

NOTIZEN

Beiträge zur Chemie des Schwefels, 111¹

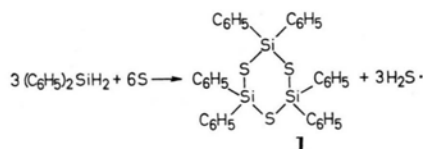
Neue Synthesen phenylsubstituierter cyclischer Silicium-Schwefel-Verbindungen

Contributions to the Chemistry of Sulfur, 111¹
New Syntheses of Phenyl-substituted Cyclic Silicon-sulfur Compounds

FRANZ FEHÉR und ROLF LÜPSCHEN

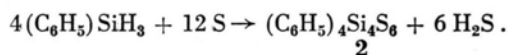
Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln
(Z. Naturforsch. **26b**, 1191—1192 [1971]; eingegangen am 6. August 1971)

Triphenylsilan reagiert mit elementarem Schwefel zu Triphenylthiosilanol². Wir setzten Diphenylsilan mit Schwefel um und erhielten Hexaphenylcyclotrisilthian (I).

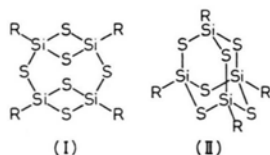


Bisher war I nur zugänglich durch Umsetzung von Diphenyldichlorsilan mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Pyridin³. Das von uns dargestellte I zeigt gemischt mit einer authentischen Probe keine Schmelzpunktsdepression, und im Massenspektrum tritt der Molekülpeak bei *m/e* 642 auf.

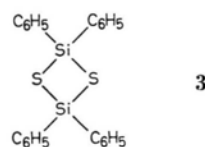
Die Umsetzung von Phenylsilan mit Schwefel ergab eine kristalline Verbindung 2 mit dem Molekülpeak bei *m/e* 612.



Eine Substanz gleicher Summenformel wurde bereits aus Phenyltrichlorsilan und Schwefelwasserstoff dargestellt⁴.



Die damals für 2 postulierte planare Struktur (I) möchten wir jedoch zugunsten einer Adamantanstruktur (II) fallenlassen, die sich zwanglos anbietet, wenn man die glatte Bildung des Sechsrings 1 auf analogem Reaktionsweg betrachtet. Auch das Verhalten von 2 bei der massenspektroskopischen Untersuchung deutet auf Adamantanstruktur hin, denn 2 zeigt analog zum Adamantan selbst⁵ einen sehr intensiven Molekülpeak und nur geringe Fragmentierung. Außerdem wurde inzwischen eine entsprechende methylsubstituierte Verbindung $(\text{CH}_3)_4\text{Si}_4\text{S}_6$ synthetisiert⁶, deren Adamantanstruktur durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden konnte⁷.



Tetraphenylcyclodisilthian (3) versuchten wir für spektroskopische Zwecke nach der Methode von MOODY⁸ darzustellen. Wie erhielten ein Produkt mit dem von MOODY angegebenen Schmelzpunkt, das sich bei der massenspektroskopischen Untersuchung jedoch als ein Gemisch aus Vierring und Sechsring erwies. Ein reines Präparat von 3 wurde erstmals von MAYFIELD, FLATH und BEST durch Pyrolyse von 1 dargestellt³. Uns gelang die direkte Synthese aus Diphenyldichlorsilan und Schwefelwasserstoff unter Verwendung eines Überschusses von Triäthylamin als Base. Als Zwischenprodukte sind dabei Triäthylammonium-Salze von Thiosilanolen anzunehmen, deren Oxydation neben der Abscheidung von Schwefel zur Bildung des Vierrings führt. Das Massenspektrum zeigt den Molekülpeak bei *m/e* 428 und kein Ion größerer Masse.

Die IR-Spektren der Verbindungen weisen starke bis sehr starke Absorptionen im Bereich zwischen 500 und 600 cm^{-1} auf, die der Si-S-Valenzschwingung zuzuordnen sind⁹.

1	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiS}]_3$	572 cm^{-1} ,
2	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Si}_4\text{S}_6$	562 cm^{-1} ,
3	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiS}]_2$	585 cm^{-1} .

¹ 110. Mitt.: F. FEHÉR u. H. KULUS, Z. Naturforsch., im Druck.

² R. CALAS, N. DUFFAUT u. B. MARTEL, Bull. Soc. chim. France **1961**, 886.

³ D. L. MAYFIELD, R. A. FLATH u. L. R. BEST, J. org. Chemistry **29**, 2444 [1964].

⁴ Y. ETIENNE, Bull. Soc. chim. France **1953**, 731. Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. FEHÉR, Institut f. Anorgan. Chemie d. Univ. Köln, D-5000 Köln 1, Zülpi-cher Str. 47.

⁵ R. C. FORT u. P. V. R. SCHLEYER, Chem. Reviews **64**, 277 [1964].

⁶ J. A. FORSTNER u. E. L. MUETTERTIES, Inorg. Chem. **5**, 552 [1966].

⁷ J. C. J. BART u. J. J. DALY, Chem. Commun. **1968**, 1207.

⁸ L. S. MOODY, U.S. Patent 2 567 724 (1951).

⁹ F. FEHÉR u. H. GOLLER, Z. Naturforsch. **25b**, 250 [1970].

Der Vierring **3** zeigt die höchste bisher überhaupt beobachtete Si—S-Valenzschwingungsfrequenz. Die entsprechende Absorptionsbande bei Verbindung **2** liegt deutlich niedriger und noch unter der für den Sechsring **1**. Dieser IR-spektroskopische Befund dürfte ebenfalls für die Struktur (II) der Verbindung **2** sprechen.

Experimentelles

1: 11,9 g (0,065 Mol) Diphenylsilan und 4,14 g (0,17 Mol) Schwefel werden in 25 ml Dekalin 15 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich 4 g einer kristallinen Substanz ab (Ausbeute 29%), die nach dem Umkristallisieren aus Ligroin/Benzol einen Schmelzpunkt von 191–193 °C zeigt (Lit.: 186–188 °C).

2: 10,8 g (0,1 Mol) Phenylsilan und 9,6 g (0,3 Mol) Schwefel werden in 100 ml Dekalin mehrere Tage unter Rückfluß erhitzt (N₂-Atmosphäre). Beim Abkühlen scheiden sich 8,2 g einer kristallinen Substanz ab (Ausbeute 54%), die nach dem Umkristallisieren aus Petroläther/Benzol einen Schmelzpunkt von 215 °C ergibt (Lit.: 216 °C).

3: In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer und Trockenrohr werden 16,5 g (0,065 Mol) Diphenyldichlorsilan und 37 g (0,365 Mol) Triäthylamin in 500 ml Petroläther gelöst. Über die auf 0 °C abgekühlte Lösung wird unter Rühren Schwefelwasserstoffgas geleitet, das anfangs vollständig absorbiert wird. Nach erfolgter Sättigung des Reaktionsgemisches mit Schwefelwasserstoff werden alle flüchtigen Bestandteile mit Hilfe eines Rotationsverdampfers bei Raumtemperatur abgezogen. Die zurückbleibende feste Masse wird mit 200 ml Benzol extrahiert. Vom ungelöst gebliebenen Triäthylaminhydrochlorid wird abfiltriert, und die benzolische Lösung wird unter Rühren bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 10 g Jod in 200 ml Benzol bis zum Farbumschlag oxydiert. Vom ausgeschiedenen Triäthylaminhydrojodid wird abfiltriert, und aus dem Filtrat werden nach Abziehen des Benzols 12,8 g Substanz isoliert (Ausbeute 92%), die nach dem Umkristallisieren aus Petroläther/Benzol einen Schmelzpunkt von 165–168 °C zeigt (Lit.: 163 bis 165 °C).

Die Darstellung der Verbindung Li₂CS₃

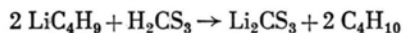
The Synthesis of Li₂CS₃

HINRICH SEIDEL und RÜDIGER MEYN

Institut für anorganische Chemie der Technischen Universität Hannover

(Z. Naturforsch. **26 b**, 1192 [1971]; eingegangen am 24. August 1971)

In der Reihe der Alkali-Trithiocarbonate ist die Lithiumverbindung bisher nicht bekannt geworden. Deshalb haben wir für unsere vergleichenden Untersuchungen an dieser Substanzklasse versucht, die vorhandene Lücke auf zwei im Prinzip verschiedenen Darstellungswegen zu schließen. Einmal gehen wir aus von wasserfreier Trithiokohlensäure H₂CS₃, die wir nach GATTOW und KREBS¹ dargestellt haben. Die Säure wird anschließend in Toluol gelöst (2 g/100 ml Toluol). Dann wird unter Kühlung Lithiumbutyl LiC₄H₉ in Hexan (20-proz. Lösung) hinzuge tropft. Während der exothermen Reaktion darf die Temperatur von 0 °C nicht überschritten werden. Das gewünschte Salz entsteht nach der Bruttoumsetzung



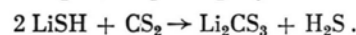
in Form eines feinkristallinen zitronengelben Niederschlages. Die Analyse ergibt: Li 11,3 (ber. 11,37), H₂S-Schwefel nach Zersetzen mit Säure 26,1 (ber. 26,26), CS₂ nach Zersetzen mit Säure 62,2 (ber. 62,37).

Der andere Weg lehnt sich an unsere Synthese von wasserfreien Alkalicarbonaten aus Oxiden vom Typ

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. SEIDEL, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, D-3000 Hannover 1, Callinstr. 46, Eingang 5.

¹ G. GATTOW u. B. KREBS, Z. anorg. allgem. Chem. **321**, 143 [1963].

M₂O und CO₂ unter hohem Druck² an. Wir setzen wasserfreies Sulfid Li₂S, dargestellt nach JUZA und UPHOFF³ oder wasserfreies Hydrogensulfid LiSH, dargestellt nach JUZA und LAURER⁴ mit CS₂ im Bombenrohr bei 150 °C um. Dabei entsteht in beiden Fällen Li₂CS₃ als orangegelbe kristalline Verbindung entsprechend den Bruttogleichungen



Die Farbvertiefung der Präparate gegenüber den nach dem ersten Reaktionsweg erhaltenen ist zur Zeit noch nicht erklärt. Die Analyse ergibt für Li₂CS₃ aus Li₂S: Li 11,4 (ber. 11,37), H₂S-Schwefel 26,1 (ber. 26,26), CS₂ 62,2 (ber. 62,37). Für Li₂CS₃ aus LiSH findet man Li 11,3, H₂S-Schwefel 26,1, CS₂ 62,1. Der aus dem Hydrogensulfid entstehende Schwefelwasserstoff läßt sich nach Abkühlen und Öffnen der Bomben teilweise als H₂S auffangen, teilweise reagiert er mit überschüssigem CS₂ weiter zu H₂CS₃.

Das IR-Spektrum der neuen Verbindung zeigt von dem CS₃²⁻-Anion⁵ die Banden für die asymmetrische Valenzschwingung bei 905 cm⁻¹ und für die Deformationsschwingung aus der Ebene bei 505 cm⁻¹. Im Bereich von 450 bis 200 cm⁻¹ tritt eine sehr breite Bande auf, die wahrscheinlich auf Gitterschwingungen zurückzuführen ist. Li₂CS₃ zersetzt sich im Vakuum oberhalb von 150 °C in Li₂S und CS₂.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für eine Geldspende zur Unterstützung unserer Untersuchungen.

² H. SEIDEL u. R. LEMOR, unveröffentlicht.

³ R. JUZA u. W. UPHOFF, Z. anorg. allgem. Chem. **287**, 113 [1956].

⁴ R. JUZA u. P. LAURER, Z. anorg. allgem. Chem. **275**, 79 [1954].

⁵ H. SEIDEL, Naturwissenschaften **52**, 257 [1965].