Di- und tetrasubstituierte Siloxene.

Von H. Kautsky und A. Hirsch.

Mit einer Figur im Text.

Allgemeiner Teil.

In früheren Arbeiten wurde die Zusammensetzung der Siliciumverbindung Siloxen als $Si_6O_3H_6$ sichergestellt (1) und von den möglichen Wasserstoffsubstitutionsstufen einige Mono- und Triverbindungen (Halogenverbindungen, Oxyverbindungen, Aminoverbindungen usw.) dargestellt und näher untersucht (1, 2, 4). Da diese Verbindungen eine Fülle besonderer chemischer und physikalischer Eigenschaften zeigen, war es von Interesse, weitere Substitutionsstufen kennenzulernen, besonders im Hinblick auf die Frage der fortschreitenden Änderung der Eigenschaften mit zunehmender Anzahl verschiedener eingeführter Substituenten im Siloxen.

Der experimentelle Weg zur Darstellung solcher Verbindungen war durch die Beobachtung vorgezeichnet, daß in Gegenwart von Essigsäure mit Brom und mit Jod ein weitgehender Ersatz von Wasserstoff eintritt als in anderen Lösungsmitteln. Während mit Jod in Benzol gelöst auch beim Erwärmen nur Monojodsiloxen und mit Brom Tribromsiloxen entsteht, werden mit den in Essigsäure gelösten Halogenen in der Wärme Verbindungen gebildet, die noch nicht untersuchten höheren Substitutionsstufen angehören. Zu ersehen ist dies daran, daß die aus den Halogenverbindungen bei der Hydrolyse mit Wasser entstehenden Oxyverbindungen im Falle der Essigsäurebehandlung wesentlich tiefer gefärbt sind als bei der Verwendung anderer Lösungsmittel. — Mit steigender Substitution nimmt nämlich die Tiefe der Färbung bei den Siloxenderivaten zu. Eine qualitative Prüfung der Produkte, die bei der Einwirkung von in Essigsäure gelöstem Halogen in der Wärme entstehen, ergab neben dem Halogen einen Gehalt an gebundener Essigsäure.

Das Nächstliegende war nun, die Einwirkung von reiner Essigsäure auf das Siloxen gesondert zu betrachten. Siloxen wird in der Kälte nicht merklich von der Säure angegriffen. Mit steigender

Temperatur wird die Bildung eines durch Essigsäure substituierten Siloxens begünstigt. Die Zahl der eingeführten Acetatreste übersteigt, aber sicher nicht die Zahl 1, was aus der Färbung der durch Hydrolyse gebildeten Oxyverbindungen hervorgeht. Ein einheitlich zusammengesetzter Stoff kann auf diesem Wege nicht gewonnen werden, da bei dem langdauernden Kochen mit Essigsäure, welches zur völligen Umwandlung nötig wäre, nach allem zu schließen, auch eine allmähliche Oxydation des Siloxenringes eintritt. Der Ersatz des Wasserstoffs durch die Essigsäure kann durch die Reaktionsgleichung

$$\gtrless Si - H + CH_3COOH = \gtrless SiOOCCH_3 + H_2$$

veranschaulicht werden. (Das SiH bedeutet eine der SiH-Bindungen des Siloxens). Auch andere Säuren, wie Propionsäure, Buttersäure usw. verhalten sich ähnlich.

Im Zusammenhang mit diesen Versuchen wurde auch die Wirkung von Säureanhydriden, vor allem von Essigsäureanhydrid, untersucht. Ähnlich wie bei der Essigsäure, aber in stärkerem Maße, wird das Siloxen in niedere Acetate des Siloxens übergeführt.

$$\gtrless SiH + (CH_3CO)_2O = \gtrless SiOOCCH_3 + CH_3CHO\,.$$

Der Verlauf der Reaktion wurde nur qualitativ geprüft. Der entstehende, flüchtige Aldehyd wurde mit Silbernitrat, mit fuchsinschwefliger Säure und auch durch den Geruch festgestellt. Bei längerem Kochen mit Anhydrid wird, wie bei dem Kochen in Essigsäure, der Siloxenring oxydiert. Dem Essigsäureanhydrid ganz analog verhalten sich auch die homologen Säureanhydride.

Im Gegensatz zu der bekannten Einwirkung von gelöstem Halogen, die äußerst rasch verläuft, ist das Verhalten der Essigsäure und ihres Anhydrides bemerkenswert. Die nur allmählich verlaufende Reaktion ist sehr temperaturabhängig, was bei der Halogenierung nicht der Fall ist. Selbst bei -80^0 gibt Brom mit Siloxen sofort das Tribromsiloxen. Die Geschwindigkeit der Umsetzung bei der direkten Einwirkung von Halogen scheint im Grunde nur von der Diffusionsgeschwindigkeit der zugeführten Stoffe in das feste Siloxen abzuhängen.

Vielleicht gibt die folgende Überlegung eine zutreffende Erklärung für das Verhalten der Essigsäure und des Anhydrids gegenüber dem Siloxen. Der Bau des festen Siloxens bedingt eine starke Adsorption, somit eine innige Berührung der Siliziumverbindungen mit den in der Umgebung befindlichen Molekülen. Dieser Bau (3)

ist derartig, daß sämtliche Moleküle des Siloxens an Vorgängen, wie Adsorption und Reaktion, beteiligt sein können, obwohl die Substanz unveränderlich fest bleibt. Das Siloxen ist ein apolares, hydrophobes Adsorbens. Dies zeigt die Unbenetzbarkeit des Siloxens durch Wasser, und die starke Adsorbierbarkeit von Säuren, Alkoholen und anderen Verbindungen, die hydrophobe Gruppen enthalten. In einer demnächst folgenden Arbeit von KAUTSKY und BLINOFF (Siloxen als Adsorbens) wird dies näher erörtert werden. Der hydrophobe Charakter des Siloxens, der wohl durch die Siliziumwasserstoffbindungen hervorgerufen ist, bewirkt eine bevorzugte Zukehrung der Kohlenwasserstoffradikale der organischen Säuren zur Siloxenoberfläche und eine Abkehr der reaktionsfähigen hydrophilen Carboxylgruppe. Zunehmende Temperatur führt nun dazu, daß die Carboxylgruppen zunehmend in eine unmittelbare Berührung mit den in der Grenzfläche gelegenen SiH-Bindungen und so zur Reaktion gelangen können. In diesem Falle wirkt also die Adsorption hemmend auf die Umsetzungsgeschwindigkeit.

Bereits KRUYT und VAN DUIN haben gezeigt, daß eine bestimmte Lagerung der Moleküle an Grenzflächen sowohl eine Verzögerung als auch eine Beschleunigung einer Reaktion bewirken kann. — In Gegenwart von Kohle wird die Umsetzung der p-Sulfohydrozimtsäure mit KJ verzögert, während die der Dibrombernsteinsäure mit KJ durch Kohle beschleunigt wird (8).

Die Umsetzungen mit Essigsäure und Anhydrid führen also nicht zu chemisch einheitlichen definiert substituierten Siloxenen. Man kann bisher unbekannte Substitutionsstufen aber mit Hilfe von Essigsäureanhydrid erhalten, wenn dieses gleichzeitig mit darin gelöstem Halogen auf Siloxen einwirkt. Da Versuche mit Essigsäure und Halogen nicht günstig verliefen, soll nur von der Umsetzung mit Halogen in Gegenwart von Essigsäureanhydrid berichtet werden.

Siloxen mit Jod in Benzol, Schwefelkohlenstoff usw. gelöst, behandelt, ergibt Monojodsiloxen (1). Siloxen mit Jod und Essigsäureanhydrid führt zu einer Verbindung, die neben einem Jod einen Essigsäurerest enthält, und die als ein Monojodmonoacetatosiloxen bezeichnet wurde. Bei Brom-Essigsäureanhydridlösungen finden wir in gleicher Weise diese eigentümlichen Verhältnisse. Das Siloxen wird in ein Dibromdiacetatosiloxen verwandelt. Analysen, Darstellung und Beschreibung der Verbindungen werden später ausführlich besprochen werden. Vorerst soll versucht werden, eine Erklärung dafür zu geben, warum bei der Halogenierung in Gegen-

wart von Essigsäureanhydrid auf ein in das Siloxen eingeführtes Halogenatom gleichzeitig ein Essigsäurerest gebunden wird.

Es ist sicher, daß zuerst Jod in das Siloxen eintritt, und daß mit dieser Reaktion zwangsläufig die Substitution durch den Essigsäurerest verbunden ist. Dafür spricht das Verhältnis 1 : 1 von Jod zu Essigsäurerest. Damit scheidet auch die Möglichkeit aus, daß die Reaktion Jod und Siloxen die nachfolgende Umsetzung des Essigsäureanhydrides mit dem Siloxen induziert. Es muß hierzu noch besonders betont werden, daß Temperatur und Konzentration in weiten Grenzen nicht von Einfluß auf das Verhältnis von Halogen zu Essigsäurerest in der Siliziumverbindung sind.

Eine Erklärung ergibt sich zwanglos in der Annahme, daß das Jod und das Essigsäureanhydrid nicht jedes für sich mit dem Siloxen reagieren, sondern daß beide vor der Umsetzung in der Lösung eine chemische Komplexverbindung eingehen. Diese Annahme ist wohl durchaus berechtigt, da bekannt ist, wie stark organische Säuren und ihre Anhydride zur Komplexbildung neigen (5). Ein Vergleich der Essigsäureanhydridjodlösung mit anderen Jodlösungen, selbst der mit Essigsäure, zeigt, daß diese Anhydridjodlösung sich mit der ausgesprochenen gelbbraunen Farbe am weitesten von allen von uns untersuchten Lösungsmitteln (Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Chloressigsäureanhydrid, Essigsäure usw.) von der Farbe des echtgelösten Jods entfernt. Einige wenige Versuche zur Isolierung der Essigsäureanhydridverbindung waren ohne Erfolg.

Die Reaktion von Siloxen mit der Essigsäureanhydridhalogenverbindung verläuft äußerst rasch, ebenso rasch wie die einfache Einführung von Halogen mit Brom- und Jodlösungen in Benzol.

Daß in diesem Falle keine deutliche Verzögerung der Reaktion, wie bei der Einwirkung von reinen Säuren und Anhydriden eintritt, dürfte daran liegen, daß die Konzentration der Additionsverbindung in dem Lösungsmittel (Essigsäureanhydrid) gering ist, und somit keine gerichtete Lagerung der an die Oberfläche gelangenden Moleküle in Betracht kommt.

Formelmäßig ausgedrückt sind die Reaktionen zwischen Brom-Essigsäureanhydrid und Siloxen, und Jod-Essigsäureanhydrid und Siloxen folgende:

$$Si_6O_3H_6 + (CH_3CO)_2 \cdot O \cdot J_2 = Si_6O_3H_4 \cdot J(CH_3COO) + HJ + CH_3CHO.$$

$$Si_6O_3H_6 + 2(CH_3CO)_2 \cdot O \cdot Br_2 = Si_6O_3H_2 \cdot Br_2(CH_3COO)_2 + 2HBr + 2CH_3CHO.$$

Die ursprünglichen Reaktionsprodukte, besonders der Acetaldehyd, können aus dem sehr reaktionsfähigen Gemisch von Anhydrid und Halogen nicht isoliert werden.

Es ist nicht sicher, ob die Essigsäureanhydridanlagerungsverbindung in dem Anhydrid gar nicht dissoziiert ist. Höchstwahrscheinlich ist in der Lösung auch noch freies Halogen vorhanden. Daß dieses nicht zur Wirkung direkt auf das Siloxen gelangt, liegt dann wohl daran, daß die Bildung der Anlagerungsverbindung in den Grenzflächen gegenüber der Lösung besonders begünstigt ist.

Experimentell werden die Verbindungen so dargestellt, daß eine verdünnte Lösung von Essigsäureanhydrid und Halogen portionenweise über das auf einem geschlossenen Filter befindliche Siloxen gegossen wird. Das Halogen wird dabei rasch verbraucht. Vor jedem neuen Zufügen der Lösung wird abgenutscht. Durch dieses Verfahren wird bewirkt, daß die Reaktionsprodukte, vor allem der entstehende Halogenwasserstoff, dauernd entfernt wird. Die früher ausgeführte einfache Bromierung des Siloxens mit Brom in Schwefelkohlenstoff oder Benzol, die nur zu einem trisubstituierten Bromsiloxen führt (2), wurde einfach durch wiederholtes Zugießen von Bromlösung zu Siloxen ausgeführt, bis eine kräftige Bromfärbung dauernd bestehen blieb, so daß der entstehende Bromwasserstoff nicht entfernt wurde. Fügt man nun in dieser Weise die Essigsäureanhydridlösung zu dem Siloxen, also so, daß der entstehende Bromwasserstoff in dem Gemisch verbleibt, dann treten, wie bei der einfachen Bromierung, nur drei Substituenten in das Siloxen ein, nämlich zwei Bromatome und nur ein Essigsäurerest:

$$Si_6O_3H_3Br_2(CH_3COO).$$

Auch wenn man von vornherein mit einer Mischung von Essigsäureanhydrid, Brom und Bromwasserstoff bromiert, gelangt man zur gleichen Verbindung.

Naheliegend war nun der Versuch, auch das einfache Bromieren so zu leiten, daß, wie bei der Darstellung von Dibromdiacetatosiloxen der Bromwasserstoff dauernd entfernt wird, um zu sehen, ob dadurch auch in diesem Falle die Anzahl der eingeführten Bromatome im Siloxen auf 4 erhöht wird. Selbst wenn die Analysenzahlen geringe Abweichungen zeigen, so ist es doch ohne weiteres zu ersehen, daß bei der Entfernung des Bromwasserstoffes bei der einfachen Bromierung die Substitution weiterschreitet unter Bildung eines im wesentlichen vierfach bromierten Siloxens. Bei diesen

Versuchen wurde beobachtet, daß verdünntere Lösungen verschiedenster Konzentration die gleiche Wirkung zeigen. Läßt man Brom anstatt auf Siloxen auf Monobromsiloxen, ja selbst auf Tribromsiloxen einwirken, und entfernt dauernd den Bromwasserstoff, so kommt man ebenfalls zu tetrasubstituiertem Bromsiloxen: $Si_6O_3H_2Br_4$.

Bei Anwendung sehr konzentrierter Bromlösungen wird eine weitere Bromierung erreicht, die bei sehr sorgfältiger dauernder Entfernung des Bromwasserstoffs bis zu dem intensiv dunkelgelb gefärbten Hexabromsiloxen führt: $Si_6O_3Br_6$.

Die Verbindungen, die mit Essigsäureanhydrid und Halogen erhalten wurden, besitzen die Zusammensetzung: $Si_6O_3H_4 \cdot J(CH_3COO)$; $Si_6O_3H_3Br_2(CH_3COO)$; $Si_6O_3H_2Br_2(CH_3COO)_2$. Es ist zu bemerken, daß die Substitutionsstufe bei diesen Stoffen sehr genau erreicht wird, daß also tatsächlich als neue Substitutionsstufen di- und tetrasubstituierte Siloxene erhalten wurden. Die Substituenten, Halogen und Essigsäure, stehen aber in den Halogenacetatosiloxenen untereinander nicht völlig in einem ganzzahligen Verhältnis. Eine Erklärung findet dieser Umstand darin, daß wohl erst sekundär ein Austausch der Substituenten eintritt, so daß z. B. durch Essigsäure das Jod teilweise verdrängt wird und bei der Bromierung die Essigsäure durch Brom. Für diese Annahme spricht die Tatsache, daß das Trioxysiloxen beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Chlorwasserstoff nicht in ein reines Trichlorsiloxen übergeht, sondern ungefähr 10% der Substitution durch Essigsäure gedeckt wird. Die Oxy- und Aminoverbindungen, die aus den di- und tetrasubstituierten Halogenacetatosiloxenen gewonnen werden können, sind jedoch einheitliche di- und tetrasubstituierte Siloxene.

In ihren Eigenschaften sind die Acetatohalogensiloxene den Halogensiloxenen durchaus ähnlich. Sie sind gefärbt: Das Dibrommonoacetatosiloxen gelb-grün, das Dibromdiacetatosiloxen gelb. Das Monojodmonoacetatosiloxen ist auch merkwürdigerweise gelb gefärbt, obschon diese intensive Färbung nach der niederen Substitution nicht zu erwarten gewesen wäre. Deutlicher sind die Unterschiede bei den Oxyverbindungen, die durch Hydrolyse aus den Säureverbindungen entstehen. Das Dioxysiloxen, erhalten aus dem Monojodmonoacetatosiloxen und Wasser, ist braunrot, während es nach den Färbungen, der aus den Halogenverbindungen dargestellten Oxyverbindungen als orange erwartet wurde. Das Trioxysiloxen, aus dem Dibrommonoacetatosiloxen dargestellt, ist violett-rot gefärbt,

während die Trioxyverbindung, die aus dem Tribromsiloxen erhalten wird, leuchtend hellrote Farbe besitzt. Das Tetraoxysiloxen ist braunviolett.

Die Färbungen dieser aus den Acetatohalogensiloxenen gewonnenen Oxyverbindungen sind also viel intensiver als die, der durch direktes Halogenieren und darauf folgendem Hydrolisieren dargestellten Oxyverbindungen. Es wäre denkbar, daß diese Farbenunterschiede in der verschiedenen Stellung der substituierenden Hydroxylgruppen zueinander gelegen sein können, und zwar derart, daß die intensivere Färbung dadurch zustande kommt, daß Oxygruppen in Orthostellung stehen. Es wäre ja verständlich, daß der direkte gekoppelte Eintritt des Essigsäurerestes der Additionsverbindungen aus Essigsäureanhydrid und Halogen, in Orthostellung in das Siloxen erfolgt. Die Bestimmung der Stellung der Substituenten in diesen Siliciumverbindungen ist bis jetzt noch nicht gelungen.

Darstellung der Verbindungen.

1. Allgemeines über die Darstellung.

Die hier beschriebenen Derivate des Siloxens sind so außerordentlich empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit, daß die Darstellung und Weiterverarbeitung dieser Stoffe nur in strömendem reinem Stickstoff (6) und im Vakuum geschehen kann. Die zur Benutzung gelangenden Flüssigkeiten, wie Äthyläther, Schwefelkohlenstoff, Essigsäureanhydrid usw. müssen in geeigneter Weise im Stickstoffstrom entwässert und destilliert werden.

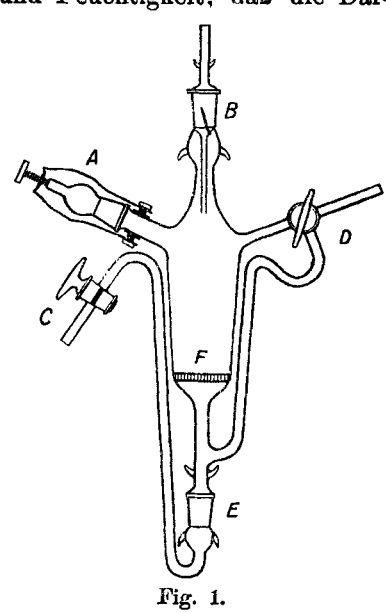

Fig. 1.

Die Darstellung der verschiedenen Derivate des Siloxens wird hauptsächlich in dem nachstehenden Glasfilterapparat vorgenommen (Fig. 1). Eine genauere Beschreibung der gesamten Apparatur, die zur Verarbeitung des Siloxens und seiner Derivate dient, wird demnächst von Kautsky und Thiele veröffentlicht werden.

Der absolut sauerstofffreie Stickstoff durchströmt von *D* aus die gesamte Apparatur. Durch geeignete Stellung der Hähne (*C* und *D*) bei geschlossenen

Schliffkappen (*A* und *B*) kann man eine auf dem Filter *F* (Porenweite 11a *G* 3/5—7) befindliche Flüssigkeit durch diesen hindurchpressen. Beim Einfüllen der Flüssigkeiten und festen Substanzen ist der Hahn *C* geschlossen und die Schliffkappe *A* geöffnet, ebenso beim Ausfüllen. Will man die Reaktionsflüssigkeit mit einer auf dem Filter befindlichen Substanz längere Zeit in Berührung lassen, so schließt man den Hahn *C* und läßt den Stickstoff bei *A* oder *B* ausströmen. Der Stickstoff kann auch zum Rühren benutzt werden, indem man ihn durch geeignete Stellung des Hahnes *D* und schließen des Hahnes *C* bei geöffneter Schliffkappe (*A* oder *B*) von unten durch den Filter hindurchpreßt.

Für alle Verbindungen verläuft die Darstellung im Prinzip nach derselben Methode. Die kleinen Abweichungen werden bei den einzelnen Substanzen Berücksichtigung finden.

Das Siloxen wird nach Entfernen der Schliffkappe *A* im Stickstoffgegenstrom eingefüllt und bleibt auf der Filterplatte *F* liegen. Sofort nach dem Einfüllen wird eine kleine Portion (30 cm^3) der kurz vorher dargestellten Halogenlösung bei *A* eingegossen und gelangt durch Schütteln der Apparatur und durch Wirbeln mit Stickstoff in innige Berührung mit dem Siloxen. Den Stickstoff läßt man währenddessen durch die wiederaufgesetzte, aber nicht vollkommen geschlossene Kappe ausströmen, und verdrängt auf diese Weise die in den Schliff gelangte Luft. Nunmehr schließt man die Kappe *A* vollkommen, und der im oberen Filterraum entstehende Stickstoffdruck preßt die Halogenlösung durch das Filter *F* nach *E* und *C* aus der Apparatur heraus. Auf diese Weise wird die Substanz noch 6—8mal mit frischer Halogenlösung behandelt. Hierauf wird portionsweise mit Äther 10—12mal ausgewaschen. Nach Abdrücken der letzten Ätherportion trocknet man mit Hilfe des durchströmenden Stickstoffs die Substanz so weit, daß sie in ein vorher evakuiert gewogenes Analysenkölbchen (4) übergeführt werden kann, das auch von reinem Stickstoff durchströmt wird. Zn diesem Zwecke wird an Stelle der Schliffklappe *A* der Filterapparatur ein 8 mm Rohr mit Schliff aufgesetzt und dieses in den Hals des Analysenkölbchens eingeführt. Nach einiger Zeit wird durch Kippen des Filterapparates die Substanz in das Analysenkölbchen eingefüllt. Das verschlossene Kölbchen wird nun an eine Vakuumapparatur angeschlossen, ausgepumpt und allmählich auf 100° erwärmt, und die Substanz bei dieser Temperatur vollkommen getrocknet. Die Substanz kann im Stickstoffstrom in Phiolen, die zwei Ansätze besitzen, abgefüllt und nach Abschmelzen dieser Glasrohre beliebig lange aufbewahrt werden, oder, wenn das Kölbchen vorher gewogen war, unmittelbar zur Analyse verwendet werden.

2. Darstellung von Monoacetatomonojodsiloxen.

Wird Siloxen in der eben beschriebenen Weise mit einer Lösung von Jod in Essigsäureanhydrid behandelt, so entsteht Monojodmonoacetatosiloxen. Das Siloxen nimmt unter der Einwirkung der Jodlösung eine bräunliche Färbung an, die von adsorbiertem Jod herrühren dürfte. Mit der Stärke der Jodlösung nimmt auch die Stärkung der Färbung zu. Durch Auswaschen mit Äther ver-

schwindet die braune Farbe, und es hinterbleibt eine gelbgrüne Substanz, das Monoacetatomonojodsiloxen.

Die Jodierung wird am besten mit 1—2%igen Jodlösungen ausgeführt, die als Lösungsmittel neben Essigsäureanhydrid auch Äthyläther enthalten und zwar im Verhältnis 1:1 bis 1:3. Die Zugabe von Äthyläther erleichtert das Auswaschen der Verbindung. Starke Jodlösungen behindern die Bildung des Monoacetatomonojodsiloxens, da dann freies Jod teilweise allein mit dem Siloxen reagiert. Die schon jodierten Moleküle werden von der Jodessigsäureanhydrid-Additionsverbindung nicht mehr angegriffen.

Die Hydrolyse des Monoacetatomonojodsiloxens mit Wasser ergibt eine braunrote Dioxyverbindung des Siloxens unter Abspaltung der Substituenten als Essigsäure und Jodwasserstoff. Diese Abspaltung findet sehr leicht statt und verhindert ein Abbrennen der Substanz an der Luft, da die entstehende Essigsäure das Pulver feucht hält. An der Luft findet demnach zum Unterschied vom Siloxen, das sofort abbrennt, langsame Hydrolyse und langsame Oxydation statt. Gegen Schlag zeigt sich das Monoacetatomonojodsiloxen in vollkommen trockenem Zustande empfindlich: Es tritt Verpuffung ein.

In derselben Weise, wie man in halogensubstituierten Siloxenen mit Hilfe von organischen Aminen das Halogen durch die Aminogruppe ersetzen kann (1), läßt sich auch das Monoacetatomonojodsiloxen mit Hilfe von Ammoniak oder organische Aminen in die entsprechenden Diaminosiloxene überführen, die braunrote Färbung besitzen.

3. Darstellung des Diacetatodibromsiloxens.

Bromlösungen von 1—10% Bromgehalt in reinem Essigsäureanhydrid oder in Äthylätheressigsäureanhydridgemischen führen nach der beschriebenen Auswaschmethode mit frischer Halogenlösung glatt zu dem gelb gefärbten Diacetatodibromsiloxen, das im Vergleich zum Monoacetatomonojodsiloxen nach der Umsetzung von anhaftender Halogenlösung mit Äther leicht gereinigt werden kann. Da die Reaktion mit starker Wärmetönung verläuft, müssen Filterapparat und Bromlösung mit Eis gekühlt werden, namentlich wenn mit stärkeren Bromkonzentrationen gearbeitet wird. Vorsichtshalber kann jede Substitution des Siloxens bei 0° ausgeführt werden, jedoch ist die Kühlung erst für Substitutionen notwendig, die mehr als zwei Substituenten ins Siloxenmolekül eintreten lassen.

Mit Wasser ergibt das Diacetatodibromsiloxen eine braunviolette Tetraoxyverbindung unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Essigsäure. Die Substanz ist noch feuchtigkeitsempfindlicher als das Monoacetatomonojodsiloxen und entzündet sich ebenfalls nicht an der Luft. Mit Ammoniak und Anilin bilden sich braunviolette Tetraaminosiloxene.

4. Darstellung des Monoacetatodibromsiloxens.

Bei der Bromierung von Siloxen in Gegenwart von Essigsäureanhydrid, wie sie eben besprochen wurde, entstehen pro Mol umgesetzten Siloxens zwei Mole Bromwasserstoff, die jedoch durch Zugabe von frischer Halogenlösung immer wieder von der Substanz entfernt werden. Fügt man zum Siloxen nur eine einmalige Portion Bromessigsäureanhydridlösung hinzu, die das zur Reaktion nötige Brom schon in genügender Menge enthält, so verbleibt der gesamte Bromwasserstoff bis zur völligen Umwandlung im Reaktionsgemisch. Die mit Äther ausgewaschene gelbliche Verbindung ist das Monoacetatodibromsiloxen. Der Bromwasserstoff hemmt demnach die Reaktion von Brom, Essigsäureanhydrid und Siloxen, die sonst zum Diacetatodibromsiloxen führt, in der Weise, daß die Umsetzung bei der Tristufe stehen bleibt. Das Wesen dieser Hemmung durch Bromwasserstoff ist noch nicht aufgeklärt worden, dürfte aber vielleicht auf die Bildung einer Bromwasserstoffadditionsverbindung zurückzuführen sein.

Die Darstellung des Monoacetatodibromsiloxens kann auch durch Bromieren von Siloxen in einer mit Bromwasserstoff gesättigten Essigsäureanhydridbromlösung erfolgen. Das Monoacetatodibromsiloxen ergibt bei der Hydrolyse eine violett-rote Trioxyverbindung.

Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß Brom-Essigsäureanhydridlösungen zum Unterschied von Jodessigsäureanhydridlösungen wegen der Bildung von Brom-Essigsäure, Acetylbromid usw. (7) nicht aufbewahrt werden können, sondern kurz vor Beginn der Bromierung hergestellt werden müssen. Auf diese Weise gelingt es, die Bromlösung vor Eintreten der zur Bromessigsäure usw. führenden Reaktion aufzubrauchen.

5. Darstellung des Tetrabromsiloxens und des Hexabromsiloxens.

Analog der Hemmung durch Bromwasserstoff bei der Reaktion zwischen Brom, Essigsäureanhydrid und Siloxen, verläuft die Hemmung auch bei der gewöhnlichen Bromierung mit verdünnter

Bromlösung, bei der in Gegenwart des entstehenden Bromwasserstoffs Tribromsiloxen(2) entsteht. Durch Wegwaschen des Bromwasserstoffs mit frischer Halogenlösung läßt sich diese hemmende Wirkung aufheben, und man gelangt zu einem gelben Tetrabromsiloxen. Dieses bildet sich ganz gleich, ob man von Siloxen, Monobromsiloxen oder Tribromsiloxen ausgeht, und ist somit das Endprodukt der Bromierung bei gemäßigter Bromkonzentration. Die Bromierung wird in Schwefelkohlenstoff vorgenommen und die Bromkonzentration kann bis 20 cm^3 Brom auf 100 cm^3 Lösung betragen. Schwache Bromkonzentration (1—5 g Brom in 100 cm^3 Lösungsmittel) und gutes Nachwaschen sind vorzuziehen, da dadurch eine zu starke Bildung von Bromwasserstoff vermieden und ein leichteres Entfernen des gebildeten Bromwasserstoffs erreicht wird.

Das Hydrolyseprodukt des Tetrabromsiloxens ist eine rotviolette Tetraoxyverbindung.

Geht man bei der Bromierung von Siloxen in Schwefelkohlenstoff zu äußerst starken Bromkonzentrationen (50 cm^3 Brom auf 50 cm^3 Schwefelkohlenstoff) über und wäscht das gebildete Produkt mit derselben Bromlösung lange aus, so erreicht man die höchste Wasserstoffsubstitutionsstufe des Siloxens, das orangegelbe Hexabromsiloxen. Zu Beginn der Bromierung muß gut gekühlt werden, und die Bromlösung vorsichtig zugesetzt werden. Es ist empfehlenswert, die Bromlösung nicht direkt auf das trockene Siloxenpulver zu gießen, da einseitige Überhitzung und Zersetzung stattfinden kann. Man überschichtet das Siloxen mit etwas Schwefelkohlenstoff und gießt dann erst die Bromlösung in kleinen Portionen unter gutem Schütteln zu.

Als Ausgangssubstanz zur Herstellung der Hexaverbindung kann man sämtliche Bromderivate des Siloxens benutzen. Eine Analyse dieser Verbindung, die am Schluß der Arbeit angegeben ist, ergab bisher noch nicht ganz befriedigende Resultate. Das Verhältnis von Brom zu Silicium beträgt 5,712 : 6 statt 6 : 6. Dieser Fehlbetrag an Brom ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Entfernung des die Substitution hemmenden Bromwasserstoffs noch nicht völlig erreicht war.

Die Hydrolyse des Hexabromsiloxens ergibt das tiefschwarze Hexaoxysiloxen, das im trockenen Zustande sehr heftig explodiert(4).

Analytische Methoden.

Die analytische Ermittlung der Bestandteile dieser Verbindungen wurde im wesentlichen wie bei den schon früher untersuchten Halogensiloxenen ausgeführt.

Die in einem evakuierten Kölbchen abgewogene Substanz wird ohne Luftzutritt hydrolysiert und nach der Hydrolyse auf ein offenes Filter gebracht und vollständig ausgewaschen. Ein Teil des Filtrates dient zur Bestimmung des Halogens und der Essigsäure. Aus einem anderen Teil werden die geringen Mengen Siliciumverbindungen, die sich im Gesamtfiltrat befinden als SiO_2 bestimmt und der Hauptmenge der Kieselsäure, die zur Siliciumbestimmung dient, hinzugefügt. Zur Siliciumbestimmung wird der Filterrückstand mit Ammoniak zersetzt, und die entstandene Kieselsäure ausgeglüht und gewogen. Die schon im Ausgangsmaterial, dem Calciumsilicid, enthaltenen Verunreinigungen sind auch der Kieselsäure beigemengt und müssen getrennt bestimmt werden. Die Mengen dieser Verunreinigungen werden sowohl von der zu analysierend, als auch von der Kieselsäure abgezogen.

Bestimmung des Halogens und der Essigsäure.

In einem Teil des Filtrats wird mit Barytwasser die Gesamtacidität, der durch Hydrolyse abgespaltenen Säuren, also Halogenwasserstoffsäure und Essigsäure bestimmt. Der Halogengehalt wird aus einem anderen Teil dieser Lösung gravimetrisch oder durch Titrieren nach Volhard ermittelt. Aus dieser Halogenbestimmung errechnet sich eine gewisse Acidität für die Halogenwasserstoffsäure, die von der gefundenen Gesamtacidität der Lösung abgezogen wird und somit den Essigsäurewert ergibt.

Bestimmung der Kieselsäure und der Verunreinigungen.

Der nach der Hydrolyse verbleibende Filterrückstand wird mit dem Filter zusammen in einer Platinschale durch Zufügen von Ammoniak völlig in Kieselsäure verwandelt und zur Trockne gedampft. Die Verunreinigungen, die in der Kieselsäure enthalten sind, bestehen aus Silicium, Calciumsilicid und Eisensilicid, die aus dem Ausgangsmaterial stammen. Das Silicid wurde im Laboratorium nach dem Verfahren von Goldschmidt (D. R. P. 199193, Kl. 12i 37 und D. R. P. 204567, Kl. 12i, 37) aus reinem Calciumoxyd dargestellt, das unter Zugabe von Flußmitteln durch sehr sorgfältig gereinigtes Silicium reduziert wurde. Der Gehalt an Eisensilicid ($FeSi_2$) ist in diesen Präparaten gegenüber den technischen Produkten, die nach dem gleichen Verfahren gewonnen werden, außerordentlich herabgesetzt, während der Gehalt an freiem Silicium ungefähr der gleiche bleibt. Bei der Darstellung des Siloxens bleibt ein kleiner Rest an Calciumsilicid unangegriffen, der somit als Verunreinigung für sich bestimmt werden muß.

Die Hauptmenge an Kieselsäure und die Verunreinigungen werden folgendermaßen ermittelt:

Die zur Trockne gedampfte Kieselsäure wird mit starker Salzsäure versetzt, wobei das Calciumsilicid in Silicon (2) umgewandelt wird. Diese geringen Mengen Silicon werden nach Abdampfen der Salzsäure durch Ammoniakzusatz in Kieselsäure verwandelt. Dieser Vorgang, das Zugeben von Ammoniak und Salzsäure wird wiederholt. Nach dem Eindampfen zur Trockne wird konzentrierte Salzsäure zugefügt und nach einiger Zeit, nach Zugabe von heißem Wasser, der gesamte Schaleninhalt auf ein Filter gebracht und ausgewaschen.

Im Filtrat befindet sich das Calcium und gelöste Kieselsäure. Diese Lösung wird eingedampft, im Trockenschrank längere Zeit auf 110° erhitzt, mit Salzsäure angefeuchtet und auf einem Filter ausgewaschen. Im Filtrat wird das Calcium als Oxalat bestimmt. Die auf dem Filter befindliche Kieselsäure wird mit der Hauptmenge der Kieselsäure vereinigt, durch Glühen in SiO_2 umgewandelt und gewogen. Eisensilicid und freies Silicium werden, wie schon in früheren Arbeiten angegeben, dadurch bestimmt, daß die Kieselsäure mit Flußsäure bei Gegenwart von Salzsäure abgeraucht wird. Das zurückbleibende Eisenchlorid dient zur Eisenbestimmung; das unangegriffene, elementare Silicium wird als solches gewogen. Zu der auf diesem Wege bestimmten Kieselsäure muß noch der Teil hinzugefügt werden, der aus einem Teil des Filtrates bestimmt wird, welches nach der Hydrolyse der ursprünglichen Verbindung erhalten wurde.

Parallel mit der eben geschilderten Analyse der Siliciumverbindungen wird eine Bestimmung des mit Laugen entwickelten Wasserstoffes ausgeführt. Näheres über diese Bestimmung, die auch eine Vergleichbestimmung des in der Verbindung enthaltenen Siliciums gestattet, findet sich in der Arbeit von Kautsky und Thiele (4). Der Zweck dieser Bestimmung ist, den Substitutionsgrad zu erkennen, also die Oxydationsstufe der Verbindungen festzustellen.

Da in diesen Verbindungen die Liganden nicht in einem ganzzahligen Verhältnis stehen, so ist es nicht statthaft, die theoretisch zu erwartenden Wasserstoffwerte aus angenommenen Verbindungen zu berechnen, in welchen die Substituenten in ganzzahligem Verhältnis vorliegen. Es handelt sich nicht um eine Bestimmung des in der Verbindung enthaltenen Wasserstoffs, sondern lediglich um die Feststellung, ob die eingetretenen Liganden tatsächlich direkt an das Silicium gebunden sind. Man muß demnach die jeweils analytisch ermittelten Verhältniszahlen der die Verbindung zusammensetzenden Elemente als Grundlage zur Berechnung des theoretischen Wasserstoffwertes annehmen. Zur Berechnung der Verhältniszahlen wird in den Substanzen für das Silicium der Wert 6 angenommen, da es sichergestellt ist, daß dem Siloxen die Formel $Si_6O_3H_6$ zukommt. Es zeigt sich dabei, daß die Liganden, Halogen und Essigsäure, Abweichungen von einem ganzzahligen Verhältnis zueinander zeigen, während jedoch die Summe der beiden Substituenten in einem ganzzahligen Verhältnis zu dem Silicium stehen, so daß tatsächlich di- und tetrasubstituierte Siloxene erhalten wurden.

Analysen.

Analytische Bestimmung des Monojodmonoacetatosiloxens.

	I	II	III
mg eingewogen . . .	884,1	964,8	627,3
„ Verunreinigungen .	34,0	37,9	22,5
mg Reinsubstanz . . .	850,1	926,9	604,8
„ reines SiO_2 . . .	757,5	822,5	519,9
% Si	41,61	42,21	40,16
% J	29,01	27,99	28,38
% CH_3COOH	16,37	16,47	17,03
Verhältnis:			
Si : J : CH_3COOH = 6 :	: 0,9248 : 1,122	: 0,8796 : 1,095	: 0,9374 : 1,209
Si : (J + CH_3COOH) . .	6 : 2,047	6 : 1,9746	6 : 2,1464

Wasserstoffbestimmung dieser Substanz mit Ammoniak:

	I		II	
mg eingewogen . . .	454,3		571,4	
„ Verunreinigungen .	21,4		14,5	
mg Reinsubstanz . .	432,9		556,9	
„ reines SiO_2 . . .	383,9		486,1	
	best.	ber.	best.	ber.
% Si	41,73	41,67	40,83	42,33
H_2 in cm^3	241,3	237,3	315,0	315,8

Als Mittel folgt aus allen Analysen $Si : (J + CH_3COOH) = 6 : 2{,}056$. Trotz des ungleichen Verhältnisses der Substituenten zueinander wird nichts an dem Verhältnis 6 Silicium zu 2 Substituenten geändert.

Analytische Bestimmung des Diacetatodibromsiloxens.

	I	II	III
mg eingewogen . . .	935,4	975,4	353,8
„ Verunreinigungen .	26,8	33,3	17,3
mg Reinsubstanz . . .	908,6	942,1	336,5
„ reines SiO_2 . . .	615,2	654,7	227,5
% Si	31,63	32,47	32,70
% Br	34,96	35,89	34,65
% CH_3COOH . . .	20,70	19,73	21,61
Verhältnis:			
$Si : Br : CH_3COOH = 6 :$	: 2,270 : 1,863	: 2,329 : 1,733	: 2,232 : 1,885
$Si : (CH_3COOH + Br)$.	6 : 4,133	6 : 4,062	6 : 4,117

Wasserstoffbestimmung dieser Substanz mit Ammoniak:

	I		II	
mg eingewogen . . .	810,7		560,3	
„ Verunreinigungen .	28,7		19,5	
mg Reinsubstanz . .	782,0		540,8	
„ reines SiO_2 . . .	522,6		367,4	
	best.	ber.	best.	ber.
% Si	31,22	33,03	31,74	33,22
H_2 in cm^3	261,0	260,2	184,6	184,0

Als Mittel aus sämtlichen Analysen folgt:

Si zu (Br + CH_3COOH) wie 6 : 4,104.

Analytische Bestimmung des Monoacetatodibromsiloxens.

Analyse 1 wurde unter Zuhilfenahme einer mit Bromwasserstoff gesättigten Essigsäureanhydridbromlösung ausgeführt. Bei den Analysen 2 und 3 wurde der bei der Reaktion entstandene Bromwasserstoff als Hemmungsmittel benutzt.

	I	II	III
mg eingewogen . . .	494,5	1623,4	1008,2
„ Verunreinigungen .	17,9	113,5	71,9
mg Reinsubstanz . . .	476,6	1509,9	936,3
„ reines SiO_2 . . .	382,0	1186,3	760,0
% Si	37,45	36,71	37,92
% Br	39,60	33,29	34,77
% CH_3COOH . . .	11,31	15,30	13,50
Verhältnis:			
Si : Br : CH_3COOH = 6 :	: 2,227 : 0,8613	: 1,911 : 1,189	: 1,932 : 0,999
Si : (Br + CH_3COOH) .	6 : 3,0885	6 : 3,100	6 : 2,931

Als Mittel aus sämtlichen Analysen folgt:

$$Si : (Br + CH_3COOH) = 6 : 3{,}0398.$$

Analytische Bestimmung des Tetrabromsiloxens.

Für Analyse 1 wurde Siloxen als Ausgangssubstanz benutzt, während bei Anlyse 2 vom Monobromsiloxen ausgegangen wurde.

	I		II	
mg eingewogen . . .	963,8		585,0	
„ Verunreinigungen .	31,6		22,8	
mg Reinsubstanz . .	932,2		562,2	
„ reines SiO_2 . . .	605,1		376,5	
	best.	ber.	best.	ber.
% Si	30,33	31,29	31,29	31,29
% Br	57,81	59,42	57,00	59,42
Verhältnis:				
Si : Br	6 : 4,016		6 : 3,837	

Wasserstoffbestimmung dieser Substanz mit Ammoniak:

	I	
mg eingewogen	833,8	
„ Verunreinigungen .	31,4	
mg Reinsubstanz . . .	802,4	
„ reines SiO_2	525,3	
	best.	ber.
% Si	30,59	31,29
H_2 in cm^3	289,2	267,0

Als Mittel folgt aus sämtlichen Analysen: $Si : Br = 6 : 3{,}9265$.

Analytische Bestimmung des Hexabromsiloxens.

	I	
mg eingewogen	1024,0	
„ Verunreinigungen . .	31,7	
mg Reinsubstanz . . .	992,3	
„ reines SiO_2	544,8	
	best.	ber.
% Si	25,65	24,19
% Br	69,55	68,91

Verhältnis: Si : Br = 6 : 5,712.

Zusammfassung.

1. Als neue Substitutionsstufen des Siloxens wurden beim Behandeln von Siloxen mit verdünnten Essigsäureanhydrid-Halogenlösungen analytisch gut definierte di- und tetrasubstituierte Siloxene dargestellt, die gleichzeitig neben Halogen auch Essigsäure enthalten. Die Jodierung in Essigsäureanhydrid ergibt ein Monoacetatomonojodsiloxen, während die Bromierung in Essigsäureanhydrid ein Diacetatodibromsiloxen entstehen läßt. Das Diacetatodibromsiloxen bildet sich nur bei dauernder Entfernung des bei der Reaktion entstehenden Bromwasserstoffs.

2. Der gleichzeitige Eintritt von Essigsäure und Halogen wird durch das Vorhandensein von Essigsäureanhydridadditionsverbindungen erklärt, die als Ganzes mit dem Siloxen reagieren.

3. Essigsäure und Essigsäureanhydid (wie auch die Glieder der homologen Reihe) wirken erst beim Erwärmen langsam auf das Siloxen ein, wobei eine geringe Substitution des Wasserstoffs durch den Acetatrest stattfindet.

4. Bei Gegenwart von Bromwasserstoff bildet sich an Stelle der tetrasubstituierten, bromhaltigen Verbindungen nur trisubstituierte Siloxene. Statt Diacetatodibromsiloxen bildet sich bei der Bromierung in Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Bromwasserstoff das analytisch bestimmte Monoacetatodibromsiloxen. Beim Behandeln von Siloxen mit verdünnten Bromlösungen in indifferenten Lösungsmitteln entsteht das schon bekannte Tribromsiloxen, wenn man den bei der Reaktion entstehenden Bromwasserstoff nicht entfernt. Schafft man hierbei den Bromwasserstoff fort, so gelangt man ebenfalls zu einem tetrasubstituierten Siloxen und zwar zu dem Tetrabromsiloxen.

5. Bei der Einwirkung sehr starker Bromlösungen geht die Substitution bei fortdauerndem Wegwaschen des Bromwasserstoffs weiter bis zur Bildung eines Hexabromsiloxens.

6. Durch Hydrolyse und Aminolyse (mit Ammoniak oder organischen Aminen) lassen sich aus all diesen Verbindungen die entsprechenden, stark gefärbten Oxyverbindungen bzw. Aminoverbindungen herstellen.

7. Die Färbungen der aus den neuen acetathaltigen Siloxenen hergestellten Di-, Tri- und Tetraoxyverbindungen und Aminoverbindungen sind viel intensiver und dunkler, als die Färbungen der aus den entsprechenden reinen Halogenverbindungen hergestellten Oxy- und Aminoverbindungen. Diese Unterschiede beruhen möglicherweise auf einer verschiedenen Stellung der Substituenten zueinander.

Herrn Prof. FREUNDLICH danken wir bestens für das rege Interesse, das er unserer Arbeit entgegengebracht hat.

Literatur.

1) KAUTSKY u. HERZBERG, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **139** (1924), 135.
2) KAUTSKY, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **111** (1921), 209.
3) KAUTSKY u. HERZBERG, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **147** (1925), 81.
4) KAUTSKY u. THIELE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **144** (1925), 197.
5) PFEIFFER, Organische Molekularverbindungen II (1922), 4a.
6) KAUTSKY u. THIELE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **152** (1926), 342.
7) URECH, *Ber.* **13** (1880), 1787.
8) KRUYT u. VAN DUIN, *Rec. d. trav. chim. d. P.-B.* **40** (1921), 249.

Berlin-Dahlem, *Kaiser Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Dezember 1927.