

α -Methylglucosid-dichlorhydrin, $C_7H_{12}O_4Cl_2$.

1 g des oben beschriebenen Na-Salzes wird mit 8 g kryst. Kupfersulfat in 60 ccm Wasser rückfließend 40 Stdn. gekocht, dann unter vermindertem Druck völlig zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 60 ccm Benzol heiß ausgezogen. Beim Erkalten krystallisiert in weißen Nadeln das α -Methylglucosid-dichlorhydrin. Ausbeute 0.2 g. Beim Verdunsten der Mutterlauge hinterbleibt noch einmal etwa ebensoviel allerdings erheblich unreinere Substanz.

0.0829 g Sbst.: 0.1106 g CO_2 , 0.0396 g H_2O . — 0.0595 g Sbst.: 0.0723 g AgCl.

$C_7H_{12}O_4Cl_2$ (231.05). Ber. C 36.37, H 5.24, Cl 30.7.

Gef. » 36.40, » 5.34, » 30.41.

Die Drehung wurde in alkohol. Lösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+6.98^\circ \times 1.7042}{0.081 \times 0.8127} = +180.7^\circ.$$

Die Substanz schmilzt bei 155° . Sie ist löslich in etwa 20 Tln. Alkohol, ähnlich in Aceton und Eisessig. Etwas schwerer ist sie löslich in Wasser und Äther, noch schwerer in Chloroform und Benzol, so gut wie unlöslich in Petroläther und Ligroin. Sie reduziert Fehlingsche Lösung erst nach dem Erhitzen mit verd. Mineralsäuren. Unter einem Druck von 0.2 mm sublimiert sie bei 100° schon recht beträchtlich.

Dieselbe Substanz entsteht auch bei dem allmählichen Zerfall des oben beschriebenen Cu-Salzes, der in wäßriger Lösung oder in Essigester oder ganz langsam auch mit der festen Substanz selbst vor sich geht.

Durch kurzes Kochen der wäßrigen Lösung mit Silbernitrat wird kein Chlor abgespalten.

153. Alfred Stock und Paul Stiebeler: Siliciumwasserstoffe, XV.: Trisilan und Chloroform.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 26. März 1923.)

Moissan und Smiles beobachteten¹⁾, daß das Gemisch flüssiger Siliciumhydride, welches sie irrthümlich für Si_2H_6 hielten, beim Zusammenbringen mit Tetrachlorkohlenstoff unter heftiger Explosion reagierte, wobei Chlorwasserstoff, Kohlenstoff und Silicium auftraten. Wie wir fanden²⁾, reagieren die Silane Si_2H_6 , Si_3H_8 und Si_4H_{10} mit Tetrachlorkohlenstoff sämtlich in dieser Weise, während die Reaktion bei SiH_4 ausbleibt. Chloroform verhält sich wie Tetrachlorkohlenstoff.

Nähere Prüfung führte zu dem überraschenden Ergebnis, daß die Reaktion bloß erfolgte, wenn die Chlor-methane ($CHCl_3$, CCl_4) Sauerstoff oder Luft, und war es auch nur spurenweise, enthielten. Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff besitzen ein beträchtliches Lösungsvermögen für Sauerstoff: der Absorptionskoeffizient ist bei 17° für $CHCl_3$ etwa 0.20, für CCl_4 0.23³⁾. Die beiden Chloride sind für gewöhnlich mehr als genügend sauerstoff-haltig, um mit den Silanen augenblicklich unter Explosion zu reagieren. Werden sie jedoch im Vakuum von Luft und Sauerstoff befreit

¹⁾ C. r. 134, 1551 [1902].

²⁾ vergl. Stock und Somfieski, B. 49, 150 u. 153 [1916].

³⁾ F. Fischer und Pfeleiderer, Z. a. Ch. 124, 68 [1922].

und mit den Siliciumhydriden unter peinlichem Ausschluß von Luft zusammengebracht, so erfolgt selbst bei kräftigem Erwärmen keine Reaktion. Einer von vielen Versuchen als Beispiel:

0.08 g Si_3H_8 und 0.36 g CCl_4 (die Flüssigkeiten mischen sich in allen Verhältnissen) reagierten in 48 Stdn. bei Zimmertemperatur nicht im geringsten miteinander (Prüfung durch fraktionierte Destillation und Tensionsmessungen); ebenso wenig bei $\frac{1}{4}$ -stündigem Erwärmen auf 75° . Selbst nach 2-stündigem Erhitzen des von den Dämpfen erfüllten Gefäßteiles auf 180° machten sich erst eben Anzeichen einer Veränderung bemerkbar, die aber auch auf die Selbstzersetzung des Trisilans zurückgeführt werden konnte.

Die auffallende Wirkung von Spuren Luft veranschaulichen die folgenden, wiederum aus einer größeren Zahl herausgegriffenen Versuche:

Zu einigen Tropfen Trisilan, das sich in einem starkwandigen Rohre über Quecksilber befand, gaben wir etwa die 3-fache Menge entlüfteten Tetrachlorkohlenstoff (in einem evakuierten Glaskügelchen eingeführt): es trat keine Reaktion ein. Als wir ein weiteres Tröpfchen desselben Tetrachlorkohlenstoff-Präparates, das aber kurze Zeit mit trockner Luft in Berührung gebracht worden war, zu der Flüssigkeit aufsteigen ließen, explodierte diese augenblicklich unter Zertrümmerung des Rohres.

Einige Zehntel ccm Trisilan und das 3-fache Volumen Chloroform wurden unter Ausschluß von Luft in mit Capillaren versehene Kügelchen eingeschmolzen. Beim Abbrechen der Capillarenspitze erfolgte sofort oder nach einigen Sekunden eine gewaltige Explosion: die Kugel wurde in Staub verwandelt; es roch nach Chlor; von den festen Reaktionsprodukten, die sich gebildet haben mußten, war nichts zu sehen. Trisilan allein gab, ebenso behandelt, in Berührung mit der eindringenden Luft nur eine schwache, flüchtige Feuererscheinung.

Die starke katalytische Wirkung des Sauerstoffes bei diesen Reaktionen ist schwer zu erklären. Zwar sind ja die Silane äußerst empfindlich gegen Sauerstoff und reagieren damit sofort auch in großer Verdünnung⁴⁾. Es ist aber nicht zu erkennen, warum die dabei entstehenden Oxydationsprodukte mit CHCl_3 und CCl_4 leichter reagieren als die Silane selbst und warum sie die Explosion des Silan-Chlormethan-Gemisches hervorrufen. Man konnte meinen, daß auch hier, wie so oft, das Wasser katalytisch wirke, welches sich zunächst bei der Oxydation des Silans bildet. Dem war jedoch nicht so: CHCl_3 und CCl_4 explodierten mit den Silanen bei Luftausschluß auch dann nicht, wenn sie feucht gemacht waren. Wegen der Kostbarkeit des Silan-Materiales konnten wir diesen Fragen nicht weiter nachgehen. Dagegen haben wir den Verlauf der Reaktion zwischen Silanen und Chlor-methanen näher untersucht.

Dabei half uns die Beobachtung, daß die Reaktion, die sonst gar nicht oder allzu stürmisch und unter völliger Zerstörung der Reaktionsteilnehmer ablief, bei Anwesenheit von etwas Aluminiumchlorid mit mäßiger, der Untersuchung günstiger Geschwindigkeit vonstatten ging. Das Aluminiumchlorid erwies sich hier wieder als der ausgezeichnete Katalysator, als der es uns schon früher bei der Halogenierung der Silane durch Halogenwasserstoff⁵⁾ gedient hatte. In seiner Gegenwart reagierten die Silane mit den Chlor-methanen schon bei Zimmertemperatur langsam, beim Erwärmen auf 50 – 70° ziemlich schnell.

⁴⁾ vergl. Stock und Somieski, B. 55, 3961 [1922].

⁵⁾ vergl. B. 54 (A), 149 [1921].

Wir beschränken uns auf die Wiedergabe eines typischen, quantitativen Versuches⁶⁾: 0.419 g Trisilan, entspr. 101.0 ccm Gas, und 2.326 g Chloroform, entspr. 436.5 ccm Gas (beide in der Vakuum-Apparatur durch Fraktionierung gereinigt), d. h. 1 Mol Si_3H_8 auf 4.3 Mole CHCl_3 , wurden mit Aluminiumchlorid im Einschlußbrohre 3 Stdn. auf 50° erhitzt. Die Reaktionsprodukte trennten wir in gewohnter Weise durch fraktioniertes Destillieren und Kondensieren⁷⁾. Ein Teil war im Vakuum unterhalb -20° leicht flüchtig. Er bestand aus 27.2 ccm Wasserstoff⁸⁾, 1.5 ccm CH_4 (mit dem Wasserstoff zusammen bei der Temperatur der flüssigen Luft abgepumpt, durch Explodieren mit Sauerstoff analysiert), 12.2 ccm (gasförmig) CH_3Cl (bei -120° abdestilliert und durch Fraktionierung gereinigt), 1.554 g CH_2Cl_2 (bei -70° abdestilliert und ebenfalls bis zur Einheitlichkeit fraktioniert) und 0.0305 g unverändertem CHCl_3 . Siliciumverbindungen enthielt er nicht (Prüfung durch Behandeln mit Natronlauge usw.). Dagegen war in ihm aller Kohlenstoff vorhanden, den wir als CHCl_3 angewandt hatten:

Angewandt: 2.326 g CHCl_3 .

Wiedergefunden	1.5 ccm CH_4	entsprechend	0.008 g CHCl_3 ,
	12.2 » CH_3Cl	»	0.065 » » ,
	1.554 g CH_2Cl_2	»	2.185 » » ,
	0.0305 » CHCl_3	»	0.031 » » ,
zusammen: 2.289 g CHCl_3 .			

Die Übereinstimmung entsprach den Fehlergrenzen der Bestimmungsverfahren. Etwa 95% des verwendeten CHCl_3 waren in CH_2Cl_2 , 3% in CH_3Cl und $1\frac{1}{3}\%$ in CH_4 übergegangen, nur $1\frac{1}{2}\%$ unverändert geblieben.

Der bei -20° nichtflüchtige Rest bestand im wesentlichen aus Chlor-trisilanen. Unangegriffenes Trisilan war darin ebenso wenig wie in dem vorher untersuchten Destillat. Wie die Fraktionierung ergab, lag ein Gemisch mehrerer Chlor-trisilane von verschiedener, durchweg kleiner Flüchtigkeit vor. Bei -10° war im Vakuum noch fast nichts abzudestillieren; die leichtestsiedenden Bestandteile hatten bei Zimmertemperatur 1—2 mm Tension; die höchstsiedenden ließen sich in der Vakuum-Apparatur schon nicht mehr ohne Temperaturerhöhung destillieren.

⁶⁾ Experimentelle Durchführung unter Ausschluß von Luft, Feuchtigkeit und Fett nach dem Vakuum-Verfahren in der Vakuum-Apparatur (vergl. B. 54 (A), 142 [1921]). Die Gasvolumina sind auf 0° und 760 mm reduziert.

⁷⁾ Zum Vergleiche bestimmten wir einige Eigenschaften der Chlor-methane aus sorgfältig gereinigten Präparaten (Temperaturmessung tensionsthermometrisch):

a) CH_3Cl . Schmp. -97.4° (in der Literatur niedriger angegeben). Tensionen:

-109.9°	-105.0°	-100.0°	-94.0°	-90.0°	-85.0°	-75.0°	-70.0°	-65.0°
2.1	3.0	5.9	9.0	14.0	21.0	44	$62\frac{1}{2}$	87 mm
-60.6°	-55.2°	-50.0°	-45.0°	-40.0°	-35.0°	-29.7°	-25.0°	
117	163	215	284	366	467	591	731 mm.	

CH_3Cl wird von 30-proz. Natronlauge nur sehr langsam verseift (50 ccm CH_3Cl in 3 Tagen zu einigen Hundertsteln), von verdünnterer wesentlich schneller.

b) CH_2Cl_2 . Schmp. -96.0° . 0° -Tension: 145 mm.

c) CHCl_3 . Schmp. -61.8° . Tensionen:

-62.1°	-57.1°	-51.5°	-46.6°	-42.0°	-37.3°	-32.2°
1.0	1.5	2.0	3.0	4.5	6	8 mm
-27.9°	-21.8°	-18.2°	-11.8°	-8.9°	-2.5°	0°
11	17	21	32	37	48	62 mm.

⁸⁾ Der Wasserstoff (6% des Si_3H_8 -Wasserstoffes) entstammte Nebenreaktionen, die vielleicht durch einen Feuchtigkeitsgehalt des Aluminiumchlorides verursacht waren. Wir konnten sie nicht näher untersuchen; man darf sie aber wohl zu der Wasserstoff-Bildung in Beziehung bringen, welche bei der Einwirkung von Chlor-wasserstoff auf Silane in Gegenwart von Aluminiumchlorid auftritt.

Wir zerlegten den Rückstand durch fraktionierte Destillation in 4 Fraktionen (I–IV nach abnehmender Flüchtigkeit) und in den nicht mehr destillierbaren Rest (V). Jeder Teil wurde gewogen und in einer ebenfalls gewogenen Menge reinen Benzols gelöst. Aus der Erniedrigung des Benzol-Gefrierpunktes ergab sich das Molekulargewicht des gelösten Chlor-silans. Weiter wurden gemessene Volumina der benzolischen Lösungen mit 30-proz. Natronlauge zersetzt, wobei sich Wasserstoff entwickelte: $\text{Si}_3\text{H}_8 - x\text{Cl}_x + 6\text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{Na}_2\text{SiO}_3 + x\text{HCl} + (10-x)\text{H}_2$. Nach Verdampfen des Benzols bestimmten wir in den alkalischen Lösungen Silicium und Chlor und berechneten aus den Analysenzahlen die Zahl der Chloratome, welche in den einzelnen Fraktionen mit 3 Siliciumatomen verbunden waren.

Fraktion:	I.	II.	III.	IV.	V.
1. Gewicht	0.250 g	0.226 g	0.224 g	0.135 g	0.328 g ⁹⁾
2. Benzol-Gewicht	22.0 »	24.3 »	24.7 »	15.4 »	25.3 »
3. Gefrierpunkterniedrigung	— ¹⁰⁾	0.207°	0.187°	0.162°	0.240°
4. Aus 3) berechn. Mol.-Gew.	—	229	247	276	276
5. Auf 3 Si kamen	3.4 Cl	3.6 Cl	4.5 Cl	4.5 Cl	5.0 Cl
6. Bruttoformel	$\text{Si}_3\text{H}_{4.6}\text{Cl}_{3.4}$	$\text{Si}_3\text{H}_{4.4}\text{Cl}_{3.6}$	$\text{Si}_3\text{H}_{4.5}\text{Cl}_{4.5}$	$\text{Si}_3\text{H}_{4.5}\text{Cl}_{4.5}$	$\text{Si}_3\text{H}_5\text{Cl}_5$
7. Für 6) berechn. Mol.-Gew.	210	217	248	248	265.

Diese Resultate waren wegen der Nebenreaktionen (vergl. die Wasserstoff-Entwicklung bei der Reaktion) und wegen der Kleinheit der für die einzelne Bestimmung verwendeten Substanzmengen mit einiger Unsicherheit behaftet. Sie bewiesen aber, daß es sich hier hauptsächlich um die Chloride $\text{Si}_3\text{H}_5\text{Cl}_5$, $\text{Si}_3\text{H}_4\text{Cl}_4$ und $\text{Si}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$ handelte, wobei das letzte überwog. Hiermit stand auch der Wasserstoff-Gehalt des Chlorid-Gemisches im Einklang, wie die Wasserstoff-Bilanz unseres Versuches zeigte¹¹⁾:

Angewandt als Si_3H_8 (101 ccm): 808 ccm H.

Bei der Reaktion entstanden als freier Wasserstoff (27.2 ccm)¹²⁾ . . . 54½ ccm H;
an das CHCl_3 wurden abgegeben

zur Bildung von CH_4 (1.5 ccm) 4½ » »
 » » » CH_3Cl (12.2 ccm) 24½ » »
 » » » CH_2Cl_2 (1.55 g = 409 ccm) 409 » »;

insgesamt vom Si_3H_8 abgegeben 492½ ccm H;
also noch an Si gebunden 315½ » ».

Aus dieser Zahl berechnete sich, da die vorhandene Siliciummenge 101 ccm »Si-Gas« entsprach, daß im Durchschnitt auf 3 Si 3.1–3.2 H kamen, in Übereinstimmung mit den obigen Resultaten.

Die Chlorid-Gemische enthielten Fraktionen, welche sich bei gleicher Zusammensetzung in ihrer Flüchtigkeit sehr stark unterschieden. Ersichtlich waren bei der Chlorierung des Trisilans stellungsisomere Formen entstanden. Dies war begreiflich, denn die Verhältnisse lagen hier wie bei ähnlichen Reaktionen der organischen Chemie. Vom Pentachlor-propan gibt es fünf Isomere, deren Siedepunkte (sie sind nur bei dreien in der Literatur verzeichnet) eine Spanne von über 50° (170–225°) aufweisen.

Unsere Chlor-trisilane waren nicht mehr selbstentzündliche, an der Luft stark rauchende, gleichzeitig stechend nach Chlorwasserstoff und

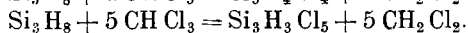
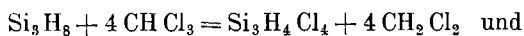
⁹⁾ Der nicht destillierbare, AlCl_3 -haltige Rückstand wurde mit Benzol ausgezogen. ¹⁰⁾ Nicht bestimmt.

¹¹⁾ Die beim Zersetzen der verd. benzolischen Lösungen mit Natronlauge in der Kälte entwickelten Wasserstoffvolumina blieben hinter den theoretischen Werten zurück. Offenbar wurde die Hydrolyse erst beim Verdampfen des Benzols vollständig.

¹²⁾ Wenn auch über diese Nebenreaktionen nichts Näheres bekannt war, so ließ sich doch annehmen, daß der Wasserstoff größtenteils dem Si_3H_8 entstammte. Vielleicht war, wie schon angedeutet wurde, an seiner Entstehung auch etwas aus dem Aluminiumchlorid herrührendes Wasser beteiligt.

dampf nach Siliciumwasserstoffen riechende Flüssigkeiten. In Benzol-Lösung mit Wasser behandelt, gingen sie unter heftiger Reaktion in feste weiße Substanzen über, in denen die Chloratome durch Hydroxyl oder Sauerstoff ersetzt waren, die aber die Si-Si-Si-Kette und auch die Si-H-Bindungen noch unversehrt enthalten mußten, da sie aus dem Chlorid ohne Wasserstoff-Entwicklung entstanden. Durch Alkali wurden sie zu Kieselsäure und Wasserstoff zersetzt. Auch diese Oxy- und Oxo-Abkömmlinge des Trisilans dürften in isomeren Formen zu erhalten sein. Das Endprodukt der Trisilan-Hydrolyse ist bereits bekannt; es ist das 1.3-Bis-(oxy-oxo)-2.2-dioxy-trisilan $\text{SiO}(\text{OH})\cdot\text{Si}(\text{OH})_2\cdot\text{SiO}(\text{OH})$, welches Gattermann und Ellery¹³⁾ Silico-mesoxalsäure nannten.

Die Reaktion zwischen Si_3H_8 und CHCl_3 verläuft also bei dem von uns gewählten Mengenverhältnis der Reaktionsteilnehmer überwiegend nach den Gleichungen:



Mit ihrem glatten Austausch von Wasserstoff und Chlor zeigt sie besonders eindringlich, daß das Silicium elektropositiver ist, daß es größere Affinität zu negativen Liganden hat als der Kohlenstoff.

Chloroform geht hier fast ganz in Methylenchlorid über, während sich sonst bei derartigen Reaktionen verschiedene Chlorierungsprodukte des Methans die Wage zu halten pflegen. In der Einwirkung von Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid hat man ein brauchbares Verfahren, höhere Silane in die für Synthesen nützlichen Chloride überzuführen.

Frl. Jenny Cahn danken wir für eifrige und geschickte Hilfe.

154. Franz Schütz, Wilhelm Buschmann und Heinrich Wisselbach: Bemerkungen zur Abhandlung von Franz Fischer »Über Steinkohlen-Urteer und seine Überhitzungsprodukte«.

(Eingegangen am 9. April 1923.)

Die kürzlich erschienene Abhandlung von F. Fischer »Über Steinkohlen-Urteer und seine Überhitzungsprodukte«¹⁾ veranlaßt uns, die Ergebnisse einer Untersuchung über die Bedingungen der Entstehung des Urteers aus Steinkohle mitzuteilen. In der genannten Abhandlung vertritt F. Fischer die Ansicht, daß die von uns untersuchten Produkte nicht mehr in ihrer ursprünglichen Beschaffenheit vorgelegen hätten, sondern durch Überhitzung nachträglich verändert worden seien. Hierauf sollen die bemerkenswerten Unterschiede der Ergebnisse seiner früheren Untersuchungen gegenüber den von uns kürzlich mitgeteilten zurückzuführen sein²⁾.

Es war mithin festzustellen: 1. ob die Schweltemperatur in dem von uns benutzten großen Schwelofen (vergl. 1. Abhandl.) wesentlich höher liegt, als in dem von F. Fischer konstruierten Drehtrommelofen, 2. bei welcher Temperatur die pyrogene Zersetzung der Kohle unter Bildung

¹³⁾ B. 32, 1114 [1899].

¹⁾ B. 56, 601 [1923].

²⁾ B. 56, 162 [1923]; Brennstoff-Chemie 4, 84 [1923]; B. 56, 869 [1923].