

HUBERT SCHMIDBAUR und MAX SCHMIDT

Über Germano-siloxane, I

Darstellung und Eigenschaften von Alkyl-germano-siloxanen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 14. Oktober 1960)

Als erste Vertreter der Verbindungsklasse der Alkylgermanosiloxane wurden Hexamethylgermanosiloxan und Bis-trimethylsiloxo-dimethylgerman dargestellt. Die Reinheit der Substanzen wurde analytisch und gaschromatographisch kontrolliert und die physikalischen Konstanten bestimmt. Die Infrarotspektren zeigen interessante Parallelen zu den analogen Alkylsiloxanen und Alkylgermoxanen.

Die Chemie von Alkylsiloxanen und Alkylgermoxanen ist in den vergangenen Jahren recht eingehend studiert worden. Es liegen umfangreiche Arbeiten über Darstellung und Eigenschaften solcher Verbindungen vor. Im Gegensatz dazu ist über Alkylgermanosiloxane oder, was gleichbedeutend ist, über Alkyl-sila-germoxane, praktisch nichts bekannt geworden. Lediglich eine Arbeit¹⁾ beschreibt kurz die Kohydrolyseprodukte von Gemischen aus Alkylchlorsilanen und Alkylchlorgermanen. Dabei wurden jedoch keineswegs definierte monomere Verbindungen, sondern lediglich polymere Siloxane mit einem schwankenden Gehalt an Germanium isoliert.

Theoretische Überlegungen lassen erwarten, daß den Alkylgermanosiloxanen in vieler Hinsicht interessante Eigenschaften zukommen, die Aufschluß über die unterschiedliche Reaktivität der Germoxan- im Vergleich mit der Siloxangruppierung geben können. Wir haben deshalb die beiden typischen Grundvertreter dieser Verbindungsklasse dargestellt, deren physikalischen Konstanten gemessen und sowohl gaschromatographische als auch Infrarot-Untersuchungen vorgenommen.

DARSTELLUNG VON ALKYLGERMANOSILOXANEN

In den Alkali-alkylsilanolaten ist eine Verbindungsklasse erschlossen worden, deren ausgezeichnete Eigenschaften sie für die Anwendung in der Synthese hervorragend geeignet erscheinen lassen. Ausgehend von solchen Alkali-alkylsilanolaten war es uns auf einfache Weise möglich, definierte Alkylgermanosiloxane ohne Verluste größerer Mengen des germaniumhaltigen Ausgangsmaterials in hohen Ausbeuten zu erhalten. Alkalimethylsilanolate reagieren nämlich bereits unter milden Bedingungen nahezu quantitativ mit Alkylhalogengermanen nach der allgemeinen Gleichung:



¹⁾ J. K. STAVITSKIJ, S. N. BORISOV, V. A. PONOMARENKO, N. G. SVIRIDOVA und G. YA. ZUEVA, *Vysokomolekulyarnye Soeduierniya* 1959, 10, 1502.

unter Bildung von Verbindungen mit Si—O—Ge-Bindung. Die Reaktionen sind bei vorsichtiger Arbeitsweise ohne jedes Lösungsmittel durchführbar und liefern das gewünschte Produkt zusammen mit leicht abtrennbarem Alkalihalogenid. In inerten organischen Lösungsmitteln verläuft die Umsetzung zwar ebenfalls rasch und vollständig, doch führt die Aufarbeitung des erhaltenen Gemisches zu unvermeidbaren Verlusten.

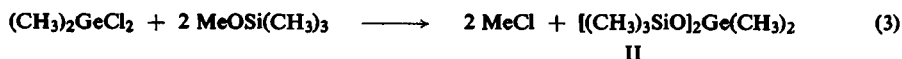
Das erwähnte Syntheseprinzip haben wir am Beispiel des Hexamethylgermano-siloxans und des Bis-trimethylsiloxy-dimethylgermans verschiedentlich variiert:

Hexamethylgermanosiloxan (I): Lithiumtrimethylsilanolat reagiert bei 10° mit stöchiometrischen Mengen reinen Trimethylchlorgermans nach der Gleichung:



I entsteht dabei in schwach exothermer Reaktion in Reinausbeuten um 70% d. Th. Das gleiche Produkt ist auch aus Natrium- und Kaliumtrimethylsilanolat in gleicher Weise darstellbar, ohne daß sich die Ausbeuten wesentlich ändern. Zweimalige Destillation liefert bereits ein vollkommen reines Produkt. Für die Ausführung der Umsetzung in einem Lösungsmittel eignen sich Diäthyläther und Benzol. Wichtigste Voraussetzung für das Gelingen der Reaktion ist vollkommener Ausschluß von Feuchtigkeit.

Bis-trimethylsiloxy-dimethylgerman (II): Lithium-, Natrium- oder Kaliumtrimethylsilanolat reagieren bei Raumtemperatur mit Dimethyldichlorgerman im Molverhältnis 2:1 nach der Gleichung:



Das gewünschte Germanosiloxan wird durch fraktionierte Vakuumdestillation in Reinausbeuten von 69% d. Th. gewonnen.

Werden Alkalitrimethylsilanolat und Dimethyldichlorgerman im Molverhältnis 1:1 zur Reaktion gebracht, so entsteht Dimethyl-trimethylsiloxy-chlorgerman (III) nach der Gleichung:



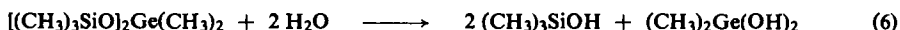
Daneben läuft aber auch Reakt. (3) ab. Eine Trennung des entstandenen Gemisches von $(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}_2$, II und III ist bei den angewendeten kleinen Mengen nicht möglich. Eine Bestimmung der physikalischen Konstanten von III konnte deshalb bisher nicht erfolgen.

EIGENSCHAFTEN DER ALKYLGERMANOSILOXANE

Die beschriebenen Germanosiloxane sind farblose, bewegliche Flüssigkeiten von (mit Ausnahme von III) angenehmem Geruch. Ihre physikalischen Daten sind in der Tabelle aufgeführt und mit denen der analogen Siloxane und Germoxane verglichen. Es ist ersichtlich, daß diese Daten sich beim schrittweisen Ersatz des Siliciums in Siloxanen durch Germanium sehr gleichmäßig ändern.

	Schmp. °C	Sdp. (Torr)	d_4^{20}	n_D^{20}
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ ²⁾	−59	100.5° (760)	0.762 ²⁰	1.3774 ²⁰
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOGe}(\text{CH}_3)_3$	−68	117° (725)	0.99 ²⁰	1.4038 ¹⁸
$(\text{CH}_3)_3\text{GeOGe}(\text{CH}_3)_3$ ³⁾	−61.5	136.5° (725)	1.21 ^{21.5}	1.4308 ^{21.5}
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ²⁾	−86	151.7° (747)	0.82 ²⁰	1.3848 ²⁰
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{Ge}(\text{CH}_3)_2$	−61	{ 165–167° (725) 54.5° (10.5)	—	1.4064 ²⁰

Die Verbindungen sind in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln gut löslich, aber nicht mischbar mit Wasser. Schon von warmem Wasser, schneller in Laugen und Säuren, werden die Germanosiloxane hydrolysiert unter Bildung von Trimethylgermanol und Trimethylsilanol bzw. Dimethylgermandiol und Trimethylsilanol:



I ist bei Normaldruck, II und III im Vakuum unzersetzt destillierbar. II und III disproportionieren bei der Destillation unter Normaldruck langsam unter Bildung von Dimethylgermoxan und Hexamethyldisiloxan bzw. Trimethylchlorsilan:



Dieser Zerfall in die thermisch offenbar stabileren reinen Germoxane und Siloxane bzw. Chlorsilane war auch am Gaschromatogramm der Substanzen (s. u.) deutlich erkennbar. Die Zerfallsvorgänge wurden nur qualitativ verfolgt. Über chemische Eigenschaften der Alkylgermanosiloxane wird demnächst berichtet.

INFRAROTSPEKTREN DER ALKYLGERMANOSILOXANE

Die IR-Spektren von I und II wurden mit denen der analogen Siloxane und Germoxane verglichen. Die Gegenüberstellung der Spektren des Hexamethyldisiloxans, des Hexamethylgermanosiloxans und des Hexamethyldigermoxans zeigte primär eine überraschend große Ähnlichkeit in Form und Lage der einzelnen Banden. Als wirklich auffallender Unterschied ist nur die recht starke Verschiebung der Si—O-Schwingung nach längeren Wellen beim Übergang vom Siloxan zum Germanosiloxan (diese Bande fehlt im Germoxan natürlich ganz) festzustellen. Ein weiterer größerer Unterschied ist in der breiten Bande des I bei etwa 12–12.3 μ (833–813/cm) zu finden, die der entsprechenden Bande im Siloxanspektrum zwar noch weitgehend gleicht, von der analogen Germoxanbande jedoch merklich verschieden ist. Diese Veränderungen resultieren wohl aus dem Verlust an Symmetrie als Folge des Ersatzes von Si oder Ge in den Gruppierungen Si—O—Si und Ge—O—Ge.

²⁾ E. G. ROCHOW, Die Chemie der Silicone, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1952.

³⁾ M. P. BROWN, R. OKAWARA und E. G. ROCHOW, Techn. Report, Contract Nr. Nonr. 1866 (13), Chem. Branch, Office of Naval Research [1959]; I. RUIDISCH, Diplomarb. Univ. München 1960.

Die Spektren von I und II sind nahezu identisch. Unterschiede zeigen sich erst bei höherer Auflösung: Die bei I jeweils einfachen Banden bei 10.1 und 12.0–12.3 μ (990 und 833–813/cm) sind bei II beide in je zwei deutlich auseinanderliegende Banden aufgespalten. Dieser Befund ist sicher auf die Ausweitung der Si–O–Ge- zur Si–O–Ge–O–Si-Struktur und auf die Einführung der $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}$ -Gruppe zurückzuführen.

GASCHROMATOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN

Die Untersuchungen ergaben für I und II sehr hohe Reinheitsgrade und bestätigen das Vorliegen einheitlicher, definierter Verbindungen. Die gefundenen Verunreinigungen beliefen sich auf weniger als 0.5 %.

Das Chromatogramm von II beweist, daß bei der Arbeitstemperatur von 150° laufend eine leicht flüchtige Substanz entsteht, aus deren Laufzeit auf Hexamethyldisiloxan zu schließen ist. Am Ende der Aufnahme erscheint auch eine geringe Menge eines sehr viel schwerer flüchtigen Zersetzungsprodukts, vermutlich des Octamethylcyclotetragermoxans.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. EGON WIBERG sind wir für die großzügige Gewährung von Institutsmitteln, Frl. Dipl.-Chem. I. RUIDISCH für die Überlassung der Alkylchlorgermane, Herrn Dr. H. P. FRITZ und Herrn Dipl.-Chem. J. W. BUCHLER für die Aufnahme der IR-Spektren bzw. der Gaschromatogramme zu großem Dank verpflichtet. Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sowie der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für finanzielle Unterstützung ebenso wie der UNION MINIÈRE DU HAUT-KATANGA für kostenlose Überlassung von Germanium.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Hexamethylgermanosiloxan (I)*: 0.66 g (5.9 mMol) frisch sublimiertes *Natriumtrimethylsilanolat*⁴⁾ wird unter Luftausschluß abgewogen und in eine absolut trockene Mikroapparatur gegeben. Unter magnetischem Rühren läßt man allmählich 0.72 ccm (0.905 g; 5.9 mMol) reines *Trimethylchlorgerman*³⁾ zutropfen und kühlt den Reaktionskolben gleichzeitig gut mit kaltem Wasser. Durch 1stdg. Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbad bei 50° wird die Reaktion zu Ende geführt. Durch zweimalige fraktionierte Destillation des Reaktionsproduktes wird das gebildete I isoliert und gereinigt. Ausb. 0.855 g (70.0 % d. Th.). Sdp.₇₂₃ 116.5–117.5°.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{GeOSi}$ (206.9) Ber. C 34.83 H 8.77 C:H = 1:3

Gef. C 32.22 H 8.04 C:H = 1:2.97

2. *Bis-trimethylsiloxy-dimethylgerman (II)*: 1.6 g (16.64 mMol) *Lithiumtrimethylsilanolat*⁴⁾ werden unter Luftausschluß gewogen und in 30 ccm wasserfreiem Diäthyläther gelöst. Diese Lösung läßt man aus einem mit CaCl_2 -Rohr verschlossenen Tropftrichter unter magnet. Rühren langsam einer Lösung von 0.93 ccm (1.43 g; 8.25 mMol) *Dimethyldichlorgerman*³⁾ in 25 ccm wasserfreiem Diäthyläther zutropfen. Es bildet sich ein weißer körniger Niederschlag von LiCl. Nach 2stdg. Erwärmen und Rühren unter Rückfluß ist die Reaktion beendet. Es wird vom LiCl unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert, mit 2mal 5 ccm Äther nachgewaschen und das Filtrat i. Vak. bei Raumtemperatur vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand liefert bei anschließender fraktionierter Destillation i. Vak. das gebildete II innerhalb eines

4) W. S. TATLOCK und E. G. ROCHOW, J. org. Chemistry 17, 1555 [1952].

Siedeintervalls von 52–60° bei 10.5 Torr. Redestillation ergibt reines Produkt. Ausb. 1.621 g (69.8% d. Th.), Sdp._{10.5} 54.5°.

$C_8H_{24}GeO_2Si_2$ (281.0) Ber. C 34.17 H 8.61 Gef. C 34.42, 34.59 H 8.55, 8.63

3. *Die Infrarotspektren* von I und II wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21, in flüssiger Phase mit der Dicke 0.03 zwischen NaCl-Fenstern im Kochsalzbereich von 2 bis 15 μ gemessen. Die beiden Verbindungen zeigten dabei folgende wichtige Banden (Die Daten sind angegeben in Wellenzahlen mit einem durchschnittlichen Fehler von $\pm 4/cm$ bei 650/cm und $\pm 15/cm$ bei 3000/cm. Intensitätsangaben: s = sehr, st = stark, schw = schwach, m = mittel, Sch = Schulter):

Hexamethylgermanosiloxan: 2922 (st), 2875 (m), 2039 (s schw), 1964 (s schw), 1402 (m), 1306 (schw), 1250 (s st), 1244 (s st), 990 (s st), 833 (s st), 816 (Sch), 753 (s st), 678 (m).

Bis-trimethylsiloxy-dimethylgerman: 2935 (s st), 2875 (m), 1915 (s schw), 1869 (s schw), 1407 (m), 1312 (schw), 1243 (s st), 1002 (s st), 953 (s st), 837 (s st), 803 (s st), 750 (s st), 681 (m).

4. *Gaschromatographische Aufnahmen* der Verbindungen I und II wurden in einem Perkin-Elmer-Fraktometer, Modell 116 H, bei einer Arbeitstemperatur von 100° bzw. 150° durchgeführt. In beiden Fällen wurde die Fraktometersäule A mit Helium einer Strömungsgeschwindigkeit von 50 ccm/Min. verwendet.

Das Chromatogramm von I zeigte ganz geringe Mengen von Diäthyläther, Trimethylchlorsilan und Hexamethyldisiloxan (Retentionszeiten von 1.65, 2.25 bzw. 3.15 Min. bei 100°) und dann ein ganz scharfes Maximum für I bei einer Retentionszeit von 7.17 Min. Eine diesem Maximum vorgelagerte Schulter deutet auf die Anwesenheit geringer Mengen einer Hydroxyverbindung, vermutlich Trimethylsilanol oder Trimethylgermanol. Sämtliche Verunreinigungen lagen mengenmäßig jedoch weit unter der analytischen Fehlergrenze.

Die Aufnahme von II bei 150° zeigte für diese Substanz ein scharfes Maximum bei einer Retentionszeit von 6.33 Min. Diesem Maximum geht eine lang hingezogene Bande voraus, beginnend mit einer Ret.-Zeit von ca. 1.45 Min. Die in einem Vergleichschromatogramm bestimmte Ret.-Zeit für Hexamethyldisiloxan betrug 1.4 Min. In großem Abstand nach dem Maximum für II erscheint noch ein Nachlauf mit einer Ret.-Zeit von 15.2 Min. Neben diesen geringen Mengen, die wohl als Zersetzungsprodukte aufgefaßt werden müssen, waren keine Verunreinigungen nachzuweisen.