

b) *Aus den Indoliden*: Reduktion und Zersetzung erfolgten analog den *N*-Methylaniliden, wobei jedoch an Stelle des Tetrahydrofurans Äther als Lösungsmittel verwendet wurde. Die 2.4-Dinitrophenylhydrazon-hydrochloride fielen hier teils ölig an und waren stark mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin-hydrochlorid verunreinigt (Einzelheiten Tab. 2).

c) *Aus den Carbazoliden*: Die Hydrochloride der Carbazolide wurden in äther. Suspension reduziert. Nach der Zersetzung mit Salzsäure/2.4-Dinitrophenylhydrazin wurde von den Hydrochloriden der Dinitrophenylhydrazone das Carbazol, das als Verunreinigung beige-mengt war, durch Sublimation entfernt (Tab. 2).

ECKHARD BONITZ¹⁾

Lepidoide, VI²⁾

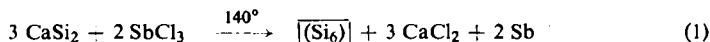
Ein neuer Weg zur Herstellung von aktivem Silicium oder Siliciummonochlorid

Aus dem Institut für Siliciumchemie der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 22. Juli 1960)

Aktives Silicium erhält man als dunkelbraunes, pyrophores Pulver im Gemisch mit Calciumchlorid durch Einwirkung von 1 Mol. Cl₂ auf eine Suspension von CaSi₂ in CCl₄ bei 20–40°. Durch Umsetzung mit einem weiteren Mol. Cl₂ entsteht daraus bei 40–60° braunrotes bis ziegelrotes *Siliciummonochlorid*. Mit Wasser wie mit Methanol reagieren beide Stoffe unter Feuererscheinung. Es sind sog. Lepidoide, d. h. Feststoffe mit Lamellenstruktur, welche die größte innere Oberfläche besitzen, die möglich ist.

H. KAUTSKY und L. HAASE³⁾ berichten über „zweidimensionale Siliciumkristalle“, die durch Abbau von CaSi₂ mit 10-proz. SbCl₃-Lösung in *o*-Dichlorbenzol bei etwa 140° erhalten werden⁴⁾.



SbCl₃ oxydiert silicidisch vorliegendes, d. h. im Kristall negativ geladenes Silicium $\text{>}\overset{\ominus}{\text{Si}}\text{Ca}^{2\oplus}\overset{\ominus}{\text{Si}}\text{<}$ zu elementarem Silicium und wird selbst zu elementarem Antimon reduziert, welches anschließend bei Raumtemperatur mit Jodlösung in Chloroform in SbJ₃ übergeführt und mit Benzol herausgelöst wird. Zur Herstellung des Siliciums sind äquimolare Jodmengen erforderlich. Nach dieser Methode hergestelltes aktives Silicium reagiert bei Raumtemperatur mit Luftsauerstoff, wobei seine braune Farbe ausbleicht. Es entzündet sich in Chloratmosphäre wie mit Wasser und wird von Alkohol in der Wärme unter Esterbildung angegriffen. Bei gewöhnlicher Temperatur reagiert es kaum mit Alkohol.

¹⁾ Jetzt Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen/Rhein.

²⁾ V. Mitteil.: H. PFLÉGER und H. KAUTSKY, Kolloid-Z. 169, 11 [1960].

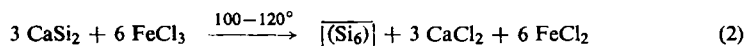
³⁾ Chem. Ber. 86, 1226 [1953].

⁴⁾ Bez. der Formulierung $[\text{Si}_6]$ s. H. KAUTSKY, Z. Naturforsch. 7b, 174 [1952].

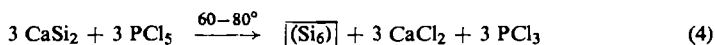
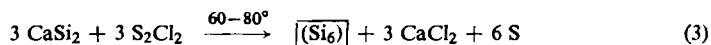
Ziel der vorliegenden Arbeit war, eine einfache Methode zur Herstellung von aktivem Silicium aus CaSi_2 zu entwickeln, um den interessanten Stoff in präparativen Mengen zugänglich zu machen.

Da das von Kautsky und Haase gefundene aktive Silicium mit Luftsauerstoff reagiert, war diese Eigenschaft in noch stärkerem Maße vom CaSi_2 zu erwarten, weil silicidisches Silicium eine höhere Reduktionsstufe des elementaren Siliciums darstellt. Deshalb wurden alle hier geschilderten Untersuchungen unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Es wurde eine Arbeitstechnik angewandt, wie sie K. ZIEGLER⁵⁾ für die Herstellung von Alkalimetallhydriden beschreibt: Das eingesetzte CaSi_2 wird in einem inerten Lösungsmittel auf der Schwingmühle unter Stickstoff als Schutzgas vermahlen. Auf diese Weise werden die während des Mahlprozesses entstehenden frischen Kristalloberflächen vor Luftyoxidation geschützt und zeigen daher ungewöhnliche Reaktionsfähigkeit.

So wurde gefunden, daß die Reaktion (1) bereits bei $40-60^\circ$ mit der stöchiometrischen Menge Antimontrichlorid quantitativ abläuft, wenn eine derartig hergestellte Calciumsilicid-Suspension in Tetrachlorkohlenstoff eingesetzt wird. Arbeitet man in Tetrachloräthan-Suspension, so gelingt die Bildung von aktivem Silicium mit wasserfreiem Eisen(III)-chlorid:



Aber auch Nichtmetallchloride, wie S_2Cl_2 oder PCl_5 geben ähnliche Reaktionen:



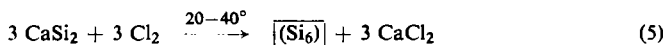
Zur präparativen Darstellung von aktivem Silicium ist lediglich die Umsetzung mit Phosphorpentachlorid bedingt geeignet. Das entstehende Phosphortrichlorid ist unter den Reaktionsbedingungen gegenüber aktivem Silicium indifferent genug und kann mit Hilfe von Tetrachlorkohlenstoff oder Tetrachloräthan vom Silicium abgetrennt werden. Man erhält aber nur dann phosphorfreies aktives Silicium, wenn man frisch aufgeschmolzenes CaSi_2 und unter Stickstoff hergestelltes PCl_5 verwendet, da extrem wasserfrei gearbeitet werden muß.

Die Abtrennung von FeCl_2 (s. Gl. (2)) mit Hilfe von Aceton gelingt nicht, da Aceton nicht indifferent genug ist. Auch das Herauslösen des Schwefels (s. Gl. (3)) durch Schwefelkohlenstoff gelingt nur unvollkommen. Bemerkenswert ist das Reaktionsvermögen des aktiven Siliciums gegenüber elementarem Schwefel. Die Reaktion beginnt etwa ab 120° und verläuft oberhalb von 150° unter Feuererscheinung, wobei Siliciumsulfide entstehen. Die glatte Bildung von aktivem Silicium durch Einwirkung von Nichtmetallchloriden auf Calciumdisilicid regte dazu an, die direkte Chloreinwirkung auf CaSi_2 -Suspensionen in gegenüber Chlor indifferenten Flüssigkeiten zu untersuchen.

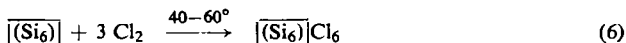
Eine CaSi_2 -Suspension in Tetrachlorkohlenstoff reagiert bereits bei 20° lebhaft mit gasförmig eingeleitetem Chlor. Gemäß Gl. (5) entsteht ausschließlich CaCl_2 und

⁵⁾ K. ZIEGLER und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 589, 110 [1954].

die zwischen die Calciumionen eingelagerten Siliciumnetze werden unsubstituiert freigelegt:



Entnimmt man von Zeit zu Zeit Proben der Reaktionsmischung, entfernt Tetrachlorkohlenstoff durch mehrmaliges Auswaschen unter Luftausschluß mit Pentan auf der Zentrifuge, befeuchtet die Festsubstanz mit Methanol und zersetzt mit Wasser, so läßt sich der Ablauf der Reaktion (5) durch p_{H} -Messung des Hydrolysewassers verfolgen. Solange noch unverändertes CaSi_2 zugegen ist, wird infolge Calciumhydroxydbildung alkalische Reaktion beobachtet. Sobald dagegen Chlorsubstitution eingetreten ist, d. h. die Präparate Si-Cl-Bindungen enthalten, entsteht bei der Hydrolyse freie Salzsäure. Bei einem Calciumsilicid, das etwa zu 85–90% der Formel CaSi_2 entspricht, beobachtet man Chlorsubstitution, wenn etwa 80% der berechneten Chlormenge reagiert haben. Vermahlt man nun die Reaktionsmischung unter Luftausschluß erneut auf der Schwingmühle, so werden anschließend weitere 10% Chlor aufgenommen, bis das Hydrolysewasser $p_{\text{H}} < 5$ zeigt, d. h., die Reaktion (5) läßt sich etwa zu 90% verwirklichen und 10% des eingesetzten CaSi_2 bleiben unverändert. Beim Fortsetzen der Chloreinwirkung reagiert auch noch das restliche CaSi_2 , aber es schließt sich unmittelbar die allmähliche Chlorsubstitution des freigelegten Siliciums bis zum $[\text{Si}_6]\text{Cl}_6$, einem ebenfalls lepidoiden Siliciummonochlorid an, welches bereits von Kautsky und Haase bei der Reaktion mit SbCl_3 beobachtet wurde:



Diese Reaktion verläuft nicht so rasch wie die Reaktion (5), weshalb man zweckmäßig bei 40–60° arbeitet. Das erhaltene Siliciummonochlorid ist in CCl_4 -Suspension bis 60° gegen gelöstes Chlor relativ beständig ⁶⁾.

Die Chlorierung einer Calciumdisilicid-Suspension ist ein ungewöhnlicher Vorgang: Ein fester, vollständig unlöslicher Stoff reagiert bei gewöhnlichem Druck quantitativ mit einem Gas unter Bildung eines zweiten festen Stoffes, der seinerseits nochmals mit der gleichen stöchiometrischen Menge des Gases reagiert und in einen dritten, ebenfalls festen unlöslichen Stoff übergeht.

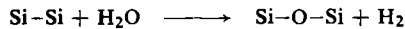
Während der Reaktion verändert sich die Färbung der Suspension von Graphitgrau über Mattschwarz nach Dunkelbraun. Sobald die Chlorsubstitution eingetreten ist, wird die Färbung Rotbraun und schließlich Ziegel- bis Orangerot. Das aktive Silicium zeigt unter dem Mikroskop aufgequollene Kristallblättchen mit paralleler Schichtung. Die Blättchen lassen in dünner Schicht das Licht bernsteinfarben durchscheinen. Bei Luftzutritt bleichen diese rasch aus. Als dunkle Partikeln bleiben lediglich unverändertes Calciumdisilicid und dessen Verunreinigungen (gewöhnliches Si und Ferrosilicium) zurück. Nach einem Vorschlag von H. KAUTSKY wäre folgender Reaktionsmechanismus denkbar: Chlor wird auf den Basisflächen der CaSi_2 -Kristallblättchen adsorbiert und entzieht den negativ geladenen Siliciumnetzen Elektronen,

⁶⁾ Bei längerem Einwirken höherer Chlorkonzentrationen bei Temperaturen $\geq 60^\circ$, besonders in Gegenwart feinverteilter Schwermetalle, wie Fe, Cu, Ni, entstehen aus dem festen unlöslichen Siliciummonochlorid halogenreichere Polysiliciumchloride, die größtenteils in Tetrachlorkohlenstoff löslich sind.

wodurch Chloridionen entstehen, die mit den im Gitter des CaSi_2 vorhandenen Calciumionen in Beziehung treten. Die dazwischen befindlichen Siliciumschichten haben durch den Elektronenzug ihren negativen Ladungszustand verloren und sind elektrisch neutral geworden. Damit sind die Gitterkräfte, die den Kristall ursprünglich zusammengehalten haben, aufgehoben. Da ein Transport der Ionen mit Hilfe des Lösungsmittels sehr unwahrscheinlich ist, wird angenommen, daß die Ionen auf den Siliciumschichten die Beweglichkeit besitzen, welche zu ihrer Vereinigung ausreicht.

CaCl_2 tritt als Begleitsubstanz des aktiven Siliciums sowie des daraus hergestellten Siliciummonochlorids auf. Ein Lösungsmittel für CaCl_2 , das aktives Silicium unverändert zurückläßt, konnte nicht gefunden werden. Beim Befeuchten des aktiven Siliciums mit trockenem Methanol entzündet es sich rasch. Bedeckt man die Substanz mit viel Methanol, so wird zunächst lebhaft Wasserstoff entwickelt und nach kurzer Zeit tritt Verglühen ein. Die Reaktion mit Wasser verläuft noch heftiger. Dimethylformamid, das in der Wärme CaCl_2 löst, ist nicht indifferent genug. Äthylaluminiumsesquichlorid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, das CaCl_2 unter Komplexbildung löst, ist versucht worden. Doch sind zur Komplexbildung Temperaturen von $> 150^\circ$ erforderlich, so daß Veränderungen eintreten. Ein Abtrennen von CaCl_2 auf Grund von Dichteunterschieden ist ebenfalls unmöglich, da die Siliciumblättchen zu innig damit durchsetzt sind.

Zur Gehaltsbestimmung der Si-Si-Bindungen in den Präparaten, ist die mit Laugen entwickelte Wasserstoffmenge vorgeschlagen worden^{3,7)}:



Die Methode geht von der Annahme aus, daß die das aktive Silicium begleitenden Verunreinigungen, insbesondere restliches CaSi_2 und gewöhnliches Silicium, nicht mitreagieren. Es hat sich gezeigt, daß das nur für ein CaSi_2 zutrifft, das zuvor der Luft ausgesetzt war. Ein unter Luftausschluß zerkleinertes CaSi_2 reagiert mit Wasser sehr heftig unter Wasserstoffentwicklung⁸⁾. Sogar gewöhnliches Silicium, das in Tetrachlorkohlenstoff vermahlen und bei $40-60^\circ$ mit Chlor behandelt wurde, entwickelt mit wäßrigem Ammoniak lebhaft Wasserstoff. Die erhaltenen Wasserstoffwerte liegen daher stets höher, als nach der vom CaSi_2 aufgenommenen Chlormenge erwartet werden kann.

Herrn Professor KAUTSKY danke ich sehr herzlich für die freundliche Aufnahme in seinem Institut, für Überlassung des Themas und die zahlreichen Anregungen und Ratschläge bei der Durchführung der Untersuchungen. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danke ich für die gewährte Unterstützung.

⁷⁾ CaSi_2 -Analysen s. H. PFLGER, Diplomarbeit Univ. Marburg 1957.

⁸⁾ Es muß dringend davor gewarnt werden, CaSi_2 in sauerstoffhaltigen Flüssigkeiten, wie Wasser oder Alkoholen zu vermahlen. Auch eingetrocknete CaSi_2 -Suspensionen sind selbstentzündlich.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ausgangsprodukte: Das verwendete *Calciumdisilicid* hatte folgende Zusammensetzung⁷⁾:

CaSi ₂	89.88 %	FeSi ₂	0.44 %
gewöhnliches Si	8.78 %	Sauerstoff	0.99 %

Tetrachloräthan (Sdp. 146°) und *Tetrachlorkohlenstoff* (Sdp. 76°) wurden mit P₂O₅ getrocknet und destilliert. Zur Entfernung restlicher Feuchtigkeitsspuren wurde unter Belichtung mit Chlor behandelt, anschließend unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und so lange Stickstoff hindurchgeleitet, bis die Flüssigkeit gegenüber feuchtem p_H-Papier neutral reagierte. Pentan wurde durch Kreislaufdestillation über Kalium/Natrium-Legierung getrocknet.

CaSi₂-Suspensionen wurden teils auf einer Schleudermühle (System Bloch-Rosetti, Fa. W. E. Vetter, Heidelberg), teils auf einer Schwingmühle (Type „Vibrator“, Fa. Siebtechnik, Mülheim/Ruhr) hergestellt. Die in Stahlgefäßen mit Stahlkugeln erhaltenen Suspensionen reagierten besser als die in Porzellangefäßen mit Porzellankugeln hergestellten. Der Metallabrieb katalysiert offensichtlich die Reaktionen. Die Mahlgefäße aus Stahl waren wassergekühlt und offen. Die Luft wurde durch Überleiten von Stickstoff ferngehalten.

Aktives Silicium: 108 g *Calciumdisilicid* (89.9% CaSi₂) werden in 500 ccm Tetrachlorkohlenstoff (p. a., Merck) vermahlen, bis die Teilchengröße < 10μ beträgt. Die erhaltene Suspension gibt man unter N₂ in einen 2-l-Dreihalskolben mit Rührer, Gaseinleitrohr, Rückflußkühler und Thermometer und füllt mit Tetrachlorkohlenstoff auf 1.5 l auf. Unter lebhaftem Rühren werden aus einer Bombe, die auf einer Waage steht, 71 g Chlor in dem Maße eingeleitet, daß das Chlor quantitativ absorbiert wird. Die Reaktion setzt bei 15 bis 20° ohne Verzögerung unter Selbsterwärmung ein. Durch Kühlen hält man die Temperatur zunächst auf etwa 30°. Eine Chloransammlung in der Lösung muß auf jeden Fall vermieden werden. Man unterbricht das Cl₂-Einleiten und Rühren kurze Zeit und beobachtet nach Absetzen der Suspension die Färbung des CCl₄, die keine gelbe Chlorfarbe zeigen darf. Gegen Ende der Reaktion steigert man die Temperatur allmählich auf 40°. Bei Teilchengrößen um 1μ dauert die Reaktion etwa 1/2 bis 1 Stde., bei Größen um 10μ etwa 2 bis 6 Stdn. Will man die Bildung von Si—Cl-Bindungen vollständig vermeiden, so unterbricht man die Reaktion, wenn etwa 2/3 der berechneten Chlormenge eingeleitet sind, vermahlt erneut und setzt anschließend die Chlorierung fort. Die dunkelbraune Suspension wird auf der Zentrifuge abgeschleudert und 3—4 mal mit Pentan gewaschen. Die pentanfeuchte Substanz kann i. Hochvak. bei Raumtemperatur getrocknet werden, ist dann aber wegen ihrer Luftempfindlichkeit schwierig zu handhaben. Zweckmäßig bewahrt man das *aktive Silicium* als Kohlenwasserstoff-Suspension auf.

Anstelle von gasförmigem Chlor kann auch eine PCl₅-Suspension in CCl₄ verwendet werden, hergestellt durch Einleiten von 71 g Cl₂ in eine Lösung von 137 g PCl₃ in 750 ccm Tetrachlorkohlenstoff; sie wird in kleinen Anteilen in die gut gerührte CaSi₂-Suspension gegeben.

Für größere Ansätze ist es empfehlenswert, CaSi₂ in Hexan zu vermahlen und auf der Zentrifuge das Hexan durch Tetrachlorkohlenstoff auszutauschen. CCl₄ ist nicht absolut inert, man findet beim Destillieren des gebrauchten CCl₄ im Rückstand geringe Mengen Hexachloräthan. Bei Temperaturen > 100°, besonders in Gegenwart von fein verteiltem Kupfer, können CaSi₂, [Si₆], [Si₆]Cl₆ sowie andere Polysiliciumhalogenide mit CCl₄ explosionsartig reagieren, wobei ein Teil des CCl₄ in Ruß und elementares Chlor zerfällt. Zweckmäßig ersetzt man daher CCl₄ oder Cl₂CH—CHCl₂ durch SiCl₄ oder Si₂Cl₆.

Das reaktionsfähigste aktive Silicium erhält man durch Vermahlen von CaSi₂ in *Silicium-tetrachlorid*, in dem anschließend bei 20—40° chloriert wird. Die Präparate enthalten nach

Waschen mit Pentan auf der Zentrifuge und Trocknen i. Hochvak. stets noch etwas Si—Cl-Bindungen.

Zur Herstellung von *Siliciummonochlorid* setzt man die oben beschriebene Chloreinwirkung auf eine CaSi_2 -Suspension bei 40—60° in CCl_4 fort, bis ein zweites Mol. Cl_2 aufgenommen ist; dann wird in gleicher Weise aufgearbeitet, wie oben beschrieben.

WILLIAM A. BONNER und WOLFGANG MEYER ZU RECKENDORF

Verbindungen mit Thiazolidinstruktur aus Hexosen und 2-Mercapto-äthylamin*)

Aus dem Dept. of Chemistry, Stanford University, Stanford, Calif., USA

(Eingegangen am 22. Juli 1960)

D-Glucose, D-Galaktose, D-Mannose und 4.6-Benzal- α -D-glucose reagierten mit 2-Mercapto-äthylamin unter Bildung von Thiazolidin-Derivaten. Der Konstitutionsbeweis wurde durch Desulfurierung der Acetate mit Raney-Nickel erbracht, die zu den entsprechenden Hexitderivaten führte. Der aus dem Glucosederivat III entstehende 1-[N-Äthyl-acetamino]-2.3.4.5.6-penta-O-acetyl-1-desoxy-D-sorbit (IV) wurde auf einem unabhängigen Wege aus 1-Äthylamino-1-desoxy-D-glucose erhalten.

N-Glykoside und deren Amadori-Umlagerungsprodukte sind mit den verschiedensten Aminkomponenten dargestellt worden. Besonderes Interesse beanspruchen in neuester Zeit Kondensationsprodukte aus Hexosen und Aminosäuren¹⁾, auf deren physiologische Bedeutung K. HEYNS und H. PAULSEN²⁾ vor kurzem hingewiesen haben. Eine Sonderstellung unter den Aminosäuren nehmen diejenigen ein, die zwei reaktionsfähige Gruppen in α - und β -Stellung enthalten, d. h. Serin und Cystein. Reaktionsprodukte des Cysteins mit verschiedenen Hexosen wurden bereits von M. P. SCHUBERT³⁾ beschrieben. Ihre Synthese wurde vor kurzem durch G. WEITZEL und Mitarbb.⁴⁾ verbessert und ihre Eigenschaften als Komplexbildner untersucht. Die Konstitution dieser Verbindungen, die durch Kochen der Komponenten in Methanol sehr einfach darzustellen sind, wurde bisher nicht bewiesen. Aus ihren Eigenschaften wurde geschlossen, daß sowohl die Amino- als auch die Mercapto-gruppe mit dem C-Atom 1 der Hexosen unter Bildung eines Thiazolidinringes reagiert

*) Die Autoren danken dem U. S. Army Medical Research and Development Command (Contract No. DA-49-193-MD-2070) für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

¹⁾ F. MICHEEL und A. KLEMER, Chem. Ber. **85**, 1083 [1952]; G. WEITZEL, H. U. GEYER und A.-M. FRETZDORFF, ebenda **90**, 1153 [1957]; K. HEYNS und H. BREUER, ebenda **91**, 2750 [1958]; F. MICHEEL und A. FROWEIN, ebenda **92**, 304 [1959].

²⁾ Liebigs Ann. Chem. **622**, 160 [1959]. ³⁾ J. biol. Chemistry **130**, 601 [1939].

⁴⁾ G. WEITZEL, J. ENGELMANN und A.-M. FRETZDORFF, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **315**, 236 [1959].