

EDWIN HENGGE und HANS GRUPE

Farbe und Fluoreszenz ringförmiger Si-Verbindungen, IV¹⁾**Bestimmung der Substituentenorientierung am Siloxen durch Brückenbildung**

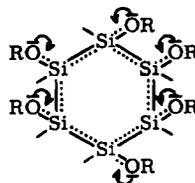
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/L.

(Eingegangen am 14. Februar 1964)

Bei der Alkoholyse von Bromsiloxenen mit Diolen wird unter bestimmten sterischen Bedingungen eine Brücke über den Si₆-Ring gebildet. Aus der Stöchiometrie und den Fluoreszenzspektren dieser Verbindungen kann auf die Substituentenorientierung am Si₆-Ring geschlossen werden.

Im Rahmen der Untersuchungen über Farbe und Fluoreszenz von Si-Verbindungen stellten wir fest, daß Verbindungen mit Si-Si-Bindungen in cyclischer Anordnung dann farbig werden, wenn über d_π-p_π-Bindungen dem Ringsystem aus Substituenten Elektronen zur Verfügung gestellt werden. Vermutlich über d-Bahnen ergeben sich Bindungsverstärkungen an den Si-Si-Bindungen, die die Ursache für die langwellige Absorption und damit für die Farbe sind.

Dieser Effekt wird um so stärker, je mehr Elektronen dem Ringsystem zur Verfügung stehen; es ist deshalb verständlich, daß das Siloxen diesen Effekt deutlich zeigt. Der Wasserstoff im Siloxen läßt sich durch verschiedene Substituenten ersetzen, über deren Einfluß auf die Farbe in der vorhergehenden Mitteilung¹⁾ eingehend berichtet wurde. Es ergab sich dabei, daß ein Substituent die Farbe und Fluoreszenz um so mehr langwellig verschiebt, je schwächer er seine freien Elektronenpaare an sich bindet, also je geringer seine Elektronegativität ist.



Eine sehr ähnliche Gesetzmäßigkeit ist von F. A. MATSEN²⁾ für Benzol und seine Derivate festgestellt worden. Siloxen hat in dieser Beziehung formale Ähnlichkeit mit Benzol. Trotzdem ist als prinzipieller Unterschied festzuhalten, daß im Benzol ein aromatisches System vorliegt, das eben sein muß, während im Si₆-Ring des Siloxens eine Bindungsverstärkung erst durch elektronenspendende Substituenten ermöglicht wird und dann über d-Bahnen verläuft. Ein solches System muß nicht unbedingt eben sein.

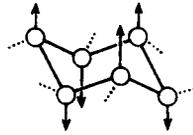
Für den Si₆-Ring im Siloxen wird eine gewinkelte Struktur angenommen. Diese Ansicht von KAUTSKY folgt einerseits aus der Tatsache, daß auch im Ausgangsmaterial CaSi₂ ein gewinkelter Ring vorliegt³⁾, andererseits aus sterischen Überlegungen an

1) III. Mitteil.: E. HENGGE und K. PRETZER, Chem. Ber. 96, 470 [1963].

2) Technique of Organic Chemistry, Bd. IX, S. 673, Interscience Publ., New York 1956.

3) J. BÖHM und O. HASSEL, Z. anorg. allg. Chem. 160, 152 [1927].

Bromsiloxenen. Die Valenzen eines solchen Ringes, die mit Substituenten besetzbar sind, ragen abwechselnd nach oben und unten aus der Ringebene (s. Abbild. 1), so daß sich drei Liganden oberhalb und drei Liganden unterhalb der Netzebene des Siloxens befinden.

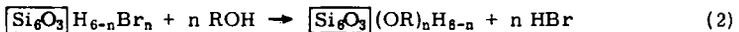
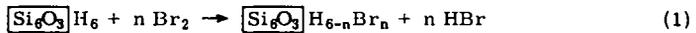


Abbild. 1
Si₆-Ring im Siloxen
und im CaSi₂

In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, ob tatsächlich eine solche Substituentenorientierung am Siloxen besteht. Da physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden am röntgenamorphen Siloxen weitgehend ausscheiden, erschien uns der Weg über Brückensubstitution am aussichtsreichsten.

Im Siloxen tragen die Si-Atome Wasserstoffatome, die sich leicht durch Brom ersetzen lassen [Gl. (1)].

Die dabei gebildeten Si-Br-Bindungen werden nach Gl. (2) durch Alkohole solvolysiert.



Diese Alkoholyse ist auch mit zweiwertigen Alkoholen durchführbar, wobei sich unter bestimmten Bedingungen eine Brücke über den Ring bilden kann. Unter Annahme der geschilderten Substituentenorientierung ist nur eine Brücke zum übernächsten Si-Atom möglich, da das benachbarte Si-Atom seine besetzbare Valenz nach der anderen Seite der Blättchenebene richtet.

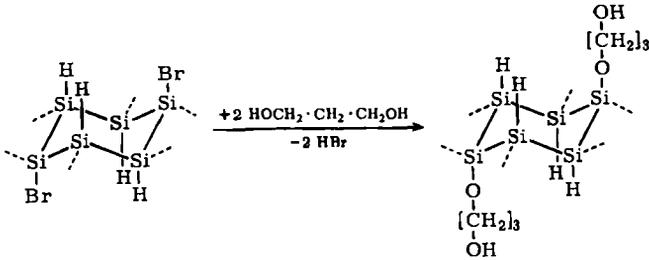
Nach sterischen Überlegungen am Siloxenmodell besitzt unter den Diolen das Propandiol-(1.3) die geeignete Brückenlänge. Daher wurden verschieden hoch substituierte Bromsiloxene mit Propandiol-(1.3) umgesetzt.

Tab. 1. Umsetzung von Bromsiloxenen mit Propandiol-(1.3)

Versuch Nr.	Bromsiloxen Atomverhältnis Si: Br	Umsetzungsprodukt (bez. auf Si ₆)			
		noch vorhandene Br-Atome	verbrauchte Br-Atome	Diol-Mole- küle gef.	Diol-Mole- küle ber.
1	6:1.93	0.29	1.64	1.56	1.64
2	6:2.07	0.15	1.92	1.83	1.92
3	6:1.95	0.22	1.73	1.68	1.73
4	6:4.72	0.24	4.48	2.58	2.48
5	6:4.29	0.28	4.01	2.11	2.01
6	6:4.85	0.10	4.75	2.70	2.75

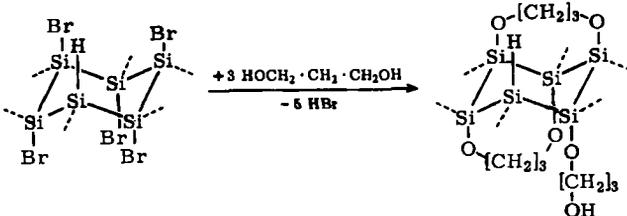
Die Untersuchung am Dibromsiloxen ergab folgendes: Nach der geschilderten Strukturvorstellung über den Si₆-Ring im Siloxen befindet sich im Dibromsiloxen ein Bromatom auf der einen, das zweite auf der anderen Seite des Ringes. Bei der Substitution durch Propandiol-(1.3) sollte jeweils nur eine OH-Gruppe des Diols reagieren, da das

zweite, auf der entgegengesetzten Seite des Si₆-Ringes befindliche Br-Atom für das andere Brückenende nicht erreichbar ist. Die Stöchiometrie der Alkoholyse zeigt, daß der überwiegende Anteil des ausgetauschten Broms mit Propandiol-(1.3) im Verhältnis 1:1 reagiert hat (s. Tab.1, Versuch 1–3). Kleinere Abweichungen (z. B. von 1.64 auf 1.56, Differenz 0.08 bei Versuch 1) können ihre Ursache in einer sporadisch auftretenden Fehlordnung der statistisch verteilten Bromatome haben und liegen in der Natur einer Festkörperreaktion. Im wesentlichen erfolgt der Austausch im Verhältnis 1:1, d. h. bei der Umsetzung mit Dibromsiloxen reagiert Propandiol-(1.3) nur mit einer OH-Gruppe:



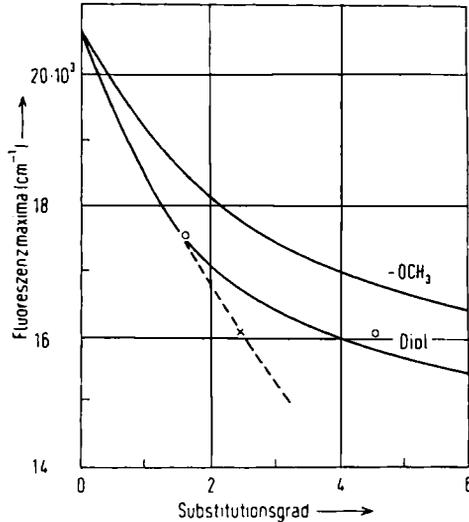
Darüber hinaus zeigt dieses Ergebnis, daß keine Brückenbildung über die Si—O—Si-Bindung zum nächsten Si₆-Ring erfolgt, was auf Grund der großen Länge dieser Strecke auch nicht zu erwarten war, und weiterhin, daß keine Vernetzung verschiedener Siloxenschichten eintritt.

Im Gegensatz dazu muß, wenn die Strukturvorstellungen richtig sind, ein höher bromiertes Siloxen mit Diolen unter Brückenbildung reagieren, denn hier sind mindestens zwei Br-Atome auf einer Seite des Ringes zu erwarten. Die an Bromsiloxenen höherer Substitutionsstufe erhaltenen Resultate sind in den Versuchen 4–6 der Tab. 1 aufgeführt. So sind im Versuch Nr. 4 von den 4.72 Bromatomen pro Si₆-Ring 0.24 erhalten geblieben, 4.48 Br-Atome wurden ausgetauscht. Da sich auf jeder Seite des Ringes nur eine Brücke ausbilden kann und da Br-Atome über den Substitutionsgrad 4 hinaus nur monomer ersetzbar sind, darf man folgenden Austausch erwarten: 4 Bromatome werden bei der Brückenbildung durch 2 Diolmoleküle ersetzt, die restlichen 0.48 Br-Atome werden monomer, also durch 0.48 Diolmoleküle substituiert, so daß sich unter diesen Voraussetzungen ein Diolsubstitutionsgrad von 2.48 ergeben müßte. Experimentell wurde in guter Übereinstimmung damit der Wert 2.58 gefunden. Die Reaktion läßt sich daher so formulieren:



Auch die Fluoreszenzspektren der Verbindungen zeigen, daß in einem Fall monomere Substitution, im anderen Fall Brückensubstitution stattgefunden hat. Wie

bereits erwähnt, existiert bei Siloxenderivaten eine klare Gesetzmäßigkeit zwischen Fluoreszenzmaximum und Substitutionsgrad. In Abbild. 2 ist diese Gesetzmäßigkeit am Beispiel der Methoxyderivate dargestellt. Die Fluoreszenzmaxima der neuen



Abbild. 2. Abhängigkeit des Fluoreszenzmaximums vom Substitutionsgrad

Derivate ordnen sich in folgender Weise ein: Das Fluoreszenzmaximum des Bis-[propandiol-(1.3)]-siloxens befindet sich bei 17600/cm, liegt also etwas tiefer als das des entsprechenden Dimethoxysiloxens. Da alle früher untersuchten Derivate eine ähnliche Kurvencharakteristik zeigen, kann man erwarten, daß eine korrespondierende Kurve durch diesen Punkt den ungefähren Verlauf der Fluoreszenzmaxima der Propandiolderivate angibt. Das Fluoreszenzmaximum des brückenbildenden Derivates mit dem analytischen Gehalt von 2.58 Molekülen Diol pro Si₆-Ring liegt bei 16100/cm. Dieser Wert, bei einem Substitutionsgrad von 2.58 eingezeichnet, liefert einen völlig beziehungslosen Punkt; danach würde sich ein Kurvenverlauf ergeben (strichliert), der in keiner Weise den bisherigen Kurven entspräche. Tatsächlich liegt bei der Brückensubstitution eine doppelt so hohe Substitution vor, da beide OH-Gruppen reagiert haben. Der daraus resultierende Punkt beim Substitutionsgrad 4.48 (exp. 4.58) liegt gut auf der zu erwartenden Kurve. Mit Hilfe dieser spektroskopischen Daten ist somit ebenfalls gezeigt, daß im Falle des Dibromsiloxens monofunktionelle Substitution, im Falle höher substituierter Bromsiloxene Brückenbildung mit Propandiol-(1.3) erfolgt.

Läßt man dagegen verschieden hoch substituierte Bromsiloxene mit Glykol reagieren, dessen C-Kette für Brückensubstitutionen am Si₆-Ring zu kurz ist, so erfolgt in allen Fällen ein Austausch im Verhältnis 1:1 (s. Tab. 2).

Die Resultate lassen nur den Schluß zu, daß im Si₆-Gerüst des Siloxens eine Ringform vorliegt, die drei Valenzen nach der einen, drei Valenzen nach der anderen Seite richtet. Ob der Ring in der angenommenen Weise gewinkelt ist oder ob durch die Störung der zusätzlichen d-Bindungsverstärkungen eine Verzerrung der tetraedrischen

Tab. 2. Umsetzung von Bromsiloxenen mit Glykol

Versuch Nr.	Bromsiloxen Atomverhältnis Si:Br	Umsetzungsprodukt (bez. auf Si ₆)			
		noch vorhandene Br-Atome	verbrauchte Br-Atome	Glykol-Mole- küle gef.	Glykol-Mole- küle ber.
1	6:1.74	0	1.74	1.74	1.74
2	6:2.01	0.05	1.96	2.0	1.96
3	6:3.27	0.15	3.12	3.08	3.12
4	6:4.10	0	4.10	4.13	4.10

Si-Valenzen und damit eine gewisse Einebnung des Ringes eintritt, läßt sich auf Grund der vorliegenden Untersuchungen nicht entscheiden.

Herrn Prof. Dr. H. KAUTSKY möchten wir an dieser Stelle für viele wertvolle Diskussionen und Unterstützungen Dank sagen, Herrn Prof. Dr. M. SCHMIDT danken wir für das immer wieder gezeigte Wohlwollen und die großzügige Bereitstellung von Institutsmitteln. Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für finanzielle Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Siloxen und Bromsiloxen: Die Darstellung von Siloxen aus CaSi₂ erfolgte in der bereits mehrfach beschriebenen Weise⁴⁾. CaSi₂ wurde nach einem neueren Verfahren⁵⁾, das ein Produkt größtmöglicher Reinheit liefert, hergestellt. Die Bromierung zu Bromsiloxen erfolgte mit Brom in CS₂⁶⁾. Je nach Bromkonzentration und Reaktionsbedingungen erhielt man Produkte mit einem Substitutionsgrad zwischen zwei und sechs.

Darstellung der Propandiol-(1.3)-Derivate: Man suspendiert *Bromsiloxen* (hergestellt aus 1.25 g CaSi₂) in einer trockenen, mit N₂ sorgfältig gespülten Frittenapparatur, wie sie auch zur Darstellung des Siloxens benutzt wird, in 10 ccm CS₂ (über P₄O₁₀ getrocknet und im N₂-Strom dest.), kühlt die Fritte mit Eis auf 0° und läßt unter Rühren langsam ein Gemisch aus 50 ccm Pyridin (über CaH₂ getrocknet und im N₂-Strom dest.) und 60 ccm *Propandiol-(1.3)* (trocken, vakuumdest.) in 8–10 Anteilen zutropfen. Jeder Anteil soll etwa 10–15 Min. einwirken. Man wäscht 3mal mit je 30 ccm Pyridin, anschließend mit 120 ccm Pentan (getrocknet über Na/K-Legierung) und trocknet das Produkt im N₂-Strom. Vor der Analyse wird die Substanz bei 100°/0.001 Torr entgast. Sämtliche Siloxenderivate müssen unter Reinstickstoff aufbewahrt und umgefüllt werden.

Darstellung der Glykol-Derivate: Man verfährt wie bei der Herstellung der Propandiol-(1.3)-Derivate, nur daß an Stelle des Propandiols reinstes, frisch dest. *Glykol* verwendet wird.

Analyse

Bromsiloxen: Zur Bestimmung von Silicium und Brom werden 100–300 mg Substanz unter Stickstoff in ein Kölbchen eingewogen und in einer von H. KAUTSKY⁷⁾ beschriebenen Apparatur mit NH₃ zersetzt. Eventuell durch SiH₄-Bildung eintretende Siliciumverluste werden durch Absorption von SiH₄ in Kalilauge und die dadurch auftretende Volumenvermehrung des entstandenen Wasserstoffes festgestellt und bei der Siliciumbestimmung berücksichtigt. Der Kolbeninhalt wird nach der Zersetzung filtriert, der Niederschlag verascht und

4) H. KAUTSKY und A. HIRSCH, Z. anorg. allg. Chem. **170**, 1 [1928].

5) E. HENGGE, Chem. Ber. **95**, 645 [1962].

6) H. KAUTSKY und P. SIEBEL, Z. anorg. allg. Chem. **273**, 113 [1953].

7) Z. anorg. allg. Chem. **144**, 198 [1925].

durch Abrauchen mit $\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$ *Silicium* bestimmt. Das Filtrat wird in gleiche Teile geteilt, *Bromid* nach VOLHARD und die lösliche *Kieselsäure* in der üblichen Weise durch Eindampfen, Rösten und Glühen bestimmt. Aus dem Verhältnis Si: Br folgt der Substitutionsgrad.

Propandiol- und Glykol-Derivate: *Silicium* und allenfalls vorhandenes *Restbrom* werden, wie bei der Analyse von Bromsiloxen beschrieben, bestimmt. Der C,H-Gehalt und damit derjenige von Diol wird durch Verbrennen ermittelt. Aus dem Verhältnis Si: Diol ergibt sich der Substitutionsgrad.

Fluoreszenzspektren: Die Aufzeichnung der Spektren erfolgte mit einem Fluoreszenzspektralphotometer⁸⁾, das gestattet, an nicht durchstrahlbaren Pulvern Fluoreszenzspektren aufzunehmen. Als erregende Wellenlänge wurde die Liniengruppe 366 nm des Quecksilbers benutzt; Meßtemperatur 20°, Halbwertsbreite im Mittel 20 Å. Die in Abbild. 2 verwendeten Maxima stammen aus den Energiespektren (E_{rel} gegen Wellenzahl).

⁸⁾ E. HENGGE, H. G. KRÜGER und H. KUBSA, *Chemie-Ing.-Techn.* **32**, 355 [1960].