

Spektroskopische Untersuchungen an Siliciumverbindungen. XXVIII¹⁾

Spektroskopische Untersuchungen zu den Eigenschaften der SiH-Bindung in trisubstituierten Silanen²⁾

Von G. KESSLER und H. KRIEGSMANN

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Für 24 trisubstituierte Silane werden die absolute integrale IR-Intensität und für 14 Derivate die relativen RAMAN-Intensitäten der SiH-Valenzschwingung mitgeteilt und diskutiert. Die Wellenzahlverschiebung der ν SiH i. a. kann unabhängig vom Substituententyp direkt mit der Elektronegativität der Substituenten in Zusammenhang gebracht werden. Die Veränderung der IR-Intensität und auch der relativen RAMAN-Intensität hängt dagegen wesentlich vom Substituententyp ab. Zwischen den Wellenzahlen bzw. IR-Intensitäten der ν SiH und den spezifischen Geschwindigkeitskonstanten für die alkalische Hydrolyse der SiH-Bindung besteht eine einfache Beziehung.

Summary

The absolute integrated infrared intensities and the relative RAMAN intensities of the SiH stretching vibration of 24 resp. 14 trisubstituted silanes are reported and discussed. The wave numbers of ν SiH depend on the electronegativities of the substituents. The intensities, however, are related to the special type of the substituent. A simple relation exists between the SiH frequencies and intensities and the velocity constants of the alkaline hydrolysis of the SiH bond.

Einleitung

Die einfachste vom Silicium ausgehende Bindung ist die SiH-Bindung. Sie wurde in letzter Zeit intensiv mit chemischen, kernresonanz- und molekülspektroskopischen Methoden studiert. Es schien daher nützlich, an die bereits aus den IR- und RAMAN-Frequenzen gewonnenen Ergebnisse mit intensitätsspektroskopischen Untersuchungen anzuknüpfen.

¹⁾ XXVII. Mitt.: G. ENGELHARDT u. H. KRIEGSMANN, Z. anorg. allg. Chem. **336**, 286 (1965).

²⁾ Auszugsweise vorgetragen auf der Hauptjahrestagung 1962 der Chemischen Gesellschaft in der DDR, Leipzig, 21.-24. 11. 1962.

Die SiH-Bindung ist wegen ihrer charakteristischen und isoliert im Spektrum erscheinenden Valenzschwingung besonders geeignet, die Substituentenabhängigkeit der Intensität einer Valenzschwingung an einer anorganischen Bindung zu verfolgen.

Zugleich sollte an dieser Bindung geprüft werden, ob und in welchem Maße sich spektroskopische Größen mit der Reaktionsfähigkeit einer chemischen Bindung in Zusammenhang bringen lassen.

Ergebnisse und Diskussion

Werden im Monosilan SiH_4 drei H-Atome durch gleichartige Substituenten R ersetzt, so verändern sich die Eigenschaften der übrigbleibenden SiH-Bindung in Abhängigkeit von der Natur der Substituenten. Es soll hier zwischen den folgenden Substituententypen unterschieden werden:

- R Substituenten ohne freie Elektronenpaare,
- $\bar{\text{R}}$ Substituenten mit freien Elektronenpaaren,
- R_r Substituenten mit großer Raumerfüllung und ohne freie Elektronenpaare.

Sind die Substituenten elektropositiver als Wasserstoff, so ist, den Vorstellungen über die „Hybridisation zweiter Ordnung“³⁾⁴⁾ entsprechend, mit dem Ansteigen des s-Charakters der zu diesen Substituenten gerichteten Bindungen und einer Erhöhung des p-Charakters in der verbleibenden SiH-Bindung zu rechnen, was gleichbedeutend mit einer Vergrößerung des SiH-Abstandes ist.

Es ist bekannt, daß Silicium zusätzlich zu σ -Bindungen $d\pi-p\pi$ -Bindungen⁵⁾⁶⁾ mit Substituenten bilden kann, die freie p-Elektronen besitzen (Beispiel für $\bar{\text{R}}$: sauerstoffhaltige Gruppen, Chlor). In welcher Weise dadurch die Valenzhybridisierung in der benachbarten σ -SiH-Bindung verändert wird, ist bis jetzt noch nicht bekannt. Es ist vorstellbar, daß durch Einbeziehung der p-Elektronen des Substituenten in die $d\pi-p\pi$ -Bindung zum Silicium die effektive Elektronegativität des Substituenten quasi erniedrigt wird. Damit ließe sich die in solchen Beispielen beobachtete geringere Bindungsverkürzung in der benachbarten SiH-Bindung deuten.

Die frequenz- und intensitätsspektroskopischen Meßergebnisse an der SiH-Valenzschwingung sind in Tab. 1 zusammengestellt. Im Vergleich zur maximal 8% betragenden relativen Änderung der Wellenzahl der charakte-

³⁾ H. A. BENT, *J. inorg. nuclear Chem.* **19**, 43 (1961).

⁴⁾ A. D. WALSH, *Discuss. Faraday Soc.* **2**, 19 (1947).

⁵⁾ L. PAULING, *Die Natur der chem. Bindung*, S. 89, Weinheim 1961.

⁶⁾ D. P. CRAIG, A. CACCOLI, R. S. NYHOLM, L. E. ORGEL u. L. E. SUTTON, *J. chem. Soc. [London]* **1954**, 332.

Tabelle 1

Wellenzahl, IR-Intensität A und relative RAMAN-Intensität S der SiH-Valenzschwingung

Verbindung	ν_{SiH} (cm ⁻¹) (IR)	S _{SiH}	A _{SiH} (10 ⁴ l · Mol ⁻² · cm ⁻¹)	$\Delta\nu_{1/2}^{\dagger}$ (cm ⁻¹)
(CH ₃) ₃ SiH	2118	5,26	1,97	33,7
(C ₂ H ₅) ₃ SiH	2097	5,25	1,96	31,7
(n-C ₃ H ₇) ₃ SiH	2100	4,74	2,14	33,8
(n-C ₄ H ₉) ₃ SiH	2100	4,91	2,09	35,0
(n-C ₅ H ₁₁) ₃ SiH	2098	4,97	1,97	35,6
(sec-C ₃ H ₇) ₃ SiH	2088	4,72	1,91	29,9
(sec-C ₄ H ₉) ₃ SiH	2093	3,45	1,68	39,0
(i-C ₄ H ₉) ₃ SiH	2110	4,06	1,82	34,1
Cl ₃ SiH	2257	6,61	0,48	25,6
Cl ₂ CH ₃ SiH	2215	5,53	0,92	29,7
Cl(CH ₃) ₂ SiH	2168		0,95	35,0
(C ₆ H ₅) ₂ ClSiH	2158		1,00	30,0
(C ₆ H ₅) ₃ SiH	2125		1,29	32,3
p-Cl-C ₆ H ₄) ₃ SiH	2137		1,25	33,9
(p-CH ₃ -C ₆ H ₄) ₃ SiH	2122		1,53	34,0
(p-CH ₃ O-C ₆ H ₄)SiH	2119		1,61	35,2
(C ₆ H ₅ -CH ₂ -)SiH	2127		1,42	33,6
[(CH ₃) ₃ SiO] ₃ SiH	2200		1,77	43,1
(C ₆ H ₅ O) ₃ SiH	2194		1,57	54,5
(n-C ₃ H ₇ O)SiH	2194	3,61	1,56	51,8
(n-C ₄ H ₉ O) ₃ SiH	2193	3,46	1,51	53,1
(sec-C ₃ H ₇ O) ₃ SiH	2190		1,67	52,8
(sec-C ₄ H ₉ O) ₃ SiH	2188	3,52	1,64	57,1
(i-C ₄ H ₉ O) ₃ SiH	2195	3,88	1,48	51,4

ristischen ν SiH kann die IR-Intensität für verschiedene Molekeln um 80% differieren. Es wurden folgende Bereiche für die IR-Intensitäten (IE = 10⁴ l · Mol⁻² · cm⁻¹) gefunden:

Alkylverbindungen	1,7—2,2 IE
Phenylverbindungen	1,0—1,6 IE
Chlorverbindungen	0,5—1,0 IE
Sauerstoffhaltige Verbindungen	1,5—1,8 IE.

SMITH und ANGELOTTI⁷⁾ stellten fest, daß die Wellenzahl der SiH-Valenzschwingung nur in erster Näherung parallel mit der Summe der Elektronegativitäten der Substituenten variiert.

Die Autoren wiesen schon darauf hin, daß die Wellenzahlerhöhung wahrscheinlich einer Veränderung des s-Charakters der SiH-Bindung zuzuschreiben ist und daß sich

⁷⁾ A. L. SMITH u. N. C. ANGELOTTI, Spectrochim. Acta [London] 15, 412 (1959).

Sauerstoffverbindungen komplizierter verhalten. PONOMARENKO⁸⁾ verwendet die Beziehung $\nu_{\text{SiH}} = 1011 \cdot X_c$, worin X_c die effektive Elektronegativität der $R_3\text{Si}$ -Gruppe bedeutet. (Grenzen dieser Beziehung vgl. XXIX. Mitt. ⁹⁾). THOMPSON¹⁰⁾ diskutiert die Eigenschaften der SiH-Bindung und die Lage der ν_{SiH} als Funktion der TAFTSchen σ^* -Konstanten: $\nu_{\text{SiH}} = 2106 + 17,5 \sigma^*$.

Vor der Betrachtung der Meßwerte müssen die Vereinfachungen und Voraussetzungen erwähnt werden, unter denen aus Wellenzahl und Intensität der SiH-Valenzschwingung direkt auf die Eigenschaften der entsprechenden Bindung geschlossen werden kann.

Statt der Kraftkonstanten K der SiH-Bindung wird wegen der annähernden Proportionalität von K und ν^2 die Wellenzahl der Valenzschwingung verwendet. Dabei wird angenommen, daß die Wellenzahlverschiebungen nur durch Veränderung der Elektronenverteilung in der SiH-Bindung selbst entstehen und nicht durch Schwingungskopplung, Veränderung der Masse der Substituenten, Symmetrieänderung und unterschiedliche Wirkung zwischenmolekularer Kräfte.

Unter Vernachlässigung der Anharmonizität beträgt die IR-Intensität der i -ten Normalschwingung

$$A_i = \frac{N \cdot \pi}{3 \cdot c^2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)^2.$$

N = Anzahl der Molekeln im cm^3 , c = Lichtgeschwindigkeit, μ = Moleküldipolmoment im Grundzustand, Q_i = Normalkoordinate.

Zur Diskussion der absoluten integralen IR-Intensität A wird vorausgesetzt:

1. Die als ν_{SiH} bezeichnete Schwingung ist ihrem Charakter nach überwiegend eine Valenzschwingung.
2. Die Normalkoordinate Q_i dieser Schwingung kann näherungsweise dem SiH-Bindungsabstand gleichgesetzt werden.
3. Die Streckung der Bindung vom Betrag dr soll ohne Änderung aller übrigen Beiträge zum Moleküldipolmoment das Moment $\frac{\partial \mu_0}{\partial r} dr$ hervorrufen.

Für die Betrachtung der RAMAN-Intensitäten kann unter Beibehaltung der Molekülsymmetrie und des Verbindungstyps näherungsweise gelten:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \sim \frac{\partial \alpha}{\partial r_{\text{SiH}}} \quad (x \text{ mittlere Molekülpolarisierbarkeit})$$

⁸⁾ W. A. PONOMARENKO u. J. P. JEGOROW, Известия Академия Наук СССР, Отделение химических Наук [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. Chem. Wiss.] **1960**, 1133.

⁹⁾ XXIX. Mitt.: G. KESSLER u. H. KRIEGSMANN, Z. anorg. allg. Chem. **342**, 63 (1966).

¹⁰⁾ H. W. THOMPSON, Spectrochim. Acta [London] **16**, 238 (1960).

$\frac{\partial \alpha}{\partial Q_1}$ kann nach BOBOWITSCH¹¹⁾ als Maß für die Polarität einer Bindung dienen.

Das bedeutet: Die Bindung ist um so weniger polarisierbar, die Valenzschwingung also weniger intensiv, je polarer die Bindung im Grundzustand ist.

1. Wellenzahl und IR-Intensität

Abb. 1 zeigt die über den ($\Sigma \sigma^*$)-Werten der Substituenten aufgetragenen Wellenzahlen der ν_{SiH} für die Verbindungen, von deren Substituenten σ^* -Werte bekannt sind. (In alle Diagramme sind Kurven und Geraden nur eingezeichnet, um den qualitativen Zusammenhang zu veranschaulichen.) Mit der Voraussetzung, daß σ^* als Maß für die Elektronegativität der Substituenten gelten kann, bestätigt sich hiermit die Beziehung von THOMPSON¹¹⁾ und die Erwartung, daß die Wellenzahl der SiH-Schwingung mit steigendem s-Gehalt der Bindung ansteigt.

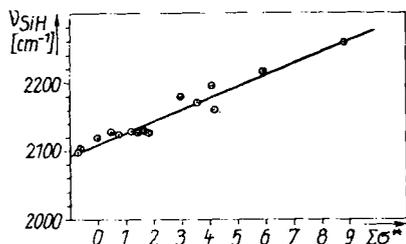


Abb. 1. Wellenzahlverschiebungen der SiH-Valenzschwingung

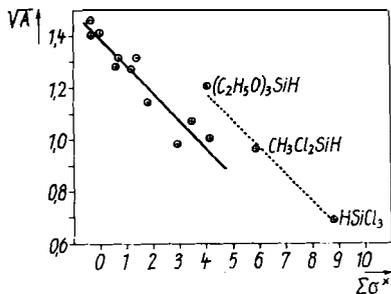


Abb. 2. IR-Intensitäten der SiH-Valenzschwingung

Die IR-Intensität A der ν_{SiH} sollte unter den angegebenen Voraussetzungen mit steigender Elektronegativität der Substituenten und wachsendem s-Charakter der SiH-Bindung abnehmen.

In Abb. 2 ist \sqrt{A} über $\Sigma \sigma^*$ in Anlehnung an Arbeiten von BROWN¹²⁾ aufgetragen, wobei einige A -Werte zur Sicherung der ungefähren Kurvenneigung von REICH und KRIEGSMANN¹³⁾ übernommen wurden. Entsprechend den Erwartungen fällt die IR-Intensität der ν_{SiH} ab, je elektronegativer die am Si substituierten Gruppen werden. Für Substituenten \bar{R} gilt, wenn sie mehrfach vorhanden sind, qualitativ das gleiche, allerdings mit einer deutlichen Verschiebung gegenüber Substituenten R .

¹¹⁾ J. S. BOBOWITSCH, *Оптика и Спектроскопия* [Optik u. Spektroskopie] **11**, 161 (1961).

¹²⁾ T. L. BROWN, *J. phys. Chem.* **64**, 1798 (1960).

¹³⁾ P. REICH u. H. KRIEGSMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* **334**, 283 (1965).

Tab. 2 zeigt die Gegenüberstellung der Wellenzahlen und IR-Intensitäten von Silanen, in denen der Sauerstoff zum Vergleich mit den Trialkylsilanen in systematischer Weise in die Umgebung des Siliciums gebracht wurde.

Tabelle 2
Wellenzahl und IR-Intensität der ν_{SiH} von Trialkyl- und Trialkoxysilanen

R	R_3SiH		$(\text{RO})_3\text{SiH}$	
	$\nu[\text{cm}^{-1}]$	$A[10^4 \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}]$	$\nu[\text{cm}^{-1}]$	$A[10^4 \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}]$
sec- C_4H_9 —	2095	1,68	2190	1,64
sec- C_7H_7 —	2090	1,91	2190	1,67
n- C_4H_9 —	2100	2,09	2195	1,51
n- C_3H_7 —	2100	2,14	2196	1,56
C_2H_5 —	2099	1,96	2195	1,57
i- C_4H_9 —	2110	1,82	2197	1,48
C_6H_5 —	2125	1,29	2243	0,53
— $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	—	—	2200	1,77

Im Rahmen der Meßgenauigkeit kann man die für Trialkoxysilane gefundenen Intensitäten als konstant und von der Natur der vom Si durch Sauerstoff getrennten Alkylgruppen unabhängig ansehen. Sie liegen in Übereinstimmung mit der großen Elektronegativität der RO-Gruppen im Durchschnitt niedriger als die der Alkylverbindungen. Nach Abb. 2 zu urteilen, ist die Erniedrigung aber nicht so groß, wie man nach den σ^* -Werten erwarten sollte. Das Ergebnis läßt sich mit der Vorstellung deuten, daß durch die Bildung von $d\pi$ — $p\pi$ -Bindungen die elektronenanziehende Kraft der $(\text{RO})_3$ —Si-Gruppierungen in einem Maße wieder erniedrigt wird, wie das bei analogen Kohlenstoffverbindungen prinzipiell nicht möglich ist.

Durch Veränderung des Lösungsmittels bleibt die Wellenzahl der ν_{SiH} nahezu unverändert, die IR-Intensität wird jedoch beim Ersatz von CCl_4 durch $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ stark erniedrigt (vgl. Tab. 3).

Tabelle 3
 A_{SiH} und ν_{SiH} von Trialkylsilanen in CCl_4 - und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -Lösung

Verbindung	$A_{\text{SiH}} [10^4]$		$\nu_{\text{SiH}} [\text{cm}^{-1}]$	
	in CCl_4	$\text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	in CCl_4	in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$	1,96	1,53	2098	2100
$(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{SiH}$	2,14	1,49	2100	2100
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SiH}$	2,09	1,44	2100	2102

Die große Veränderung der IR-Intensität wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ mit RSiH_3 sehr leicht zu $\text{RSiH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ und

auch noch weiter zu $\text{RSiH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ reagiert¹⁴⁾. Das letzte Wasserstoffatom wird nicht mehr substituiert. Möglicherweise wird die beobachtete Intensitätserniedrigung durch Wechselwirkungen zwischen dem Silan- und dem Hydroxylwasserstoff des Alkohols unter Bildung einer wasserstoffbrücken-ähnlichen Beziehung $\text{R}_3\text{SiH} \dots \text{HOC}_2\text{H}_5$ verursacht. Solche Wasserstoffbrücken werden im Zusammenhang mit der sauren Solvolyse von trisubstituierten Silanen in wäßrig-alkoholischer Lösung ebenfalls diskutiert¹⁵⁾¹⁶⁾.

2. Streukoeffizienten

Mit einer mittleren Streuung von $\pm 0,25$ liegt der Mittelwert der Streukoeffizienten der Trialkylsilane bei 5,03; für Trialkoxysilane liegt der Mittelwert mit gleicher Streuung bei 3,62. Darin zeigt sich wiederum die Besonderheit des der SiH-Bindung benachbarten Sauerstoff.

Beim Übergang vom Trialkyl- zum Trichlorsilan (vgl. Tab. 1) steigt die RAMAN-Intensität den weiter oben vorgenommenen Vereinfachungen entsprechend an. Weiteren Messungen muß die Entscheidung darüber vorbehalten bleiben, ob die Ursache für den gegensätzlichen Verlauf der Streukoeffizienten der betrachteten Substanzgruppen allein im Substituenteneinfluß zu suchen ist oder ob zwischenmolekulare Wechselwirkungen der in Substanz vermessenen Verbindungen die Meßwerte wesentlich beeinflussen.

3. Zusammenhang zwischen spektroskopischen Meßgrößen und Reaktionsgeschwindigkeit

Da einerseits Wellenzahl und Intensität der SiH-Valenzschwingung sich in einen qualitativ übersehbaren Zusammenhang mit den durch Substituenten veränderten Eigenschaften der entsprechenden Bindung bringen lassen, andererseits die Reaktivität dieser Bindung (gemessen durch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante) ebenfalls z. T. eine Funktion der benachbarten Substituenten ist, wurde untersucht, ob zwischen spektroskopischen Daten und Reaktivität eine empirische Beziehung auffindbar ist. In Abb. 3 sind die Logarithmen (für die Wahl der Abszisseneinheiten vgl.¹⁷⁾) der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten für die alkalische Hydrolyse der SiH-Bindungen¹⁸⁾ über den Wellenzahlen der ν_{SiH} aufgetragen. Daraus folgt unter Beachtung der weiter oben angeführten Voraussetzungen, daß die für die alkalische Solvolyse von Trialkyl- und Triarylsilanen beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit primär von den durch die Kraftkonstante charakteri-

14) W. O. PROCHOROWA u. W. O. REICHSFELD, Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **31**, 2613 (1961).

15) A. D. ALLEN u. G. MIDENA, J. chem. Soc. [London] **1957**, 3671.

16) L. KAPLAN u. K.-C. WILZBACH, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1297 (1955).

17) G. KESSLER, Abh. dtsh. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Math., Physik Techn. **1964**, (6) 79.

18) G. HARZDORF, Dissertation Rostock 1960 und G. SCHOTT u. C. HARZDORF, Z. anorg. allg. Chem. **306**, 180 (1960).

sierten Eigenschaften der SiH-Bindung im Grundzustand bestimmt wird. Damit läßt sich die Annahme¹⁸⁾, die Reaktionsgeschwindigkeit verändere sich proportional der elektronenanziehenden Kraft der Substituenten, bestätigen. Nur Tri-isobutylsilan zeigt eine im Vergleich zur Wellenzahl der SiH-Schwingung wesentlich niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit.

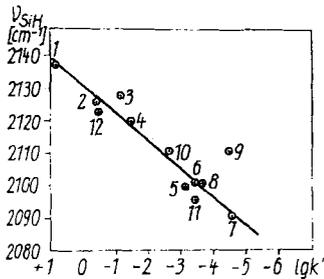


Abb. 3. Wellenzahlverschiebung der ν SiH im Zusammenhang mit spezifischen Geschwindigkeitskonstanten

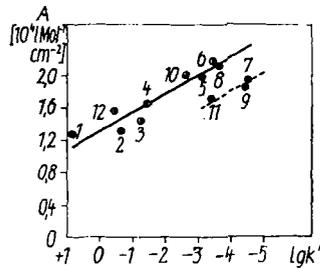


Abb. 4. IR-Intensität der ν SiH und spezifische Geschwindigkeitskonstanten

Abb. 4 zeigt den Zusammenhang zwischen der IR-Intensität der ν SiH und $\lg k'$. Die mit verzweigt-kettigen Alkylgruppen substituierten Silane weichen deutlich von der für geradkettige Alkyl- und für Arylverbindungen vorhandenen Beziehungen zwischen A_{SiH} und $\lg k'$ ab. Offensichtlich wird die Solvolyse bei diesen Verbindungen außer durch die bindingsbedingten durch sterische Effekte beeinflusst. (Vgl. hierzu die Untersuchungen von SCHOTT und HARZDORF¹⁸⁾.)

An diesem Beispiel zeigt sich, daß der erwartete Zusammenhang zwischen Reaktivität der SiH-Bindung und molekülspektroskopischen Daten in verhältnismäßig klarer Form vorhanden ist. Die Möglichkeit eines solchen Zusammenhanges muß jedoch in jedem speziellen Fall durch das Experiment neu geprüft werden, da die vom Reaktionsmechanismus abhängige Reaktivität sich auch unabhängig vom Grundzustand ändern kann.

Experimentelles

1. Darstellung der Substanzen

Trialkoxysilane wurden in Anlehnung an die Angaben von HAVILL, JOFFE und POST¹⁹⁾ durch Alkoholyse von Trichlorsilan HSiCl_3 in trockenem Benzol bzw. Toluol dargestellt.

¹⁹⁾ M. E. HAVILL, J. JOFFE u. H. W. POST, J. org. Chemistry **13**, 280 (1951).

Die Verbindung Tris-(sec-propoxy)silan wurde analog den anderen Trialkoxysilanen gewonnen; Siedepunkt und Brechungsindex des erhaltenen Produktes unterscheiden sich stark von den Werten, die NAMETKIN²⁰⁾ ohne Erwähnung der Darstellungsmethode für diese Verbindung angibt: Kp. = 104°; $n_D^{20} = 1,4025$. Die von uns gefundenen Daten sind in Tab. 4 zu finden. Die Ergebnisse der Elementaranalyse wiesen das von uns erhaltene Produkt als $C_9H_{22}O_3Si$ aus:

ber.: C 52,38%; H 10,72%; Si 13,61%;
 gef.: C 52,31%; H 10,64%; Si 13,5%.

Die gaschromatographische Untersuchung zeigte jedoch, daß die Substanz trotz der elementaranalytisch bestätigten Zusammensetzung nur 94,84proz. an (sec- C_3H_7O)₃SiH war. Mehrmalige Destillationen führten zu keiner Änderung der physikalischen Konstanten. Die gaschromatographische Untersuchung auch einiger anderer Trialkoxysilane, deren gefundene physikalische Konstanten mit denen in der Literatur¹⁹⁾²⁰⁾ angegebenen übereinstimmen, zeigte, daß die beschriebenen Trialkoxysilane nach den bisher angewandten Methoden nicht in 100proz. Reinheit zu erhalten sind. Die Verunreinigungen sind im IR-Spektrum nicht erkennbar.

Trialkylsilane wurden durch Grignardierung von Trichlorsilan erhalten. Die benötigten GRIGNARD-Verbindungen werden am günstigsten aus den entsprechenden Alkylbromiden hergestellt. Dimethylchlorsilan $(CH_3)_2SiHCl$ ist durch partielle Grignardierung von Methylchlorsilan nur in geringen Ausbeuten und stark durch die anderen Glieder der Reihe verunreinigt erhältlich. Das von REICH²¹⁾ unter den von ihm ermittelten optimalen

Tabelle 4

Verbindung	Kp. °C (mm Hg)*)	n_D^{20}
$(CH_3)_3SiH$	6—7	
$(C_2H_5)_3SiH$	108	1,4122
$(C_3H_7)_3SiH$	170	1,4272
(sec- C_3H_7) ₃ SiH	166—167	1,4350
$(C_4H_9)_3SiH$	103 (8)	1,4379
(i- C_4H_9) ₃ SiH	85—86 (6—7)	1,4348
(sec- C_4H_9) ₃ SiH	81—83 (5—6)	1,4479
$(C_5H_{11})_3SiH$	129—130 (4—5)	1,4430
$(CH_3)_2ClSiH$	33—33,5	
$(C_2H_5O)_3SiH$	132	1,3780
$(C_3H_7O)_3SiH$	66—67 (4)	1,3968
(sec- C_3H_7O) ₃ SiH	35—36 (5)	1,3839
$(C_4H_9O)_3SiH$	99 (3)	1,4094
(i- C_4H_9O) ₃ SiH	122,5—123 (31)	1,4030
(sec- C_4H_9O) ₃ SiH	78 (4)	1,4032
$(C_6H_5O)_3SiH$	192—197 (5)	1,5619

*) Die angegebenen Kp-Werte sind unkorrigiert und wurden unter Normaldruck gemessen, soweit nicht Druckangaben in mm Hg in Klammern hinzugefügt sind.

²⁰⁾ N. S. NAMETKIN, A. W. TOPSCHLEW u. T. J. TSCHERNYSCHWA, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] **126**, 794 (1959).

²¹⁾ P. REICH, Dissertation, TU Dresden 1963.

Bedingungen hergestellte Rohprodukt wurde übernommen und über eine JANTZEN-Kolonne (Rücklauf 1:15) fraktioniert. Im IR-Spektrum der Substanz war nur $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ als Verunreinigung in sehr geringen Mengen nachweisbar.

Trimethylsilan wurde durch Hydrierung von Trimethylchlorsilan mit LiAlH_4 in Dioxan²²⁾ dargestellt.

Tris-(p-tolyl)silan ($\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$)₃SiH wurde durch Simultanumsetzung von p-Bromtoluol und Trichlorsilan mit in Äther vorgelegtem Magnesium gewonnen¹⁸⁾. (Fp. 81–82°).

In Tab. 4 sind die dargestellten Verbindungen und ihre physikalischen Daten zusammengefaßt.

Für die Überlassung von Tribenzylsilan (Fp. 91°), Tris-(p-chlorphenyl)silan (Fp. 81°) und Tris-(p-methoxyphenyl)silan (Fp. 76°) danken wir Herrn Prof. Dr. G. SCHOTT, Rostock, und für Diphenylchlorsilan (Kp.₁₀ 143°) Herrn Dr. K.-H. SCHOWTKA, Dresden.

$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{SiH}$ (Kp. 184–185°, $n_D^{20} = 1,3863$) wurde uns dankenswerter Weise vom Institut für Silikon- und Fluorkarbon-Chemie, Dresden-Radebeul, zur Verfügung gestellt.

2. Meßmethoden

Die absoluten integralen IR-Intensitäten wurden unter Anwendung des von RAMSAY²³⁾ als Methode III bezeichneten Verfahrens bestimmt. Zur Messung wurde das wellenzahlen-linear registrierende Ultrarotspektralphotometer UR 10 des VEB Carl Zeiss Jena benutzt. Die Silane wurden in CCl_4 -Lösung gemessen. Wenn nicht anders vermerkt, sind die Wellenzahlen in CCl_4 auf $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ genau bestimmt. Im Vergleich zu dem heute allgemein angenommenen relativen Fehler der absoluten integralen IR-Intensität von etwa $\pm 10\%$ waren die an einem Gerät für eine Verbindungsklasse erhaltenen Meßwerte mit einem mittleren relativen Fehler von $\pm 3\%$ behaftet.

Die relativen RAMAN-Intensitäten (Streukoeffizienten) wurden am HILGER-RAMAN-Spektrometer E 612 mit photoelektrischer Registrierung an den reinen Substanzen ermittelt. Als Bezugslinie wurde die CCl_4 -Linie bei 459 cm^{-1} verwendet. Die Auswertung erfolgte nach einer von BRANDMÜLLER und MOSER²⁴⁾ angegebenen Beziehung.

Weitere experimentelle Einzelheiten siehe²⁵⁾.

Herrn Dr. H. ROTZSCHE (Institut für Silikon- und Fluorkarbon-Chemie, Radebeul) sei für die Durchführung der Analysen gedankt.

²²⁾ S. TANNENBAUM, S. KAYE u. G. LEWENZ, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3453 (1953).

²³⁾ D. RAMSAY, J. Amer. chem. Soc. **74**, 72 (1952).

²⁴⁾ J. BRANDMÜLLER u. H. MOSER, Einführung in die RAMAN-Spektroskopie, S. 263, Darmstadt 1962.

²⁵⁾ G. KESSLER, Dissertation, TU Dresden 1963.

Dresden, Institut für Anorganische und Anorganisch-technische Chemie der Technischen Universität.

Berlin-Adlershof, Arbeitsgruppe Physikalische Methoden der Analytischen Chemie am Institut für Physikalische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.