

ten der Einwirkung von Wasser auf die verschiedenen Monosilanbromide<sup>1)</sup> ist  $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$  das einzige gasförmige und daher vermutlich unschwer von allen anderen Reaktionsprodukten zu trennen.

Bei der Leichtigkeit, mit welcher das Disiloxan entsteht, dürfte die Synthese weiterer Siloxane keine grundsätzlichen Schwierigkeiten bereiten und als eine Frage des Aufwands an Zeit und Mühe zu betrachten sein. Man könnte z. B. an die Darstellung von  $\text{Si}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{Si}_2\text{H}_5$  aus  $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Br}$ , von  $\text{SiH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{SiH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{SiH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{SiH}_3$  aus Bromdisiloxan,  $\text{SiH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{SiH}_2\text{Br}$ , oder auch von »gemischten« Siloxanen, etwa  $\text{Si}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{SiH}_3$  aus  $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Br}$  und  $\text{SiH}_3\text{Br}$  denken.

## 229. Alfred Stock, Carl Somieski und Robert Wintgen: Siliciumwasserstoffe. IV: Oxo-monosilan $\text{SiH}_2(\text{O})$ (Prosiloxan).

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 18. Oktober 1917.)

[Vorgetragen in der Sitzung vom 22. Oktober von Hrn. A. Stock.]

Wie die anderen Bromide des Monosilans wird auch das Dibrommonosilan,  $\text{SiH}_2\text{Br}_2$ , durch Wasser augenblicklich unter Bildung von Bromwasserstoff zersetzt. Es entsteht dabei zunächst ein neuer flüchtiger Stoff, vermutlich die in ihrer Formel dem Formaldehyd entsprechende Verbindung  $\text{SiH}_2(\text{O})$ , Oxo-monosilan, welche sich allmählich zu einem festen unlöslichen Polymerisationsprodukt,  $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$ , kondensiert. Da das erste flüchtige Reaktionsprodukt langsam durch Wasser angegriffen wird, wobei offenbar OH an Stelle von H tritt, entwickeln sich bei der Reaktion nebenher kleine Mengen von Wasserstoff. Wegen seiner engen Beziehungen zu den »Siloxanen«, den Verbindungen, welche die Gruppe SiOSi enthalten, nennen wir das Oxo-monosilan »Prosiloxan« (vergl. die folgende Abhandlung).

Wir brachten<sup>2)</sup> 0.8356 g  $\text{SiH}_2\text{Br}_2$  mit etwa  $1\frac{1}{2}$  ccm Wasser zusammen. Nach Abdestillieren des überschüssigen Wassers, des entstandenen Bromwasserstoffs und der flüchtigen siliciumhaltigen Substanz blieb das erwähnte feste Polymerisationsprodukt  $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$  zu-

<sup>1)</sup> Über die Reaktion von Wasser mit  $\text{SiH}_2\text{Br}_2$  vergl. die folgende Mitteilung.  $\text{SiHBr}_3$  liefert mit Wasser festes »Silico-ameisensäureanhydrid«,  $\text{SiBr}_4$  Kieselsäure.

<sup>2)</sup> Wieder unter Benutzung unserer Vakuum-Apparatur; B. 60, 989[1917].

rück. Neben ihm beobachteten wir in dem nichtflüchtigen Teil der Reaktionsprodukte vereinzelte zähe Tröpfchen, welche allmählich trüb wurden und dabei offenbar auch in jenes feste Polymere übergingen.

$[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$  ist eine weiße, feste, amorphe, geruchlose, äußerlich der Kieselsäure gleichende Substanz, welche sich an der Luft nicht verändert und durch Wasser auch bei  $100^\circ$  nicht angegriffen wird.

Analyse: Das polymere Prosiloxan löst sich in Natronlauge glatt unter Wasserstoff-Entwicklung auf:  $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x + \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$ . Wir erhielten aus 12.0 mg Substanz durch Einwirkung von 10 prozentiger Natronlauge 10.5 ccm Wasserstoff; berechnet sind 11.6 ccm Wasserstoff. Der kleine Fehlbetrag erklärte sich dadurch, daß die Substanz bei der Darstellung durch das Wasser etwas zersetzt worden war (siehe oben), wobei Wasserstoff abgegeben wurde. In der alkalischen Lösung, welche ganz halogenfrei war, wurde unter allen Vorsichtsmaßregeln (mit frisch destillierter Salzsäure angesäuert; Platinfgefäße) das Silicium als  $\text{SiO}_2$  bestimmt. Wir fanden 16.1 mg  $\text{SiO}_2 = 7.6$  mg Si; ber. 7.3 mg Si. Eine zweite Bestimmung mit 21.4 mg Substanz ergab 27,2 mg  $\text{SiO}_2 = 12.8$  mg Si; ber. 13.1 mg Si. Um ganz sicher zu gehen, bestimmten wir das Silicium noch auf andere Weise, indem wir die Substanz (18.8 mg) im Platintiegel mit frisch destilliertem Ammoniak erwärmten, zur Trockne brachten, den Rückstand glühten und das entstandene  $\text{SiO}_2$  wogen: gef. 23.4 mg  $\text{SiO}_2 = 11.0$  mg Si; ber. 11.5 mg Si. An der Bruttoformel  $\text{SiH}_2\text{O}$  ist nach diesen Analysen nicht zu zweifeln.

$[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$  erleidet beim Erwärmen im Vakuum bis  $300^\circ$  keine merkbare Veränderung. An der Luft entzündet es sich schon bei schwachem Erhitzen und brennt mit heller Flamme unter Bildung von siliciumhaltigem, bräunlichem Siliciumdioxid. Es löst sich weder in Wasser, noch in organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Essigester) und wird durch rauchende Salpetersäure nicht merklich angegriffen. Mit kochender konzentrierter Schwefelsäure entwickelt es  $\text{SO}_2$ . In Chlor fängt es bei Zimmertemperatur Feuer;  $\text{HCl}$  entweicht, und es hinterbleibt eine chlorhaltige Substanz, welche in der Hitze Siliciumchlorid abspaltet.

Bei der Nichtflüchtigkeit und Unlöslichkeit der Substanz ist eine Molekulargewichtsbestimmung nicht möglich. Die genannten Eigenschaften machen aber wahrscheinlich, daß die Verbindung stark polymerisiert ist. Durch Polymerisierung des Prosiloxans entstehen »ringförmige« Siloxane mit gleicher Zahl von Silicium- und Sauerstoffatomen,  $\text{H}_2\text{Si} \cdot \text{O} \cdot \text{SiH}_2$  (Disilidioxan),  $\text{H}_2\text{Si} \cdot \text{O} \cdot \text{SiH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SiH}_2$  (Trisil-

trioxan) usw.

Das nach dem Abdestillieren der flüchtigen Produkte, welche sich bei der Reaktion des  $\text{SiH}_2\text{Br}_2$  mit Wasser gebildet hatten, zurückbleibende  $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$  wog nur 74.7 mg, während aus den verwendeten

835.6 mg  $\text{SiH}_2\text{Br}_2$  bei quantitativer Umwandlung 203.5 mg hätten entstehen können. Der größere Teil des Siliciums war also noch im Destillat enthalten. Leider gelang es nicht, die flüchtige Siliciumverbindung<sup>1)</sup> von dem bromwasserstoff-haltigen Wasser zu trennen. Der Unterschied in der Flüchtigkeit war zu klein, als daß er eine quantitative Trennung erlaubt hätte; auch polymerisierte sich die Substanz dauernd weiter zu dem oben beschriebenen nicht mehr flüchtigen Kondensationsprodukt. Bei jeder Wiederholung der Destillation blieben neue Mengen des Polymeren zurück; dieses schied sich als hauchartig dünner Beschlag auf allen Glasteilen ab, die mit der flüchtigen Verbindung in Berührung kamen. Die Anwesenheit des Beschlags auch an Stellen, wo nichts davon zu sehen war, machte sich bei der späteren Reinigung des Apparats mit Natronlauge an der Wasserstoff-Entwicklung bemerkbar. Über die Flüchtigkeit der destillierbaren Siliciumverbindung und über die Schnelligkeit der Polymerisation gaben folgende Versuche einige Auskunft. Wir destillierten das gesamte vom zuerst entstandenen  $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$  (I) getrennte wäßrige Destillat noch einmal im Vakuum, wobei im Destillationsgefäß durch Polymerisation neu gebildetes  $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$  (II) zurückblieb, und fingen das Destillat in zwei etwa gleichen Fraktionen (III, die flüchtigere, und IV) auf. In II, III und IV wurde der Siliciumgehalt durch Behandeln mit Natronlauge usw. bestimmt: wir bekamen aus II 77.4 mg  $\text{SiO}_2 = 36.3$  mg Si, aus III 82.4 mg  $\text{SiO}_2 = 38.7$  mg Si, aus IV 2.8 mg  $\text{SiO}_2 = 1.3$  mg Si. Obwohl die Destillation schnell ausgeführt worden war, hatte sich also schon wieder fast die Hälfte der noch vorhandenen Siliciumverbindung in das Polymere verwandelt (II). Mit der ersten Hälfte des Destillats (III) ging die Hauptmenge der flüchtigen Siliciumverbindung über, mit der zweiten (IV) nur noch wenig; dies bewies, daß die Verbindung etwas flüchtiger war als Wasser. Rechnete man sämtliche analytisch nachgewiesenen Siliciummengen auf das Ausgangsmaterial  $\text{SiH}_2\text{Br}_2$  um, so fand man für I 307 mg, II 244 mg, III 260 mg, IV 9 mg, zusammen 820 mg  $\text{SiH}_2\text{Br}_2$ , während tatsächlich 836 mg angewendet wurden. Der kleine Fehlbetrag war vorauszusehen, weil sich, wie oben erwähnt wurde, etwas  $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$  auf der Innenfläche des Destillationsapparats abgeschieden und der analytischen Bestimmung entzogen hatte.

Leider gestattete unser geringer Vorrat an  $\text{SiH}_2\text{Br}_2$  nicht, weitere Versuche zur Reindarstellung der flüchtigen Verbindung zu machen. Möglicherweise ließe sich diese isolieren, wenn man  $\text{SiH}_2\text{Br}_2$  mit

<sup>1)</sup> Nach den Erscheinungen beim Destillieren schien im wesentlichen nur eine flüchtige Verbindung vorzuliegen.

recht wenig Wasser zersetzte und das Wasser nach Beendigung der Reaktion schnell durch ein Trockenmittel entfernte. Ausschluß von Wasser würde vielleicht auch die Entstehung des Polymeren hemmen. Man kann wohl annehmen, daß bei der Polymerisierung vorübergehende Wasseraufnahme unter Bildung von Zwischenprodukten [wie  $\text{SiH}_2(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{SiH}_2(\text{OH})$ ] eine Rolle spielt.

Vorläufig ist man bezüglich des Charakters der flüchtigen Verbindung auf Vermutungen angewiesen. Immerhin lassen sich gewisse Schlüsse aus den beobachteten Tatsachen ziehen. Da die beiden Wasserstoffatome des  $\text{SiH}_2\text{Br}_2$  bei der Reaktion mit Wasser an das Silicium gebunden bleiben — denn sie sind ja noch im Endprodukt  $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$  erhalten —, kommen als primäre Reaktionsprodukte nur  $\text{SiH}_2(\text{OH})_2$ , Dioxy-monosilan, und die aus diesem durch Wasserabspaltung entstehenden Verbindungen  $(\text{SiH}_2 \cdot \text{OH})_2\text{O}$ , 1,2-Dioxy-disiloxan, und  $\text{SiH}_2(\text{O})$ , Prosiloxan, in Frage. Die Flüchtigkeit des Reaktionsprodukts macht es wahrscheinlich, daß dieses ein noch nicht kondensierter Stoff ist. Eine gewisse Erhöhung des Siedepunkts gegenüber demjenigen des  $\text{SiH}_2\text{Br}_2$  (ca.  $60^\circ$ ) ist beim Ersetzen des Broms durch Sauerstoff zu erwarten<sup>1)</sup>. Da schon die substituierten Dioxy-monosilane außerordentlich leicht Wasser abspalten<sup>2)</sup>, und da nach den Erfahrungen über die Wasserabspaltung beim Oxy-monosilan,  $\text{SiH}_3 \cdot \text{OH}$ , und bei dessen organischen Substitutionsprodukten (vergl. die vorhergehende Mitteilung) auch  $\text{SiH}_2(\text{OH})_2$  leichter in  $\text{SiH}_2(\text{O})$  übergehen dürfte als seine organischen Abkömmlinge, so kann man wohl schließen, daß es  $\text{SiH}_2(\text{O})$  ist, welches aus  $\text{SiH}_2\text{Br}_2$  und Wasser zunächst monomer entsteht und sich dann polymerisiert.

Die Neigung zur Polymerisation ist auch bei den organisch-substituierten Prosiloxanen sehr stark. Kipping, der sich mit diesen Verbindungen eingehend beschäftigt hat, meint, sie existierten wohl überhaupt nicht in monomerer Form. Es gelang ihm und seinen Mitarbeitern, z. B. aus Gemischen der Polymerisationsprodukte  $[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_x$ ,

<sup>1)</sup> Die Literatur bietet nur einen Vergleichsfall:  $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ , eine unter 12 mm Druck bei etwa  $180^\circ$  siedende Flüssigkeit, und  $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OH})_2$ , das bei  $130^\circ$  schmilzt und nicht unzersetzt flüchtig ist. Das einfache Molekulargewicht ist für letztere Verbindung nachgewiesen.

<sup>2)</sup> Z. B. entsteht aus  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  und Wasser sofort  $[\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]_x$ . Bei den höheren Homologen sind die Dioxy-Verbindungen etwas beständiger; vergl. z. B. das eben erwähnte  $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OH})_2$ .

welche sich aus  $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OH})_2$  durch Einwirkung von Wärme, Säuren und Alkalien herstellen ließen, mittels Krystallisation annähernd einheitliche Polymere zu isolieren, deren Molekulargröße ermittelt werden konnte. Bei den am wenigsten kondensierten (am niedrigsten schmelzenden und am leichtesten löslichen) Formen wurde  $x$  etwa gleich 3 gefunden.  $[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_3$ , Hexaphenyl-trisiltrioxan,  $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , schmilzt bei  $188^\circ$ . Angesichts

der Umschmelzbarkeit des von uns dargestellten  $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$  muß man bei diesem für  $x$  wesentlich höhere Werte annehmen<sup>1)</sup>.

Wir haben hier einen neuen Beweis für das auffallende Bestreben des mit Sauerstoff verbundenen Siliciums, kondensierte Moleküle zu bilden. Es scheint, daß dieses Bestreben mit der Zahl der Si-O-Bindungen wächst. Noch schwach bei  $\text{SiH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{SiH}_3$  (und Abkömmlingen), steigt es bei  $\text{SiH}_2(\text{O})$  und  $\text{SiH}(\text{O}) \cdot \text{O} \cdot \text{SiH}(\text{O})$ , um bei  $\text{Si}(\text{OH})_2(\text{O})$ , der Kieselsäure, und bei  $\text{SiO}_2$ , dem Kieselsäureanhydrid, seine größte Stärke zu erreichen, so daß diese Verbindungen, ähnlich wie die organischen Substanzen höchster Molekülgröße, zu den kolloiden Stoffen gehören. Die sich vor unseren Augen abspielende Polymerisierung des  $\text{SiH}_2(\text{O})$  gewährt einen Einblick in die Wege, welche von der bunten, uns aus der organischen Chemie so vertrauten Welt der kleineren reaktionslustigen Moleküle in das starre Reich der Kieselsäuren führen.

Durch die Darstellung des  $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$  vermehrt sich unter Ausschaltung der Kieselsäuren die Zahl der Sauerstoff-Wasserstoff-Silicium-Verbindungen, welche als chemisch definiert gelten können, auf fünf: 1.  $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ , Disiloxan; 2.  $[\text{SiH}(\text{O}) \cdot \text{O} \cdot \text{SiH}(\text{O})]_x$ , polymeres Dioxo-disiloxan (sogen. »Silico-ameisensäureanhydrid«); 3.  $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$ , polymeres Prosiloxan, 4.  $[\text{SiO}(\text{OH}) \cdot \text{SiO}(\text{OH})]_x$ , polymeres Bis-(oxy-oxo)-disilan (sogen. »Silico-oxalsäure«), und 5.  $[\text{SiO}(\text{OH}) \cdot \text{Si}(\text{OH})_2 \cdot \text{SiO}(\text{OH})]_x$ , polymeres 1-3-Bis-(oxy-oxo)-2,2-dioxy-trisilan (sogen. »Silico-mesoxalsäure«). Bis auf die erste sind diese Substanzen Polymerisationsprodukte der einfachen Moleküle. Alle fünf werden, wie übrigens auch sämtliche Siliciumhydride, durch Natronlauge unter Bildung von Kieselsäure und Wasserstoff leicht zersetzt; 4 und 5 unter-

<sup>1)</sup> Sicherlich handelt es sich um Gemische verschiedener Polymerisationsstufen; vergl. die oben erwähnte Beobachtung nichtflüchtiger Tröpfchen, welche allmählich trüb wurden und in das andere Kondensationsprodukt übergingen, sowie das Auftreten der Gemische vieler Polymeren bei den organisch-substituierten Verbindungen.

scheiden sich von den anderen durch leichten Selbstzerfall, eine Folge der in diesen Stoffen vorhandenen Si.Si-Bindungen.

$[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$  befindet sich wahrscheinlich unter den Produkten, welche bei der Zersetzung von  $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$  durch Wasser entstehen <sup>1)</sup>.

### 230. Alfred Stock: Zur Nomenklatur der Siliciumverbindungen.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 18. Oktober 1917.)

[Vorgetragen in der Sitzung vom 22. Oktober von Hrn. A. Stock.]

Die in den voranstehenden Abhandlungen mitgeteilten Ergebnisse unserer Untersuchungen über neue Siliciumhydrid-Abkömmlinge veranlassen mich, noch einmal auf die kürzlich gemachten Vorschläge <sup>2)</sup> für eine rationelle Nomenklatur der Siliciumverbindungen zurückzukommen.

Die Ableitung der vielen, für die Siliciumchemie besonders charakteristischen Verbindungen, welche die Gruppe SiOSi, einmal oder wiederholt, enthalten, von wasserstoffhaltigen Stammformen, den »Siloxanen«, dem »Disiloxan«  $\text{SiH}_3.\text{O}.\text{SiH}_3$ , dem »Disildioxan«  $\text{SiH}_2.\text{O}.\text{SiH}_2$ , dem »Trisiltrioxan«  $\text{SiH}_2.\text{O}.\text{SiH}_2.\text{O}.\text{SiH}_2$  usw., muß

jetzt noch zweckmäßiger erscheinen, nachdem durch die Darstellung des  $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$  und des  $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$  nachgewiesen ist, daß diese Stammformen wirklich existieren. Die erwähnten Verbindungen nach Kipping <sup>3)</sup> als Anhydride von Dioxyverbindungen zu bezeichnen (z. B. nennt Kipping  $\text{SiR}_2.\text{O}.\text{SiR}_2.\text{O}.\text{SiR}_2.\text{O}.\text{SiR}_2$  »Tetraanhydro-

tetrakisdialkyl-silicandiol«), liegt um so weniger Veranlassung vor, als die Dioxyverbindungen vielfach überhaupt nicht existenzfähig sind.

Die Siloxane mit der gleichen Zahl von Silicium- und Sauerstoffatomen, das Disildioxan  $\text{SiH}_2.\text{O}.\text{SiH}_2$  usw., sind die Polymeren des

Oxo-monosilans  $\text{SiH}_2(\text{O})$ . Wegen dieser nahen Beziehungen ist es

<sup>1)</sup> S. die voranstehende Mitteilung.

<sup>2)</sup> Vergl. B. 49, 108 [1916]; 50, 169 [1917], sowie »Siliciumchemie und Kohlenstoffchemie« B. 50, 170 [1917].

<sup>3)</sup> Soc. 101, 2106 [1912].