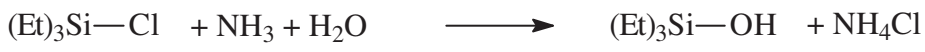
1. EINLEITUNG

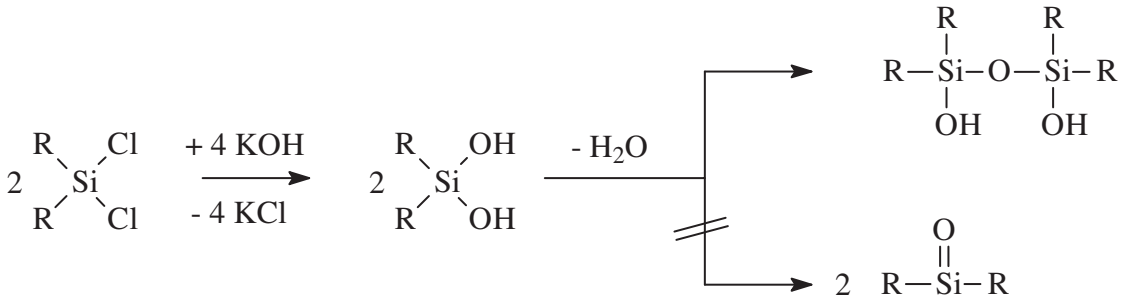
1.1. Darstellung und Eigenschaften von Silanolen

Organosilanole lassen sich als Analoga zu den Alkoholen (Alkanolen) in der Organischen Chemie ansehen. In der Siliciumchemie sind neben einwertigen auch geminale Silandiole und Silantriole des Typs $R_2Si(OH)_2$ bzw. $RSi(OH)_3$ darstellbar, während stabile, rein organische Alkohole nur vom Typ $R_3C(OH)$ bekannt sind. Die erste SiOH-funktionelle Verbindung konnte 1871 von *Ladenburg* durch Hydrolyse von Et_3SiCl isoliert werden [1-4] (vgl. Gl. 1).



Gleichung 1

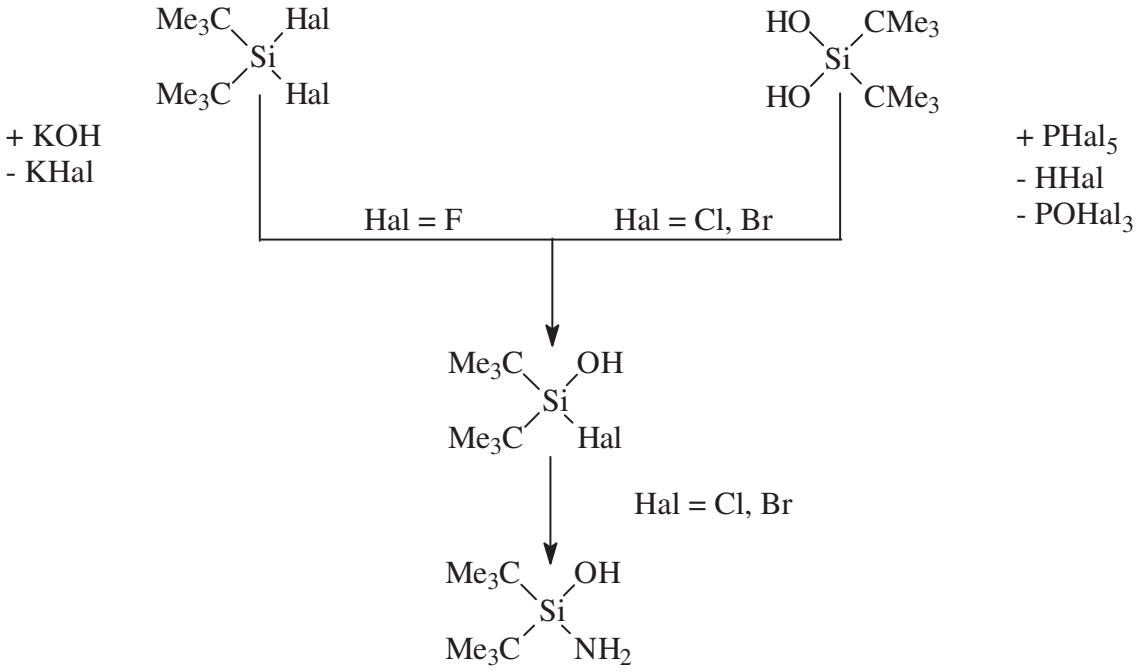
Dialkylsilandiole wie beispielsweise Diethyl-, Di-n-propyl-, Diisopropyl- und Di-n-butylsilandiol wurden erstmals 1952 aus den entsprechenden Dihalogensilanen synthetisiert [5-7]. Zunächst glaubte man, geminale Silandiole würden analog zur Kohlenstoffchemie zu Ketonen kondensieren [8]. Aus diesen Überlegungen ging zu Anfang die Benennung der Silicone hervor. Tatsächlich sind geminale Hydroxylgruppen an einem Siliciumatom jedoch stabil und kondensieren allenfalls intermolekular zu Siloxanen (vgl. Schema 1). Ihr Kondensationsbestreben erhöht sich zum einen durch die Erniedrigung des pH-Wertes zum anderen aber auch durch die Wahl kleinerer Substituenten [7]. Polymere Siloxane spielen heutzutage eine wichtige Rolle in der Industrie. Ihre Benennung als Silicone hat sich bis heute trotz der Erkenntnis, daß keine Si-O-Doppelbindungen ausgebildet werden, gehalten [9].



Schema 1

1.1.1. Darstellung und Reaktion geminaler Halogensilanole

Neben den Silandiolen sind auch die Halogensilanole der Form $R_2Si(OH)Hal$ von großem präparativen Interesse zur gezielten Siloxansynthese [10].
Diese können sowohl durch Hydrolyse eines Difluorsilans als auch durch die Halogenierung des entsprechenden Diols mit $PHal_5$ dargestellt werden. Eine erneute Halogenierung des Halogensilanols mit $PHal_5$ führt zu den Dihalogensilanen [11].
Das erste und bisher einzige Aminosilanol konnte 1984 durch Reaktion von Ammoniak mit Di-tert.-butylhalogensilanol dargestellt werden. Es nimmt eine wichtige Rolle bei der Synthese noch unbekannter cyclischer und acyclischer Aminosiloxane ein [12] (vgl. Schema 2).



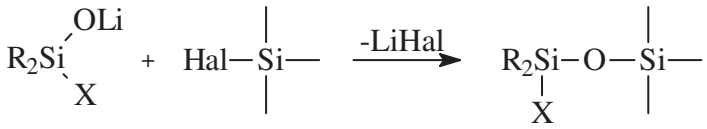
Schema 2

1.1.2. Stufenweise Synthese cyclischer und acyclischer Siloxane

1.1.2.1. Acyclische Siloxane

Eine zentrale Stellung bei der Synthese von cyclischen und acyclischen Siloxanen haben die Alkalimetall-Derivate von Silanolen. Sie werden durch Metallierung mit Alkaliorganylen,

sowie elementaren Alkalimetallen erhalten. Die erhaltenen Alkalisalze reagieren mit Halogensilanen unter Alkalihalogenidabspaltung [10, 13-17] (vgl. Gl. 2).



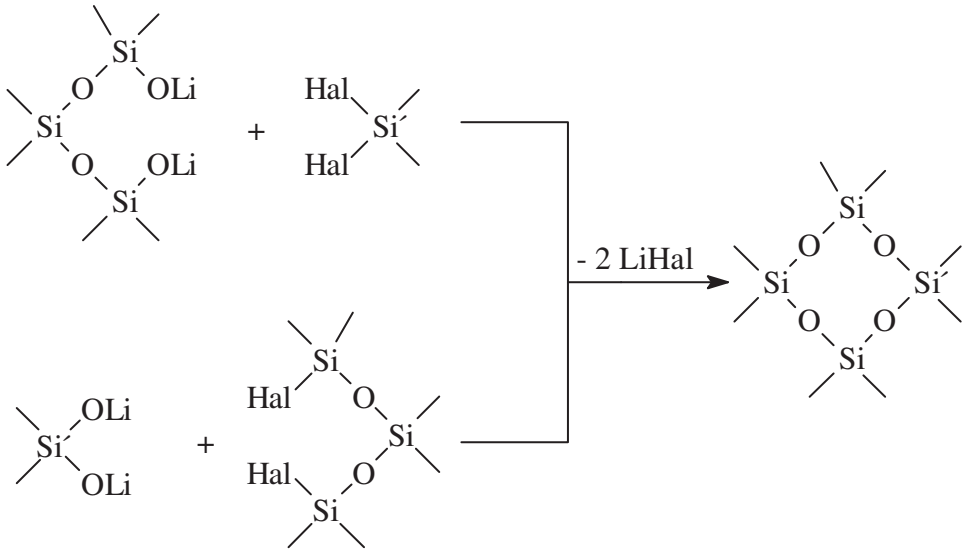
X = OH, Hal, NH_2

Gleichung 2

1.1.2.2. Cyclische Siloxane

Achtgliedrige Cyclosiloxane werden auf folgenden drei Reaktionswegen erhalten:

1. Die Bildung von Cyclotetrasiloxanen ist ausgehend von dilithiierten 1,5-dihydroxifunktionellen Trisiloxanen mit Dihalogensilanen unter Lithiumhalogenidabspaltung möglich [15, 16, 18] (vgl. Gl. 3).



Gleichung 3

2. Der Aufbau von cyclischen Siloxanen aus dilithiierten Silandiolen gelingt mit Dihalogensilanen unter Abspaltung von Lithiumhalogeniden (vgl. Gl. 4).