

Über Silikone. XLVII¹⁾

Ein definiertes Siloxan aus Siliciumchloroform²⁾

VON RICH. MÜLLER, R. KÖHNE UND S. SLIWINSKI

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Die Existenz eines löslichen, kristallisierten Oligomeren $[\text{HSi}(\text{O}_{1/2})_3]_8$ wurde wahrscheinlich gemacht.

Bei der Umsetzung von größeren Mengen Siliciumchloroform (10 kg) und Hexamethyldisiloxan in 80proz. Schwefelsäure wurde nach dem Verdünnen mit Wasser ein feiner, weißer, kristalliner Schlamm in sehr geringer Ausbeute (unter 1%) gefunden. Er wurde abfiltriert.

Nach Abdestillieren des überschüssigen Hexamethyldisiloxans und der leichtsiedenden Anteile sublimierte ein weiterer Anteil bei etwa 110 bis 130° C. Nach wiederholtem Umkristallisieren des vereinigten Schlammes und des Sublimates aus n-Hexan kristallisierte der Stoff in sehr schönen, vorwiegend stäbchenförmigen Kristallen (s. Abb.).

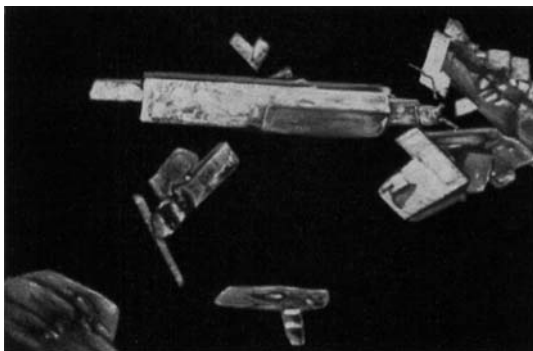


Abb. 1. Kristalle von $[\text{HSi}(\text{O}_{1/2})_3]_8$ (Vergr. 1:40 lin)

¹⁾ Über Silikone 46 s. RICH. MÜLLER, R. KÖHNE u. S. SLIWINSKI, J. prakt. Chem. [4] **9**, 63 (1959).

²⁾ Vorgetragen von R. KÖHNE auf dem Symposium für organische und nichtsilikatische Siliciumchemie, Dresden 12. bis 14. Mai 1958, s. Angew. Chem. **70**, 511 (1958). Teil einer an der TH Dresden einzureichenden Dissertation.

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt unter beginnender Sublimation bei etwa 250° C. Die Verbindung ist in Wasser, Methanol und Äthanol nicht, in Propanol sehr wenig löslich. In Benzol, Toluol und n-Hexan ist der Stoff in der Hitze recht gut löslich. Die Löslichkeit nimmt aber mit fallender Temperatur stark ab.

Brachte man eine kleine Menge der Kristalle auf der Spitze eines Spatels in eine Flamme, so verbrannten sie auch nach Entfernen aus der Flamme unter Knistern und starker Rauchentwicklung. Es hinterblieb ein weißer Rückstand.

Der Stoff konnte entweder ein Umsetzungsprodukt aus Hexamethyldisiloxan und Siliciumchloroform oder ein Verseifungs- und Kondensationsprodukt lediglich des letzten sein. In diesem Falle müßte er die Summenformel $\text{HSiO}_{3/2}$ haben.

Analyse							
	% C	% H	% Si	%H _{hydr.}	%OH	%Cl	Molgew.
gefunden 1.	0,3	1,97	51,5	1,7	—	—	459
gefunden 2.	0,15	1,96	51,1	1,7	0,4	—	451
berechnet für $\text{HSiO}_{3/2}$	—	1,90	52,9	1,90	—	—	

Der gefundene geringe Kohlenstoffgehalt und der (nur in einem Falle) nach ZEREWITINOFF gefundene geringe Gehalt an OH-Gruppen ist sicher auf Verunreinigungen zurückzuführen. H_{hydr} wurde gasvolumetrisch mit NaOH bestimmt.

Die Substanz ist offenbar ein Kondensationsprodukt, das nur aus trifunktionellen Einheiten $\text{HSiO}_{3/2}$ besteht. Die chemische Zusammensetzung entspricht der des festen hochpolymeren Dioxodisiloxans. Die gut ausgebildeten Kristalle und die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln deuten jedoch auf eine definierte Substanz mit bestimmtem, verhältnismäßig niedrigem Molgewicht hin.

Eine exakte Molgewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung stieß auf Schwierigkeiten, weil die Löslichkeit der Verbindung in der Nähe des Schmelzpunktes der verschiedenen Lösungsmittel mit geeigneter kryoskopischer Konstante sehr gering war, wodurch die gefundenen Werte sehr streuten. Die beiden angegebenen Molgewichte wurden deshalb ebullioskopisch in Benzol bestimmt (s. Tab.).

Zur Strukturaufklärung³⁾ wurden ultrarotspektroskopische Untersuchungen ausgeführt. Sie schlossen das Vorhandensein von Si—C-Bindungen in der Substanz aus und ergaben, daß eine starke Anhäufung von Si—O—Si-Bindungen vorlag.

³⁾ Wir sind Herrn Dr. KRIEGSMANN vom Anorg.-chem. Inst. der Techn. Hochschule Dresden für diese Untersuchung sehr zu Dank verbunden.

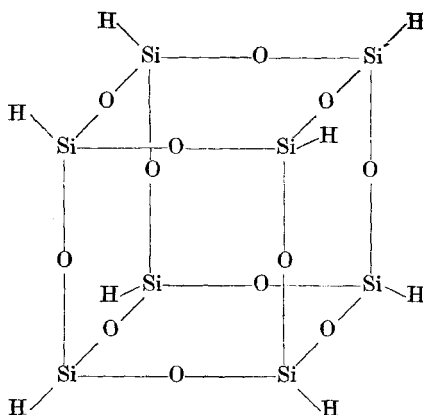
E. WIBERG und W. SIMMLER⁴⁾ (Silamantane), A. J. BARRY, W. H. DAUDT, J. J. DOMICONE und J. W. GILKEY⁵⁾ und M. M. SPRUNG und F. O. GUENTHER⁶⁾ (Silsesquioxane) beschreiben Alkylsiloxane, die nur aus trifunktionellen Einheiten aufgebaut sind und polyederartige Struktur haben.

Es liegt nahe, einen Stoff ähnlichen Aufbaues mit einem Wasserstoffatom in der trifunktionellen Einheit anzunehmen. Er wäre dann eine Verbindung T_x^H . Darin kann x nur eine gerade Zahl sein. Nach dem gefundenen Molgewicht muß sie 8 sein (s. Tab.).

Tabelle
Molgewichte T_x^H

	Berechnetes Molgewicht	Gefundenes Molgewicht
Bei Annahme von T_0^H	318,6	
Bei Annahme von T_8^H	424,8	1. 459
Bei Annahme von T_{10}^H	531,0	2. 451

T_8^H würde dann etwa folgenden Aufbau haben:



Die Verbindung ist also ein kristallisiertes, lösliches Oligomeres des Polydioxodisiloxans.

⁴⁾ E. WIBERG u. W. SIMMLER, Z. anorg. allg. Chem. **282**, 330 (1955).

⁵⁾ A. J. BARRY, W. H. DAUDT, J. J. DOMICONE u. J. W. GILKEY, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4248 (1955).

⁶⁾ M. M. SPRUNG u. F. O. GUENTHER, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3991, 3996 (1955).

Bei unseren früheren Versuchen über das Dioxodisiloxan hatten wir schon einmal eine ähnliche ätherlösliche Verbindung in Händen⁷⁾, deren Aufbau aber nicht zu klären war, da das Produkt sehr schnell polymerisierte.

E. WIBERG und W. SIMMLER⁸⁾ beschreiben ein kristallisiertes Produkt mit der Summenformel $\text{HSiO}_{3/2}$, das Blättchen bildet, das aber hochpolymer und in organischen Lösungsmitteln vollkommen unlöslich ist.

⁷⁾ RICH. MÜLLER, Chem. Techn. **2**, 9 (1950).

⁸⁾ E. WIBERG u. W. SIMMLER, Z. anorg. allg. Chem. **283**, 401 (1956).

Radebeul-Dresden, Institut für Silikon- und Fluorkarbonchemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Februar 1959.