

Reines Si_2F_6 wurde bei 700°C im Hochvakuum pyrolysiert, wobei neben SiF_4 das in flüssiger Luft auskondensierende gelbe, feste SiF_2 entstand. Oberhalb -80°C polymerisierte dieses zu farblosem $[\text{SiF}_2]_x$. Beide Produkte sind äußerst feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlich.

Zu gleichen Produkten führte die Reaktion von SiF_4 mit Silicium bei 1200°C im Quarzrohr, wie dies bereits in einer Patentanmeldung [8] beschrieben war. Das so erhaltene Siliciumdifluorid enthielt allerdings Sauerstoff (wohl aus Gefäßmaterial Quarz) $[\text{Si}:\text{F}:\text{H}_\text{A}:\text{O} = 1:1,75:1,75:0,32]$, während aus Si_2F_6 dargestelltes $[\text{SiF}_2]_x$ die Werte $\text{Si}:\text{F}:\text{H}_\text{A} = 1:2,03:1,90$ ergab (H_A = mit Lauge entwickelter Wasserstoff in Atom H/Atom Si).

Eingegangen am 31. Juli 1964 [Z 798]

- [1] M. Schmeißer u. M. Schwarzmann, Z. Naturforsch. 11b, 278 (1956).
 [2] M. Schmeißer u. P. Voss, Z. anorg. allg. Chem., im Druck; P. Voss, Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen, 1961; Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1962; P. W. Schenk u. H. Bloching, Z. anorg. allg. Chem., im Druck; H. Bloching, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1961.
 [3] C. J. Wilkins, J. chem. Soc. (London) 1953, 3409.
 [4] G. Urry u. A. Kaczmarczyk, Angew. Chem. 72, 387 (1960); J. Amer. chem. Soc. 82, 751 (1960).
 [5] U. Wannagat u. F. Vielberg, unveröffentlicht; F. Vielberg, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1956.
 [6] M. Schmeißer u. J. Kreuder, unveröffentlicht; J. Kreuder, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1960.
 [7] W. C. Schumb u. E. L. Gamble, J. Amer. chem. Soc. 54, 583 (1932).
 [8] D. C. Pease, US-Pat. 2840588 (E. I. Du Pont de Nemours u. Co.), 1958; Chem. Abstr. 1958, 19245c.

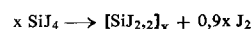
Siliciumdijodid $[\text{SiJ}_2]_x$

Von Prof. Dr. M. Schmeißer und Dipl.-Chem. K. Friederich

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen

Im Anschluß an die Darstellung von $[\text{SiBr}_2]_x$ [1], $[\text{SiCl}_2]_x$ [2] und $[\text{SiF}_2]_x$ [3] wurde das bisher unbekannte $[\text{SiJ}_2]_x$ [4, 5] auf drei Wegen synthetisiert:

1. Beim Überleiten von SiJ_4 über Silicium im Hochvakuum bei 800 bis 900°C entsteht mit ca. 1 % Ausbeute (bezogen auf SiJ_4) ein fester spröder, amorpher, gelbroter Körper der Zusammensetzung $[\text{SiJ}_2]_x$.
2. Die Pyrolyse von SiJ_4 unter den gleichen Bedingungen liefert das gleiche sehr hydrolyseempfindliche und in Benzol lösliche Produkt, das sich in trockener Luft unter Jodausscheidung braun färbt und beim Erhitzen mit Sauerstoff zu SiO_2 und Joddämpfen verbrennt.
3. Bei der Einwirkung einer Glimmentladung auf SiJ_4 -Dämpfe im Hochvakuum wird mit einer Ausbeute von 60 bis 70 % (bezogen auf SiJ_4) ein festes, amorphes, gelbrötliches, in allen üblichen Lösungsmitteln unlösliches Siliciumsubjodid der Zusammensetzung $[\text{SiJ}_{2,2}]_x$ in Mengen von 60 bis 90 g pro Ansatz erhalten.



Die Pyrolyse dieser Substanz bei 220 bis 230°C im Hochvakuum führt zu einem dunkelroten $[\text{SiJ}_2]_x$, wobei gleichzeitig SiJ_4 und SiJ_6 entstehen.

Die chemischen Eigenschaften der so gewonnenen Verbindungen $[\text{SiJ}_2]_x$ stimmen – bis auf die Löslichkeit in Benzol – überein.

Die Pyrolyse von $[\text{SiJ}_2]_x$ bei 350°C im Hochvakuum ergibt SiJ_4 , SiJ_6 und einen orangefarbenen, spröden Festkörper der Zusammensetzung $[\text{SiJ}]_x$. $[\text{SiJ}_2]_x$ reagiert mit Chlor oder Brom zwischen -30°C und $+25^\circ\text{C}$ zu benzollöslichen, gemischten Siliciumsubhalogeniden wie $[\text{SiClJ}]_x$ und $[\text{SiBrJ}]_x$.

Bei höheren Temperaturen werden die Si–Si-Ketten durch Chlor oder Brom bei gleichzeitiger völliger Substitution des Jods gespalten. Man erhält Verbindungen vom Typ $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ ($n = 2-6$ bei Cl, $n = 2-5$ bei Br; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). $[\text{SiJ}_2]_x$ reagiert mit Jod bei 90 bis 120°C im Bombenrohr vollständig zu SiJ_4 und SiJ_6 .

Das bisher schwer zugängliche $[\text{SiJ}_2]_x$ läßt sich nunmehr durch Pyrolyse von $[\text{SiJ}_{2,2}]_x$ oder $[\text{SiJ}_2]_x$ sowie durch Reaktion dieser Verbindungen mit Jod in beliebiger Menge darstellen und kann durch Sublimation im Hochvakuum einfach und sauber vom SiJ_4 getrennt werden.

Eingegangen am 31. Juli 1964 [Z 799]

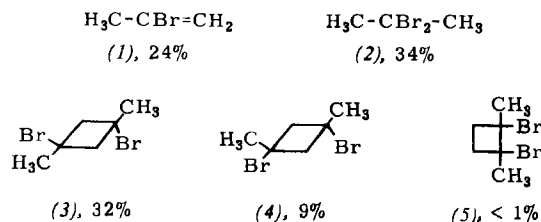
- [1] M. Schmeißer u. M. Schwarzmann, Z. Naturforsch. 11b, 278 (1956).
 [2] M. Schmeißer u. P. Voss, Z. anorg. allg. Chem., im Druck; P. Voss, Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen, 1961, Dissertation Technische Hochschule Aachen 1962; P. W. Schenk u. H. Bloching, Z. anorg. allg. Chem., im Druck; H. Bloching, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1961.
 [3] M. Schmeißer u. K.-P. Ehlers, Angew. Chem. 76, 781 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3 (1964), im Druck.
 [4] C. Friedel u. A. Ladenburg, Liebigs Ann. Chem. 203, 244 (1880).
 [5] R. Schwarz u. A. Pflugmacher, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1062 (1942).

Elektrophile Cyclodimerisierung von Methylacetylen durch Bromwasserstoff [1]

Von Dr. K. Griesbaum

Central Basic Research Laboratory, Esso Research and Engineering Company, Linden, New Jersey (USA)

Die Reaktion von Bromwasserstoff mit Methylacetylen liefert nicht nur das klassische Diaddukt 2,2-Dibrompropan (2) [2], sondern mindestens vier weitere Komponenten im angegebenen Verhältnis [3].



Nach weitgehender Abtrennung der konventionellen Addukte (1) und (2) durch Vakuumdestillation konnte das Gemisch der Cyclodimerisierungsprodukte (3) und (4) kristallisiert werden. Trennung dieses Gemisches durch präparative Gaschromatographie lieferte reines (3) und (4).

(3) wurde durch Vergleich seiner physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften mit denen eines authentischen Präparates [1] identifiziert.

Der Strukturbeweis für (4), $\text{Fp} = 75-76^\circ\text{C}$, beruht auf folgenden Daten: Elementaranalyse ergab die empirische Formel $(\text{C}_3\text{H}_5\text{Br})_n$. Das Massenspektrum zeigte ein für Dibromide typisches Triplett [4] für das Molekülion ($m/e = 240, 242, 244$; relative Intensitäten 1:2:1) und spricht somit für die Formel $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2$. IR- und NMR-Spektren enthielten keine Hinweise auf eine Doppelbindung. Das NMR-Spektrum zeigte ein Singlett bei $\tau = 8,12$ mit der relativen Intensität 3 und ein Quartett, zentriert bei $\tau = 6,81$ [5] mit der relativen Intensität 2.

(5) konnte nicht rein isoliert werden. Analyse durch Gaschromatographie und Massenspektroskopie [6] zeigte jedoch, daß es ein Dibromid ist mit dem gleichen Molekülion und den gleichen Bruchstückionen wie (3) und (4). Wir nehmen daher an, daß (5) ein 1,2-Dibrom-1,2-dimethylcyclobutan ist.