

4'-Chlor-benzol-4-hydrazo-2.6-lutidin-3-carbonsäure-Hydrochlorid, $C_6H_4Cl.NH.NH.C_5HN(CH_3)_2.COOH, HCl$.

Wir haben für den folgenden Versuch das Nitrat der Azoverbindung verwandt, da wir annahmen, daß die Salpetersäure bei dem Arbeiten in der Kälte nicht störe.

Das Nitrat der Azo-carbonsäure wurde in der 10-fachen Menge Methylalkohol gelöst, und in die mit Kältemischung gekühlte Flüssigkeit langsam trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Die tiefrote Farbe der Lösung wurde zunächst noch ein wenig dunkler, hellte sich aber bald auf und war nach etwa 20 Min. völlig verschwunden. Das Einleiten von Salzsäure wurde unterbrochen, und die Lösung, die sich ein wenig erwärmt hatte, wurde scharf abgekühlt, worauf sich bald feine, weiße Nadeln abschieden. Da sie sich beim Umkrystallisieren gelb färbten, wurden sie nur durch Waschen mit wenig Methylalkohol und Äther gereinigt.

0.700 g Sbst.: 0.1304 g CO_2 , 0.0294 g H_2O , 0.0151 g Cl.
 $C_{14}H_{14}O_2N_3Cl, HCl$. Ber. C 51.20, H 4.61, Cl 21.02. Gef. C 50.80, H 4.70, Cl 21.57

Diesalzsäure 4'-Chlor-benzol-4-hydrazo-2.6-lutidin-3-carbonsäure krystallisiert in feinen, farblosen Nadeln, die bei 293^0 unter Braunfärbung schmelzen. In Wasser und Alkohol ist sie ziemlich leicht löslich; in Salzsäure und Schwefelsäure löst sie sich mit hellgelber, in Salpetersäure mit roter Farbe.

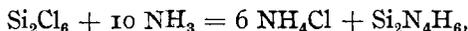
52. Robert Schwarz und Walter Sexauer: Silicium-Stickstoff-Verbindungen mit Siliciumbrücke.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 4. Januar 1926.)

Bei der Reaktion zwischen Siliciumhexachlorid, Si_2Cl_6 , und gasförmigem Ammoniak soll nach Besson¹⁾ eine Anlagerungsverbindung der Zusammensetzung $Si_2Cl_6, 10 NH_3$ entstehen. Da das Siliciumtetrachlorid bei der analogen Reaktion nach Blix und Wirbelauer²⁾, Vigouroux und Hugot³⁾ nicht Ammoniak addiert, sondern unter Abspaltung von Ammoniumchlorid Amido- und Imidoverbindungen liefert, erscheint die Bessonsche Molekülverbindung recht unwahrscheinlich.

Bei der von uns vorgenommenen Untersuchung hat sich ergeben, daß die Verbindung nicht existiert. Vielmehr reagiert Siliciumhexachlorid schon bei sehr tiefer Temperatur mit flüssigem Ammoniak in Form einer doppelten Umsetzung, sämtliche Chloratome werden in Form von Ammoniumchlorid abgespalten, und es entsteht primär, nach der Gleichung



ein polymeres Bisamido-imido-disilan (I), eine Siliciumstickstoffverbindung also, die eine Siliciumbrücke enthält.



Bei Temperaturerhöhung (auf etwa -10^0) spaltet diese Verbindung ein Molekül Ammoniak ab, wodurch das polymere $(Si_2N_3H_3)_x$, das Triimido-

1) C. r. **110**, 518 [1890].

2) B. **36**, 4220 [1903].

3) C. r. **136**, 1670 [1903].

disilan (II), gebildet wird. Diese bei Raumtemperatur stabile Verbindung zersetzt sich oberhalb 400° , wobei größtenteils die Siliciumbrücke zerfällt, teilweise aber unter abermaliger Ammoniak-Abspaltung ein polymeres „Silicocyan“, $(\text{Si}_2\text{N}_2)_x$, entsteht.

Charakteristisch für diese Verbindungen ist ihre ungeheure Empfindlichkeit gegen Sauerstoff und vor allem Feuchtigkeit. Schon ein Umschütten an der Luft genügt, um Zersetzung unter Aufglühen zu bewirken. Bringt man einen Tropfen Wasser auf die Substanz, so tritt unter heftiger Erwärmung Funkensprühen ein, die Zerstörung schreitet schnell durch die ganze Masse fort und starker Ammoniak-Geruch entwickelt sich. Beim Erhitzen auf einem Spatel tritt explosionsartige Verpuffung ein. Außer Ammoniak wird bei der Zersetzung mit Wasser oder Laugen auch Wasserstoff entwickelt.

Entsprechend dieser großen Empfindlichkeit erhielten wir die Verbindungen erst dann in einigermaßen reinem Zustande, als wir nach manchem Mißerfolg eine geeignete Apparatur zu ihrer Darstellung, Reinigung und Analyse konstruiert hatten. Die Befreiung von dem bei der Entstehung in großen Mengen gebildeten Ammoniumchlorid erfolgte durch Behandlung mit flüssigem Ammoniak, und zwar in der Weise, daß bis zu dem Zeitpunkt, wo die Substanz analysenrein vorlag, ein Öffnen des Apparates und ein Wechsel des Gefäßes vermieden wurde (siehe Versuchsteil). Da es sich bei diesen Verbindungen um feste Stoffe handelt, war es unmöglich, das Abwägen und Einfüllen von Analysenproben in die verschiedenen analytischen Apparaturen unter absolutem Luftausschluß vorzunehmen. Infolgedessen wies die Substanz bei Beginn der Analyse bereits eine geringe Zersetzung auf, sie enthielt stets kleine Mengen von Siliciumdioxid. Wie weiter unten gezeigt wird, läßt sich aber auch dann die Zusammensetzung der Verbindung einwandfrei ermitteln, da das für sie charakteristische Silicium in Form der Si—Si-Bindung vorliegt, welches mit Hilfe des durch Lauge entwickelten Wasserstoffs quantitativ bestimmbar ist.

Die hier mitgeteilten Siliciumverbindungen bestätigen aufs neue, daß, wie A. Stock⁴⁾ hervorhob, in der Silicium-Chemie die für die organische Chemie besonders charakteristischen Verbindungen flüchtiger Natur nicht existenzfähig sind. Statt der monomeren, leichtflüchtigen Stoffe entstehen hochpolymere Substanzen, die den entsprechenden Kohlenstoffverbindungen lediglich formelgleich sind. In unserem Falle bildet der Kohlenstoff das dem polymeren Bisamido-imido-disilan analog zusammengesetzte Oxamidin⁵⁾, $(\text{NH}_2)(\text{NH}:)\text{C}\cdot\text{C}(\text{:NH})(\text{NH}_2)$. Im Gegensatz zur Kohlenstoffverbindung aber wird hier die Bindung der Siliciumatome untereinander und mit dem Stickstoff durch Wasser sofort gesprengt und das stabile Endglied aller Verbindungen, das Siliciumdioxid, gebildet.

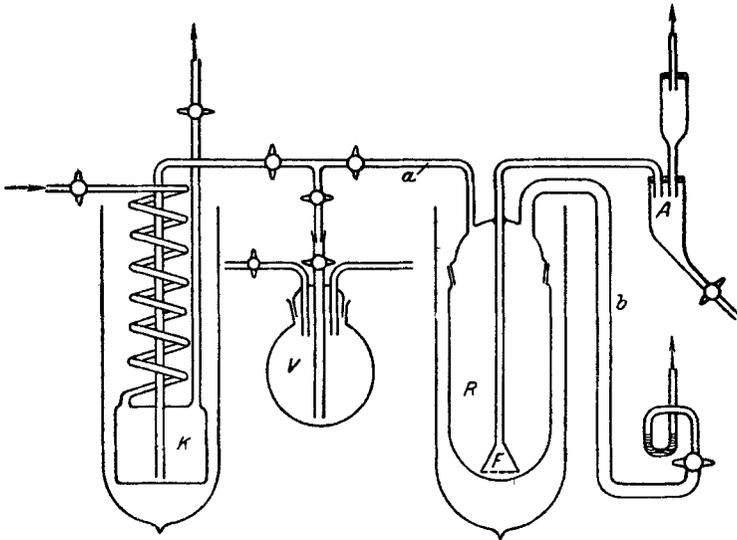
Beschreibung der Versuche.

In Fig. 1 ist die Apparatur für die Darstellung und Reinigung der Verbindungen wiedergegeben. Das einer Bombe entnommene Ammoniak gelangt durch eine Reihe von Trockentürmen in das Kondensationsgefäß K, welches mit fester Kohlensäure und Aceton gekühlt wird. Das flüssige Ammoniak wird durch a in das Reaktionsgefäß R gedrückt. Im Gefäß V befindet sich eine ätherische Lösung von Si_2Cl_6 , auf -50° abgekühlt und unter reinem

⁴⁾ B. 54, A, 142 [1921].

⁵⁾ Pinner, B. 16, 1657 [1883].

Stickstoff stehend. Sie wird langsam nach R hinübergedrückt und tropft allmählich in das flüssige Ammoniak. Durch die beträchtliche Reaktionswärme wird viel Ammoniak zur Verdampfung gebracht; dieses kann durch das weite Glasrohr b entweichen, ein Quecksilberschluß und vier Trockentürme sorgen für Absperrung der Außenluft.



Das Reaktionsprodukt, eine voluminöse, weiße Substanz, wird nun zur Entfernung des Ammoniumchlorids mit flüssigem Ammoniak extrahiert. Dieses wird von K aus ständig erneuert, nach einiger Zeit durch das Glasfilter F herausgedrückt und bei A abgelassen. Das Auswaschen wird bis zum völligen Verschwinden der Chlor-Reaktion fortgesetzt, wozu etwa 2 Tage nötig sind. Die Substanz selbst erweist sich dann ebenfalls als vollständig chlorfrei. Sie stellt ein lockeres, weißes Pulver dar und ist zunächst noch durch absorbiertes Ammoniak verunreinigt. Dieses wird, um zur Verbindung I zu gelangen, bei -20° durch etwa 6-stdg. Überleiten von trockenem sauerstoff-freien Stickstoff entfernt, worauf sofort zur Analyse geschritten wird. Bleibt die Substanz 48 Stdn. bei Raumtemperatur im stickstoff-gefüllten Exsiccator über Schwefelsäure stehen, so entsteht Verbindung II.

Analysenmethoden.

Bestimmung der Si-Si-Brücke: Diese wird mit Wasser oder besser mit Lauge aufgespalten und entwickelt dabei ein Molekül H_2 , kann also durch Messung des Wasserstoffs bestimmt werden. Die erforderliche Apparatur besteht aus einem Kölbchen mit aufgeschliffener Haube, durch die Gas-einleitungs- und -ableitungsröhre, sowie ein Tropftrichter führen, daran schließen sich eine Waschflasche mit Schwefelsäure und ein Azotometer mit Kalilauge an. Der ganze Apparat wird mit völlig luftfreier, trockener Kohlensäure gefüllt, dann wird die Substanz in einem Röhrchen in den Schliffkolben gebracht und die Luft wieder verdrängt. Aus dem Tropftrichter wird nun ein Tropfen Natriumcarbonat-Lösung einfließen gelassen; es tritt sofort

stürmische Zersetzung ein, und ein Gemisch von Ammoniak und Wasserstoff entsteht. Dieses wird in der Waschflasche vom Ammoniak befreit, der Wasserstoff gelangt in das Azotometer und wird hier gemessen. Die Zersetzung der Substanz im Kölbchen wird schließlich durch Kochen mit Soda-lösung vervollständigt. Das so bestimmte Silicium ist unten mit Si_d bezeichnet.

Bestimmung des Gesamtsiliciums: Eine Probe der Substanz wird im Platintiegel mit Wasser zersetzt, wäßriges Ammoniak zugegeben und im Luftbad zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird geglüht und als SiO_2 gewogen.

Bestimmung des Stickstoffs: Die Substanz wird mit Schwefelsäure zersetzt, dann wird überschüssige Kalilauge zugegeben und destilliert. Diese Bestimmung als Ammoniak wurde durch Verbrennung kontrolliert und festgestellt, daß sämtlicher Stickstoff bei der Destillation erfaßt wird.

Bestimmung des Wasserstoffs: Sie erfolgte wie üblich durch Verbrennung zu Wasser. In einigen Fällen wurde, um an Substanz zu sparen, der Wasserstoff aus dem Stickstoffwert berechnet.

Analysendaten: I. Bisamido-imido-disilan.

a) 0.1280 g Sbst.: 30.30 ccm H_2 (17° , 740 mm) 38.33 % Si. — 0.1985 g Sbst.: 53.0 ccm n_{10} -HCl 37.48 % N.

Si:N = 1:2.00. Reinheitsgrad: Das Produkt enthält 79.88 % der Verbindung I und 20.12 % SiO_2 .

b) 0.1521 g Sbst.: 26.78 ccm H_2 (22° , 748 mm) 39.92 % Si. 0.1557 g Sbst.: 40.19 ccm n_{10} -HCl 37.90 % N.

Si:N 1:1.945, Reinheitsgrad: 79.18 %.

II. Triimido-disilan: a) 0.1911 g Sbst.: 33.70 ccm H_2 (19.5° , 735 mm) 40.2 % Si. — 0.1961 g Sbst.: 42.16 ccm n_{10} -HCl = 30.10 % N.

Si:N 1:1.51.

b) 0.2053 g Sbst.: 36.26 ccm H_2 (19° , 739 mm) = 40.51 % Si. 0.1783 g Sbst.: 38.80 ccm n_{10} -HCl = 30.40 % N.

Si:N 1:1.53.

Diese letzte Analyse wurde aus einem Präparat erhalten, das aus Bisamido-imido-disilan durch 36-stdg. Verweilen bei Raumtemperatur im stickstoff-gefüllten Exsiccator entstanden war. Analyse Ia zeigt die Zusammensetzung der Ausgangssubstanz. Hiermit ist also der genetische Zusammenhang der beiden Verbindungen I und II sichergestellt.

Thermische Zersetzung des Triimids.

Bei einer Erhitzung der Verbindung II im trocknen Stickstoff-Strom bis auf 200° trat keine Veränderung ein. Bei weiteren Versuchen wurde bis 490° erhitzt. Hierbei wird Ammoniak abgespalten. Seine Menge beträgt etwas mehr als $\frac{3}{4}$ des nach der Gleichung: $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}_3 = \text{Si}_2\text{N}_2 + \text{NH}_3$ zu erwartenden. 0.1369 g entwickeln an NH_3 entspr. 7.12 ccm n_{10} -HCl 7.26 % N (berechnet für den Übergang nach obiger Gleichung 9.46 %). Die Reaktion verläuft also nicht allein in diesem Sinne. Das geht auch daraus hervor, daß der Rückstand nicht mehr die erforderliche Menge an Wasserstoff entwickelt. Zwar stimmt der berechnete Stickstoff mit dem gefundenen überein, aber $\frac{2}{3}$ der Si—Si-Bindung ist zerstört, d. h. neben dem entstandenen $(\text{Si}_2\text{N}_2)_x$ mit Siliciumbrücke ist eine Verbindung gleicher oder sehr ähnlicher

Zusammensetzung aber anderer Konstitution (vielleicht ein silicam-ähnlicher Stoff) gebildet worden.

0.1396 g Sbst.: 5.2 ccm H_2 (17°, 743 mm) = 10.02 % Si_H . — 0.0892 g Sbst.: 14.99 ccm n_{10} -HCl = 21.0 % N.

Ber. Si_H 28.1, N 20.7. Gef. Si_H 10.02, N 21.3.

Darstellung des Siliciumhexachlorids: Es wurde nach der Methode von G. Martin⁶⁾ gearbeitet. Über Ferrosilicium in erbsengroßen Stücken wird bei 230–260° Chlor geleitet, wobei neben viel Tetrachlorid wenig Hexachlorid entsteht. Durch mehrfache fraktionierte Destillation wird schließlich das Si_2Cl_6 vom Siedepunkt 145.5° erhalten. Durch Schütteln mit Quecksilber wird es von gelöstem Chlor befreit. Das Verfahren liefert sehr schlechte Ausbeuten, wodurch das Präparat sehr kostspielig wird. Wir haben verschiedene neue Verfahren zur besseren Gewinnung des Hexachlorids zu finden versucht, bisher jedoch ohne nennenswerten Erfolg.

Zum Schluß seien noch einige Versuche erwähnt, die die Darstellung organischer Derivate des Disilans verfolgten. Aus einem Abkömmling des Siliciumtetrachlorids, dem Triphenyl-chlor-silan hat Schlenk⁷⁾ durch Kondensation mit Natrium das Hexaphenyl-disilan erhalten. Die Spaltung desselben in das Radikal Triphenylsilyl ist bekanntlich bisher nicht gelungen. Es erschien uns lohnend, die gemischten Phenyl-chlor-disilane darzustellen und deren Verhalten betreffs einer Radikal-Bildung kennen zu lernen.

Bei der Umsetzung von Si_2Cl_6 mit Phenylmagnesiumbromid war nach Grignard das Hexaphenyl-disilan oder unter anderen Bedingungen die Bildung der Phenyl-chlor-disilane zu erwarten. Der Versuch lehrte jedoch, daß die Reaktion in anderer Richtung verläuft. Es entstehen keine Derivate des Disilans, vielmehr wird durch das Grignard-Reagens die Si—Si-Bindung gesprengt, und es entsteht ein Gemisch von Monosilan-Derivaten in Form eines gelbrot gefärbten Öles. Eine bei 166° (17 mm) konstant siedende Fraktion wurde näher untersucht und als Diphenyl-dichlor-monosilan identifiziert.

0.4790 g Sbst.: 0.1072 g SiO_2 . — 0.1522 g Sbst.: 12.40 ccm $AgNO_3$ (n 0.0974). Durch Differenz errechnet sich $(C_6H_5)_2$ zu 61.9%.

$(C_6H_5)_2Cl_2Si$. Ber. Si 11.1, Cl 27.3, (C_6H_5) 61.5. Gef. Si 10.4, Cl 27.7, (C_6H_5) 61.9.

Molekulargewicht: 0.2335 g bewirkten eine Gefrierpkt.-Erniedrig. von 0.220° in 17.671 g Benzol. Daraus M. 304 (ber. 253).

⁶⁾ Soc. 105, 2860 [1914].

⁷⁾ B. 44, 1178 [1911].