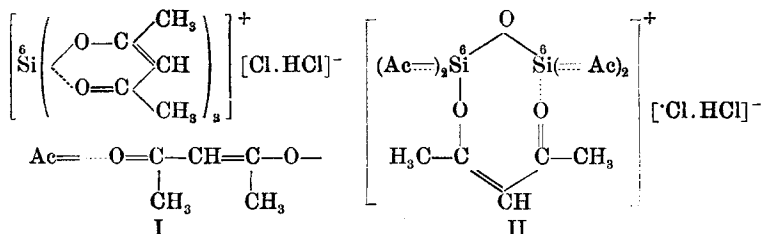


Über die Spaltung von Hexachlordisiloxan durch Acetylaceton

Von Heinrich Rheinboldt und Werner Wisfeld

(Eingegangen am 2. November 1934)

Da sich nach den Arbeiten von W. Dilthey¹⁾ Siliciumtetrachlorid mit Acetylaceton außerordentlich leicht unter Bildung eines Siliconiumsalzes (I) umsetzt, sollte versucht werden, durch Einwirkung von Acetylaceton auf Hexachlordisiloxan²⁾ $\text{Cl}_3\text{Si}\cdot\text{O}\cdot\text{SiCl}_3$ ein zweikerniges Siliconiumsalz (II) zu erhalten, in dessen Kation neben vier 6-gliedrigen Haupt-Nebenvalenzringen ein 8-gliedriger Haupt-Nebenvalenzring enthalten sein sollte.



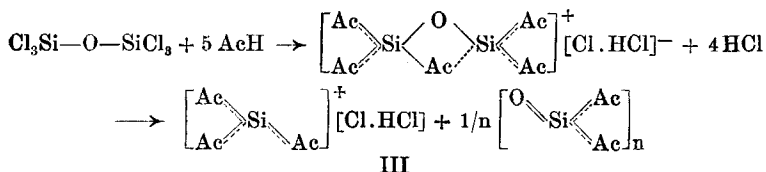
Es zeigte sich jedoch, daß die Reaktion von Acetylaceton mit Hexachlordisiloxan in ganz anderer Weise verläuft: Es entsteht aus einem Teil des Moleküls unter Aufspaltung der Sauerstoff-Hauptvalenzbrücke zwischen den beiden Siliciumatomen das Siliconiumsalz I, wie aus Siliciumtetrachlorid, während sich aus dem anderen Teil des Moleküls ein gelartiger Körper, offenbar ein hochpolymerisiertes „Silicon“, bildet.

Zur Erklärung der merkwürdigen Reaktion kann man vielleicht annehmen, daß als instabiles Zwischenprodukt das

¹⁾ W. Dilthey, Ber. 36, 923, 1595 (1903); Ann. Chem. 344, 300 (1905).

²⁾ Nach der Nomenklatur von A. Stock, Ber. 50, 169 (1917).

zweikernige Siliconiumsalz (II) entsteht, das sich unter Zerfall in das einkernige Siliconiumsalz (I) und ein „Silicon“ spaltet:



Nach diesem Reaktionsschema müßte aus 1 Mol. Si_2OCl_6 ein Formelgewicht des Siliconiumsalzes entstehen, was mit dem Befund eines quantitativ durchgeführten Versuches in Einklang steht (vgl. Versuch 2). In der eigenartigen Spaltungsreaktion kommt die Abneigung des an vier Liganden durch Hauptvalenzen gebundenen Siliconatoms zur Betätigung von Nebenvalenzen zum Ausdruck.

Versuche

Versuch 1. Eine Lösung von 1,5 g Si_2OCl_6 in 1 ccm Chloroform wurde rasch zu einem eisgekühlten Gemisch von 2,5 g Acetylaceton mit 5 ccm Chloroform zugegeben. Unter sofort einsetzender starker Chlorwasserstoffentwicklung entstand eine klare Lösung, aus der durch Zugabe von 15 ccm Ligroin ein schnell erstarrendes Öl ausgefällt wurde. Nach dem Abgießen der Mutterlauge wurde das feste Produkt mit 15 ccm Chloroform übergossen, wobei eine starke Abscheidung eines gelartigen Produktes erfolgte, das abfiltriert wurde. Beim Versetzen des Filtrats mit 15 ccm Ligroin schied sich ein langsam erstarrendes Öl aus, das in der gleichen Weise behandelt wurde. Da das nach Zusatz von Ligroin zu der Chloroformlösung ausfallende Öl nunmehr erst nach Tagen erstarrte, wurde es nochmals in Chloroform gelöst und wasserfreies Eisen(III)-chlorid zugegeben. Durch Zusatz von absolutem Äther zu der filtrierten Lösung wurde ein gelb-grünes kristallines Produkt ausgefällt, das nach dem Umfällen aus Chloroform durch Äther in gelb-grünen Nadeln erhalten wurde, die den Schmp. 187—188° besaßen und die Eigenschaften des von Dilthey beschriebenen Salzes $[\text{Si}(\text{---Ac})_3]^+ [\text{FeCl}_4]^-$ aufwiesen.

Versuch 2. Um das bei der Reaktion vielleicht primär auftretende zweikernige Kation (II) eventuell abzufangen, wurde

in einem zweiten Versuche das Eisenchlorid unmittelbar nach der Reaktion des Si_2OCl_6 mit dem Acetylaceton zu der noch klaren Lösung zugegeben, da durch die Bildung des $[\text{FeCl}_4]$ -Komplexes eine Stabilisierung des Systems erwartet werden konnte. Zugleich wurde der Versuch, um einen Einblick in den Reaktionsverlauf zu gewinnen, quantitativ durchgeführt. Eine Lösung von 1,4 g (0,005 Mol.) Si_2OCl_6 in 3 ccm Chloroform wurde unter Eiskühlung rasch mit einer Lösung von 2,5 g (0,025 Mol.) Acetylaceton in 5 ccm Chloroform vereinigt. Zu der nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung klaren Lösung wurde nach dem Verdünnen mit 5 ccm Chloroform und erneuter Kühlung mit Eis 1 g Eisen(III)-chlorid (etwas mehr als 0,005 Mol.) zugegeben, wobei das Reaktionsgemisch unter starker Chlorwasserstoffentwicklung kräftig aufschäumte. Nach kurzem Schütteln war das Eisen(III)-chlorid vollständig in Lösung gegangen, während sich gleichzeitig eine gelartige Masse abgeschieden hatte, die durch Filtration von der klaren gelben Lösung getrennt und mit 20 ccm Chloroform ausgewaschen wurde. Durch Zusatz von 20 ccm absolutem Äther zu den vereinigten Chloroformlösungen wurde ein gelber krystalliner Niederschlag ausgefällt. Ausbeute = 2,4 g. Nach nochmaligem Auflösen in 10 ccm Chloroform und langsamem Ausfällen durch Zugabe weniger Kubikzentimeter Äther wurden gelbgrüne Nadelchen erhalten, die einen Schmp. von $187-188^\circ$ besaßen und im Gemisch mit der aus Siliciumtetrachlorid dargestellten Verbindung $[\text{Si}(\text{Ac})_3][\text{FeCl}_4]$ keine Schmelzpunktsdepression zeigten.

0,4477, 0,5419 g Subst.: 0,0532, 0,0625 SiO_2 , 0,0667, 0,0826 g Fe_2O_3 .

$[\text{Si}(\text{Ac})_3][\text{FeCl}_4]$ (522,89)	Ber. Si 5,37	Fe 10,68
	Gef. „ 5,55, 5,39	„ 10,42, 10,67

Nach dem Reaktionsschema III waren zu erwarten 2,6 g $[\text{Si}(\text{Ac})_3][\text{FeCl}_4]$, erhalten wurden 2,4 g.

São Paulo (Brasilien),
Instituto de Chimica da Universidade.

Oktober 1934.