34

Die erhaltenen Nadeln wurden bei 320° glasig, schmolzen aber auch bei 360° noch nicht. Läßt man XV in heißer Lösung entstehen, erhält man Säulen mit rissiger Oberfläche. Sie lösen sich klar in Wasser. Die Zeiselsche OCH_3 -Bestimmung versagt in Gegenwart von Pinakon.

Umsetzung von Bis-[biphenylen-(2,2')-dioxy]-silan¹⁷⁾ (XVIII) und Natriummethylat: 2.9 g unter Erwärmen in 300 ccm Toluol gelöstes XVIII wurden in der Kälte mit 30 ccm (theor. 32.5 ccm bei einem Molverhältnis 1:2) $2/5n$ benzol.-methanol. $NaOCH_3$ ($F = 1.1315$) versetzt. Die anfänglich trübe Lösung wurde nach Zugabe des gesamten Alkoholats wieder klar.

Im Vak. entfernten wir einen Teil des Alkohols, wobei sich der Inhalt des Kolbens zu einem Brei verdickte. Durch Erwärmen konnte die Ausfällung wieder gelöst werden. Sie schied sich nach dem Abkühlen als Kristallfilz aus. Nach dem Absaugen unter Feuchtigkeits- und Kohlendioxydausschluß und Trocknen im Hochvak. hatten die erhaltenen Reaktionsprodukte je nach Aufarbeitung folgende Zusammensetzung:

Tab. 3.

Nr.	Na%	Si%	C%	H%	Bemerkungen
1	9.00	0.00	57.82	5.85	} nach Umfällung
2	9.30	0.00	57.41	6.02	
3	9.09	0.00	61.02	5.51	
4	9.00	4.20	61.45	5.58	} ohne Umfällung
5	8.87	2.70	60.43	6.48	
6	9.13	1.80	56.30	5.31	} Reaktionsprodukt aus 2,2'-Dihydroxybiphenyl und Natriummethylat (XIX)
7	8.69	0.00	59.20	5.62	

Die Umsetzung von XVIII und Kalium-tert.-butylat erfolgte wie bei den obigen Versuchen. Die erhaltenen, feinteiligen, weißen Niederschläge wurden mit Hilfe von G4-Fritten abgeseigt und wie beschrieben getrocknet. Sie lösten sich nicht in mit Alkohol versetztem Benzol und waren nicht feuchtigkeitsempfindlich. Die Analysen zeigt Tab. 2, Spalte 3 und 4. Waren bei der Darstellung 1.8 Mole Alkoholat auf ein Mol Ester zugegeben worden, so reagierte die Lösung alkalisch.