

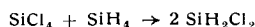
Chemische Reaktionen in Salzschnmelzen*)

Von Dr. W. SUNDERMEYER und Prof. Dr. O. GLEMSE
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

Reaktionen, bei denen ein bei höheren Temperaturen flüchtiges Metallhalogenid, z. B. AlCl_3 , Verwendung findet, werden meist kontinuierlich in den Druckgefäßen oder Lösungsmitteln ausgeführt. Die katalytischen Eigenschaften gehen nicht verloren, wenn man diese Halogenide in einer Schmelze bindet und somit bei Normaldruck kontinuierlich arbeitet.

II. Mitteilung: Darstellung einfacher und substituierter Chlorsilane

Die Chlorsilane SiH_3Cl , SiH_2Cl_2 und SiHCl_3 kann man aus SiH_4 und HCl mit Aluminiumchlorid im Bombenrohr¹⁾ oder durch Koproportionierung aus SiH_4 und SiCl_4 mit Aluminiumchlorid bei 300 °C und unter Druck²⁾ z. B. nach



gewinnen. Durch Einleiten von SiCl_4 in eine eutektische Schmelze von LiCl-KCl , in der LiH gelöst ist, kann eine direkte und kontinuierliche Hydrierung zu Chlorsilanen erreicht werden^{3, 4}). Die Umsetzung von SiH_4 mit HCl , wie die Koproportionierung von SiH_4 mit SiCl_4 gelingen einfacher, schneller und mit besserer Ausbeute in einer Schmelze von LiCl-AlCl_3 .

Die Darstellung der Chlorsilane wird am Beispiel des SiH_3Cl beschrieben. In eine eutektische Schmelze von $\text{LiCl}-\text{AlCl}_3$ mit einem Überschuß von 10% LiCl leitet man bei $120-130^\circ\text{C}$ ein stöchiometrisches Gemisch von SiCl_4 und HCl mit einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 10 l/h ein^5). Das in der Schmelze nach



gebildete SiH_3Cl wird mit den weiter noch vorhandenen und entstandenen Produkten kondensiert und anschließend erneut, insgesamt 4 mal, durch die Schmelze geleitet. Ergebnis: Ausgangsprodukte 4,8 g SiH_4 und 5,48 g HCl . Gef. 8,0 g SiH_3Cl (80 %) und 2,1 g SiH_2Cl_2 (14 % des eingesetzten SiH_4). Beim einmaligen Durchsatz von 2,94 g SiH_4 und 2,82 g HCl durch die auf 250–300 °C erhitzte Schmelze reagierten 30 % des SiH_4 zu SiH_3Cl , 10 % zu SiH_2Cl_2 , 30 % zu SiHCl_3 und SiCl_4 , während 30 % SiH_4 sich nicht umsetzten. Eine geringe Abscheidung von Si an der Wand des Reaktionsgefäßes war festzustellen.

Das neue Verfahren erlaubt eine kontinuierliche Arbeitsweise. Außer den Chloriden sind auch die Bromide und Jodide darzustellen, oder Verbindungen wie $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$, $(\text{CH}_3)\text{SiH}_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$ ² u. a. m. zu halogenieren.

Eingegangen am 8. August 1958

III. Mitteilung: Darstellung organischer Verbindungen

Die Halogenierung organischer Verbindungen (Darstellung von Brombenzol u. a. m.) wie die Kohlenwasserstoffsynthese nach *Friedel-Crafts* ist in der Salzsämelze möglich. Beispielsweise wurde

für die Darstellung von Äthylbenzol eine äquimolare Menge Benzol (40 g) und Äthylchlorid (24,8 g) dampfförmig langsam durch die auf 150–160°C gehaltene Schmelze von $\text{LiCl}-\text{AlCl}_3$ (Zusammensetzung wie oben) geleitet. Erhalten wurden 24,5 g Äthylbenzol, während 21,2 g Benzol und 9,3 g Äthylchlorid unverändert blieben. Das entspricht einem Umsatz von 47% (bezogen auf eingesetztes Benzol), bzw. einer Ausbeute von 96% (bezogen auf verbrauchtes Benzol).

Herrn Dr. Gillette, European Research Associates Brüssel, danken wir für Gewährung eines Stipendiums.

Eingegangen am 17. September 1958 [Z 666]

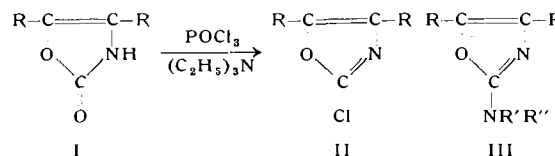
*) 1. Mitteilung, diese Ztschr. 70, 625 [1958]. — ¹⁾ A. Stock u. C. Somieski, Ber. dtsh. chem. Ges. 52, 695 [1919]. — ²⁾ H. Clasen, diese Ztschr. 70, 180 [1958]. — ³⁾ W. Sundermeyer u. O. Glemser, diese Ztschr. 70, 625 [1958]. — ⁴⁾ Da die früher mitgeteilte Methode zur Darstellung von Chlorsilanen aus SiCl_4 und HCHO (Z. anorg. allg. Chem. 275, 260 [1954]) schlecht zu reproduzieren ist, haben wir erneut Untersuchungen angestellt. Hierbei wird in Kürze berichtet. — ⁵⁾ Blasengröße ca. 4–6 mm, Verweilzeit des Gasgemisches in der Schmelze ca. 1 bis 2 sec.

Synthese und Reaktionen der 2-Chlor-oxazole

Von Doz. Dr. R. GOMPPER
und Dipl.-Chem. F. EFFENBERGER

*Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie
der T. H. Stuttgart*

Es ist uns gelungen, aus Oxazolonen-(2)¹⁾ (I) erstmals 2-Chlor-oxazole (II) in guten Ausbeuten herzustellen:



Das Chlor in II ist wie in Imidechloriden sehr reaktionsfähig: Die Umsetzung mit Alkoholen führt momentan zu 2-Alkoxy-oxazolen, fast ebenso rasch entstehen mit prim. und sek. Aminen N-substituierte 2-Amino-oxazole (III). Auch mit den Alkalimetallsalzen aktivierter Methylen-Verbindungen gelingt der Austausch des Chlors. — Die 2-Amino-oxazole (III: R = Aryl) zeichnen sich durch kräftige blaue Fluoreszenz aus.

Durch Quaternierung der 2-Chlor-oxazole und anschließende Umsetzung der quartären Salze mit prim. Aminen gelangt man zu 2-Imino-oxazolininen, die auch ausgehend von N-Alkyl-oxazolthionen-(2)² oder quartären Salzen der 2-Methylmercapto-oxazole zugänglich sind. Durch Vergleich der UV-Spektren läßt sich zeigen, daß den 2-Amino-oxazolen ($R' = H$) die Struktur III zukommt.

Eingegangen am 22. September 1958 [Z 672]

¹) R. Gompper, Chem. Ber. 89, 1748 [1956]. — ²) R. Gompper, ebenda 89, 1762 [1956].

Versammlungsberichte

Bunsen-Tagung 1958

15. bis 18. Mai 1958 in Würzburg

Aus den Einzel-Vorträgen:

A. MÜNSTER und K. SAGEL, Frankfurt/M.: *Entmischung und kritischer Punkt in flüssigen und festen Gemischen.*

Zur Prüfung der Anwendbarkeit des Gittermodells auf feste Lösungen wurden die neu bestimmten thermodynamischen Funktionen und Entmischungstemperaturen des Systems Al/Zn quantitativ ausgewertet. Die Ergebnisse zeigen, daß, obwohl die im allgemeinen für das Gittermodell geltenden Voraussetzungen weitgehend erfüllt sind, es wegen der Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkungsenergie nicht möglich ist, das betrachtete Zustandsgebiet des Systems Al/Zn in konsistenter Weise mit Hilfe des Gittermodells quantitativ zu beschreiben. Nach allgemeinen Bemerkungen über den Verlauf der Entmischungskurven und das Wesen des kritischen Punktes (im Sinne der statistischen Theorie der Materie) wurden daher die bisherigen experimentellen Ergebnisse für fluide und feste Lösungen verglichen. Während bei den flüssigen Systemen (unpolar/unpolar, polar/unpolar, polar/polar), abgesehen von der unmittelbaren Umgebung des kritischen Punktes, in der die Entmischungskurven horizontal verlaufen, das von

van Laar und Guggenheim aufgestellte kubische Gesetz weitgehend erfüllt ist, zeigen die Entmischungskurven der Systeme Al/Zn, Au/Ni und Au/Pt nur für ein sehr geringes Konzentrationsintervall einen kubischen Verlauf. Der von dem für flüssige Lösungen völlig abweichende Verlauf der festen Systeme wird auf den Unterschied der molekularen Strukturen von fluiden und kristallinen Phasen zurückgeführt. Diese tiefgehenden Unterschiede lassen es daher keineswegs als selbstverständlich erscheinen, daß auch bei festen Lösungen ebensolche kritischen Opaleszenzeffekte auftreten wie bei den flüssigen. Die erstmalig im System Al/Zn gefundene zunehmende Röntgenstreuung in der Nähe der kritischen Temperatur ist jedoch mit den Lichtoptischen Effekten in guter Übereinstimmung. Die hier festgestellten Korrelationsreichweiten schließen sich in der Größenordnung vernünftig an die lichtoptischen Werte an. Auch die Konzentrationsabhängigkeit ist sehr ähnlich der bei flüssigen Gemischen lichtoptisch gefundenen. Während eine theoretische Erklärung für die beobachteten Gesetzmöglichkeiten bei flüssigen Gemischen noch nicht gegeben werden kann, sind einige der für feste Lösungen erhaltenen Ergebnisse im Einklang mit Folgerungen aus der Theorie des Gittermodells. Der Nachweis der kritischen Opaleszenz in festen Lösungen zeigt aber auch, daß die Natur des kritischen Punktes nicht verschieden sein kann.