

Verbrennungswärmen und Bildungsenthalpien von SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 und $n\text{-Si}_4\text{H}_{10}$

Von Prof. Dr. F. Fehér, Dr. G. Jansen und
Dipl.-Chem. H. Rohmer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln

Wir interessierten uns für die Bildungsenthalpien von Silanen. Da bisher [1, 2] nur erheblich voneinander abweichende Werte für Monosilan und nur ein Wert für Disilan [2] vorlagen, entschlossen wir uns zu einer auch methodisch neuen Bestimmung über die Verbrennungswärmen, wobei die von Fehér, Kuhlörorsch und Luleich [3] angegebene neue Arbeitstechnik hier zur Reindarstellung und Handhabung von SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 und $n\text{-Si}_4\text{H}_{10}$ (frei von i -Tetrasilan) angewendet wurde. Das Ergebnis der Messungen am i -Tetrasilan wird später veröffentlicht.

Für das leicht kondensierbare Disilan und das flüssige Tri- und n -Tetrasilan eignete sich die Verbrennung in der kalorimetrischen Bombe [4]. Dagegen konnte SiH_4 wegen seines $K_p = -111,6^\circ\text{C}$ nur in einer speziell konstruierten Brennkammer bei konstantem Druck verbrannt werden [5]. Diese Methode ließ sich auch auf das Disilan anwenden.

Tabelle 1 zeigt die Verbrennungswärmen (W_p) bei 20°C und die daraus berechneten Bildungsenthalpien (W_B) der Silane bei 20°C .

Tabelle 1. Verbrennungswärmen (W_p) und Bildungsenthalpien (W_B) der Silane bei 20°C

Silan	W_p [kcal/Mol]	Aggregatzustand	W_B [kcal/Mol]	Aggregatzustand
SiH_4	$-325,2 \pm 1,2$	g	$-11,3$	g
Si_2H_6	$-575,3 \pm 0,5$	fl	$-36,2$	g
Si_3H_8	$-835,1 \pm 0,7$	fl	$-54,4$	fl
$n\text{-Si}_4\text{H}_{10}$	$-1092,4$	fl	$-70,8$	fl

Bei der Bombenreaktion entstand $\alpha\text{-SiO}_2$, während die Brennkammerreaktion amorphes SiO_2 lieferte. Der für die Berechnung der Bildungsenthalpie des SiH_4 wichtige Enthalpieunterschied beider SiO_2 -Formen wurde aus der Verbrennung des Disilans in der kalorimetrischen Bombe ($W_p = -575,3$ kcal/Mol) und in der Brennkammer ($W_p = -568,9$ kcal/Mol) unter Berücksichtigung der Verdampfungswärme (5,0 kcal/Mol) zu $-5,7$ kcal/Mol ermittelt.

Eingegangen am 15. Juli 1963 [Z 554]

[1] M. J. Ogier, Ann. Chim. Phys. [5] 20, 25, 37 (1880); H. v. Warthenberg, Z. anorg. allg. Chem. 79, 71 (1913); E. O. Brimm u. H. M. Humphreys, J. physic. Chem. 61, 829 (1957).

[2] S. R. Gunn u. L. G. Green, J. physic. Chem. 65, 779 (1961).

[3] F. Fehér, G. Kuhlörorsch u. H. Luleich, Z. anorg. allg. Chem. 303, 294 (1960).

[4] G. Jansen, Dissertation, Universität Köln 1960.

[5] H. Rohmer, Diplomarbeit, Universität Köln 1963.

Zur Kenntnis von funktionellen Si-Heterocyclen

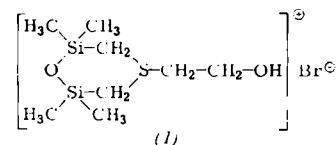
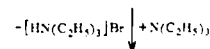
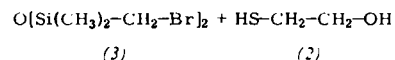
5. Mitteilung [1]: 2.2.6.6-Tetramethyl-2.6-disila-4-(β -hydroxyäthyl)-1.4-oxathianoniumbromid

Von Dr. W. Simmler

Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen
Anorganisch-wissenschaftliches Laboratorium

Durch Umsetzung von Brommethyl-dimethyl-chlor-silan mit Mercaptoäthanol (2) und Triäthylamin als Halogenwasserstoff-Acceptor ist 2.2.6.6-Tetramethyl-2.6-disila-4-(β -hydroxyäthyl)-1.4-oxathianoniumbromid (1) in einer komplizierten Reaktion [2] neben 1.4-Dithian bereits zugänglich geworden. Übersichtlicher, aber präparativ schwieriger wegen des aus-

fallenden NH_4Br entsteht (1) aus äquimolaren Mengen 1.3-Bisbrommethyl-tetramethyl-disiloxan (3) mit (2) und Triäthylamin [3]:



Interessanterweise kann (1) in glatter Reaktion auch in Abwesenheit eines HBr-Acceptors hergestellt werden. Man löst (3) und (2) im Molverhältnis von etwa 1:4 in einer (3) gleichen Gewichtsmenge Äthanol und läßt die Lösung bei Zimmertemperatur stehen. Nach wenigen Tagen kristallisiert (1) in kräftigen, farblosen Platten aus. Nach 10 Tagen liegt die Ausbeute an Primärkristallen um 58%; aus der Mutterlauge lassen sich durch Abziehen des Äthanol bei $30^\circ\text{C}/10$ Torr weitere 16% isolieren. Die Kristalle sind nach Waschen mit kaltem Äthanol und Äther bereits analysenrein.

Das mit dem Varian-Gerät A 60 aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum [4] zeigt folgende ppm-Werte:

$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	$\text{Si-CH}_2\text{-S}$	$\text{S-CH}_2\text{-C}$	$\text{C-CH}_2\text{-O}$	C-OH
0,6	3,0	3,8	4,3	H/D-Austausch

Das Spektrum stimmt mit den Spektren von Proben, die nach [2] und [3] hergestellt wurden, völlig überein.

Eingegangen am 25. Juli 1963 [Z 548]

[1] 4. Mitteilung: W. Simmler et al., Chem. Ber. 96, 1495 (1963).

[2] W. Simmler, Chem. Ber. 96, 349 (1963).

[3] Dtsch. Pat. Anm. F 37208 / IVd/39c (30.6.1962) Farbenfabriken Bayer AG, Erf.: W. Simmler u. H. Niederprüm.

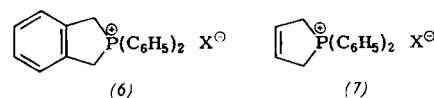
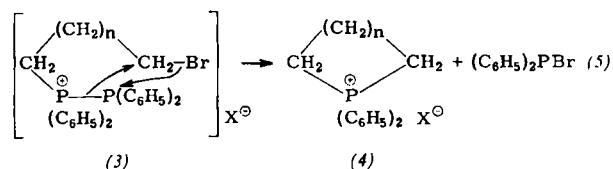
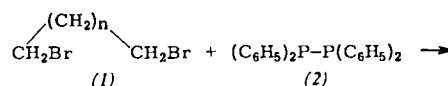
[4] Dr. H. Walz danke ich sehr herzlich für die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren.

Neue Synthese cyclischer Phosphoniumsalze

Von Dr. G. Märkl

Chemisches Institut der Universität Würzburg

Die Spaltung von Tetraphenyl-monoalkyl-bisphosphoniumsalzen [1, 2] zu Diphenylalkylphosphinen oder den sich daraus bildenden Phosphoniumsalzen eignet sich – weil Tetraphenylbiphosphin (2) [3] leicht zugänglich ist und einfach gehandhabt werden kann – besser zur Synthese cyclischer Phosphoniumsalze als ältere Verfahren [4, 5]. Begünstigt durch den Nachbargruppen-Effekt entsteht bei der Spaltung von (3) nahezu ausschließlich (4).



(4): $n = 2$ [4], $X = \text{ClO}_4^-$, $F_p = 114\text{--}115^\circ\text{C}$, Ausb. 72%; $n = 3$ [4], $X = \text{Br}^-$, $F_p = 261\text{--}262^\circ\text{C}$, Ausb. 66%; $n = 4$ [4], $X = \text{Br}^-$, $F_p = 245\text{--}247^\circ\text{C}$, Ausb. 54%; 1.2-Bis-dibrommethyl-benzol ergibt das Phospha-indanderivat (6) [6], $X = \text{ClO}_4^-$, $F_p = 180\text{--}181^\circ\text{C}$, Ausb. 42% (neben geringen hochschmelzenden Anteilen, $F_p > 340^\circ\text{C}$); cis-1.4-Dibrombuten-2 führt zu (7), $X = \text{ClO}_4^-$, $F_p = 120\text{--}121^\circ\text{C}$, Ausb. 18%. Eine Lösung von 2 Mol (1) und 1 Mol (2) in o-Dichlorbenzol wird langsam zu siedendem o-Dichlorbenzol getropft und nach beendeter Zugabe noch 10–20 min am Sieden gehalten. Nach dem Erkalten wird (4) abfiltriert.

Die z.T. über 50% liegenden Ausbeuten – bezogen auf (2) – deuten auf die Weiterreaktion von Diphenylbromphosphin (5) mit (1) zu (4) entsprechend den von H. Hoffmann [2] untersuchten Umsetzungen von (5) mit Alkyljodiden.

Eingegangen am 29. Juli 1963 [Z 551]

[1] K. Issleib u. A. Tzschach, Chem. Ber. 92, 1397 (1959).

[2] H. Hoffmann, R. Grünwald u. L. Horner, Chem. Ber. 93, 861 (1960).

[3] Siehe [2] und auch W. Kuchen u. H. Buchwald, Chem. Ber. 91, 2871 (1958).

[4] G. Märkl, Angew. Chem. 75, 669 (1963).

[5] S. O. Grim u. R. Schaaff, Angew. Chem. 75, 669 (1963).

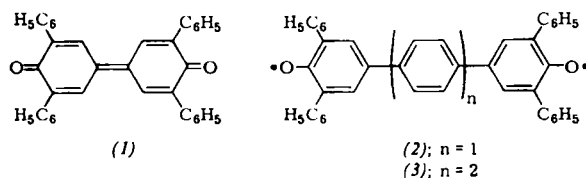
[6] F. G. Mann, J. T. Millar u. F. H. C. Stewart, J. chem. Soc. (London) 1954, 2832.

Bis-phenoxy-Radikale der Polyphenylreihe

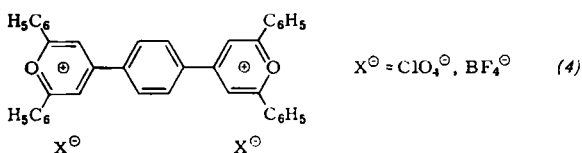
Von Prof. Dr. K. Dimroth, Dr. W. Umbach und Dr. K. H. Blöcher

Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Während Tetraphenyl-diphenochinon (1) [1] im wesentlichen als Chinon vorliegt – die rötlich-grünen Kristalle geben nur ein äußerst schwaches EPR-Signal – geben das Tetraphenyl-terphenyl-Derivat (2) und das Tetraphenyl-quaterphenyl-Derivat (3) [2], die wir beide als tiefarbige, kristallisierte, sauerstoffbeständige Verbindungen erhalten haben, ein sehr kräftiges EPR-Signal.



(2) wurde aus dem Dipyrylium-Salz (4) durch zweifache Nitromethan-Kondensation[3], Reduzieren, Diazotieren, Verkothen und Dehydrieren des Bisphenols gewonnen; (3) wurde aus 2.4.6-Triphenylphenol mit $\text{SOCl}_2/\text{AlCl}_3$ und Dehydrieren des Bisphenols – unabhängig davon auch aus 2.6-Diphenyl-4-(4-bromphenyl)-anisol und Kupferpulver durch nachfolgende Ätherspaltung sowie Dehydrierung – erhalten.



Die Redoxkraft von (3) ist größer als die von (2) [und von (1)], da (3) das Phenol von (2) [und von (1)] sofort zu dehydrieren vermag. Die neuen Radikale lassen sich mit den C-Radikalen vom Typ des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs vergleichen. Die zum O-Atom ortho-ständigen Phenylreste werden für die Stabilität benötigt. Die nicht

ortho-aryl-substituierten Bisphenole vom Typ (2) und (3) geben keine stabilen Radikale.

Eingegangen am 2. August 1963 [Z 558]

[1] J. Plešek, Chem. Listy 50, 246 (1956); H. D. Schminke, Dissertation, Universität Marburg 1961.

[2] K. H. Blöcher, Dissertation, Universität Marburg 1961.

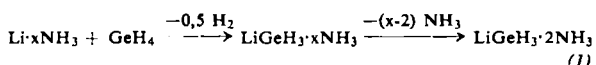
[3] K. Dimroth, Angew. Chem. 72, 331 (1960).

Darstellung von $\text{LiGeH}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ und KSbH_2

Von Priv.-Doz. Dr. E. Amberger und Dr. H. D. Boeters

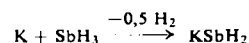
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

German setzt sich mit Lithium in flüssigem NH_3 quantitativ zu Lithiumgermyl-diammoniakat (1) um:



Dazu wird gasförmiges German in die Metall-Lösung etwas oberhalb des Schmelzpunkts ($-77,7^\circ\text{C}$) bis zur Entfärbung (etwa 45 min bei 0,005 g-Atomen Li) eingeleitet. Die GeH_4 -Tension bei -77°C (1350 Torr) ist größer als die NH_3 -Tension (48 Torr). Anschließend wird NH_3 bei $-78,2^\circ\text{C}$ absublimiert. (1) hinterbleibt als beständiger, hellgrauer Festkörper. Erwärmt man es auf Raumtemperatur, so bildet sich unter NH_3 -Entwicklung (2 Mol) eine Schmelze über einem Bodenkörper. Bei längerem Stehen bei 20°C , schneller bei 250°C , zerfällt der Bodenkörper unter H_2 -Entwicklung und Verfärbung über gelb und braun nach schwarz. German wird dabei nicht frei.

Stibin setzt sich mit Kalium in flüssigem NH_3 quantitativ zu Kaliumdihydrogenantimonid (2) um:



Dabei ist es jedoch nicht möglich, gasförmiges Stibin in die Metall-Lösung bei -77°C einzuleiten, da es eine kleinere Tension als NH_3 besitzt (SbH_3 -Tension: 34 Torr bei -77°C). Kondensiert man überschüssiges Stibin auf die eingefrorene Metall-Lösung und taut anschließend die Lösung auf, so scheidet sich Antimon ab. Dieses läßt sich vermeiden, wenn Stibin bei einem Partialdruck von etwa 10 Torr zusammen mit Propan in die Metall-Lösung bei -77°C bis zur Entfärbung (50 min bei 0,01 g-Atomen K) eingeleitet wird. Der Wasserstoff im Gasmisch (C_3H_8 , NH_3 , H_2) läßt sich leicht durch Ausfrieren von C_3H_8 und NH_3 bestimmen. Anschließend wird NH_3 bei $-78,2^\circ\text{C}$ absublimiert. (2) hinterbleibt als beständiger, rotbrauner Festkörper. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur färbt er sich unter H_2 -Entwicklung schwarz.

Eingegangen am 6. August 1963 [Z 555]

Azulene aus Pyrylium-Salzen und Wittig-Reagenz

Von Prof. Dr. K. Dimroth, Dr. K. H. Wolf und H. Wache

Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Pyrylium-Salze (1) liefern mit Triphenylphosphin-methylen (2) normalerweise Benzol-Derivate [1]: So entsteht aus 2.4.6-Triphenyl-pyrylium-fluoroborat (oder -perchlorat) und (2) in Gegenwart von tert. Butylat in tert. Butanol oder in wenig Acetonitril sym. Triphenylbenzol, aus 2.3.4.6-Tetraphenyl-pyrylium-Salz Tetraphenylbenzol ($F_p = 217\text{--}218^\circ\text{C}$) und aus Pentaphenyl-pyrylium-Salz Pentaphenylbenzol ($F_p = 246\text{--}248^\circ\text{C}$).

Läßt man 2.4.6-Triphenyl-pyrylium-Salz (1a) und (2) in CH_2Cl_2 oder in viel Acetonitril reagieren, in denen es sich relativ gut löst, so bildet sich aus 2 Mol (1a) und 1 Mol (2) ein tiefblaues Azulen (4) vom $F_p = 289\text{--}290^\circ\text{C}$ in etwa