

Triorganosiliciumperchlorate¹⁾

VON ULRICH WANNAGAT, FRANZ BRANDMAIR, WALTER LIEHR und
HANS NIEDERPRÜM²⁾

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Durch Umsetzung gemäß $R_3SiCl + AgClO_4 \rightarrow AgCl + R_3SiOCIO_3$ in benzolischer Lösung bilden sich Triorganosiliciumperchlorate, deren Alkylderivate ($R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7$) destillierbare, farblose Flüssigkeiten und deren Arylderivate ($R = C_6H_5, p-CH_3C_6H_4$) feste, beim Erhitzen explodierende Substanzen sind. Die Solvolyse mit protonenaktiven Stoffen verläuft primär gemäß $R_3SiOCIO_3 + HX \rightarrow R_3SiX + HOClO_3$ ($X = OH, OCH_3, NH_2$); die Verbindungen verhalten sich demnach eher als Siliciumperchlorate denn als Silylester der Überchlorsäure. Sekundärreaktionen der Solvolyse wie Kondensation von R_3SiOH und R_3SiNH_2 sowie Hydrolyse von R_3SiX durch Wasser, das durch Angriff des $HOClO_3$ auf das Lösungsmittel Benzol gebildet wird, führen leicht zu Fehlschlüssen im Hinblick auf die Konstitution.

Summary

Triorganosiliconperchlorates result from the reaction $R_3SiCl + AgClO_4 \rightarrow AgCl + R_3SiOCIO_3$ (solution in C_6H_6). The alkyl derivatives ($R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7$) are liquids, the aryl derivatives ($R = C_6H_5, p-CH_3C_6H_4$) solid substances exploding on heating. The compounds behave in solvolytic reactions like perchlorates, not like silyl esters of perchloric acid: $R_3Si-OCIO_3 + H-X \rightarrow R_3SiX + HOClO_3$ ($X = OH, OCH_3, NH_2$).

1. Einführung

Bei Untersuchungen über das Siliciumanalogon des Kristallviolett³⁾ war es uns nicht gelungen, die Verbindung $[(CH_3)_2NC_6H_4]_3SiCl$ in das entsprechende Perchlorat $[(CH_3)_2NC_6H_4]_3Si+ClO_4$ zu überführen. Wir hatten angenommen, in diesem Perchlorat vielleicht $[(CH_3)_2C_6H_4]_3Si^+$ -Kationen vorfinden zu können, zumindestens eher als in dem Kristallviolettanalogon, dessen Si-Cl-Bindung sich als weitgehend homöopolar erwies. Aus der Lage der SiCl-Frequenzen im Ultrarotspektrum von

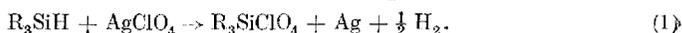
¹⁾ Vorl. Mitt.: U. WANNAGAT u. W. LIEHR, *Angew. Chem.* **69**, 783 (1957).

²⁾ Auszüge aus der Dissertation F. BRANDMAIR, TH Aachen 1955, und den Diplomarbeiten W. LIEHR, TH Aachen 1956, u. H. NIEDERPRÜM, TH Aachen 1959.

³⁾ U. WANNAGAT u. F. BRANDMAIR, *Z. anorg. allg. Chem.* **280**, 223 (1955).

Trialkyl- und Triarylsiliciumchloriden R_3SiCl^4) war aber zu schließen, daß der polare Anteil innerhalb der $SiCl$ -Bindung in der Reihenfolge $R = (CH_3)_2NC_6H_4-$, C_6H_5- , C_2H_5- , CH_3- zunehmen mußte, salzartige Silylperchlorate also auch eher mit $R = CH_3-$ als mit $(C_6H_5)_2NC_6H_4-$ beständig sein sollten. In der Tat gelang es uns, eine Reihe solcher „Siliciumperchlorate“ darzustellen; sie verhielten sich aber anders, als nach den vorangegangenen Überlegungen erwartet wurde.

Über Siliciumperchlorate liegen unseres Wissens erst zwei Untersuchungen vor. EABORN⁵⁾ setzte Trialkylsilane mit Silberperchlorat in Toluol um und schloß aus den abge-
 schiedenen Mengen an Wasserstoff und Silber auf eine Hauptreaktion

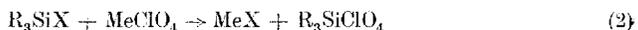


Es liefen jedoch Nebenreaktionen ab, die ebenfalls H_2 entstehen ließen. Auf die Isolierung der eventuell entstandenen Trialkylsiliciumperchlorate wurde kein Wert gelegt, das Reaktionsgemisch sofort mit Wasser zerlegt, wobei sich Silanole oder Disiloxane bildeten.

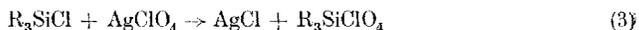
SCHMEISSER und HÜDEPOHL⁶⁾ konnten aus $SiBr_4$ und $AgClO_4$ in Acetonitril eine Verbindung $Si(ClO_4)_4 \cdot 2 CH_3CN$ darstellen, die sich als extrem explosiv erwies und allmählich in $2 Cl_2O_7$ und SiO_2 zerfiel.

2. Darstellung und physikalische Daten der Triorganosiliciumperchlorate

Zur Darstellung der Triorganosiliciumperchlorate erschien der allgemeine Weg



mit $X = H, OH, Cl (Br)$ und $Me = H, Ag$ als der aussichtsreichste. $Me = H$ (nicht ungefährliches Arbeiten mit wasserfreiem $HClO_4$) und $X = H$ (vgl.⁵⁾) sowie $= OH$ (Kondensationsneigung der Silanole in Gegenwart von Säuren) schieden vorerst aus, so daß als günstigste die Umsetzung nach



verblieb. Sie läuft in benzolischer Lösung der Reaktionspartner unter Ausfallen des Silberchlorids rasch und quantitativ ab. Nach Abdampfen des Benzols hinterbleiben die Trialkylsiliciumperchlorate als dunkelbraune bis schwarze, durch Destillation farblos zu erhaltende Flüssigkeiten. Sie rauchen an der Luft mehr oder minder stark, greifen Gummi- und Korkstopfen nach einiger Zeit an und zersetzen sich detonationsartig in der Flamme, scheinen aber nicht so unberechenbar gefährlich wie die analogen Alkylüberchlorsäureester zu sein. Die Triarylsiliciumperchlorate bleiben nach Abdampfen des Benzols als feste, farblose, bisweilen nachdunkelnde Substanzen zurück, die in

⁴⁾ F. BRANDMAIR u. U. WANNAGAT, Z. anorg. allg. Chem. **288**, 91 (1956).

⁵⁾ C. EABORN, J. chem. Soc. [London] **1955**, 2517.

⁶⁾ M. SCHMEISSER, Angew. Chem. **67**, 493 (1955); H.-H. HÜDEPOHL, Dissertation, Univ. München 1954.

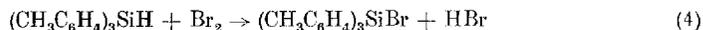
Benzol verhältnismäßig schwer löslich sind. Sie verpuffen beim Erhitzen in einem Kapillarröhrchen oder auf einem Spatel unter Ausstoßen schwarzer Rauchwolken und Knall.

Tabelle 1
Triorganosiliciumperchlorate, $R_3SiOClO_3$

Lfd. Nr.	Summenformel	Organogruppe	R	Sdp. (Torr)	Zers.	n_D^{25}
1.	$C_3H_9O_4ClSi$	Methyl	CH_3	35—38° 14	—	—
2.	$C_6H_{15}O_4ClSi$	Äthyl	C_2H_5	45—46° 1	—	1,4256
3.	$C_9H_{21}O_4ClSi$	Propyl	$n-C_3H_7$	75—76° 1	—	1,4350
4.	$C_{18}H_{15}O_4ClSi$	Phenyl	C_6H_5	fest	180°	—
5.	$C_{21}H_{21}O_4ClSi$	Tolyl	$p-CH_3C_6H_4$	fest	200°	—

Es gelang nicht, auf analogem Wege Silyester der Metaüberjodsäure darzustellen, da für das $AgJO_4$ kein passendes Lösungsmittel gefunden wurde. Auch mit Benzol in einer Schüttelapparatur aufgeschlämmt setzte sich $AgJO_4$ in mehreren Tagen nicht mit R_3SiCl um.

Zur Darstellung des Tris-(p-tolyl)-siliciumperchlorats wurde Tris-(p-tolyl)-siliciumbromid eingesetzt, dieses erstmalig aus der Reaktion



in farblosen Kristallen vom Schmp. 125—127° erhalten.

3. Solvolytische Reaktionen der Triorganosiliciumperchlorate

Triorganosiliciumperchlorate könnten strukturmäßig als salzartige Verbindungen $R_3Si^+ClO_4^-$ (Triorganosileniumperchlorat) oder als gemischte Anhydride von Überchlor- und Triorganokieselsäuren (= Silanolen) $R_3Si-O-ClO_3$ oder als Silanolester der Überchlorsäure $R_3SiO-ClO_3$ vorliegen. Der flüssige Zustand der Alkylderivate schien bereits gegen die erstangeführte Formulierung zu sprechen. Aufklärung war durch Protolysereaktionen und UR-Spektren zu erwarten.

Zur solvolytischen Spaltung wurden protonenaktive Stoffe wie HOH, CH_3OH und NH_3 herangezogen. Salzartige Verbindungen sollten nach Schema A, Silanolester dagegen nach Schema B reagieren; bei gemischten Anhydriden war weiterhin primärer Zerfall gemäß $2 R_3SiOClO_3 \rightarrow R_3SiOSiR_3 + O_3ClOClO_3$ in Betracht zu ziehen.

Schema A		Schema B	
R_3Si^+	ClO_4^-	R_3SiO	$-ClO_3$
HO-	H+ · HOH	H	—OH (Verseifung)
CH_3O-	H+ · $HOCH_3$	H	— OCH_3 (Umesterung)
H_2N-	H+ · NH_3	H	— NH_2 (Säureamidbildung)

Bei Schema A war in den Solvolyseprodukten hauptsächlich nach verschiedenartigen Siliciumderivaten wie R_3SiOH (bzw. $R_3SiOSiR_3$) oder R_3SiOCH_3 oder R_3SiNH_2 (bzw. $R_3SiNHSiR_3$) zu suchen, während andererseits $HClO_4$ in wäßrigem, alkoholischem oder flüssig-ammoniakalischem System (NH_4ClO_4) vorliegen mußte. Nach Schema B sollte sich dagegen nur die Siliciumkomponente R_3SiOH (bzw. $R_3SiOSiR_3$), daneben aber $HOCIO_3$, CH_3OCIO_3 oder H_2NClO_3 (bzw. $NH_4^+[(HN)ClO_3]^-$) finden lassen.

Für die Versuche wurden anfangs nur kleine Mengen (< 1 g) an Substanz eingesetzt, da einmal die Verbindungen $R_3SiOCIO_3$ selbst zu Explosionen neigen, zum anderen so explosive Systeme wie alkoholische $HClO_4$ -Lösungen oder Alkylperchlorsäureester die Darstellung und Umsetzung größerer Mengen nicht ratsam erscheinen ließen. Die Identifizierung der Solvolyseprodukte war dadurch nicht immer einwandfrei gewährleistet und führte anfangs zu einigen Fehlschlüssen⁸⁾. Die Solvolysen wurden einmal an den reinen Verbindungen, häufiger aber an deren benzolischen Lösungen durchgeführt.

Die Hydrolyse der Triorganosiliciumperchlorate verlief erwartungsgemäß unter Bildung von $HClO_4$ und $R_3SiOSiR_3$ bei $R = CH_3$ und C_2H_5 , doch entstand auch das Disiloxan $(C_6H_5)_3SiOSi(C_6H_5)_3$ und nicht das Silanol $(C_6H_5)_3SiOH$ bei mehrstündigem Behandeln des festen $(C_6H_5)_3SiOCIO_3$ mit heißem Wasser, offensichtlich unter dem kondensationsverstärkenden Einfluß der dabei entstehenden freien Überchlorsäure. Rückschlüsse auf die Konstitution können aus der Hydrolyse nicht gezogen werden, da diese nach Schema A und B zu gleichen Endprodukten führt.

Bei der Alkohololyse der Triorganosiliciumperchlorate bildeten sich ebenfalls Disiloxane, doch ergaben sich keine Anzeichen für die nach Schema B zu erwartenden explosiven Alkylester der Überchlorsäure. Tropft man absolutes Methanol zu einer benzolischen Lösung von $R_3SiOCIO_3$, so scheiden sich schwere, ölige Tröpfchen ab, die sich verhältnismäßig rasch nach Braun verfärben. Sie lassen sich nach Abtrennung im Scheidetrichter bei vermindertem Druck destillieren (Kp.₁ 77–78°), lösen sich klar in Wasser (stark saure Reaktion) und Methanol, nicht dagegen in Benzol oder Chloroform und detonieren beim raschen Erhitzen in einem Röhrchen. Der Analyse und dem Brechungsindex nach handelt es sich dabei um etwa 70proz. wäßrige $HClO_4$, der geringe Mengen organischer Substanz beigemischt sind. CH_3OCIO_3 siedet bereits bei 52° (760 Torr), ist löslich in organischen Lösungs-

⁷⁾ A. ENGELBRECHT u. H. ATZWANGER, J. inorg. nucl. Chem. **2**, 348 (1956).

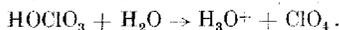
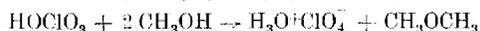
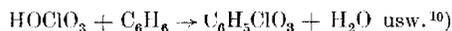
⁸⁾ Vgl. die Ergebnisse der vorläufigen Mitt.¹⁾ mit den endgültigen Resultaten.

mitteln und unlöslich in Wasser. Das gleichfalls zu diskutierende Perchlorylbenzol⁹⁾, etwa nach $C_6H_6 + HOClO_3 \rightarrow C_6H_5ClO_3 + H_2O$ entstanden zu denken, siedet wohl ebenfalls bei $Kp_{.2}$ 78° ($Kp_{.760}$ 232°), besitzt aber einen viel höheren Brechungsindex (n_D^{20} 1,5208), ist wasserunlöslich und kommt bestenfalls als die detonationsauslösende geringe Beimischung in Betracht. Als Destillationsrückstand der öligen braunen Tröpfchen hinterbleibt eine schwarzbraune Masse. Die benzolische Lösung hinterließ nach Abdampfen des Lösungsmittels schwarzbraune ölige Produkte; hieraus konnten durch Destillation oder Kristallisation die Disiloxane, im Falle des $(C_6H_5)_3SiOClO_3$ auch geringe Mengen von $(C_6H_5)_3SiOH$ und $(C_6H_5)_3SiOCH_3$ isoliert werden.

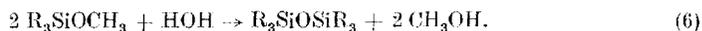
Die Ergebnisse machen folgenden Reaktionsverlauf wahrscheinlich:

1. Methanolyse gemäß (5) $R_3SiOClO_3 + CH_3OH \rightarrow R_3SiOCH_3 + HOClO_3$,

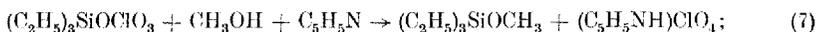
2. Angriff der wasserfreien Überchlorsäure auf Benzol- oder auch auf CH_3OH — unter Bildung von Wasser sowie bei der Destillation teerig zurückbleibender organischer Abbauprodukte¹⁰⁾



3. Verseifung des primär gebildeten Triorganomethoxysilans unter Einfluß der Überchlorsäure:



Die Primärreaktion sollte sich festlegen lassen, wenn es gelänge, die Überchlorsäure abzufangen und an der Weiterreaktion mit dem Lösungsmittel zu hindern. Dieses konnte durch Zumischen einer äquimolaren Menge an Pyridin bei der Methanolyse erreicht werden:



die Reaktion (7) verlief nahezu quantitativ.

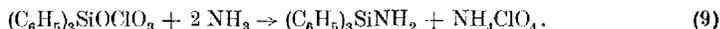
Auch bei der Ammonolyse sollten sich die störenden Sekundärreaktionen der primär gebildeten Überchlorsäure durch Überführen in das Ammoniumperchlorat verhindern lassen. Hier verliefen die Umsetzungen bei der Einwirkung von gasförmigem NH_3 auf die benzolische Lösung wie auch von flüssigem NH_3 auf die reinen Triorganosiliciumperchlorate gemäß



⁹⁾ C. E. INMAN, R. E. OESTERLING u. E. A. TYCZKOWSKI, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5286 (1958).

¹⁰⁾ D. VORLÄNDER u. R. v. SCHILLING, Liebigs Ann. Chem. **310**, 369 (1900); A. MICHAEL u. W. T. COHN, Amer. chem. J. **23**, 444 (1900).

im Falle des $(C_6H_5)_3SiOCIO_3$ war $(C_6H_5)_3SiNH_2$ neben dem entsprechenden Disilazan entstanden:



Bei den Versuchen ist absolut feuchtigkeitsfrei zu arbeiten, da sonst bevorzugt die analogen Disiloxane anfallen; die Reaktion $(10) R_3SiNHSiR_3 + H_3O^+ \rightarrow R_3SiOSiR_3 + NH_4^+$ läuft vor allem im sauren Gebiet rasch ab¹¹⁾. Sie kann aber zur raschen Erkennung des Disilazan-Stickstoffs durch Nachweis des NH_4^+ mit NESSLERS Reagens herangezogen werden. Der übliche qualitative N-Nachweis in organischen Substanzen durch Aufschluß mit Na und Überführung des gebildeten CN^- in Berliner Blau gelingt bei den Disilazanen erst nach Zumischen (z. B.) von Weinsäure. Da Disilazane und Disiloxane praktisch die gleichen C-, H- und Si-Werte besitzen und sich auch in den Siedepunkten nicht sonderlich unterscheiden, wurde anfangs¹⁾ nach Ausbleiben der Berliner Blau-Reaktion bei den geringen Mengen an Ammonolyseprodukten in Analogie zu den ersten Ergebnissen der Alkoholyse auch bei der Ammonolyse die Bildung von Disiloxanen und damit irrtümlich eine Silylüberchlorsäureesterstruktur gemäß Schema B angenommen.

4. Weitere Versuche zur Konstitutionsbestimmung

Die Solvolysereaktionen waren nach Schema A verlaufen und schienen somit für eine salzartige Struktur $R_3Si^+ClO_4^-$ zu sprechen, die in Widerspruch zu der flüssigen Konsistenz der Alkylsiliciumperchlorate stand. Diese Reaktionen lassen sich aber auch aus einer polarisierten Struktur $R_3Si^{\delta-}-\delta-O-ClO_3$ heraus deuten. Das Auftreten oder Nichtvorhandensein einer Si—O-Bande im UR-Spektrum sollte hierüber Aufschluß geben können.

Das UR-Spektrum des Triäthylsiliciumperchlorates (Abb. 1) weist eine außergewöhnlich intensive Bande bei 1100 cm^{-1} auf. Sie könnte der Si—O-Bindung zugeordnet werden, deren Frequenz in der Literatur für Si—O—Si(ν_{as}) bei $1055\text{--}1120\text{ cm}^{-1}$ registriert wird³⁾¹²⁾. Unglücklicherweise zeigt aber auch das ClO_4^- -Ion in diesem Bereich (1090 cm^{-1})

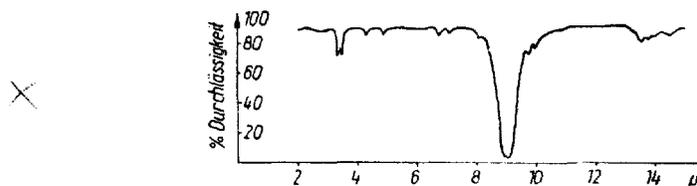


Abb. 1. UR-Spektrum des Triäthylsiliciumperchlorats

μ	3,40	3,44	3,49	4,33	4,89	6,87	7,10	8,10	8,90—9,10	9,83	9,96	13,50—14,0
cm^{-1}	2941	2907	2865	2309	2045	1456	1408	1235	1124—1099	1017	1004	741—714
% D.	73	79	77	87	86	86	87	83	2	76	79	81—82

¹¹⁾ R. O. SAUER u. R. H. HASEK, J. Amer. chem. Soc. **68**, 241 (1946).

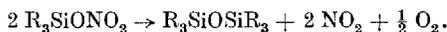
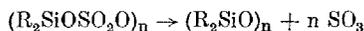
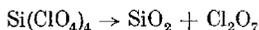
¹²⁾ Vgl. H. KRIEGSMANN, Z. anorg. allg. Chem. **299**, 147 (1959).

starke Absorption¹³⁾, so daß eine Entscheidung zwischen $R_3Si^+ClO_4^-$ und $R_3Si-O-ClO_3$ auf diesem Wege nicht möglich war. Vielleicht könnte die verhältnismäßig deutliche Bande bei 1018 cm^{-1} auf die Struktur $X-O-ClO_3$ bezogen werden, da z. B. $100\text{proz. H-O-ClO}_3$ bei 1031 cm^{-1} absorbiert¹⁴⁾.

Da sich die Triarylsiliciumperchlorate, nach Abdampfen des Lösungsmittels Benzol bei ihrer Darstellung in kristalliner Form vorliegend, anschließend nur sehr zögernd wieder in Benzol lösen, andererseits Extraktionsversuche mit Äther aus der Hülse zu Explosionen führten oder Umkristallisierungsversuche nur die Disiloxane hinterließen, wurde anfangs auch das Vorliegen eines Addukts $R_3SiOSiR_3 \cdot Cl_2O_7$ in Betracht gezogen. Die von den Verbindungen $(C_6H_5)_3SiOClO_3$ und $(C_6H_5)_3SiOSi(C_6H_5)_3$ aufgenommenen Debyeogramme (Abb. 2) zeigen keine Ähnlichkeit; die Ammonolyse spricht eindeutig gegen diese Formulierung. Es wäre aber denkbar, daß die Arylsiliciumperchlorate in inerten Lösungsmitteln beim Erhitzen gemäß



dismutieren, ähnlich dem $Si(ClO_4)_4$ selbst⁶⁾ und in Analogie zu den Methylsiliciumsulfaten und -nitraten^{15) 16)}



Versuche, bei schonender Erwärmung im Vakuum Cl_2O_7 aus den Arylsiliciumperchloraten abzudestillieren, führten jedoch stets nur zu Explosionen.

5. Diskussion der Ergebnisse

Den Triorganosiliciumperchloraten liegt den Versuchen nach offensichtlich eine Struktur C zugrunde, die man am ehesten als gemischtes Anhydrid zwischen einer „Triorganokieselsäure“ R_3SiOH und der

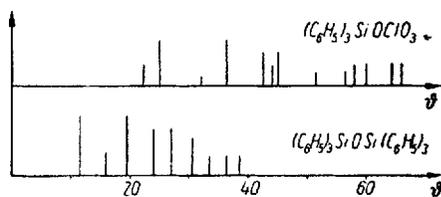


Abb. 2. Debyeogramme von $(C_6H_5)_3SiOClO_3$ und $(C_6H_5)_3SiOSi(C_6H_5)_3$

¹³⁾ H. COHN, J. chem. Soc. [London] **1952**, 4282.

¹⁴⁾ A. SIMON u. M. WEIST, Z. anorg. allg. Chem. **268**, 315 (1952).

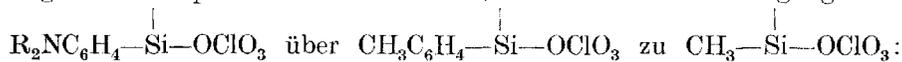
¹⁵⁾ M. SCHMIDT u. H. SCHMIDBAUR, Angew. Chem. **70**, 469 (1958).

¹⁶⁾ M. SCHMIDT u. H. SCHMIDBAUR, Angew. Chem. **81**, 220 (1959).

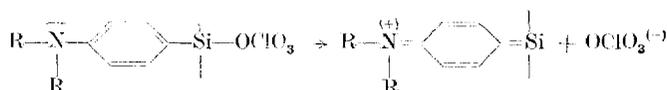
Überchlorsäure bezeichnen könnte. Daneben ist als zweite Grenzformel D zu diskutieren: das freie Elektronenpaar des verbindenden O-Atoms



wird in ein d-Orbital des Siliciums unter Ausbildung einer zusätzlichen $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindung einbezogen. Diese zusätzliche Bindung dürfte zur Stabilisierung der Molekel beitragen, indessen kein übermäßig großes Gewicht besitzen, da die Beanspruchung derselben Elektronen durch das Cl-Atom mit der Tendenz zur Vorbildung des ClO_4 -Ions dem entgegensteht. Sie gestattet aber, die Abstufungen in der Stabilität der Organosiliciumperchlorate zu deuten, so etwa beim Übergang von



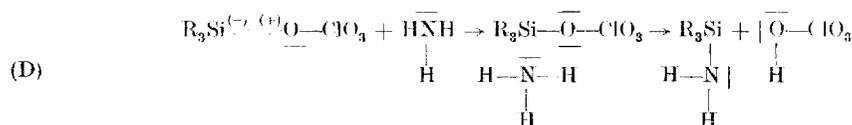
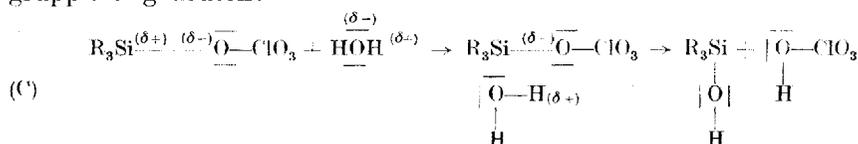
Im p-Dimethylaminophenylsiliciumperchlorat erhöht das freie Elektronenpaar am N-Atom die Elektronendichte des aromatischen Rings, das dazu p-ständige Ring-C-Atom bildet zusätzliche $p_{\pi}-d_{\pi}$ -Bindungsanteile mit dem Si-Atom aus, die OCIO_3 -Gruppe kann sich leicht als ClO_4^- ablösen:



Das so entstehende Kation mit koordinativ dreiwertigem Silicium ist anscheinend nur in Gegenwart von Lösungsmittelmolekeln stabil und zerfällt bei deren Entfernung unter Aufspaltung der Si-C-Bindungen in unübersichtlicher Weise³⁾. — Im p-Tolylsiliciumperchlorat wird die Überlappung von π -Elektronen des Benzolkerns mit den d-Orbitalen des Si geringer, die Ausbildung einer Si-O-Bindung möglich sein, wengleich die Neigung zu Explosionen beim Erhitzen auf eine gewisse Instabilität hinweist. Die Struktur dürfte der Formel C am nächsten kommen. — Bei den Alkylsiliciumperchloraten, die als stabilste der 3 genannten Derivate erscheinen, sind zusätzliche Si-C-Bindungen nicht gegeben, die $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindung zwischen Si und O wird sich — vom Si aus ungestört — ausbilden können (Struktur D).

Die in Kapitel 3 beschriebenen Solvolysereaktionen lassen sich durch die primäre Addition eines Elektronenpaares des O aus HOH oder HOCH_3 bzw. des N aus NH_3 , gegebenenfalls unter Herausdrängen der

Doppelbindungsanteile der Si—O-Bindung, und nachfolgende Umgruppierung deuten:



Vergleicht man die Triorganosiliciumperchlorate mit den entsprechenden Alkyl- oder Arylperchloraten, so erkennt man zur Überraschung, daß die C—OCIO₃-Bindung in jedem Falle polarer ist als die Si—OCIO₃-Bindung, obgleich man aus den Elektronegativitätskoeffizienten der Elemente C, Si und O heraus das Gegenteil erwarten sollte. So wird C₆H₆ durch CH₃OCIO₃ langsam in C₆H₅CH₃, durch (CH₃)₃C—OCIO₃ aber bereits ziemlich rasch in (CH₃)₃C—C₆H₅ und in (CH₃)₃C—C₆H₄—C(CH₃)₃ übergeführt¹⁷⁾, während das analoge (CH₃)₃SiOCIO₃ Benzol gegenüber völlig indifferent erscheint. In der Reihe der Arylderivate ist das (C₆H₅)₃C⁺OCIO₃⁻ gefärbt, besitzt hohe Leitfähigkeit in nichtwäßrigen Medien und zeigt weitgehend salzartigen Charakter; das (C₆H₅)₃Si—OCIO₃ ist bestenfalls in gleicher Richtung polarisiert. Die normalerweise zu erwartende höhere Polarisierung der Si—OCIO₃-Bindung wird offensichtlich durch die zusätzliche d_π—p_π-Bindung zwischen Si und O so weitgehend abgeschwächt, daß die ursprüngliche Polarität der C—OCIO₃-Bindung nunmehr überwiegt. Bei den Arylderivaten können sich infolge Resonanz der Triarylcarbenium-Ionen (RC₆H₄)₃C⁺ stabile, salzartige Perchlorate ausbilden, während (RC₆H₄)₃Si⁺-Ionen, selbst bei zusätzlicher Stabilisierung durch p_π—d_π-Anteile der C—Si-Bindung, anscheinend nur in Lösung vorübergehend beständig sind.

Auch das Verhalten des „Silicokristallvioletts“ [(CH₃)₂NC₆H₄]₃SiCl, bei dem wir eine weitgehend polare Si—Cl-Bindung erwarteten, dagegen den Reaktionseigenschaften nach eine ausgesprochen homöopolare Bindung vorfanden³⁾, läßt sich durch Aufheben der natürlichen Polarität der Si—Cl-Bindung R₃Si^(δ+) ^(δ-)Cl⁻ infolge zusätzlicher p_π—d_π-Bindungsanteile R₃Si⁽⁺⁾ ⁽⁻⁾Cl erklären. C kann mit Cl eine solche Bindung nicht ausbilden; das R₃CCl sollte demnach polarer als das R₃SiCl sein, selbst wenn die Resonanz der (R₃C)⁺-Gruppe ausbliebe. Bei den auf das Si folgenden Elementen der 4. Hauptgruppe mit der gleichen Fähigkeit zur d_π—p_π-Bindung machen sich die größeren Elektronegativitätsunterschiede wieder bemerkbar.

¹⁷⁾ H. BURTON u. P. F. G. PRAILL, *Analyst* **80**, 10 (1955).

6. Experimentelles

1. Ausgangsstoffe

AgClO_4 und AgJO_4 wurden nach den bekannten Methoden der Handbücher für Präparative anorganische Chemie hergestellt; zur Darstellung von Trimethyl-, Triäthyl-, Tri-*n*-propyl- und Triphenylchlorsilan vgl.¹⁸⁾ Tris-(*p*-tolyl)-siliciumbromid: Zu Tris-(*p*-tolyl)-silan (25 g; Schmp. 81–82°), nach¹⁹⁾ aus *p*-Bromtoluol, Mg und Trichlorsilan mit 51% Ausbeute dargestellt und in wenig Äther gelöst, wird im Eisbad unter kräftigem Rühren Br_2 (13,2 g) langsam zugetropft (etwa 1 Std.) und der nach Abdampfen des Äthers zurückbleibende gelbbraune Kristallbrei aus wenig absolutem Benzin (Sdp. 110 bis 120°) bis zur Schmelzpunktsreinheit wiederholt umkristallisiert. Es resultieren farblose Kristalle des $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SiBr}$ in guter Ausbeute, Schmp. 125–127°. Analyse: (ber. — gef.) %C 66,13 — 65,81; %H 5,56 — 5,45; %Si 7,36 — 7,58; %Br 20,96 — 20,27.

2. Darstellung der Triorganosiliciumperchlorate

In das Reaktionsgefäß einer gegen Luftzutritt gesicherten, vorgetrockneten Apparatur wird unter ständigem Zuleiten von trockenem Stickstoff die bestimmte Menge eines Triorganosiliciumhalogenids, in Benzol gelöst, eingebracht, dann aus einer Bürette eine benzolische Lösung von AgClO_4 in nahezu äquivalenter Menge zugetropft (etwa 2–10% Unterschuß), wobei der jetzt in die Lösung eingeleitete N_2 -Strom für eine gute Durchmischung der Reaktionspartner sorgt. Es fällt augenblicklich ein weißer Niederschlag von AgCl mit Ausbeuten von 95–100%. Er wird nach mehrstündigem Stehen (15–20) durch Kippen des Reaktionsgefäßes um einen fast horizontal stehenden seitlichen Schliß über eine G4-Glasfilterfritte abgenutscht. Aus dem klaren, leicht gelblich gefärbten Filtrat läßt sich das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Wasserstrahlvakuum abdestillieren. Die verbleibende Flüssigkeit ist dunkelbraun bis schwarz gefärbt, auch dann, wenn man die zuvor vorliegende gelbe benzolische Lösung über Tierkohle klärt. Die Trialkylperchlorate werden in kleinen Anteilen in einer 1–2 ml fassenden Vakuumdestillationsapparatur fraktioniert destilliert und schließlich in Ampullen abgeschmolzen. Dabei ist zu beachten, daß sich die Substanzen beim Erwärmen mit der Flamme detonationsartig zersetzen. Die Ausbeuten sind allgemein gut. Die Triarylperchlorate liegen nach Abdampfen des Benzols fest vor, Sie verfärben sich rasch mißfarben, wenn das AgCl nicht vollständig entfernt wurde.

3. Die einzelnen dargestellten Triorganosiliciumperchlorate

Trimethylsiliciumperchlorat, $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_4\text{ClSi}$, Kp_{-14} 35–38°, raucht sehr stark und dunkelt rasch an der Luft nach; ist verhältnismäßig unbeständig. %AgCl bei der Darstellung: 92,5–98,5. Analyse: (ber. — gef.) %Si 16,27 — 15,51; 15,63; % ClO_4 57,59 — 55,64; 53,97.

Triäthylsiliciumperchlorat, $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_4\text{ClSi}$, Kp_{-1} 45–46°, n_D^{25} 1,4286; raucht stark und dunkelt an der Luft, ist aber nicht so zersetzlich wie das Trimethyl-Derivat. %AgCl: 91,3–99,7. Analyse: (ber. — gef.) %Si 13,09 — 12,65; % ClO_4 46,33 — 44,4. UR-Spektrum siehe Abb. 1.

Tripropylsiliciumperchlorat, $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_4\text{ClSi}$, Kp_{-1} 75–76°; n_D^{25} 1,4350; ähnliche Eigenschaften wie beim Triäthyl-Derivat. %AgCl 98,6–100. Analyse: (ber. — gef.) %Si 10,94–10,45; 10,58; % ClO_4 38,73 — 38,0; 37,1.

¹⁸⁾ U. WANNAGAT u. W. LIEHR, Z. anorg. allg. Chem. **297**, 129 (1958).

¹⁹⁾ R. A. BENKESER u. F. J. RIEL, J. Amer. chem. Soc. **73**, 3472 (1951).

Triphenylsiliciumperchlorat, $C_{18}H_{15}O_4ClSi$, farblose Kristalle, die beim Stehen nachdunkeln, beim Erhitzen auf dem Spatel unter Ausstoßen dicker Rußwolken verpuffen und im geschlossenen Röhren bei $170\text{--}180^\circ$ detonieren. Bei Umkristallisationsversuchen aus Äther, in dem die Verbindung mäßig löslich ist, resultierte nur das Hexaphenyldisiloxan; bei der Extraktion in der SOXHLET-Apparatur mit Äther verpuffte das Produkt in der Hülse, sobald es mit Ätherdämpfen in Berührung kam. %AgCl 97,4—100; in Acetonitril verläuft die Reaktion nicht vollständig. Analyse: (ber. — gef.) %C 60,24—60,25; 60,17; %H 4,21—4,25; 4,27; %Si 7,82—7,89; 7,80; 7,41; 7,40; %ClO₄ 27,71—27,55; 26,1. Debyeogramm siehe Abb. 2.

Tris-(p-tolyl)-siliciumperchlorat, $C_{21}H_{21}O_4ClSi$, farblose Kristalle, die sich nach bräunlichgrau verfärben und ähnliche Eigenschaften wie das Triphenyl-Derivat besitzen, im geschlossenen Röhren aber erst bei etwas höherer Temperatur ($>200^\circ$) explodieren. %AgCl 91,8. Analyse: (ber. — gef.) %Si 7,00—7,48; %ClO₄ 24,81—25,1.

4. Solvolyseversuche

Die Solvolysen wurden mit den reinen Triorganosiliciumperchloraten, mit ihren Lösungen in Benzol oder mit den von AgCl befreiten benzolischen Reaktionsansätzen, aus denen die Triorganosiliciumperchlorate noch nicht isoliert worden waren, durchgeführt.

a) Hydrolyse

1. Es wurde etwa 1 g Triäthylsiliciumperchlorat, in Benzol gelöst, im Scheidetrichter kräftig mit Wasser durchgeschüttelt, die benzolische, HClO₄-freie Phase nach Trocknen mit CaCl₂ vom Lösungsmittel im Vakuum befreit, der Rückstand (etwa 0,5 ml) destilliert. Kp. $215\text{--}220^\circ$, für Hexaäthylidisiloxan 231° (Lit.), Analyse für $(C_2H_5)_6Si_2O$: (ber. — gef.) %C 58,47—58,41; %H 12,27—11,94. Die wäßrige Phase reagiert stark sauer, nach Einengen fällt mit KCH₃COO ein Niederschlag von KClO₄.

2. Analog wurde aus Trimethylsiliciumperchlorat das Hexamethylidisiloxan, Kp. 95° (Lit. $100,5^\circ$) erhalten.

3. Festes Triphenylsiliciumperchlorat wurde mehrere Stunden mit Wasser am Rückfluß erhitzt, der verbleibende Rückstand in der SOXHLET-Apparatur mit Äther extrahiert. Es schieden sich die weißen Kristallblättchen des Hexaphenyldisiloxans, F. $219\text{--}221^\circ$ (Misch-F. $220\text{--}221^\circ$) aus. Die wäßrige Phase enthielt das HClO₄.

b) Alkoholyse

Versetzt man die benzolischen Lösungen der Triorganosiliciumperchlorate (etwa 1 bis 2 g) tropfenweise mit Methanol oder auch Äthanol (1—2 ml), so fällt sofort ein mehr oder weniger schnell braun werdendes Öl aus. Destilliert man dieses nach Abtrennen im Scheidetrichter, so erhält man bei etwa 60° und Normaldruck zuerst ein Gemisch von Benzol und Methanol (n_D^{20} 1,4470). Bei Kp.₁ destilliert dann eine farblose Flüssigkeit, klar löslich in Wasser und Methanol, unlöslich in Benzol und Chloroform, in Wasser stark sauer reagierend, mit einem ClO₄⁻-Gehalt $>50\%$. Beim Abrauchen mit konz. Schwefelsäure am Platintiegel verbleiben keine organischen Rückstände, höchstens in Spuren. Auf dem Spatel erhitzt tritt Verpuffung ein. Im Glühröhrchen bilden sich schwere, weiße Dämpfe, dann erfolgt Detonation. Beim Versuch eines Aufschlusses im Bombenrohr mit rauchender Salpetersäure nach CARUS wurde das Bombenrohr im Schießofen unter heftiger Explosion pulverisiert. Die Titration mit n/10 NaOH ergab Gehalte von etwa 0,7 Gew.-% H⁺, entsprechend einer etwa 65proz. Überchlorsäure, deren Vorliegen Messungen der Brechungsindices bestätigten.

Tabelle 2
Analyse des farblosen Öls aus der Methanolyse der Triorganosiliciumperchlorate

Kp.	(Torr)	% HClO ₄ d. Titration mit OH ⁻	n _D ²⁰	n _D ²⁰	für
77–78	1–2	64,44; 64,99	1,3978	1,3332	H ₂ O
69–73	0,8	66,78	1,4080	1,3485	etwa 20% HClO ₄
90°	1	(etwa 68)	1,4110	1,3990	etwa 60% HClO ₄
85–87	1	65,9	1,4020	1,4163	etwa 70% HClO ₄

Als Destillationsrückstände des Öls verbleiben erhebliche braunschwarze Rückstände.

Die benzolische Phase mehrerer Ansätze wurde vereinigt, vom Lösungsmittel durch Abdampfen im Vakuum befreit, der schwarzbraune ölige Rückstand schließlich fraktioniert destilliert. Hierbei resultierten 1. bei der Methanolyse von Triäthylsiliciumperchlorat mit etwa 60% Ausbeute das Hexaäthylidisiloxan, (C₂H₅)₃SiOSi(C₂H₅)₃, Kp._{0,5} 83 bis 84°; n_D²⁰ 1,4347; Mol-Gew. 249; %C 58,34; %H 11,78; Literaturwerte Kp.₇₆₀ 231°, Kp.₁₂ 109–116°; 1,4340; 246,5; 58,47; 12,27.

2. Bei der Methanolyse von Trimethylsiliciumperchlorat das Hexamethylidisiloxan, (CH₃)₃SiOSi(CH₃)₃, Kp. 97°; %Si 33,82; Literaturwerte 100,5°; 34,58%.

3. Bei der Methanolyse von Triphenylsiliciumperchlorat das Hexaphenylidisiloxan, (C₆H₅)₃SiOSi(C₆H₅)₃, F. 221–222° (aus Äther; Lit. 222°). Analyse: (ber. — gef.) %C 80,85–80,47; %H 5,66–5,44; %Si 10,50–10,60, daneben wenig Triphenylsilanol, (C₆H₅)₃SiOH, F. 150° (Lit. 151–155°). In einem weiteren Versuch, bei dem mit möglichst wenig Methanol solvolysiert wurde, erschien kein Disiloxan oder Silanol, sondern das Triphenylmethoxysilan, (C₆H₅)₃SiOCH₃, F. 50° (Lit. F. 54–55°).

Destilliert man absolutes Äthanol auf Triäthylsiliciumperchlorat, so läßt sich eine äthanolische Lösung von Überchlorsäure abdestillieren. Infolge der Gefährlichkeit solcher Gemische wurde von einer näheren Verfolgung dieser Versuche abgesehen.

(Reaktion 7). Versetzt man das aus Triäthylchlorsilan (6,11 g) mit 190 ml benzolischer AgClO₄-Lösung (= 4,056 · 10⁻² Mol AgClO₄; 4,8% Überschuß) erhaltene und vom AgCl (5,85 g; theor. 5,54 g) befreite Triäthylsiliciumperchlorat mit 3,6 g wasserfreiem Pyridin und 4 ml absol. Methanol, so fällt Pyridiniumperchlorat mit >95% Ausbeute: klar löslich in Wasser, stark positive ClO₄⁻-Reaktion, Analyse: (ber. — gef.) %C 33,42–32,70; 32,61; %H 3,37–3,33; 3,22; %N 7,80–7,95. Die nach Abdampfen des Benzols verbleibende ölige Flüssigkeit ergab bei der Destillation einen Vorlauf von Benzol, Pyridin und Triäthylmethoxysilan (Kp. <140°; n_D²⁰ 1,4320), als Hauptlauf Triäthylmethoxysilan, Kp. 140–142°; n_D²⁰ 1,4155; %C 57,86; %H 12,38; Mol-Gew. 154. Literaturwerte Kp. 141°; 1,4129; 57,48%; 12,41%; 146,3. Das Hexaäthylidisiloxan war in diesem Falle nur geringfügig im Destillationsrückstand vorhanden; n_D²⁰ 1,4348.

c) Ammonolyse

1. Triäthylsiliciumperchlorat wurde in ein Bombenrohr gefüllt und ein Überschuß von trockenem NH₃ aufkondensiert. Der nach Abdampfen des Ammoniak verbleibende Kristallbrei wurde mit Äther extrahiert; das Unlösliche war NH₄ClO₄. Die nach dem Ab-

dampfen des Äthers resultierende Flüssigkeit erwies sich als Hexaäthylidisilazan, $(C_2H_5)_3SiNH$ ($C_2H_5)_3$; (Analyse: ber. — gef.) %C 58,70 — 58,46; 58,45; %H 12,72 — 12,46; 12,71; %N 5,72 — 5,83.

2. In die bei der Umsetzung von $(C_2H_5)_3SiCl$ mit $AgClO_4$ anfallende und vom $AgCl$ befreite benzolische Lösung wurde gasförmiges NH_3 eingeleitet. Es fiel sofort mit etwa 86% Ausbeute NH_4ClO_4 ; %N ber. 11,92 — gef. 11,82; ClO_4^- stark positiv. Aus dem klaren Filtrat wurde das Benzol abgedampft, der zurückbleibende flüssige Rückstand im Vakuum destilliert. Ausbeute etwa 70%. $Kp_{0,5}$ 88–90°; n_D^{20} 1,4500; %C 58,08; 58,31; %H 12,72; 12,30; %N 5,50. Literaturwerte für Hexaäthylidisilazan: Kp_{760} 244°, Kp_{100} 100°; 1,4455; 58,70%; 12,72%; 5,72%.

3. Bei einer Reihe früherer Versuche¹⁾, die analog c 2) durchgeführt wurden, resultierten Verbindungen, deren qualitativer N-Nachweis nach vorherigem Aufschluß mit Na negativ war. Sie wurden daher als Hexamethyl-, Hexaäthyl- bzw. Hexapropylidisiloxan angesprochen, deren C-, H- und Si-Werte mit denen der entsprechenden Disilazane praktisch identisch sind. Die Siedepunkte sprachen für die Disiloxane, doch waren die erhaltenen Flüssigkeitsmengen jeweils kleiner als 1 ml und ließen keine exakte Siedepunktsbestimmung zu.

Ammonolyseprodukt von $(CH_3)_3SiClO_4$: $Kp.$ etwa 95°; Hexamethyldisiloxan 100°, -disilazan 125–126°.

Ammonolyseprodukt von $(C_2H_5)_3SiClO_4$: $Kp.$ etwa 215°; %C 58,64; %H 11,65.

Hexaäthylidisiloxan: 233°; 58,47; 12,27; -disilazan 244°, 58,70; 12,72%.

Ammonolyseprodukt von $(C_3H_7)_3SiClO_4$: $Kp_{0,5}$ 140°; %C 65,42; %H 12,71.

Hexapropylidisiloxan: $Kp_{0,2}$ 135°; 65,38; 12,80; -disilazan: 65,58%; 13,15%.

Wahrscheinlich waren das verwandte NH_3 oder Benzol nicht extrem trocken, so daß bei den geringen angewandten Substanzmengen (<1 g) leichte Umwandlung nach Reaktion (10) erfolgen konnte. Hierfür sind bereits 50–100 mg Wasser ausreichend. Ähnliche Verhältnisse wurden anfangs bei der Umsetzung der reinen Trialkylsiliciumperchlorate mit flüssigem Ammoniak vorgefunden.

4. Auf festes Triphenylsiliciumperchlorat wurde bei –70° trockenes NH_3 kondensiert und nach einigen Stunden wieder abgedampft, die weiße Kristallmasse mit heißem Benzol ausgezogen. Als Rückstand verblieb NH_4ClO_4 (88%). Beim Einengen der benzolischen Lösung kristallisierte Triphenylsilylamin, F. 54–57° (Lit. 55–56°); N-Nachweis positiv.

5. In die bei der Umsetzung von $(C_6H_5)_3SiCl$ mit $AgClO_4$ nach Abfiltrieren des $AgCl$ verbleibende benzolische Lösung von $(C_6H_5)_3SiClO_4$ wurde NH_3 eingeleitet. Es fiel NH_4ClO_4 (88%) aus. Das nach Klären mit Aktivkohle beim Abdampfen des Benzols verbleibende gelbliche Öl erstarrte beim Abkühlen. Die umkristallisierte Substanz erwies sich als Gemisch von überwiegend Hexaphenyldisilazan und wenig Triphenylsilylamin. Analyse: (gef. — ber.) Hexaphenyldisilazan (in Klammern Triphenylsilylamin) %C 80,30; 79,80 — 81,02 (78,50); %H 6,18; 5,93 — 5,85 (6,22); %N 2,47; 2,35 — 2,62 (5,09); %Si 10,55; 10,32 — 10,51 (10,19).

6. Auch bei der Ammonolyse des Triphenylsiliciumperchlorats wurde immer dann, wenn anscheinend nicht unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit gearbeitet wurde, Hexaphenyldisiloxan, F. 221° (Lit. 222°), aufgefunden.

5. Analysenmethoden und Messung der physikalischen Daten

C, H und N wurden nach der üblichen Halbmikroverbrennungsmethode bestimmt, wobei die Verbrennungstemperatur und -zeit etwas höher lagen. Störungen durch SiC-

Bildung traten kaum auf, obwohl bisweilen die C-Werte etwas tiefer als normal gefunden wurden.

Zur Si-Bestimmung wurden 100–200 mg Substanz im Platintiegel mit Schwefelsäure angefeuchtet und tropfenweise mit einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure (1:1) versetzt, anschließend mit dem Oberflächenverdampfer zur Trockne abgeraucht, der verkohlte Rückstand im Tiegelofen verglüht und zur Auswaage gebracht, in den wenigen Fällen, in denen der Rückstand nicht rein weiß war, zur Kontrolle mit Flußsäure abgeraucht. Bei den flüssigen Siliciumverbindungen mußte allerdings die Substanz vorher in der PARR-Bombe aufgeschlossen werden, da sonst Verluste durch Verdampfen auftraten.

Zur Perchlorat-Bestimmung wurde bei flüssigen Substanzen eine absolut-methanolische, bei festen eine essigsäure Lösung mit methanolischer Kaliumacetatlösung in möglichst hoher Konzentration bei 0° versetzt, der KClO_4 -Niederschlag getrocknet und gewogen.

Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Benzol ermittelt.

Die Messung der Brechungsindices erfolgte im ABBE-Refraktometer (Zeiß), die Debyeogramme wurden mit der MÜLLER-Kamera (Cu-K α , Ni-Filter, 30 kV, 32 mA, Linien mit Lineal vermessen, Intensitäten geschätzt) aufgenommen, das UR-Spektrum des Triäthylsiliciumperchlorats von einem LEITZ-Spektralphotometer mit NaCl-Prisma aufgezeichnet.

Aachen, Institut für Anorganische Chemie und für Elektrochemie der Rhein.-Westf. Techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Mai 1959.