

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 273

August 1953

Heft 3-5, S. 113-296

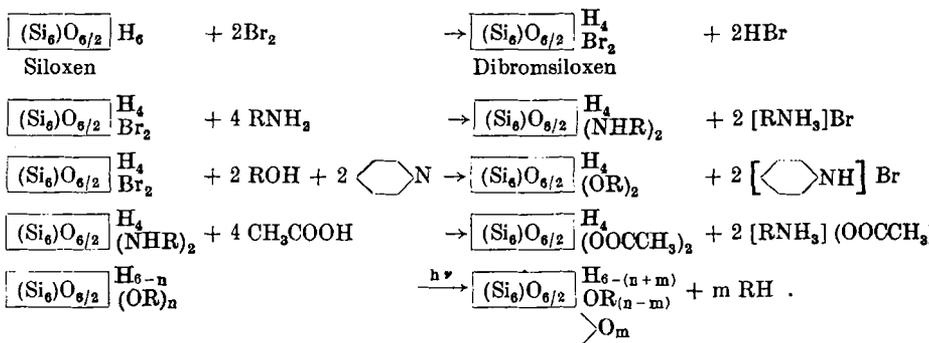
## Alkylamino- und Alkoxy-Siloxene<sup>1)</sup>

VON HANS KAUTSKY UND HANS PETER SIEBEL

(Mit 3 Abbildungen)

### Inhaltsübersicht

Folgende Reaktionen des Siloxens wurden untersucht<sup>2)</sup>:



Die Wasserstoffatome des Siloxens sind durch verschiedenartige Substituenten teilweise oder ganz ersetzbar. Insbesondere eignen sich Bromsiloxene, wegen ihrer einfachen Gewinnung und der leichten Austauschbarkeit des Halogens gegen andere Liganden, als Ausgangsubstanzen zur Herstellung substituierter Siloxene. Gegenstand dieser Arbeit ist der Ersatz des Broms in Bromsiloxenen durch RO- oder RNH-Gruppen (R = Kohlenwasserstoffradikal). Der Übersichtlichkeit halber beschränken wir uns zunächst auf die Bildung disubstituierter Alkoxy- und Alkaminosiloxene aus dem Dibromsiloxen. Über höher substituierte Siloxene mit größeren Substituenten wird in anderem Zusammenhang erst in einer nachfolgenden Mitteilung berichtet werden.

Bereits im Beginn der Entwicklung der Chemie des Siloxens wurde bei der Hydrolyse und Ammonolyse von Bromsiloxenen, je nach Substitutionsgrad, das Auftreten intensiver Farben beobachtet, die nach analytischen Befunden auf die Bildung von Oxy-

<sup>1)</sup> H. P. SIEBEL, Diss. Marburg 1952.

<sup>2)</sup> Bezüglich der hier gebrauchten Formelbilder für das Siloxen und seine Derivate siehe Z. Naturforschg. 7 b, 174 (1952).

und Aminosiloxenen zurückgeführt werden konnten<sup>3)</sup>4). Über entsprechende Aminolysen und Alkolyse liegen nur spärlichere Beobachtungen vor<sup>4)</sup>. Bezüglich der Aminolyse weisen sie eindeutig auf die Austauschbarkeit von Brom durch Amine, wie etwa  $C_2H_5NH_2$  oder Anilin, hin. Weniger klar liegen die Verhältnisse bei der Alkolyse, da bei der Einwirkung von Alkoholen auf Bromsiloxene bisher nur eine mit geringer Farbvertiefung verbundene HBr-Abspaltung flüchtig nachgewiesen wurde:

Dieses Gebiet liegt demnach noch offen und es scheint zweckmäßig, sich damit zu befassen, weil gerade diese Verbindungstypen außerordentlich variationsfähig sind und es erlauben, ganze Reihen vergleichbarer Siloxenderivate mit planmäßig abwandelbarer Art und Zahl der Substituenten aufzustellen. Auf diese Weise vermag man Vergleichsmaterial zur Inangriffnahme zweier, für die Siliciumchemie wichtiger Probleme zu gewinnen: Des Zusammenhangs von Farbe (auch Lumineszenz) und chemischer Konstitution, und des Zusammenhangs zwischen Substitutionsgrad und Größe und Form der Substituenten bei reinen Grenzflächenverbindungen, wie sie die Siloxenderivate verkörpern. Die in diesen Richtungen bereits gewonnenen Ergebnisse werden demnächst veröffentlicht.

Die RO- und insbesondere die RNH-Siloxene sind ähnlich reaktionsfähig wie die OH- und  $NH_2$ -Siloxene, aber nicht derart unbeständig wie diese. Deshalb eignen sie sich besonders zu präparativen Zwecken<sup>5)</sup>, vor allem zur Herstellung von Acidosiloxenen, die durch einfache Umsetzung von Aminosiloxenen mit beliebigen anorganischen oder organischen Säuren erhältlich sind. Ein Beispiel hierfür, die Bildung eines Diacetatosiloxens, ist in dieser Arbeit beschrieben.

Außer den vielseitigen Substitutionsreaktionen beobachteten wir bei der Belichtung der farbigen Alkoxysiloxene eine photochemische Zersetzung unter Entwicklung von Kohlenwasserstoff. Derartige Reduktionen sind anscheinend recht häufig bei Siloxenderivaten mit sauerstoffhaltigen Liganden anzutreffen. Vermutlich dürften die bereits vorliegenden Versuchsergebnisse mit Acidosiloxenen<sup>5)</sup> hier einzureihen sein. Am Schluß dieser Abhandlung erläutern wir die photochemische Zersetzung von Aethoxy- und Butoxysiloxen.

Hinsichtlich der experimentellen Bedingungen braucht wohl nicht mehr besonders betont werden, wie nötig es ist, alle Versuche unter peinlichem Ausschluß von Sauerstoff und Wasser durchzuführen. Alle Manipulationen werden im strömenden Stickstoff<sup>6)</sup> vorgenommen. Lösungsmittel reinigten wir nach den besten Vorschriften und bestimmten

<sup>3)</sup> H. KAUTSKY, Z. anorg. allg. Chem. **117**, 209 (1921).

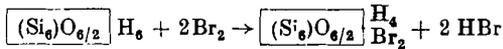
<sup>4)</sup> H. KAUTSKY u. G. HERZBERG, Z. anorg. allg. Chem. **139**, 135 (1924).

<sup>5)</sup> H. KAUTSKY u. A. HIRSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1610 (1931).

<sup>6)</sup> Sogenannter „nebelfreier“ Stickstoff der Firma „Gesellschaft für Lindes Eismaschinen“.

in jedem Falle ihren Wassergehalt nach K. FISCHER<sup>7)</sup>. Wir destillierten sie direkt auf die zur Umsetzung gelangenden Stoffe im Extraktionsapparat, um mit möglichst geringen Flüssigkeitsmengen auszukommen und dadurch zugeführte Verunreinigungen, vor allem Wasser, in tunlichst geringen Grenzen zu halten.

### Dibromsiloxen



Die Darstellung des Dibromsiloxens erfolgt in der in Abb. 1 (Teil A) abgebildeten Frittenapparatur. Sie ist von Eis umgeben. Auf der Fritte befinden sich 2–3 g Siloxen in 25 ml  $\text{CS}_2$  (Wassergehalt 0,01%) suspendiert. Strömender Stickstoff sorgt für dauernde Durchmischung der Suspension. Eine Bürette, enthaltend 5–6 g  $\text{Br}_2$  in 100 ml  $\text{CS}_2$ , wird mittels einer Schliffkappe auf den Schliff S 1 gesetzt. Die Reaktion des Siloxens mit der Bromlösung verläuft nach Art einer Titration. Die ersten Portionen entfärben sich sofort, für die weiteren bedarf es dazu erst der völligen Durchmischung und schließlich läßt man nach Zugabe von je 1 ml Bromlösung die gut durchgewirbelte Lösung absetzen und stellt fest, ob in der Lösung eine Bromfärbung bestehen bleibt. Ist es so weit, dann ist das Siloxen quantitativ in Dibromsiloxen verwandelt.

Nach etwa zehnmalem Auswaschen mit je 25 ml  $\text{CS}_2$  ist das Dibromsiloxen vom hartnäckig anhaftenden HBr befreit und reaktionsbereit für weitere Umsetzungen.

Morphologisch gleicht das Dibromsiloxen dem Siloxen; es unterscheidet sich von ihm durch seine schwach gelblichgrüne Farbe. Die Verbindung hydrolysiert und oxidiert sich sehr leicht und ist deshalb luftempfindlich.

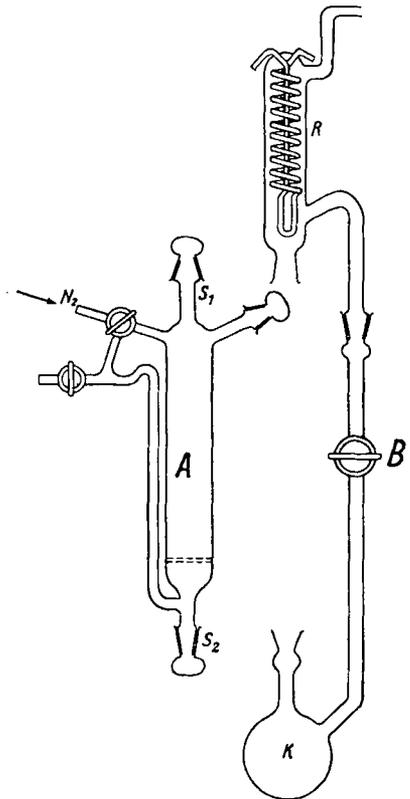


Abb. 1. Apparatur zur Darstellung substituierter Siloxene

<sup>7)</sup> K. FISCHER, Angew. Chem. 48, 394 (1935).

Analysen: Zur Analyse füllen wir eine geeignete Portion vorgetrocknetem Dibromids in ein Analysenkölbchen (Abb. 2). Nach 3stündigem Evakuieren mit einer Hochvakuumpumpe ist das Präparat genügend frei von anhaftenden Fremdstoffen. Zugabe von 20 ml H<sub>2</sub>O bewirkt seine Hydrolyse zu dem orangefarbenen Dioxysiloxen. Etwas Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion zugesetzt, bewirkt Oxydation unter Wasserstoffentwicklung zu Kieselsäure. Nach Abfiltrieren von festem Rückstand und Nachwaschen wird das gesamte SiO<sub>2</sub> (fester Rückstand + im Filtrat gelöste Kieselsäure) und Brom nach VOLHARD aus Proben des Filtrats bestimmt.

Si		Br		Si:Br
mg SiO <sub>2</sub>	mmol Si	ml 0,1 n AgNO <sub>3</sub>	mmol Br	
426,8	7,11	24,25	2,425	6,00:2,05
277,1	4,62	15,65	1,565	6,00:2,03
341,4	5,68	19,32	1,932	6,00:2,04
277,3	4,62	15,55	1,555	6,00:2,02

Die Titration des Siloxens zu Dibromsiloxen besagt eindeutig: 2 Wasserstoffatome des Siloxens werden ungehemmt, mit großer Geschwindigkeit bromiert, die weiteren Wasserstoffatome reagieren sehr viel langsamer. An dieser Stelle möchten wir ganz kurz auf die Frage der Existenz eines Tribromsiloxens als definierter abgegrenzter Bromierungsstufe eingehen. Diese Stufe (unter dem Namen Silicalbromid) ist nämlich als Ergebnis der Bromeinwirkung auf Siloxen (früher Oxydisilin) bereits in der 1. Veröffentlichung<sup>3)</sup> über diesen Gegenstand beschrieben worden. Einer kritischen Nachprüfung mit den uns heute zur Verfügung stehenden, zuverlässigeren apparativen Hilfsmitteln hielt dieses Ergebnis jedoch nicht Stand. Die Nachprüfung entschied vielmehr, daß die Einwirkung elementaren Broms unter vorsichtigen Bedingungen rasch und eindeutig zum Dibromsiloxen als gesonderter Bromierungsstufe führt. Darüber hinaus können, bei Anwendung robusterer Bromierungsbedingungen, allmählich alle Wasserstoffatome des Siloxens bromiert werden. Ein Tribromsiloxen als gesonderte Bromierungsstufe war jedoch nicht festzustellen. Näheres darüber bringt eine folgende Veröffentlichung.

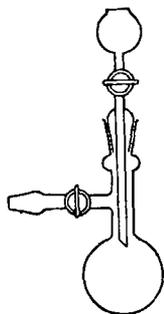
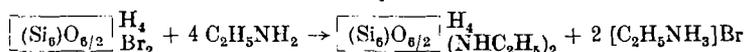


Abb. 2. Analysenkölbchen

### Di-Monoethylamin-Siloxen



Die direkte Einwirkung primärer und sekundärer Amine auf Bromsiloxene verläuft meist so heftig, oft unter teilweiser Zerstörung der

Siliciumverbindung, daß eine Verdünnung des Amins angezeigt erscheint. Das Verdünnungsmittel muß 2 Anforderungen erfüllen: Es darf selbst nicht mit dem Dibromsiloxen reagieren und es soll die bei der Reaktion entstehenden organisch substituierten Ammoniumbromide lösen. Nach längerem Probieren fiel die Wahl auf ein tertiäres Amin, das Pyridin, welches beide Anforderungen ideal erfüllt. Vermutlich wirkt das Pyridin nicht nur lösend auf das Ammoniumsalz, sondern ist, im Überschuß anwesend, an der Salzbildung (Pyridiniumbromid) beteiligt. Charakteristisch für die Umsetzung der Dibromsiloxene mit einem Amin ist die mit einer Erwärmung verknüpfte starke Farbvertiefung.

Darstellung des Di-Monoaethylamin-Siloxens: Die Frittenapparatur (Abb. 1) Teil A, in der sich — vorher dargestellt — wenige Gramm Dibromsiloxen befinden, wird mit Hilfe des Apparateiles B zu einer Extraktionsapparatur erweitert. Am unteren Schliff S 2 wird der Rundkolben K und auf dem Schliff S 1 der Rückflußkühler R, die beide durch ein weites Schliff und Hahn tragendes Rohr miteinander verbunden sind, aufgesteckt. Die Wirkungsweise der Extraktionsapparatur bedarf wohl keiner weiteren Erläuterung. Das Absaugen der über der Fritte befindlichen Reaktions- oder Waschflüssigkeit geschieht am besten mit Hilfe des durch Schließen des Hahnes H und Abkühlung des Kolbens K entstehenden Unterdrucks. Normalerweise sind die zur Reaktion gelangenden Stoffe auf 0° gekühlt.

50 ml Pyridin (am Rückfluß mit  $\text{CaH}_2$  gekocht, Wassergehalt 0,01%) + 10 ml Aethylamin (Merk, wasserfrei), im Stickstoffstrom durch den Rückflußkühler eingefüllt, reagieren mit dem Dibromsiloxen, erkennbar an der Erwärmung und dem Farbumschlag nach Orange. Nach sechs bis achtmaligem Extrahieren mit der Reaktionslösung ist das Ammoniumsalz herausgewaschen. Schließlich befreit man das Reaktionsprodukt durch 10maliges Behandeln mit je 25 ml Pentan (mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  am Rückfluß gekocht, Wassergehalt 0,01%) vom anhaftenden Pyridin und Amin. Analysenbereit ist die Substanz erst nach mehrstündigem Evakuieren.

Das orangefarbige Di-Monoaethylaminosiloxen ist wie alle Aminosiloxene äußerst wasserempfindlich. Das Wasser wird durch hydrolytische Abspaltung des Amins basisch und bewirkt deshalb eine sofortige Oxydation der Siliciumverbindung unter Wasserstoffentwicklung zu Kieselsäure. Der Luft ausgesetzt entzündet sich die Verbindung alsbald und verglimmt.

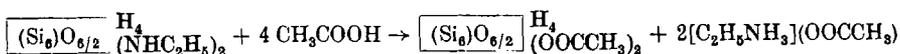
Analyse: Zur Milderung der Hydrolyse versetzten wir die Substanz mit 10 ml Propanol vor der Zugabe von 20 ml Wasser. Nach vollendeter Hydrolyse fügten wir eine abgemessene Menge 0,1 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu. Bestimmt wird: Nach Abfiltrieren vom festen Rück-

stand und Nachwaschen das gesamte  $\text{SiO}_2$  (fester Rückstand + im Filtrat gelöste Kieselsäure), ferner das  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  aus der angesäuerten Lösung durch Rücktitration mit 0,1 n NaOH (Mischindikator Dimethylgelb-Methylenblau). Zu berücksichtigen ist ferner ein, wenn auch sehr geringer Bromgehalt der Substanz, der eine Ansäuerung (HBr) durch Hydrolyse bewirkt, die der neutralisierenden Wirkung der Schwefelsäure hinzu zu addieren ist.

Si		$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$		Verhältnis Si: $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$
mg $\text{SiO}_2$	mmol Si	ml verbrauchte 0,1 n Säure	mmol $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	
304,4	5,07	20 ml 0,1 n $\text{H}_2\text{SO}_4$	1,71	6,0: 2,0
		+ 0,35 ml 0,1 n $\text{AgNO}_3$ (HBr)		
		20,35 ml 0,1 n Säure		
		— 3,25 ml 0,1 n NaOH		
		17,10 ml 0,1 n Säure		

Wie eingangs erwähnt, besitzen die Aminosiloxene große präparative Bedeutung für die Siloxenchemie. Besonders leicht sind sie durch Einwirkung von Säuren in Acidosiloxene überzuführen.

#### Di-Acetasiloxen



Das Di-Monoaethylaminosiloxen wird in der gleichen Apparatur (Abb. 1), in der es hergestellt wurde, auf Di-Acetasiloxen weiterverarbeitet. 50 ml Pentan fügen wir zuerst zu der Aethylaminverbindung hinzu und nachfolgend 3 ml wasserfreien Eisessig (mit Essigsäureanhydrid und  $\text{P}_2\text{O}_5$  über eine Kolonne destilliert, Sdp. 117–118°, Wassergehalt 0,05%). Die Reaktion tritt deutlich sichtbar in Erscheinung: Das orangefarbige Ausgangsprodukt verfärbt sich nach graugrünlich, und es wird infolge des zwischen den Lamellen ausgeschiedenen  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)\text{OOCCH}_3$  voluminöser. Durch wiederholtes Zufügen kleiner Portionen Eisessig gelingt es, das Pentan zu verdrängen und schließlich durch 5malige Extraktion mit Eisessig das Aminsalt herauszulösen. Nunmehr kann der Eisessig wieder durch 10maliges Nachwaschen mit je 25 ml Pentan durch den leicht im Vakuum zu entfernenden niedrig siedenden Kohlenwasserstoff verdrängt werden.

Von den Eigenschaften sind die farbvermindernde Wirkung der Acetatgruppen und die leichte Hydrolysierbarkeit der Verbindung zu dem intensiv orangeroten Dioxysiloxen bemerkenswert.

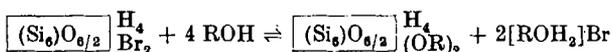
Analyse: Wie üblich wird die Verbindung durch alkalisches Wasser unter Abspaltung von Essigsäure in Kieselsäure überführt. Bestimmt wird das Silicium wie immer

als  $\text{SiO}_2$  durch Glühen und Abrauchen mit Flußsäure. Die Essigsäure ermittelten wir acidimetrisch mit 0,1 n NaOH.

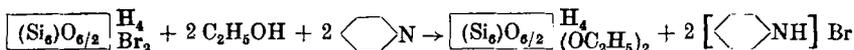
mg $\text{SiO}_2$	Si	$\text{CH}_3\text{COOH}$		Si: $\text{CH}_3\text{COOH}$
	mmol Si	ml 0,1 n NaOH	mmol $\text{CH}_3\text{COOH}$	
506,6	8,44	30,36	3,04	6,0:2,2

Nachdem wir von einem Di-monoaethylaminosiloxen mit den Atomverhältnissen  $\text{Si}:\text{Br} = 6,0:2,0$  ausgingen, ergibt sich, daß infolge der Einführung der Acetatreste der Substitutionsgrad um ein Geringes anstieg.

### Di-Alkoxy-siloxene



Die Umsetzung von Bromsiloxenen mit Alkohol verläuft nicht einseitig von links nach rechts. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein. Aber auch bei mehrmaligem Erneuern des Alkohols ist ein 100proz. Umsatz nicht zu erreichen. Das hat nichts mit den räumlichen Verhältnissen an der Oberfläche zu tun. Fügt man nämlich einen Protonenacceptor zu, der stärker basisch als der zum Umsatz gelangende Alkohol ist, etwa Pyridin, so läuft die Alkolyse analog der vorherbeschriebenen Aminolyse quantitativ einseitig nach folgender Gleichung ab:



Der Vorgang kommt unmittelbar sichtbar durch einen Farbumschlag von schwachgelbgrün nach intensiv orange und durch eine Erwärmung zum Ausdruck. Gleich wie die Bromsiloxene mit Aminen aller Art reagieren, ist auch ihre Umsetzung mit Alkoholen nicht an bestimmte Alkohole gebunden. Möglichkeit und Grad der Substitution sind im wesentlichen nur durch Größe und Form der Substituenten beschränkt.

**Di-Aethoxysiloxen.** Seine Darstellung geschieht in der gleichen Frittenapparatur und in gleicher Art wie bei dem Di-Monoaethylaminosiloxen. Dem umzusetzenden Dibromsiloxen (2–4 g) fügt man erst 50 ml Aethanol (über  $\text{CaH}_2$  am Rückfluß gekocht, Wassergehalt 0,02%) dann 20 ml Pyridin zu. Das entstandene Pyridiniumbromid wäscht man durch 6–8malige Extraktion mit der Alkohol-Pyridinmischung heraus und entfernt letztere durch 10maliges Auswaschen mit je 25 ml Pentan, dessen Reste schließlich im Hochvakuum abgepumpt werden.

Die hervortretendste Eigenschaft ist die stark gelbe Farbe der Verbindung. Hydrolyse verändert diese Farbe in die orangerote des Dioxy-

siloxens. Die Autoxydationsgeschwindigkeit an der Luft kann sich bis zur Selbstentzündung steigern.

Analyse: Zur Hydrolyse und Oxydation versetzen wir das im Analysenkölbchen vorevakuierete Di-Aethoxysiloxen mit 20 ml  $H_2O$ , das nachfolgend mit Ammoniak alkalisch gemacht wird. Der feste Rückstand besteht aus Kieselsäure, die Lösung enthält etwas Kieselsäure und das gesamte Aethanol. Bestimmt werden: Silicium aus der gesamten Kieselsäure und Aethanol titrimetrisch nach THIOVILLE und SONNTAG<sup>8)</sup>. Diese Mikromethode läßt sich, wie wir uns überzeugten, auch auf größere Substanzmengen übertragen. Sie besteht in einer Oxydation des Alkohols mittels einer eingestellten  $K_2Cr_2O_7$ - $HNO_3$ -Lösung (1 ml = 4 mg  $C_2H_5OH$ ) zu Essigsäure und Rücktitration mit eingestelltem  $K_4[Fe(CN)_6]$  (1 ml = 0,121 ml  $K_2Cr_2O_7$ -Lösung). Indikator ist Diphenylamin.

Si		$C_2H_5OH$		Si: $C_2H_5OH$
mg $SiO_2$	mmol Si	ml 0,347 n $K_2Cr_2O_7$	mmol $C_2H_5OH$	
357,1	5,94	23,2	2,01	6,0:2,0

Di-Methoxysiloxen. Darstellung und Analyse sind analog der des Di-Aethoxysiloxens. Der Methylalkohol war nach der Methode von LUND-BJERRUM mit Magnesium getrocknet, Wassergehalt 0,01%. Das Di-Methoxysiloxen ist im Gegensatz zu dem gelben Di-Aethoxysiloxen orangefarbig. Sonst gleicht es ihm chemisch und morphologisch weitgehend.

Analyse: Auch hier ließ sich die Methode von THIOVILLE und SONNTAG anwenden. Das Methanol wird zu Kohlensäure oxydiert.

Si		$CH_3OH$		Si: $CH_3OH$
mg $SiO_2$	mmol Si	ml 0,347 n $K_2Cr_2O_7$	mmol $CH_3OH$	
283,8	4,73	27,7	1,60	6,0:2,0

2-Butoxysiloxen. Darstellung, Analyse und Eigenschaften sind weitgehend analog der des Di-Aethoxysiloxens. Das Butanol wurde über Natrium destilliert, Wassergehalt 0,03%. Wie für das Di-Methoxysiloxen ließ sich auch die für Aethanol ausgearbeitete Methode von THIOVILLE und SONNTAG, allerdings nicht ganz so exakt, auf das Butanol anwenden. Butanol wird zu Buttersäure oxydiert.

Si		$C_4H_9OH$		Si: $C_4H_9OH$
mg $SiO_2$	mmol Si	ml 0,347 n $K_2Cr_2O_7$	mmol $C_4H_9OH$	
410,6	6,83	30,8	2,32	6,0:2,0

<sup>8)</sup> THIOVILLE u. SONNTAG, Bull. Soc. Chim. biol. 21, 1396; Chem. Zbl. 1940 II, 1622.

### Photochemische Reaktionen der Alkoxy-siloxene

Viele der farbigen Siloxenderivate neigen zu photochemischen Reaktionen. Oft bleichen sie im Licht aus. Auseinanderzuhalten ist die Lichtempfindlichkeit der reinen Substanzen von der ungleich größeren in Gegenwart von  $H_2O$  oder  $NH_3$ .

Wir setzten reines, lösungsmittel-freies Di-Aethoxysiloxen und Di-Butoxysiloxen einer starken Belichtung über ein großes Wellenlängenbereich aus, und zwar unter folgenden Versuchsbedingungen (Abb. 3):

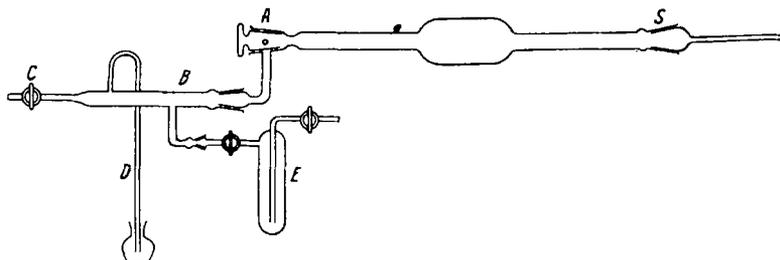


Abb. 3. Apparat zur photochemischen Zersetzung der Alkoxy-siloxene

Das Siloxenderivat kam von der Frittenapparatur, in der wir es hergestellt hatten, durch den Schliff S in das Belichtungsgefäß, welches ebenso wie die Fritte von sauerstoff-freiem Stickstoff durchströmt wurde. Nachdem die Substanz sorgfältig evakuiert worden war, nahmen wir das Belichtungsgefäß beim Schliff B ab und brachten es in eine Vorrichtung, die das Rohr dauernd um seine Achse dreht und so dauernd neue Teilchen der Belichtung zugänglich macht. Als Lichtquellen dienten gleichzeitig eine U.V.-HERÆUS-Lampe und eine 1000-Watt-Normallampe. Nach dem Bestrahlen und Wiederanschließen des Rohres an B evakuierten wir bei geschlossenem Hahn A den linken Teil der Apparatur B C D E, schlossen C und öffneten A. Durch Kühlen mit flüssiger Luft lassen sich in dem Falle E die bei der photochemischen Umsetzung im Belichtungsrohr entstandenen Gase durch Kondensation sammeln. Nach Schließen der Hähne von E wird dieses Gefäß nach Wägung des Gases in eine Apparatur zur Halbmikro-Verbrennungsanalyse eingeschaltet und eine Bestimmung von C und H durchgeführt. Für die photochemischen Umsetzungen verwendeten wir Aethoxy- und Butoxysiloxene, deren Substitutionsgrad wesentlich höher als 2 war. Sie stammten von höher substituierten Bromsiloxenen ab.

1,5 g Aethoxysiloxen, Substitutionsgrad 4–5

Belich- tungsdauer	mg Gas	mg $CO_2$	Analyse			Verhältnis C:H
			% C	mg $H_2O$	%H	
80	7,02	19,93	77,5	12,30	19,6	1,0:3,0
80	6,92	19,48	76,9	12,14	19,7	1,0:3,1
80	5,03	14,01	76,1	8,47	18,9	1,0:3,0
				theoretisch für Aethan		1,00:3,00

## 1,5 g Aethoxysiloxen, Substitutionsgrad 3

Belich- tungsdauer	mg Gas	Analyse				Verhältnis C : H
		mg CO <sub>2</sub>	%C	mg H <sub>2</sub> O	%H	
79	—	11,91	—	7,80	—	1,0:3,2
80	7,25	20,86	78,6	12,16	18,8	1,0:2,9
78	6,56	18,14	75,6	10,44	17,8	1,0:2,8
theoretisch für Aethan						1,00:3,00

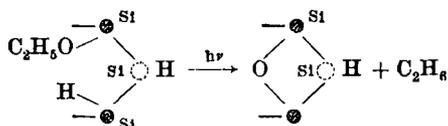
Bei der Bewertung der Analysen ist die geringe Einwaage zu berücksichtigen. Unsere Halbmikroanalyse ist für Einwaagen von 20–30 mg eingerichtet.

## 1,5 g Di-Butoxysiloxen

Belich- tungsdauer	mg Gas	Analyse				Verhältnis C : H
		mg CO <sub>2</sub>	%C	mg H <sub>2</sub> O	%H	
70	4,52	13,72	82,9	7,02	17,4	1,0:2,5
80	—	11,44	—	6,06	—	1,0:2,6
theoretisch für Butan						1,00:2,50

Der hohe Lichtquantenbedarf der photochemischen Zersetzung der Alkoxysiloxene schließt Kettenreaktionen aus. Offenbar wird jedes wirksame Lichtquant zur Aktivierung eines entsprechenden Reaktionsschrittes benötigt.

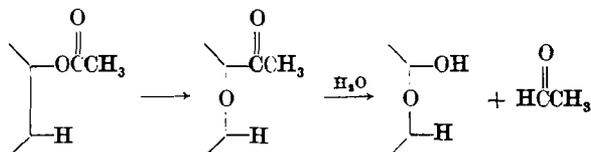
Der Chemismus der Reaktion ist experimentell noch nicht eindeutig klar gelegt. Der zur Reduktion der Alkoxygruppe zum Kohlenwasserstoff nötige Wasserstoff kann nur einer SiH-Bindung entstammen. Es scheint uns nicht allzu spekulativ, den Vorgang zunächst folgendermaßen zu formulieren.



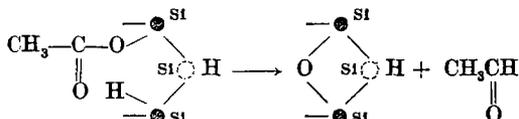
3 Siliciumatome eines Siliciumsechsrings von einem Aethoxysiloxen sind in dem Formelbild veranschaulicht. Die beiden durch dunkle Kreise gekennzeichneten Siliciumatome liegen in der Papierebene. Das zwischen ihnen liegende dritte Siliciumatom befindet sich darunter in einer tiefer liegenden Ebene. OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> und H an den dunklen Kreisen liegen über der Papierebene, das an das untere Siliciumatom gebundene H hinter derselben und kommt deshalb für eine Reaktion mit dem OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> nicht in Betracht. Die Aethanbildung wird deshalb vermutlich zwischen den in gleicher Ebene liegenden Liganden OR und H in der

durch die Gleichung angegebenen Weise unter Bildung einer Si—O—Si-Brücke vor sich gehen.

Diese Auffassung der Reduktion sauerstoffhaltiger Liganden am Siloxen unterscheidet sich grundsätzlich von der bisher bei Acidosiloxenen in Betracht gezogenen<sup>6)</sup>. Als Beispiel sei an die Reduktion der CH<sub>3</sub>COO-Gruppe zu Acetaldehyd in Acetatosiloxenen in ihrer früheren Deutung erinnert.



In Analogie zur Bildung von Kohlenwasserstoffen aus Alkoxy-siloxenen scheint folgender Chemismus für das Entstehen des Acetaldehyds aus Acetatosiloxen wahrscheinlicher zu sein:



Wieweit diese Auffassung zutrifft, kann aber erst durch weitere Experimente entschieden werden.

Von zwei Seiten erfuhr diese Arbeit wertvolle Unterstützung: in Form von Stipendien durch den Fonds zur Förderung der Chemie und die Arbeitsgemeinschaft Chemische Industrie, in Form von Material durch die Metallgesellschaft Frankfurt a. M. Beiden sind wir dafür außerordentlich dankbar.

*Marburg (Lahn), Institut für Siliciumchemie der Universität.*

(Bei der Redaktion eingegangen am 4. Februar 1953.)