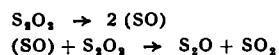
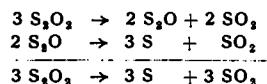


diskutiert dann im einzelnen die Frage, ob dieses Dischwefelmonoxyd  $S_2O$  als Primärprodukt der Verbrennung oder auf Grund einer zuerst von *Rao* angegebenen Umsetzung zwischen  $SO$  und  $S_2O_2$  gebildet worden ist:



Nach diesem Reaktionsmechanismus entsteht  $SO$  nur als instabiles Dissoziationsprodukt, das sich sofort mit überschüssigem  $S_2O_2$  weiter zu  $S_2O$  und  $SO_2$  umsetzt. Zur Klärung der Verhältnisse wird von *Murthy* die thermische Zersetzung der erhaltenen Verbrennungsprodukte bei konstanter Temperatur untersucht und die dabei auftretende Druckänderung messend verfolgt. Die in Frage stehenden Zersetzungsreaktionen sind die folgenden:

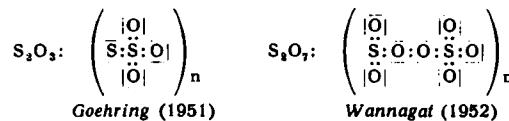


Bei Anwesenheit von  $S_2O_2$  allein wäre zunächst eine Druckerhöhung um ein Drittel seines anfänglichen Partialdruckes zu erwarten. Mit zunehmender Zersetzung des gebildeten  $S_2O$  sollte wegen des damit verbundenen Druckabfalls schließlich wieder der Anfangsdruck erreicht werden, wie dies aus der Bruttoreaktionsgleichung zu ersehen ist. Beobachtet wurde nun tatsächlich ein anfänglicher Anstieg des Druckes und ein etwas später einsetzender Abfall, der jedoch nach vollständiger Zersetzung des  $S_2O$  bei allen Versuchen zu Endwerten führte, die unter dem Ausgangsdruck des Systems lagen. Der Autor schließt daraus, daß eine gewisse Menge  $S_2O$  in den Verbrennungsprodukten von vornherein vorlag. Die Messungen werden dementsprechend auch quantitativ zu einer Berechnung des Mengenverhältnisses von primär gebildetem  $S_2O$  zu  $S_2O_2$  ausgewertet, das zwischen 1,05 und 1,5 in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen liegt. Auf Grund von spektroskopischen Befunden wird angenommen, daß monomeres  $SO$  in den gasförmigen Reaktionsprodukten nicht in merklicher Konzentration enthalten ist.

Allerdings muß demgegenüber eine Arbeit von *Evans, Scott* und *Huston*<sup>70</sup>), gleichfalls aus dem Jahre 1952 erwähnt werden, die aus Untersuchungen über das in der Glimmentladung aus  $S$  und  $SO_2$  gewonnene Reaktionsprodukt schließen, daß dieses aus einem Gemisch von  $SO$  und  $S_2O_2$  besteht, welches nach Verlassen des Entladungsrohres keine merkliche weitere Dimerisierung erleidet. Eine Klärung dieser unterschiedlichen Befunde wird nur durch neue experimentelle Untersuchungen über diese zweifellos außerordentlich komplexen Reaktionsprozesse möglich sein.

Von *Murthy*<sup>67</sup>) werden dann in einer Reihe weiterer Arbeiten die Reaktionen sowohl der Verbrennungsprodukte (d. h. der Mischung  $S_2O_2 + S_2O$ ) als auch des Dischwefelmonoxyds allein eingehend studiert, auf die hier nur hingewiesen werden soll.

2.) Von weiteren Untersuchungen über das System Schwefel-Sauerstoff sind noch die Arbeiten von *Goehring*<sup>71</sup>) über das  $S_2O_3$  und von *Wannagat*<sup>72</sup>) über das  $S_2O$  zu erwähnen, durch welche die Eigenschaften und insbesondere die Fragen nach der Konstitution dieser Verbindungen einer endgültigen Klärung zugeführt werden konnten. Im folgenden sind die von den genannten Autoren vorgeschlagenen Strukturformeln dieser Verbindungen wiedergegeben.



Das  $S_2O_3$  stellt demnach ein polymeres Addukt von Schwefel an  $SO_3$  dar. Das  $S_2O$  ist gleichfalls eine polymere, kettenförmig gebaute Substanz, die sich vom  $\beta$ - $SO_3$  durch teilweisen Ersatz der Sauerstoff-Brücken durch  $O_2$ -Brücken ableitet, welche in der Makromolekül statistisch verteilt sind.

Eingeg. am 24. März 1955 [A 649]

<sup>70</sup>) E. A. Evans, A. B. Scott u. J. L. Huston, J. Amer. chem. Soc. 74, 5525 [1952].

<sup>71</sup>) M. Goehring, Z. anorg. allg. Chem. 265, 312 [1951].

<sup>72</sup>) U. Wannagat, ebenda 268, 69 [1952].

## Zur Kenntnis der Schwefel-Modifikationen

Von Prof. Dr. PETER W. SCHENK\*)

Zentrallaboratorium der Kali-Chemie A.G., Hannover

Beim Abschrecken hoherhitzter Schwefel-Schmelzen entsteht der in Schwefelkohlenstoff unlösliche  $S_{\mu}$ . Abschrecktemperatur und Anwesenheit von Verunreinigungen bestimmen den Anteil an  $S_{\mu}$  in der abgeschreckten Schmelze. Der zunächst plastische  $S_{\mu}$  erhärtet, wobei er kristallin wird. Er ist lichtempfindlich und wandelt sich besonders bei erhöhter Temperatur in gewöhnlichen Schwefel um.

Viscositätsverhalten und  $S_{\mu}$ -Bildung in der Schwefel-Schmelze werden gedeutet.

### Einleitung

Durch Abschrecken einer auf über 200 °C erhitzten Schwefel-Schmelze oder von Schwefel-Dampf erhält man bekanntlich eine plastisch-elastische Zustandsform des Schwefels, die in Schwefelkohlenstoff nur teilweise löslich ist und ein etwas satteres Gelb als der normale Schwefel zeigt. Der Farbvertiefung entspricht eine etwas größere elektrische Leitfähigkeit des unlöslichen Schwefels gegenüber dem löslichen.

Der unlösliche Anteil wird nach dem Vorschlag von *A. Smith*<sup>1</sup>) gewöhnlich als  $S_{\mu}$  bezeichnet, während der lösliche Anteil ziemlich summarisch als  $S_{\lambda}$  zusammengefaßt

wird. Die genauere Untersuchung des löslichen Anteils hat jedoch ergeben, daß in ihm mindestens zwei Schwefel-Formen mit verschiedener Löslichkeit enthalten sind, deren eine aus der  $CS_2$ -Lösung bei Tiefkühlung als normaler rhombischer Schwefel auskristallisiert, während die andere in Lösung bleibt und beim Einengen als zähe bis ölige tiefgelbe Masse erhalten werden kann. Sie wird nach *A. H. W. Aten*<sup>2</sup>) als  $S_{\gamma}$  bezeichnet und wandelt sich allmählich in  $S_{\mu}$  um. Sie ist auch dafür verantwortlich, daß Schwefel je nach der thermischen Vorgeschichte einen Schmelzpunkt zwischen 119,25 °C, dem „idealen“ und 114,5 °C, dem „natürlichen“ Schmelzpunkt zeigt<sup>3</sup>). Der

<sup>1</sup>) A. H. W. Aten, ebenda 83, 442 [1913]; 86, 1 [1914]; 88, 337 [1914].

<sup>2</sup>) E. Beckmann u. C. R. Platzmann, Z. anorg. allg. Chem. 102, 201 [1918]. C. R. Platzmann, Bull. Chem. Soc. Japan 5, 43 [1930].

\*) Zusammenfassung; erscheint ausführlich an anderer Stelle.  
1) A. Smith, Z. physik. Chem. 54, 257 [1906].

in der Schmelze gebildete  $S\pi$  erniedrigt den Schmelzpunkt des monoklinen Schwefels auf 114,5 °C, und da man nach Umwandlung den  $S\pi$  als  $S\mu$  bei der Extraktion mit  $CS_2$  nachher gewinnen kann (ca. 3,5% in der Gleichgewichtsflüssigkeit am „natürlichen“ Schmelzpunkt) ergibt sich mit der kryoskopischen Konstanten des Schwefels ein Molekulgewicht des  $S\pi$  etwa entsprechend  $S_6$ , jedoch kann die Natur des  $S\pi$  mit dieser Feststellung noch keineswegs als geklärt angesehen werden. Eines kann jedoch als sicher gelten, daß nicht irgendwelche spurenweise im Schwefel vorhandenen Verunreinigungen für die Schmelzpunktdepression verantwortlich gemacht werden können, obwohl die extreme Reinigung von Schwefel und besonders die Beseitigung der letzten Reste an Schwefelwasserstoff recht schwierig ist<sup>4)</sup>. Jedenfalls haben auch extrem gereinigte und unter Ausschluß aller Verunreinigungsmöglichkeiten untersuchte Schwefel - Präparate eine unveränderte Schmelzpunktdepression gezeigt.

Hinsichtlich der anderen Komponente des plastisch-elastischen Schwefels, des  $S\mu$ , liegen zahlreiche Untersuchungen mit z. T. widersprechenden Resultaten vor. Versuche, aus der molekularen Zusammensetzung des dampfförmigen Schwefels etwas über die Natur des  $S\mu$  zu erfahren, führen zu Fehlschlüssen.

Preuner und Schupp<sup>5)</sup>, Klemm und Kilian<sup>6)</sup> und neuerdings Braune, Peter und Neveling<sup>7)</sup> haben die Dampfdichten von Schwefel-Dampf in einem weiten Temperatur- und Druckgebiet untersucht. Es ergab sich, daß die gefundenen Dampfdichten unter Annahme eines temperatur- und druckabhängigen Gleichgewichts zwischen

$$S_8 \rightleftharpoons S_6 \rightleftharpoons S_4 \rightleftharpoons S_2$$

interpretiert werden können. Nun entsprechen die auf Grund dieser Messungen für verschiedene Temperaturen gefundenen  $S_6$ -Konzentrationen dem Gehalt an  $S\mu$  in dem von dieser Temperatur abgeschreckten Dampf, wie zuerst J. Gal<sup>8)</sup> fand und wie neuerdings G. Braune und S. Peter<sup>10)</sup> bestätigt haben.

Auch von sehr hohen Temperaturen abgeschreckter Schwefel kann, wie aus Versuchen von F. O. Rice und G. Sparrow<sup>11)</sup> hervorgeht,  $S\mu$  liefern. Die Übereinstimmung in dem von Gal sowohl wie von Braune und Peter untersuchten Temperaturgebiet kann lediglich als eine mehr zufällige angesehen werden. F. O. Rice und G. Sparrow konnten nämlich durch Abschrecken eines auf über 600 °C erhitzten Schwefel-Dampfes bei Drucken < 1 Torr eine etwa Graphit oder sublimiertem Jod ähnlich aussehende Schwefelmodifikation erhalten<sup>12)</sup>, die sie als „Purpurschwefel“ bezeichnet haben. Unter diesen Versuchsbedingungen hat in der Gasphase sicher nur  $S_2$  vorgelegen. Trotzdem erhält man beim Erwärmen des Purpurschwefels auf Zimmertemperatur plastischen Schwefel mit ca. 50%  $S\mu$ .

### Die Schwefel-Schmelze

Man muß demnach Aufschluß über die Natur des  $S\mu$  von den Vorgängen in der Schmelze erwarten. Man findet mit steigender Temperatur der Schmelze steigende  $S\mu$ -Gehalte, und zwar unterhalb 150 °C nur sehr wenig  $S\mu$ , von

da ab rasch ansteigende Gehalte. Daß der Gehalt an Verunreinigungen den  $S\mu$ -Gehalt stark beeinflußt, ist schon seit langem bekannt. Man hat seit Smith<sup>1)</sup> angenommen, daß in der Schmelze ein Gleichgewicht zwischen  $S\mu$  und  $S\lambda$  vorliegt und daß die Verunreinigungen als positive oder negative Katalysatoren die Einstellung dieses Gleichgewichts beschleunigen oder verzögern. Smith wurde in dieser Auffassung dadurch bestärkt, daß ohne merkliche Verunreinigungen schwer reproduzierbare Werte zu erhalten waren, ja daß gewisse Versuche ihn zu dem Schluß führten, daß ganz reiner Schwefel überhaupt keinen  $S\mu$  liefere. Er betont ausdrücklich, daß seine Versuche mit gewissen Zusätzen erheblich besser reproduzierbar seien, als solche ohne Zusätze. Das ist, wie wir bestätigen können, wirklich der Fall, wenn auch der erste Befund, daß ganz reiner Schwefel keinen  $S\mu$  liefert, nicht bestätigt werden kann. Daß die  $S\mu$ -Konzentrationen beim Abschrecken sehr reinen Schwefels schlecht reproduzierbar sind, liegt in der Schwierigkeit der Fernhaltung von Verunreinigungen einerseits und der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Schwefels andererseits begründet. In diesem Sinne ist die in Bild 1 wiedergegebene gestrichelte Kurve aufzufassen. Sie entspricht unseren eigenen, sowie teilweise den Werten von A. Smith, wobei noch zu erwähnen ist, daß die Smithschen Werte ab 250 °C tiefer liegen als die unsrigen. Die Vorstellung, daß Verunreinigungen als Katalysatoren zur Einstellung des Gleichgewichts zwischen  $S\mu$  und  $S\lambda$  erforderlich seien, ist jedoch heute ebenso wenig aufrecht zu erhalten, wie überhaupt die Vorstellung eines einfachen Gleichgewichts zwischen zwei hinsichtlich ihres molekularen Zustandes definierten Stoffen oder zweier enantiotroper Modifikationen.

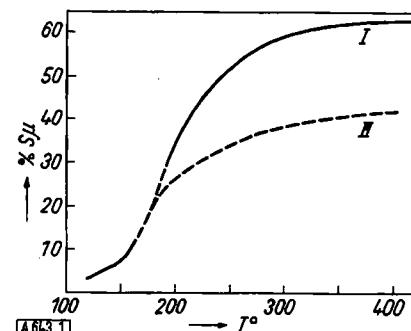


Bild 1  
 $S\mu$ -Gehalt von Schwefel-Schmelzen. Kurve I: Abhängigkeit des  $S\mu$ -Gehaltes von der Abschrecktemperatur. Kurve II: Schmelze frei von Verunreinigungen

Unsere Untersuchungen haben ergeben:

Das meistens zum Abschrecken der Schwefel-Schmelze benutzte Eingießen in kaltes Wasser ist aus zwei Gründen unzulässig. Einmal ist die Wärmeleitfähigkeit des Schwefels so gering, daß von einem wirklichen Abschrecken bei diesem Verfahren nicht gesprochen werden kann, wie man an der langsamten Aufhellung der tiefdunklen Schwefel-Schmelze im Wasser unschwer erkennen kann. Weiterhin haben Versuche gezeigt, daß die Anwesenheit von Wasser einen ungeklärten Einfluß insofern besitzt, als man beim Abschrecken mit kaltem Druckgas durch Verstäuben in Anwesenheit von Wasser stets niedrigere  $S\mu$ -Werte als bei Fernhaltung des Wassers findet. Reproduzierbare Werte erhält man nur, wenn man mit kaltem trockenen Druckgas die Schwefel-Schmelze rasch zerstäubt.

Weitere Versuche haben gezeigt, daß plastisch-elastischer Schwefel photochemisch sehr empfindlich ist. Dünne Schichten wandeln sich im Sonnenlicht innerhalb einer

<sup>4)</sup> R. F. Bacon u. R. Fanelli, Ind. Engng. Chem. 34, 1043 [1942].  
<sup>5)</sup> G. Preuner u. W. Schupp, Z. physik. Chem. 68, 129 [1910].  
<sup>6)</sup> W. Klemm u. H. Kilian, ebenda B. 49, 279 [1941].  
<sup>7)</sup> G. Braune, S. Peter u. V. Neveling, Z. Naturforsch. 6a, 32 [1951].  
<sup>8)</sup> Die Einführung von  $S_4$  als Komponente wurde von Braune und Mitarbeitern als notwendig befunden zur Interpretation ihrer von den Messungen Preuners und Schupps etwas abweichenden Resultate.  
<sup>9)</sup> J. Gal, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 114, 1183 [1892].  
<sup>10)</sup> G. Braune u. S. Peter, Naturwiss. 30, 602 [1942]. S. Peter, Z. Elektrochem. 57, 289 [1953].  
<sup>11)</sup> F. O. Rice u. G. Sparrow, J. Amer. chem. Soc. 75, 848 [1953]. S. a. diese Ztschr. 65, 325 [1953].  
<sup>12)</sup> S. diese Ztschr. 65, 269 [1953].

Stunde fast vollständig in rhombischen Schwefel um, während sie im Dunkeln langsam erhärten, ohne in  $S_{rh}$  überzugehen.

Die Rolle von Verunreinigungen bei der Bildung des  $S_{\mu}$  wurde oben bereits erwähnt. Hält man sie fern, so erhält man durch Abschrecken von Schwefel-Schmelzen  $S_{\mu}$  in Konzentrationen, die von der Abschrecktemperatur abhängen, jedoch durchweg 40% nicht merklich überschreiten (Kurve II in Bild 1). Bei Zusatz von Verunreinigungen in Mengen zwischen 0,1–1% erhält man Präparate mit 60–65%  $S_{\mu}$ . Die Zusammensetzung der bei verschiedenen Abschrecktemperaturen hergestellten Präparate gibt Kurve I in Bild 1 wieder. Die Natur der Verunreinigungen spielt dabei keine wesentliche Rolle, sofern es sich nicht um Amine<sup>13)</sup> oder andere basische Stoffe handelt und sofern sie mit Schwefel zu reagieren vermögen. Höhere Zusätze als 1% sind im allgemeinen nicht anwendbar, da die Präparate dann schmierig bis flüssig bleiben. Untersucht wurden  $H_2S_x$ ,  $S_2Cl_2$  und verschiedene organische Produkte wie Citronensäure, Zinkstearat, p-Cyclohexylphenol usw.

Der durch Abschrecken solcher Schmelzen erhaltenen plastisch-elastischen Schwefel erhärtet bei Zimmertemperatur in 1–2 Tagen. Die Härtungszeit kann durch Temperaturhöhung auf 40–60 °C abgekürzt werden. Diese Erhärtung ist ein Kristallisationsvorgang, und der erhärtete und vom rhombischen Schwefel durch Extraktion mit  $CS_2$  befreite  $S_{\mu}$  zeigt ein deutlich vom  $S_{rh}$  oder  $S_{monoklin}$  unterschiedenes Röntgenogramm.

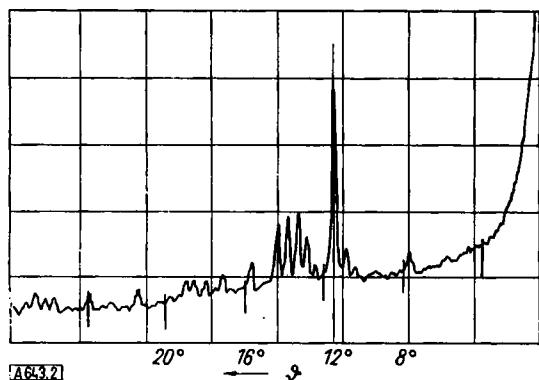


Bild 2. Röntgenogramm von  $S_{rh}$ ; (Cu K $\alpha$ )

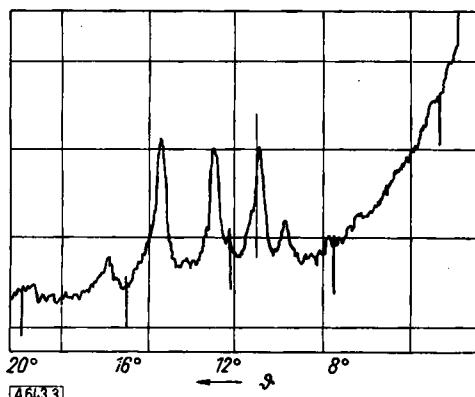


Bild 3. Röntgenogramm von  $S_{\mu}$ ; (Cu K $\alpha$ )

Der  $S_{\mu}$ -Gehalt wird in allen Fällen in der erhärteten und gepulverten Schmelze durch Extraktion bestimmt. Der so erhaltene  $S_{\mu}$  ist thermisch ziemlich beständig. Die Um-

wandlung in normalem  $S_{rh}$  wird erst oberhalb 60 °C merklich. Sie ist umso geringer, je reiner die Präparate sind. Auch die Erhärtung bei höherer Temperatur fördert die Stabilität. Bei 90 °C ist im allgemeinen in 8–10 h die Hälfte des Präparates umgewandelt und bei 110 °C ist dies bereits nach einigen Minuten bis höchstens einer halben Stunde der Fall.

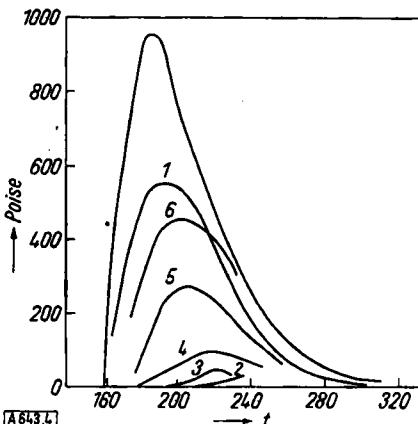


Bild 4 Viscositätsverhalten des Schwefels

### Visositätsverhalten

Die geschilderten Erscheinungen werden verständlich, wenn man das bekannte eigenartige Viscositätsverhalten der Schwefel-Schmelze berücksichtigt. Es ist lange bekannt, daß bei 160 °C eine plötzliche Zunahme der Viscosität einer Schwefel-Schmelze eintritt. Bei ca. 190 °C durchläuft die Viscosität ein Maximum um dann ziemlich steil wieder abzufallen. Die Höhe dieses Maximums wird durch Verunreinigungen stark erniedrigt. Bacon und Fanelli<sup>14)</sup> haben das Temperatur-Visositätsverhalten des Schwefels und seine Beeinflussung durch Verunreinigungen erneut untersucht. Die Ergebnisse ihrer Arbeit zeigt Bild 4. Die oberste Kurve zeigt das Verhalten reinen Schwefels und Kurve 1 nach Zusatz einer Verunreinigung. Erhitzt man nun die Schmelze einige Zeit so ergibt sich Kurve 2, nach längerem Weitererhitzen Kurve 3, 4 usf. Ein ähnliches Verhalten kann man hinsichtlich des  $S_{\mu}$ -Gehaltes beobachten. Erhitzt man nämlich eine etwas verunreinigte Schwefel-Schmelze und schreckt sofort ab, erhält man einen  $S_{\mu}$ -Gehalt von über 60%. Mit steigender Erhitzungszeit fällt der  $S_{\mu}$ -Gehalt allmählich ab, und zwar umso rascher, auf je höherer Temperatur die Schwefel-Schmelze gehalten wird. Die Verunreinigungen, die den hohen  $S_{\mu}$ -Gehalt und die niedrigere Viscosität bedingen, werden also offenbar verflüchtigt oder irgendwie unwirksam.

Da man aus dem plastisch-elastischen Verhalten des abgeschreckten Schwefels ebenso wie aus der hohen Viscosität der über 160 °C erhitzen Schmelze auf den hochmolekularen Charakter des  $S_{\mu}$  schließen darf, muß man annehmen, daß bei 160 °C Polymerisation einsetzt. Nun liegen in der Schwefel-Schmelze ringförmige  $S_8$ -Moleküle vor. Man darf annehmen, daß mit steigender Temperatur  $S_8$ -Ringe zu Biradikalen aufgebrochen werden. Bei 160 °C ist die stationäre Konzentration an Biradikalen so hoch, daß spontane Polymerisation einsetzt. Da damit die eine Komponente aus dem Gleichgewicht entfernt wird, tritt eine weitgehende Umwandlung ein bis das Gleichgewicht zwischen langen Ketten und kurzen Bruchstücken sowie  $S_8$ -Ringen eingestellt ist. Die maximale Kettenlänge ist von Gee<sup>15)</sup>

<sup>13)</sup> H. Krebs, diese Ztschr. 65, 293 [1953]. Z. anorg. Chem. 272, 287 [1953].

<sup>14)</sup> R. F. Bacon u. R. Fanelli, J. Amer. chem. Soc. 65, 639 [1943].  
<sup>15)</sup> G. Gee, Trans. Faraday Soc. 48, 515 [1952].

zu etwa  $10^6$  Atomen geschätzt worden. Mit steigender Temperatur verschwinden die langkettigen Anteile, da sie thermodynamisch instabiler sind als die kürzeren Ketten, und die Viscosität, die im wesentlichen durch die langkettigen Anteile bestimmt wird, sinkt wieder ab. Da der insgesamt aber vorhandene polymere Anteil den  $\eta_{sp}$ -Gehalt bestimmt, steigt der  $\eta_{sp}$ -Gehalt mit der Temperatur. Setzt man Verunreinigungen zu, die durch Reaktion mit den Kettenenden die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten kürzerer Ketten erhöhen, wird der  $\eta_{sp}$ -Gehalt erhöht, da der polymere Anteil steigt. Die Viscosität sinkt aber ab, da sie in viel stärkerem Maße durch den langkettigen Anteil bestimmt wird als durch den Gehalt an Polymeren überhaupt. Die hohe

thermische und photochemische Stabilität des erhärteten  $\eta_{sp}$  beruht auf dem Ordnungszustand des erhärteten Produktes. Zuletzt liegt ja nach dem Abschrecken ein statistisch geknäueltes Haufwerk von Fadenmolekülen vor, in dem sich beim Liegen allmählich ein gewisser Ordnungszustand in Form von kristallinen Bereichen ausbildet. Erhöhte Temperatur wirkt auf diese Ausbildung des Ordnungszustandes günstig. Verunreinigungen, die zwar die Bildung kürzerer und damit thermodynamisch stabilerer Ketten begünstigen und damit stabilisierend wirken, stören aber wiederum die Ausbildung kristalliner Bezirke und verringern damit die thermische Stabilität.

Eingeg. am 1. März 1955 [A 643]

## Zuschriften

### Über die Äther-Spaltung mit Siliciumtetrachlorid

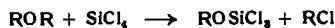
Von Prof. Dr. R. SCHWARZ und Dr. W. KUCHEN

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie  
der Technischen Hochschule Aachen

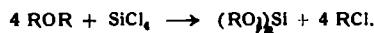
Im Verlaufe unserer Untersuchungen über Kieselsäureester<sup>1)</sup> zeigte sich bei der Veresterung des Guajakols mit Siliciumtetrachlorid, daß oberhalb 200 °C die Methoxy-Gruppe des Guajakols durch das  $SiCl_4$  gespalten wird. An Stelle des erwarteten Tetra-(o-methoxy)-phenoxy-silans entstanden höhermolekulare Produkte, die bei der Hydrolyse in Guajakol, Brenzatechin und Kieselsäure zerfielen. Unter Abspaltung von Methylchlorid fand teilweise Verknüpfung von Si-Atomen über die  $-OC_6H_4O-$ -Reste des Brenzatechins statt. Diese Beobachtung veranlaßte uns, die Einwirkung des Tetrachlorids oberhalb 200 °C auf die verschiedenartigsten Äther systematisch zu untersuchen.

Unsere Untersuchungen haben ergeben, daß bei der in Rede stehenden Reaktion fünf verschiedene Reaktionsabläufe stattfinden, und zwar

1.) n-aliphatische Äther werden nach der Gleichung

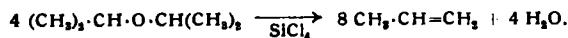


gespalten. (So reagiert in geringfügigem Maße der Äthyläther). Je größer der Alkylrest ist, um so leichter findet die Spaltung statt. Er verläuft beispielsweise beim n-Butyläther nach



An diese Primärreaktion schließen sich unter dem Einfluß der Alkyhalogenide verlaufende Kondensationsreaktionen unter Bildung von Polysiloxanen an.

2.) Aliphatische Isoäther werden anhydriert unter Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Alkyhalogenid. Dem entspricht beim Di-isopropyläther als Beispiel die Gleichung



Das Wasser hydrolysiert das Tetrachlorid zur Polykieselsäure. Der bei der Hydrolyse entstandene Chlorwasserstoff lagert sich an dem ungesättigten Kohlenwasserstoff an.

3.) Rein aromatische Äther werden bis 300 °C nicht angegriffen.

4.) Fettaromatische Äther (Anisol, Phenetol) werden unter Bildung von Alkyhalogenid und Tetraphenoxy-silan glatt gespalten.

5.) Bei den höheren fettaromatischen Äthern (z. B. Phenyl-isopropyläther und Phenyl-n-butyläther) wandert der Alkylrest in den Benzolkern. Es bilden sich Chlorwasserstoff und Alkylphenoxy-silan.

Ausführliches wird demnächst in den „Chemischen Berichten“ mitgeteilt.

Eingeg. am 21. Juni 1955 [Z 208]

<sup>1)</sup> Letzte Mitteilung „Zur Kenntnis der Kieselsäuren“. XII. Z. anorg. allg. Chemie 279, 84 [1955].

### Esterspaltung mit Diazomethan

Von Prof. Dr. HELMUT BREDERECK,  
Dr. ROLF SIEBER

und Dipl.-Chem. LORE KAMPHENKEL  
Institut für Organische Chemie und Org.-chem. Technologie  
der Technischen Hochschule Stuttgart

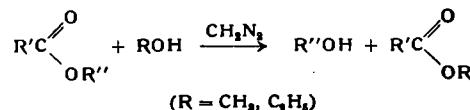
Spaltungen von O- und N-Acyl-Verbindungen durch Diazomethan in Gegenwart von Methanol sind mehrfach in der Literatur beschrieben worden<sup>1)</sup>. Im Anschluß an eigene Befunde haben wir uns näher mit dieser Reaktion befaßt.

Wir haben zunächst eine große Zahl von Acetaten der aliphatischen und aromatischen Reihe sowie von Zuckeracetaten mit Diazomethan in Äther/Methanol behandelt und Spaltungen zwischen 70–100% festgestellt. Die Spaltungen beschränken sich jedoch nicht auf Acetyl-Verbindungen, vielmehr konnten wir auch die Ester anderer aliphatischer und aromatischer Säuren glatt spalten. Dementsprechend ließen sich auch Glyzerintristearat und natürliche Fette (Butter, Palmin) weitgehend spalten. Diazomethan vermag somit in Gegenwart von Methanol ganz allgemein Ester zu spalten.

Versuche darüber, ob außer Methanol auch andere Alkohole die Spaltung begünstigen, ergaben, daß nur noch Äthanol, allerdings in geringerem Ausmaße, die Spaltung begünstigt, höhere Alkohole jedoch nicht mehr. Für eine weitgehende Spaltung ist ein Überschuß an Alkohol, insbes. Methanol, erforderlich. Demgegenüber ist nur ein Bruchteil der theoretischen Menge an Diazomethan notwendig. Bei Estern mit phenolischer Komponente wird das entstandene Phenol jedoch sekundär durch Diazomethan veräthert, so daß für diese Verbindungen ein Überschuß an Diazomethan erforderlich ist. An Stelle von Diazomethan läßt sich auch Diazoäthan verwenden, die Ausbeuten sind jedoch wesentlich geringer.

Bei der Esterspaltung durch Diazomethan in Äther/Methanol wird die Säurekomponente des Esters in den Methylester übergeführt. Dieser Ester entsteht aus einer Umläuterung durch das zugesetzte Methanol und nicht durch Diazomethan. Zum Beweis haben wir Phenylacetat mit Diazomethan in Gegenwart von Äthanol gespalten und dabei neben Anisol Essigsäureäthylester erhalten.

Die Esterspaltung durch Diazomethan in Gegenwart von Alkohol verläuft daher gemäß:



Wir werden später hierüber an anderer Stelle ausführlich berichten, auch auf die Spaltungen von N-Acyl-Verbindungen eingehen und insbes. den Reaktionsmechanismus erörtern.

Eingeg. am 13. Juni 1955 [Z 205]

<sup>1)</sup> Z. B. J. Herzig u. J. Tichaček, Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 268, 1157 [1906]; J. Herzig, ebenda 56, 221 [1923]; M. Nierenstein, J. Amer. chem. Soc. 52, 4012 [1930]; H. Blitz u. W. Klemm, Liebigs Ann. Chem. 448, 153 [1926]; H. Blitz, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 1146 [1931]; H. Bredereck u. A. Martin, Chem. Ber. 80, 401 [1947]; H. Bredereck, I. Hennig u. W. Pfleiderer, ebenda 86, 321 [1953]; A. Schönberg u. A. Mustafa, J. chem. Soc. [London] 1948, 605.