

Das erhaltene 10-Jod-2.7(4.5)-dimethyl-9.10-dihydro-phenarsazin schmolz bei 241–244°.

0.3162 g Sbst.: 16.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. — 0.3547 g Sbst.: 18.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. — 0.5994 g Sbst.: 15.13 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃-Lösung.

Ber. As 18.89, J 31.97. Gef. As 19.21, 19.24, J 32.04.

Leningrad, 10. Dezember 1928.

186. W. Ipatiew und B. Dolgow: Über Hydrierung und Zerfall von silicium-organischen Verbindungen bei hohen Temperaturen und Drucken (Vorläufige Mitteilung).

[Aus d. Chem. Institut d. Akad. d. Wiss. in Leningrad.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1928.)

Den Arbeiten einer ganzen Reihe von Forschern verdanken wir die Darstellung und Untersuchung zahlreicher silicium-organischer Verbindungen. Trotz voller Analogie oder großer Ähnlichkeit vieler Silicium- und Kohlenstoff-Verbindungen liegt ihnen eine ziemlich tiefgehende Verschiedenheit zugrunde, die im Charakter des Silicium- und des Kohlenstoff-Atoms wurzelt. Das Kohlenstoff-Atom ist amphoter, es kann sich mit den verschiedensten positiven und negativen Elementen, sowie mit weiteren Kohlenstoff-Atomen verbinden und die ganze Mannigfaltigkeit der aliphatischen und der cyclischen Verbindungen bilden. Beim Silicium ist die Tendenz zu negativen Bindungen größer, als zu positiven, da das Silicium-Atom selbst einen deutlicher ausgesprochenen positiven Charakter besitzt. Infolgedessen sind seine Hydride (mit Ausnahme von SiH₄) wenig beständig und werden leicht durch Alkalien und durch Wasser oxydiert. Mit Sauerstoff gibt es eine beständige Bindung unter Bildung acyclischer und cyclischer (bei gewöhnlichen Bedingungen unbeständiger) Siloxane und Siloxene. Die Neigung zur Polymerisation ist bei den organischen Verbindungen des Siliciums viel stärker ausgedrückt, als bei wirklichen organischen Verbindungen.

Die alte Woehlersche Anschauung über die volle Analogie der Silicium- und der Kohlenstoff-Verbindungen, sowie die Annahme von Ladenburg¹⁾ über das Vorkommen von silicium-organischen Verbindungen in der Natur wurden von der Auffassung Moissans, der die tiefgehende Ähnlichkeit von Silicium und Kohlenstoff verneint, sowie von den neueren Arbeiten von Stock und von Kautski abgelöst.

Es war für uns äußerst interessant, die Beständigkeit der Bindung Si—C in hochmolekularen silicium-organischen Verbindungen zu prüfen, um diese mit den von uns schon früher unter gleichen Bedingungen untersuchten Derivaten des Tri- und Tetraphenyl-methans zu vergleichen. Von dem Carbid SiC ist bekannt, daß die Si-C-Bindung sehr beständig ist. Die niederen Glieder der Alkyl-monosilan-Reihe wurden von Stock²⁾ erhalten; sie zeichnen sich nicht durch große Beständigkeit aus (er hat SiH₃.CH₃ und SiH₂(CH₃)₂ dargestellt; SiH(C₂H₅)₃ war schon früher bekannt). Quaternäre Verbindungen sind genügend haltbar, ihre Beständigkeit nimmt mit dem Gewicht der mit dem zentralen Silicium-Atom verbundenen Kohlenstoff-Radikale zu. Die Kohlenstoff-Verbindungen liefern das entgegengesetzte

¹⁾ B. 5, 558 [1872].

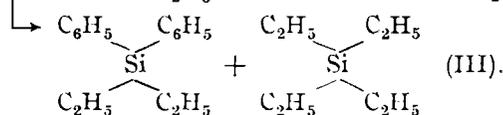
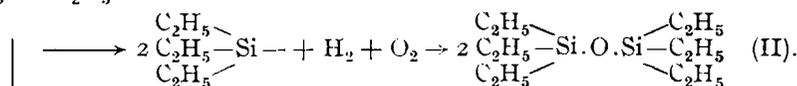
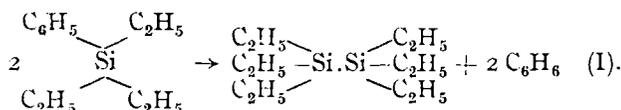
²⁾ Ztschr. Elektrochem. 32, 345 [1926].

Bild: das Tetraphenyl-silan wird ziemlich leicht erhalten, während das Tetraphenyl-methan sehr schwer und nur in geringer Ausbeute entsteht und in allen Fällen, wo man seine Bildung erwarten könnte, Triphenyl-methan gebildet wird. Tetrabenzyl-methan ist unseres Wissens noch nicht dargestellt worden, während Tetrabenzyl-silan in ziemlich guter Ausbeute entsteht und gemäß der Angabe von Polis³⁾ ohne Zersetzung oberhalb 550° siedet. Das Hexaphenyl-äthan endlich ist so unbeständig, daß es sich zu Triphenyl-methyl spaltet⁴⁾, während Schlenk, der das Hexaphenyl-disilan dargestellt hat⁵⁾, fand, daß letzteres ohne Zersetzung bei 354° schmilzt und keine Tendenz zur Dissoziation zeigt.

Wir stellten uns nun die Aufgabe, die Hydrierung, den Charakter und die Richtung der Spaltung an einigen, Äthyl- und Phenylgruppen enthaltenden Silanen bei hohen Temperaturen unter Druck zu prüfen. Die Versuche wurden in einem stählernen Hochdruck-Apparate von 250 ccm Inhalt ausgeführt. Die Substanz wurde ohne Lösungsmittel in einem offenen Glasrohr in das Innere des Apparates gebracht. Die Versuchs-Bedingungen variierten: die Temperatur von 300—500°, der Anfangsdruck von 30—80 Atm., die Versuchsdauer von 1—10 Tagen.

Tetraäthyl-silan liefert nach 3-tägigem Erhitzen auf 360° bis zu 50% Zerfalls- und Kondensations-Produkte gemäß der Gleichung $2 \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \rightarrow 2 \text{C}_2\text{H}_6 + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si} \cdot \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. In diesem Falle kann die Neigung der $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}$ -Gruppen zur gegenseitigen Absättigung festgestellt werden, da die Bindung mit Wasserstoff nach einer Angabe von Stock⁶⁾ schwächer ist als die mit der hochmolekularen Gruppe $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}-$, was zur Bildung des Hexaäthyl-disilans führt. Unter den gasförmigen Reaktionsprodukten wurde, außer C_2H_6 und CH_4 , noch eine sehr geringe Menge SiH_4 beobachtet, das beim Verbrennen des Gas-Gemisches einen weißen Rauch verursachte. Vermutlich findet auch eine tiefergehende Kondensation statt, da im Destillierkolben in geringer Menge ein dunkles, dickflüssiges Öl zurückbleibt. Wir beobachteten auch die vermutliche Bildung von Triäthyl-silan, können dies aber infolge zu geringer Menge nicht mit Bestimmtheit behaupten.

Triäthyl-phenyl-silan gibt nach 24-stdg. Erhitzen auf 450° nur 15% Zersetzungsprodukte, nach 3-tägigem Erhitzen auf 350° erreicht diese Menge 60%. Wir haben isoliert: Benzol, unverändert gebliebenes Triäthyl-phenyl-silan, Hexaäthyl-disilan, Triäthyl-silicol, Tetraäthyl-silan und Diäthyl-diphenyl-silan. Das allgemeine Zersetzungsschema kann man folgendermaßen darstellen:



³⁾ B. 19, 1023 [1886].

⁴⁾ A. 372, 15 [1910].

⁵⁾ B. 44, 1178 [1911].

⁶⁾ B. 50, 170 [1917].

Das nach I entstehende Hexaäthyl-disilan verdankt wohl seine Entstehung zum Teil der Bildung aus dem Tetraäthyl-silan der Formel III. Äußerst auffallend ist das Auftreten eines sauerstoff-haltigen Öles unter den Reaktionsprodukten, das wir für Triäthyl-silicol und sein Wasserabspaltungs-Produkt, das Hexaäthyl-siloxan (II), halten. Seine Bildung kann eine Erklärung finden in der Einwirkung des im Apparat noch verbliebenen Luft-Sauerstoffs; die Ausbeute entspricht vollauf der Sauerstoff-Menge. Aus der Reaktion III ist zu ersehen, daß die Phenyl- und die Äthylgruppen unter den Versuchs-Bedingungen ihre Plätze austauschen und Diäthyl-diphenyl-silan und Tetraäthyl-silan liefern.

Außerdem wurde noch die Bildung eines gelbwerdenden Öles beobachtet, das ein Dimeres der Ausgangsverbindung darstellt. Seine Struktur, wie auch die des dunklen, dickflüssigen Rückstandes im Destillationskolben konnte nicht festgestellt werden.

Tetraphenyl-silan erwies sich in einer ganzen Versuchsreihe, wobei die Temperatur von 300—450° gesteigert wurde, als äußerst beständig. Nach 8-tägigem Erhitzen auf 450° war es nur in 1 cm langen Nadeln sublimiert. Seine Hauptmenge war nur wenig von einem gelben Öl (2—3%) benetzt, dessen Menge zu einer Untersuchung nicht ausreichte. Es ist interessant, die Beständigkeit von $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ mit der von $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ zu vergleichen, welch letzteres schon bei 250—260° unter Druck ein Phenylradikal abspalte und in Triphenyl-methan übergeht.

Bei 490° findet ein völliger Abbau des Moleküls $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ statt, der wohl mit sehr tiefgehender Kondensation verknüpft sein dürfte. Die erhaltene krystallinische Substanz schmilzt nicht, löst sich in keinem Lösungsmittel, destilliert nicht und sublimiert auch nicht. Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalldrüsen von schwarzen Einschlüssen durchsetzt, die weder in Alkalien (also kein amorphes Silicium), noch in konzentrierten Säuren löslich sind. Außer den Krystallen sind im Gesichtsfelde des Mikroskops noch mikroskopische Öl-Tröpfchen sichtbar. Beim Glühen blähen sich die Krystalle auf und verwandeln sich in eine schwarze, glänzende Perle.

Beschreibung der Versuche.

I. Tetraäthyl-silan.

Das Tetraäthyl-silan, von dem wir ausgingen, stellten wir nach Polis⁷⁾ aus SiCl_4 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ durch Einwirkung von Natrium in absolut-ätherischer Lösung dar. Nach dem Waschen mit Schwefelsäure und einigen Destillationen hatte das Produkt den Schmp. 153—156° und d_{15}^{25} 0.7763.

25.0 g der Substanz wurden in einem Glasröhrchen in die Bombe eingeführt. Es wurde eine Reihe von Versuchen mit wechselnden Temperaturen, Drucken und Reaktionszeiten durchgeföhrt. Bei gleicher Temperatur ist der Prozentsatz des Zerfalls der Zeit und dem Drucke proportional.

Unter den Gasen wurden Äthan und Silan, SiH_4 , gefunden; der Gehalt an C_2H_6 nimmt zu je nach der Versuchs-Temperatur. Das Reaktionsprodukt war ein farbloses, klares Öl mit Erdgeruch. Die erste Fraktionierung ergab folgende Anteile:

I. 150—158°	80—40 %.	III. 225—244°	5—30 %.
II. 160—170°	1—4 %.	IV. > 250°	bis zu 10 %.

7) B. 19, 1023 [1886].

Die I. Fraktion (150—158°) enthält unzersetztes Tetraäthyl-silan. Mit Schwefelsäure gewaschen und über Natrium destilliert, siedete sie bei 153—157°.

$C_8H_{20}Si$. Ber. C 66.67, H 13.89, Mol.-Gew. 144.
Gef. „ 66.52, 66.49, „ 13.96, 13.94, „ (in Benzol) 143.2.

Die III. Fraktion (225—244°) enthält Hexaäthyl-disilan.

$C_{12}H_{30}Si_2$. Ber. C 62.61, H 13.04, Mol.-Gew. 230.
Gef. „ 62.45, 62.57, „ 13.18, 13.27, „ (in Benzol) 228.2.

Der im Kolben verbleibende, oberhalb 250° siedende Rückstand war ein zähes dunkles Öl und stellte zweifellos komplizierte Kondensationsprodukte dar.

II. Triäthyl-phenyl-silan.

Die Verbindung wurde nach Bygdén⁸⁾ aus Phenyl-trichlor-silan und Phenyl-magnesiumbromid in ätherischer Lösung dargestellt. Das zur Reaktion benötigte Phenyl-trichlor-silan wurde nach den Verfahren von Bygdén⁸⁾ und von Kipping⁹⁾ bereitet. Das erhaltene Triäthyl-phenyl-silan, aus der bei 237—247° siedenden Fraktion herausdestilliert, hatte den Sdp. 237—240° und d_{15}^{25} 0.906. Dieses Silan-Derivat zerfiel leichter als das symmetrische Tetraäthyl-silan. Nach 4-tägigem Erhitzen auf 300—320° ist es zu 60% gespalten und gibt eine ganze Reihe Zerfallsprodukte.

In den Gasen wurden gesättigte Kohlenwasserstoffe (bis zu 4%) und Spuren SiH_4 gefunden. Das flüssige Reaktionsprodukt, ein gelbes, grün fluoreszierendes Öl, ergab bei der Fraktionierung:

I. bis 180° (unter 760 mm). IV. 170—184° (unter 50 mm).
II. 195—216° „ 760 „ V. > 200°.
III. 140—141° „ 50 „

Die I. Fraktion (bis 180°) entwickelte bei der Einwirkung von Natrium unter schwachem Erwärmen ziemlich stark Wasserstoff, wonach anzunehmen war, daß eine sauerstoff-haltige Verbindung vorlag. Um diese zu isolieren, wurde das Öl unter Schütteln mit Natronlauge behandelt, die untere, alkalische Schicht abgetrennt, mit Salzsäure angesäuert, das obenauf schwimmende Öl über entwässertem Na_2SO_4 getrocknet und dann destilliert. Es ging zwischen 152° und 157° über (ca. 0.5 g).

Eine genaue Untersuchung des Öles war nicht möglich, man kann es aber auf Grund der Analyse, der Molekulargewichts-Bestimmung und des Geruchs für Triäthyl-silicil oder eine ihm verwandte Verbindung halten.

$C_8H_{16}OSi$. Ber. C 54.54, H 12.12, Mol.-Gew. 132.
Gef. „ 55.47, „ 11.74, „ 140.

Es entsteht wahrscheinlich unter Beteiligung des Sauerstoff-Gehalts, der die Bombe vor dem Versuch ausfüllenden Luft, denn als bei den folgenden Versuchen die Luft aus der Bombe mit Wasserstoff verdrängt wurde, ließ sich die obige Verbindung nicht mehr nachweisen. Die Rechnung ergibt, daß aus 50 ccm im Apparat enthaltenen Sauerstoffs 0.54 g Silicil entstehen können.

Nachdem das Silicil abgetrennt war, wurde die I. Fraktion einer sorgfältigen Fraktionierung unterworfen, wobei es gelang, eine bei 79—82°

⁸⁾ B. 45, 709 [1912].

⁹⁾ Journ. chem. Soc. London 91, 214ff. [1907].

siedende Fraktion herauszufractionieren, die aus Benzol bestand (20—25% des ursprünglichen Silans). Mit Nitriergemisch wurde Nitro-benzol erhalten und dieses in Anilin übergeführt, das mit Chlorkalk die violette Färbung gab. Außerdem wurde Benzol-sulfonsäure dargestellt.

Das restliche Öl wurde mit Schwefelsäure gewaschen und mit Natrium destilliert; aus der Fraktion 135—158° ließ sich dann Tetraäthyl-silan (Sdp. 147—153°) isolieren.

$C_8H_{20}Si$. Ber. C 66.67, H 13.89, Mol.-Gew. 144.
Gef. „ 66.51, 66.48, „ 13.98, 14.08, „ (in Benzol) 141.7.

Die Bildung des Tetraäthyl-silans aus dem Triäthyl-phenyl-silan zeigt die Tendenz asymmetrischer quartärer Silane zur Umgruppierung unter Bildung einer symmetrischen Struktur.

Die II. Fraktion (195—216°) enthält, ungeachtet der etwas zu niedrigen Siedetemperatur, unverändertes Triäthyl-phenyl-silan: d_{15}^{15} 0.8889 (nach Bygdén¹⁰) ist d_4^{15} 0.894).

$C_{12}H_{20}Si$. Ber. C 75.00, H 10.42, Mol.-Gew. 192.
Gef. „ 74.63, 74.82, „ 10.57, 10.72, „ (in Benzol) 194.

Das Öl dürfte nicht ganz rein sein. Mit Nitriergemisch entsteht eine dunkle, himbeerrote Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet. Salzsäure gibt eine intensive Rotfärbung. Das Öl löst sich in konz. Schwefelsäure beim Erwärmen mit schwacher Gelbfärbung.

Beide Fraktionen wurden mit größerer Sorgfalt unter 50 mm noch einmal fraktioniert.

I. 138—144°, IV. 225—240°,
II. 148—190° einige Tropfen. V. Rückstand > 250°.
III. 210—220°.

Die I. Fraktion (138—144° unter 50 mm Druck) bestand ebenfalls aus Triäthyl-phenyl-silan, was durch die Daten bestätigt wurde. Die nur kleine III. Fraktion (210—220° unter 50 mm) entspricht dem Hexaäthyl-disilan.

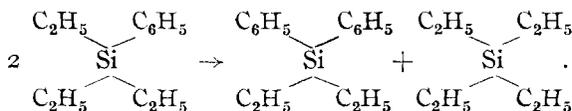
$C_{12}H_{30}Si_2$. Ber. C 62.61, H 13.04, Mol.-Gew. 230.
Gef. „ 61.93, 62.33, „ 13.36, 13.31, „ (in Benzol) 228.

Dieses Hexaäthyl-disilan kann auf zwei Wegen entstanden sein: 1. Aus Triäthyl-phenyl-silan durch Abspaltung der Phenylgruppe und Vereinigung von zwei Triäthyl-silyl-Gruppen, und 2. aus Tetraäthyl-silan durch analoge Kondensation nach Abspaltung je einer Äthylgruppe.

Die IV. Fraktion (225—240° unter 50 mm) ging unter gewöhnlichem Druck zwischen 300° und 312° über.

$C_{16}H_{20}Si$. Ber. C 75.92, H 9.26, Mol.-Gew. 216.
Gef. „ 74.99, 75.26, „ 9.30, 9.20, „ 215.8.

Auf Grund der gefundenen Analysenzahlen kann man das gelbliche, charakteristisch riechende Öl als Diäthyl-diphenyl-silan ansprechen, das aus 2 Mol. Triäthyl-phenyl-silan durch Austausch der Gruppen entstanden ist:



¹⁰) B. 45, 711 [1912].

Die V. Fraktion ($>250^{\circ}$ unter 50 mm) siedete unter 50 mm bei $251-266^{\circ}$; sie besaß Konsistenz und Farbe von flüssigem Honig. Es gelang nicht, die Struktur dieses Produktes sicher aufzuklären, jedoch läßt sich auf Grund einer Molekulargewichts-Bestimmung schließen, daß ein Dimeres der Ausgangsverbindung, des Triäthyl-phenyl-silans, vorliegt.

$C_{12}H_{20}Si$. Ber. Mol.-Gew. 192. Gef. Mol.-Gew. (in Benzol) 382—386.

Die Analysen führten zu keinen übereinstimmenden Resultaten: Gef. C 58.73, —, 56.97, 56.85, 57.38, 57.30, H 9.80, 9.88, 9.20, 9.40, 9.37, 9.50, so daß es nicht möglich ist, aus ihren Ergebnissen eine Formel abzuleiten.

III. Tetraphenyl-silan.

Das Tetraphenyl-silan wurde nach Polis¹¹⁾ aus $SiCl_4$ und $C_6H_5.Cl$ durch Einwirkung von Natrium in ätherischer Lösung dargestellt. Nachdem das Natrium in Alkohol gelöst war, wurde der pulverige Niederschlag in Benzol aufgenommen und die Kieselsäure abgesogen. Nach dem Umkrystallisieren wurden weiße Krystalle (Schmp. 228°) erhalten. Ein Versuch, das Tetraphenyl-silan aus Phenyl-trichlor-silan und Phenyl-magnesiumbromid nach Grignard darzustellen, mißlang.

Infolge äußerster Beständigkeit der Verbindung wurde eine Reihe von Versuchen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt:

- | | | | | |
|----|-----------------------------|-----------------------|------------------|----------------------------|
| 1. | $t^{\circ} = 230^{\circ}$. | Anfangsdruck: 96 Atm. | Dauer: 144 Stdn. | Keine Reaktion. |
| 2. | $t^{\circ} = 350^{\circ}$. | „ 80 „ | „ 72 „ | Keine Änderung des Silans. |
| 3. | $t^{\circ} = 380^{\circ}$. | „ 80 „ | „ 53 „ | Keine Änderung. |
| 4. | $t^{\circ} = 400^{\circ}$. | „ 60 „ | „ 48 „ | Keine Änderung. |
| 5. | $t^{\circ} = 450^{\circ}$. | Druck: 75 Atm. | Dauer: 192 Stdn. | |

Ein Teil des Tetraphenyl-silans war in schönen, weißen, glänzenden Nadeln sublimiert; die aus Benzol umkrystallisierte Verbindung schmolz bei 234° . Die Krystalle fühlen sich etwas ölig an und hinterlassen auf dem Papier eine Spur. Weder Benzol noch Diphenyl konnten nachgewiesen werden. Eine merkliche Zersetzung wurde nicht beobachtet.

6. $t^{\circ} = 490^{\circ}$. Druck: 60 Atm. Dauer: 96 Stdn.

Die Gase enthalten Grenzkohlenwasserstoffe und wenig SiH_4 . Am Stöpsel des Gefäßes fand sich ein weißes, nadelförmiges Sublimat, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmp. 234° aufwies.

Der Inhalt des Röhrchens besteht aus Krystallen mit schwarzen Einschlüssen. Der ätherische Auszug ist gelb gefärbt, beim Verdunsten des Äthers bildet sich ein öliges Häutchen an der Oberfläche der Krystallierschale. Die Krystalle sind in Benzol und in Äther unlöslich (also kein Tetraphenyl-silan), sie lösen sich auch nicht in siedendem Xylol (kein Hexaphenyl-disilan), desgl. nicht in Aceton, Solventnaphtha, Alkohol, Toluol, Triäthyl-phenyl-silan und Naphthalin. Beim Eintragen in eine Flamme sintert das Pulver ein wenig und verwandelt sich in eine schwarze Perle. Es ist weder destillierbar noch sublimierbar (das Tetraphenyl-silan kann schön sublimiert werden). Unter dem Mikroskop sind weiße Krystall-Anhäufungen mit schwarzen Einschlüssen und kleine Öl-Tröpfchen sichtbar. Die Einschlüsse sind in Natronlauge und in Säuren unlöslich (kein amorphes Silicium).

¹¹⁾ B. 18, 1540 [1885].

Wahrscheinlich ist unter dem Einfluß des Druckes und der hohen Temperatur eine tiefgehende Kondensation unter Bildung sehr komplizierter Stoffe eingetreten, die nicht untersucht werden konnten. Zwecks Spaltung der Kondensationsprodukte wurden 5.0 g Substanz mit 15 ccm Benzol im zugeschmolzenen Rohr 3 Stdn. erhitzt, es wurde jedoch keine Änderung der Verbindung beobachtet, das Benzol hatte gar nichts gelöst.

Die vorliegende Arbeit ist die erste in einer Reihe von Untersuchungen über silicium-organische Verbindungen, die wir vom Standpunkt der Beständigkeit der Bindungen Si-C und Si-O-Si zu studieren beabsichtigen.

Zusammenfassung.

1. Tetraäthyl-silan spaltet unter Wasserstoff-Druck bei 350—360° Äthan ab und geht in Hexaäthyl-disilan über.
2. Triäthyl-phenyl-silan erleidet unter analogen Bedingungen eine tiefgehende Veränderung. Unter Abspaltung von Benzol geht es in Hexaäthyl-disilan über, daneben findet in 2 Mol. Radikal-Austausch statt, der zur Bildung von Diäthyl-diphenyl-silan und Tetraäthyl-silan führt. Außerdem findet eine tiefgehende Kondensation statt.
3. Tetraphenyl-silan ist in den Temperatur-Grenzen 260—450° völlig beständig, bei 490° aber verwandelt es sich in eine unbekannte, in keinem der üblichen Lösungsmittel lösliche, nicht schmelzbare, nicht destillierbare und auch nicht sublimierbare Verbindung. Wahrscheinlich findet hier eine sehr tiefgreifende Kondensation statt.
4. Asymmetrische Silan-Derivate haben die Neigung, unter den Versuchs-Bedingungen symmetrische Struktur anzunehmen.

Leningrad, 10. September 1928.

187. N. A. Orlow und M. A. Belopolsky: Pyrogene Zersetzung der Perhydride des Fluorens und Acenaphthens unter Wasserstoff-Druck.

[Aus d. Chem. Institut d. Akademie d. Wissenschaften in Leningrad.]
(Eingegangen am 14. März 1929.)

In den früheren Mitteilungen des einen von uns¹⁾ wurde der Verlauf der Umwandlungen bei einigen kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen unter der Einwirkung von starkem Wasserstoff-Druck und hohen Temperaturen untersucht. Hierbei zeigte sich, daß die partielle Hydrierung, welche als erste Stufe des Prozesses zu betrachten ist, eine Verminderung der Festigkeit des Moleküls verursacht, die bei längerer Dauer des Vorganges eine Sprengung der Bindungen zwischen den so entstandenen Methylengruppen zur Folge hat. In der vorliegenden Arbeit erschien es uns interessant, einige perhydrierte Kohlenwasserstoffe mit kondensierten Ringen — die sog. Polynaphthene — denselben Versuchs-Bedingungen auszusetzen. Dieses Interesse ist im besonderen damit begründet, daß die in Rede stehenden Perhydride einen wichtigen Bestandteil mancher Rohstoffe bilden, die im technischen Großbetriebe thermischen Einwirkungen mancherlei Art unterworfen werden.

¹⁾ B. 60, 1950 [1927]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 60, 1147 [1928].