

HUBERT SCHMIDBAUR, HERMANN HUSSEK und
FRITZ SCHINDLER

Zur Kenntnis der Trialkylsiloxy-aluminiumdihalogenide

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg
(Eingegangen am 5. September 1963)

Die durch Spaltung von Hexaalkyldisiloxanen bzw. Hexaalkylgermano-, -stanno- und -plumbosiloxanen mit Aluminiumtrihalogeniden erhältlichen Trialkylsiloxy-aluminiumdihalogenide $R_3SiOAlX_2$ ($R = CH_3, C_2H_5$; $X = Cl, Br$) sind nach Mol.-Gewichtsbestimmungen sowie IR- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen dimer. Die Umsetzung von Hexaalkyldisiloxanen mit Aluminiumtrijodid führte erstmals zu stabilen, dimeren Trialkylsiloxy-aluminiumdijodiden. Die Bindungsverhältnisse werden diskutiert.

Die Existenz von Verbindungen des Typs $R_3SiOAlX_2$ ($R = \text{Alkyl}, X = \text{Halogen}$) wurde erstmals im Jahre 1952 von russischen Autoren postuliert¹⁾. Die Verfasser beschrieben die Darstellung von Trialkylhalogensilanen durch Einwirkung von Aluminiumhalogeniden auf Hexaalkyldisiloxane und vermuteten bei der Reaktion



das intermediäre Auftreten von $R_3SiOAlX_2$ -Verbindungen, die auf diese Weise später tatsächlich isoliert wurden²⁻⁴⁾:



Hinsichtlich der angegebenen Eigenschaften der Substanzen stimmten die Autoren jedoch nicht völlig überein²⁻⁴⁾.

Während in den folgenden Jahren über den Mechanismus solcher Siloxanspaltungsreaktionen mit Aluminiumhalogeniden und anderen Lewis-Säuren umfangreiche Betrachtungen angestellt wurden⁵⁻¹³⁾, blieben die Struktur- und Bindungsverhältnisse der sehr stabilen Produkte¹⁴⁾ ohne Interesse. Die auffallende Tatsache, daß die Siloxanspaltung nach (2) auch bei der Verwendung von überschüssigem Aluminiumhalogenid

1) M. G. WORONKOW, B. N. DOLGOW und A. N. DMITRIEWA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **84**, 959 [1952]; C. A. **47**, 3228 [1953].

2) N. F. ORLOW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **114**, 1033 [1957]; C. A. **52**, 2742 [1958].

3) W. SIMMLER, Angew. Chem. **67**, 709 [1955].

4) A. H. COWLEY, F. S. FAIRBROTHER und N. SCOTT, J. chem. Soc. [London] **1959**, 717.

5) M. G. WORONKOW, „Chemie und praktische Anwendung siliciumorganischer Verbindungen“, 6. Ausg. d. Konferenzber., S. 136, Verlag d. Akad. d. Wiss. d. UdSSR, Leningrad 1961.

6) M. G. WORONKOW, Habilitationsschrift Moskau 1961.

7) E. WIBERG und U. KRÜERKE, Z. Naturforsch. **8b**, 608 [1953].

8) H. J. EMELEUS und M. ONYSZCHUK, J. chem. Soc. [London] **1958**, 604.

9) W. A. KRINER, A. G. MCDIARMID und E. C. EVERS, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1546 [1958].

10) M. C. HARVEY, W. H. NEBERGALL und J. S. PEAKE, J. Amer. chem. Soc. **79**, 1437 [1957].

11) G. FRITZ, Angew. Chem. **67**, 710 [1955].

12) H. SCHMIDBAUR und M. SCHMIDT, Chem. Ber. **94**, 1349 [1961].

13) M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, Chem. Ber. **93**, 878 [1960].

14) $(CH_3)_3SiOAlCl_2$ zersetzt sich erst bei ca. 195° , $(CH_3)_3SiOAlBr_2$ ist unzersetzt destillierbar²⁾.

auf der Stufe $R_3SiOAlX_2$ stehen bleibt und die Abspaltung des letzten Alkylhalogensilans erst bei höheren Temperaturen erreicht wird, war mit einer monomeren Struktur dieser Zwischenstufe nicht vereinbar¹⁴⁾. Die Auffindung dimerer $Al \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} O \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} Al$ -Vierringstrukturen bei anderen Alumosiloxanverbindungen^{9,15-18)} legte auch für diese Substanzen einen analogen Bau nahe. Daher haben wir an diesen Verbindungen Mol.-Gewichtsbestimmungen und spektroskopische Untersuchungen vorgenommen. Die fragliche Existenz bisher unbekannter Trialkylsiloxo-aluminiumdijodide¹⁹⁾ ließ diesbezügliche Versuche wünschenswert erscheinen. Gleichzeitig sollten die bisher angegebenen Darstellungsverfahren geprüft^{2-4,12)} und gegebenenfalls durch neue ergänzt werden.

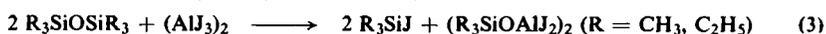
DARSTELLUNGSMETHODEN

1. Aluminiumhalogenidspaltung der Si—O—Si-Brücke in Disiloxanen

In Übereinstimmung mit anderen Autoren^{2,4)} fanden wir, daß Hexaalkyldisiloxane von Aluminiumchlorid und -bromid in übersichtlicher Reaktion schon unter milden Bedingungen rasch und quantitativ in Trialkylchlor- bzw. -bromsilane und Trialkylsiloxo-aluminiumdichlorid bzw. -bromid gespalten werden [Gl. (2)]. Die Ausbeuten sind bei gut kontrollierten Umsetzungen in einem organischen Lösungsmittel praktisch quantitativ, bei Abwesenheit eines solchen liegen sie etwas niedriger (Tab. 4).

Das hochpolymere, in organischen Lösungsmitteln unlösliche Aluminiumtrifluorid reagiert nicht mit Disiloxanen.

Durch Umsetzung von frisch dargestelltem, wasserfreiem Aluminiumtrijodid mit Hexamethyl- bzw. Hexaäthylidisiloxan unter milden Bedingungen ließen sich erstmals zwei Vertreter der Trialkylsiloxo-aluminiumdijodide isolieren:



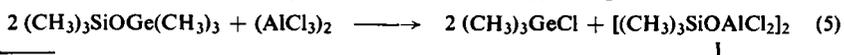
Die Reaktionen erfordern sorgfältiges Arbeiten unter Ausschluß von Licht und Feuchtigkeit bei tiefen Temperaturen, um den Zerfall der Produkte (Abspaltung von Trialkyljodsilan) zu verhindern:



Dieser Zerfall erfolgt bei den entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen erst bei weit höheren Temperaturen (Tab. 6).

2. Aluminiumhalogenidspaltung von Alkylheterosiloxanen mit Si—O—Ge-, Si—O—Sn- und Si—O—Pb-Gruppierungen

In einer früheren Arbeit¹²⁾ zeigten wir, daß Hexamethylgermanosiloxan bei der Einwirkung von $AlCl_3$ unter ausschließlicher Ge—O-Spaltung leicht in Trimethylchlorgerman und Trimethylsiloxo-aluminiumdichlorid (I) übergeführt wird:



¹⁵⁾ $R_3SiOAlX_2$ -Verbindungen wurden bisher ausschließlich monomer formuliert und Mol.-Gewichtsbestimmungen wurden unseres Wissens nicht durchgeführt^{2-4, 6, 12)}.

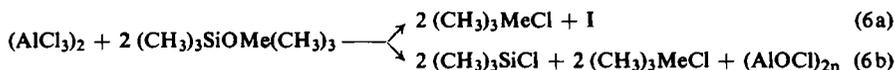
¹⁶⁾ H. SCHMIDBAUR und M. SCHMIDT, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1069 [1962].

¹⁷⁾ P. J. WHEATLEY, J. chem. Soc. [London] **1963**, 2562.

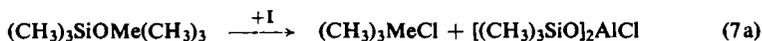
¹⁸⁾ H. SCHMIDBAUR, J. Organometal. Chem. **1**, 28 [1963]; Chem. Ber. **96**, 2696 [1963].

¹⁹⁾ M. G. WORONKOW und Y. J. KUDOBIN, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abtl. Chem. Wiss. **1956**, 713; C. A. **51**, 1819 [1957].

Analoge Versuche an Hexamethylstanno- und Hexamethylplumbosiloxan²⁰⁻²²⁾ haben jetzt ergeben, daß deren AlCl_3 -Spaltungsreaktionen nicht so einheitlich verlaufen. Nach Gl. (6a, b) entstehen nicht nur Trimethylchlorstannan (-plumban) und I, sondern auch etwas Trimethylchlorsilan und Aluminiumoxidchlorid ($\text{Me} = \text{Sn, Pb}$):



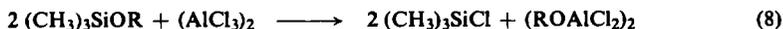
Dieser Reaktionsablauf war überraschend, da man auf Grund der im Vergleich zur Si—O-Bindung weit höheren Polarität der Sn, Pb—O-Bindungen^{21, 22)} ausschließlich Sn, Pb—O-Spaltung hätte erwarten sollen. Die jeweils quantitativen Ausbeuten an $(\text{CH}_3)_3\text{MeCl}$ rechtfertigen die Annahme, daß die Primärspaltung tatsächlich nach Gl. (6a) stattfindet. Dieser Ablauf wird aber wahrscheinlich durch Folgereaktionen verschleiert. Die sehr hohe Reaktivität der Heterosiloxane gegenüber AlCl_3 und I²³⁾ bedingt offenbar eine sofortige Weiterreaktion des Primärprodukts zu instabilem Bis(trimethylsiloxo)-aluminiummonochlorid, welches spontan in $(\text{AlOCl})_n$ und Hexamethyldisiloxan zerfällt:



Das so gebildete $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ reagiert dann nach Gl. (2) in gewohnter Weise, so daß auf diesem Umweg das Auftreten sämtlicher Produkte auch ohne die Annahme einer a priori unwahrscheinlichen direkten Si—O-Trennung nach Gl. (6b) erklärbar ist. Ein Verlauf nach Gl. (7a) ist bei den Umsetzungen mit wenig reaktionsfähigem Hexamethyldisiloxan oder -germanosiloxan nicht möglich, so daß dort ausschließlich die Primärspaltung erfolgt [Gl. (2) und (5)].

3. Aluminiumhalogenidspaltung von Alkoxy- bzw. Aroxysilanen^{5,6)}

Unsere Untersuchungen über den Verlauf der Spaltungsreaktionen bei Verbindungen des Typs $(\text{CH}_3)_3\text{Si—O—R}$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_4\text{H}_9, i\text{-C}_4\text{H}_9, t\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ und $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$) mit Aluminium- und Galliumchlorid ergaben, daß in allen Fällen ausschließlich Si—O-Spaltung erfolgt, während die C—O-Bindung erhalten bleibt:



Die Ausbeuten an Trimethylchlorsilan waren jeweils nahezu quantitativ. Die als Nebenprodukt anfallenden Alkoxyaluminiumdichloride waren jedoch nicht in allen Fällen isolierbar, sondern neigten zur Verharzung und thermischen Spaltung bei der Destillation, so daß ihre Reinheit und vor allem ihre Ausbeuten stellenweise zu wünschen übrig ließen (Tab. 5).

20) H. SCHMIDBAUR und M. SCHMIDT, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2963 [1961].

21) H. SCHMIDBAUR, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2336 [1963].

22) H. SCHMIDBAUR und H. HUSSEK, J. Organometal. Chem., im Druck.

23) Bei Raumtemperatur und ohne Lösungsmittel reagiert $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPb}(\text{CH}_3)_3$ mit AlCl_3 unter Feuererscheinung und Abscheidung eines Bleispiegels an der Gefäßwandung.

Reaktionen nach Gl. (8) sind demnach auch bei Verwendung von Carbosiloxanen mit stark verzweigten Alkoxyresten (Begünstigung der C—O-Spaltung durch Mesomeriestabilisierung des Carboniumions) nicht zur Darstellung von Trialkylsiloxy-aluminiumdihalogeniden geeignet²⁴⁻²⁷⁾.

EIGENSCHAFTEN UND MOLEKULARGEWICHTE

Die von uns nach den genannten Verfahren hergestellten Verbindungen des Typs $(R_3SiOAlX_2)_2$ sind farblose, kristalline und stark feuchtigkeitsempfindliche Substanzen, deren Schmelz- und Siedepunkte in Tab. 6 zusammengestellt sind. Diese Konstanten stimmen, soweit solche bekannt sind, gut mit den von russischen Autoren angegebenen überein²⁾. Die Verbindungen sind zwar größtenteils gegenüber Licht und trockener Luft stabil, ihre Handhabung erfordert jedoch Ausschluß von Feuchtigkeit. Die wesentlich weniger stabilen Jodderivate sind nur bei Abwesenheit von Licht und Sauerstoff einigermaßen haltbar.

Die thermische Stabilität der Verbindungen nimmt mit zunehmendem Atomgewicht des Halogens stark ab, so daß die Jodverbindungen sich bei um etwa 100° niedrigeren Temperaturen zersetzen wie die entsprechenden Chlorderivate. Die Zersetzung verläuft analog Gl. (4) (Zersetzungstemperaturen s. Tab. 6).

Um die vermutete dimere Struktur zu beweisen, führten wir an allen Verbindungen kryoskopische Mol.-Gewichtsbestimmungen in Benzol durch. Wie die in Tab. 6 zusammengestellten Werte eindeutig zeigen, sind die Trialkylsiloxy-aluminiumdihalogenide tatsächlich dimer.

Entsprechend den hohen Siedepunkten und den thermischen Eigenschaften der Verbindungen, kommt diesen dimeren Formen beachtlich hohe Stabilität zu, was besondere Bindungsverhältnisse vermuten läßt.

¹H-NMR-SPEKTREN

Mit Ausnahme von $[(C_2H_5)_3SiOAlJ_2]_2$, das wegen seiner Schwerlöslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff nicht vermessen werden konnte, nahmen wir von allen Trialkylsiloxy-aluminiumdihalogeniden die Protonenresonanzspektren unter hoher Auflösung auf.

1. Trimethylsiloxy-aluminiumdihalogenide

Die Protonen der Verbindungen dieser Reihe zeigen in allen Fällen jeweils nur ein scharfes Signal, das in üblicher Weise von schwachen, symmetrisch zum Hauptsignal angeordneten „Satellitenbanden“, entstanden durch die Kopplungsvorgänge ¹H-¹³C und ¹H-²⁹Si, begleitet ist. Dies beweist, daß die beiden im Molekül enthaltenen Siloxygruppen strukturell identische Positionen einnehmen. Die kürzlich vorgeschlagenen unsymmetrischen Molekülstrukturen folgender Formel werden damit sicher ausgeschlossen⁶⁾:

²⁴⁾ Dieses Ergebnis steht mit den Befunden bei analogen Spaltungen mit Borhalogeniden in Einklang^{7, 25, 26)}.

²⁵⁾ W. GERRARD und J. A. STRICKSON, Chem. and Ind. 1958, 860.

²⁶⁾ H. J. FRAZER, W. GERRARD und J. A. STRICKSON, J. chem. Soc. [London] 1960, 4701.

²⁷⁾ Vgl. W. NOLL, „Chemie und Technologie der Silicone“, S. 222 und 153, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1960.

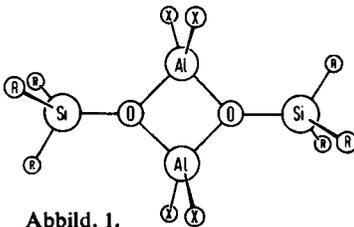


Die einzelnen Hauptsignale der Spektren zeigen gegenüber dem inneren Standard Tetramethylsilan auffallend große chemische Verschiebungen nach niedrigeren Feldstärken, die mit steigendem Atomgewicht des Halogens systematisch zunehmen. Gleichzeitig erscheinen die Kopplungskonstanten $J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$ und $J(^1\text{H}-^{29}\text{Si})$ gegenüber denen entsprechender Vergleichssubstanzen geringfügig, aber deutlich vergrößert (Tab. 1).

Tab. 1. ^1H -NMR-Daten der Trimethylsiloxy-aluminiumdihalogenide²⁸⁾

Verbindung	δ	$J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$	$J(^1\text{H}-^{29}\text{Si})$
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	0.0	118.0	6.78
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	-3.5	118.5	6.86
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiOAl}(\text{CH}_3)_2]_2$	-12.0	119.0	7.08
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiOAlCl}_2]_2$	-25.5	119.2	7.08
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiOAlBr}_2]_2$	-31.5	120.0	7.10
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiOAlI}_2]_2$	-36.8	120.3	7.10

Die starken negativen Verschiebungen der Signale und die Werte der Kopplungskonstanten entsprechen gut den analogen Daten des dimeren Pentamethylsiloxalans^{16, 18)} (Tab. 1), für das durch kristallographische Untersuchungen eine symmetrische Struktur mit $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ -Vierring und ebenem $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ -Skelett nachgewiesen wurde¹⁷⁾.



Demzufolge ist auch für die Trialkylsiloxy-aluminiumdihalogenide eine analoge Struktur mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ und $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ anzunehmen (Abbild. 1). Nachdem Pentaalkylsiloxalane u. a. durch einfache Substitution der Halogenatome in $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOAlX}_2]_2$ dargestellt wurden^{16, 18)}, ist auch eine direkte präparative Beziehung zwischen diesen Verbindungen vorhanden, aus der auf übereinstimmende Strukturen geschlossen werden muß.

Auf die ebene oder fast ebene¹⁷⁾ Hybridisierung der beiden dreibindigen Sauerstoffatome als charakteristisches Merkmal dieser Struktur sei besonders hingewiesen.

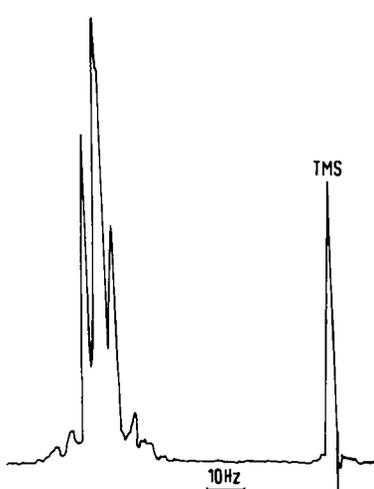
Die mit steigendem Atomgewicht des Halogens zunehmende negative chemische Verschiebung (Tab. 1) ist eine auffallende Parallele zu den Verhältnissen bei den NMR-Spektren der vier Trimethylhalogensilane²¹⁾. Da sich auch hier das Ausmaß

²⁸⁾ Varian A 60, 60 MHz. Tetramethylsilan als innerer Standard, alle Substanzen in Tetrachlorkohlenstoff mit Konzentrationen von 3 ± 1 Gew.-%. Alle Daten in Hz. Fehlergrenzen für δ und $J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) \pm 1$ Hz, für $J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) \pm 0.05$ Hz. Negative δ -Werte geben die Lage bei niedrigeren Feldstärken, bez. auf TMS, an.

von Anisotropie-Nachbargruppeneffekten nicht genau in Rechnung stellen läßt, ist eine Interpretation auf Grund einfacher Elektronegativitätsbeziehungen ($\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$) schwierig und evtl. irreführend. Letztere würden außerdem einen entgegengesetzten Gang erwarten lassen. Wahrscheinlicher ist, daß Umhybridisierungsvorgänge an den Aluminiumatomen in Abhängigkeit vom Halogenradius, welche sich entlang der $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}$ -Bindungen fortsetzen, für die beobachteten Verschiebungen verantwortlich sind. Das gleiche gilt für den Übergang von $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOAl}(\text{CH}_3)_2]_2$ zu $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOAlCl}_2]_2$, bei dem ebenfalls eine Verschiebung um 13.5 Hz beobachtet wird.

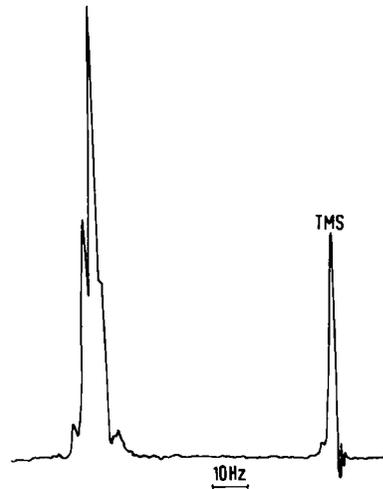
2. Triäthylsiloxy-aluminiumdihalogenide

Bei den Spektren der Äthylverbindungen werden im Gegensatz zu den Singulettsignalen der Methylverbindungen auf Grund der $^1\text{H}-\text{C}-\text{C}-^1\text{H}$ -Kopplungsvorgänge erwartungsgemäß Multiplettsignale registriert (Abbild. 2 und 3). Diese Multipletts



Abbild. 2.

NMR-Spektrum von $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOAlCl}_2]_2$



Abbild. 3.

NMR-Spektrum von $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOAlBr}_2]_2$

sind sehr stark kontrahierte A_3B_2 -Systeme, die die übliche „Äthyl“-Struktur aus Triplet und Quartett nicht mehr erkennen lassen, da wegen vergleichbarer Größenordnung der Kopplungskonstante $J(^1\text{H}-\text{C}-\text{C}-^1\text{H})$ und der inneren Verschiebungsdifferenz $\Delta(\delta_{\text{CH}_3} - \delta_{\text{CH}_2})$ Kopplungsvorgänge 2. Ordnung dominieren. Die beim Hexäthylsiloxan noch deutliche Trennung der Linien der Methyl- und Methylengruppe ist durch starke Verschiebung der letzteren nach niedrigeren Feldstärken unter Verkleinerung von Δ weitgehend aufgehoben²⁹⁾ (Abbild. 4a).

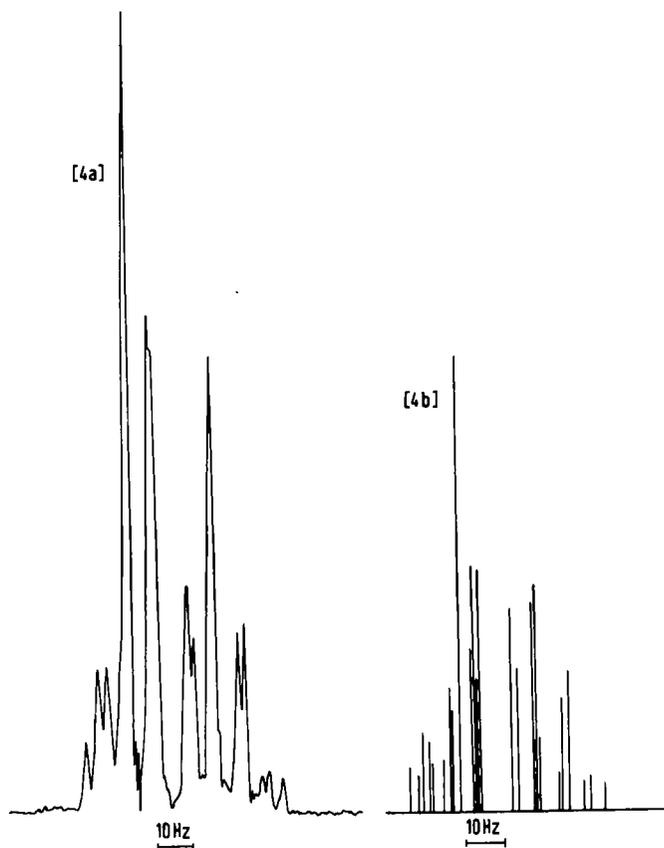
Nach Aufnahme der beiden Spektren (Abbild. 2 und 3) unter hoher Auflösung ließen sich nach bekannten Verfahren^{30, 31)} die inneren Verschiebungsdifferenzen Δ

²⁹⁾ G. KLOSE, Ann. d. Phys. **8**, 220 [1961]; **9**, 262 [1962]; Z. Naturforsch. **16a**, 5 [1961].

³⁰⁾ P. L. CORIO, Chem. Reviews **60**, 363 [1960].

³¹⁾ P. T. NARASIMHAN und M. T. ROGERS, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5984 [1960].

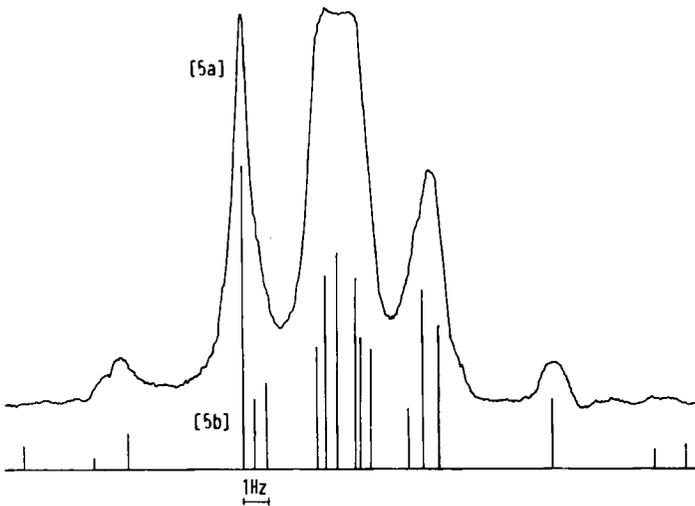
bestimmen (Abbild. 5a und 6a). Unter Annahme der Werte 8.0 bzw. 15.0 Hz für die Kopplungskonstanten $J(^1\text{H-C-C-}^1\text{H})$ und $J(^1\text{H-C-}^1\text{H})$ führten wir mit diesen Konstanten Δ Computerberechnungen durch. Dabei ergab sich befriedigende Übereinstimmung der berechneten und experimentellen Spektren (Abbild. 4b, 5b, 6b), die auch die Annahmen bezüglich der Kopplungskonstanten rechtfertigte. Daraus erhält man die in Tab. 2 zusammengestellten Werte für δCH_3 und δCH_2 . Wegen der geringen Intensität der Linien waren hier keine Satellitenmultipletts und damit keine J -Werte meßbar.



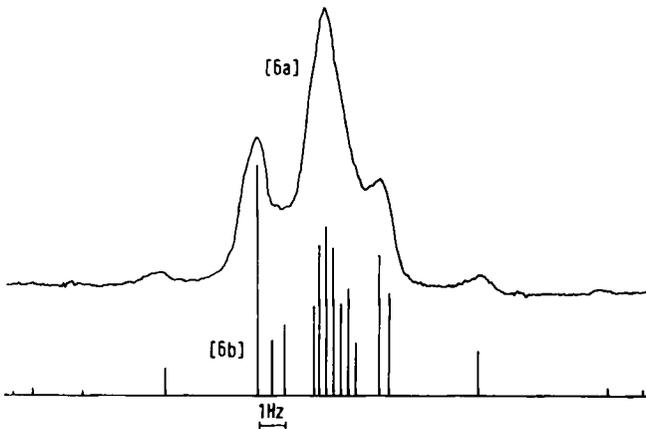
Abbild. 4a, b. NMR-Spektrum von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

Die Werte zeigen, daß hier wie bei den Methylderivaten die Protonensignale der $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOAlX}_2$ -Verbindungen gegenüber denen des Hexaäthylidisiloxans stark nach niedrigeren Feldstärken verschoben sind, wobei erwartungsgemäß den Methylenprotonen die größeren relativen Verschiebungen zukommen müssen. Der Kompensationseffekt, der die Δ -Werte für $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ trotz Einführung eines stark elektronegativen Sauerstoffatoms am Silicium praktisch unverändert läßt und den wir durch die entgegengesetzte Wirkung des induktiven Effekts

und der Ausbildung von π -Bindungsanteilen ($p \rightarrow d$) zwischen Sauerstoff und Silicium interpretieren^{16, 18)}, ist durch die Mehrfachkoordination der Aluminiumatome zum Sauerstoff weitgehend aufgehoben.



Abbild. 5 a, b. NMR-Spektrum von $[(C_2H_5)_3SiOAlCl_2]_2$ unter hoher Auflösung



Abbild. 6 a, b. NMR-Spektrum von $[(C_2H_5)_3SiOAlBr_2]_2$ unter hoher Auflösung

Tab. 2. 1H -NMR-Daten der Triäthylsiloxy-aluminiumdihalogenide und der Vergleichssubstanzen Tetraäthylsilan und Hexaäthylsiloxan²⁸⁾

Verbindung	δ_{CH_3}	δ_{CH_2}	Δ	$J(^1H-C-C-^1H)$	$J(^1H-C-C-^1H)/\Delta$
$(C_2H_5)_4Si$	-56.0	-30.0	-26.0	~ 8.0	0.308
$(C_2H_5)_3SiOSi(C_2H_5)_3$	-56.0	-31.0	-25.0	~ 8.0	0.320
$[(C_2H_5)_3SiOAlCl_2]_2$	-64.3	-55.0	-9.3	~ 8.0	0.860
$[(C_2H_5)_3SiOAlBr_2]_2$	-65.0	-58.3	-6.7	~ 8.0	1.190

Der induktive Effekt des dreibindigen Sauerstoffatoms am Silicium entspricht damit größenordnungsmäßig etwa dem von 1 bis 2 Chloratomen, nachdem für die Verbindungen $(C_2H_5)_3SiCl$ und $(C_2H_5)_2SiCl_2$ ähnliche innere Verschiebungsdifferenzen gemessen wurden^{31, 32}. Demgegenüber entspricht der Effekt des zweibindigen Siloxan-sauerstoffs NMR-spektroskopisch recht genau dem einer Äthylgruppe (!) (Tab. 2).

INFRAROTSPEKTREN

In Tab. 3 sind die Banden der IR-Spektren der Verbindungen³³) zusammengestellt und, soweit eindeutig möglich, zugeordnet. Gegenüber den Spektren der analogen Disiloxane^{32, 34}) fällt vor allem das Verschwinden der $\nu_{as}Si-O-Si$ -Bande bei 9.5μ auf, an deren Stelle eine $Si-O$ -Valenzschwingung im Bereich von $13-14\mu$ tritt³⁵). (Diese Bande wird teilweise von den Pendelschwingungen der Alkylgruppen überdeckt, wodurch eine sichere Zuordnung nicht immer möglich ist.) Für die erhaltenen Werte ist eine deutliche Verschiebung nach größeren Wellenlängen mit zunehmendem Atomgewicht des Halogens festzustellen, die sich gut auf die schon bei den NMR-Spektren beschriebene Weise interpretieren läßt. Die darin zum Ausdruck kommende Schwächung der $Si-O$ -Bindung findet ihre Parallele in den unterschiedlichen Zersetzungstemperaturen der Verbindungen. Die geringen Änderungen der übrigen Schwingungen in Abhängigkeit vom Halogen liegen innerhalb der apparativ bedingten, relativ großen Fehlergrenzen unserer Messungen. Die bisher nur im Bereich von $3-15\mu$ grob aufgenommenen Spektren lassen keine vollständige Zuordnung hinsichtlich der Symmetrieverhältnisse der Molekeln (Abbild. 1) zu. Hierfür sind noch sorgfältige Messungen im längerwelligen Bereich sowie Raman-Untersuchungen nötig.

Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. M. SCHMIDT sind wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Herrn Dipl.-Chem. C. KREITER, München, danken wir für die Ausführung der Computerberechnungen und Frl. S. WALDMANN für die Mitarbeit bei vielen präparativen Arbeiten. — Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für das zur Verfügung gestellte NMR-Spektrometer.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alkyldisiloxane und Alkoxy(Aroxy)alkylsilane wurden nach bekannten Verfahren³⁸) hergestellt und IR- und NMR-spektroskopisch auf Reinheit geprüft. Die Synthese der Heterosiloxane (mit Ge, Sn und Pb) wurde bereits an anderer Stelle beschrieben²⁰). Aluminiumtrichlorid und -bromid sind käuflich, Aluminiumtrijodid wurde uns dankenswerterweise vom Arbeitskreis Dr. HENGGE, Marburg, zur Verfügung gestellt. Die verwendeten Lösungsmittel

³²) H. SCHMIDBAUR, unveröffentlicht.

³³) Perkin-Elmer-Infracord-Spektrometer. Alle Substanzen als Nujol- bzw. Hostafonemulsion zwischen NaCl-Platten.

³⁴) H. KRIEGSMANN, Z. anorg. allg. Chem. **298**, 223 [1959]; **299**, 78 [1959].

³⁵) Zum Vergleich liegen die $Si-O$ -Banden von $(CH_3)_3SiOH$ und der Alkalitrimethylsilanolate bei 11.3 bzw. $\sim 10\mu$; sie kennzeichnen die hohen π -Bindungsanteile dieser $Si-O$ -Bindungen^{36, 37}).

³⁶) K. LICHT und H. KRIEGSMANN, Z. anorg. allg. Chem. **323**, 190 [1963].

³⁷) H. SCHMIDBAUR, J. A. PEREZ-GARCIA und H. S. ARNOLD, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

³⁸) Vgl. Handbücher über siliciumorganische Verb., z. B. 1. c. 27).

Tab. 3. IR-Frequenzen (cm^{-1}) der Trialkylsiloxy-aluminiumdihalogenide³³⁾

$(\text{CH}_3)_3\text{SiOAlCl}_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOAlBr}_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOAlJ}_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOAlCl}_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOAlBr}_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOAlJ}_2$	Zuordnung
2930 st	2923 st	2941 st	2898 st	2881 st	2873 st	νCH
2849 m	2824 m	2840 m	2824 st	2808 st	2816 st	
1445 schw	1445 schw	1449 schw	1450 schw	1450 schw	1450 schw	$\left. \begin{array}{l} \delta_{\text{as}}\text{CH}_3 \\ \delta\text{CH}_2 \end{array} \right\}$
1404 schw	1408 schw	1408 schw	1410 schw	1410 schw	1412 schw	
1342 schw	1333 schw	1331 schw	1392 schw	1369 schw	1402 schw	
					1366 schw	
1282 m	1265 Schw	1273 Schw	1245 m	1257 m	1242 st	$\delta_s\text{CH}_3$
1261 st	1254 st	1261 st		1242 st		
(1052 *) schw	(1052 *) schw	(1058 *) schw	(1069 *) schw	(1058 *) schw	(1069 *) schw	$\nu(\text{SiOSi})$
			1020 m	1015 m	1011 m	$\nu(\text{C}-\text{C})$
			1007 m	1007 m	1004 m	
			975 m	972 m	972 m	
			966 m	966 m	966 m	
853 sst	853 sst	854 sst	—	—	—	$\left. \begin{array}{l} \nu\text{CH}_3 \\ \nu\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\}$
762 st	763 st	760 st	766 st	763 st	757 st	
			746 Schw	746 Schw	746 Schw	
794 sst	788 sst	784 sst	784 sst	772 sst	763 sst	$\nu(\text{Si}-\text{O})$
774 sst	772 sst	773 sst				
740 m	740 m	724 m	729 m	729 m	730 m	?
711 m	704 m	700 m	709 m	711 m	704 m	νSiC_3
			680 m	685 m	685 m	

*) Verunreinigung durch geringfügige Hydrolyse und Bildung von Hexaalkylkislloxanen.

und Geräte waren gut vorgetrocknet und alle Apparaturen waren während der Umsetzungen mit Trockenrohren verschlossen. Bei den Versuchen mit AlI_3 wurde unter Stickstoff und bei Rotlicht gearbeitet. Vor unvorsichtiger Handhabung der stark toxischen Verbindungen $(CH_3)_3SiOPb(CH_3)_3$ und $(CH_3)_3SiOSn(CH_3)_3$ wird gewarnt²⁰.

Spaltungsreaktionen

Hexaalkyldisiloxane und Aluminiumhalogenide: In einem mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr versehenen Kolben wurde eine abgewogene Menge *Aluminiumtrihalogenid* in wasserfreiem *Cyclohexan* unter magnetischem Rühren suspendiert und bei stöchiometrischen Mengen *Disiloxan* langsam versetzt. Anschließend wurde mehrere Stdn. unter Rückfluß gekocht bis sich AlX_3 völlig gelöst hatte. Gegebenenfalls filtrierte man unlösliche Verunreinigungen unter Feuchtigkeitsausschluß über eine Umkehrfritte ab. Lösungsmittel und gebildetes *Trialkylhalogensilan* wurden i. Ölpumpenvak. abgezogen und der kristalline Rückstand i. Vak. sublimiert bzw. destilliert. Die Umsetzungen mit AlI_3 wurden unter Eiskühlung ausgeführt und die durch Jodausscheidung entstandenen roten Lösungen mit trockenem Kupferpulver entfärbt. Der hier nach Abziehen der flüchtigen Anteile verbleibende Rückstand ließ sich im Falle von $[(CH_3)_3SiOAlI_2]_2$ aus n-Hexan bei -25° umkristallisieren. Diese Reinigung war bei der Äthylverbindung nicht möglich. Mengenangaben für Ansätze und Ausbeuten enthält Tab. 4, die Analysen sind in Tab. 6 aufgeführt.

Hexamethylheterosiloxane und Aluminiumtrichlorid: Die Reaktion von *Hexamethylgermanosiloxan* mit $AlCl_3$ wurde bereits beschrieben¹². Zur Spaltung von *Hexamethylstannosiloxan* wurden 1.05 g (8.00 mMol) $AlCl_3$ in einem Mikrokolben mit Tropftrichter, Rührmagnet und Rückflußkühler (Trockenrohr) mit flüssiger Luft auf -180° gekühlt und langsam mit 1.95 g (8.00 mMol) frisch dest. Stannosiloxan versetzt. Bei vorsichtigem Auftauen erfolgte rasch Reaktion, die durch wiederholtes Einfrieren und Auftauen kontrolliert wurde. Abschließend wurde 1 Stde. unter Rühren auf 50° erwärmt, bis alles $AlCl_3$ gelöst war. Durch Vertauschen des Kühlers gegen das Ende eines Kühlfallensystems und Anlegen von Vak. ließ sich bei 10°/10 Torr $(CH_3)_3SiCl$, bei 30°/1 Torr $(CH_3)_3SnCl$ abziehen und bei -180° ausfrieren. Der Rückstand wurde bei 90°/1 Torr sublimiert, wobei $(AlOCl)_n$ als leichtes, polymeres Pulver zurückblieb und qualitativ identifiziert wurde. Die flüchtigen Produkte wurden IR-spektroskopisch auf Reinheit geprüft und nötigenfalls i. Vak. umkondensiert.

$(CH_3)_3SiCl$: Ausb. 0.34 g (44% d. Th.), C_3H_9ClSi (108.7) gef. 33.03% Cl, ber. 32.69% Cl.
 $(CH_3)_3SnCl$: Ausb. 1.42 g (92% d. Th.), Schmp. 36° (Lit.³⁹): 37°). $[(CH_3)_3SiOAlCl_2]_2$:
 Ausb. 0.72 g (49% d. Th.), Schmp. $88-89^\circ$ (Lit.²): 88°).

Hexamethylplumbosiloxan erwies sich gegenüber reinem $AlCl_3$ auch bei den vorstehend beschriebenen Bedingungen als zu reaktionsfähig und setzte sich dabei manchmal explosionsartig um. Deshalb wurde hier im Lösungsmittel gearbeitet, obwohl dies die quantitative Erfassung von $(CH_3)_3SiCl$ erschwerte. In der oben angegebenen Apparatur wurden 0.23 g (1.70 mMol) $AlCl_3$ in 10 ccm *Cyclohexan* suspendiert und langsam mit 0.59 g (1.70 mMol) $(CH_3)_3SiOPb(CH_3)_3$ versetzt. Es entstand sofort ein farbloser Niederschlag von $(CH_3)_3PbCl$, der sich nach Beendigung der Reaktion durch 2stdg. Rückflußkochen rasch absetzte. Das Gemisch wurde mit Stickstoff durch eine Umkehrfritte gedrückt, der Niederschlag mit wenig *Cyclohexan* gewaschen, i. Vak. getrocknet und gewogen. Zur Schmp.-Bestimmung wurde eine kleine Probe i. Vak. sublimiert oder umkristallisiert, wobei sich auch eine geringe Menge $(AlOCl)_n$ abtrennen ließ, die mengenmäßig nur schlecht bestimmbar war. Aus dem Filtrat wurde $(CH_3)_3SiCl$ zusammen mit *Cyclohexan* i. Vak. in eine gekühlte Falle umkondensiert und dort nach Hydrolyse acidimetrisch titriert. Der Rückstand wurde i. Vak. sublimiert.

³⁹) C. A. KRAUS und C. C. CALLIS, J. Amer. chem. Soc. 45, 2624 [1923].

Tab. 4. Ansätze und Ausbeuten bei der Darstellung von Trialkylsiloxy-aluminiumdihalogeniden

Aluminiumhalogenid (g)	(mMol)	Disiloxan (g)	(mMol)	Cyclohexan (ccm)	Reaktions- zeit (Stdh.)	Reaktions- temperatur (°C)	Produkt (g)	(% d. Th.)
AICl ₃	413.0	(CH ₃) ₃ SiOSi(CH ₃) ₃ 67.2	413.0	—	4	100	[(CH ₃) ₃ SiOAlCl ₂] ₂ 55.6	72
AICl ₃	50.40	(C ₂ H ₅) ₃ SiOSi(C ₂ H ₅) ₃ 12.03	48.90	50	3	85	[(C ₂ H ₅) ₃ SiOAlCl ₂] ₂ 10.74	96
AlBr ₃	185.0	(CH ₃) ₃ SiOSi(CH ₃) ₃ 30.0	185.0	40	3	85	[(CH ₃) ₃ SiOAlBr ₂] ₂ 46.5	91
AlBr ₃	12.60	(C ₂ H ₅) ₃ SiOSi(C ₂ H ₅) ₃ 3.12	12.60	5	3	85	[(C ₂ H ₅) ₃ SiOAlBr ₂] ₂ 3.64	90
AlI ₃	34.5	(CH ₃) ₃ SiOSi(CH ₃) ₃ 5.6	34.5	60	5	0	[(CH ₃) ₃ SiOAlI ₂] ₂ 10.5	82
AlI ₃	5.50	(C ₂ H ₅) ₃ SiOSi(C ₂ H ₅) ₃ 1.36	5.50	15	7	0	[(C ₂ H ₅) ₃ SiOAlI ₂] ₂ 1.65	73

Tab. 5. Ansätze und Ausbeuten der Spaltungsreaktionen von Carbosiloxanen mit Aluminium(Gallium-)trichlorid

Aluminiumtrichlorid		Carbosiloxane		Cyclohexan	Reaktions- zeit (Stdn.)	Reaktions- temperatur (°C)	(g)	(CH ₃) ₃ SiCl (% d.Th.)	Produkte (g)	(% d.Th.)
(g)	(mMol)	(g)	(mMol)	(ccm)						
8.76	66.00	(CH ₃) ₃ SiOC ₂ H ₅ 7.78	66.00	—	2	60	7.02	98	C ₂ H ₅ OAlCl ₂ 7.97	84
8.19	62.00	(CH ₃) ₃ SiO—n-C ₄ H ₉ 8.99	62.00	30	2	85	6.55	97	n-C ₄ H ₉ OAlCl ₂ 7.01	66
5.32	39.00	(CH ₃) ₃ SiO—i-C ₄ H ₉ 5.82	39.00	30	2	85	3.94	93	i-C ₄ H ₉ OAlCl ₂ 0.25	4
1.02	8.00	(CH ₃) ₃ SiO—t-C ₄ H ₉ 1.11	8.00	15	2	85	0.83	96	t-C ₄ H ₉ OAlCl ₂ 0.13	10
2.28	17.00	(CH ₃) ₃ SiOC ₆ H ₅ 2.85	17.00	20	2	85	1.82	98	C ₆ H ₅ OAlCl ₂ 2.62	80
Galliumtrichlorid 1.35	7.00	(CH ₃) ₃ SiOC ₆ H ₅ 1.27	7.00	15	2	85	0.67	88	C ₆ H ₅ OGaCl ₂ 1.08	60
6.12	46.00	(CH ₃) ₃ SiOCH ₂ C ₆ H ₅ 8.28	46.00	30	2	85	4.55	91	C ₆ H ₅ CH ₂ OAlCl ₂ 1.96	21
1.41	7.00	(CH ₃) ₃ SiOCH(C ₆ H ₅) ₂ 1.27	7.00	15	2	85	0.94	87	(C ₆ H ₅) ₂ CHOAlCl ₂ 0.11	3

Tab. 6. Physikalische Konstanten, Mol.-Gewichte und Analysen von Trialkylsiloxy-aluminiumdihalogeniden

Verbindung	Summenformel	Sdp. (°C/Torr)	Schmp. (°C)	Zers.- Temperatur	Mol.-Gew. (kryoskop. in C ₆ H ₆)	Analysen (%) Al(a) Halogen b)
$[(CH_3)_3SiOAlCl_2]_2$	$C_6H_{18}Al_2Cl_4O_2Si_2$	102/4	88—89	195	Ber. 374.2 Gef. 371, 377	14.42 14.72
$[(CH_3)_3SiOAlBr_2]_2$	$C_6H_{18}Al_2Br_4O_2Si_2$	127—128.5/4.5	113.5—114.5	150	Ber. 552.0 Gef. 550, 565	9.78 9.85
$[(CH_3)_3SiOAlJ_2]_2$	$C_6H_{18}Al_2J_4O_2Si_2$	Zers.	Zers.	90	Ber. 740.0 Gef. 734, 737	7.29 7.30
$[(C_2H_5)_3SiOAlCl_2]_2$	$C_{12}H_{30}Al_2Cl_4O_2Si_2$	140—142/2	41—42	200	Ber. 458.4 Gef. 478, 469	11.77 11.43
$[(C_2H_5)_3SiOAlBr_2]_2$	$C_{12}H_{30}Al_2Br_4O_2Si_2$	172—175/2	76—78	145	Ber. 636.2 Gef. 648, 635	8.48 8.41
$[(C_2H_5)_3SiOAlJ_2]_2$	$C_{12}H_{30}Al_2J_4O_2Si_2$	Zers.	Zers.	100	Ber. 824.2 ^{c)} Gef. —	6.55 5.97

a) Aluminium komplexometrisch, b) Halogen argentometrisch bestimmt.

c) Die Bestimmung des Mol.-Gew. von $[(C_2H_5)_3SiOAlJ_2]_2$ war wegen der Schwerlöslichkeit in organischen Solventien nicht möglich.

Tab. 7. Schmelz- und Siedepunkte sowie Analysendaten von Alk(Ar)oxyaluminium(gallium)-dichloriden

Verbindung	Summenformel (Mol.-Gew.)	Sdp. (°C/Torr)	Schmp. (°C)	Analysen (%)	
				Al	Cl
$C_2H_5OAlCl_2$	$C_2H_5AlCl_2O$ (142.9)	—	38—39	Ber. 18.90	49.63
				Gef. 18.35	49.04
n- $C_4H_9OAlCl_2$	$C_4H_9AlCl_2O$ (171.0)	100—103/1	50.5	Ber. 15.82	41.51
				Gef. 15.72	41.32
i- $C_4H_9OAlCl_2$	$C_4H_9AlCl_2O$ (171.0)	80/1 (Zers.)	40—45	Ber. 15.82	41.51
				Gef. 15.44	40.91
t- $C_4H_9OAlCl_2$	$C_4H_9AlCl_2O$ (171.0)	120/1 (Zers.)	—	Ber. 15.82	41.51
				Gef. 13.80	34.48
$C_6H_5OAlCl_2$	$C_6H_5AlCl_2O$ (191.0)	150/1 (Subl.)	149—151	Ber. 14.15	37.11
				Gef. 14.02	36.80
$C_6H_5OGaCl_2$	$C_6H_5Cl_2GaO$ (233.7)	138—142/1	—	Ber. 29.51 (Ga)	30.52
				Gef. 29.34 (Ga)	30.41
$C_6H_5CH_2OAlCl_2$	$C_7H_7AlCl_2O$ (205.0)	80/1 (Subl.)	84—92	Ber. 13.20	34.65
				Gef. 11.11	31.05
$(C_6H_5)_2CHOAlCl_2$	$C_{13}H_{11}AlCl_2O$ (281.1)	90/1 (Subl.)	—	Ber. 9.62	25.33
				Gef. 10.01	26.92

$(CH_3)_3SiCl$: Ausb. 0.077 g (41 % d. Th.). $(CH_3)_3PbCl$: Ausb. 0.48 g (97 % d. Th.), Schmp. 189° (Lit.⁴⁰): 190°). [$(CH_3)_3SiOAlCl_2$]: Ausb. 0.18 g (56 % d. Th.), Schmp. 88—89° (Lit.²): 88°).

Alkoxy(Aroxy)trimethylsilane und Aluminiumhalogenide: Eine abgewogene Menge $AlCl_3$ ($GaCl_3$) wurde in einem Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter in Cyclohexan suspendiert, mit der berechneten Menge der Silankomponente versetzt und die unter Auflösung von $AlCl_3$ ($GaCl_3$) verlaufende Reaktion durch Kühlen gemäßigt. Anschließend wurde 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, gebildetes $(CH_3)_3SiCl$ in üblicher Weise mit dem Lösungsmittel abgezogen und titriert. Der Rückstand wurde i. Ölpumpenvak. sublimiert bzw. destilliert. Dabei verharzte das Produkt in einigen Fällen, so daß die Reinausbeuten nur sehr niedrig waren. Auf die Erprobung anderer Reinigungsverfahren wurde hier verzichtet. Mengenangaben für Ansätze und Ausbeuten, sowie Analysenwerte enthalten die Tabellen 5 und 7. Mol.-Gewichtsbestimmungen wurden an diesen Substanzen, für die ebenfalls dimere Struktur anzunehmen ist, nicht durchgeführt. Über ihre IR- und NMR-Spektren wird an anderer Stelle berichtet.

⁴⁰) R. HEAP und B. C. SAUNDERS, J. chem. Soc. [London] 1949, 2983.