

# EBERHARD AMBERGER und HANS D. BOETERS

## Trisilylverbindungen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 31. Januar 1964)

Die Darstellung von  $\text{HC}(\text{SiH}_3)_3$ ,  $\text{P}(\text{SiH}_3)_3$ ,  $\text{As}(\text{SiH}_3)_3$  und  $\text{Sb}(\text{SiH}_3)_3$  wird beschrieben.  $\text{HC}(\text{SiH}_3)_3$  bildet sich bei der Umsetzung von  $\text{HC}(\text{SiCl}_3)_3$  mit  $\text{LiH}$  in Gegenwart von  $\text{LiAlH}_4$ .  $\text{P}(\text{SiH}_3)_3$  und  $\text{As}(\text{SiH}_3)_3$ , nicht jedoch  $\text{Sb}(\text{SiH}_3)_3$ , entstehen durch Reaktion von  $\text{SiH}_3\text{Br}$  mit  $\text{KEH}_2$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ).  $\text{Sb}(\text{SiH}_3)_3$  ist durch Umsetzung von  $\text{SiH}_3\text{Br}$  mit  $\text{Li}_3\text{Sb}$  erhältlich.

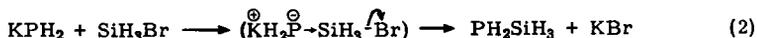
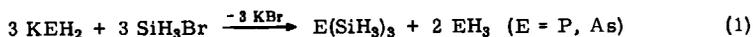
Vor mehr als 40 Jahren erhielten A. STOCK und C. SOMIESKI<sup>1)</sup> durch Umsetzung von Silylchlorid mit Ammoniak das Trisilylamin als erste und bisher einzige Trisilylverbindung eines Elementes der 5. Hauptgruppe. Später berichteten B. J. AYLETT, H. J. EMELÉUS und A. G. MADDOCK<sup>2)</sup>, daß Silyljodid und Phosphan kaum miteinander reagieren, daß hingegen die Umsetzung von Trialkyl-silyl-ammoniumjodid mit Phosphan Anhaltspunkte für die Existenz des Trisilylphosphans ergibt. G. FRITZ, G. POPPENBURG und M. G. ROCHOLL<sup>3)</sup> gewannen aus Silyljodid und Lithiumdihydrogenphosphid sublimierbare, nicht charakterisierte Produkte. Ferner lieferte die Reaktion von Silyljodid mit Arsen bzw. Trikaliumarsenid Hinweise für die Existenz des Trisilylarsans<sup>2)</sup>.

Bekanntlich werden die Silicium-Stickstoff-<sup>1)</sup> und die Silicium-Phosphor-Bindung<sup>4)</sup> durch Halogenwasserstoffe gespalten. So setzt sich Trisilylamin mit Chlorwasserstoff vollständig zu Silylchlorid und Ammoniumchlorid um<sup>1)</sup>. Man darf daher wohl annehmen, daß bei der Silylierung von Phosphan zu Trisilylphosphan nach l. c.<sup>2)</sup> das Trialkylamin im  $[\text{R}_3\overset{\oplus}{\text{N}}\text{SiH}_3]\text{J}^\ominus$  als Protonenacceptor wirkt.

Wir setzten Silylbromid bereits bei Temperaturen unter  $-100^\circ$  in Dimethyläther mit Kaliumdihydrogenphosphid und -arsenid zu Trisilylphosphan bzw. -arsan um [s. Gl. (1)].

Mono- und Disilylverbindungen entstanden bei diesen Umsetzungen nicht.

Der erste Reaktionsschritt bei der Trisilylphosphanbildung (entsprechendes gilt für die Trisilylarsanbildung) dürfte eine nucleophile Substitution gemäß Gl. (2) sein.



Im Anschluß daran kann man sich eine Säure-Basen-Reaktion vorstellen. Dabei wird nach Gl. (3) das intermediär gebildete Silylphosphan durch unumgesetztes

<sup>1)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 740 [1921].

<sup>2)</sup> J. inorg. nuclear Chem. **1**, 187 [1955].

<sup>3)</sup> Naturwissenschaften **49**, 255 [1962].

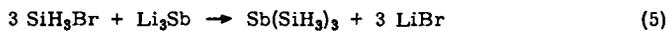
<sup>4)</sup> G. FRITZ, Z. anorg. allg. Chem. **280**, 332 [1955].

Kaliumdihydrogenphosphid vollständig in das  $[\text{PHSiH}_3]^\ominus$ -Ion übergeführt, da das gleichzeitig entstehende Phosphan laufend aus der Lösung entweicht (Verschiebung des Gleichgewichtes nach rechts).

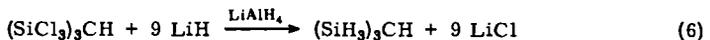
Im Hinblick auf die tiefe Reaktionstemperatur sollte diese Protonenreaktion infolge ihrer geringen sterischen Hinderung am schnellsten ablaufen. Möglicherweise acidifiziert das Si-Atom im Silylphosphan sogar die P—H-Bindung (bei Silylaminen ist die Delokalisierung des einsamen Elektronenpaares am N-Atom, die eine Acidifizierung der N—H-Bindung zur Folge hat, durch das Si-Atom bekannt<sup>5-7)</sup>). Das so gebildete  $[\text{PHSiH}_3]^\ominus$ -Ion wird schließlich entsprechend bis zum Trisilylphosphan silyliert.

Die Umsetzung von Silylbromid mit Kaliumdihydrogenantimonid in Dimethyläther bei  $-118^\circ$  führte, wie die Gl. (4) zeigt, nicht zu Trisilylstiban.

(Das Molverhältnis  $\text{SiH}_4:\text{H}_2$  betrug 1.93:0.50. Ein weiteres H-Äquivalent wurde bei der Thermolyse des festen Rückstandes ( $\text{Sb}_2\text{H}^\ominus$ ) frei).  $\text{Sb}(\text{SiH}_3)_3$  ließ sich aber, in Analogie zu der in l. c.<sup>2)</sup> beschriebenen lösungsmittelfreien Umsetzung von Silyljodid mit Trikaliumarsenid, durch Einwirkung von Silylbromid auf Trilithiumantimonid in Dimethyläther erhalten [s. Gl. (5)].

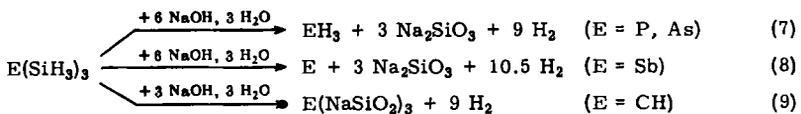


Zur Darstellung von Trisilylmethan versetzten wir Lithiumhydrid mit Tris-trichlorsilyl-methan in Di-n-butyläther; die Reaktionspartner setzten sich jedoch nicht um. Bei der Einwirkung von Lithiumalanat auf Tris-trichlorsilyl-methan ließ sich die Bildung von Trisilylmethan spektroskopisch nachweisen. Schließlich führte die Umsetzung von Tris-trichlorsilyl-methan mit Lithiumhydrid/Lithiumaluminiumhydrid mit 13-proz. Ausbeute zu  $\text{HC}(\text{SiH}_3)_3$ :



Die Trisilylverbindungen  $\text{E}(\text{SiH}_3)_3$  ( $\text{E} = \text{CH}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) sind bei Raumtemperatur farblose, an der Luft selbstentzündliche Flüssigkeiten. Beim Aufbewahren zersetzt sich Trisilylstiban (besonders rasch in Cyclohexan) unter Antimonabscheidung und Wasserstoffentwicklung.

Durch 33-proz. wäßrige Natronlauge werden die Verbindungen  $\text{E}(\text{SiH}_3)_3$  zersetzt:



( $\text{E} = \text{CH}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ )

Die physikalischen Eigenschaften der Trisilylverbindungen sind in Tab. 1, die IR-Frequenzen in Tab. 2 zusammengestellt.

<sup>5)</sup> S. SUJISHI und S. WITZ, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4631 [1954].

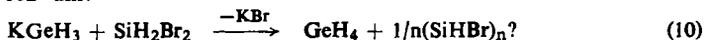
<sup>6)</sup> K. HEDBERG, J. Amer. chem. Soc. **77**, 6491 [1955].

<sup>7)</sup> D. W. ROBINSON, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5924 [1958].

Tab. 1. Physikalische Eigenschaften von Trisilylverbindungen  
 ( $\log p$  (Torr) =  $-A/T + B$ )

Verbindung	HC(SiH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	P(SiH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	As(SiH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Sb(SiH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
<i>A</i>	1644.3	1901.8	2142.6	1670.3
<i>B</i>	7.860	7.792	8.333	6.041
Gültigkeitsbereich (°C)	-61 bis +10	-30 bis +11	-16 bis +15	-6 bis +15
<i>Q</i> (cal/Mol)	7514	8697	9798	7638
Sdp. <sub>760</sub> extrapoliert (°C)	57.1	114	120	255
$d_4^{20}$ (g/ccm)			1.201	

Abschließend wird eine Reaktion beschrieben, die zwar mit den Umsetzungen von Silylbromid mit Kaliumdihydrogenphosphid bzw. -arsenid formal zusammenhängt, jedoch einem ganz anderen Reaktionsweg folgt. Silylenbromid setzte sich mit Kaliumgermyl in Dimethyläther bereits bei  $-102^\circ$  um:



Reaktionen dieses Typs sind aus der Chemie des Kohlenstoffs (z. B. Umsetzung von LiBu mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>8)</sup>), Siliciums (z. B. Umsetzung von KSiH<sub>3</sub> mit SiD<sub>3</sub>Br<sup>9)</sup>) und Germaniums (z. B. Umsetzung von NaOMe mit GeH<sub>2</sub>MeBr<sup>10)</sup>) bekannt geworden. Dabei setzt sich ein halogeniertes Hydrid (SiH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> in Gl. (10)) mit einer Lewis-Base (GeH<sub>3</sub><sup>⊖</sup> in Gl. (10)) unter  $\alpha$ -Eliminierung von Halogenwasserstoff (HBr in Gl. (10)) zu der entsprechenden Lewis-Säure (GeH<sub>4</sub> in Gl. (10)) und einem Carben bzw. einer zweiwertigen Silicium- ((SiHBr)<sub>n</sub>? in Gl. (10)) bzw. Germaniumverbindung um.

 Tz b. 2. IR-Frequenzen (cm<sup>-1</sup>) von Trisilylverbindungen

HC(SiH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	P(SiH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	As(SiH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Sb(SiH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
2935 } w			
2875 S } w			
2168 } s	2196 } s	2165 } s	2160 } s
		2092 } s	
1027 } m	1065 } m		
976 } w			
950 S } vs	944 } s	930 } s	930 } s
	933 } s	905 } s	908 } s
931 } s			901 } s
923 } s			895 S } s
	890 } vs		856 S } vs
	885 } vs	874 } vs	851 } vs
	880 S } vs		
836 } m			
830 } m			
800 } m			
792 } m			
	623 } m	589 } w	
	566 } m	539 } w	
	461 S } m		
	455 } m	451 } w	

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die großzügige finanzielle Unterstützung.

<sup>8)</sup> G. L. CLOSS und L. E. CLOSS, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4996 [1959].

<sup>9)</sup> M. A. RING und D. M. RITTER, J. Amer. chem. Soc. **83**, 802 [1961].

<sup>10)</sup> J. E. GRIFFITHS und M. ONYSZCHUK, Canad. J. Chem. **39**, 339 [1961].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Ausgangsverbindungen und Apparaturen*

$HC(SiCl_3)_3$  wurde durch Umsetzung von Si mit  $CHCl_3$ -Dampf in Gegenwart von Cu nach R. MÜLLER und G. SEITZ<sup>11)</sup>, jedoch in einem vereinfachten Verfahren, dargestellt: Das Gemisch aus Si- und Cu-Pulver wurde auf Glaswatte verteilt und nicht während der Umsetzung gerührt. Anstelle des speziell präparierten Katalysators wurde käufliches Cu-Pulver verwendet.  $CHCl_3$  wurde nicht über einen Verdampfer, sondern durch einen Rückflußkühler in das Reaktionsrohr getropft. Bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte wurde bis 150° bei Atmosphärendruck ohne Kolonne destilliert. Die Ausbeute betrug 74% der Literaturausbeute.

$SiH_3Br$  und  $SiH_2Br_2$  erhielt man durch Umsetzung von  $SiH_4$  mit  $HBr$  in Gegenwart von  $AlBr_3$  nach A. STOCK und C. SOMTESKI<sup>12)</sup>. Das Verfahren vereinfachte sich dadurch, daß das  $AlBr_3$  gleich im Reaktionskolben dargestellt wurde, der sich in einem Trockenschrank befand und ständig mit der Hochvakuumapparatur verbunden blieb.

Für die Umsetzungen von  $SiH_3Br$  und  $SiH_2Br_2$  mit Monoalkalimetallverbindungen von  $GeH_4$ ,  $PH_3$  und  $AsH_3$  wurden Kaliumderivate gewählt, da von ihnen bisher keine Ammoniakate beschrieben wurden. Die entsprechenden Lithiumverbindungen sind ammoniakfrei nicht bekannt<sup>13-15)</sup>.

*Trisilylmethan*: 7.9 g (1000 mMol)  $LiH$  werden in 125 ccm Di-n-butyläther gemahlen. Zur Suspension läßt man unter Rühren bei Raumtemperatur im Hochvakuum 50.5 g (122 mMol)  $HC(SiCl_3)_3$  in 25 ccm Di-n-butyläther (Molverhältnis  $LiH : Cl = 8.2 : 1.0$ ) tropfen. Im Verlauf von 1 Stde. entwickelt sich weder  $H_2$  noch scheidet sich  $LiCl$  ab. Ein IR-Spektrum der Gasphase zeigt Banden bei 2967 und 2865/cm ( $C-H$ ), jedoch keine Absorption bei 2169/cm ( $Si-H$ ).

50 ccm einer 0.555 m Lösung von  $LiAlH_4$  in Diäthyläther werden i. Hochvak. eingedampft. Der feste Rückstand (27.8 mMol  $LiAlH_4$ ) wird auf 70° erhitzt und anschließend in 10 ccm Di-n-butyläther gelöst. Zu dieser Lösung läßt man unter Rühren bei Raumtemperatur im Hochvakuum 1.01 g (2.43 mMol)  $HC(SiCl_3)_3$  in 15 ccm Di-n-butyläther (Molverhältnis  $LiAlH_4 : Cl = 1.3 : 1.0$ ) tropfen. Nach 1 Stde. läßt sich durch fraktionierte Hochvakuumdestillation vom Reaktionsgemisch zwar kein Vorlauf abtrennen, doch zeigt ein IR-Spektrum der Gasphase Banden bei 2967, 2865 (beide  $C-H$ ) und 2169/cm ( $Si-H$ ).

12.20 g (319 mMol)  $LiAlH_4$  werden bei -196° mit der Suspension von 2.26 g (286 mMol)  $LiH$  in 50 ccm Di-n-butyläther, der 14.60 g (35 mMol)  $HC(SiCl_3)_3$  enthält, versetzt (Molverhältnis  $LiH + LiAlH_4 : Cl = 1.6 : 1.0$ ). Das Reaktionsgemisch wird im Verlaufe von 45 Min. von -125° auf Raumtemperatur erwärmt, wobei es infolge Bildung von  $HC(SiH_3)_3$  gasf. Der Vorlauf (0.487 g, 4.57 mMol, 13%  $HC(SiH_3)_3$ ) der fraktionierten Hochvakuumdestillation (Destillationsgut -72°, Vorlage -196°, 22 Stdn.) wird in 11 Fraktionen zerlegt. Von 3 tensimetrisch übereinstimmenden Fraktionen werden die Dampfdrucke gemessen. Aus den graphisch ermittelten Wertepaaren 212.62°K/1.34 Torr und 282.93°K/111.7 Torr lassen sich die Dampfdruckgleichung, die molare Verdampfungsenthalpie und der extrapolierte Siedepunkt errechnen (s. Tab. 1).

<sup>11)</sup> Chem. Ber. 91, 22 [1958].

<sup>12)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 51, 989 [1918].

<sup>13)</sup> E. AMBERGER und H. D. BOETERS, Angew. Chem. 75, 860 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. 2, 686 [1963].

<sup>14)</sup> C. LEGOUX, Bull. Soc. chim. France 5, 545 und 7, 549 [1940].

<sup>15)</sup> W. L. JOLLY, J. Amer. chem. Soc. 81, 1029 [1959].

*Tensionen von HC(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:*

<i>t</i> (°C)	−60.54	−49.97	−37.77	−29.58	−19.92	−9.80	0.00	+9.77	+57.1
<i>T</i> (°K)	212.62	223.19	235.39	243.58	253.24	263.36	273.16	282.93	330.3
<i>p</i> (Torr) gef.	1.22	3.24	7.24	12.68	23.30	41.36	69.14	108.84	—
<i>p</i> (Torr) ber.	1.34	3.11	7.50	12.85	23.28	41.30	69.18	111.7	760
HC(SiH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (106.4)	Ber. CH 12.26		H (SiH <sub>3</sub> ) 8.57		Si 79.13				
	Gef. CH 12.2 (Bilanz)		H (SiH <sub>3</sub> ) 8.57		Si 79.2				
	Mol.-Gew. 106.9 (aus der Gasdichte)								

*Trisilylphosphan:* 0.548 g (7.60 mMol) *KPH<sub>2</sub>*, 165 ccm (7.40 mMol) *SiH<sub>3</sub>Br-Gas* und 7 ccm Dimethyläther werden unter Rühren im Verlaufe von 22 Stdn. von −120 auf −40° erwärmt. Bereits nach 45 Min. bei −120° läßt sich ein Druckanstieg (PH<sub>3</sub>-Entwicklung!) beobachten. Aus dem Reaktionsgemisch werden 0.169 g (1.36 mMol, 55% nach Gl. (1), bez. auf SiH<sub>3</sub>Br) *P(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>* und 0.151 g (4.50 mMol, 90% nach Gl. (1), bez. auf SiH<sub>3</sub>Br) *PH<sub>3</sub>* isoliert. Das bei −133° tensionsrein abgetrennte PH<sub>3</sub> entzündet sich an der Luft!

*Tensionen von P(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:*

<i>t</i> (°C)	−30.0	−20.1	−10.7	0.0	+10.6	+114
<i>T</i> (°K)	243.2	253.1	262.5	273.2	283.8	387
<i>p</i> (Torr) gef.	0.9	2.2	3.6	7.0	12.3	—
<i>p</i> (Torr) ber.	0.9	1.9	3.5	6.8	12.3	760
P(SiH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (124.4)	Ber. H 7.29 P 24.90 Si 67.67		Gef. H 7.29 P 24.6 Si 68.1			
	Mol.-Gew. 119, 122 (aus der Gasdichte)					

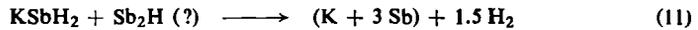
*Trisilylarsan:* 0.753 g (6.50 mMol) *KAsH<sub>2</sub>*, 146 ccm (6.50 mMol) *SiH<sub>3</sub>Br-Gas* und 7 ccm Dimethyläther werden unter Rühren im Verlaufe von 2 Stdn. von −122 auf −38° erwärmt. Bereits nach 50 Min. bei −108° läßt sich Druckanstieg erkennen (AsH<sub>3</sub>-Entwicklung!). Vom Reaktionsgemisch werden 0.179 g (1.06 mMol, 49%, bez. auf SiH<sub>3</sub>Br) *As(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>* abgetrennt.

*Tensionen von As(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:*

<i>t</i> (°C)	−15.5	−5.0	+4.9	+14.7	+120
<i>T</i> (°K)	257.7	268.2	278.1	287.9	393
<i>p</i> (Torr) gef.	1.0	2.3	4.3	7.7	—
<i>p</i> (Torr) ber.	1.0	2.2	4.2	7.7	760
As(SiH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (168.3)	Ber. H 5.39 As 44.20 Si 50.10		Gef. H 5.39 As 44.2 Si 50.2		
	Mol.-Gew. 167, 161 (aus der Gasdichte)				

*Kaliumdihydrogenantimonid:* Taut man eine überschüss. SbH<sub>3</sub> enthaltende Lösung von Kalium in flüss. NH<sub>3</sub> auf, so scheidet sich rasch Antimon ab, was weitere Beobachtungen verhindert. Dies läßt sich vermeiden, wenn man SbH<sub>3</sub> mit Propan verdünnt in die Metalllösung einleitet. So färbt sich nach 50 min. Einleiten von SbH<sub>3</sub>/Propan aus einer auf −90° gekühlten Falle (SbH<sub>3</sub>-Partialdampfdruck 12 Torr) in die Lösung von 0.432 g (11.10 mg-Atom) Kalium in NH<sub>3</sub> von −77° die anfangs schwarzblaue Lösung erst grün und nach weiteren 10 Min. über einem ziegelroten Niederschlag kirschrot. Dabei werden 122.3 ccm (5.46 mMol; Molverhältnis H<sub>2</sub> : K = 0.49 : 1.00) H<sub>2</sub> entwickelt. Die NH<sub>3</sub>-Hauptmenge, Propan und möglicherweise überschüss. SbH<sub>3</sub> werden über Nacht, NH<sub>3</sub>-Spuren nach Aufschlänmen des Rückstandes in Dimethyläther im Verlaufe von 8 Stdn. bei −78.2° entfernt. Bei dieser Temperatur läßt sich das schokoladebraune *KSbH<sub>2</sub>* 1 Woche lang unzersetzt aufbewahren. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur färbt es sich schwarz und entwickelt sehr langsam H<sub>2</sub>. Der Rückstand explodiert beim Belüften.

*Umsetzung von Silylbromid mit Kaliumdihydrogenantimonid:* 0.909 g (5.58 mMol)  $\text{KSbH}_2$ , 155 ccm (6.90 mMol)  $\text{SiH}_3\text{Br}$ -Gas und 7 ccm Dimethyläther werden unter Rühren im Laufe von 24 Stdn. von  $-125$  auf  $-78.2^\circ$  erwärmt. Bereits bei  $-118^\circ$  entwickeln sich in 1 Stde. 22.9 ccm (1.02 mMol)  $\text{H}_2$ . Aus dem Reaktionsgemisch lassen sich 88.0 ccm (3.93 mMol)  $\text{SiH}_4$  abtrennen. Der feste Rückstand (unumgesetztes  $\text{KSbH}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{H} (?)$  und  $\text{KBr}$ ) wird im Verlaufe 1 Stde. auf  $250^\circ$  erhitzt. Nach weiteren  $3\frac{1}{2}$  Stdn. ist die  $\text{H}_2$ -Entwicklung abgeklungen:



H eingesetzt: 11.16 mg-Atom (als 5.58 mMol  $\text{KSbH}_2$ )

H gefunden: 3.93 mg-Atom (als 3.93 mMol  $\text{SiH}_4$  nach Gl. (4))

2.04 mg-Atom (als 1.02 mMol  $\text{H}_2$  nach Gl. (4))

5.18 mg-Atom (als 2.59 mMol  $\text{H}_2$  nach Gl. (11))

Gesamtmenge H: 11.15 mg-Atom

*Trilithiumantimonid:*  $\text{Li}_3\text{Sb}$  wurde aus den Elementen in  $\text{NH}_3$  nach P. LEBEAU<sup>16)</sup> dargestellt und liegt bei Raumtemperatur als  $\text{Li}_3\text{Sb}$ <sup>17)</sup>, nicht als  $\text{Li}_3\text{Sb} \cdot \text{NH}_3$ <sup>16)</sup> vor.

*Trisilylstiban:* 0.486 g (3.41 mMol)  $\text{Li}_3\text{Sb}$ , 201 ccm (9.00 mMol)  $\text{SiH}_3\text{Br}$ -Gas und 5 ccm Dimethyläther werden 72 Stdn. lang bei  $-78.2^\circ$  umgesetzt. Anschließend erwärmt man das Reaktionsgemisch im Verlaufe von 3 Stdn. unter Rühren auf  $-36^\circ$ . Danach lassen sich 0.494 g (2.29 mMol, 76%, bez. auf  $\text{SiH}_3\text{Br}$ )  $\text{Sb}(\text{SiH}_3)_3$  abtrennen.

*Tensionen von  $\text{Sb}(\text{SiH}_3)_3$ :*

$t$ ( $^\circ\text{C}$ )	-5.7	0.0	+5.2	+10.8	+15.3	+255
$T$ ( $^\circ\text{K}$ )	267.5	273.2	278.4	284.0	288.5	528
$p$ (Torr) gef.	0.63	0.84	1.10	1.46	1.81	—
$p$ (Torr) ber.	0.62	0.84	1.10	1.44	1.78	760

$\text{Sb}(\text{SiH}_3)_3$  (215.2) Ber. H 4.22 Sb 56.60 Si 39.20 Gef. H 4.22 Sb 56.4 Si 39.3  
Mol.-Gew. 237 (kryoskop. in Cyclohexan)

*Umsetzung von Silylenbromid mit Kaliumgermyl:* 0.699 g (6.10 mMol)  $\text{KGeH}_3$ , 67 ccm (2.99 mMol)  $\text{SiH}_2\text{Br}_2$ -Gas und 7 ccm Dimethyläther werden unter Rühren im Verlaufe von 26 Stdn. von  $-112$  auf  $-44^\circ$  erwärmt. Bereits nach  $1\frac{1}{2}$  Stdn. bei  $-102^\circ$  läßt sich ein Druckanstieg ( $\text{GeH}_4$ -Entwicklung!) erkennen. Aus dem Reaktionsgemisch lassen sich 0.056 g (0.73 mMol, 24%, bez. auf  $\text{SiH}_2\text{Br}_2$ )  $\text{GeH}_4$  durch fraktionierte Hochvakuumdestillation und 0.004 g (0.02 mMol)  $\text{Ge}_3\text{H}_8$  gaschromatographisch abtrennen. Der feste Rückstand explodiert beim Belüften ( $(\text{SiHBr})_n ?$ ).

<sup>16)</sup> C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 134, 284 [1902].

<sup>17)</sup> G. BRAUER und E. ZINTL, Z. physik. Chem., Abt. B 37, 323 [1937].