

Die Natur der Bindung in einer metallischen Schmelze findet so erstmals ihre Deutung durch bestimmte Formen der homopolaren Bindung.

Untersuchungen am geschmolzenem SnSb, welches im festen Zustand steinsalzähnlich kristallisiert, sind im Gange. Die Streuverteilung ist der des geschmolzenen InSb außerordentlich ähnlich, so daß auch die Atomverteilungskurven sich gleichen müssen. Geschmolzenes Sb, welches ebenfalls in einem verzerrten Stein-salzgitter kristallisiert, besitzt eine Atomverteilung³), die sich ebenfalls am besten durch steinsalzförmige Nahordnung erklären läßt.

Dr. W. D. Meisel und Dr. P. F. Müller, Rheinisch-Westfälisches Institut für Instrumentelle Mathematik, Bonn, sind wir für die instrumentellen Integrationen zu großem Dank verpflichtet.

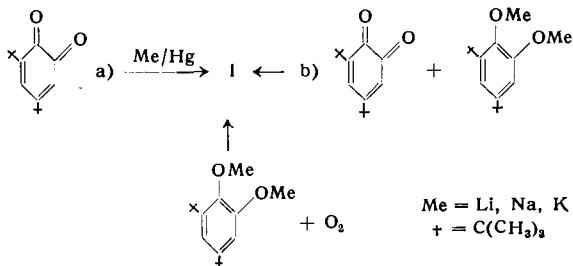
Eingegangen am 20. Juni 1958 [Z 634]

¹⁾ H. Krebs, H. Weygand u. M. Haucke, vgl. diese Ztschr., vorstehende Zuschrift. — ²⁾ H. Krebs, Acta crystallogr. [Copenhagen] 9, 95 [1956]. — ³⁾ H. K. F. Müller u. H. Hendus, Z. Naturforsch. 12a, 102 [1957].

Über ein stabiles Radikal-anion (Semichinon)

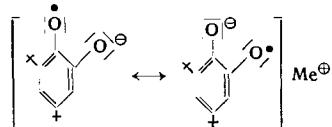
Von Dr. K. LEY und Prof. Dr. EUGEN MÜLLER
Chemisches Institut der Universität Tübingen

Unterwirft man das in Äther gelöste 2,4-Di-tert.-butyl-benzo-chinon-(1,2)¹⁾ unter Stickstoff der Reduktion mit Lithium-, Natrium- oder Kalium-Amalgam, so färbt sich das organische Solvens rasch tiefblau. Die gleiche Färbung tritt beim Zusammen-gehen stöchiometrischer Mengen der Diphenolate und des Chinons auf. Schließlich beobachtet man die Blaufärbung auch bei der Einwirkung von Sauerstoff auf die in Äther gelösten Di-phenolate:

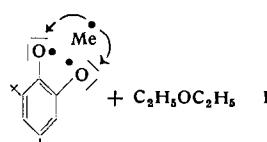


Die verschiedenen Reaktionswege, die zu I führen, zeigen dessen Mittelstellung zwischen reduzierter und oxydierter Stufe. Zur Reindarstellung von I wird die Umsetzung b) angewandt. Sowohl die Lithium- als auch die Natrium- und Kalium-Verbindung fallen als tiefblaue Substanzen an, deren vorläufige magnetische Unter-suchungen im festen Zustand starken Paramagnetismus ergeben (Li = 76 %, Na = 65 %, K = 96 % Radikalgehalt). Im IR-Spek-trum sind keine phenolischen und keine chinolinen Banden vor-handen. Die Spektren der drei Metallverbindungen stimmen unter-einander völlig überein. Bei saurer Hydrolyse von I bilden sich Brenzkatechin-Derivat und Chinon zurück.

Somit dürfte es sich bei I um das erste isolierte Semichinon handeln, das den organischen Rest als Radikal-anion enthält:



Die Verbindungen haben eine Moleköl Äther gebunden. An trockener Luft sind sie in festem Zustand einige Stunden haltbar. Unter Stickstoff eingeschmolzen konnte nach Tagen keine Veränderung festgestellt werden. Die überraschende Stabilität von I führen wir auf die Raumwirkung der tert. Butyl-Gruppen zurück, die einerseits eine Chinhedron-Bildung verhindern und zum andern eine Chelat-Bildung begünstigen.



Eingegangen am 23. Juni 1958 [Z 635]

¹⁾ K. Ley u. E. Müller, Chem. Ber. 89, 1402 [1956].

Niedere Oxydationsstufen des Titans:

Ti(0) und Ti(-1)

Von Doz. Dr. habil. S. HERZOG und Dipl.-Chem. R. TAU BE

Institut für Anorganische Chemie der Universität Jena

Durch Reduktion einer Mischung von Titan-tetrachlorid und überschüssigem 2,2'-Dipyridyl in Tetrahydrofuran mit Lithium bzw. den aus Lithiummetall und Dipyridyl primär entstehenden Addukten¹⁾ erhielten wir je nach der angewendeten Menge an Reduktionsmittel (4 bzw. 5 Äquivalente) kristalline Abscheidungen von [TiDipy₃] oder LiTiDipy₃,5 THF (THF = Tetrahydrofuran).

TiDipy₃: Der Ti(0)-Komplex bildet verfilzte violette Nadelchen mit kupferfarbenem Oberflächenglanz. An der Luft tritt sofort Oxydation unter Zersetzung ein; unlöslich in Wasser und Alkohol, spurenweise löslich in Äther; mit intensiv blauer Farbe löslich in Pyridin, Tetrahydrofuran und Benzol, aus letzteren umkristallisierbar. Im Hochvakuum bei ca. 240 °C Badtemperatur sublimierbar. Diamagnetisch ($\chi_g = -0,27 \pm 0,04 \cdot 10^{-6}$ bei Zimmertemperatur). Dieses Ergebnis stimmt überein mit der für [TiDipy₃] resultierenden geraden Elektronenzahl (Ti = 22, 6 N = 12), steht je-doch im Widerspruch zu dem auf Grund eines Oktaedermodells zu erwartenden Paramagnetismus von der Größenordnung zweier ungepaarter Elektronen.

LiTiDipy₃,5 THF: Der Ti(-1)-Komplex bildet schwarze glitzernde Blättchen, die an der Luft rasch oberflächlich violett werden und dann Zersetzung unter Dipyridyl- und Tetrahydrofuran-Abspaltung erleiden; wenig löslich in Tetrahydrofuran, bes-ser in Pyridin mit blauvioletter Farbe; mit Wasser Oxydation unter teilweisem Übergang in die Ti(0)-Stufe; paramagnetisch ($\chi_g = 1,05 \pm 0,04 \cdot 10^{-6}$ bei Zimmertemperatur, entsprechend $1,74 \pm 0,05$ Bohrschen Magnetonen). Der anionische Charakter des [TiDipy₃]⁻ wurde durch einen Überführungsversuch in Pyridin bewiesen.

Wir danken Prof. Dr. Dr. h. c. Fr. Hein für die Überlassung der Institutsmittel und fördernde Diskussionen sowie Dr. R. Perthel vom hiesigen Institut für Magnetische Werkstoffe der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin für die magnetischen Mes-sungen.

Eingegangen am 25. Juni 1958 [Z 636]

¹⁾ S. Herzog u. G. Huhn, unveröffentl.

Zur Kenntnis von Methylschwefelsäureestern der Alkylsilanole

Über Säuren des Schwefels, VIII¹⁾

Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT und Dipl.-Chem.
H. SCHMIDBAUR

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Wir haben mehrere Methylsulfate von Methylsilanolen darge-stellt und untersucht: Trimethylsilyl-methylsulfat (I), Dimethyl-silyl-bis-methylsulfat (II), Dimethylchlorosilyl-methylsulfat (III) und Methylsilyl-tris-methylsulfat (IV).

I konnte nach drei Verfahren gewonnen werden:

1. Durch Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit Natrium-methylsulfat in siedendem absol. Diäthyläther oder Tetrahydrofuran in geringen Ausbeuten:



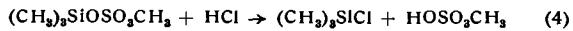
2. Quantitativ bei der Umsetzung stöchiometrischer Mengen von Trimethylchlorsilan mit freier Methylschwefelsäure bei Raum-temperatur und Feuchtigkeitsausschluß unter HCl-Abspaltung:



3. Man läßt bei -78 °C Schwefeltrioxyd vorsichtig auf Tri-methylmethoxysilan einwirken und erhält fast quantitativ I:



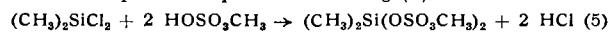
I ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, Kp 201 °C. Es raucht an der Luft und wird leicht zu Trimethylsilanol bzw. Hexa-methyl-disiloxan und Methylschwefelsäure hydrolysiert. Die Me-thanolyse liefert in einer Gleichgewichtsreaktion Trimethyl-methoxysilan und Methylschwefelsäure. Mit trockenem HCl wird nach



in sehr guten Ausbeuten Trimethylchlorsilan zurückgebildet. Diese Reaktion läßt sich gut zur präparativen Abtrennung von Trimethylchlorsilan aus einem Gemisch von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (Kp 57,3 °C) und SiCl_4 (Kp 57,57 °C) heranziehen. Man setzt das Ge-misch mit einem Unterschluß an freier Methylschwefelsäure um und destilliert I von den harzartigen, nicht flüchtigen Produkten

aus SiCl_4 und HOSO_3CH_3 ab. I kann dann einfach durch Einblasen von HCl nach der Gl. (4) in Trimethylchlorsilan zurückverwandelt werden.

II entsteht praktisch quantitativ analog (2):

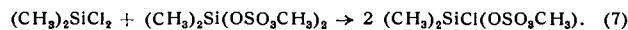


Die heterogene Umsetzung von Natriummethylsulfat mit Dimethylchlorsilan in Analogie zu Gl. (1) liefert ebenfalls II. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die nur im Vakuum unzersetzt destilliert werden kann, $K_p 118^\circ\text{C}$. Bei Normaldruck zerfällt II von $\sim 200^\circ\text{C}$ ab quantitativ unter Bildung von Dimethylsulfat, SO_3 und hochmolekularen Siloxanen.

III wird in sehr guten Ausbeuten gebildet, wenn man nach (5) einen Unterschuss an Methylschwefelsäure verwendet:



sowie bei der Komproportionierung von Dimethylchlorsilan und II:



III ist eine farblose Flüssigkeit, $K_p 65^\circ\text{C}$.

IV, farblose Flüssigkeit vom $K_p 138^\circ\text{C}$, entsteht in guter Ausbeute nach :



Bei der Hydrolyse liefert IV Methylschwefelsäure und Siliconharz.

Setzt man an Stelle von Alkylhalogensilanen SiCl_4 mit Natriummethylsulfat um, dann entstehen geringe Mengen der bis jetzt unbekannten Verbindungen Trichlorsilyl-methylsulfat $\text{Cl}_3\text{SiOSO}_3\text{CH}_3$ und Dichlorsilyl-bis-methylsulfat $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{OSO}_3\text{CH}_3)_2$. Versetzt man SiCl_4 direkt mit Methylschwefelsäure, so tritt bei $\sim 75^\circ\text{C}$ Verharszung ein. Als Reaktionsprodukte konnten SiO_2 , H_2SO_4 , HCl , $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ und ClSO_3CH_3 nachgewiesen werden.

I bis IV sind in nicht protonenaktiven organischen Lösungsmitteln wie absolut. Äther, Tetrahydrofuran, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff sehr gut löslich.

Eingegangen am 30. Juni 1958 [Z 640]

¹⁾ VII. Mitteil.: M. Schmidt u. A. Bauer, s. diese Ztschr. 70, 399 [1958].

Zur Kenntnis von Schwefelsäureestern der Alkylsilanole

Über Säuren des Schwefels, IX¹⁾

Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT und Dipl.-Chem.
H. SCHMIDBAUER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

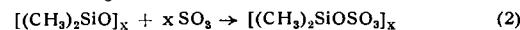
An Silanol-sulfaten sind nur ein Trimethylsilyl- und ein Triäthylsilylsulfat bekannt^{2, 3)}. Wir haben folgende Alkylsilanol-sulfate hergestellt: Dimethylsilylsulfat $[(\text{CH}_3)_2\text{SiOSO}_3]_x$ (I), Methylsilylsulfat $[(\text{CH}_3\text{Si})_2(\text{OSO}_3)_3]_x$ (II), und Verbindungen des Typs $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_3[(\text{CH}_3)_2\text{SiOSO}_3]_x\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (III).

I konnte nach zwei Verfahren gewonnen werden:

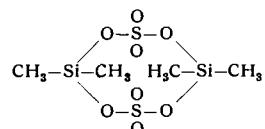
1. Quantitativ durch Umsetzung von Dimethyl-dichlorsilan mit stöchiometrischen Mengen 100 proz. Schwefelsäure.



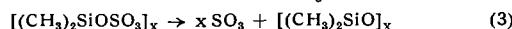
2. Anlagerung von SO_3 an Polysiloxane vom Typ $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x$ verschiedener Molekülgröße:



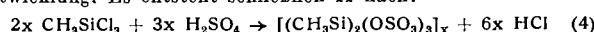
I bildet schöne Kristalle, die in trockenem Benzol und Äther löslich sind. Es liegt bei Raumtemperatur in der dimeren Form ($x = 2$) vor (vgl. Formel). Schmelzpunktsbestimmungen ergaben ein Intervall von 103 bis 120°C . Diese Tatsache und die langsame



Rekristallisation sprechen dafür, daß die dimere Form beim Erhitzen mit höhermolekularen Formen im Gleichgewicht steht; $K_p \sim 148^\circ\text{C}$. Erhitzen von I über 150°C führt zum quantitativen Zerfall in hochmolekulare Siloxane und SO_3 :



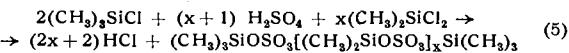
Setzt man Methyl-trichlorsilan mit 100 proz. Schwefelsäure um, so führen erst Erwärmen und intensives Rühren zur langsamen HCl-Entwicklung. Es entsteht schließlich II nach:



Die letzten Reste Chlor sind auch bei langem Erhitzen nur schwer durch SO_4 -Gruppen zu verdrängen, weshalb die Endzu-

sammensetzung II nur selten ganz erreicht wird. II ist nicht destillierbar und zersetzt sich bei höheren Temperaturen zu SO_3 und Siliconharz.

Gemische von Trimethyl-chlorsilan und Dimethyl-dichlorsilan reagieren mit H_2SO_4 , wobei unter HCl-Abgabe Verbindungen des Typus III entstehen:



Die Häufigkeit der Werte von x nimmt von Null nach höheren Werten stark ab. Hauptprodukt ist Trimethyl-silylsulfat. Die Verbindungen sind farblose, ölige Flüssigkeiten, die bei geringer Kettenlänge im Vakuum noch destilliert werden können.

Die Hydrolyse der Verbindungen I, II und III, die an der Luft stark riechen, liefert neben H_2SO_4 die entspr. Polysiloxane. Methanolyse von II gibt reine, farblose, bewegliche Siliconöle, die wegen der mäßigen, leicht zu steuernden Reaktion mit besonders guten Eigenschaften anfallen, und Methylschwefelsäure. Die Umsetzung mit Natriummethylat führt zur Bildung von Natriumsulfat und Dimethyl-dimethoxysilan (Spaltung von Siloxanbrücken).

Die Umkehrung der Bildungsmöglichkeiten von I, II und III aus den entspr. Siloxanen und SO_3 ergibt den Zerfall derselben bei höheren Temperaturen in SO_3 und Polysiloxane. Letztere fallen bei diesem Verfahren besonders hochmolekular an. Analoges gilt für die in der Mitteilung VIII beschriebenen Methylsulfate. Damit ist es möglich, Polysiloxane ohne Solvolysereaktion, einfach durch thermische Zersetzung entspr. Silanolester herzustellen. Man kann bei geeigneter Versuchsführung filmartige Silicon-Überzüge auf verschiedenartigen Materialien durch thermische Behandlung erzeugen.

Eingegangen am 30. Juni 1958 [Z 641]

¹⁾ VIII. Mitteil. s. diese Ztschr. 70, 469 [1958].

²⁾ W. J. Patnode u. D. F. Witcock, J. Amer. chem. Soc. 67, 2272 [1945].

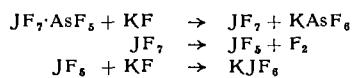
³⁾ L. H. Sommer u. Mitarb., ebenda 68, 156 [1946], 70, 445 [1948].

Darstellung von Fluor durch Pyrolyse bei niedrigen Temperaturen

Von Prof. Dr. F. SEEL und Dipl.-Chem. O. DETMER
Laboratorium für anorganische Chemie der T. H. Stuttgart

Jodheptafluorid dissoziert bei 190°C zu 1 % und bei 530°C zu 99 % in Jodpentafluorid und Fluor¹⁾. In Gegenwart von Kaliumfluorid läßt sich das Gleichgewicht $\text{JF}_7 \rightleftharpoons \text{JF}_5 + \text{F}_2$ bereits bei 200°C vollständig auf die Seite des Fluors verschieben, weil Jodpentafluorid mit Kaliumfluorid unter diesen Bedingungen die Verbindung KJF_6 bildet²⁾. Es ist deshalb möglich, durch Überleiten von Jodheptafluorid über auf 200°C bis 250°C erhitztes Kaliumfluorid die Fluor-Menge zurückzugeben, die vorher zur Synthese von JF_7 aus JF_5 benötigt wurde.

Besonders vorteilhaft ist es, bei der pyrolytischen Darstellung von Fluor von den festen Additionsverbindungen des Jodheptafluorids mit Arsen- bzw. Antimonpentafluorid³⁾ auszugehen, die sich im Gegensatz zum freien Halogenfluorid wesentlich leichter aufbewahren und bequemer handhaben lassen. ($\text{JF}_7 \cdot \text{AsF}_5$ ist ohne Zersetzung im Vakuum bei 120°C sublimierbar, $\text{JF}_7 \cdot 3 \text{SbF}_5$ ohne chemische Veränderung bei 94°C schmelzbar und bis 140°C beständig.) Bei mäßigem und langsamem Erhitzen auf 100 – 120°C mit 1 bzw. 3 Äquivalenten KF ergeben diese Substanzen JF_7 , bei raschem, starkerem Erhitzen mit mehr als 2 bzw. 4 Äquivalenten KF elementares Fluor, im Falle der Arsen-Verbindung gemäß:



(Die Bildung von Fluor kann bereits unterhalb 200°C beobachtet werden.)

Die pyrolytische Erzeugung von Fluor aus $\text{JF}_7 \cdot \text{AsF}_5$ und $\text{JF}_7 \cdot 3 \text{SbF}_5$ hat zwar nur begrenzt präparative Bedeutung, da zur Darstellung von JF_7 elementares Fluor benötigt wird. Jedoch lassen sich so z. B. in der Vorlesung bequem die Wirkungen des elementaren Fluors demonstrieren. Zur Darstellung von etwa 100 ml Fluor im Reagenzglas vermischt man 2 g $\text{JF}_7 \cdot \text{AsF}_5$ bzw. 4 g $\text{JF}_7 \cdot 3 \text{SbF}_5$ mit 3 bis 5 g trockenem, feinstgepulvertem Kaliumfluorid, überschichtet mit einer gleich hohen Säule von Kaliumfluorid und erhitzt von oben beginnend schwach mit der Bunsen-Flamme. Jodpentafluorid kann durch Pyrolyse von KJF_6 zurückgewonnen werden.

Eingegangen am 1. Juli 1958 [Z 637]

¹⁾ Berechnet nach Angaben von B. Bernstein u. J. J. Katz, J. physic. Chem. 56, 885 [1932]. – ²⁾ H. J. Emeléus u. A. G. Sharpe, J. chem. Soc. [London] 1949, 2206. – ³⁾ F. Seel u. O. Detmer, diese Ztschr. 70, 163 [1958].