

Benzol nach. Im Filtrat destilliert man das Benzol bei etwa 100 Torr in einem Bad von 30–40 °C unter Verwendung einer kleinen Kolonne ab, wobei sich weiteres Blei(II)-acetat abscheidet. Man filtriert noch einmal und destilliert das Reaktionsprodukt im Vakuum. Nach einem aus Eisessig und 3 g unverbrauchtem Pinen bestehenden Vorlauf erhält man 18,5 g (74 %) Verbenolacetat vom $K_{p_{2,5}}$ 70–71 °C; n_D^{25} 1,4730, α_D^{25} –11,2°. Die Verseifung liefert trans-Verbenol vom $K_{p_{0,7}}$ 56–57 °C, p-Nitrobenzoat Fp 82 °C. — Führt man die Oxydation von α -Pinen in Eisessig als Lösungsmittel aus, so erhält man nur 34 % Verbenolacetat, daneben Verbenen und Sorberol-diacetat.

2.3-Dimethyl-1.4-naphthochinon²²⁾

Eine Lösung von 0,86 g 2-Methyl-1.4-naphthochinon und 0,6 g Malonsäure (als Promotor) in 15 cm³ Eisessig werden mit 5 g Bleitetraacetat versetzt und im Wasserbad erst 1 h auf 50–60 °C, dann eine weitere auf 70 °C erwärmt. Ein erst gebildeter Niederschlag (eines Bleimalonats?) verschwindet dabei. Nun gibt man bei derselben Temperatur noch 2–3 mal je 2 g Bleitetraacetat hinzu, bis erneute Zugabe keine Gasentwicklung mehr hervorruft. Ein Überschuß des Oxydationsmittels wird mit einigen Tropfen Glycerin zerstört. Man gießt in Wasser und kristallisiert den gelben Niederschlag aus Methanol. Fp 122–124 °C. Ausbeute 0,45 g = 49 % d. Th.

1.2-Diacetoxy-2-äthoxy-äthan¹⁸⁾

30 g frisch destillierter Vinyläthyläther werden innerhalb 40 min einer turbinierten Suspension von 185 g Bleitetraacetat in 600 cm³ absol. Benzol zugetropft. Durch Kühlen hält man dabei die Temperatur um 30 °C. Man arbeitet wie bei Verbenolacetat auf. Die Destillation ergibt 72 g (89 % d. Th.) der Diacetoxy-Verbindung vom K_{p_2} 76–77 °C, n_D^{25} 1,4133.

Durch Schütteln mit einer wäßrigen Lösung von Semicarbazidhydrochlorid erhält man das Semicarbazon des Acetyl-glykolaldehyds vom Fp 170 °C.

2.5-Diacetoxy-2.5-dihydrofuran²⁷⁾

Man bringt in einen mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler versehenen 1-l-Dreihalskolben 580 cm³ Eisessig und 230 cm³

Acetanhydrid und fügt unter starkem Rühren 300 g Mennige in 10–20 g-Portionen zu. Die Temperatur wird um 50 °C gehalten. Nach etwa 3 1/2 h ist die Umsetzung beendet. Man gibt nun 29,8 g Furan hinzu, steigert die Temperatur auf 60 °C und entfernt das Heizbad. In den nächsten 10 min steigt die Temperatur auf 65 °C. Man hält, erst durch Kühlen, dann durch Erwärmen 75 min auf 60–65 °C, entfernt dann die Hauptmenge des Lösungsmittels im Wasserbad von 60–65 °C bei 10 Torr und fügt zum pastenähnlichen Rückstand 400 cm³ absol. Äther. Durch Schütteln und Rühren wird das ausgefällte Blei(II)-acetat (415 g) filtrierbar. Das gelbbraune Filtrat wird vom Äther befreit und im Vakuum destilliert. Die Hauptmenge (56 g = 69 %) hat den $K_{p_{0,5}}$ 89–93 °C, n_D^{25} 1,4536. Die Substanz ist ein Gemisch der cis- und trans-Form, aus dem sich das Isomere vom Fp 51–52 °C durch Kristallisation aus Methanol bei –20 °C erhalten läßt. Hydrolyse beider Formen führt zu Malein-dialdehyd.

Phenyläthylcarbinol-acetat¹⁹⁾

23,5 g frisch destilliertes Styrol werden in 500 cm³ absol. Benzol unter Rühren bei 75–80 °C Badtemperatur mit 100 g Bleitetraacetat oxydiert; Aufarbeitung wie bei Verbenolacetat. Durch Destillation erhält man 30 g = 82 % Phenyläthylcarbinol-acetat vom $K_{p_{12}}$ 103–110 °C. (Redestillation: K_{p_2} 77–78 °C). Alkalische Verseifung liefert mit 90 % Ausbeute Phenyläthylcarbinol vom $K_{p_{16}}$ 105–106 °C, n_D^{20} 1,5208; p-Nitrobenzoat Fp 56 °C.

p-Methoxy-phenylacetaldehyd-diacetat²⁴⁾

15 g frisch destilliertes p-Methoxystyrol werden unter Turbinieren in eine Suspension von 52 g Bleitetraacetat in 80 cm³ Eisessig zugetropft; die Temperatur hält man dabei durch Außenkühlung um 25 °C. Nach Beendigung der Reaktion (Probe mit Leukomalachitgrün) gießt man in 400 cm³ Wasser. Das ausfallende gelbe Öl erstarrt nach einiger Zeit und wird nach dem Abfiltrieren im Exsiccator getrocknet. Das Rohprodukt (23,5 g = 94 % d. Th.) wird aus Petroläther (K_p 40–60 °C) umkristallisiert; Fp 52 °C. Die Substanz ist an der (sauren) Laboratoriumsluft nicht unbeschränkt haltbar, man schmilzt sie daher zweckmäßigerweise ein.

Eingegangen am 15. Oktober 1957 [A 836]

Über Silane

Von Dr. rer. nat. H. CLASEN

Metallgesellschaft AG., Frankfurt/M.

Es wird ein einfaches Verfahren angegeben, nach dem SiH₄ durch Umsetzung von Mg₂Si mit NH₄Cl in siedendem NH₃ bei Raumtemperatur gefahrlos gewonnen werden kann. (C₂H₅)₂SiH₂ wird am günstigsten durch Hochdruckanlagerung von Äthylen an SiH₄ dargestellt. Über das Hydrolyse- und Oxydationsverhalten dieser Silane wird einiges mitgeteilt. SiH₂Cl₂ ist leicht zugänglich durch Copropionierung von SiH₄ und SiCl₄. Diese Silane sind auch von technischem Interesse. Reines SiH₄ kann leicht thermisch zu reinem Silicium gespalten werden. Auf dem Wege über das SiH₂Cl₂ können Dialkylsilicone hergestellt werden.

Siliciumwasserstoff

SiH₄ läßt sich aus Mg₂Si und NH₄Cl¹⁾ statt NH₄Br²⁾ in flüssigem Ammoniak herstellen, wenn man die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur, bei der die Löslichkeit des NH₄Cl ebenfalls beträchtlich ist, statt bei der Siedetemperatur des NH₃ (–33 °C) oder darunter ablaufen läßt. Es hat sich gezeigt, daß das SiH₄:H₂-Verhältnis bei geschlossenem Entwicklungsgefäß zuerst schnell und dann langsam bis 0 abfällt. Es wurden nur bei geringer Verweilzeit des SiH₄ im Entwicklungsgefäß und geringem SiH₄-Druck Ausbeuten über 50 % erhalten.

Labormäßig kann man in zwar nicht optimaler Weise, aber in bequemer Vereinfachung wie folgt vorgehen. Ein eiserner, 2 l fassender, verschließbarer Rührautoklav wird mit 100 g NH₄Cl beschickt und am Rührer ein dünnwandiges Glasgefäß mit einem Gemisch von 20 g Mg₂Si (2 Mg + Si-Pulver bei 300 bis 500 °C 6 h im langsamen H₂-Strom; auch aus dem Schmelzfluß erzeugtes Mg₂Si ist bei der Zer-

setzung bei Raumtemperatur brauchbar) und 100 g Paraffinöl geeignet befestigt. Etwa 0,5 kg wasserfreies NH₃ (Kältemaschinenqualität) läßt man aus einer auf den Kopf gestellten und schwach erwärmten Stahlflasche einfließen (Autoklavenausgangsventil nach Luftverdrängung geschlossen) und rührt dann langsam, so daß das Glasgefäß zerbricht. Das SiH₄ wird schnell und so gleichmäßig entwickelt, daß es gemeinsam mit absiedendem NH₃ in Fußballblasen aufgefangen werden kann. Zur Reinigung des SiH₄ kondensiert man zunächst die Hauptmenge NH₃ mit Hilfe von Trockeneis, wäscht sodann in verdünnter HCl und kondensiert das SiH₄ mit flüssigen Stickstoff. Eine Destillation wird angeschlossen.

Bei zahlreichen Untersuchungen wurden außer der Abblaugeschwindigkeit des Gases die Dosiergeschwindigkeit für Mg₂Si bzw. NH₄Cl, die NH₄Cl (oder NH₄Br)-Konzentration, das Mg₂Si:NH₄Cl-Verhältnis, die Rehrzeit, die Silicid-Qualität (Ausgangsmaterialien, Mg:Si-Verhältnis, Herstellungsverfahren, Korngröße), die Größe des Ansatzes, Größe und Material des Entwicklungsgefäßes, Was-

¹⁾ H. Clasen, DBP. 926069 vom 17. 9. 1952.

²⁾ W. C. Johnson u. S. Isenberg, J. Amer. chem. Soc. 57, 1349 [1935].

sergehalt des NH_3 , Spülgas u. a. m. variiert. Die Ergebnisse dieser Versuche lassen vermuten, daß analoge Nebenreaktionen in geringerem Umfange bei der Tieftemperatur- SiH_4 -Entwicklung²⁾ und auch bei der Darstellung in N_2H_4 ³⁾ an Stelle von NH_3 stattfinden. Auch scheint kein grundlegender Unterschied im Chemismus zwischen der SiH_4 -Entwicklung in nichtwässrigen und wässrigen Medien zu bestehen.

Der praktische Wert des vorliegenden Herstellungsverfahrens ist nicht nur in einer Verbilligung des SiH_4 sondern auch darin zu sehen, daß SiH_4 gefahrlos gehandhabt werden kann, da Lufteinbrüche, die zu heftigen Explosionen in Silan enthaltenden Apparaturen führen können, durch Arbeiten grundsätzlich nur unter Überdruck (oder in offenen Gefäßen) vermieden werden. Es wird keine Pumpe sondern nur Spülgas zur Luftverdrängung und zum Gastransport verwendet. Sicherheitsventile, bei denen der Überdruck durch eine Quecksilbersäule geregelt und über das Hg ständig ein langsamer Strom von CO_2 geleitet wird, arbeiten zuverlässig und ohne Verschmutzung, da eine geringe Beimischung von CO_2 (oder N_2 , C_2H_4 , H_2 usw.) dem SiH_4 die Selbstentzündlichkeit nimmt, die sich zum Beispiel schon beim Austreten des SiH_4 durch ein enges Glasrohr zeigt, wenn eine Gasflamme in einem Abstand von 1 m brennt.

SiH_4 nimmt nach Verdünnung mit CO_2 , N_2 , C_2H_4 usw. und anschließender Beimischung von Sauerstoff bei mäßigem Druck und mäßiger Temperatur keinen Sauerstoff an. Es läßt sich nicht nur im Gemisch mit Äthylen (C_2H_4 hat einen benachbarten Erstarrungs- und Siedepunkt), sondern sogar unverdünnt an der freien Atmosphäre beim Einleiten des Gases in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Gefäß verflüssigen. Um das gleichzeitige Einkondensieren von Sauerstoff, der etwa bei der Schmelztemperatur des SiH_4 siedet, aus der Luft zu vermeiden, wird nicht bis zur Erstarrung des SiH_4 gekühlt.

Durch sichere Handhabung von vielen Nm³ Siliciumwasserstoffes wurde der Nachweis erbracht, daß dieser Stoff nicht länger als schwierig und gefährlich zu gelten hat und einer technischen Verwendung nichts mehr entgegen steht.

Eine einfache und genaue Bestimmung des SiH_4 neben H_2 und NH_3 ist durch Auffangen des Gases in Fußballblasen, die mit NH_3 -Wasser und etwas CO_2 zur Luftverdrängung beschickt werden, kräftiges Schütteln, Eindunsten und Glühen zum SiO_2 möglich. SiH_4 läßt sich erfahrungsgemäß sogar dann nicht quantitativ umsetzen, wenn man es durch heiße methanolische Lauge oder durch Hg(II) -Salzlösung leitet.

Bemerkt sei noch, daß ein wunderschönes blaues Mg_2Si durch gemeinsames Vermahlen von Mg-Spänen und grobstückigem Si in einer Kugelmühle unter H_2 und anschließender 24stündiger Erhitzung auf 500 °C im langsamen H_2 -Strom dargestellt wurde. Da es sich meist an der Luft entzündet, muß zur Vorsicht gemahnt werden.

Diäthylsilan

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$ läßt sich in besserer Ausbeute als in chargeteiler pyrogener Reaktion aus SiH_4 und C_2H_4 unter Unterdruck nach Fritz⁴⁾ durch kontinuierliches Durchleiten des stöchiometrischen Gemisches unter schwachem Überdruck durch ein auf 500 °C von außen beheiztes Rohr darstellen (inzwischen sind ähnliche Untersuchungen bei Unterdruck von White und Rochow bekannt geworden⁵⁾). Noch günstiger und einfacher erhält man es durch

³⁾ F. Fehér u. W. Tromm, Z. anorg. Chem. 282, 29 [1955].

⁴⁾ G. Fritz, Z. Naturforsch. 7b, 207 [1952].

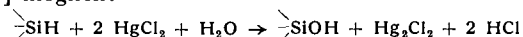
⁵⁾ D. G. White u. E. G. Rochow, J. Amer. chem. Soc. 76, 3897 [1954].

Verflüssigung des Gemisches und Einsetzen des im offenen Glasgefäß befindlichen Kondensats in ein Druckgefäß, das dann schnell verschlossen und bei dem hohen Füllungsgrad von z. B. 90 kp/cm² bei 20 °C beheizt wird. Der maximale Druck von 280 kp/cm² wurde bei 180 °C erreicht. Der Druck sank auf 75 kp/cm², als eine Temperatur von 300 °C erreicht war. Die Ausbeute betrug etwa 20 % (vgl. auch⁶⁾).

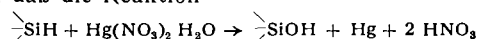
Destillativ gut gereinigt ist diese Substanz (im Gegensatz zu noch bestehender Lehrbuchmeinung⁷⁾) an der reinen Luft beständig und nimmt bei Raumtemperatur überhaupt keinen Sauerstoff auf. Eine Oxydation durch PbO_2 oder MnO_2 ist praktisch unmerklich, durch Ozon relativ langsam und nicht ohne Angriff auf die Alkylgruppen. Überraschend schnell oxydieren dagegen Ag_2O und HgO ⁸⁾. HgO wird wegen der raschen Wärmeentwicklung am besten zu der Lösung des $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$ in Petroläther langsam zugegeben. Man kann aber auch auf -80 °C kühlen, um die Reaktion zu bremsen. Das entstehende, zunächst schwarze Hg läßt sich weitgehend zu flüssigem Hg zusammenschütteln. Es entsteht dabei kein H_2 , so daß in geschlossenen Gefäßen gearbeitet werden kann.

Eine andere, auch technisch interessante Beobachtung⁹⁾ ist die, daß beim Aufsichten des $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$ auf wässriges NH_3 keine H_2 -Entwicklung an der Phasengrenze sichtbar ist, aber bereits bei Zugabe nur eines Tropfens Methanol die H_2 -Entwicklung durch Hydrolyse sehr lebhaft einsetzt. Auf diese Weise entstehen Äthylpolysiloxane, die nach einfacher Verdampfung des Wassers und Methanols in Substanz erhalten werden.

Die SiH -Bestimmung ist sehr einfach mit 0,1 % Genauigkeit durch Schütteln mit überschüssiger methanolischer, salzsaurer HgCl_2 -Lösung und Titration der Zunahme der $[\text{H}^+]$ möglich:



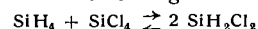
Durch das Schütteln und den Überschuß an HgCl_2 -Lösung wird die lokale Bildung von Hg vermieden, die zu Fehlern führt. Fritz¹⁰⁾ entwickelte unabhängig von uns inzwischen eine analoge Methode, verwendete aber wässrige HgCl_2 -Lösung und titrierte jodometrisch. Es sei bemerkt, daß die Reaktion



schon von Combes¹¹⁾ angegeben wurde.

Silandichlorid

SiH_2Cl_2 läßt sich durch Einbringen von SiCl_4 , SiH_4 und etwas wasserfreiem AlCl_3 in ein Druckgefäß und mehrstündiges Heizen auf 300 °C in guter Ausbeute nach



leicht erhalten¹²⁾. Als Nebenprodukte entstehen SiHCl_3 und SiH_3Cl , die auch wieder koproporioniert werden können, vgl. Stock¹³⁾.

Die Hochdruckanlagerung von Äthylen oder anderen Olefinen (300 °C, 24 h) führt bekanntlich¹⁴⁾ zu $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$, das durch Destillation von den anderen Äthylsilanen getrennt und durch Hydrolyse und Kondensation in Diäthylpolysiloxane (Äthylsilicone) überführt wurde. Stöchiometrisch werden nur 50 % der Mg-Menge für die Erzeugung der Dialkylsilicone auf diesem Wege gegenüber der Grignardierung von SiCl_4 verbraucht.

Eingegangen am 25. Februar 1958

[A 874]

⁶⁾ D. T. Hurd, AP. 2537763 vom 8. 2. 1950.

⁷⁾ S. z. B. F. Klages: Lehrb. d. organ. Chemie, Berlin 1953, Bd. 1, S. 711.

⁸⁾ H. Clasen, DBP. 941286 vom 22. 11. 1952.

⁹⁾ H. Clasen u. A. Kahles, DBP. 948194 vom 7. 11. 1952; AP. 2757189.

¹⁰⁾ G. Fritz, Z. anorg. Chem. 280, 134 [1955].

¹¹⁾ C. Combes, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 122, 622 [1896].

¹²⁾ H. Clasen, DBP. 967463 vom 10. 8. 1954.

¹³⁾ A. Stock u. C. Somieski, Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 719 [1919].

¹⁴⁾ E. G. Rochow: Einführung in d. Chemie d. Silikone, übers. v. H. Stamm, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1952.