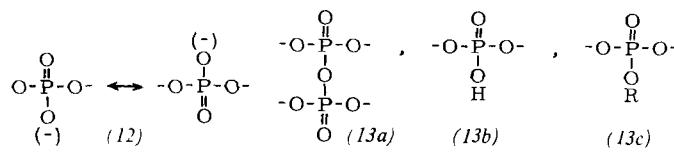


freier Phosphorsäure). Die sich dabei abspielenden Vorgänge sind kompliziert und außer von der Temperatur, der Temperaturführung und dem Wasserdampfdruck von der Kationenart abhängig [71]. Auch freie Phosphorsäure allein geht nach primärer Bildung kettenförmiger Polymerer, die Verteilungsgesetzen folgen [72] und im Gegensatz zu den Oligophosphaten stets freies Wasser und Monophosphorsäure enthalten [73], schließlich in Polymere (5) mit tertiären PO_4 -Gruppen über, in denen eine mehr oder weniger große Zahl von PO_4 -Tetraedern enthalten ist, die über drei O-Atome mit anderen PO_4 -Tetraedern verknüpft sind. Diese Gruppen (13a), die in kleiner Zahl auch im Grahamschen Salz und dessen Analoga vorkommen [74], sind leicht hydrolysierbar, weil ihnen — anders als in den aus ihnen durch Hydrolyse entstehenden Polyphosphaten (12) — die Mesomeriestabilisierung fehlt. Außerdem ist ein nucleophiler Angriff auf die tertiären PO_4 -Tetraeder den



Mesomerie-Stabilisierung

keine Mesomerie-Stabilisierung

negativ geladenen PO_4 -Tetraedern gegenüber stark begünstigt. Dies trifft auch für die freien Polyphosphorsäuren (13b) und deren Ester (13c) zu, in denen die $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ -Bindungen ebenfalls leicht hydrolytisch gespalten werden, leichter als die $\text{P}-\text{O}-\text{R}$ -Esterbindungen,

- [71] E. Thilo u. A. Sonntag, Z. anorg. allg. Chem. 291, 186 (1957); A. Winkler, H. Hofssäss u. E. Thilo, ibid. 306, 317 (1906).
 [72] K.-H. Jost, Makromolekulare Chem. 55, 203 (1962).
 [73] A. L. Huhti u. P. A. Gartaganis, Canad. J. Chem. 34, 785 (1956); E. Thilo u. R. Sauer, J. prakt. Chem. [4] 4, 324 (1957).
 [74] R. Pfanziel u. R. K. Iler, J. Amer. chem. Soc. 74, 6059 (1952); U. P. Strauss et al., ibid. 75, 3935 (1953); 77, 1473 (1955); 78, 3553 (1956); E. J. Griffith u. C. F. Callis, ibid. 81, 833 (1959).

was sich besonders bei den Reaktionsprodukten des Phosphorpentoxyds (P_4O_{10}) mit Äther bemerkbar macht [30c, 75].

D. Zur Analyse kondensierter Phosphate

Das Ionenbindungsvermögen der Polyphosphate verhindert eine quantitative Trennung und exakte quantitative Bestimmung der Bestandteile von Mischungen kondensierter Phosphate [76]. Allein brauchbar ist die von Ebel [77] und Westman [78] für die Phosphat-Chemie entwickelte Papierchromatographie, die inzwischen für spezielle Zwecke und quantitative Bestimmungen, auch mit Hilfe von ^{32}P [35], variiert wurde [26, 8a, 46f, 46g]. Es zeigte sich, daß freie Säuren oder saure Anionen die chromatographisch wandernden Bestandteile sind [79]. Auch die Dünnschichtchromatographie [80] und für hochmolekulare Phosphate die Papierelektrophorese sind möglich [81]. Mehrwertige Kationen müssen vorher mit Hilfe von Ionenaustauschern durch Alkalimetall-Ionen ersetzt werden, wenn man eindeutige Resultate erhalten will [82]. Quantitative Trennungen — auch für präparative Zwecke — gelingen an Anionenaustauschersäulen (z. B. Dowex I x 10) bei Elution mit Alkalosalzlösungen [45, 46a, 46b, 83].

Eingegangen am 19. Januar 1965 [A 461]

- [75] R. Rätz u. E. Thilo, Liebigs Ann. Chem. 572, 173 (1951); E. Thilo u. H. Woggon, Z. anorg. allg. Chem. 277, 17 (1954).
 [76] H. Grunze, Chem. Techn. 9, 466 (1957).
 [77] J. P. Ebel u. Y. Volmar, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 233, 415 (1951); J. P. Ebel, ibid. 234, 621 (1952); Bull. Soc. chim. France 20, 991 (1953).
 [78] A. E. R. Westman u. A. E. Scott, Nature (London) 168, 740 (1951); A. E. R. Westman, A. E. Scott u. J. T. Pedley, Chem. in Canada 4, 35 (1952).
 [79] E. Thilo u. W. Feldmann, Z. anorg. allg. Chem. 298, 316 (1959).
 [80] T. Rössel, Z. analyt. Chem. 196, 6 (1963); 197, 333 (1963); M. Baudler u. M. Mengel, ibid. 206, 8 (1964); M. Baudler u. F. Stuhlmann, Naturwissenschaften 51, 57 (1964).
 [81] B. Sansoni u. L. Baumgartner, Z. analyt. Chem. 158, 241 (1957).
 [82] E. Thilo, H. Grunze, G. Hämerling u. G. Werz, Z. Naturforsch. 11b, 266 (1956).
 [83] M. Matsuhashi, J. Biochemistry (Tokyo) 44, 65 (1957); H. L. Rothbart, H. W. Weymouth u. W. Riemann III, Talanta 11, 33 (1964).
 [84] L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. 51, 1010 (1929).

Chemie der Silicium-Schwefel-Verbindungen

VON DR. DR. A. HAAS

ANORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

Darstellungen, Eigenschaften, Strukturen und chemische Reaktionen von Silicium-Schwefel-Verbindungen werden mitgeteilt. Ausgehend von der Kettenstruktur des polymeren Silicium-disulfids werden die einzelnen Verbindungsklassen abgeleitet: Cyclo-thiasilane, Disilylsulfide, Silanthiole und Organylthiosilane. Infrarotdaten und Kraftkonstanten der SiS-Bindung werden diskutiert.

Obwohl das Siliciumdisulfid bereits 1824 durch Berzelius entdeckt wurde, hat die Chemie der Silicium-Schwefel-Verbindungen nicht in dem Maße wie etwa die Chemie der Si—O-Verbindungen (Silicoester, Silicone) an Bedeutung gewonnen, aus mehreren Gründen: Einerseits haben die Verbindungen mit Si—S-Bindung bis heute keine praktische Anwendung gefunden, zum an-

deren zeichnen sie sich durch penetranten Geruch aus, der zu ihrer Bearbeitung wenig ermuntert. Die chemische Instabilität, vor allem die Hydrolyse- und Oxydationsempfindlichkeit, sowie die geringe Neigung, hochmolekulare, organisch substituierte Si—S-Ketten oder Raumnetze zu bilden, sind Hauptursache für das geringe praktische Interesse.

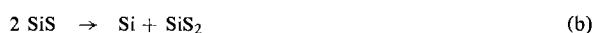
1. Silicium-monosulfid

Ähnlich dem Silicium-monoxyd ist das SiS nur im gasförmigen Zustand sicher nachgewiesen. Bei Raumtemperatur liegt vermutlich ein Gemisch aus Siliciumdisulfid und Silicium vor. Silicium-monosulfid entsteht in zahlreichen technischen Prozessen aus Silicium und schwefelhaltigen Stoffen.

Die SiS-Bildung kann zur „Entkieselung“ siliciumhaltiger Mineralien dienen, etwa gemäß Gl. (a) [1, 2]. Verwendet



man an Stelle von FeS Zinksulfid [1], so muß die Reaktion bei 1350 bis 1400 °C ablaufen. Das „SiS“ ist stets kohlenstoffhaltig, so daß sich die Methode präparativ wenig eignet. Eine kohlenstoff-freie Substanz wird aus Ferrosilicium (80 % Si) und FeS bei 1500 bis 1700 °C erhalten, über deren Eigenschaften verschiedene Angaben existieren [3]. Mit Schwefel an Stelle von FeS erhielt Cambi [4] ein Produkt, das bei 940 bis 980 °C und 20 bis 30 Torr sublimiert werden konnte. Unterhalb 980 °C war es gelb, ging aber bei längerem Erhitzen über 980 °C in eine schwarze Form über, die als Spaltungsprodukt



gemäß Gl. (b) anzusehen ist. Erwähnenswert ist die Bildung von SiS durch Überleiten von Schwefelkohlenstoff [5] über feingepulvertes Silicium bei 1000 °C. SiS entsteht ferner als Nebenprodukt der SiS₂-Herstellung, besonders bei den Umsetzungen von Silicium mit Schwefel [6, 14] oder Schwefelwasserstoff [7].

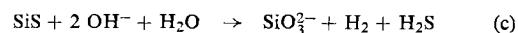
SiS stellt ein röntgenamorphes Pulver dar, das bei Raumtemperatur instabil ist und über dessen Farbe unterschiedliche Angaben gemacht wurden: gelb, orangefarben [6], dunkelbraun [3] und schwarz [4]; vermutlich liegt bei Raumtemperatur ein Zersetzungspunkt des SiS vor.

Dissoziationsenergie D, Gleichgewichtskernabstand r₀ und Kraftkonstante k_c wurden aus dem UV-Bandenspektrum ermittelt und sind wichtige Beweise für die Existenz des SiS in der Gasphase:

- [1] X. Siebers u. E. J. Kohlmeyer, Arch. Erzbergbau, Erzaufber. Metallhüttenwes. 1, 120 (1931); X. Siebers, Dissertation, Technische Hochschule Berlin, 1930, S. 24; E. J. Kohlmeyer u. X. Siebers, DRP. 534984 (1930/31).
- [2] W. Oelsen u. H. Maetz, Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch. 21, 340 (1939); R. Dürer, H. Hellbrugge u. B. Marinček, Arch. Eisenhüttenwes. 14, 531 (1941); Sh. L. Wert u. M. W. Kamenzew, J. allg. Chem. 26, 307 (1956); Chem. Zbl. 1958, 10301.
- [3] F. Wüst u. A. Schüller, Stahl u. Eisen 23, 1128 (1903); W. Fielding, Trans. Faraday Soc. 5, 110 (1909); M. Haff, Elektrochem. metallurg. Ind. 6, 96 (1908).
- [4] L. Cambi, Atti Accad. naz. Lincei, Mem., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. Sez. II, [5] 19, 294 (1910); Sez. I, 20, 433 (1911); Chem. Zbl. II, 1911, 263.
- [5] R. F. Barrow u. W. Jevons, Proc. Roy. Soc. (London) A 169, 45 (1939).
- [6] E. J. Kohlmeyer u. H. W. Retzlaff, Z. anorg. allg. Chem. 261, 248 (1950); W. C. Schumb u. H. J. Bernard, J. Amer. chem. Soc. 77, 904 (1955).
- [7] M. Thimann, Dissertation, Universität Berlin, 1927, S. 19; W. Wirbelauer, Dissertation, Universität Berlin, 1904, S. 14; E. Tiede u. M. Thimann, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 1703 (1926).

D = 6,47 eV [9] (Grundzustand); D = 147,4 ± 0,3 kcal/Mol [12] (Grundzustand); r₀ = 1,929 Å [10]; k_c = 4,94 · 10⁻⁵ dyn/cm.

Über die chemischen Eigenschaften des SiS ist wenig bekannt. Erwähnenswert ist die gegenüber SiS₂ größere Flüchtigkeit [11] und die außerordentliche Hydrolyseempfindlichkeit. Von Wasser wird SiS – u. U. explosionsartig – zu H₂S und – über Zwischenstufen – zu SiO₂ zersetzt [8]. Chlorwasserstoff [4] reagiert mit SiS bei 240 bis 260 °C unter H₂S-Entwicklung und Bildung von Chlorsilanen (vermutlich Trichlorsilan). 30-proz. KOH zersetzt SiS nach Gl. (c) [6].

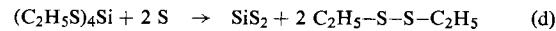


2. Siliciumdisulfid

Siliciumdisulfid, die bisher am besten untersuchte Silicium-Schwefel-Verbindung, wurde erstmals 1824 von Berzelius [13] aus den Elementen hergestellt. Vor allem zwei Methoden sind zur Herstellung größerer SiS₂-Mengen brauchbar:

a) Nach Hämpel und v. Haasy [14] wird ein inniges Gemisch aus feingemahlenem Silicium (200 g; 98 % Silicium + 2 % Eisen) mit feingemahlenem kristallinem Schwefel (500 g) und BaO₂ (30 g) in einem dünnwandigen Eisenrohr mit einem Magnesiumband gezündet. Die Ausbeute beträgt 74 %; das Rohprodukt enthält 92 bis 95 % SiS₂. Durch Sublimation im Vakuum bei heller Rotglut erhält man ein chemisch reines Siliciumdisulfid. Malatesta [15] verwendete an Stelle von BaO₂ ein Gemisch aus 4 g Fe₂O₃ und 1 g Magnesiumpulver.

b) Eine elegante Methode wurde von Schmeisser, Müller und Burgemeister [16] beschrieben und von Behrens und Ostermeier [17] bestätigt. Durch thermische Zersetzung eines Gemisches von (C₂H₅S)₄Si und Schwefel



erhält man bei 200 °C nach Gleichung (d) ein von organischen Bestandteilen völlig freies, sehr reaktionsfähiges SiS₂. Aus 136 g Si(SC₂H₅)₄ und 96 g Schwefel wurden nach 10 min 46 g SiS₂ erhalten. Ohne Schwefelzusatz verlief die Reaktion analog, doch sind hierbei Temperaturen von 250 bis 300 °C erforderlich.

- [8] A. Colson, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 94, 1526 (1822); Bull. Soc. chim. France [2] 38, 56 (1822).
- [9] E. E. Vago u. R. F. Barrow, Proc. physic. Soc. (London) 58, 538 (1946).
- [10] R. F. Barrow, Proc. physic. Soc. (London) 58, 606 (1946); G. Herzberg: Spectra of Diatomic Molecules. 2. Aufl., D. van Nostrand Comp., New York-Toronto-London 1950, S. 570.
- [11] P. Sabatier, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 90, 819 (1880); Ann. Chim. Physique [5] 22, 94 (1881).
- [12] S. J. Q. Robinson u. R. F. Barrow, Proc. physic. Soc. (London) Sect. A 67, 95 (1954).
- [13] J. J. Berzelius, Poggendorf's Ann. Physik Chem. 1, 216 (1824).
- [14] W. Hämpel u. v. Haasy, Z. anorg. allg. Chem. 23, 32 (1900).
- [15] L. Malatesta, Gazz. chim. ital. 78, 702 (1948).
- [16] M. Schmeisser, H. Müller u. W. Burgemeister, Angew. Chem. 69, 781 (1957).
- [17] H. Behrens u. J. Ostermeier, Chem. Ber. 95, 487 (1962).

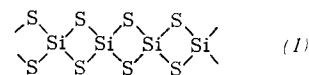
Neben diesen beiden Reaktionen sind noch eine Reihe anderer angegeben worden, die jedoch SiS_2 nur in geringen Mengen liefern:

Die Umsetzung von Silicium mit schwefelhaltigen Verbindungen [11] (z. B. H_2S , CS_2) bei 1500°C . – Die Reaktion von Siliciden [18] (z. B. Mg_2Si , CaSi_2) mit Schwefel oder schwefelhaltigen Verbindungen (z. B. H_2S , CS_2 , S_2Cl_2). (Mg_2Si reagierte mit S_2Cl_2 so heftig, daß es sich als Startreaktion für die Umsetzung $\text{Si} + \text{S}$ eignet). – Siliciumdisulfid entsteht auch aus Silicaten, Kohlenstoff und schwefelhaltigen Substanzen (S , H_2S , CS_2). Bei Anwendung von Metallsulfiden [19] ist der Kohlenstoffzusatz unnötig.

Silverman und Soulen [19a] erhielten kürzlich aus Silicium und Schwefel (Mischungsverhältnis 1:2,22) bei 1430°C und 75 kbar ein kristallines Produkt, das auf Grund analytischer und röntgenographischer Untersuchungen eine neue Hochdruckmodifikation des SiS_2 ist. Die Verfasser konnten aber eine Verbindung mit einer dem Siliciumdisulfid nur angenäherten Zusammensetzung nicht ausschließen [*]. Ferner erhielten sie unter sehr hohen Drucken gelbe und orange bis grüne röntgenamorphe Gläser, die wesentlich hydrolysebeständiger waren als SiS und SiS_2 .

Physikalische Eigenschaften des SiS_2 : $\text{Fp} = 1090^\circ\text{C}$ [19]; $\text{Kp} = 1130^\circ\text{C}$ [6b]; $d^{20} = 2,02 \text{ g/cm}^3$ [19], $d^{25} = 1,875 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ [21a].

Die Röntgenstrukturanalyse von Zintl und Loosen [20] ergab für das Siliciumdisulfid Faserstruktur, wobei jedes Silicium Zentralatom eines von vier Schwefelatomen gebildeten verzerrten Tetraeders ist. Die Tetraeder lagern



sich über Kanten zu langen Ketten zusammen, in denen zwei Siliciumatome über zwei Schwefel-Nachbarn ringförmig verbunden sind, gemäß der zweidimensionalen

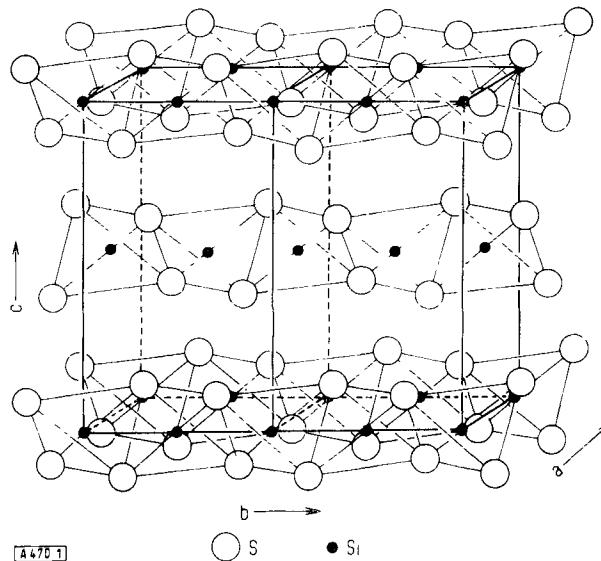


Abb. 1. Gitterstruktur des polymeren SiS_2 [21]. (zwei Elementarzellen).

- [18] H. Moissan, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 134, 1083 (1902); E. Berger, ibid. 170, 1492 (1920).
 [19] E. Tiede u. M. Thimann, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 1703 (1926).
 [19a] M. S. Silverman u. J. R. Soulen, Inorg. Chem. 4, 129 (1965).
 [*] Vgl. $\text{Ge}_{0,94}\text{S}_{2,05}$ [19a].
 [20] Z. physik. Chem. A 174, 301 (1935); W. Büssem, H. Fischer u. E. Gruner, Naturwissenschaften 23, 740 (1935).
 [21] E. Zintl u. K. Loosen, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A., Strukturber. 3, 35, 37–38 (1933).
 [21a] H. Gabriel u. C. Alvarez-Tostado, J. Amer. chem. Soc. 74, 262 (1952).

Formel (1). Abbildung 1 gibt die räumliche Anordnung im SiS_2 -Gitter wieder. Die einzelnen Ketten werden durch van der Waalsche Kräfte zusammengehalten.

Raumgruppe D_{2h}^{26} -Jcma (Jbma); $Z = 4$; $d_R = 2,066$; $a = 5,65 \pm 0,01$; $5,60$; $b = 5,54 \pm 0,01$; $5,53$; $c = 9,57 \pm 0,01$; $9,55 \text{ \AA}$. – Abstände: $\text{Si}–\text{Si} = 2,765 \text{ \AA}$; $\text{Si}–\text{S} = 2,14 \text{ \AA}$; $\text{S}–\text{S} = 3,24$; $3,58$ und $3,62 \text{ \AA}$. (Die drei letzten Werte entsprechen den $\text{S}–\text{S}$ -Abständen im deformierten Tetraeder). Der Abstand zweier Schwefelatome benachbarter Ketten beträgt mindestens $3,75 \text{ \AA}$.

Aus der Reaktionswärme für die Hydrolyse von SiS_2 in 6 N NaOH ergab sich die Bildungswärme für die Reaktion $\text{Si} + 2 \text{S} \rightarrow \text{SiS}_2$ zu $\Delta H_{298} = -59,9 \pm 0,5 \text{ kcal/Mol}$ [21a]. Aus der Lösungswärme von SiS_2 in 20- und 25-proz. HF-Lösung wurde $\Delta H_{298} = -43,2 \text{ kcal/Mol}$ bestimmt [21b].

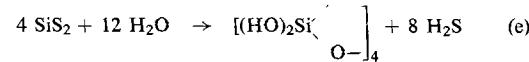
Phosphoreszenzfähiges SiS_2 wurde von Tiede und Thimann [21c] durch Sublimieren von SiS_2 in N_2 -Atmosphäre unter Zugabe von Kohlenstoff enthaltenden Verbindungen oder direkt aus SiO_2 und Al_2S_3 in Anwesenheit organischer Substanzen (z. B. Weinsäure) erhalten.

Zum Verständnis des chemischen Verhaltens sind die Kettenstruktur und die kleine Bindungsenergie des SiS_2 entscheidend (vgl. Tabelle 1). In trockener Luft ist

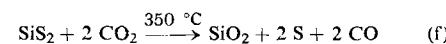
Tabelle 1. Bindungsenergien verschiedener $\text{Si}–\text{X}$ -Bindungen [21d].

$\text{Si}–\text{X}$	E_B [kcal/Mol]	$\text{Si}–\text{X}$	E_B [kcal/Mol]
$\text{Si}–\text{F}$	129,3	$\text{Si}–\text{Br}$	69,1
$\text{Si}–\text{O}$	88,2	$\text{Si}–\text{S}$	54,2
$\text{Si}–\text{Cl}$	85,7	$\text{Si}–\text{J}$	50,9
$\text{Si}–\text{H}$	70,4	$\text{Si}–\text{Si}$	42,2
$\text{Si}–\text{C}$	69,3		

SiS_2 haltbar, doch schon mit Feuchtigkeitsspuren tritt Hydrolyse ein. Nach Schwarz [22] kondensieren hierbei vier primär entstandene Moleküle Orthokieselsäure zu einer Tetrokieselsäure mit Ringstruktur gemäß Gl. (e).



Mit CO_2 [24] reagiert SiS_2 bei 350°C nach Gl. (f).



Kohlenmonoxid vermag SiS_2 nur bis zum SiS zu reduzieren [23]. SiS_2 ist gegen Wasserstoff [25] beständig und in Lösungsmitteln [20] wie CCl_4 und Benzol unlöslich.

Durch Zusammenschmelzen von SiS_2 oder Silicium und Schwefel mit Metallsulfiden ließen sich die Schwermetall-thiosilicate Cu_8SiS_6 [25a], Ag_8SiS_6 , $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{S}_7$ [*],

[21b] P. Rocquet u. M. F. Ancey-Moret, Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 21, 1038 (1954).

[21c] E. Tiede u. M. Thimann, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 1706 (1926).

[21d] L. Pauling: Nature of the Chemical Bond. 3. Aufl., Cornell University Press 1960, S. 85.

[22] R. Schwarz, Z. anorg. allg. Chem. 276, 33 (1954).

[23] A. Ledebur, Berg- u. hüttenmänn. Ztg. 37, 321 (1878).

[24] N. D. Costeanu, Ann. Chim. Physique [9] 2, 193 (1914); C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 156, 1985 (1913).

[25] E. Fremy, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 36, 178 (1853); Ann. Chim. Physique [3] 38, 316 (1853).

[25a] L. Cambi u. G. G. Monselise, Gazz. chim. ital. 66, 696 (1936).

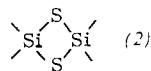
[*] $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{S}_7$ wurde auch von M. F. Potenza u. M. Elli, Chem. Zbl. 1963, 8481, als blutrote bei 756°C schmelzende Verbindung erhalten.

$\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{S}_7$, $\text{Ti}_8\text{Si}_3\text{S}_{10}$ und $\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{S}_9$ [25b] herstellen. Untersuchungen [25c] am System PbS/SiS_2 ergaben, daß zwischen 800 und 1100 °C nur eine ternäre Phase der Zusammensetzung Pb_2SiS_4 existiert. Die schwarzen, metallisch schimmernden Plättchen sind sehr hygrokopisch und kristallisieren monoklin (Raumgruppe: $\text{C}_2^5\text{h}-\text{P}2_1$; $a = 6,50$, $b = 6,65$, $c = 17,68$ Å; $\beta = 115^\circ 5'$; $Z = 4$).

Die Darstellung von Alkali- [*] und Erdalkali-thiosilicaten Li_2SiS_3 , Li_4SiS_4 , Mg_2SiS_4 , Ca_2SiS_4 , CaSiS_3 und CaSi_2S_5 gelang erstmals Weiss und Rocktäschel [25d] durch Umsetzung der entsprechenden Metallsilicide mit Schwefel bei höherer Temperatur. Es handelt sich im allgemeinen um weiße, kristalline Pulver, die an feuchter Luft unter H_2S -Entwicklung rasch hydrolyseren. Das Ca_2SiS_4 ähnelt weitgehend dem Mg_2SiS_4 : Beide kristallisieren orthorombisch und enthalten isolierte SiS_4 -Tetraeder [**]. Li_2SiS_3 kristallisiert auch orthorombisch, besteht aber – wie das entsprechende Sauerstoff-Silicat – aus eindimensional unendlichen SiS_3^{2-} -Ketten.

3. 1.3.2.4-Dithia-disiletane

Die 1.3.2.4-Dithia-disiletane leiten sich direkt von der Faserstruktur des polymeren Siliciumdisulfids ab. Durch partielle Spaltung der Si–S-Bindung in (1) mit Alkoholen entstehen niedermolekulare Stoffe, in denen der viergliedrige Ring (2), die Grundeinheit des SiS_2 , er-



halten bleibt. Die freien Valenzen können durch Halogene, Amino- oder organische Gruppen abgesättigt werden.

a) Tetrafluor-1.3.2.4-dithia-disiletan

Während SiF_4 mit SiO_2 zu Fluorsiloxanen [26] ($\text{F}_3\text{SiOSiF}_3$ als Hauptprodukt) reagieren, erhielten Gutmann, Heilmayer und Utváry [27] durch Umsetzung von SiF_4 mit SiS_2 bei 1000 °C in einer Kreislaufapparatur Tetrafluor-1.3.2.4-dithia-disiletan (3). (Verdampfungs-

[25b] G. G. Monselise, Gazz. chim. ital. 67, 748 (1937); Atti X. Congr. internat. Chim. Roma 2, 732 (1938).

[25c] P. Hagemüller u. G. Perez, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 260, 167 (1965).

[*] Na_2SiS_3 wurde aus Na_2S und SiS_2 hergestellt [14].

[25d] A. Weiss u. G. Rocktäschel, Z. anorg. allg. Chem. 307, 1 (1960).

[**] Raumgruppe: $\text{D}_{2\text{h}}^{16}$ -Pnma

Mg_2SiS_4 : $a = 12,64$; $b = 7,47$; $c = 5,92$ Å

Ca_2SiS_4 : $a = 13,49$; $b = 8,18$; $c = 6,21$ Å

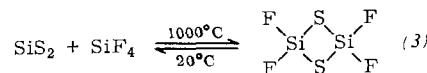
Mn_2SiS_4 : $a = 12,61$; $b = 7,45$; $c = 5,95$ Å

Die Si–S-Abstände liegen zwischen 2,15 und 2,25 Å [25e].

[25e] G. Rocktäschel, W. Ritter u. A. Weiss, Z. Naturforsch. 19b, 958 (1964).

[26] J. Goubeau u. H. Grosse-Ruyken, Z. anorg. allg. Chem. 264, 230 (1951).

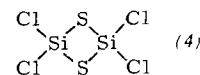
[27] V. Gutmann, P. Heilmayer u. K. Utváry, Mh. Chem. 1961, 942.



wärme 7400 cal/Mol; Trouton-Konstante 29,02; $K_p = -18$ °C, $F_p = -80$ °C). Bei 20 °C zerfällt es wieder vollständig in die Ausgangsprodukte.

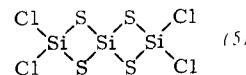
b) Tetrachlor-1.3.2.4-dithia-disiletan

Tetrachlor-1.3.2.4-dithia-disiletan (4), der erste Vertreter dieser Verbindungsklasse, wurde von Besson [28] aus S_2Cl_2 und Silicium im Chlorstrom bei Rotglut, oder aus



Chlor und Siliciumdisulfid, erhalten. Größere Ausbeuten von (4) entstehen, wenn man Schwefelwasserstoff und Siliciumtetrachlorid im stetigen Kreislauf bei schwacher Rotglut umsetzt [31]. (4) kristallisierte beim Abkühlen in farblosen Prismen und wurde zweimal unter Feuchtigkeitsausschluß aus CS_2 umkristallisiert.

Nach Etienne und Kullmann [32] kondensieren SiCl_4 und H_2S in Gegenwart einer organischen Base zu (4); sie ermittelten die Formel (4) durch Molekulargewichtsbestimmung. Diese Angabe wurde von Schumb und Bernard [33] angezweifelt, die ein „Octachlor-cyclotetrathilian“ isoliert zu haben glaubten. Panckhurst, Wilkins und Craighead [34] wiederholten die Reaktion bei 700 bis 1100 °C und bestätigten die Dimerenstruktur für (4) [29]. Sie erhielten ferner flüssige höhermolekulare Verbindungen $(\text{SiSCl}_2)_n$ durch Erhitzen von (4) auf 180 °C, die sie jedoch nicht identifizieren konnten. Führte man die Reaktion zwischen SiS_2 und SiCl_4 bei 900 °C durch, so konnte neben (4) eine Verbindung $\text{Si}_3\text{S}_4\text{Cl}_4$ (5) – das zweite Glied der homologen Reihe $\text{Si}_n\text{S}_{2n-2}\text{Cl}_4$ – isoliert werden [30].



$(\text{SiCl}_2)_x$ reagiert mit Schwefel bei 170 bis 180 °C zu einem Gemisch, aus dem neben (4) und (5) noch $\text{Si}_3\text{S}_2\text{Cl}_4$ (farblose Flüssigkeit; $K_p = 91,5$ –93 °C/2,5 Torr) und $\text{Si}_4\text{S}_3\text{Cl}_8$ (schwach gelbliche, ölige Flüssigkeit; $K_p = 136$ –138 °C/0,01 Torr) mit den Strukturen (6) und (7) isoliert werden konnten.

[28] A. Besson, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 113, 1040 (1891).

[29] Das gleiche Ergebnis erhielten J. Goubeau u. W. D. Hirsemann [67]. Das Dimere hat Struktur (4); ein Achtring [33] liegt jedoch nicht vor.

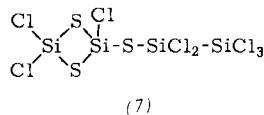
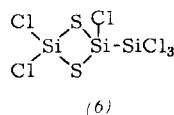
[30] A. Buschfeld, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1962.

[31] M. Blix u. W. Wirbelauer, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 4220 (1903).

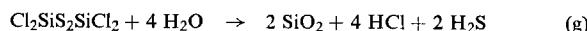
[32] Y. Etienne u. R. Kullmann, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 234, 1985 (1952); 235, 967 (1952); Bull. Soc. chim. France 1953, 791.

[33] W. C. Schumb u. W. J. Bernard, J. Amer. chem. Soc. 77, 862 (1955).

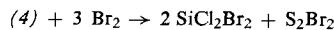
[34] D. J. Panckhurst, C. J. Wilkins u. P. W. Craighead, J. chem. Soc. (London) 1955, 3395.



(4) ist feuchtigkeitsempfindlich und wird nach Gl. (g) zersetzt. Bei 220°C zerfällt (4) in die Ausgangsverbindungen.



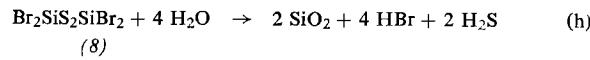
dungen. Brom spaltet die Si–S-Bindung in (4) und liefert Dibromdichlorsilan, in Übereinstimmung mit der cyclischen Struktur von (4).



Tetrachlor-1.3.2.4-dithia-disiletan bildet farblose Prismen ($\text{Fp} = 75^{\circ}\text{C}$; $\text{Kp} = 92^{\circ}\text{C}/22,5 \text{ Torr}$), die sich in SiCl_4 und organischen Lösungsmitteln (Benzol, Chloroform und CS_2) lösen.

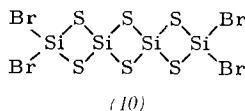
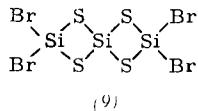
c) Tetrabrom-1.3.2.4-dithia-disiletan

Tetrabrom-1.3.2.4-dithia-disiletan (8) entsteht aus SiBr_4 und H_2S bei 150°C nach fünf bis sechs Tagen in etwa 20-proz. Ausbeute, aber nur mit AlBr_3 als Katalysator [35]. Durch fraktionierte Destillation und anschließendes Umkristallisieren aus CS_2 wird (8) in farblosen Tafeln erhalten ($\text{Fp} = 93^{\circ}\text{C}$; $\text{Kp} = 150^{\circ}\text{C}/18 \text{ Torr}$). Wasser zerstört (8) explosionsartig nach Gl. (h).



Kristallstrukturuntersuchungen von Weiss und Weiss [35a] ergaben für (8) einen (3) und (4) analogen Bau des Moleküls.

In Gegenwart katalytisch wirksamer Spuren SiS_2 reagiert (8) mit H_2S unter HBr -Abspaltung zu höheren Sulfidbromiden $\text{Si}_n\text{S}_{2n-2}\text{Br}_4$. Aus einem solchen Reaktionsgemisch konnten die Verbindungen (9) ($\text{Fp} = 108^{\circ}\text{C}$; $\text{Kp} = 164^{\circ}\text{C}/12 \text{ Torr}$) und (10) ($\text{Fp} = 148^{\circ}\text{C}$



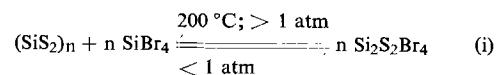
(Zers.); $\text{Kp} = 171^{\circ}\text{C}/12 \text{ Torr}$) durch Destillation oder durch fraktionierte Extraktion oder Kristallisation aus CS_2 isoliert werden. Die in CS_2 schwerlöslichen höheren Homologen ($n = 10, 11$) sind farblose, schlecht kristallisierende Verbindungen, die beim Erhitzen SiBr_4 abspalten und ein Gemisch höherer Sulfidbromide liefern. Die niederen Homologen ($n = 3, 4$) konnten durch Vakuumdestillation erhalten werden, dismutieren aber ebenfalls teilweise in SiBr_4 und höhere Homologe.

(8) konnte auch aus SiBr_4 und Na_2S oder P_2S_5 hergestellt werden, wenn die Reaktion mit den Katalysatoren

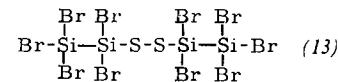
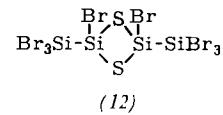
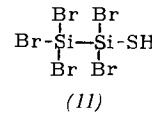
[35] M. Blix, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 4218 (1903).

[35a] Silicium-Schwefel-Phosphate. Colloquium d. Sektion f. Anorg. Chem., IUPAC, Münster 1954. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1955, S. 41.

Al_2Br_6 oder $\text{Si}_2\text{S}_2\text{Br}_4$ eingeleitet wurde. Die Umsetzungen von SiHBr_3 mit Schwefel oder von SiS_2 mit SiBr_4 führten ebenfalls zu (8). Die letzte Reaktion (i) ist umkehrbar und läuft bei hohen SiBr_4 -Drucken nach rechts, bei niederen SiBr_4 -Drucken nach links ab. Verwendet

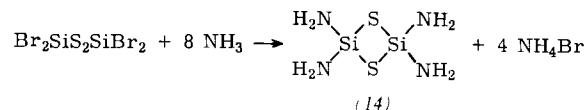


man an Stelle von SiBr_4 das Si_2Br_6 , so erhält man die Verbindungen (11), (12) und (13), die jedoch noch weniger beständig sind.



d) Tetraamino-1.3.2.4-dithia-disiletan

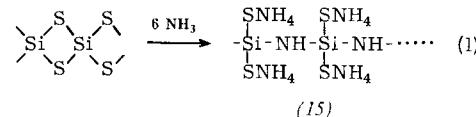
Tetrahalogen-1.3.2.4-dithia-disiletane sind sehr reaktionsfreudig; die Halogenatome können durch andere Substituenten ersetzt werden. (14) wurde erstmals aus (8) und Ammoniak in wasserfreiem Benzol hergestellt



[35]. Durch Extraktion des in flüssigem Ammoniak löslichen NH_4Br wurde (14) als weißes, amorphes Pulver erhalten. Der thermische Zerfall beginnt oberhalb 0°C ; Wasser hydrolysiert quantitativ nach Schema (k).

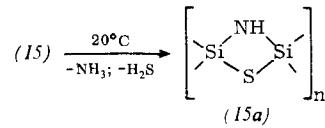


Nach Behrens und Ostermeier [17] kann ein S-Atom im Vierring durch die Iminogruppe $-\text{NH}-$ ersetzt werden [*]. Ein aus $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_4\text{Si}$ und Schwefel bei 200°C dargestelltes SiS_2 reagierte bei -33°C mit flüssigem Ammoniak unter Aufnahme von drei Mol NH_3 pro Mol SiS_2 , gemäß Gleichung (l). Beim Erwärmen im Hochvakuum



(15)

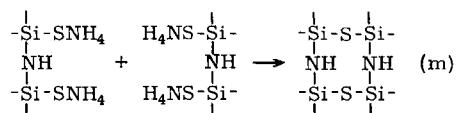
auf 20°C spaltet (15) Ammoniak und Schwefelwasserstoff ab, und man erhält vermutlich ein Produkt (15a).



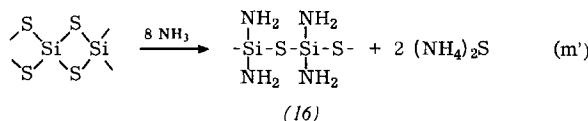
Ein eindeutiger Beweis für dieses Ringsystem wurde jedoch noch nicht erbracht. Eine intermolekulare Kon-

[*] Nach M. Becke-Goehring, Angew. Chem. 73, 590 (1961), ist der Übergang $\text{S}_8 \rightarrow \text{S}_7(\text{NH}) \rightarrow \text{S}_6(\text{NH})_2 \rightarrow \text{S}_5(\text{NH})_3 \rightarrow \text{S}_4(\text{NH})_4$ realisierbar.

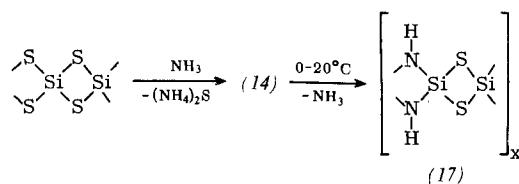
densation [17] nach Schema (m) muß ebenfalls in Betracht gezogen werden. Mit einem Überschuß von NH_3 wird (15) bei 60°C quantitativ zu $[\text{Si}(\text{NH})_2]_x$ entschwefelt.



Erhitzt man das aus $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_4\text{Si}$ und Schwefel hergestellte $(\text{SiS}_2)_n$ zwei Stunden im Vakuum auf 450°C , so verläuft die Ammonolyse unter denselben Bedingungen nicht nach Reaktion (l), sondern nach Reaktion (m'). Die



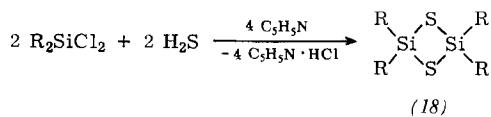
Verbindung (16) spaltet oberhalb 0°C Ammoniak ab und geht bei 20°C quantitativ in (15a) über. Die Bildung der Kette (16) ist jedoch nicht zwingend, da neben der kettenförmigen Anordnung der $-\text{Si---S}$ -Bindungen auch eine ringförmige gemäß Formel (17) denkbar ist.



Für die Bildung von (17) spricht die Tatsache, daß die von *Behrens* und *Ostermeier* [17] hergestellte Substanz die gleichen Eigenschaften hat wie (14) [35]. Zudem sind lineare Verbindungen mit $-\text{Si---S}$ -Kette, mit Ausnahme des Grundkörpers $\text{R}_3\text{SiSSiR}_3$, nicht bekannt geworden, während Vierringe mit N---Si -Gruppierungen beschrieben wurden [36].

e) Tetraorganyl-1.3.2.4-dithia-disiletane

Tetraorganyl-1.3.2.4-dithia-disiletane können aus Organochlorsilanen und H_2S in Petroläther im Beisein eines HCl-Fängers, z. B. Triäthylamin oder Pyridin [37, 38], gewonnen werden.



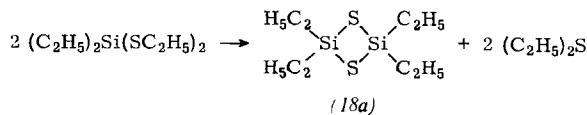
Neben dieser sehr allgemein anwendbaren Methode führten auch Reaktionen von Organyldijodosilanen [37] mit Ag_2S in indifferenten Lösungsmitteln zu (18).

Verbindungen des Typs $\text{R}_2\text{Si}(\text{SR})_2$, z. B. das Diäthyl-di(äthylthio)silan zerfallen thermisch in ein Tetraorganyl-1.3.2.4-dithia-disiletan, z. B. (18a), und ein Dialkyl-

[36] *W. Fink*, Angew. Chem. 73, 736 (1961); Chem. Ber. 96, 1071 (1963).

[37] *G. Champetiere*, *Y. Etienne* u. *R. Kullmann*, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 234, 1985 (1952); *Y. Etienne*, ibid. 235, 966 (1952).

[38] *C. Dathe*, Diplomarbeit, Universität München, 1955.



sulfid [39]. Die Alkoholyse von $(\text{SiS}_2)_n$ mit tert. Butylalkohol führte zum Tetra-tert.butyl-1.3.2.4-dithia-disiletan [40].

Die Verbindungen (18) sind thermodynamisch [38] instabil und lagern sich zu Hexaorganyl-perhydro-1.3.5.2.4.6-trithia-trisilin um. Im Fall des Methylderivats erfolgte diese Umwandlung schon bei Raumtemperatur innerhalb einiger Tage, während die Äthyl- und Propylverbindungen erst oberhalb 150°C mit merklicher Geschwindigkeit trimerisieren. Die Rückbildung des Dimeren aus den Trimeren gelang durch Abschrecken des Dampfes.

Tabelle 2. Tetraorganyl-1.3.2.4-dithia-disiletane $\text{R}_2\text{SiS}_2\text{SiR}_2$

R	Fp [°C]	Kp [°C/Torr]	
CH_3	113	172–73/38 [42]	farbl. Kristalle; $\mu = 0$ Debye
C_2H_5	20–21	60–62/0,2	
C_3H_7	29–29,5	90–91/0,2	dünne, wachsweiche Blättchen
2- C_3H_7 ; 2-Cl		261–63/760	= Verb. (19)
$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$	121–123,5		farbl. Kristalle; unlös. in Petroläther
$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$		296/0,1	
C_6H_5	145–147		

f) Hexaalkyl-perhydro-1.3.5.2.4.6-trithia-trisilin

Außer durch die bereits erwähnte Umwandlung des 1.3.2.4-dithia-disiletans wurde das Trimere, $[(\text{CH}_3)_2\text{SiS}]_3$, von *Nomura*, *Yokoi* und *Yamasaki* [41] durch Umsetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ mit Schwefelwasserstoff bei 20°C (im Gegensatz zu den Angaben von *Etienne* [37]) erhalten. Doch lagerte es sich bei mehrstündigem Erhitzen im H_2S -Strom in das Dimere, $[(\text{CH}_3)_2\text{SiS}]_2$, um.

Physikalische Eigenschaften:

$[(\text{CH}_3)_2\text{SiS}]_3$: $\text{Kp} = 151,5–153,5^\circ\text{C}/38$ Torr; $76–78^\circ\text{C}/0,6$ Torr; $\text{Fp} = 17–18^\circ\text{C}$; Dipolmoment [42] = 1,03 Debye.

$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiS}]_3$: $\text{Kp} = 111–115^\circ\text{C}/0,2$ Torr; farbloses Öl.

$[(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2\text{SiS}]_3$: $\text{Kp} = 176–180^\circ\text{C}/0,8$ Torr, $145–148^\circ/0,2$ Torr.

Elektronenbeugungsmessungen [43] ergaben für $[(\text{CH}_3)_2\text{SiS}]_3$ einen Si---S -Abstand von $2,18 \pm 0,03$ und $2,15 \pm 0,3$ Å. Durch Annahme eines C—S—C-Winkels von 110° wurden als Bindungswinkel folgende Werte errechnet:

	Dimeres	Trimeres
Si---S---Si	75°	110°
S---Si---S	105°	115°

[39] *M. Schmeisser* u. *H. Müller*, Angew. Chem. 69, 781 (1957).

[40] *R. Piekos* u. *W. Wojnowsky*, Z. anorg. allg. Chem. 318, 212 (1962).

[41] *T. Nomura*, *M. Yokoi* u. *K. Yamasaki*, Proc. Japan Acad. 29, 342 (1954); Chem. Abstr. 1955, 12274.

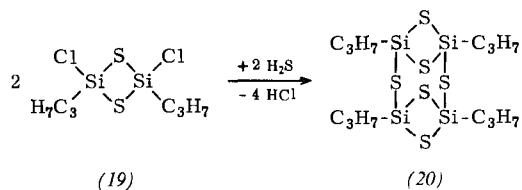
[42] *Y. Kurita* u. *M. Kondo*, Bull. chem. Soc. Japan 27, 160 (1954); Chem. Abstr. 1955, 8580.

[43] *M. Yokoi*, *T. Nomura* u. *K. Yamasaki*, J. Amer. chem. Soc. 77, 4484 (1955).

In Übereinstimmung mit Dipolmomentmessungen hat das Trimere also keine ebene, sondern – wie die entsprechende Sauerstoffverbindung – eine Sessel-Struktur.

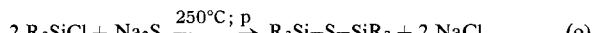
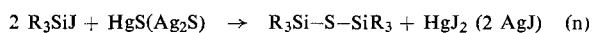
g) 2,4:6,8-Di-epithio-tetraorganyl-1,3,5,7,2,4,6,8-tetrathia-tetrasilocane ($\text{RSiS}_{1,5}\right)_4$

Die Umsetzungen von Trichlor-organysilananen mit H_2S in Gegenwart eines tertiären Amins liefern keine hochpolymeren Substanzen, sondern nur Tetramere. *Etienne* [44] erhielt Methyl-, Äthyl- und PhenylDerivate in benzinischer Lösung. Die Propylverbindung (20) [37b]



wurde aus (19) analog hergestellt, was einem chemischen Beweis für die Struktur dieser Verbindungen gleichkommt.

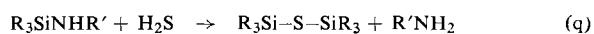
mit wasserfreiem Natriumsulfid [48] bei 250°C und hohem Druck (≈ 60 atm) [siehe Gl. (n) und (o)].



2. Durch Reaktion (p) von Chlorsilanen mit H_2S in Gegenwart von Pyridin [37].



3. Größeren Anwendungsbereich fand die Methode von *Larson* und *Marin* [49], die Trialkylsilylamine mit Schwefelwasserstoff in organischen Lösungsmitteln umsetzten und dabei nach Gl. (q) Disilylsulfide in guten Ausbeuten erhielten.



4. Hexachlordinisilylsulfid [50, 51] wurde aus Siliciumtetrachlorid und Schwefelwasserstoff bei 700 bis 1100°C gewonnen, gemäß Gl. (r), oder aus Cl_3SiJ und Ag_2S bei 250°C [50].

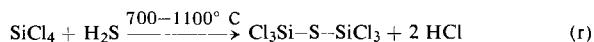


Tabelle 3. Disilylsulfide $\text{R}^1\text{R}_2^1\text{Si}-\text{S}-\text{SiR}_2^1\text{R}^2$.

R	Fp [°C]	Kp [°C/Torr]	Darst.- Meth.	Ausb. [%]	Reaktionen
$\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$	- 70	58,8/760	1)	93	$\text{S} \rightarrow \text{H}_3\text{Si}-\text{S}-\text{SiH}_3$
$\text{R}^1=\text{H}; \text{R}^2=\text{SiH}_3$	- 70,4	144/760	1)	87	
$\text{R}^1=\text{H}; \text{R}^2=\text{CH}_3$	- 120	105/760	1)	90	
$\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Cl}$ [a]	- 45	100-100,5/50	1) 4)		$200^\circ\text{C}, 3 \text{ h} \rightarrow \text{SiCl}_4 + \text{SiS}_2$
$\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$		163-164/760	1) 3)	73	$+ \text{ROH} \rightarrow 2(\text{CH}_3)_3\text{SiOR} + \text{H}_2\text{S}$
					$+ \text{RSH} \rightarrow 2(\text{CH}_3)_3\text{SiSR} + \text{H}_2\text{S}$
					$+ 2 \text{RR}'\text{NH} \rightarrow 2 \text{RR}'\text{NSi}(\text{CH}_3)_3 + \text{H}_2\text{S}$
					$+ 2 \text{RX} \rightarrow 2(\text{CH}_3)_3\text{SiX} + \text{R}_2\text{S}; \text{X}=\text{Br}, \text{J}$
					$\text{-} \cdot \text{Br}(\text{CH}_3)_3\text{Br} \rightarrow 2(\text{CH}_3)_3\text{SiBr} + (\text{CH}_2)_4\text{S}$
$\text{R}^1=\text{R}^2=\text{C}_2\text{H}_5$	- 75	277-279/760	1) 3)	45	
$\text{R}^1=\text{R}^2=\text{C}_3\text{H}_7$		168/7	3)	50	

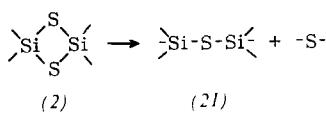
[a] $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{S}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ wurde auch durch Einleiten von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ in eine $\text{K}_2\text{S}/\text{LiCl}/\text{KCl}$ -Schmelze [48a] bei 400°C erhalten.

Physikalische Eigenschaften:

$(\text{CH}_3\text{SiS}_{1,5})_4$: Fp = 275°C ;
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SiS}_{1,5})_4$: Fp = 140°C ;
 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{SiS}_{1,5})_4$: Fp = 86°C ; Kp = $210-215^\circ\text{C}/0,2 \text{ Torr}$;
 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiS}_{1,5})_4$: Fp = 216°C .

4. Disilylsulfide

Eine „Entschwefelung“ von (2) führt formal zu einer neuen Verbindungsklasse, den sogenannten „Disilthi-



anen“ (21). Sie können im präparativen Maßstab hauptsächlich nach vier Methoden hergestellt werden:

1. Durch Umsetzung von Jodsilanen [45-47] mit Quecksilber- oder Silbersulfid, sowie von Chlorsilanen

[44] M. Y. Etienne, Bull. Soc. chim. France 1953, 791.

[45] H. J. Emeleus, A. G. MacDiarmid u. A. G. Maddock, J. inorg. nuclear Chem. 1, 194 (1955); H. J. Emeleus, M. Onyszchuk u. W. Kuchen, Z. anorg. allg. Chem. 283, 74 (1956).

Chemische Eigenschaften: Von den in Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen ist $\text{H}_5\text{Si}_2-\text{S}-\text{Si}_2\text{H}_5$ [46] thermisch am wenigsten beständig und zerfällt bei 157°C zu Disilan, Wasserstoff und einer weißen, nicht flüchtigen Substanz, die nicht näher charakterisiert wurde. Disilylsulfide bilden zum Unterschied von Thioäthern keine Sulfoniumverbindungen. Jod und Jodwasserstoff spalten sie zu Jodsilanen und Schwefel bzw. H_2S [Reaktion (s)].



Alkoholyse, Thioalkoholyse, Aminolyse und Umsetzungen mit Alkylhalogeniden wurden am Bis(trimethyl-

[46] L. G. L. Ward u. A. G. MacDiarmid, J. inorg. nuclear Chem. 21, 287 (1962).

[47] C. Eaborn, J. chem. Soc. (London) 1950, 3077; Nature (London) 165, 685 (1950).

[48] E. W. Abel, J. chem. Soc. (London) 1961, 4933.

[48a] M. Fild, W. Sundermeyer u. O. Glemser, Chem. Ber. 97, 620 (1964).

[49] E. Larson u. R. Marin, Acta chem. scand. 5, 964 (1951).

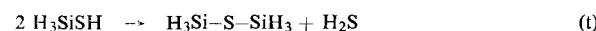
[50] W. C. Schumb u. W. J. Bernard, J. Amer. chem. Soc. 77, 862 (1953).

[51] D. J. Panckhurst, C. J. Wilkins u. P. W. Craighead, J. chem. Soc. (London) 1955, 3395.

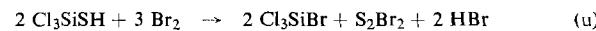
silyl)sulfid [48] studiert (vgl. Tabelle 3). Mit den Silberverbindungen AgX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NCS}$) reagierten $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{S}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}-\text{S}-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ entsprechend der Umwandlungsreihe von *Eaborn* [47] zu $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$ bzw. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiX}$ und Silbersulfid. Quecksilberoxyd wandelte „Disilthiane“ in Disiloxane um. Diese Disilylsulfide sind auffallend beständig gegen Wasser und Alkalilösungen.

5. Silanthiole

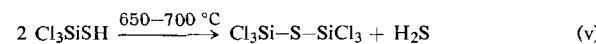
Silane mit einer $\text{Si}-\text{SH}$ -Gruppe sind im allgemeinen stabiler als die entsprechenden Sauerstoffverbindungen, die relativ leicht zu Disiloxanen kondensieren. Trotzdem wurden bis jetzt nur wenige Silanthiole hergestellt, denn die bekannten Darstellungsmethoden sind nicht allgemein anwendbar. Die einfachste Verbindung, das Silanthiol, ist bis heute noch nicht eindeutig charakterisiert worden. Silanthiol entsteht vermutlich [52] aus SiH_3Cl und H_2S in Anwesenheit von AlCl_3 , kondensiert aber leicht zum Disilylsulfid und steht mit $(\text{SiH}_3)_2\text{S}$ bei Raumtemperatur im Gleichgewicht (t) [53].



Trichlorsilanthiol ($K_p = 96^\circ\text{C}$; $F_p = -57^\circ\text{C}$) [34] ist thermisch wesentlich beständiger und wurde durch Durchleiten von SiCl_4 und H_2S durch glühende Porzellanrohre erhalten. (Durch Überleiten eines Gemisches von $\text{SiCl}_4 + \text{HCl}$ über SiS_2 bei 1000°C wurde ebenfalls Cl_3SiSH erhalten [34].) Trichlorsilanthiol ist eine farblose Flüssigkeit, die stark nach H_2S und SiCl_4



reicht, mit Wasser zu SiO_2 , HCl und Schwefel hydrolysiert und mit Brom gemäß Gl. (u). reagiert. Die Kondensation [50] zum Hexachlordisilylsulfid erfolgt erst bei 650 bis 700°C nach Gl. (v).



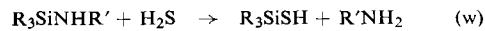
Br_3SiSH [35a] entsteht als Zwischenprodukt der Synthese von (8) und wurde von *Weiss* und *Weiss* isoliert. Es bildet farblose trigonale Säulen, die hexagonal in der Raumgruppe $D_3^3\text{d}\text{-P}3\text{m}1$, $a = 7,84 \text{ \AA}$, $c = 6,65 \text{ \AA}$, kristallisieren; $F_p = 96^\circ\text{C}$. Brom und Schwefel umgeben das zentrale Siliciumatom tetraedrisch mit den Abständen $\text{Si}-\text{Br} = 2,25 \text{ \AA}$; $\text{Si}-\text{S} = 2,28 \text{ \AA}$. Diazomethan methyliert in benzolischer Lösung zu $\text{Br}_3\text{SiSCH}_3$. Bei der Elektrolyse entsteht an der Kathode Wasserstoff, an der Anode scheiden sich gelbe Kristallnadelchen von $\text{Br}_3\text{Si}-\text{S}-\text{S}-\text{SiBr}_3$ ab, die sehr unbeständig sind und bei längerer Elektrolyse u. a. in (8) übergehen.

Neben diesen kohlenstoff-freien Silanthiole sind einige Organyl-Derivate hergestellt worden:

[52] A. Stock u. C. Somieski, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 247 (1923).

[53] A. G. MacDiarmid, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 10, 212 (1956).

1. Durch Umsetzung (w) [49] von Triorganylsilyl-aminen mit H_2S



2. Durch Substitution des Chlors von Organylchlorosilanen mit Mg , K , Na , Li und NH_4SH in Toluol oder H_2S in Gegenwart von Pyridin [37].

3. Durch vorsichtige Alkoholyse von SiS_2 mit sekundären oder tertiären Alkoholen [40, 54].

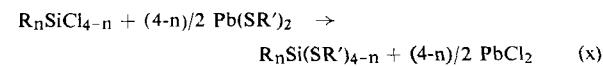
Methode 1. erlaubte die Darstellung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiSH}$ ($K_p = 75-76^\circ\text{C}$); $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiSH}$ ($K_p = 158^\circ\text{C}$); $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{SiSH}$ ($K_p = 83-84^\circ\text{C}/7 \text{ Torr}$). Methode 2. lieferte neben $(\text{CH}_3)_3\text{SiSH}$ vor allem $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSH}$ ($F_p = 103^\circ\text{C}$), dessen Stabilität mit der des Triphenylsilanols vergleichbar ist. Die Methode 3. lieferte (tert. BuO) $_3\text{SiSH}$ ($K_p = 115^\circ/35 \text{ Torr}$; $n_D^{20} = 1,4231$; $d_4^{20} = 0,924$); (tert. AmO) $_3\text{SiSH}$ ($K_p = 109-110^\circ\text{C}/10 \text{ Torr}$; $n_D^{20} = 1,4382$; $d_4^{20} = 0,930$); (i- PrO) $_3\text{SiSH}$ ($K_p = 188^\circ\text{C}$; $n_D^{20} = 1,4075$; $d_4^{20} = 0,919$); (sek- BuO) $_3\text{SiSH}$ ($K_p = 231-33^\circ\text{C}$; $n_D^{20} = 1,4200$; $d_4^{20} = 0,916$).

Die Alkoholyse von $(\text{SiS}_2)_n$ sollte zu Di- und Trithiolen, $\text{R}_2\text{Si}(\text{SH})_2$ und $\text{RSi}(\text{SH})_3$ führen, doch schlugen Versuche fehl, derartige Stoffe zu isolieren.

6. Organylthiosilane $\text{R}_n\text{Si}(\text{SR}')_{4-n}$

Organylthiosilane leiten sich formal von den Silanthiolen durch Substitution des am Schwefel gebundenen Wasserstoffs durch Alkyl- oder Arylgruppen ab. Die Zahl der theoretisch möglichen Organylthiosilane ist daher groß, doch sind bis heute nur wenige bekannt geworden. Zur Darstellung eignen sich folgende Methoden:

1. Die Umsetzung von Chlorsilanen mit Blei-[39, 55], Quecksilber- [56] oder Natriummercaptiden [57, 61-64], z. B. nach Gl. (x).



2. Die Reaktion (y) [39] von Chlor-organylthiosilanen mit Lithiumaluminiumhydrid führte zu den entsprechenden Organylthiosilanen.

[54] W. Wojnowski u. R. Piekos, Z. anorg. allg. Chem. 314, 189 (1962).

[55] M. Schmeisser u. A. Haas, unveröffentlicht; A. Haas, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1960.

[56] E. A. V. Ebsworth u. A. J. Downs, J. chem. Soc. (London) 1960, 3516.

[57] S. H. Langer, S. Connell u. J. Wender, J. org. Chemistry 23, 50 (1958).

[58] L. Wolinski, H. Tieckelmann u. H. W. Post, J. org. Chemistry 16, 1138 (1951).

[59] H. Gilman u. G. D. Lichtenwalter, J. org. Chemistry 25, 1064 (1960).

[60] E. W. Abel, D. A. Armitage u. R. P. Bush, J. chem. Soc. (London) 1964, 2455; E. W. Abel, ibid. 1960, 4406.

[61] L. Wolinski, H. Tieckelmann u. H. W. Post, J. org. Chemistry 16, 395 (1951).

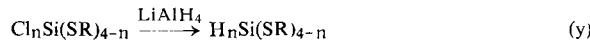
[62] H. Gilman u. R. Smart, J. org. Chemistry 16, 424 (1951).

[63] R. S. Schreiber, US.-Pat. 2465339 (1949), E. J. du Pont de Nemours; Chem. Abstr. 1949, 6220b.

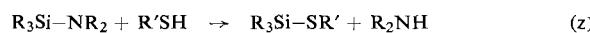
[64] H. J. Backer u. H. A. Clasens, Recueil Trav. chim. Pas-Bays. 61, 500 (1942); H. J. Backer u. F. Stienstra, ibid. 51, 1297 (1932); 52, 912 (1933); 54, 607 (1935).

Tabelle 4. Organolithiosilane $R_nSi(SR')_{4-n}$

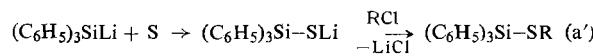
Formel	Fp [°C] (Kp [°C/Torr])	Darst.- Meth.	Ausb. [%]	Reaktionen/Bemerkungen
H_3SiCF_3	-127; (13,6/760)	1)	50	$(SiH_3F + CSF_2) + HJ \rightarrow SiH_3J + CF_3SH$ + $(CH_3)_3N \rightarrow SiH_3N(CH_3)_3 + (CSF_2N(CH_3)_3)_x$ $N_2O_4/-20^{\circ}C \rightarrow (ClSiO_{1,5}) + NOCl + C_2H_5SSC_2H_5$
$Cl_3SiSC_2H_5$	(31/0,1; 42/12)	1)	50	
$Cl_3SiSnC_4H_9$	174-177	1)		
$Cl_3SiSC_6H_5$	(113/117)	[a], 1)	72	$Br_2(J_2) \rightarrow Cl_3SiBr(J) + H_5C_6SSC_6H_5$ —
$FSi(SC_2H_5)_2$ [64]	163-164	1)		$250^{\circ}C \rightarrow Cl_2Si \begin{array}{c} S \\ \\ SiCl_2 \end{array} + H_5C_2SSC_2H_5$
$Cl_2Si(SC_2H_5)_2$	236; (76/0,1)	1)	45	
$Cl_2Si(C_4H_9)_2$	(133,5-135/13)	1)		$Br_2(J_2) \rightarrow Cl_2SiBr_2(J_2) + H_5C_6SSC_6H_5$
$Cl_2Si(SC_6H_5)_2$	(211/15)	1)	46	
$Br_2Si(SC_2H_5)_2$	(115-115,5/2,5)	5)	24	
$Br_2Si(S-i-C_4H_9)_2$	(76-79/3,5)	5)	6	
$FSi(C_2H_5)_3$	(114-115/10)	1)		$SiCl_2F_2 + NaS(CH_2)_6SNa \rightarrow$ gelbes Öl; polymeres $F_2SiS_2(CH_2)_6$
$ClSi(SC_2H_5)_3$	(97/0,1)	1)		
$ClSi(SC_4H_9)_3$	71	1)		+ $NaOH \rightarrow (C_4H_9S)_3SiOSi(SC_4H_9)_3$
$ClSi(SC(CH_3)_3)_3$	71-71,5	1)	12	
$ClSi(SC_6H_5)_3$	(255/2)	1)	30	wachsartig bei $20^{\circ}C$
$BrSi(SC_2H_5)_3$	(80-81/1)	5)	46,5	
$BrSi(SC_2H_5)_3$	(155-58/2,5)	5)	23	
$BrSi(SC_3H_7)_3$	(136-38/1,5)	5)	61	
$BrSi(S-i-C_3H_7)_3$	(132-34/2,5)	5)	59	
$BrSi(S-i-C_4H_9)_3$	(143-44/1)	5)	71	
$(CH_3)_2Cl_2SiSC_2H_5$	(50-51/18)	1)	10	$N_2O_4/-20^{\circ}C \rightarrow (CH_3SiO_{1,5})_x + NOCl + C_2H_5SSC_2H_5$
$(CH_3)_2Cl_2SiSC_6H_5$	(84-85/3-4)	1)	10	$N_2O_4/-20^{\circ}C \rightarrow (CH_3SiO_{1,5})_x + NOCl + C_6H_5SSC_6H_5$
$(CH_3)_2ClSi(SC_2H_5)_2$	(111-113/28)	1)	40	$N_2O_4/-20^{\circ}C \rightarrow (CH_3SiO_{1,5})_x + NOCl + C_2H_5SSC_2H_5$
$(CH_3)_2ClSi(SC_6H_5)_2$	(192-94/5)	1)	30	$N_2O_4/-20^{\circ}C \rightarrow (CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3 + C_2H_5SSC_2H_5$
$(CH_3)_3SiSC_2H_5$	130; (27/12)	1)	50	$+ H_2O \rightarrow (CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3 + C_2H_5SH$ + $R'SH(ROH) \rightarrow (CH_3)_3SiSR'(OR) + C_2H_5SH$ + $RCOOH \rightarrow (CH_3)_3SiO-CO-R + C_2H_5SH$ + $RR'NH \rightarrow (CH_3)_3SiNHR + C_2H_5SR'$ + $RJ \rightarrow [(CH_3)_3SiSC_2H_5 \cdot RJ] \rightarrow (CH_3)_3SiJ + C_2H_5SR$ $N_2O_4 \rightarrow (CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3 + C_6H_5SSC_6H_5$ Mit $KMnO_4$ Sulfon nicht isolierbar $N_2O_4/-20^{\circ}C \rightarrow [(CH_3)_3SiO]_x + C_2H_5SSC_2H_5$
$(CH_3)_3SiSC_6H_5$	(71/3)	1)	80	
$(C_3H_7)_3SiSC_6H_5$	(149-150/10)	3)		
$(CH_3)_2Si(SC_2H_5)_2$	(81/10)	1)	83	
$(C_2H_5)_2Si(SC_2H_5)_2$	(81-82/0,1)	1)		$350^{\circ}C \rightarrow (C_2H_5)_2Si \begin{array}{c} S \\ \\ Si(C_2H_5)_2 \\ \\ S \end{array}$
$(o-Tolyl)_2Si(S-p-Tolyl)_2$	112-113	1)		Mit $KMnO_4$ Sulfon nicht isolierbar

[a] Aus $SiCl_4$ und C_6H_5SH in 12-proz. Ausbeute [66]

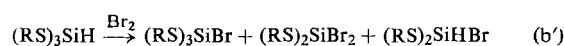
3. Die bereits bei den Disilylsulfiden beschriebene Methode von *Larson* [49], wenn an Stelle von H_2S Mercaptane eingesetzt werden [Gl. (z)].



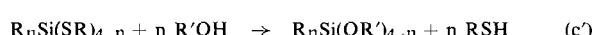
4. Die Reaktion [59] von Triphenylsilyl-lithium mit Schwefel bei anschließender Kopplung mit Organylchloriden [Gl. (a')].



5. Setzt man Tri(alkylthio)silane mit Brom bei 0 bis $70^{\circ}C$ um, so entsteht je nach eingesetztem Mengenverhältnis Di(alkylthio)dibromsilan, Tri(alkylthio)bromsilan und Di(alkylthio)bromsilan [Gl. (b')] [58].



Die $Si-S$ -Bindung ist im allgemeinen sehr hydrolyseempfindlich; es entstehen Mercaptane sowie die entsprechenden $Si-O$ -Verbindungen [48]. Alkohole reagieren gemäß Gl. (c') mit Thiosilanen zu Alkoxysilanen und Thioalkoholen [48]. Im Fall des Äthanols und 1-Butanols waren die Reaktionen exotherm und die Ausbeuten hoch. 2-Propanol und tert. Butylalkohol reagierten nur in der Hitze; die Ausbeuten waren gering [48].

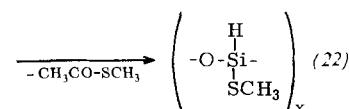
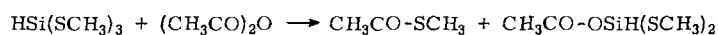


Abel [48] hatte gezeigt, daß auch die Darstellung von Silylaminen aus Thiosilanen und Aminen möglich ist [Gl. (d')].



$R^1=R^2=C_4H_9$; $R^1=C_4H_9$, C_6H_5 ; $R^2=H$

Essigsäureanhydrid reagierte mit fünf Tri(alkylthio)silanen [Alkyl = CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , $CH(CH_3)C_2H_5$, $CH(CH_3)_2$] zu Äthylthioacetaten und vermutlich zu Di(alkylthio)silyl-acetaten, die sich jedoch unter Abspaltung weiteren Alkylthioacetats zu Polymeren (22) zersetzen, deren genaue Zusammensetzung nicht ermittelt werden konnte [64a].

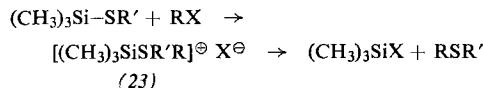


[64a] *L. Wolinski, H. Tieckelmann u. H. W. Post, J. org. Chemistry* 16, 1134 (1951).

[65] *D. Wittenberger, T. C. Wu u. H. Gilman, J. org. Chemistry* 23, 1898 (1958).

[66] *H. Jorg u. J. Stetter, J. prakt. Chem.* [2] 117, 305 (1927).

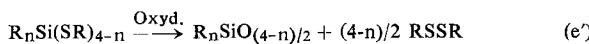
Organylhalogenide reagieren mit Thiosilanen bei 100 bis 250 °C und liefern Alkyhalogensilane und die entsprechenden Thioäther, vermutlich intermediär über ein



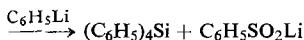
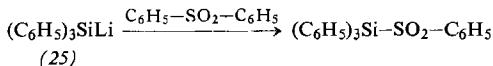
Sulfonium-Salz (23) [60]. Tatsächlich gelang später die Isolierung des Butyl-methyl-trimethylsilylsulfonium-jodids (24); es ist in Petroläther unlöslich und außer-



ordentlich hydrolyse-empfindlich. Versuche, durch Oxydation der Si-S-Bindung zu Sulfonen zu gelangen, waren bisher erfolglos [55]. Immer wurde die Si-S-Gruppierung gespalten, und es entstanden Disulfide sowie die entsprechenden Si-O-Verbindungen [55] [vgl. Gl. (e')].

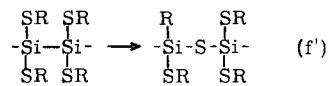


Den einzigen Beweis zur Existenz von Silylsulfonen erbrachten Wittenberger, Wu und Gilman [65], die durch Umsetzung von Triphenylsilyl-lithium (25) mit Diphenylsulfon ein intermediäres Triphenylsilyl-phenylsulfon nachweisen konnten, das aber sofort zu Tetraphenylsilan und Lithiumphenylsulfonat reagierte.



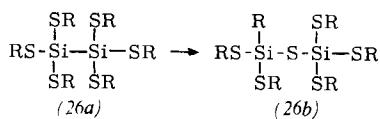
7. Silicium-dimercaptide $[(RS)_2Si]_n$

Versuche, Silicium-dimercaptide [66a] der allgemeinen Zusammensetzung $[Si(RS)_2]_n$ herzustellen, waren nur bedingt erfolgreich. $(SiBr_2)_x$ reagierte mit Bleimercaptid bei 80 °C unter vollständiger Substitution und anschließender Umlagerung gemäß Schema (f'). Wählte man



an Stelle von Bleimercaptid Bleithiophenolat oder arbeitete man bei Raumtemperatur, so konnte kein vollständiger Halogenau austausch erzielt werden.

Nur die Umsetzung von Si_2Cl_6 mit $Pb(SC_2H_5)_2$ lieferte ein Produkt der Zusammensetzung $Si_2(SC_2H_5)_6$, das aber ebenfalls zur Umlagerung nach Schema (f') neigte.



$R = C_2H_5$

[66a] J. Lugauer, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1960.

Auf die Existenz beider Formen, (26a) und (26b), weisen auch IR-Aufnahmen hin. Thermisch waren beide Formen instabil und zerfielen in $Si(SC_2H_5)_4$ und $(SiSC_2H_5)_x$.

8. Spektroskopische Untersuchungen

Auf Grund von infrarot- und ramanspektroskopischen Messungen an Silanthiolen, Disilylsulfiden und 1.3.2.4-Dithia-disiletanen konnte die Kraftkonstante der Si-S-Bindung zu $k_{Si-S} = 2,28$ mdyn/Å und der Absorptionsbereich der Si-S-Bindung (siehe auch [56] und [60]) von 520 bis 400 cm⁻¹ von Goubeau und Hirsemann [67] ermittelt werden. Die Kraftkonstante wurde für Cl_3SiSH mit Hilfe der von Siebert [68] für $(CH_3)_3SiCl$ errechneten Kraftkonstanten $k_{Si-S} = 2,46$ mdyn/Å bestimmt. Aus der großen Ähnlichkeit der Spektren wurde geschlossen, daß $k_{Si-S} = 2,28$ mdyn/Å für alle Silicium-Schweifel-Verbindungen mit geringen Abweichungen gilt. Der Wert stimmte gut mit der von Siebert [69] theoretisch errechneten Kraftkonstante für die Si-S-Einfachbindung von 2,22 mdyn/Å überein und zeigte, daß kein nennenswerter Doppelbindungsanteil in Si-S-Bindungen auftritt. Diese Ergebnisse wurden durch spätere Arbeiten voll bestätigt [70–73].

Der Si-S-Abstand wurde durch Elektronenbeugung [74] an Cl_3SiSH zu $2,14 \pm 0,02$ Å bestimmt, gegenüber der Summe covalenter Radien von 2,338 Å nach Pauling. Diese Verkürzung wurde aber nicht durch Doppelbindungsanteile der Si-S-Bindung gedeutet, sondern auf die Polarität der σ -Bindung zurückgeführt. Somit spielen in Übereinstimmung mit den ermittelten Kraftkonstanten in der Silicium-Schweifel-Chemie $p_{\pi}-d_{\pi}$ -Bindungen nur eine untergeordnete Rolle, im Vergleich zur Silicium-Sauerstoff- oder Silicium-Stickstoff-Chemie. Es bleibt jedoch die Frage, warum die Si-S-Bindung zum Unterschied von der C-S-Bindung keine Addukte, z. B. $[(C_2H_5)_3S]^+J^-$, zu bilden vermag.

Dem Direktor des Anorganisch-Chemischen Instituts, Herrn Professor Dr. O. Glemser, möchte ich für Anregungen und Diskussionen recht herzlich danken. Herrn Prof. Dr. M. Schmeisser bin ich für die Überlassung unveröffentlichter Ergebnisse seines Arbeitskreises sehr zu Dank verpflichtet.

Eingegangen am 4. Februar 1965 [A 470]

[67] J. Goubeau u. W. D. Hirsemann, Z. anorg. allg. Chem. 290, 292 (1957).

[68] H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. 268, 177 (1952).

[69] H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. 273, 170 (1953).

[70] H. R. Linton u. E. R. Nixon, J. chem. Physics 29, 921 (1958).

[71] E. A. V. Ebsworth, R. Taylor u. L. A. Woodward, Trans. Faraday Soc. 55, 211 (1959).

[72] H. Kriegsmann, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 1088 (1957).

[73] H. Kriegsmann u. H. Clauss, Z. anorg. allg. Chem. 300, 210 (1959).

[74] C. J. W. Wilkins u. L. F. Sutton, Trans. Faraday Soc. 50, 783 (1954).