

### 34. Alfred Stock und Carl Somieski: Siliciumwasserstoffe, XIII: Einige Reaktionen der Chlor-monosilane und des Disilans.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 2. Dezember 1922.)

Im Folgenden werden einige gelegentlich ausgeführte Versuche beschrieben, welche in unseren bisherigen Mitteilungen noch keinen Platz fanden.

#### 1. Zerfall des $\text{Si}_2\text{H}_6$ in der Hitze.

Wir untersuchten, wieder unter Anwendung unseres Vakuum-Verfahrens<sup>1)</sup>, die Zersetzung des  $\text{Si}_2\text{H}_6$  bei allmählich gesteigerten Temperaturen. Das Gas wurde unter stark vermindertem Druck durch ein 20 mm weites Glasrohr geleitet, dessen mittlerer Teil auf 30 cm Länge mit kleinen Glasringen gefüllt war und im Aluminiumblock erwärmt wurde. Auf der einen Seite des Rohres befand sich ein Vorratsgefäß für das verflüssigte  $\text{Si}_2\text{H}_6$ , auf der anderen schlossen sich ein Quecksilber-Schwimmventil, weiterhin die zur Kondensation und Fraktionierung der Reaktionsprodukte dienende Vakuum-Apparatur und die Luftpumpen an. Indem wir den Quecksilberstand in dem Ventil und die Temperatur des flüssigen  $\text{Si}_2\text{H}_6$  ( $-105^\circ$  bis  $-100^\circ$ ) entsprechend regelten, erreichten wir, daß das  $\text{Si}_2\text{H}_6$  unter annähernd konstantem Druck von einigen mm durch das heiße Rohr strömte. Nach Beendigung eines Versuches wurde das unveränderte  $\text{Si}_2\text{H}_6$  aus den Vorlagen in das Vorratsgefäß zurückdestilliert und für weitere Versuche verwendet.

Wir gingen von 190 ccm<sup>2)</sup> reinstem  $\text{Si}_2\text{H}_6$  aus, das in allen Fraktionen bei  $-60^\circ$  genau 88,0 mm Tension besaß. Das Hindurchleiten durch das heiße Rohr erfolgte so langsam, daß es mehrere Stunden dauerte, bis alles  $\text{Si}_2\text{H}_6$  aus dem Vorratsgefäß verdampft war.

Bei  $150^\circ$ ,  $200^\circ$ ,  $250^\circ$ ,  $300^\circ$  Rohrtemperatur ließ sich keine Veränderung des  $\text{Si}_2\text{H}_6$  feststellen. Bei  $350^\circ$  machte sich beginnende Zersetzung in einer unbedeutenden Tensionserhöhung der ersten Fraktion des Destillats bemerkbar. Bei  $400^\circ$  und  $500^\circ$  wurde die Zersetzung lebhaft.

Versuch bei  $500^\circ$ : 188,6 ccm  $\text{Si}_2\text{H}_6$  in 4 Stdn. durch das Rohr geleitet. Reaktionsprodukte: 151,4 ccm  $\text{H}_2$ ; 32,2 ccm  $\text{SiH}_4$ ;

<sup>1)</sup> B. 54 (A), 142 [1921].

<sup>2)</sup> Alle Gasvolumina auf  $0^\circ$ , 760 mm reduziert. Wie in unseren älteren Veröffentlichungen werden der leichteren stöchiometrischen Vergleichbarkeit halber auch die Mengen nichtgasförmiger Stoffe in ccm »Normalgase« angegeben.

116.2 ccm unverändertes  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ; im erhitzten Rohrteil dunkelbrauner Beschlag; flüchtige Hydride außer  $\text{SiH}_4$  und  $\text{Si}_2\text{H}_6$  nicht nachzuweisen. Der Beschlag bestand aus elementarem Silicium, wie folgende Rechnung beweist (Mengen in ccm »Normalgas« Si und H):

		ccm Si	ccm H
Angewandt:	188.6 ccm $\text{Si}_2\text{H}_6$ entsprechend	377.2	1131.6
Wiedergefunden:	151.4 » $\text{H}_2$ »	—	302.8
	32.2 » $\text{SiH}_4$ »	32.2	128.8
	116.2 » $\text{Si}_2\text{H}_6$ »	232.4	697.2
	Summe	264.6	1128.8

Die Summe der ccm H konnte ihrem Zustandekommen nach nur auf einige ccm genau sein. Es wurde also praktisch aller Wasserstoff des  $\text{Si}_2\text{H}_6$  in Form von  $\text{H}_2$ ,  $\text{SiH}_4$  und  $\text{Si}_2\text{H}_6$  wiedergefunden; der Beschlag im Rohr mußte daher wasserstoff-frei sein.

Erhitzte man das  $\text{Si}_2\text{H}_6$  nur auf  $400^\circ$ , so bildeten sich auch kleine Mengen höherer Siliciumhydride:

116.2 ccm  $\text{Si}_2\text{H}_6$  in 5 Stdn. 2-mal durch das  $400^\circ$  warme Rohr geleitet; im übrigen wie vorher. An Flüchtigem entstanden 15.7 ccm  $\text{H}_2$  und ein Hydridgemisch, in welchem nach dem Vakuum-Verfahren nachzuweisen waren: 31.3 ccm  $\text{SiH}_4$ ; 77.4 ccm unverändertes  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ; 0.02 ccm (flüss.)  $\text{Si}_3\text{H}_8$  ( $0^\circ$ -Tension 93 mm statt 95 mm); 0.015 ccm (flüss.) eines Si-Hydrids von der  $0^\circ$ -Tension 6 mm, wohl größtenteils  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  ( $0^\circ$ -Tension 7.8 mm).

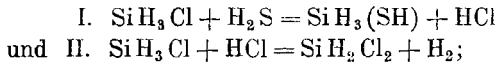
$\text{Si}_2\text{H}_6$  ist also recht wärmebeständig. Es erfährt bei nicht zu hoher Temperatur eine Zersetzung, welche an das »Kracken« der Kohlenwasserstoffe erinnert. Neben Silicium entstehen große Mengen  $\text{SiH}_4$ , wohl auch hier, wie sonst in vielen Fällen, infolge der Reduktionswirkung, die der primär gebildete Wasserstoff auf noch unzersetztes  $\text{Si}_2\text{H}_6$  ausübt. Die Menge der höheren Hydride ist zu klein, als daß diese sich praktisch so darstellen ließen. Bei stärkerer Erhitzung überwiegt die Spaltung des  $\text{Si}_2\text{H}_6$  in Silicium und Wasserstoff.

## 2. Versuche zur Darstellung von CN- und S-Abkömmlingen des $\text{SiH}_4$ .

Aus  $\text{AgCN}$  und  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  war eine flüchtige Si-Cyanverbindung, deren Gewinnung wir anstreben, nicht zu erhalten. 12.9 ccm  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  und 3 g  $\text{AgCN}$  (unter Lichtabschluß dargestellt, bei  $60^\circ$  im Hochvakuum getrocknet); nach 2-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur nur geringfügige Reaktion, etwas Wasserstoff-Entwicklung, Dunkelfärbung des  $\text{AgCN}$ ; nach 24-stündigem Erwärmen auf  $150^\circ$  war alles  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  verschwunden und ein Si-freies Gas an seine Stelle getreten, das neben wenig Wasserstoff Cyanwasserstoff (etwa 5 ccm) und Cyan ( $15\frac{1}{2}$  ccm) enthielt.

$\text{Ag}_2\text{S}$  (aus  $\text{AgNO}_3$ -Lösung mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt, im Hochvakuum bei  $100^\circ$  getrocknet) und  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  reagierten weder bei gewöhnlicher, noch bei mäßig erhöhter Temperatur. Bei längerem Erhitzen auf  $300^\circ$  verschwand das  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ ; es bildeten sich nichtflüchtige Si-Verbindungen, Wasserstoff und Schwefelwasserstoff.

Auch  $\text{H}_2\text{S}$ <sup>1)</sup> und  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  wirkten bei Zimmertemperatur nicht aufeinander ein. Bei Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  (im Vakuum frisch sublimiert) erfolgte langsame Reaktion. Sie verstärkte sich bei mehrtägigem Erwärmen auf  $150^\circ$ . Einer vorläufigen Untersuchung zufolge schienen (neben unverändertem  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  und  $\text{H}_2\text{S}$ ) Wasserstoff,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  und eine schwefelhaltige flüchtige Si-Verbindung, also wohl  $\text{SiH}_3(\text{SH})$  oder  $(\text{SiH}_3)_2\text{S}$ , entstanden zu sein, etwa nach Gleichungen wie:



$\text{HCl}$  reagiert ja mit  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  bei Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  glatt nach II<sup>2)</sup>. Die Reaktion, mit der wir uns leider nicht weiter beschäftigen konnten, verdiente eingehenderes Studium.

### 3. Einwirkung von Natrium-Amalgam auf $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ .

Wir hatten schon früher<sup>3)</sup> über die Einwirkung von Alkalimetall (in Form der flüssigen Kalium-Natrium-Legierung oder von Natrium-Amalgam) auf  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  und  $\text{Si}_2\text{H}_6$ , sowie auch schon über einen ähnlichen Versuch mit  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  berichtet. Die genannten Si-Verbindungen gingen dabei teils in  $\text{SiH}_4$ , teils in nichtflüchtige Substanzen (Brutto-Verhältnis Si:H wie 1:1 bis 1:1.5) über. Diesmal kam es vornehmlich darauf an, die festen Reaktionsprodukte zu untersuchen.

158.7 ccm ganz reines  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  wurden (Apparatur wie früher; l. c. S. 525) mit  $\frac{1}{3}$ -proz. Natrium-Amalgam (364.1 mg Na in 8 ccm Hg gelöst) 5 Stdn. bei  $21^\circ$  geschüttelt. Die angewandte Na-Menge entsprach etwa 2 At. Na auf 1 Mol.  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  (ber. 330 mg Na), so daß alles Cl in NaCl verwandelt werden konnte. Das Amalgam hatte nun seine frühere Beweglichkeit verloren. Nach 14-tägigem

1) Aus Schwefeleisen und Salzsäure, im Vakuum fraktioniert destilliert; das reine trockne Gas hält sich über Quecksilber unverändert. Die folgenden, von uns bei zwei Fraktionen übereinstimmend gefundenen Tensionen weichen von den durch Steele und McIntosh angegebenen (Ph. Ch. 55, 136 [1906]; nur oberhalb  $-88^\circ$  bestimmt) etwas ab:

$-130^\circ$	$-120^\circ$	$-110^\circ$	$-100^\circ$	$-90^\circ$	$-80^\circ$	$-70^\circ$	$-59.1^\circ$
3	7	20	54	117	247	440	778 mm.

2) vergl. Stock und Somieski, B. 52, 697 [1919].

3) B. 54, 524 [1921].

stehen schied sich flüssiges Quecksilber von einem darauf schwimmenden, stark quecksilberhaltigen grauen Pulver. Nochmaliges längeres Schütteln bewirkte keine erkennbare Veränderung mehr.

Die wie früher vorgenommene Untersuchung der flüchtigen Reaktionsprodukte ergab 0.9 ccm  $H_2$  und 46.1 ccm  $SiH_4$  (Reinheit durch Tensionsmessungen und Bestimmung der mit Natronlauge entwickelten  $H_2$ -Menge festgestellt); kein unzersetztes  $SiH_2Cl_2$  mehr, auch keine neuen Si-Verbindungen ( $Si_2H_4$  oder dergl.).

Der Si-haltige, mit viel freiem Quecksilber gemischte Rückstand gab an Benzol nichts ab. Mit Wasser befeuchtet, reagierte er schwach alkalisch und entwickelte Wasserstoff und Spuren selbstentzündlichen Gases (wohl  $SiH_4$ ). In Natronlauge löste er sich schnell unter  $H_2$ -Entwicklung und Hinterlassung des Quecksilbers. Seine Hauptmenge erhitzen wir 24 Stdn. im Hochvakuum auf  $100^\circ$ . Dabei destillierte im wesentlichen nur Quecksilber ab: bloß Spuren ( $1/2$  ccm Gas) anderer Stoffe (Wasserstoff, flüchtige Si-Verbindungen) gingen fort. Zurück blieb eine nur noch sehr wenig Quecksilber, viel NaCl enthaltende, feste, hellgelbe Substanz, die augenscheinlich noch mit dem ursprünglichen Produkt der Reaktion zwischen dem Amalgam und dem  $SiH_2Cl_2$  identisch war. Sie gab die gleichen Reaktionen: mit kaltem Wasser schwach alkalische Reaktion und Wasserstoff-Entwicklung, mit heißem Wasser schnellere, mit Natronlauge augenblickliche Zersetzung und Lösung (Spuren Hg blieben übrig). Bei schwachem Erwärmen im Glühröhrchen bräunte sie sich und spaltete selbstentzündliches Gas ( $SiH_4$ ) ab. An der Luft erhitzt, glühte sie auf und wurde weiß. Am charakteristischsten war ihr Verhalten, als sie im Dunkeln unter Salzsäure mit einigen  $KMnO_4$ -Krystallen in Berührung gebracht wurde: Es trat starke weinrote Luminescenz auf. Dieselbe Reaktion beobachtete kürzlich Kautsky<sup>1)</sup>, als er gewisse, durch Zersetzung von Calciumsilicid mit Salzsäure gewonnene Si-Verbindungen ebenso behandelte. Kautsky nimmt in diesen Verbindungen ein Radikal  $Si_2OH$  (Silical) an und meint — zweifellos mit Recht —, sie seien ungesättigt, vielleicht Abkömmlinge zweiwertigen Siliciums. Sie sind alle gelb bis braun, werden durch Alkali unter  $H_2$ -Entwicklung in Silicat verwandelt und geben jene auffallende Luminescenz-Erscheinung, wenn sie mit  $KMnO_4$ ,  $H_2O_2$  u. dgl. rasch oxydiert werden. Augenscheinlich besteht Zusammenhang zwischen ihnen und unserem aus  $SiH_2Cl_2$  und Na-Amalgam erhaltenen festen Produkt. Auch dieses ist gelb

<sup>1)</sup> Z. a. Ch. 117, 209 [1921].

(im gesamten »Rückstand« war es stark durch NaCl verdünnt und erschien darum heller). Allerdings kann es, seiner Entstehung nach, keinen Sauerstoff enthalten. Es ist als ein stark ungesättigtes, nichtflüchtiges (offenbar hochkondensiertes) Siliciumhydrid oder als ein Gemisch mehrerer solcher Hydride anzusehen. Die Bruttoformel entsprach bei unserem Versuch etwa  $\text{SiH}_{1,15}^1$ ), wie nachstehende Rechnung zeigt (alles in ccm »Normalgas«):

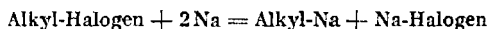
	<b>Si</b>	<b>H</b>	
Angewandt: 158.7 ccm $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ entsprechend	158.7	317.1	
Gefunden: 46.1 » $\text{SiH}_4$ »	46.1	184.4	
0.9 » $\text{H}_2$ »	—	1.8	
	Summe	46.1 186.2	
Also im festen Rückstand . . . . .	112.6	131.2.	

Die wesentlichen Produkte der Reaktion von  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  mit Na-Amalgam sind also  $\text{SiH}_4$  und dieses wasserstoff-arme, ungesättigte, polymerisierte, gelbe Hydrid.

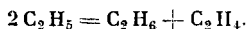
Es sei erwähnt, daß kürzlich Kipping und Sands<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von Natrium auf  $\text{SiCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  ebenfalls zu offenbar ungesättigten Verbindungen, mehreren isomeren  $\text{Si}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_8$ , gelangten.

Daß die Einwirkung von Alkalimetall auf halogeniertes Hydrid zu H-ärmeren und H-reicheren Hydriden führt, ist auch in der organischen Chemie nichts Ungewöhnliches. Schlubach und Goes<sup>3)</sup> haben sich letzthin mit dieser Erscheinung eingehend beschäftigt und sie zur Deutung der Wurtz-Fittigschen Synthese herangezogen.

Es sehen bei letzterer eine der ersten Stufen in dem Vorgang:



und erklären dadurch die oft zur Hauptreaktion werdenden Nebenreaktionen, welche bei diesen Synthesen auftreten; z. B. erinnern sie<sup>4)</sup> daran, daß  $\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5)$  beim Erwärmen (mit Quecksilber) fast quantitativ in gleiche Teile  $\text{C}_2\text{H}_6$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  zerfällt, wobei das Natrium vom Quecksilber als Amalgam gelöst wird<sup>5)</sup>. Das vorübergehend auftretende freie Radikal  $\text{C}_2\text{H}_5$  erreicht hier die Absättigung seiner freien Valenz nicht, wie sonst, durch Polymerisation, sondern durch Wanderung von Wasserstoff:



<sup>1)</sup> Bei dem früheren Versuch (B. 54, 530 [1921])  $\text{SiH}_{1,0}$ .

<sup>2)</sup> Soc. 119, 830 [1921].

<sup>3)</sup> B. 55, 2889 [1922].      <sup>4)</sup> l. c., S. 2891.

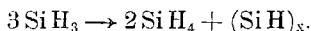
<sup>5)</sup> Auch bei der Elektrolyse einer Lösung von  $\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5)$  in  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  entsteht ein hälftiges Gemisch von  $\text{C}_2\text{H}_6$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$ ; vergl. F. Hein, Z. El. Ch. 28, 471 [1922].

Ähnlich läßt sich unser Versuch deuten:

- I.  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + 4\text{Na} = \text{SiH}_2\text{Na}_2 + 2\text{NaCl}$ ,
- II.  $\text{SiH}_2\text{Na}_2 + \text{Quecksilber} \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{Na-Amalgam}$ ,
- III.  $3\text{SiH}_2 \rightarrow \text{SiH}_4 + 2(\text{SiH})_x$ .

Wie leicht den Natriumalkylen entsprechende Si-Verbindungen entstehen müssen, zeigt die Reaktion des  $\text{Si}_2\text{H}_6$  mit Na<sup>1)</sup>; sie kann nur mit der Substitution von H durch Na beginnen.

Bei der von uns früher untersuchten Reaktion zwischen  $\text{SiH}_2\text{Cl}$  und Na wäre Reaktion III zu formulieren:



Ganz so einfach spielen sich die Dinge in Wirklichkeit nicht ab: es treten Nebenreaktionen auf; die ungesättigten polymeren Si-Hydrate, welche sich bilden, entsprechen nur im Grenzfalle der Formel  $(\text{SiH})_x$  und sind manchmal etwas wasserstoff-reicher. Im ganzen stimmen aber die Beobachtungen zu den obigen Gleichungen, z. B. darin, daß bei der Einwirkung von Na auf  $\text{SiH}_2\text{Cl}$  ungefähr  $\frac{2}{3}$  des angewandten Si, beim  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  ungefähr  $\frac{1}{3}$  in  $\text{SiH}_4$  übergeht.

### 35. G. Scheuing: Über die Benzilsäure-Umlagerung (I.).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 31. Oktober 1922.)

Da über den Verlauf der Umwandlung von Benzil in Benzilsäure wenig Experimentalarbeiten vorliegen<sup>2)</sup>, habe ich es unternommen, diese Reaktion zu studieren. Meine Untersuchung ging von der Annahme aus, daß der blauviolette Farbstoff, der bei der Darstellung von Benzilsäure mit äthylalkoholischem Kali auftritt, ein Zwischenprodukt der Umwandlung darstelle. Das hat sich als ein Irrtum erwiesen. Dafür hat die Arbeit aber in anderer Hinsicht Erfolg gehabt.

Alle Versuche<sup>3)</sup>, die Benzilsäure-Umlagerung zu formulieren, nehmen als erste Stufe derselben die Aufrichtung einer oder beider Doppelbindungen zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff durch

<sup>1)</sup> l. c., S. 527.

<sup>2)</sup> Montagne, R. 21, 6 [1902]; Lachman, Am. Soc. 44, 330 [1922].

<sup>3)</sup> Erlenmeyer jun., A. 316, 83 [1901]; Tiffeneau, Rev. gén. 1907, 585; Schröter, B. 42, 2344 [1909]; Nicolet und Pelc, Am. Soc. 43, 935 [1921]; Michael, Am. Soc. 42, 812 [1920]; Hoogewerff und van Dorp, R. 9, 225 [1890]; Lachman, l. c.