

# Neue Ergebnisse der Heterosiloxan-Chemie

VON PRIV.-DOZ. DR. H. SCHMIDBAUR

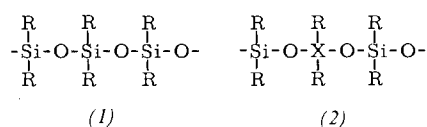
AUS DEM INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT MARBURG/LAHN

*Unter Berücksichtigung neuester präparativer und spektroskopischer Ergebnisse wird ein Überblick über die Fortschritte der Chemie der Organoheterosiloxane gegeben. Im Mittelpunkt steht die Diskussion der Heterosiloxan-Struktureinheit Si-O-X, deren Bindungsverhältnisse sich – in Abhängigkeit vom Heteroatom X – charakteristisch von denen der reinen Siloxan-Brücken Si-O-Si unterscheiden.*

## I. Einleitung

Die großen Erfolge mit Polymeren auf Silicon-Basis waren der Grund zum Versuch, die steigenden Bedürfnisse der modernen Technik an anorganischen Polymeren durch Synthese modifizierter Silicone zu befriedigen. Da aber das Suchen nach silicon-analogen Polymeren oft unsystematisch und ohne feste theoretische Grundlagen war, blieben auch die Erfolge bisher allgemein recht gering. Die in jüngster Zeit erschienenen Monographien zum Thema „Anorganische Polymere“ legen davon Zeugnis ab [1, 2].

Die modifizierten Silicon-Polymere wurden nach zwei Gesichtspunkten hergestellt: Erstens, lediglich die am Siloxan-Grundgerüst (1) gebundenen Reste R werden geändert. Die zweite, tiefergehende Veränderung betrifft das Rückgrat der Siloxankette, d. h. den Einbau von Heteroatomen in das quasi-silicatische Grundgerüst. Dies geschieht beispielsweise bei der Substitution von Sauerstoff durch Stickstoff [3] oder Schwefel, vor allem aber durch Ersatz von Siliciumatomen durch beliebige Elemente X. Stoffe des Typs (2) werden heute unter



dem Sammelbegriff Heterosiloxane zusammengefaßt. Schwerpunkte der Heterosiloxan-Forschung waren jahrelang die Institute unter K. A. Andrianov (Moskau) [4], D. C. Bradley (London und London/Ontario) [1, 5] sowie M. G. Woronkow (Leningrad und Riga) [6].

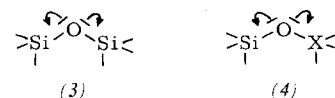
- [1] F. G. A. Stone u. W. A. G. Graham: Inorganic Polymers. Academic Press, New York 1962.  
[2] M. F. Lappert u. G. J. Leigh: Development in Inorganic Polymer Chemistry. Elsevier, Amsterdam 1962.  
[3] U. Wannagat in H. J. Emeléus u. A. G. Sharpe: Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. Academic Press, New York-London 1964, Bd. 6, S. 225.  
[4] K. A. Andrianov et al., Fortschr. Chem. (russ.) 26, 895 (1957), 27, 1257 (1958); J. Polymer Sci. 30, 513 (1958); Russian Chem. Rev. 5, 253 (1963), in Englisch.  
[5] D. C. Bradley: Metalorganic Compounds. Advances in Chemistry Series, Amer. chem. Soc., Washington 1959; Bd. 23.  
[6] M. G. Woronkow, Habilitationsschrift d. Akademie d. Wissenschaften d. UdSSR, Moskau, 1961. – „Chemie und praktische

Ein wesentlicher Fortschritt im Verständnis der Eigenschaften der Heterosiloxane war letzten Endes nur aus einem tieferen Verständnis der Bindungsverhältnisse zu erwarten. Da Untersuchungen an mehr oder weniger unregelmäßig zusammengesetzten Polymeren nur selten detaillierte Aussagen erlauben, bestand die erste Aufgabe darin, definiert zusammengesetzte niedermolekulare Modellsubstanzen herzustellen, in denen sich alle Struktureinheiten und Bausteine finden sollten, die später die Strukturen großer Moleküle und Polymerer aufbauen konnten [7]. Im vorliegenden Referat sind die nach dieser Problemstellung erarbeiteten Ergebnisse zusammengefaßt.

## II. Die Siloxan-Bindung

Einer Betrachtung der Struktur- und Bindungsverhältnisse von Heterosiloxan-Bindungen Si-O-X muß eine Diskussion der Disiloxan-Bindung Si-O-Si vorangestellt werden.

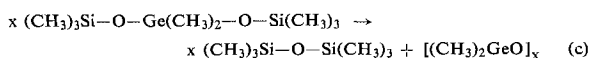
Die ungewöhnliche thermische und chemische Stabilität des Quarzes und vieler Silicate ließ für die Si-O-Si-Struktureinheit schon früh besondere Bindungsverhältnisse vermuten, die später an den widerstandsfähigen Siliconen bestätigt wurden. Nach den Bindungsenergien und Kraftkonstanten sowie den Atomabständen und Valenzwinkeln liefert die Si-O-Si-Struktur (3) ein überraschend wenig polarisiertes homöopolares Bindungssystem mit ungewöhnlich hohen  $\pi$ -Bindungsanteilen [8]. Das weithin anerkannte Konzept von der  $d_{\pi}p_{\pi}$ - oder  $(p \rightarrow d)\pi$ -Verstärkung des Si-O- $\sigma$ -Gerüsts war wiederholt Gegenstand theoretischer Berechnungen und scheint auch daher ausreichend gesichert [9, 10].



- Anwendung siliciumorganischer Verbindungen“. 6. Ausgabe der Konferenzberichte d. Akad. d. Wiss. d. UdSSR, Leningrad 1961.  
[7] H. Schmidbaur, Habilitationsschrift, Universität Marburg/Lahn, 1964.  
[8] Vgl. z. B. E. A. V. Ebsworth: Volatile Silicon Compounds. Pergamon Press, Oxford 1963, S. 124 u. 156.  
[9] D. P. Craig, A. Maccoll, R. S. Nyholm, L. E. Orgel u. L. E. Sutton, J. chem. Soc. (London) 1954, 332.  
[10] D. P. Craig u. D. W. Magnusson, J. chem. Soc. (London) 1956, 4895.



verminderten thermischen Belastbarkeit der Germanosiloxane. Bezeichnenderweise dismutieren z. B. (9) und



(11) nach Gleichung (c) oberhalb 200 °C zu Siloxanen und Germoxanen. Die gebildeten Polygermoxane enthalten noch endständige Siloxygruppen.

### 3. Spektroskopische Untersuchungen

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Germanosiloxans (6) ist das Protonensignal der Trimethylsilylgruppe gegenüber dem des Hexamethyldisiloxans deutlich nach höheren Felderständen verschoben, ein Zeichen für die größere Elektronendichte am Siloxyrest des Heterosiloxans [14, 21]. Diese erklärt sich sowohl durch eine gegenüber dem Silicium geringere Elektronegativität des Germaniums, wie auch durch eine Verminderung der  $\pi$ -Bindungsanteile der Ge-O- gegenüber der Si-O-Bindung.

Beide Einflüsse können zu einer Verstärkung der verbleibenden Si-O-Bindung beitragen. Diese Interpretation wird durch Vergleich mit den NMR-Daten des Hexamethyldigermoxans überzeugend bestätigt. Der Einbau eines Siliciumatoms an Stelle von Germanium führt nämlich hier zu der erwarteten Verschiebung nach niedrigeren Feldern für das Signal des verbleibenden Germanylrestes (Tabelle 2). Die charakteristische Verkleinerung der Kopplungskonstanten  $J(\text{H}-^{13}\text{C})$  und  $J(\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si})$  beim Übergang vom Disiloxan zu (6) kennzeichnet die Änderung der Hybridisierung der beteiligten Atome [14, 21–23] und führt unabhängig von der chemischen Verschiebung zum gleichen Ergebnis einer gegenüber der Si-O-Bindung gesteigerten Polarität der Ge-O-Bindung. Die weit komplizierteren Spektren der höheren Germanosiloxane zeigen nach einer vollständigen Zuordnung (hohe Auflösung) damit übereinstimmende Verhältnisse [14].

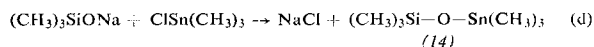
Mittelstellung zwischen  $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$  und  $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Sn})$  auf [12, 14]. Die Frequenzänderungen der Schwingungen der organometallischen Reste sind dagegen weit geringer, zeigen aber ebenso Abweichungen von den vergleichbaren Werten der „reinen“ Siloxane oder Germoxane (Tabelle 1).

## B. Stannosiloxane

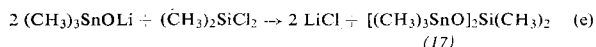
### 1. Darstellung

Darstellungsversuche für Organostannosiloxane und Deutungen der Bindungsverhältnisse sind in der Literatur weit häufiger beschrieben als für Germanosiloxane [1, 2, 17, 24–28].

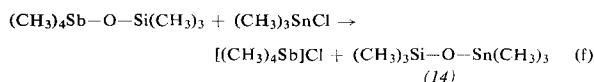
Die Grundglieder der Stannosiloxane lassen sich analog zu den Germanosiloxanen leicht darstellen [12, 29]. Die Umsetzung von Alkalisilanolaten mit Organohalogenstannanen führt in meist glatter Reaktion [z. B. (d)] zu den Stannosiloxanen (siehe Verbindungen in Tab. 3 [29]).



Auch das umgekehrte Verfahren (e) über Alkalistannolate und Halogensilane ist möglich, seitdem man solche Stannolate einfach herstellen kann [30].



Eine weitere Methode bedient sich der Umsetzung von Pseudoalkalisilanolaten wie Heptamethylstibiosiloxan mit Halogenstannanen, die in ebenfalls quantitativer Reaktion (f) zu Stannosiloxanen führt [31].



Die Darstellung von (14) durch Cohydrolyse und Umesterungen gelang nicht [27]. Wohl aber lassen sich Hexaalkylstannosiloxane mit längeren Alkylresten am Zinnatom so darstellen [27]. Die Cohydrolyse von Trialkylchlorsilanen mit Dialkyldichlorstannanen führt ebenfalls nicht zu einfachen

Tabelle 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten einiger Heterosiloxane und Vergleichssubstanzen [\*] [14, 21, 22].

Nr.	Formel	$\delta_{\text{Si}}$ [Hz]	$J(\text{HC})$ [Hz]	$J(\text{HCSi})$ [Hz]	$\delta_{\text{X}}$ [Hz]	$J(\text{HC})$ [Hz]	$J(\text{HCX})$ [Hz]
	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	−3,5	118,0	6,85	−3,5	118,0	6,85 [a]
	$(\text{CH}_3)_3\text{GeOGe}(\text{CH}_3)_3$	—	—	—	−18,5	125,5	—
	$(\text{CH}_3)_3\text{SnOSn}(\text{CH}_3)_3$	—	—	—	−14,2	128,8	56,0/53,6 [b]
(6)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOGe}(\text{CH}_3)_3$	0,0	117,0	6,80	−21,0	126,0	—
(14)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSn}(\text{CH}_3)_3$	+2,5	116,8	6,72	−20,5	128,5	57,4/54,9 [b]
(15)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOPb}(\text{CH}_3)_3$	+3,5	115,5	6,69	−73,0	136,0	69,5 [c]
(16)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSb}(\text{CH}_3)_4$	+10,0	116,5	6,55	−61,0	131,0	—

[\*] Varian A 60, 60 MHz.  $\text{CCl}_4$ -Lösungen bei 35 °C. Tetramethylsilan als innerer Standard. Negative  $\delta$ -Werte für niedrigere Feldstärken.

[a] X =  $^{29}\text{Si}$ . [b] X =  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{117}\text{Sn}$ . [c] X =  $^{207}\text{Pb}$ .

In den Infrarotspektren erweist sich erwartungsgemäß besonders die Si-O-Ge-Valenzschwingung als charakteristisch.  $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Ge})$  ist verglichen mit  $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$  nach größeren Wellenlängen verschoben und weist eine

[21] H. Schmidbaur, J. Amer. chem. Soc. 85, 2336 (1963).

[22] H. Schmidbaur u. I. Ruidisch, Inorg. Chem. 3, 599 (1964).

[23] E. A. V. Ebsworth u. S. G. Frankiss, J. Amer. chem. Soc. 85, 3516 (1964).

[24] S. M. Atlas u. H. F. Mark, Angew. Chem. 72, 249 (1960).

[25] W. S. Tatlock u. E. G. Rochow, J. org. Chemistry 17, 1555 (1955).

[26] S. Papetti u. H. W. Post, J. org. Chemistry 22, 526 (1957).

[27] R. Okawara et al., J. Amer. chem. Soc. 83, 1342 (1961); 85, 4480 (1963); Angew. Chem. 73, 683 (1961); Proc. chem. Soc. (London) 1961, 383.

[28] Zahlreiche andere Arbeiten in [1, 2, 4, 6, 24].

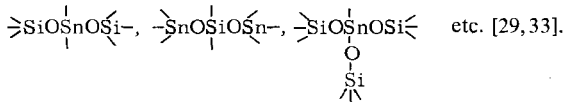
[29] H. Schmidbaur u. H. Hussek, J. organomet. Chemistry 1, 244 (1964).

[30] H. Schmidbaur u. H. Hussek, Angew. Chem. 75, 575 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 558 (1963).

[31] H. Schmidbaur u. M. Schmidt, Angew. Chem. 73, 655 (1961).

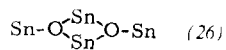
Stannosiloxanen des Typs (19), sondern zu Stannoxanen  $R_3SiO-[R_2Sn-O-SnR_2-O]_n-SiR_3$ , die noch Siloxy-Endgruppen tragen. Die Struktur dieser Oligomeren wurde eingehend untersucht [27, 32].

In letzter Zeit wurden, meist ebenfalls nach der Silanolat-Methode, zahlreiche Phenylstannosiloxane hergestellt [33]. Tabelle 3 umfaßt alle Typen von Stannosiloxanen, in denen die grundlegende Si-O-Sn-Struktur nach beiden Seiten zu gerad- oder verzweigt-kettigen Polymeren erweitert wurde, so z. B. zu



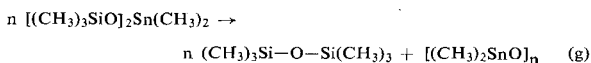
## 2. Eigenschaften

Die bisher untersuchten Stannosiloxane sind farblose, größtenteils unangenehm riechende, toxische Verbindungen, die überraschend leicht flüchtig sind und gut kristallisieren. Nach Molekulargewichtsbestimmungen handelt es sich um Monomere; dies steht in bemerkenswertem Gegensatz zu den Ergebnissen bei vielen Distannoxanen, die spontan unter Bildung von Ringen



[z. B. (26)] oligomerisieren [27], und deutet eine erheblich eingeschränkte Donatorstärke ( $d_{\pi p_{\pi}}$ -Bindung) der Stannosiloxan-Sauerstoffatome an.

Alkylstannosiloxane zeigen zwar eine gewisse thermische Beständigkeit, jedoch erreichen sie im allgemeinen nicht die der Alkylsiloxane oder -stannoxane. Vor allem die langkettigen Verbindungen (19) und (20) dismutieren schon oberhalb 160 °C allmählich zu eben diesen



Alkylsiloxanen und -stannoxanen [Gl. (g)]. Zwischenstufen dieses Zerfalls sind relativ kurze Stannoxan-Ketten, die an den Enden noch Siloxygruppen tragen, die IR- und NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden können.

Stannosiloxane unterscheiden sich von Siloxanen und Stannoxanen auch in ihren chemischen Eigenschaften durch auffallend hohe Reaktivität gegen nucleophile und elektrophile Agentien. So unterliegt (14) – im Gegensatz zum Disiloxan (ähnlich aber dem Stannoxan!) [34] – sehr rasch der Solvolyse mit Wasser, Alkoholen, Aminen, Mercaptanen usw. sowie der Spaltung mit Phenyllithium [15], aber auch mit Lewis-Säuren wie  $BCl_3$ ,  $AlCl_3$  und  $SO_3$  [29, 35].

(14) erweist sich hierin als noch weit reaktiver als das Germanosiloxan (6). Offensichtlich wird das chemische Verhalten

[32] D. L. Alleston, A. G. Davies, M. Hancock u. R. F. M. White, J. chem. Soc. (London) 1963, 5469.

[33] C. Thies u. J. B. Kinsinger, Inorg. Chem. 3, 551 (1964).

[34] H. Kriegsmann, H. Hoffmann u. S. Pischtschan, Z. anorg. allg. Chem. 315, 283 (1962).

[35] H. Schmidbaur u. H. Hussek, unveröffentlicht.

der Stannosiloxane weitgehend von der hohen Reaktivität der Sn-O-Bindung bestimmt, die im Vergleich zur Si-O-Bindung durch höhere Polarität und weit geringere  $\pi$ -Bindungsanteile heterolytisch wesentlich leichter spaltbar ist. Eine zunehmende Zahl negativer Substituenten am Zinnatom wirkt dementsprechend stabilisierend auf die Sn-O-Bindung, so daß Verbindungen vom Typ (21) und (22) weniger solvolysenempfindlich sind [24–29, 33]. Der gleiche Effekt wird aus sterischen Gründen durch länger- und verzweigte Reste am Zinnatom erreicht (17) [27, 29, 33].

## 3. Spektroskopische Untersuchungen

Die NMR-Spektren [21, 29] sind bei den Stannosiloxanen durch die Anwesenheit der Isotope  $^{117}Sn$  und  $^{119}Sn$  mit Kernspin 1/2 besonders reichhaltig, wodurch eine Interpretation der Spektren nach vollständiger Zuordnung aller Linien entscheidend erleichtert wird [für (14) siehe Tabelle 2].

Das Signal der Trimethylsilylgruppe in (14) ist gegenüber dem des Disiloxans nach höheren, das der Trimethylstannylgruppe relativ zu dem des Distannoxans nach niedrigeren Feldstärken verschoben. Ebenso sind die Werte für  $J(^1H-C^{29}-Si)$  und  $J(^1H-C-^{117,119}Sn)$  gegenüber denen der Siloxane deutlich verkleinert bzw. vergrößert. In geringerem Maß beobachtet man sogar noch eine Beeinflussung der Kopplungskonstanten  $J(^1H-^{13}C)$ . Daraus ergibt sich aber eine Elektronenverteilung der Si-O-Sn-Brücke, die relativ erhöhte bzw. verminderte Polaritäten und Doppelbindungsanteile für die Sn-O- bzw. Si-O-Bindungen aufweist. Die NMR-Daten der übrigen Stannosiloxane zeigen übereinstimmende Verhältnisse und eine Abstufung in Abhängigkeit von Zahl und Art der Alkyl- und Siloxy-Gruppen am Heteroatom, die der bei den Germanosiloxanen entspricht.

Tabelle 3. Organostannosiloxane, physikalische Konstanten und IR-spektroskopische Daten.

Nr.	Formel	Fp [°C]	Kp [°C/Torr]	$\nu_{as}$ (Si-O-Sn)	Lit.
(14)	$(CH_3)_3SiOSn(CH_3)_3$	–59	141/720	980	[12, 15, 29]
(17)	$(CH_3)_3SiOSn(C_2H_5)_3$		52/1	980	[27, 29]
(18)	$(C_2H_5)_3SiOSn(CH_3)_3$		49/1	985	[29]
(19)	$[(CH_3)_3SiO]_2Sn(CH_3)_2$	48	75/11	978/952/909	[12, 25, 29]
(20)	$[(CH_3)_3SnO]_2Si(CH_3)_2$		77/1	980/952	[29, 30]
(21)	$[(CH_3)_3SiO]_3Sn(CH_3)_3$	34	49/1	985/1070	[12, 29]
(22)	$[(CH_3)_3SiO]_4Sn$	64	60/1	938	[12, 25, 29]
(23)	$(C_6H_5)_3SiOSn(C_6H_5)_3$	139–140		966	[26, 33]
(24)	$[(C_6H_5)_3SiO]_2Sn(C_6H_5)_2$	148,5–149,5		962	[33]
(25)	$[(C_6H_5)_3SnO]_2Si(C_6H_5)_2$	94,5–96,5		980	[33]

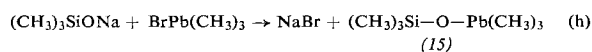
In den Infrarotspektren [25, 27, 29, 33] ist für Stannosiloxane eine intensive Si-O-Sn-Valenzschwingung im Bereich von 950 bis 980  $cm^{-1}$  besonders charakteristisch (Tabelle 3), deren Lage von den Substituenten an Silicium- und Zinnatomen wie erwartet abhängt. Für alle Verbindungen stehen IR-Messungen im langwelligen Bereich und Raman-Messungen noch aus.

## C. Plumbosiloxane

Bis vor kurzem gab es über Organoplumbosiloxane in der Literatur praktisch keine näheren Angaben, wenn es auch nicht an Versuchen gefehlt hat, modifizierte Siloxane mit Blei- und Organoblei-Strukturelementen darzustellen [1, 2].

## 1. Darstellung [36]

Hexamethylplumbosiloxan (15), das einfachste Organoheterosiloxan mit Si–O–Pb-Bindung, entsteht schon bei Raumtemperatur rasch in guter Ausbeute aus Trimethylbromplumban und Alkali-trimethylsilanolen im Molverhältnis 1:1 nach Gleichung (h).



Analog sind auch die Homologen (27) bis (29) leicht darstellbar, wenn Hydrolyse und Oxydation vermieden werden [36].

Die Darstellung höherer Plumbosiloxane, etwa mit Si–O–Pb–O–Si- oder Pb–O–Si–O–Pb-Ketten, ist noch nicht gelungen. Die geringe Löslichkeit der Dialkylblei-dihalogenide in organischen Lösungsmitteln verhindert eine glatte Reaktion mit Silanolen. Alkali-alkylplumbolate sind bisher nicht bekannt.

## 2. Eigenschaften [36]

Die Hexaalkylplumbosiloxane sind sämtlich farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten von unerträglichem Geruch und vermutlich hoher Toxizität. Ihre große Flüchtigkeit und unbegrenzte Mischbarkeit mit organischen Lösungsmitteln ist für Organoblei-Verbindungen ungewöhnlich und dürfte zur Synthese anderer Organoblei-Derivate von Bedeutung sein. Die physikalischen Konstanten der Verbindungen sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

(15) ist demnach selbst unter Normaldruck ohne Zersetzung destillierbar, wenn man in trockener Inertgasatmosphäre arbeitet. Mit Sauerstoff kommt es bei ca. 140 °C zur Explosion unter Ausstoßen schwarzer Bleiwolken.

Sämtliche Plumbosiloxane sind chemisch außerordentlich reaktionsfähig und gegen heterolytische Angriffe sehr empfindlich. Schon Spuren von Luftfeuchtigkeit hydrolysieren die Pb–O–Si-Brücke. Spaltungen mit Lewis-Säuren ( $\text{BCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SOCl}_2$ ) und -Basen ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{Li}$ ,  $\text{CH}_3\text{SH}$ ) bewiesen, daß hierbei die Pb–O-Bindung das reaktive Zentrum ist. Von allen Heterosiloxanen der Elemente der 4. Gruppe kommt den Plumbosiloxanen (und damit von allen X–O-Bindungen der Pb–O-Bindung) die höchste Reaktivität zu.

Darüber hinaus macht sich bei den Plumbosiloxanen bereits die Labilität der Metall-Kohlenstoff-Bindungen bemerkbar, die bekanntlich nicht nur gegen heterolytische Spaltung, sondern auch gegen Oxydation und thermische Belastung weit weniger beständig sind als analoge C–C-, Si–C-, Ge–C- und Sn–C-Bindungen.

## 3. Spektroskopische Untersuchungen

Die Hexaalkylplumbosiloxane sind vor allem für den NMR-Spektroskopiker reizvolle Substanzen [36]: Die Anwesenheit der kernspinaktiven Isotope  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{29}\text{Si}$  und  $^{13}\text{C}$  in ausreichender Konzentration führt zu relativ komplizierten, aber gut lösbaren NMR-Spektren. Tabelle 1 zeigt die NMR-Daten der Verbindung (15) und

[36] H. Schmidbaur u. H. Hussek, J. organomet. Chemistry 1, 257 (1964).

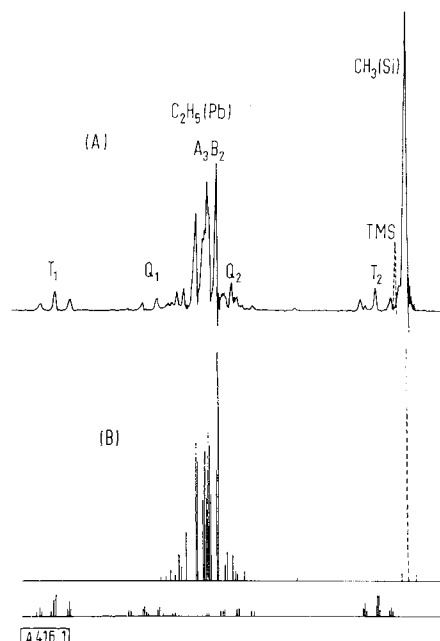


Abb. 1. Experimentelles (A) und berechnetes (B) NMR-Spektrum des Pb-Triäthyl-Si-trimethyl-plumbosiloxans (27).

T<sub>1</sub> und T<sub>2</sub> = Triplets aus J( $^1\text{H}$ –C– $^{207}\text{Pb}$ )/J( $^1\text{H}$ –C– $^1\text{H}$ ).

Q<sub>1</sub> und Q<sub>2</sub> = Quartetts aus J( $^1\text{H}$ –C– $^{207}\text{Pb}$ )/J( $^1\text{H}$ –C– $^1\text{H}$ ).

Abbildung 1 das experimentell gefundene (A) und das berechnete (B) Spektrum von (27).

Den Plumbosiloxanen kommt in der Reihe der Heterosiloxane der Elemente der 4. Gruppe nach der Polarität der X–O-Bindung und der Verstärkung der Si–O-Bindung durch  $\pi$ -Bindungsanteile eine extreme Stellen zu, die nach der klassischen Elektronegativitätsreihe  $\text{C} > \text{Si} \approx \text{Ge} > \text{Sn} > \text{Pb}$  auch zu erwarten ist [37]. Andere Annahmen können die Befunde nicht deuten [38, 39].

Tabelle 4. Organoplumbosiloxane, physikalische Konstanten und IR-spektroskopische Daten [36].

Nr.	Formel	Fp [°C]	Kp/Torr [°C]	$\nu_{\text{as}}$ (Si–O–Pb)	Lit.
(15)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOPb}(\text{CH}_3)_3$	–1	172/720	960	[12, 36]
(27)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOPb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$		111,5/10	961	[36]
(28)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOPb}(\text{CH}_3)_3$		65/1	957	[36]
(29)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOPb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$		100/1	957	[36]

Auch die charakteristischen IR-Banden der Plumbosiloxane zeigen gegenüber denen analoger Heterosiloxane die nach Massen und Kraftkonstanten in erster Näherung zu erwartenden Abstufungen [12, 36].

## D. Alumo- und Gallosiloxane

Die Alumo- und Gallosiloxane gehören zu den interessantesten Verbindungen der Heterosiloxan-Chemie. Durch die Elektronenlücke am Heteroatom treten hier völlig andere Strukturprinzipien auf, die diese Verbin-

[37] L. Pauling: The Nature of the Chemical Bond. 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960.

[38] A. L. Allred u. E. G. Rochow, J. inorg. nuclear Chem. 5, 269 (1958).

[39] Analoge Untersuchungen an verwandten Heterosilazanen haben inzwischen zu übereinstimmenden Ergebnissen geführt: [21], O. J. Scherer u. M. Schmidt, J. organomet. Chemistry 2, 490 (1964).

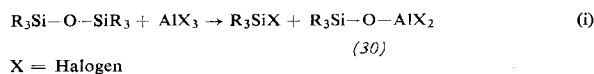
dukungsklasse von den anderen Heterosiloxan-Typen auffallend stark abheben. Den Alumo- und Gallosiloxanen galt das Hauptaugenmerk auch deshalb, weil sie zu den rein anorganischen Alumosilicaten in gleicher Beziehung stehen wie die Siloxane zum Quarz und zu den Silicaten. Eine Übersicht über einige Verbindungen dieser Klasse und ihre physikalischen Eigenschaften gibt Tabelle 5.

Tabelle 5. Organoalumo- und -gallosiloxane, physikalische Konstanten.

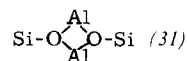
Nr.	Formel	Fp [°C]	Kp [°C/Torr]	Lit.
(32a)	$[(CH_3)_3SiOAlCl_2]_2$	88–89	102/4	[41, 42, 45]
(32b)	$[(CH_3)_3SiOAlBr_2]_2$	113–114,5	127–128/4,5	[41, 42, 45]
(32c)	$[(CH_3)_3SiOAlJ_2]_2$	100 (Zers.)		[45]
(33a)	$[(CH_3)_3SiOAlClH]_2$	20,5	63–65/1	[51]
(33b)	$[(CH_3)_3SiOAlBrH]_2$	7–8	54–57/1	[52]
(33c)	$[(CH_3)_3SiOAlJH]_2$	0–2	69–75/1	[52]
			(Zers.)	
(34a)	$[(CH_3)_3SiOAlH_2]_2$	80–82	40/1 (subl.)	[52]
(35)	$[H_3SiOAl(CH_3)_2]_2$	41–42	109–112 (extr.)	[53]
(36a)	$[(CH_3)_3SiOAl(CH_3)_2]_2$	45,5	81,5/11	[44, 54]
(36b)	$[(CH_3)_3SiOAl(C_2H_5)_2]_2$	105–113	115/1	[54]
(36c)	$[(C_2H_5)_3SiOAl(CH_3)_2]_2$	14–16	110–114/1	[52]
(38a)	$\{[(CH_3)_3SiO]_3Al\}_2$	238	155/1 (subl.)	[60, 61]
(38b)	$\{[(CH_3)_3SiO]_3Ga\}_2$	208	135/1 (subl.)	[60, 61]

## 1. Organosiloxy-aluminiumhalogenide

Niedermolekulare Verbindungen mit Si–O–Al-Brücke entstehen am einfachsten durch Spaltung von Siloxanen mit Aluminiumhalogenid. Aus Hexaorganodisiloxanen werden so neben Triorganohalogenasilanen nach Gleichung (i) Triorganosiloxy-aluminiumhalogenide (30) erhalten [40–42].



Solche Reaktionen sind seit über 10 Jahren bekannt und ihr Mechanismus hat in der letzten Zeit großes Interesse gefunden [43]. Trotzdem blieben die Strukturverhältnisse der Produkte lange unklar. Neuere Untersuchungen [44, 45] haben gezeigt, daß  $R_3Si-O-AlX_2$ -Verbindungen durchweg als Koordinationsdimere auftreten (Abb. 2), die durch ein planares (oder fast planares)



Gerüst (31) charakterisiert sind. Die planare Anordnung der Liganden der dreibindigen Sauerstoffatome des viereckigen Ringes scheint hier von ähnlicher Be-

- [40] M. G. Woronkow, B. N. Dolgov u. A. N. Dmitrieva, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 84, 959 (1952); Chem. Abstr. 47, 3228 (1953).  
 [41] N. F. Orlov, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 114, 1033 (1957); Chem. Abstr. 52, 2742 (1958).  
 [42] A. H. Cowley, F. S. Fairbrother u. N. Scott, J. chem. Soc. (London) 1959, 717.  
 [43] Literaturangaben finden sich unter [6] und [45].  
 [44] H. Schmidbaur u. M. Schmidt, J. Amer. chem. Soc. 84, 1069 (1962).  
 [45] H. Schmidbaur, H. Hussek u. F. Schindler, Chem. Ber. 97, 255 (1964).

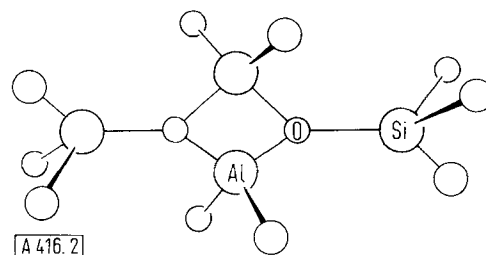
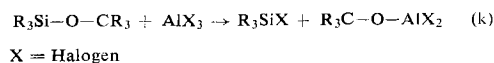


Abb. 2. Struktur der koordinationsdimeren Organosiloxy-aluminiumhalogenide.

deutung wie die der Silylreste am Stickstoffatom im eben gebauten Trisilylamin [46, 47].

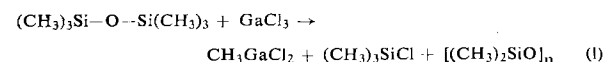
Nach diesem Ergebnis waren die Resultate der  $AlX_3$ -Spaltung von linearen und cyclischen Diorganopolysiloxanen  $(R_2SiO)_n$ , ( $n = 3, 4, \infty$ ) eine Überraschung: In Übereinstimmung mit russischen Autoren [48] haben wir gefunden [49], daß bei der  $AlCl_3$ -Reaktion ein definiertes kristallisier- und sublimierbares Produkt ( $Fp = 152–154^\circ C$ ) entsteht, dessen Struktur bei einer Bruttoformel  $[(CH_3)_2Si_4Al_3Cl_5O_6]$  bisher rätselhaft bleiben mußte. Entsprechende  $AlBr_3$ - und  $AlJ_3$ -Spaltungen führten, wie jetzt gezeigt werden konnte, zu Produkten analoger Zusammensetzung:  $[(CH_3)_2Si_4Al_3(Br, J)_5O_6]$  [ $Fp = 159^\circ C$  bzw. Zers.pkt. =  $160^\circ C$ ] [49]. Die gleichen Heterosiloxane wurden schließlich auch aus Octamethyltrisiloxan in hohen Ausbeuten zugänglich (Nebenprodukt ist Trimethylchlorasilan; bei Cyclo- und Polysiloxanen entstehen noch  $\alpha, \omega$ -Dichlordimethylsiloxane [48, 49]). Die Untersuchungen über diese Substanzen mit so ungewöhnlicher Zusammensetzung sind noch nicht abgeschlossen [\*].

Trialkylsiloxy-aluminiumdihalogenide entstehen auch, wie erwähnt, bei den Aluminiumhalogenid-Spaltungen von Heterosiloxanen des Germaniums, Zinns und Bleis [18, 45], nicht aber aus Carbosiloxanen [45]. Die Si–O–C-Brücke wird in allen Fällen an der Si–O-Bindung aufgebrochen, nicht aber an der C–O-Bindung, so daß gemäß Gleichung (k) Halogensilane und Alkoxy-aluminiumdihalogenide gefunden werden.



## 2. Die Reaktion von Galliumhalogeniden mit Siloxanen

Entgegen den Erwartungen bilden Galliumhalogenide mit Organosiloxanen nicht die gewünschten Siloxy-galliumdihalogenide. Schon unter milden Bedingungen kommt es hier zu einer Alkylierung des Galliums nach Gleichung (l).

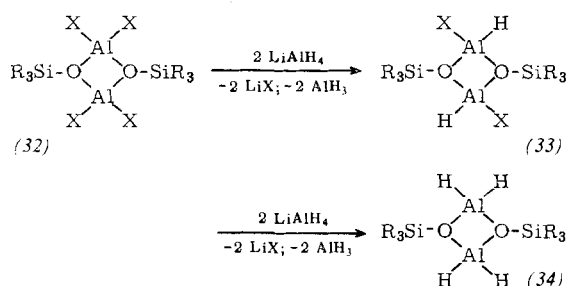


- [46] K. Hedberg, J. Amer. chem. Soc. 77, 6491 (1955). Siehe auch bei [8].  
 [47] J. Goubeau u. J. Jimenez-Barbera, Z. anorg. allg. Chem. 303, 217 (1960).  
 [48] K. A. Andrianov, Russian Chem. Rev. 5, 253 (1963), in Englisch.  
 [49] H. Schmidbaur u. W. Findeiss, unveröffentlicht.  
 [\*] Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen ist ein weiterer Arbeitskreis zu übereinstimmenden Ergebnissen gekommen. Eine Lösung des Strukturproblems war jedoch auch hier bisher nicht möglich. (Persönliche Mitteilung von C. Ercolani und G. Sartori, Rom.) IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen [49] sowie eine Röntgenstrukturanalyse sind im Gange. (P. Corradini, Neapel.)

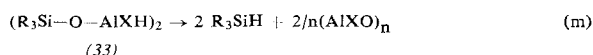
Aus Octamethylcyclotetrasiloxan und  $\text{GaCl}_3$  entsteht neben  $\text{CH}_3\text{GaCl}_2$  nur ein halogenhaltiges, nichtflüchtiges Methylsiloxan-Polymeres. Wegen der günstigen Reaktionsbedingungen, der einfachen Aufarbeitung und der guten Ausbeuten lassen sich Methylgalliumdihalogenide so am günstigsten darstellen [50].

### 3. Organosiloxy-aluminiumhalogenid-hydride [51]

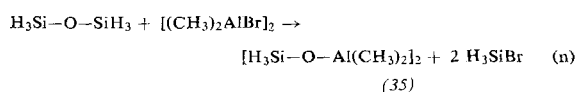
Die Halogenatome am Alumosiloxan-Vierring (32) können substituiert werden, ohne daß der Ring gesprengt wird. Die Hydrierung mit Lithiumalanat führt über eine komplexe Alanat-Zwischenstufe zu Trialkylsiloxy-aluminiumhalogenid-hydriden (33) und schließlich -dihydriden (34). Diese gut kristallisier- und destillierbaren Aluminiumhydrid-Verbindungen zerfallen



erst bei höherer Temperatur unter Abspalten von Triorganosilanen [Reaktion (m)]. (34) neigt zur Polymerisation und ist dimer nur kurz haltbar [52].



Auch die „umgekehrt“ konfigurierte Verbindung (35) mit Wasserstoff am Silicium und Methylresten am Aluminium, die durch Disiloxan-Spaltung mit Dimethylaluminiumbromid entsteht [Reaktion (n)], ist nur wenig stabil und zerfällt spontan unter Abspalten von Monosilan [53].



### 4. Pentaorgano-alumosiloxane [54]

Die Grundglieder der nur mit organischen Resten substituierten Alumosiloxane  $\text{R}_3\text{Si}-\text{O}-\text{AlR}_2$  entstehen nach zwei variationsfähigen Verfahren in guten Ausbeuten und hoher Reinheit. Substitution der Halogenatome der Organosiloxy-aluminiumhalogenide (32) mit Lithiumorganylen führt unter Erhaltung des Ringsystems zu den gewünschten Alumosiloxanen (36).

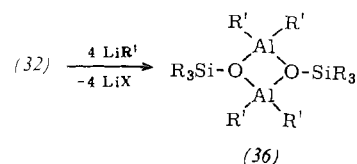
[50] H. Schmidbaur u. W. Findeiss, *Angew. Chem.* 76, 752, 753 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 696, 697 (1964).

[51] H. Schmidbaur u. F. Schindler, *Chem. Ber.* 97, 952 (1964).

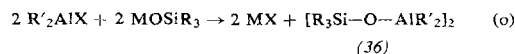
[52] H. Schmidbaur u. F. Schindler, unveröffentlicht; F. Schindler, Dissertation, Universität Marburg, 1964; *Angew. Chem.* 75, 1115 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 151 (1964).

[53] W. A. Kriner, A. G. MacDiarmid u. E. Ch. Evers, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 1546 (1958).

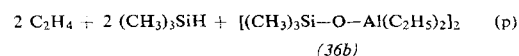
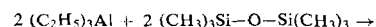
[54] H. Schmidbaur, *J. organomet. Chemistry* 1, 28 (1963).



Der Alumosiloxan-Typ (36) ist auch aus Diorganohalogenalanen und Alkali-triorganosilanolaten zugänglich [Gl. (o)] ( $\text{M}$  = Alkalimetall). In manchen Fällen



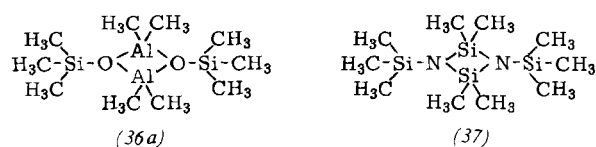
führt auch die Siloxan-Spaltung mit Aluminiumalkylen zum Erfolg [siehe Gl. (p)] [55].



Die nach diesen Verfahren erhaltenen Alumosiloxane sind ausnahmslos dimer. Nach spektroskopischen Untersuchungen [54] und einer Röntgenstrukturanalyse [56] liegt diesen Molekülen, ebenso wie einem isosteren Silazan (37) [57, 58], ein planares anorganisches Skelett zugrunde. Die Übereinstimmung der physikalischen Daten von (36a) und (37) ist verblüffend und symbolisiert die weitgehend analogen Bindungsverhältnisse [54], die vor allem von der planaren Ligandenanordnung an den Sauerstoff- bzw. Stickstoffatomen profitieren.  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Daten stützen diese Annahme [44, 54].

Es ist jedoch interessant, daß auch die entsprechenden tert.-Butoxy-aluminiumdialkyle dimer sind, so daß hier (auch in Abwesenheit des Siliciums) gleiche Strukturen gelten. Die Planarität dieser Ringsysteme wurde jedoch bisher nicht geprüft und es ist möglich, daß hier eine abweichende Geometrie gefunden wird [59].

Die Pentaorgano-alumosiloxane sind thermisch relativ stabile Heterosiloxane, die erst ab ca.  $180^\circ\text{C}$  unter Abspaltung von Tetraorganosilanen zerfallen. Die Al-C-Bindungen verleihen den Verbindungen aber hohe chemische Reaktivität und machen sie äußerst labil gegen Oxidation und Hydrolyse. (Verglichen mit anderen Aluminiumalkyl-Verbindungen sind sie jedoch reaktionsträge).



$\text{Fp} = 45,5^\circ\text{C}$   
 $\text{Kp} = 85^\circ\text{C}/15 \text{ Torr}$   
 monoklin ( $\text{P } 2_1/n$ ):  $\beta = 104^\circ 49'$   
 $a = 7,00$ ,  $b = 13,22$   
 $c = 11,02 \text{ \AA}$   
 $D_4^{25} = 0,997$

$\text{Fp} = 38,5^\circ\text{C}$   
 $\text{Kp} = 85^\circ\text{C}/7 \text{ Torr}$   
 monoklin ( $\text{P } 2_1/n$ ):  $\beta = 104^\circ 23'$   
 $a = 6,75$ ,  $b = 13,18$   
 $c = 11,22 \text{ \AA}$   
 $D_4^{25} = 0,984$

[55] H. Jenkner, *Z. Naturforsch.* 14b, 133 (1959).

[56] P. J. Wheatley, *J. chem. Soc. (London)* 1963, 2562.

[57] W. Fink, *Helv. chim. Acta* 45, 1081 (1962).

[58] P. J. Wheatley, *J. chem. Soc. (London)* 1962, 1721.

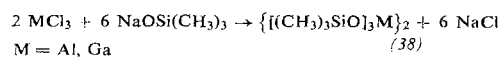
[59] E. G. Hoffmann u. W. Tornau, *Angew. Chem.* 73, 578 (1961).

[60] H. Schmidbaur u. M. Schmidt, *Angew. Chem.* 74, 328 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 328 (1962).

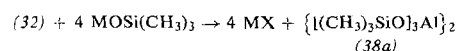
[61] H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* 96, 2692 (1963).

## 5. Tris-triorganosiloxy-aluminium- und -gallium-Verbindungen [60,61]

Die vollständige Substitution der Halogenatome der Aluminium- und Galliumtrihalogenide durch Alkalisilanolate führt zu einer weiteren Klasse von Alumo- bzw. Gallosiloxanen (38), in denen nur noch Siloxygruppen an die Metallatome gebunden sind.



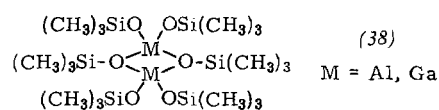
Auch Verbindungen vom Typ (32) setzen sich mit Silanolaten zu Tris-siloxy-aluminium-Verbindungen (38a) um.



Die Silanole selbst reagieren in manchen Fällen mit metallischem Aluminium unter Wasserstoff-Entwicklung zu Alumosiloxanen des Typs (38a) [62,63].

Tris-siloxy-aluminium- und -gallium-Verbindungen zeigen nun besonders anschaulich die starke Tendenz der Monomeren, Koordinationsdimere zu bilden [60,61,64]. Physikalisch-chemische Untersuchungen bewiesen nämlich eine Struktur (39), in der die Metalle gleichzeitig brückengebundene und endständige Siloxyreste tragen, was sich an je zwei <sup>1</sup>H-NMR-Signalen eindrucksvoll nachweisen läßt. Erwartungsgemäß kommt den Brückensiloxy-Signalen eine stärkere Verschiebung nach niedrigeren Feldstärken zu, welche die Einschränkung der (p→d)π-Stabilisierung der Si–O–Al-Brücken charakterisiert. IR-Untersuchungen [64] lassen in ähnlicher Weise zwei Arten von Siloxygruppen erkennen. Auch hier sei darauf verwiesen, daß die analogen tert.-Butoxy-aluminium-Verbindungen vergleichbare Strukturen aufweisen [65].

Die Verbindungen (38) sind beachtlich stabile Heterosiloxane, die erst über 280 °C allmählich zu Siloxanen und Aluminiumoxyd dismutieren. Es gibt Gründe zur Annahme, daß die Dimeren erst oberhalb 200 °C verschwinden und daß dann erst die Monomeren zerfallen. Die wasserabstoßenden Verbindungen sind erfreulich wenig hydrolyseempfindlich. In Gegenwart organischer Lösungsmittel [\*] läuft die Solvolyse jedoch schon bei Raumtemperatur rasch ab.

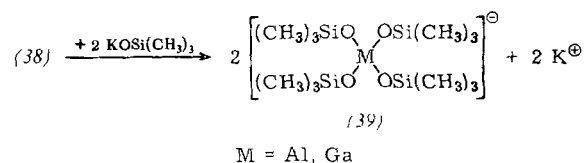


## 6. Anionische Alumo- und Gallosiloxane [16,66–69]

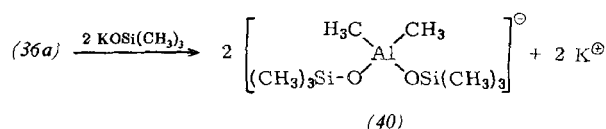
Die große Tendenz der Sauerstoffatome in Siloxan- und Heterosiloxan-Brücken stabilisierende (p→d)π-Bindungen zu bilden, schränkt die Donatorstärke dieser Atome stark ein und macht diese Verbindungen zu außeror-

dentlich schwachen Lewis-Basen. Entsprechend sind die viergliedrigen Ringe des Typs (38), in denen die Brücken-Sauerstoffatome der Monomeren durch die große Acceptorstärke der Aluminiumatome zur Donatorfunktion gezwungen werden, koordinativ ungesättigte Systeme. Die große Tendenz der Brücken-Sauerstoffatome, den zweibindigen Zustand zurückzubilden und zu energetisch günstigeren (p→d)π-Systemen zu kommen, erleichtert die Addition vieler nucleophiler Agentien und ermöglicht besonders die Darstellung neuartiger anionischer Heterosiloxane.

Aus (38) entstehen mit Alkalisilanolaten schon bei Raumtemperatur in glatter und vollständiger Reaktion Alkali-tetrakis-(trimethylsilyl)-aluminate bzw. -gallicate (39).



Ähnlich addiert Pentamethylalumosiloxan (36a) Alkalisilanolate unter Bildung der neuen Alkali-octamethyldisiloxalate (40).



Die Anionen (39) und (40) entsprechen in ihrer Struktur den durch organische Reste „monomerisierten“ Struktureinheiten der rein anorganischen Alumosilicate und Feldspäte. (Analoge Heterosiloxane des dreiwertigen Eisens mit übereinstimmender Struktur wurden von uns ebenfalls dargestellt [70,71]).

Der Ersatz der Alkalisilanolate in den zu (39) und (40) führenden Reaktionen durch das Pseudoalkali-silanolat Heptamethylstibiosiloxan (16) führte zu isomorph orthorhombischen kristallisierten Produkten (mit M = Al, Ga, Fe) der Formeln  $[(\text{CH}_3)_4\text{Sb}]^\oplus [\text{M}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_4]^\ominus$  [68] (vgl. Tabelle 6). Nach Röntgenanalysen haben die Heterosiliconat-Anionen die in Abbildung 3 skizzierte C<sub>2v</sub>-Symmetrie. Die Bindungslängen und -winkel [72] sowie die IR- und NMR-spektroskopischen Daten [68] bestätigten die angenommenen π-bindungs-stabilisierten Si–O–Al-Brücken, deren Bindungsprinzip gut denen der Alumosilicate entspricht.

Die Verbindungen sind dementsprechend thermisch hoch beständig und zersetzen sich erst über 250 bis 300 °C. Ihre chemische Stabilität ist jedoch relativ gering und wird von der entsprechender Siloxane und Silicate weit übertroffen. Diese chemische Instabilität ist auch hier wieder auf die leichte

[62] K. A. Andrianov et al., Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1956, 74; 1959, 466; Chem. Abstr. 53, 17561 (1959).

[63] K. A. Andrianov, A. A. Zhdanov, N. A. Kurasheva u. V. G. Dulova, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 112, 1050 (1957).

[64] D. G. Barraclough, D. C. Bradley, J. Lewis u. J. M. Thomas, J. chem. Soc. (London) 1961, 2601.

[65] V. J. Shiner, D. Whittaker u. V. P. Fernandez, J. Amer. chem. Soc. 85, 2318 (1963).

[\*] Z. B. Alkohol, Aceton.

[66] H. Schmidbaur, Chem. Ber. 97, 459 (1964).

[67] H. Schmidbaur, Angew. Chem. 75, 137 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 94 (1963).

[68] H. Schmidbaur, Chem. Ber. 97, 842 (1964).

[69] H. Schmidbaur, Angew. Chem. 75, 683 (1963).

[70] H. Schmidbaur u. M. Schmidt, J. Amer. chem. Soc. 84, 3600 (1962).

[71] H. Schmidbaur, Chem. Ber. 97, 836 (1964).

[72] P. J. Wheatley, J. chem. Soc. (London) 1963, 3200.



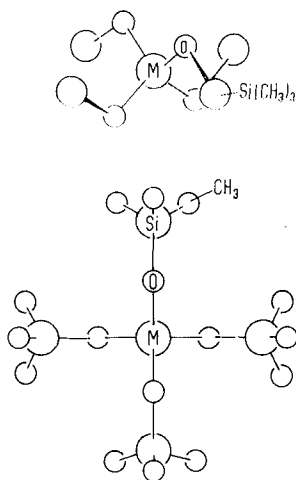


Abb. 3. Struktur der Heterosilicat-Anionen  $\{M[OSi(CH_3)_3]_4\}^\ominus$ .

Spaltbarkeit der Metall-Sauerstoff-Bindungen zurückzuführen. Abbaureaktionen an mineralischen Silicaten, bei denen durch gleichzeitiges Absättigen der funktionellen Gruppen mit Trimethylsilanol die intakten Si—O—Si-Gerüste aus dem Silicat gleichsam „herausgeschält“ wurden, bewiesen vor kurzem [73], daß auch in den Silicaten speziell die Heteroatom-Sauerstoff-Bindung das reaktionsfähige Zentrum ist, nicht aber die Si—O-Bindung.

Heterosiloxane des Thalliums sind bisher nicht bekannt. Versuche zur Siloxan-Spaltung mit  $InCl_3$  verliefen erfolglos [74]; die Reaktion von  $InCl_3$  mit Alkylsilanolaten führte zu uneinheitlichen Produkten [74] [\*].

Tabelle 6. Physikalische und röntgenographische Daten der Tetramethylstibonium-tetrakis-(trimethylsilyl)-metallate [67, 68].

Nr.	Formel	Fp [°C]	Subl.-Temp. [°C/Torr]	d <sub>exp.</sub>	d <sub>ber.</sub>	U [Å]
(41a)	$[(CH_3)_4Sb] \{Al[OSi(CH_3)_3]_4\}$	180,5	180/1	1,17	1,191	1577,8
(41b)	$[(CH_3)_4Sb] \{Ga[OSi(CH_3)_3]_4\}$	190,5	190/1	1,26	1,275	1584,4
(41c)	$[(CH_3)_4Sb] \{Fe[OSi(CH_3)_3]_4\}$	193,0	190/1	1,25	1,246	1584,9

d<sub>exp.</sub> = Dichte, durch Flotation bestimmt; d<sub>ber.</sub> = Dichte, aus kristallographischen Daten berechnet; U = Größe der Elementarzelle.

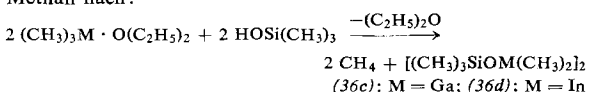
## E. Arsinosiloxane

Von den Heterosiloxanen mit Elementen der 5. Gruppe bleiben hier die mit Stickstoff und Phosphor bewußt unberücksichtigt, da sie nach ihren Eigenschaften meist weit mehr als Silylester der Sauerstoffsäuren

[73] Ch. W. Lentz, Inorg. Chem. 3, 574 (1964).

[74] H. Schmidbaur, J. A. Perez-Garcia u. W. Findeiss, unveröffentlicht. Vgl. auch [50].

[\*] Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen sind auf einfache Weise auch das zu (36a) analoge Pentamethylgallosiloxan (36c) und Pentamethylindosiloxan (36d), das erste Heterosiloxan mit Indium überhaupt, dargestellt worden. (36c), Fp = 16,5 °C und Kp = 34,5 °C/3 Torr, sowie (36d), Fp = 16,0 °C und Kp = 57 °C/3 Torr, entstehen quantitativ aus den Trimethylgallium- bzw. -indium-äthern und Trimethylsilanol unter Abspaltung von Methan nach:



Analysenwerte und Molekularbestimmungen sowie IR- und NMR-Daten bestätigen die zu (36a) völlig analogen Strukturen.

dieser Elemente, nicht aber als Heterosiloxane im engeren Sinne aufzufassen sind. Aus dem gleichen Grunde blieben bei der 3. Gruppe die Derivate des Bors vorläufig ausgeschlossen [75].

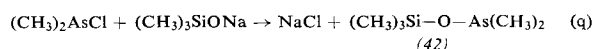
Die Elemente Arsen und Antimon dagegen bilden eine ganze Reihe typischer Heterosiloxan-Monomerer und -Polymerer; dabei können diese Elemente noch in verschiedenen Wertigkeiten auftreten [1, 2, 31, 76–82]. Tabelle 7 gibt eine Übersicht

Tabelle 7. Arsino- und Stibosiloxane, physikalische Konstanten.

Nr.	Formel	Fp [°C]	Kp [°C/Torr]	Lit.
(42)	$(CH_3)_3SiOAs(CH_3)_2$	–70	116/725	[31, 76]
(43)	$[(CH_3)_3SiO]_2As(C_6H_5)$	119–120		[79]
(45)	$(CH_3)_3SiOSb(CH_3)_2$		144/720	[31, 76]
(46)	$(CH_3)_3SiOSb(C_6H_5)_2$	59		[76]
(47)	$(CH_3)_3SiOSb(CH_3)_4$	–32	164–165/725	[31, 76]
(48)	$[(CH_3)_3SiO]_2Sb(CH_3)_3$	21	210/725	[31, 76]
(49)	$(CH_3)_3SiOSb(C_6H_5)_4$	76–78		[76]
(50)	$[(CH_3)_3SiO]_2Sb(C_6H_5)_3$	89	161/1	[76]

## 1. Darstellung

Das Grundglied (42) der Arsinosiloxane mit dreiwertigem Arsen entsteht aus Dimethylchlorarsin und Natrium-trimethylsilanolat in hohen Ausbeuten nach Gleichung (q) [31, 76]. Auch Phenylverbindungen wie (43) werden nach diesem Verfahren leicht erhalten [79].



Heterosiloxane mit fünfwertigem, jedoch vierbindigem Arsen können durch Oxydation von Arsinosiloxanen wie (42), aber auch aus Halogensilanen und Metallsalzen der zugehörigen Organoarsonsäuren synthetisiert werden [79].

Alle Versuche zur Darstellung von Arsinosiloxanen mit fünfbindigem Arsen sind bisher fehlgeschlagen [76]. Die Umsetzungen von Organoarsenhalogeniden  $R_4AsX$ ,  $R_3AsX_2$  und  $R_2AsX_3$  mit Silanolaten führten nicht zu den gewünschten Produkten. Dieser Mißerfolg hatte im

[75] Diese Verbindungen sind Gegenstand einer später erscheinenden Zusammenfassung.

[76] H. Schmidbaur, H. S. Arnold u. E. Beinhofer, Chem. Ber. 97, 449 (1964).

[77] M. Schmidt u. H. Schmidbaur, Angew. Chem. 71, 553 (1959).

[78] M. Schmidt, J. Ruidisch u. H. Schmidbaur, Chem. Ber. 94, 2451 (1961).

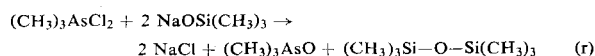
[79] B. L. Chamberland u. A. G. MacDiarmid, J. Amer. chem. Soc. 82, 4542 (1960); 83, 549 (1961).

[80] M. G. Woronkow u. N. F. Orlov, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1959, 1506; Chem. Zbl. 1961, 7155.

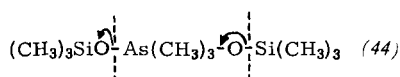
[81] K. A. Andrianov, A. A. Zhdanov u. E. A. Kashutina, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 126, 1261 (1959); Chem. Abstr. 53, 21 624 (1959).

[82] R. M. Cary u. K. C. Frisch, J. Amer. chem. Soc. 79, 2140 (1957).

Fall der Tetraalkylarsonium-halogenide wohl teilweise seinen Grund in der Unlöslichkeit dieser (rein ionischen [83]) Salze in organischen Lösungsmitteln. Die Trialkylarsen-dihalogenide reagierten zwar wegen günstigerer Löslichkeiten und Strukturen, wichen jedoch zu Trialkylarsenoxyden und Siloxanen aus [Reaktion (r)].



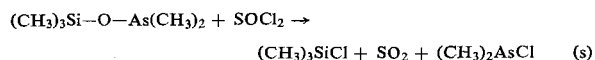
Es ist anzunehmen, daß eventuell intermediär gebildetes (44) schon unter milden Bedingungen zu den angegebenen Produkten zerfällt. In diesen Fällen wird demnach die Koordinationszahl 5 am Arsenatom durch Errichten einer semipolaren Doppelbindung zum Sauerstoffatom vermieden.



## 2. Eigenschaften

Die Arsinosiloxane mit dreiwertigem Arsen sind stabile, farblose und übelriechende Verbindungen, die in Analogie zu den Germanosiloxanen eine deutlich solvolyseempfindliche Heterosiloxan-Gruppierung aufweisen. Darüber hinaus macht sich eine starke Oxydationsempfindlichkeit bemerkbar, vor allem bei den aliphatischen Derivaten. So ist (42) zwar in trockener Inertgasatmosphäre noch bei 116 °C unzersetzt destillierbar, wird jedoch an der Luft sofort oxydiert und hydrolysiert, letzten Endes zu Trimethylsilanol und Dimethylarsensäure [76].

Wie fast alle anderen Heterosiloxane gehen Arsinosiloxane eine übersichtliche Abbaureaktion (s) mit Thionylchlorid ein [31, 76], welche die leichte heterolytische



Spaltbarkeit demonstriert und zum Konstitutionsbeweis dienen kann. Die Si-O-Si-Brücke in reinen Siloxanen zeigt diese Reaktion dagegen unter vergleichbaren Bedingungen nicht.

## 3. Spektroskopische Untersuchungen

Arsinosiloxane sind bislang nur IR-spektroskopisch zur Festlegung der charakteristischen Frequenzen untersucht worden [76, 79]. Dabei wurde die Heterosiloxan-Valenzschwingung  $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{As})$  für aliphatisch substituierte Derivate bei 934  $\text{cm}^{-1}$ , für aromatisch substituierte dagegen bei 877  $\text{cm}^{-1}$  zugeordnet [79]. NMR-Daten stehen für alle Arsinosiloxane noch aus.

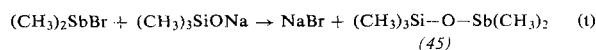
## F. Stibiosiloxane

Unsere Untersuchungen über Heterosiloxane des Antimons waren erfolgreicher als jene über Arsinosiloxane, da sich hier überraschend leicht auch zahlreiche Derivate des fünfwertigen Elements erhalten ließen [76].

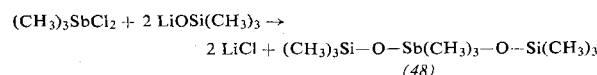
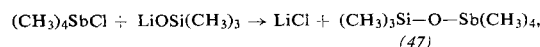
[83] E. Collins, D. J. Sutor u. F. G. Mann, J. chem. Soc. (London) 1963, 4051.

## 1. Darstellung

Die Umsetzung (t) von Dimethylbromstibin mit Alkalitrimethylsilanolen führt in hohen Ausbeuten direkt zu (45), der einfachsten Organostibiosiloxan-Verbindung mit dreiwertigem Antimon.



Auch die Alkylhalogenstibine  $(\text{CH}_3)_4\text{SbCl}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2$  setzen sich mit Alkalisilanolen glatt um und liefern die Stibiosiloxane (47) und (48) mit fünfbindigem Antimon. Sowohl vom drei- wie auch vom

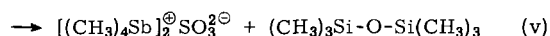
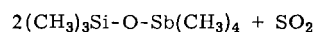
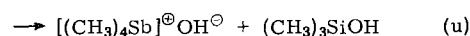
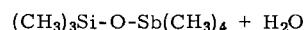


fünfwertigen Antimon sind in gleicher Weise arylsubstituierte Stibiosiloxane leicht synthetisierbar (Tabelle 7).

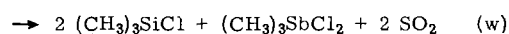
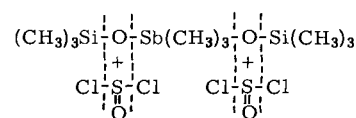
## 2. Eigenschaften

Das Stibiosiloxan (45) übertrifft in seiner Hydrolyse- und Oxydationsempfindlichkeit das Arsinosiloxan (42) noch bei weitem; es verpufft bei Gegenwart von Sauerstoff schon bei ca. 40 °C. Diese Labilität ist allerdings bei dem analogen Arylderivat (46) schon merklich verringert. Demgegenüber sind sämtliche Stibiosiloxane mit fünfwertigem Antimon nicht mehr autoxydabel, sondern in Gegenwart von Sauerstoff noch bei höheren Temperaturen beständig, allerdings aber ausnahmslos hydrolyseempfindlich.

Stibio(V)-siloxane wie (47) sind einzigartige Pseudoalkali-silanolate. Ihre ausgeprägte Tendenz, bei heterolytischen Spaltungen das  $\text{sp}^3\text{d}$ -hybridisierte, fünfbindige Antimonatom in Tetraalkylstibonium-Kationen mit  $\text{sp}^3$ -hybridisiertem Antimonatom abzustoßen, ermöglicht eine vielseitige Verwendung dieser neuen Verbindung [14, 67, 68]. Bei der Hydrolyse (u) von (47) entstehen stark alkalische Tetramethylstibonium-hydroxyd-Lösungen. Säureanhydride führen (47) in die Stiboniumsalze über, wobei als Nebenprodukte Disiloxane entstehen [Reaktion (v)].



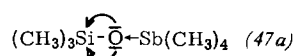
(48) zählt zu den thermisch und chemisch stabilsten Heterosiloxanen überhaupt. Es wird von Wasser und Alkoholen nur langsam solvolysiert. Der Thionylchloro-



rid-Abbau liefert Trimethylchlorsilan, Trimethyl-dichlorstibin und Schwefeldioxyd nach Gleichung (w). Bis-(trimethylsiloxy)-triphenylstibin (50) ist sogar bis gegen 280 °C stabil.

### 3. Spektroskopische Untersuchungen

Das anormale Verhalten von (47) als „Stibonium-silanolat“ läßt sich NMR-spektroskopisch durch eine besonders starke chemische Verschiebung des Protonensignals der Trimethylsiloxygruppe und in einer deutlichen Verkleinerung der Kopplungskonstanten  $J(^1\text{H}-^{29}\text{Si})$  und  $J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$  bestätigen. Eine Elektronenverteilung in der Heterosiloxan-Brücke im Sinne von (47a) erleichtert offenbar den Austritt des Stibonium-Kations und die Rehybridisierung des Antimonatoms.



(48) zeigt diese starken Verschiebungen erwartungsgemäß nicht (vgl. Tabelle 2) [76].

In den Infrarotspektren geben sich die Stibosiloxane durch charakteristische Si-O-Sb-Valenzschwingungen im Bereiche von 940 bis 980  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen.

Heterosiloxane des Wismuts sind nicht bekannt. Unseres Wissens wurden in dieser Richtung auch keine Anstrengungen unternommen. Heterosiloxane mit Elemen-

ten der 6. und 7. Gruppe des Periodensystems sind nach ihren Eigenschaften fast ausnahmslos als Silylester anorganischer Säuren zu klassifizieren.

Diese Silylester sowie die zahlreichen Siloxy-Derivate der Übergangselemente und die Silanolate sind Gegenstand einer später erscheinenden Zusammenfassung [75].

### IV. Schluß

Die relativ geringen Erfolge der zahlreichen Bemühungen, von Heterosiloxanen aus zu neuen anorganischen Polymeren zu gelangen, die in ihrer chemischen Resistenz den Siliconen überlegen sein sollten, scheinen nach den jüngsten Untersuchungen durchaus verständlich. Ungeachtet dessen kann aber der Einbau von Heteroatomen für die Anpassung eines Siloxans an einen speziellen Verwendungszweck von großem Vorteil sein. Die bemerkenswerten Eigenschaften der bisher synthetisierten Heterosiloxan-Typen lassen die breite Skala der Möglichkeiten bereits gut erkennen.

*Die in diesem Artikel mitgeteilten eigenen Untersuchungen waren nur möglich durch die aufopfernde Mitarbeit der Herren Dr. H. S. Arnold, Dipl.-Chem. W. Findeiss, Dr. H. Hussek, Dr. J. A. Perez-Garcia und Dr. F. Schindler. Dem Institutsdirektor, Herrn Prof. Dr. Max Schmidt, danken wir gemeinsam für die stete und großzügige Förderung unserer Arbeiten.*

Eingegangen am 4. August 1964 [A 416]

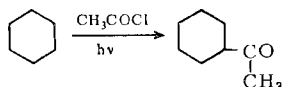
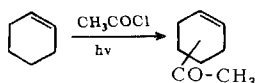
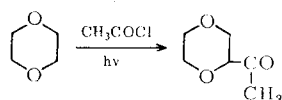
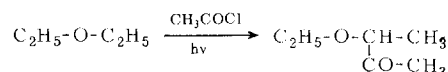
## ZUSCHRIFTEN

### Substitutionsreaktionen mit photochemisch erzeugten Acylradikalen [1]

Von Prof. Dr. Ulrich Schmidt

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Acylchloride werden bei der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 254  $\text{m}\mu$  in Acylradikale und Chlornradikale gespalten. Da die Dissoziationsenergie der H-Cl-Bindung wesentlich größer als die der Acyl-H-Bindung ist, beobachtet man bei der Belichtung von Säurechloriden eine radikalische Substitution des Substrats durch Acylradikale. Folgende Reaktionen wurden bei der Bestrahlung von Acetylchlorid nachgewiesen:



Stets werden einige Prozent Aldehyd und Diacetyl gefunden, entstanden durch Kombination von Acetylradikalen. Bei der

Bestrahlung von Acetylchlorid in Cyclohexan wird im Reaktionsgemisch auch freies Chlor nachgewiesen. Ganz besonders leicht werden Äther substituiert.

Die Reaktionen ergeben bei großem (5- bis 10-fachem) Substratüberschuß Ausbeuten von 10–20 %. Unter Berücksichtigung des zurückgewonnenen Säurechlorids betragen die Ausbeuten 30–50 %.

*Beispiel:* 30 g Acetylchlorid in 170 ml Diäthyläther werden 24 Stunden mit einer Hg-Niederdrucklampe (Emission: 10 Watt bei der Wellenlänge 254  $\text{m}\mu$ ) bestrahlt. Die Destillation liefert 9 g 3-Äthoxybutan-2-on ( $K_p = 62-64^\circ/80$  Torr;  $n_D^{20} = 1,3970$ ; Dinitrophenylhydrazon:  $F_p = 86-87^\circ\text{C}$ ).

Eingegangen am 13. November 1964 [Z 875]

Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

[1] 3. Mitteilung über Lichtreaktionen mit Carbonsäurederivaten. – 2. Mitteilung: U. Schmidt, Angew. Chem. 77, 169 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 146 (1965).

### Cyclopropanverbindungen aus Phosphoenolbrenztraubensäure-triäthylester und $\alpha$ -Halogenacrylsäureestern

Von Prof. Dr. Ulrich Schmidt

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Phosphoenolbrenztraubensäure-triäthylester (1) (das Produkt der Perkow-Reaktion [1] von Brombrenztraubensäure-äthylester und Triäthylphosphit; Ausb. 85 %;  $K_p = 95$  bis  $100^\circ\text{C}/0,1$  Torr;  $n_D^{20} = 1,4342$ ) setzt sich in Gegenwart eines