

Günther Schott, Hans Kelling und Rüdiger Schild

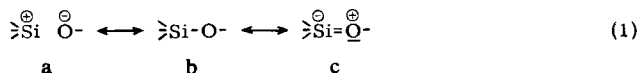
Die Solvolyse von Triaryl-acyloxy-silanen mit n-Propanol und Isopropylalkohol

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Rostock

(Eingegangen am 7. April 1965)

Triaryl-acyloxy-silane der Formel (*p*-X-C₆H₄)₃Si-O-CO-R (X = H, CH₃, CH₃O, F, Cl, Br; R = CH₃, CH₂Cl, CHCl₂, CCl₃) wurden der Alkoholyse unterworfen, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit an Hand der abgespaltenen Säure bestimmt wurde. Der Einfluß der Substituenten in den Phenylgruppen und im Acyloxyrest auf die Reaktionsfähigkeit der Si-O-Bindung wurde reaktionskinetisch untersucht und valenztheoretisch diskutiert.

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zum Problem der Si-O-Bindung liefern, die als Bestandteil der Kieselsäuren sowie ihrer vielfältigen Salze und Organoderivate von großer Bedeutung ist. Die Si-O-Bindung ist sowohl bezüglich ihrer Polarität als auch ihres partiellen π -Bindungsanteils sehr variabel und wird in ihrem Charakter und ihrer Reaktions-



fähigkeit stark beeinflußt von den jeweiligen Bindungspartnern, die an die vier Valenzen der Si-O-Gruppe geknüpft sind. Um diese Wechselwirkungen in möglichst großer Vielfalt studieren zu können, schienen Triorgano-alkoxy-silane oder Triorgano-acyloxy-silane besonders geeignet, da hier alle vier Organo-Gruppen durch Substitution variiert werden können und somit eine große Skala von Modellsubstanzen gegeben ist. Als Kriterium für den unterschiedlichen Si-O-Bindungscharakter können neben spektroskopischen vor allem reaktionskinetische Untersuchungen der Si-O-Spaltung durch Solvolyse dienen. Ansätze in gleicher Richtung bieten die kürzlich veröffentlichten Arbeiten von *Akerman*¹⁾ über Trialkyl-phenoxy-silane sowie von *Modena* und *Todesco*²⁾ über Triphenyl-acetoxy-silane.

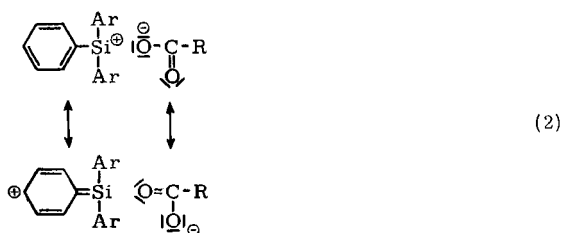
Modellsubstanzen

Wir wählten für unsere Untersuchungen substituierte Triphenyl-acyloxy-silane aus folgenden Gründen:

1. Die Si-O-Bindung ist hier verhältnismäßig polar und damit für schnellere Solvolysereaktionen geeignet. (Die energetische Begünstigung der polaren Grenzstruktur (a) beruht auf Resonanzstabilisierungen innerhalb der positivierten Arylsilenum- und der negativierten Acylat-Gruppe):

¹⁾ E. Akerman, Acta chem. scand. **10**, 373 (1957).

²⁾ G. Modena und P. E. Todesco, Boll. sci. Fac. Chim. ind. Bologna **18**, 109 (1960).



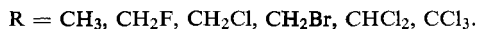
2. Gute Kristallisationsfähigkeit.

3. Sowohl in den drei Phenylgruppen als auch in der Acyloxygruppe lassen sich in vielfältiger Weise Substituenten einführen, mit denen das Mesomerie-system beeinflusst werden kann.

Es wurden folgende 36 Substitutionsprodukte des Grundkörpers



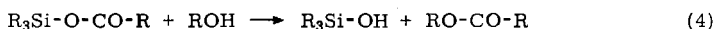
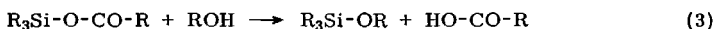
als Modellsubstanzen hergestellt³⁾:



Allerdings sind noch nicht alle aufgeführten Substanzen solvolytisch ausgewertet worden. Die vorliegende Veröffentlichung beschränkt sich auf eine exemplifizierende Auswahl von Meßergebnissen, aus denen die wesentlichen Merkmale der Substituenteneinflüsse zu entnehmen sind.

Solvolyse-Bedingungen und Meßmethode

Solvolyse in n-Propanol und Isopropylalkohol ergaben bequem meßbare Reaktionsgeschwindigkeiten. Grundsätzlich ist bei einer Alkohololyse von Acyloxy-silanen mit der Konkurrenz folgender beider Reaktionstypen zu rechnen:



Beide sind bei verschiedenen Substanzen und unterschiedlichen Reaktionsbedingungen beobachtet worden⁴⁾. Vergleiche mit Versuchsergebnissen von *Chasskin*⁵⁾ und *Modena*²⁾ legen die Annahme nahe, daß im ersteren Fall (Gl. 3) eine Si-O-Spaltung, im zweiten Fall (Gl. 4) dagegen eine C-O-Spaltung eintritt. Auch bei der Aminolyse von Acyloxy-silanen wurde von *Rühlmann*⁶⁾ ein entsprechendes Konkurrenzsystem festgestellt.

Die Alkohololyse der in dieser Arbeit beschriebenen Substanzen erfolgte allerdings ausschließlich nach Gl. (3), was die oben postulierte Polarität der Si-O-Bindung stützt.

³⁾ G. Schott und K. Deibel, Z. Chem. 3, 106 (1963); G. Schott und H. Kelling, ebenda 3, 107 (1963); G. Schott und R. Schild, ebenda 3, 108 (1963).

⁴⁾ B. N. Dolgow, W. P. Dawydowa und M. G. Woronkow, J. allg. Chem. (russ.) 27, 1593 (1957), C. A. 52, 3674c (1958).

⁵⁾ I. G. Chasskin, Ber. Akad. d. Wiss. UdSSR 85 I, 129 (1952), C. 1955, 9274.

⁶⁾ K. Rühlmann, J. prakt. Chem. (4) 16, 172 (1962).

Zur Verfolgung des Reaktionsablaufs kann die jeweils gebildete Carbonsäure bestimmt werden. Eine direkte Titration im Reaktionsgemisch ist nicht möglich, da hierbei auch das unumgesetzte Acyloxy-silan angegriffen würde. Dagegen gelang es, die Reaktion durch Verdünnen mit Petroläther zu stoppen und die Säure durch Extraktion mit Wasser abzutrennen. Dieses Verfahren mag zunächst überraschen, da die Acyloxy-silane sehr hydrolyseanfällig sind. Es hat sich jedoch erwiesen, daß sie wegen ihres hydrophoben Charakters praktisch nicht in die wäßrige Phase übergehen und demzufolge kaum angegriffen werden.

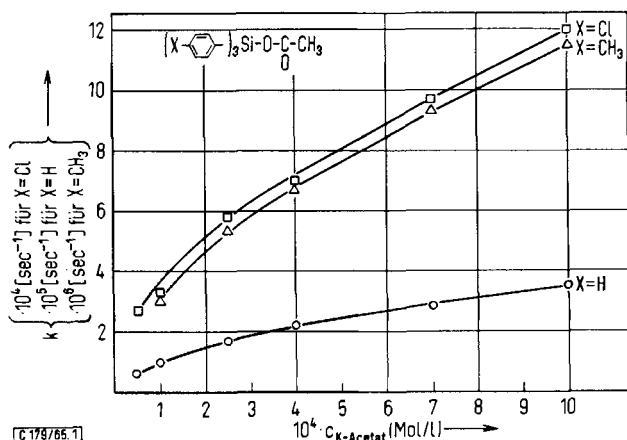
Gut meßbare Reaktionszeiten (Halbwertszeiten von 10–1000 Min.) konnten durch Verdünnen des Reaktionsgemischs mit unpolaren Lösungsmitteln (Benzol, Petroläther) eingestellt werden.

Testmessungen zeigten, daß geringste Zusätze von Basen oder Säuren die Reaktionsgeschwindigkeit stark katalytisch beeinflussen. Reproduzierbare Meßwerte waren nur bei definiertem Katalysatorzusatz in Größenordnungen von 10^{-5} bis 10^{-3} Mol/l zu erreichen, weil damit die Wirksamkeit der unkontrollierbaren Verunreinigungen unwesentlich wird (nähere Angaben im Versuchsteil).

Geschwindigkeitskonstanten und Reaktionsordnung

Bei allen untersuchten Substanzen ergaben sich unter den obigen Meßbedingungen (großer Alkoholüberschuß, unveränderliche Katalysatorkonzentration) Reaktionsordnungen nahe bei 1 und somit entsprechende k -Werte (Tab. 1 und 2). Wegen der mannigfachen Fehlerquellen zeigen die k -Werte Schwankungen von $\pm 5\%$ (in ungünstigen Fällen $\pm 10\%$)⁷⁾.

Vergleicht man die k -Werte für verschiedene Katalysatorkonzentrationen (Abbild. 1), so ergibt sich über kleinere Bereiche annähernd Linearität, über größere

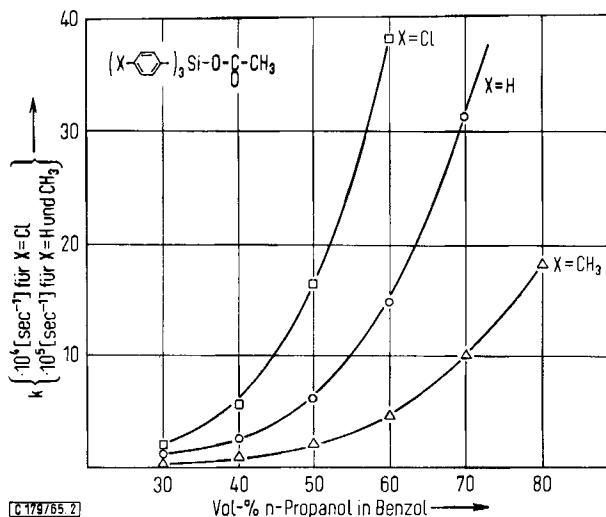


Abbild. 1. Einfluß der Katalysatorkonzentration (K-Acetat) auf die Solvolysengeschwindigkeit von $(p-X-C_6H_4)_3Si-OCOCH_3$ (in Isopropylalkohol/Benzol (80:20 Vol-%) bei 25°)

⁷⁾ Ausführlichere Angaben sind enthalten in: H. Kelling, Dissertat., Univ. Rostock 1964; R. Schild, Dissertat., Univ. Rostock 1964.

Bereiche dagegen eine Reaktionsordnung bezüglich der Katalysatorkonzentration, die etwas kleiner als 1 ist. Die Abweichungen von der 1. Ordnung sind möglicherweise dadurch bedingt, daß vorwiegend die jeweils dissoziierten Anteile des Katalysators wirksam sind.

Die Abhängigkeit der k -Werte von der Alkoholkonzentration (Abbild. 2), die nur im Bereich großen Alkoholüberschusses gemessen werden konnte, ist formal höherer Ordnung (4–6), was wohl einem sehr ausgeprägten Mediumeffekt zugeschrieben werden muß. Eine befriedigende Interpretation des obigen Sachverhalts ist noch nicht



Abbild. 2. Einfluß der Alkoholkonzentration (n-Propanol) auf die Solvolysengeschwindigkeit von $(p-X-C_6H_4)_3Si-OCOCH_3$ ($5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l K-Acetat, bei 25°)

möglich, jedoch lassen Vergleiche mit Hydrolyse-Versuchen an unseren Substanzen, die nach 1. Ordnung verlaufen⁸⁾, vermuten, daß auch in unseren Versuchen der stöchiometrische Verbrauch an Alkohol dem Verhältnis 1 : 1 entspricht.

Besonders für die vergleichende Betrachtung der kinetischen Daten der einzelnen Substanzen wäre es vorteilhaft, von Alkohol- und Katalysatorkonzentrationen unabhängige „spezifische Geschwindigkeitskonstanten“ zu berechnen. Dies ist jedoch nur mit großer Unschärfe möglich, weil Alkohol- und Katalysatoreinfluß nur schwer quantitativ erfassbar sind. Bei basisch katalysierter Solvolyse zeigen allerdings alle Substanzen nahezu die gleiche Reaktionsordnung bezüglich der Alkohol- bzw. Katalysatorkonzentration, so daß bei gleichen Versuchsbedingungen auch zuverlässige Vergleiche hinsichtlich des Verhaltens verschiedener Substanzen möglich sind. Bei der sauer katalysierten Solvolyse sind die Verhältnisse dagegen weniger übersichtlich. Deshalb wurden auf diesem Gebiet zunächst nur orientierende Messungen vorgenommen, die hier nicht ausführlich wiedergegeben sind.

⁸⁾ G. Schott und K. Deibel, Chem. Ber. 99, 301 (1966), nachstehend.

Die Solvolyse mit Isopropylalkohol unterscheidet sich von der mit n-Propanol nur durch eine um etwa eine Zehnerpotenz geringere Reaktionsgeschwindigkeit. Die obigen Aussagen zur Kinetik und die folgende Diskussion der Ergebnisse gelten deshalb sinngemäß für beide Alkohole.

Substituenten-Effekte an der Arylgruppe

In Tab. 1 sind die Geschwindigkeitskonstanten k und die entsprechenden $\log k/k_0$ -Werte einiger p -substituierter Triphenyl-acetoxy-silane wiedergegeben.

Tab. 1. Einfluß der Substituenten an der Arylgruppe auf die Solvolysengeschwindigkeit von (p -X-C₆H₄)₃Si-OCOCH₃ bei 25°.

n: n-Propanol/Benzol (50 : 50 Vol.-%); $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l K-Acetat

i: Isopropylalkohol/Benzol (80 : 20 Vol.-%); $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l K-Acetat

Substituent X	$k \cdot 10^4$ [sec ⁻¹]	$\log k/k_0$	σ_{Hammett}	σ_{Si}
H	n: 0.62 i: 0.35	0 0	0	0
CH ₃	n: 0.20 i: 0.115	-0.49 -0.48	-0.17	-0.14
CH ₃ O	n: 0.11 i: 0.067	-0.74 -0.72	-0.27	-0.145
F	n: 4.7 i: 3.0	0.88 0.94	+0.06	+0.17
Cl	n: 17 i: 12	1.43 1.54	+0.23	+0.29
Br	n: 18 i: 14	1.47 1.61	+0.23	+0.29

Obwohl sich die Geschwindigkeitskonstanten von Substanzen mit unterschiedlichen Arylgruppen über 2.5 Zehnerpotenzen verteilen, zeigt sich, daß die *Hammett-Beziehung*⁹⁾

$$\log k/k_0 = \sigma \cdot \rho \quad (5)$$

gut erfüllt ist. Von besonderem Interesse sind dabei die den Arylsubstituenten zuzuordnenden σ -Werte. Sie entsprechen naturgemäß nicht völlig den konventionellen Hammett-Konstanten, die sich zum überwiegenden Teil auf Verbindungen gründen, in denen die Substituenten-Effekte vom Aryl-Rest auf ein C-Atom übertragen bzw. von diesem weiter vermittelt werden. Wenn diese Rolle von einem Si-Atom übernommen wird, ist wegen der grundsätzlich anderen Bindungsverhältnisse ein geringerer Mesomerie-Anteil σ^{M} zu erwarten. So hatte sich bei früheren Untersuchungen über die alkalische Solvolyse von Hydrid-silanen an Stelle der üblichen additiven Gleichung

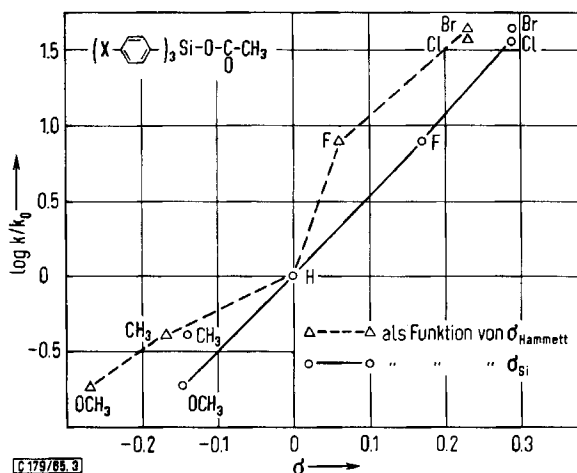
$$\sigma_{\text{Hammett}} = \sigma^{\text{I}} + \sigma^{\text{M}} \quad (6)$$

die zunächst rein empirische Beziehung

$$\sigma_{\text{Si}} = \sigma^{\text{I}} + 0.75 \sigma^{\text{M}} \quad (7)$$

⁹⁾ L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, McGraw-Hill Book Co., New York 1940.

bewährt^{10,11}), die für die von uns benutzten Arylsubstituenten zu den in Tab. 1 enthaltenen σ_{Si} -Werten führt.



Abbild. 3. Substituenten an der Arylgruppe und σ -Konstanten

Abbild. 3 zeigt, daß sich diese Konstanten auch für die Diskussion unserer vorliegenden Meßergebnisse recht gut bewähren. Die $\log k/k_0$ -Beträge sind nahezu linear den σ_{Si} -Werten, nicht aber den Hammettschen σ -Werten. Etwas aus der Reihe fällt dabei, wie auch schon bei I. c.¹¹), der Wert für die *p*-Tolyl-Verbindung. Eine Klärung dieses Sachverhaltes, die sich in einer Korrektur der provisorischen Gl. (7) auswirken dürfte, soll einer späteren Veröffentlichung vorbehalten bleiben, da sie noch einiges experimentelles Material erfordert.

Substituenten-Effekte an der Acyloxygruppe

Tab. 2. Einfluß der Substituenten an der Acyloxygruppe auf die Solvolysegeschwindigkeit von $(C_6H_5)_3Si-OCOR$ bei 25°.

n: n-Propanol/Benzol (20 : 80 Vol-%); $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l K-Trichloracetat

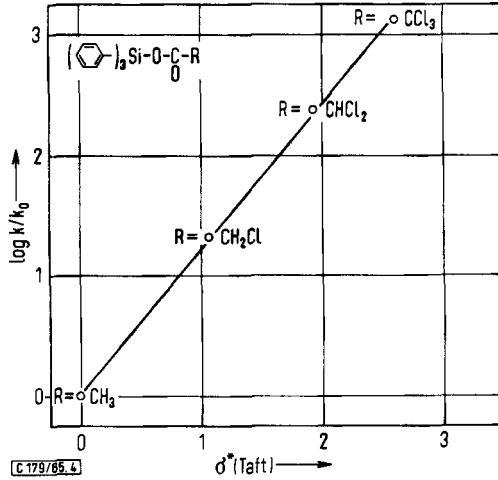
i: Isopropylalkohol/Benzol (50 : 50 Vol-%); $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l K-Trichloracetat

Substituent R	$k \cdot 10^4$ [sec ⁻¹]	$\log k/k_0$	σ^*	pK
CH ₃	n: 0.018	0	0	4.76
	i: 0.005	0		
CH ₂ Cl	n: 0.47	1.39	1.05	2.81
	i: 0.092	1.26		
CHCl ₂	n: 5.7	2.47	1.94	1.25
	i: 0.95	2.28		
CCl ₃	n: 27	3.18	2.65	0.08
	i: 7.7	3.19		

¹⁰) G. Schott und C. Harzdorf, Z. anorg. allg. Chem. 306, 180 (1960).

¹¹) G. Schott und D. Gutschick, Z. anorg. allg. Chem. 325, 175 (1963).

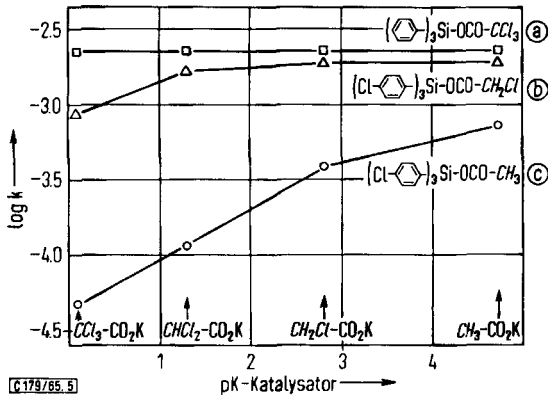
Der Einfluß des Acyloxy-Restes auf die Reaktionsgeschwindigkeit der basischen Solvolyse ist proportional der Stärke der bei der Reaktion entstehenden Säure und damit zugleich auch linear abhängig von den σ^* -Werten nach Taft¹²⁾. Die entsprechenden Daten sind in Tab. 2 zusammengefaßt und in Abbild. 4 graphisch dargestellt.



Abbild. 4. Einfluß der Substituenten an der Acyloxygruppe auf die Solvolysekonstante (Isopropylalkohol/Benzol (50 : 50 Vol-%), 25°, Katalysator: $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l K-Trichloracetat)

Wirksamkeit der basischen Katalysatoren

Eingehende Untersuchungen haben ergeben, daß als Katalysatoren keine stärkeren Basen benutzt werden können, als es die K-Salze der bei der Reaktion ent-



Abbild. 5. Einfluß der Basenstärke des Katalysators auf die Solvolysesgeschwindigkeit von Triaryl-acyloxy-silanen. Solvens: n-Propanol/Benzol, a) 10 : 90 Vol-%, b) 30 : 70 Vol-%, c) 40 : 60 Vol-%. Katalysator: $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l

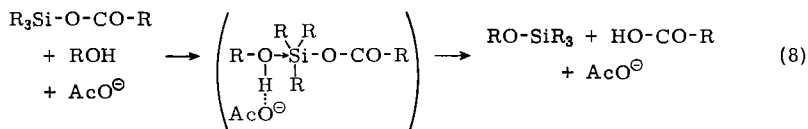
¹²⁾ R. W. Taft jr., in M. S. Newman: „Steric Effects in Organic Chemistry“, John Wiley and Sons, New York 1956 (Kapitel 13).

stehenden Säuren sind, da sie sich andernfalls mit letzteren umsetzen würden. So ergeben z. B. Messungen von Chloracetoxy-silanen mit K-Acetat die gleichen Geschwindigkeiten wie mit K-Chloracetat; Trichloracetoxy-silane wiederum reagieren gleich schnell mit K-Acetat, K-Chloracetat oder mit K-Trichloracetat. Die einfachen Acetoxy-silane dagegen zeigen mit den verschiedenen Acetat-Katalysatoren sehr unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten (Abbild. 5), die in begrenzten Bereichen proportional den pK -Werten der den Katalysator-Anionen entsprechenden Säuren sind.

Reaktionsmechanismus

Obwohl kinetische Messungen allein meist noch keine eindeutige Festlegung auf einen bestimmten Reaktionsmechanismus zulassen, können aus unseren Meßdaten einige wesentliche Hinweise gewonnen werden.

Bei der basisch katalysierten Solvolyse handelt es sich um eine nucleophile Substitution oder Koordination, wie aus der Abstufung der Substituenten-Abhängigkeit erkennbar ist. Dabei stehen prinzipiell drei Grenzmechanismen zur Diskussion, die aus der C-Chemie bekannten S_N1 - und S_N2 -Mechanismen und ein bei Si-Verbindungen zusätzlich möglicher Mechanismus¹³⁾, bei dem ein pentakovalentes Zwischenprodukt gebildet wird¹⁴⁾. Der bei Si-Verbindungen ohnehin seltene S_N1 -Mechanismus kann ausgeschlossen werden. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt müßte hier die Abspaltung der Acyloxygruppe unter Zurücklassung eines Triaryl-silenium-Ions angenommen werden, die weder mit der katalytischen Wirksamkeit der Acetat-Ionen noch mit dem Einfluß der substituierten Arylgruppen in Übereinstimmung zu bringen wäre. Neueste Untersuchungen von *Sommer* und Mitarbb.¹⁵⁾ an einem Acetoxy-silan mit asymmetrischem Si-Atom schließen ebenfalls einen S_N1 -Mechanismus aus. Auf Grund der gemessenen beiderseitigen Substituenteneinflüsse (am Aryl- und Acyloxy-Rest) müssen sowohl die koordinative Anlagerung des Alkohols als auch die Abspaltung der Acyloxygruppe kinetisch von Bedeutung sein. Der gesamte experimentelle Sachverhalt würde etwa durch folgendes Schema deutbar sein:



Der Alkohol wird auf Grund seines nucleophilen Charakters in die potentielle Elektronenlücke des Si-Atoms (d-Niveau) eingelagert. Die katalytisch wirksamen Acetat-Ionen sind wiederum dem Alkohol über dessen Proton assoziiert und erhöhen dadurch dessen Basenstärke und damit die Anlagerungstendenz und Bindungsstärke gegenüber dem Si-Atom. Weiterhin wird die Addition des Alkohols natürlich durch diejenigen Substituenten der Arylreste gefördert, die dem Si-Atom

¹³⁾ Von uns bezeichnet als K_N5 -Mechanismus (= nucleophile Koordination).

¹⁴⁾ C. Eaborn, *Organosilicon-Compounds*, Butterworths Scientific Publ., London 1960.

¹⁵⁾ L. H. Sommer, G. A. Parker und C. L. Frye, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 3280 (1964).

Elektronenladung entziehen. Darüber hinaus haben die Versuche die Erwartung bestätigt, daß die Substituenten des Acyloxy-Restes dessen Abspaltbarkeit entsprechend ihrer Acceptorwirkung beeinflussen.

Diese hypothetische Deutung stimmt weitgehend mit der Auffassung von *Modena* und Mitarbb.^{2, 16)} über den Mechanismus ähnlicher Reaktionen überein.

Beschreibung der Versuche

Über die *Darstellung* der in die vorstehenden Versuche eingesetzten Silane ($p\text{-X}-\text{C}_6\text{H}_4$)₃Si—O—CO—R (X = H, CH₃, CH₃O, F, Cl, Br; R = CH₃, CH₂Cl, CHCl₂, CCl₃) sowie weiterer Verbindungen mit X = Naphthyl-(1) und R = CH₂Br und CH₂F wurde bereits an anderer Stelle berichtet³⁾.

Die Festlegung des *Reaktionsablaufs* nach Gl. (3) erfolgte durch die Bestimmung der Reaktionsprodukte aus verschiedenen Testansätzen bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen. Als Testsubstanzen dienten u. a. Triphenyl-acetoxy-silan, Tritolyl-acetoxy-silan, Tris-[*p*-chlor-phenyl]-acetoxy-silan und Triphenyl-trichloracetoxy-silan. In allen Fällen wurden über 98% der theoretisch erwarteten Carbonsäure gefunden und keinerlei Esterbildung festgestellt. Auch während der eigentlichen Solvolysmessungen wurden häufig nach Abschluß der kinetisch auszuwertenden Daten (bis ca. 80% Umsatz) noch Endwertbestimmungen vorgenommen, die durchweg bei etwa 100% lagen. In einzelnen Fällen wurden auch die nach Gl. (3) zu erwartenden Alkoxy-silane als Reaktionsprodukte isoliert und identifiziert, z. B.:

Triphenyl-isopropoxyloxy-silan: Schmp. 90—91°.

C₂₁H₂₂O₂Si (318.5) Ber. C 78.8 H 7.0 Gef. C 79.0 H 7.0

Tris-[p-chlor-phenyl]-isopropoxyloxy-silan: Schmp. 108°.

C₂₁H₁₉Cl₃O₂Si (421.8) Ber. C 59.8 H 4.5 Gef. C 59.6 H 4.5

Wegen der starken *katalytischen Wirksamkeit* saurer und basischer Verunreinigungen wurden alle Komponenten des Reaktionsgemisches sorgfältig gereinigt. Bei den Si-Verbindungen mußten vor allem kleinste Spuren von Chlor-silan durch mehrfaches Umkristallisieren entfernt werden. Die Alkohole wurden mit Sulfanil- und Weinsäure von basischen, mit CaO von sauren Verunreinigungen befreit und anschließend durch azeotrope Destillation mit Benzol entwässert. Das benutzte Benzol wurde über Natrium getrocknet. An hochgereinigten Produkten wurde durch dosierte Katalysatorzugabe dessen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Diese Testmessungen konnten dazu dienen, den Reinheitsgrad anderer verwendeter Lösungsmittelansätze bezüglich katalytisch wirksamer Bestandteile abzuschätzen. Letztere konnten im allgemeinen bis auf 10⁻⁶ Mol/l herabgesetzt werden. Um reproduzierbare Meßwerte zu erhalten, ist ein definierter Katalysatorzusatz erforderlich, der die Wirkungen der unkontrollierbaren Verunreinigungen überdeckt. Als sauren Katalysator benutzten wir HCl, als basischen die K-Salze der bei der Solvolyse entstehenden Säuren. Im wesentlichen konzentrierten sich unsere Messungen auf basisch katalysierte Systeme.

Die *Solvolysmessungen* wurden bei sehr unterschiedlichen und vielfach variierten Reaktionsbedingungen vorgenommen:

¹⁶⁾ D. A. Allen und G. Modena, J. chem. Soc. [London] 1957, 3671.

- a) Acetoxy-silan-Konzentrationen: 0.02, 0.04, 0.08 Mol/l
 b) Alkoholkonzentrationen (in Benzol): 30–80 Vol-%
 (stets mindestens eine Zehnerpotenz höher als a))
 c) Katalysatorkonzentrationen: 10^{-5} bis 10^{-3} Mol/l
 d) Temperaturen: 0°, 25°, 45°.

Eine Acetoxy-silan-Einwaage von 1, 2 oder 4 mMol wurde in einem 50-ccm-Meßkolben in wenig Benzol gelöst, die gewünschte Katalysator-Menge aus einer propanolischen Maßlösung zugesetzt und die berechnete Menge an n-Propanol oder Isopropylalkohol ergänzt. Sodann füllte man den Meßkolben mit Benzol auf und brachte das Gemisch in ein temperiertes Reaktionsgefäß. In geeigneten Zeitabständen (je nach Reaktionsgeschwindigkeit verschieden) wurden 5-ccm-Proben entnommen, in einem Scheidetrichter mit 25 ccm Petroläther (60–70°) versetzt und 2mal mit je 20 ccm Wasser ausgeschüttelt. In den vereinigten wäbr. Lösungen titrierte man die extrahierte Säure mit $n/50$ NaOH gegen Kresolrot.

Die Reaktion wurde im allgemeinen über 2 bis 3 Halbwertszeiten verfolgt, meist bis etwa 80% Umsatz. Nur in Fällen sehr geringer Reaktionsgeschwindigkeiten wurde sie früher abgebrochen. Abweichungen der Meßpunkte von der 1. Reaktionsordnung ergaben sich hauptsächlich in der ersten Phase der Reaktion (Verunreinigungen), alle weiteren liegen im Rahmen der angegebenen Fehlergrenzen. Um einen Eindruck zu vermitteln, wie weit dabei eine Reaktion 1. Ordnung erfüllt ist, seien zwei durchschnittliche Beispiele erwähnt:

0.04 Mol/l Triphenyl-acetoxy-silan, Isopropylalkohol/Benzol (80 : 20 Vol-%),
 $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l K-Acetat, 25°

Umsatz (%):	13.4	25.7	35.9	46.3	52.9	58.9	66.9	74.5
$k \cdot 10^4$ (sec ⁻¹):	3.92	3.77	3.68	3.64	3.48	3.58	3.53	3.50

0.04 Mol/l Tris-[p-chlor-phenyl]-acetoxy-silan, n-Propanol/Benzol (40 : 60 Vol-%),
 $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l K-Acetat, 25°

Umsatz (%):	21.7	40.2	49.1	56.8	67.7	73.7	79.1	85.5
$k \cdot 10^3$ (sec ⁻¹):	5.72	5.52	5.43	5.40	5.32	4.90	5.46	5.40

Einige für die erwünschte Auswertung bestimmende Ergebnisse sind in Tab. 1 und 2 zusammengestellt.

[179/65]