Ueber die Reductionsproducte des Kieselsäureäthers und deren Derivate;

von *A. Ladenburg*.

(Eingelaufen den 9. August 1872.)

In einer vor mehreren Jahren mit Friedel gemeinschaftlich ausgeführten Arbeit*), welche die Untersuchung der aus Chlorkieselsäureäther $\text{SiCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ unter der Einwirkung von Zinkäthyl und Natrium entstehenden Producte bezweckte, constatirten wir neben dem *Orthosilicopropionäther* $\text{SiC}_2\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ das Auftreten einer etwas niedriger siedenden Flüssigkeit von bedeutend höherem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt. Die Menge dieses Körpers war sehr gering, erhöhte sich aber bei Anwendung von überschüssigem Zinkäthyl, und in diesem Fall konnten wir einige Tropfen Substanz gewinnen, deren Analyse annähernd der Formel $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ entsprach. Die Bildung derselben konnte in doppelter Weise erklärt werden, entweder sie mußte einer Beimengung von Dichlorkieseläther $\text{SiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ in dem Monochlorhydrin zugeschrieben werden, oder sie war der Einwirkung von Zinkäthyl auf Silicopropionäther zu danken. Gegen die erste Auffassung spricht das Verhalten des Dichlorkieseläthers gegen Zinkäthyl. Bei dieser Reaction wird nämlich die Siliciumverbindung in Kieselsäure und Chloräthyl gespalten nach der Gleichung:

Zu Gunsten der anderen Ansicht muß die Zersetzung des Trichlorkieseläthers durch Zinkäthyl angeführt werden, bei welcher Siliciumäthyl entsteht, offenbar nach folgendem Schema:

$$2 \text{SiCl}_3(\text{OC}_2\text{H}_5) + 5 \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = 3 \text{ZnCl}_2 + 2 \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + 2 \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}.$$

*) Friedel und Ladenburg, diese Annalen **149**, 259.

Eine derartige Wirkung des Zinkäthyls ist übrigens nicht vollständig neu, nach den Versuchen von Frankland und Duppa *) wird durch diesen Körper Borsäureäther in Boräthyl verwandelt und ich durfte daher hoffen, in ähnlicher Weise Reductionsproducte des Kieselsäureäthers zu erhalten.

Diese Reaction hatte für mich ein doppeltes Interesse; sie war erstens eine directe Bestätigung der oben gegebenen Erklärungsweise, und zweitens durfte die Bildung der bisher noch unbekannten Glieder zwischen Kieselsäureäther $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}_4$ und Siliciumäthyl $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ erwartet werden. Jetzt kann ich sagen, daß nicht nur diese Voraussetzungen erfüllt wurden, daß ich sogar zu Substanzen gelangte, deren Auftreten nicht vorhergesehen werden konnte.

Hier, wo ich eine eingehende Beschreibung meiner Versuche beabsichtige, nachdem ich die wichtigsten Resultate durch vorläufige Mittheilungen bereits bekannt gemacht habe, glaube ich zunächst einige allgemeine Bemerkungen über die Reaction selbst voranschicken zu müssen.

Kieselsäureäther und Zinkäthyl wirken beim Erwärmen wohl auf einander ein, doch hört die Reaction bald auf und läßt sich dann selbst durch stärkeres Erhitzen nicht weiter führen. Ich habe deshalb auch hier Natrium zugesetzt, wodurch schon bei verhältnißmäßig niederer Temperatur eine lebhafte Einwirkung erzielt wird. Die Ausführung des Versuchs geschieht zweckmäßig in Kolben mit rundem Boden und ziemlich langem Halse, welche durch *V*-Röhren mit aufsteigenden Kühlern verbunden sind. In die Gefäße bringt man den Kieselsäureäther und das Zinkäthyl, verbindet sie mit den Kühlvorrichtungen und trägt dann das Natrium, das in kleine Scheiben zerschnitten sich in trockenem Aether befindet, portionenweise durch das *V*-Rohr ein. Bei der Zer-

*) Frankland und Duppa, diese Annalen **115**, 319.

setzung des Kieselsäureäthers und seiner ersten Reductionsproducte können gröfsere Mengen Natrium gleichzeitig ohne Uebelstand zugesetzt werden; nur bei der Darstellung von $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$ mufs wegen der viel stärkeren Gasentwicklung vorsichtig verfahren werden. Das Erwärmen geschieht durch eine kleine Flamme im Asbestbade; diefs ist nothwendig, weil sich während der Reaction grofse Zinkmengen abscheiden und am Boden festsetzen, so dafs das Gefäfs bei directer Erwärmung sehr häufig springt.

Die Einwirkungsproducte sind :

- 1) $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}_8$ Orthosilicopropionäther.
- 2) $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}_2$ Siliciumdiäthyläther.
- 3) $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}$ Silicoheptyläthyläther.
- 4) $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ Siliciumäthyl.
- 5) $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$ Silicoheptylhydrür.

Diese Substanzen, mit Ausnahme der letzten, leiten sich durch Sauerstoffentziehung vom Kieselsäureäther ab. Ihre Bildung beruht entweder auf einem wahren Reductionsprocess, oder es findet ein Austausch der OC_2H_5 -Gruppen des Kieselsäureäthers mit den C_2H_5 -Gruppen des Zinkäthyls und des sich während der Reaction bildenden Natriumäthyls statt. Eine ähnliche Frage hat Frankland *) bei der Untersuchung des Boräthyls entschieden, indem er auf Borsäureäther Zinkmethyl einwirken liefs. Das hier auftretende Bormethyl bewies, dafs die Borradicale ihre Entstehung einem Substitutionsprocess verdanken. In derselben Weise wird auch hier die Entscheidung getroffen werden können. Die dazu nöthigen Versuche sind noch nicht ausgeführt und ich behalte mir vor, in einer späteren Abhandlung darauf zurückzukommen.

Während der Einwirkung findet eine lebhafte Gasentwicklung statt und diese dauert selbst nach dem Eintragen alles

*) Frankland, diese Annalen **124**, 129.

Natriums fort. Es wird deshalb auch dann noch weiter erwärmt und die Reaction erst als beendet betrachtet, wenn selbst bei gelindem Sieden der Flüssigkeit keine Gase mehr auftreten, was häufig mehrere Stunden dauert. Man destillirt alsdann die Flüssigkeit ab und zwar indem man den Kolben seitlich mit einer Gasflamme erhitzt, da die Zinkkruste eine Erhitzung in der gewöhnlichen Weise unmöglich macht. Das Product enthält fast immer Zinkäthyl, welches selbst bei Anwendung eines Natriumüberschusses (mehr als Na_2 auf $\text{Zn}[\text{C}_2\text{H}_5]_2$) nicht vollständig verbraucht wird; außerdem Kieselsäureäther, dessen Reductionsproducte, und kleine Mengen höher siedender Flüssigkeiten, die sich bei weiteren Destillationen theilweise zersetzen. Die Trennung vom Zinkäthyl ist nicht schwierig; entweder man behandelt das Product wieder mit Natrium, wenn eine weitere Reduction wünschenswerth ist, oder man destillirt mehrmals, wobei sich die größte Zinkäthylmenge als unter 130° siedend abscheiden läßt und die geringen höher siedenden Antheile durch den Zutritt der Luft nach und nach zerstört werden. Schwierig ist dagegen die Trennung des Kieselsäureäthers und seiner drei ersten Reductionsproducte von einander. Die Siedepunkte dieser Körper liegen sehr nahe zusammen; nämlich

	Siedepunkt
$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}_4$	166,5°.
$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}_3$	159°.
$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}_2$	155,5°.
$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}$	153°.

Die fractionirte Destillation hätte nicht zum Ziele führen können, wenn in den Producten diese Verbindungen in nahezu gleicher Menge vorhanden wären. Diefs ist nun glücklicher Weise nicht der Fall, die Reduction geht schrittweise vor sich, so dafs meist *eine* Verbindung überwiegt, welche man auch, freilich nur beim Arbeiten mit grofsen Mengen durch oft wiederholte Fractionirung, rein daraus abscheiden kann.

(Ich habe im Ganzen drei Pfund Kieselsäureäther und mindestens eben so viel Zinkäthyl verbraucht.) Wenn es sich um die Darstellung eines bestimmten Körpers dieser Reihe handelt, so müssen die reducirten Flüssigkeiten auf ihren Siedepunkt untersucht und nach der Höhe desselben die weiteren Zinkäthylmengen abgeschätzt werden. Diefs erfordert einige Uebung und ist ziemlich langwierig. Zum besseren Verständnifs gebe ich die Details einer gröfseren Operation zur Gewinnung von Silicoheptyläthyläther $\text{SiC}_6\text{H}_{15}\text{OC}_2\text{H}_5$.

420 Grm. Kieselsäureäther wurden in zwei Portionen mit je 105 Grm. Zinkäthyl und 46 Grm. Natrium behandelt, die Producte abermals in zwei Theilen mit je 75 Grm. Zinkäthyl und 30 Grm. Natrium. Das ganze Destillat wurde dann mit 30 Grm. Zinkäthyl und 65 Grm. Natrium zusammengebracht. Bei der Destillation gingen 20 Grm. unter 148° , 40 Grm. zwischen 148 und 153° , der Rest von 185 Grm. über 153° über. Die erste und letzte Portion wurden abermals der Einwirkung von 30 Grm. Zinkäthyl und 25 Grm. Natrium ausgesetzt. Nach mehrfacher Rectification und Vereinigung mit dem zwischen 148 und 153° siedenden Theil wurden erhalten: 13 Grm. unter 150° , 120 Grm. von 150 bis 154° und 60 Grm. von 154 bis 157° . Zur ganzen Menge wurden nun wieder 27 Grm. Zinkäthyl und 11 Grm. Natrium gesetzt, worauf nach fünfmaliger Rectification 105 Grm. von 152 bis 154° , 8 Grm. unter 152° , 10 Grm. von 154 bis 157° und 8 Grm. höher siedendes Product erhalten wurden.

Siliciummonäthyl- oder Silicopropionreihe.

Das erste Product ist der von Friedel und mir entdeckte *Orthosilicopropionäther* *).

*) Friedel und Ladenburg, diese Annalen **149**, 259.

Die Verbrennung einer bei 159° siedenden Flüssigkeit gab folgende Resultate :

0,1413 Grm. Substanz gaben 0,2596 CO₂ und 0,1336 H₂O.

	Gefunden	Berechnet
C	50,10	50,00
H	10,50	10,42.

Ich finde, daß die hier beschriebene Methode zur Gewinnung dieses Körpers weit bequemer und ausgiebiger ist, als die früher angegebene, schon weil die Darstellung des Chlor-kieseläthers SiCl(OC₂H₅)₃ umgangen wird.

Die früher gemachten Angaben über diesen Aether kann ich bestätigen und denselben noch einige neue hinzufügen. Durch wässrige, bei 127° siedende Jodwasserstoffsäure wird derselbe schon bei gelindem Erwärmen zersetzt und zwar nach folgender Gleichung :

Diese Reaction bietet das bequemste Mittel zur Darstellung von Silicopropionsäure. Nach kurzer Zeit ist die Zersetzung beendet und man verfährt zur Abscheidung der Substanz wie früher angegeben. Die Analysen zeigen, daß dieselbe nicht vollständig rein ist, daß sie noch 4 pC. Kieselsäure enthält, von welcher sie einstweilen nicht getrennt werden kann.

- I. 0,2338 Grm. gaben beim Schmelzen mit Na₂CO₃ nach Abscheidung der SiO₂ 0,1579 SiO₂.
 II. 0,2208 Grm. gaben 0,2048 CO₂ und 0,1315 H₂O.
 III. 0,2293 Grm. gaben 0,2141 CO₂ und 0,1333 H₂O.

	Gefunden			Berechnet für ein Ge- menge von 4 pC. SiO ₂ mit 96 pC. SiC ₂ H ₅ O ₂
	I.	II.	III.	
C	—	25,30	25,46	25,63
H	—	6,59	6,50	6,42
Si	31,52	—	—	31,75.

Mit Friedel gemeinschaftlich hatte ich versucht *), den Silicopropionäther durch Erhitzen mit Chloracetyl in das Tri-

*) a. a. O.

chlorid der Silicopropionsäure überzuführen, doch haben wir nur das Auftreten einer solchen Verbindung wahrscheinlich machen können, ohne ihre Eigenschaften zu bestimmen. Jetzt habe ich diese Versuche wieder aufgenommen und zwar mit besserem Erfolg, obgleich es mir auch diesmal nicht gelungen ist, den Körper im Zustand chemischer Reinheit zu erhalten.

Zur Zersetzung des Aethers habe ich Chlorbenzoyl benutzt, weil ich glaubte, daß dieses und der entstehende Benzoëäther leichter von dem zu erwartenden Chlorid getrennt werden können, als die entsprechenden Acetylverbindungen. Im Verhältniß der durch die Theorie :

verlangten Mengen wurden die beiden Substanzen im zugschmolzenen Rohr auf 300° erhitzt. Da sich bei der späteren Destillation herausstellte, daß die Zersetzung noch unvollständig war, so wurden die niedriger siedenden Fractionen (bis 150°) abermals mit Chlorbenzoyl erhitzt. Auch jetzt war die Trennung sehr schwierig und selbst nach achtmaliger Fractionirung zeigte sich die zwischen 98 und 102° siedende Flüssigkeit noch durch Chlorbenzoyl verunreinigt. Leider war, obgleich eine ansehnliche Quantität Aether (circa 30 Grm.) zu dem Versuch benutzt worden war, die Menge dieses Chlorids so gering, daß an eine weitere Reinigung nicht gedacht werden konnte.

I. 0,2149 Grm. dieser Substanz mit wässrigem NH_3 zersetzt lieferten 0,0060 SiO_2 , 0,5461 AgCl und 0,0015 Ag .

II. 0,1548 Grm. Substanz gaben 0,3901 AgCl und 0,0046 Ag .

	Gefunden		Berechnet für $\text{SiC}_2\text{H}_5\text{Cl}_3$
	I.	II.	
Si	15,83	—	17,13
Cl	63,10	63,34	65,15.

Das *Silicopropiontrichlorid* oder *Siliciumäthyltrichlorid* ist eine an der Luft stark rauchende, dem Chlorsilicium ähnlich riechende Flüssigkeit, die bei ungefähr 100° siedet und

sich durch die Feuchtigkeit der Luft sehr leicht zerlegt. Sie verbrennt mit grüner Flamme unter Hinterlassung von Kiesel säure. Mit Wasser oder wässerigem Ammoniak zusammengebracht, erfolgen heftige Reactionen, bei denen Silicopropion säure und Salzsäure gebildet werden. Auch mit absolutem Alkohol tritt Zerlegung ein.

Bemerkenswerth ist das Verhalten des Orthosilicopropion äthers gegen Phosphorsuperchlorid, welches schon bei gelindem Erwärmen unter Chloräthylbildung darauf einwirkt. Wenn man die beiden Körper im Verhältniß ihrer Moleculargewichte erwärmt, so ist der Chlorphosphor bald gelöst und die Reaction beendet. Der Rückstand besteht aus einer zwischen 110 und 155° siedenden Flüssigkeit, die sich der Hauptmenge nach in zwei Theile spalten läßt. Die gegen 110° siedende Fraction ist Phosphoroxychlorid; die zwischen 148 und 153° siedende Flüssigkeit enthält Si und Cl; leider auch geringe Mengen von POCl_3 , von dem sie durch oft wiederholte Destillation nicht vollständig getrennt werden kann. Eine Silicium- und Chlorbestimmung dieser Flüssigkeit gab 12,56 pC. Si und 21,58 pC. Cl, während die Formel $\text{SiC}_2\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 15,61 pC. Si und 19,45 pC. Cl verlangt. Wenn auch diese Analyse nur sehr ungenügend ist, so kann doch kein Zweifel obwalten, dafs die Reaction nach folgender Gleichung verlief:

$$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + \text{PCl}_5 = \text{SiC}_2\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} + \text{POCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl},$$

welches Resultat insofern besondere Bedeutung verdient, als bekanntlich die an Kohlenstoff gebundenen Aethoxylgruppen durch Phosphorsuperchlorid *nicht* angegriffen werden *).

Siliciumdiäthylreihe.

Das zweite Reductionsproduct des Kiesel säure äthers ist der *Siliciumdiäthyläther* $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

*) Henry, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1869, 664.

Die Analysen, welche von verschiedenen Darstellungen herrühren, lasse ich hier folgen :

- I. 0,1960 Grm. Substanz gaben 0,3948 CO_2 und 0,2012 H_2O .
- II. 0,1461 Grm. Substanz gaben 0,2943 CO_2 und 0,1528 H_2O .
- III. 0,1523 Grm. Substanz gaben 0,3060 CO_2 und 0,1573 H_2O .
- IV. 0,1414 Grm. Substanz gaben 0,2798 CO_2 und 0,1441 H_2O .
- V. 0,1449 Grm. Substanz gaben 0,2880 CO_2 und 0,1487 H_2O .

	Gefunden					Berechnet für $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
Siedep.	155,5-156°	155,5°	155,8°	155,5-156°	155,5°	
C	54,93	54,92	54,80	53,98	54,20	54,55
H	11,40	11,62	11,48	11,32	11,40	11,36.

Diese Substanz ist eine farblose angenehm riechende Flüssigkeit, deren spec. Gewicht bei 0° zu 0,8752 gefunden wurde. Ihr Siedepunkt liegt bei 155,8°, ihre Dampfdichte wurde nach Hofmann zu 173,9 gefunden, während das Moleculargewicht 176 beträgt. Der Berechnung liegen folgende Daten zu Grunde :

Gewicht der Substanz	. . .	0,0752 Grm.
Volum derselben bei 197°	. .	77,7 CC.
Quecksilbersäule bei 23°	. .	355,5 MM.
Quecksilbersäule bei 197°	. .	232,7 MM.
Barometerstand bei 20,5°	. .	763,0 MM.
Quecksilberspannung bei 197°	. .	18,4 MM.
Luftdruck bei 24°		1,0 MM.
Luftvolum		30,5 CC.
Dampfspannung		163,0 MM.

Der Siliciumdiäthyläther ist an der Luft beständig, Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Er unterscheidet sich von dem Orthosilicopropionäther dadurch, daß er durch alkoholisches Ammoniak nicht angegriffen, und daß durch concentrirte Schwefelsäure keine Silicopropionsäure abgeschieden wird. Auch gegen concentrirte Kalilauge ist er viel beständiger, als Orthosilicopropionäther. Während dieser beim Erhitzen damit eine heftige Reaction erleidet und

vollständig in Alkohol und Silicopropionsäure zerfällt, widersteht der Siliciumdiäthyläther längere Zeit der Einwirkung und erst nach einigen Stunden hat das Oel eine Verminderung erfahren. Man kann dann aus der alkalischen Lösung nach früher angegebenen Methoden *) Silicopropionsäure gewinnen. Eine Siliciumbestimmung in derselben gab 33,8 pC. Si, während die Formel $\text{SiC}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}$ 31,11 pC. Si verlangt. Offenbar war gleichzeitig etwas Kieselsäure entstanden, wie es von vornherein zu erwarten war. Diese Zersetzung muß durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden :

Interessant ist das Verhalten des neuen Aethers gegen die Chloride organischer Säuren, von denen ich Chloracetyl und Chlorbenzoyl habe einwirken lassen. Die Zersetzungsproducte sind je nach den Quantitäten des Chlorids verschiedene: Als ich Siliciumdiäthyläther und Chloracetyl im Verhältniß ihrer Moleculargewichte (mit einem kleinen Ueberschuß der Siliciumverbindung) mehrere Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzt hatte, konnte ich durch wiederholte Destillation des Products neben Essigäther eine zwischen 146 und 148° siedende Flüssigkeit abscheiden, welche an der Luft raucht, mit grüner Flamme unter Hinterlassung von Kieselsäure brennt und durch Wasser langsam in ein chlorfreies, schwerflüssiges Oel verwandelt wird.

- I. 0,3539 Grm. dieser Substanz mit alkoholischem NH_3 zersetzt und dann durch AgNO_3 gefällt gaben 0,2926 AgCl und 0,0043 Ag .
- II. 0,2333 Grm. gaben 0,3650 CO_2 und 0,1845 H_2O .
- III. 0,2220 Grm. gaben 0,3460 CO_2 .
- IV. 0,1770 Grm. gaben 0,2748 CO_2 und 0,1414 H_2O .

	Gefunden				Berechnet für $\text{SiC}_6\text{H}_{15}\text{ClO}$
	I.	II.	III.	IV.	
C	—	42,66	42,50	42,35	43,24
H	—	8,78	—	8,88	9,10
Cl	20,86	—	—	—	21,32.

*) a. a. O.

Das *Siliciumdiäthylchloräthin* $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_2\text{H}_5\text{Cl}$ entsteht offenbar aus dem *Siliciumdiäthyläther* durch Vertretung einer Aethoxylgruppe durch Chlor nach der Gleichung :

Zur Darstellung des *Siliciumdiäthylchlorids*, dessen Siedepunkt niedriger liegen mußte, habe ich Chlorbenzoyl benutzt, welches im Verhältniß von zwei Moleculen zu einem mit dem *Siliciumdiäthyläther* auf 250° erhitzt wurde. Drei Röhren waren je mit 12 Grm. $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}_2$ und 21 Grm. $\text{C}_7\text{H}_5\text{OCl}$ beschickt; das Product wurde siebenmal fractionirt, wodurch etwa 18 Grm. zwischen 128 und 136° siedende Flüssigkeiten gewonnen wurden, während der Rest hauptsächlich aus Benzoëäther mit etwas Chlorbenzoyl gemengt bestand. Diese hochsiedenden Substanzen wurden mit verdünnten Sodalösungen geschüttelt, getrocknet und destillirt und so gröfsere Mengen von reinem Benzoëäther erhalten, dessen Siedepunkt bei 207° gefunden wurde, während Dumas und Boullay *) 209° angeben.

Von den niedrig siedenden Flüssigkeiten destillirt die Hauptmenge zwischen 128 und 130° , welche Fraction der Analyse unterworfen ward.

- I. 0,1590 Grm. Substanz gaben mit alkoholischem Ammoniak zersetzt und mit AgNO_3 gefällt 0,2777 AgCl und 0,0092 Ag .
 II. 0,1679 Grm. Substanz gaben 0,1861 CO_2 und 0,0935 H_2O .

	Gefunden		Berechnet für $\text{SiC}_4\text{H}_{10}\text{Cl}_2$
	I.	II.	
C	—	30,22	30,57
H	—	6,19	6,37
Cl	45,11	—	45,23.

Das *Siliciumdiäthylchlorid* ist eine farblose Flüssigkeit, welche einen dem Chlorsilicium ähnlichen Geruch besitzt und wie dieses an der Luft raucht. Es verbrennt mit stark grün-

*) Ann. chim. phys. [2] **37**, 20.

gesäumter glänzender Flamme, unter Hinterlassung eines weissen Rückstands. Der Dampf verpufft, wenn er mit Luft gemengt erhitzt wird. Durch Wasser wird dasselbe zerlegt; es bildet sich neben Salzsäure ein zäher, fast geruchloser, chlorfreier Syrup, der unter Hinterlassung von Kieselsäure mit glänzender Flamme verbrennt.

Dieser Körper ist identisch mit dem durch Einwirkung von HJ auf Siliciumdiäthyläther entstehenden Product, welches sich sehr leicht auf diese Weise erhalten läfst. Man erwärmt zu diesem Zweck den genannten Aether mit wässriger, bei 127° siedender Jodwasserstoffsäure am Rückflusskühler. Sofort beginnt eine lebhafte Reaction, die nach kurzer Zeit beendet ist. Das entstandene Oel wird von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, gewaschen, getrocknet und destillirt, wo zunächst zwischen 70 und 80° Jodäthyl übergeht und dann das Thermometer rasch gegen 300° und höher steigt. (Wenn auf den Nachweis der Jodäthylbildung verzichtet wird, so ist es rathsam, das Oel vor der Trennung vom Wasser mit Aether zu verdünnen.) Da der Siedepunkt des Rückstands über dem des Quecksilbers liegt und selbst bei — 15° nicht erstarrt, so war eine weitere Reinigung desselben schwierig. Zu den Analysen habe ich meist den über 330° bleibenden Rückstand benutzt, manchmal diesen im luftverdünnten Raum oder auch bei gewöhnlichem Druck ohne Thermometer destillirt.

Von den Analysen führe ich nur einige an, da ich keine genau mit der Formel übereinstimmende Zahlen erhalten habe.

- I. 0,1273 Grm. Substanz gaben 0,2105 CO₂ und 0,1095 H₂O.
- II. 0,1612 Grm. Substanz gaben 0,2685 CO₂ und 0,1431 H₂O.
- III. 0,1818 Grm. Substanz gaben 0,3129 CO₂ und 0,1653 H₂O.

	Gefunden			Berechnet für SiC ₄ H ₁₀ O
	I.	II.	III.	
C	45,15	45,42	45,67	47,06
H	9,61	9,86	9,83	9,80.

Trotz dieser mangelhaften Uebereinstimmung kann ich nicht zweifeln, daß das Oel der Hauptmenge nach aus *Siliciumdiäthylloxyl* besteht und identisch ist mit der von Friedel und Crafts bei der Oxydation des Siliciumäthyls erhaltenen Flüssigkeit *). Die dort angegebenen Eigenschaften stimmen mit den von mir beobachteten überein; auch die Entdecker konnten die Substanzen nicht im Zustand chemischer Reinheit erhalten.

Ihre Entstehung verdankt sie hier der folgenden Reaction :

$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + 2 \text{HJ} = \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{H}_2\text{O},$
während ihre Bildung aus Siliciumdiäthylchlorid durch die Gleichung :

$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + 2 \text{HCl}$
ausgedrückt wird.

Das *Siliciumdiäthylloxyl* ist ein zähflüssiger Syrup, der bei einer sehr hohen Temperatur unzersetzt siedet, selbst bei -15° nicht fest wird und überhaupt wenig charakteristische Eigenschaften besitzt. Er ist unlöslich in Wasser, in Alkohol schwer, in Aether leicht löslich.

Der Formel nach läßt sich die Substanz dem Diäthylketon gegenüber stellen, aus dem sie durch Vertretung von ein Atom C durch ein Atom Si entstände. In der That besitzt sie nur geringe Aehnlichkeit mit den Ketonen, von denen sie sich durch ihren ungleich höheren Siedepunkt unterscheidet. Sie bildet ein frappantes Beispiel der Unrichtigkeit von Mendelejeff's Regel **), wonach Siliciumverbindungen niedriger siedend sollen, als die entsprechenden Kohlenstoffverbindungen ***).

*) Friedel und Crafts, Ann. chim. phys. [4] **9**, 5.

) Mendelejeff, diese Annalen Suppl. **8, 220.

***) Daß dies auch sonst nicht immer der Fall ist, zeigt folgende Tabelle.

Vergeblich habe ich versucht, an das Siliciumdiäthoxyd Wasserstoff zu addiren, um eine dem Diäthylcarbinol entsprechende Substanz zu gewinnen. Dagegen ist im Verhalten des Diäthoxyds gegen Kali eine gewisse Analogie mit den Ketonen nicht zu verkennen. Wird der Körper einen Tag lang der Einwirkung kochender und concentrirter Kalilauge ausgesetzt, so geht er theilweise in Lösung. Die wässrige Flüssigkeit giebt nach der Neutralisation mit Schwefelsäure Spuren einer flüchtigen Säure. Der Rückstand wurde nach Uebersättigung mit NH_3 zur Trockne gebracht, dann wieder in Wasser gelöst, wobei ein Rückstand blieb, der abfiltrirt und getrocknet wurde. Derselbe war brennbar und hinterliefs dabei Kieselsäure. Er enthielt also Silicopropionsäure. Dem entsprechend liefert Diäthylketon bei der Oxydation mit Chromsäure Essigsäure *).

Siliciumtriäthyl- oder Silicoheptylreihe.

Bei weiterer Einwirkung von Zinkäthyl und Natrium auf Siliciumdiäthyläther erhält man den *Silicoheptyläthyläther*, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OC}_2\text{H}_5$, dessen Analysen hier folgen :

- I. 0,1243 Grm. Substanz gaben 0,2725 CO_2 und 0,1360 H_2O .
- II. 0,1462 Grm. Substanz gaben 0,3200 CO_2 und 0,1647 H_2O .
- III. 0,1443 Grm. Substanz gaben 0,3173 CO_2 und 0,1597 H_2O .

	Gefunden			Berechnet für $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}$
	I.	II.	III.	
C	59,80	59,68	59,96	60,00
H	12,16	12,51	12,30	12,50.

	Siedepunkt		Siedepunkt
$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	166,5°	$\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	158°.
$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$	154,0°	$\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$	141°.
$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$	107°	$\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$	96°.
$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	30°	$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	9°.

Einstweilen sehe ich daher noch keinen genügenden Grund, die Molecularformel der Kieselsäure zu vervielfachen.

*) Chapman und Smith, Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1867, 341.

Die Substanz ist eine farblose, bei 153° siedende Flüssigkeit, deren Geruch von dem der anderen Reductionsproducte des Kieselsäureäthers nicht wesentlich abweicht. Sie ist in Wasser unlöslich und an der Luft beständig, mit Alkohol und Aether mischbar. Ihr spec. Gewicht bei 0° wurde bei zwei Versuchen mit Substanz verschiedener Darstellung zu 0,8414 und 0,8393, also im Mittel zu 0,8403 gefunden. Die Dampfdichtebestimmung im Paratoluidindampf nach Hofmann gab als Moleculargewicht 161,6, während die Formel 160,0 verlangt. Der Berechnung liegen folgende Daten zu Grunde :

Gewicht der Substanz	0,0805 Grm.
Barometer bei 20,5°	745,2 MM.
Volum bei 197°	83,2 CC.
Quecksilbersäule bei 23° . . .	265,0 MM.
Quecksilbersäule bei 197° . .	292,3 MM.
Luftdruck bei 23°	3 MM.
Volum der Luft	31,4 CC.
Dampfspannung	175,9 MM.

Von dem Siliciumäthyl, mit dem der Silicoheptyläthyläther einen nahezu gleichen Siedepunkt hat, unterscheidet er sich wesentlich durch seine Löslichkeit in concentrirter Schwefelsäure und durch die leichte Zersetzbarkeit durch Jodwasserstoffsäure, von der weiter unten noch die Rede sein wird. Auch gegen Wasser ist dieser Aether weniger beständig, als das Siliciumäthyl; beim Erhitzen damit auf 250° wird er zersetzt und zwar in eine zwischen 150 und 260° siedende Flüssigkeit, die ich keiner näheren Untersuchung unterwarf, die aber höchst wahrscheinlich aus einem Gemenge von Siliciumtriäthyl oxyd und -oxydhydrat (Silicol) besteht. Von alkoholischem Ammoniak und von Anilin wird der Silicoheptyläthyläther selbst bei 250° nicht angegriffen.

Auch hier hat das Studium der Einwirkungsproducte von Chloracetyl interessante Resultate ergeben, welche sich durch die Gleichung :

darstellen lassen. Werden Silicoheptyläthyläther und Chloracetyl in gleicher Moleculzahl in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden auf 180° erhitzt und das Product wiederholt fractionirt, so läßt es sich größtentheils in zwei Theile spalten, von denen der eine zwischen 70 und 80° , der andere zwischen 142 und 145° siedet. Der erstere wurde wiederholt mit Wasser gewaschen und dann über Chlorcalcium getrocknet, worauf er alle Eigenschaften von reinem Essigäther besaß. Die zwischen 142 und 145° siedende Fraction wurde der Analyse unterworfen.

- I. $0,1552$ Grm. mit alkoholischem AgNO_3 zersetzt und AgCl nach Waschen mit heißem Wasser und Alkohol bestimmt gaben $0,1415$ AgCl und $0,0057$ Ag .
 II. $0,1598$ Grm. Substanz gaben $0,2819$ CO_2 und $0,1468$ H_2O .
 III. $0,1438$ Grm. Substanz gaben $0,2508$ CO_2 .
 IV. $0,1500$ Grm. Substanz gaben $0,2625$ CO_2 und $0,1325$ H_2O .

	Gefunden				Berechnet für $\text{SiC}_6\text{H}_{15}\text{Cl}$
	I.	II.	III.	IV.	
C	—	48,10	47,56	47,72	47,84
H	—	10,18	—	9,81	9,97
Cl	23,76	—	—	—	23,59.

Das *Silicoheptylchlorid* (*Siliciumtriäthylchlorid*) ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die mit glänzender grünesäumter Flamme verbrennt unter Hinterlassung eines weißen Rückstands. Der Geruch ist stechend und gleichzeitig campherähnlich. Ihr Siedepunkt liegt bei $143,5^{\circ}$, ihr spec. Gewicht bei 0° ist $0,9249$. Durch Wasser wird sie nur langsam zersetzt, absoluter Alkohol scheint in der Kälte ohne Einwirkung zu sein, während durch Lösungen von Silbernitrat sofort Chlorsilber abgeschieden wird. Auch wässriges und alkoholisches NH_3 führen momentane Zersetzungen herbei, im letzteren Fall von einem Salmiakniederschlag begleitet. Aehnlich scheint Anilin zu wirken; es findet bedeutende Wärmeentwicklung und Bildung von salzsaurem Anilin statt,

welches sich durch Lösen in Wasser und Krystallisation leicht rein gewinnen läßt. (Gefunden 26,84 pC. Cl, berechnet 27,41 pC. Cl.) Das in Wasser unlösliche Oel enthält neben Anilin, das durch Lösen in verdünnter Salzsäure davon getrennt werden kann, eine nicht constant siedende siliciumhaltige Flüssigkeit.

Cyanquecksilber wird durch eine ätherische Lösung des Chlorids selbst bei 270° nicht angegriffen, auch Versuche, das Chlor in $\text{SiC}_6\text{H}_{15}\text{Cl}$ durch Wasserstoff zu ersetzen bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Eisessig, blieben ohne Erfolg.

Dagegen liefert die Einwirkung von wässrigem Ammoniak glatte Resultate, namentlich wenn dabei Erhitzung und Sauerwerden der Flüssigkeit vermieden werden. In diesem Fall erhält man nur $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$, während sonst auch höher siedende Flüssigkeiten ($\text{Si}_2[\text{C}_2\text{H}_5]_6\text{O}$) auftreten, nach den Gleichungen :

Zweckmäfsig läßt man das Chlorid durch einen zu einer feinen Spitze ausgezogenen Trichter in eine verdünnte wässrige Ammoniaklösung tropfen. Durch zeitweiliges Einstellen in kaltes Wasser wird jede Temperaturerhöhung möglichst vermieden und ausserdem wird Sorge getragen, daß ein Ammoniaküberschuß vorhanden sei. Nach beendigter Zersetzung wird das Oel, welches den stechenden Geruch vollständig verloren hat, getrennt, mehrfach gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Es stellt nahezu reines *Triäthylsilicol* dar, das man daraus durch wenige Destillationen chemisch rein abscheiden kann. Ehe ich auf die Analysen und Eigenschaften dieses Körpers näher eingehe, will ich eine andere, eben so zweckmäfsige Methode zur Darstellung der Verbindung beschreiben.

Werden gleiche Moleculzahlen von Silicoheptyläthyläther und Essigsäureanhydrid längere Zeit in zugeschmolzenen Röhren auf 250° erhitzt, so findet folgende Zersetzung statt :

Neben Essigäther bildet sich eine um etwa 100° höher siedende Flüssigkeit, die sich durch wenige Destillationen trennen läßt.

Im Folgenden gebe ich die Analysen der hochsiedenden Substanz.

- I. 0,1466 Grm. lieferten 0,3000 CO₂ und 0,1398 H₂O.
 II. 0,1232 Grm. lieferten 0,2522 CO₂ und 0,1186 H₂O.
 III. 0,1246 Grm. lieferten 0,2526 CO₂ und 0,1166 H₂O.

	Gefunden			Berechnet für SiC ₆ H ₁₅ O ₂
	I.	II.	III.	
Siedepunkt	165-171°	168-171°	166-169°	
C	55,80	55,77	55,29	55,18
H	10,59	10,70	10,40	10,35.

Die Dampfdichtebestimmung nach Hofmann im Paratoluidindampf gab 165,1, während das Moleculargewicht 174,0 ist. Dabei war

Gewicht der Substanz	0,0787 Grm.
Volum bei 197°	95 CC.
Barometer bei 6,5°	763,2 MM.
Quecksilbersäule bei 21°	300 MM.
Quecksilbersäule bei 197° . . .	307,5 MM.
Luftdruck bei 12°	1,9 MM.
Volum der Luft	36,4 CC.
Dampfspannung	146,9 MM.

Der *Silicoheptylessigäther* ist eine bei 168° siedende farblose Flüssigkeit, welche angenehm ätherisch und gleichzeitig nach Campher und Essig riecht. Ihr spec. Gewicht bei 0° ist 0,9039. In Alkohol und Aether ist sie löslich. Beim Stehen an der Luft wird sie langsam zersetzt und ein befeuchtetes Lackmuspapier wird davon sehr bald geröthet. Nichtsdestoweniger läßt sich durch Wasser und selbst durch verdünnte Sodalösungen bei gewöhnlicher Temperatur keine voll-

ständige Zerlegung erreichen. Zur Darstellung des Silicoheptyloxydhydrats kocht man kurze Zeit mit verdünnten Lösungen von kohlensaurem Natron am Rückfluschkühler, trennt dann das Oel von der wässerigen Flüssigkeit, wäscht und trocknet es. Bei der Destillation geht es vollständig zwischen 153 und 155° über. Es ist reines Silicoheptyloxydhydrat, während die wässerige Lösung essigsäures Natron enthält. Durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure konnte ich Essigsäure daraus gewinnen und diese durch Ueberführung in das Natrium- und Silbersalz, in den Aether und in Kakodyl charakterisiren.

Die Zerlegung läßt sich daher durch folgende Gleichung darstellen :

Das *Silicoheptyloxydhydrat* ist eine farblose zähe Flüssigkeit von *starkem Camphergeruch*. Es ist in Wasser unlöslich, mit Aether und Alkohol mischbar. Sodalösungen nehmen kleine Mengen davon auf, die bei der Zerlegung des Silicoheptylessigäthers in Lösung bleiben und durch Zusatz von Schwefelsäure abgeschieden werden.

Die Analysen gaben folgende Resultate :

- I. 0,1716 Grm. Substanz lieferten 0,3422 CO₂ und 0,1875 H₂O.
- II. 0,1367 Grm. Substanz lieferten 0,2731 CO₂ und 0,1453 H₂O.
- III. 0,1190 Grm. Substanz lieferten 0,2083 CO₂ und 0,1326 H₂O.

	Gefunden			Berechnet für SiC ₆ H ₁₆ O
	I.	II.	III.	
C	54,38	54,49	54,63	54,54
H	12,14	11,81	12,37	12,13.

Die Dampfdichtebestimmungen zweier verschiedener Präparate nach Hofmann im Toluidindampf gaben 134,8 und 124,3. Das Moleculargewicht ist 132. Die Beobachtungen waren folgende :

I.		II.
Gewicht der Substanz	0,0759 Grm.	0,0761 Grm.
Volum bei 197°	84,5 CC.	104,6 CC.
Quecksilber bei 18°	260 MM.	bei 19° 300 MM.
Quecksilber bei 100°	289,9 MM.	276,8 MM.
Barometerstand bei 11°	754,7 MM.	bei 10° 759 MM.
Luftdruck bei 17°	0,8 MM.	bei 13° 2 MM.
Volum der Luft	30 CC.	52,7 CC.
Dampfspannung	195,2 MM.	171,4 MM.

Die Flüssigkeit besitzt bei 0° ein spec. Gewicht von 0,8709, ihr Siedepunkt liegt bei 154°, sie verbrennt mit glänzender Flamme und hinterläßt Kieselsäure. Schon die Darstellungsweise dieses Körpers stellt ihn den Alkoholen an die Seite, welche Ansicht durch das ganze Verhalten der Verbindung namentlich gegen Natrium und Chloracetyl eine Bestätigung findet. Die Hydroxylgruppe, welche in der Substanz vorkommt, muß, wie die Entstehung aus Siliciumtriäthylchlorid $\text{SiC}_6\text{H}_{15}\text{Cl}$ und die unten beschriebene Ueberführung in Silicopropionsäure zeigt, in Verbindung mit dem Silicium angenommen werden. Solche Körper sind, wenn man von den wenig charakterisirten Kieselsäurehydraten absieht, bisher nicht bekannt. Ich glaube dieselben unter der Bezeichnung *Silicole*, welche der von Kolbe für die Kohlenstoffhydrate eingeführten Nomenclatur nachgebildet ist, zusammenfassen zu dürfen. Die hier besprochene Verbindung erhält dann den Namen *Triäthylsilicol*, sie ist ein tertiäres Silicol.

Das Triäthylsilicol verhält sich einem Alkohol ähnlich, es läßt die Vertretung eines Wasserstoffs durch Alkohol- und Säureradiale zu; dieses Wasserstoffatom kann auch durch Natrium ersetzt werden, welche Natriumverbindung Kohlensäure aufnimmt und in ein sehr leicht zersetzbares ätherkohlensaures Salz übergeht. Das Triäthylsilicol entwickelt mit Chloracetyl Salzsäure, es bildet durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid oder Schwefelsäure unter Wasseraustritt

ein Oxyd; weiter entspricht demselben ein Chlorid, Bromid und ein Hydrür, so dafs folgende Körper, von denen einige schon beschrieben sind, die anderen unten besprochen werden, als Derivate des Triäthylsilicols aufzufassen sind :

$\text{SiC}_6\text{H}_{15}\text{OC}_2\text{H}_5$	Silicoheptyläthyläther
$\text{SiC}_6\text{H}_{15}\text{OC}_2\text{H}_3\text{O}$	Silicoheptylessigäther
$\text{SiC}_6\text{H}_{15}\text{OSiC}_6\text{H}_{15}$	Silicoheptyloxyd
$\text{SiC}_6\text{H}_{15}\text{Cl}$	Silicoheptylchlorid
$\text{SiC}_6\text{H}_{15}\text{Br}$	Silicoheptylbromid
$\text{SiC}_6\text{H}_{15}\text{H}$	Silicoheptylhydrür
$\text{SiC}_6\text{H}_{15}\text{ONa}$	Silicoheptylalkoholat
$\text{SiC}_6\text{H}_{15}\text{OCO}_2\text{Na}$	Silicoheptylkohlensaures Natron.

Chloracetyl zu Triäthylsilicol gebracht ist Anfangs ohne Einwirkung, nach wenigen Minuten beginnt die Flüssigkeit sich zu erwärmen und kommt schliesslich ins Sieden, gleichzeitig entweicht Salzsäure, so dafs offenbar der alkoholische Wasserstoff des Triäthylsilicols durch Acetyl vertreten wird; doch war es mir nicht möglich, in dieser Weise den oben beschriebenen Acetylsilicoläther darzustellen. Das entstandene Product hat keinen constanten Siedepunkt, sondern geht zwischen 130 und 190° über. Wahrscheinlich wirkt die auftretende Salzsäure zersetzend ein nach der Gleichung :

Natrium, das in trockenem Aether von jeder Feuchtigkeit befreit ist, reagirt nur wenig auf Triäthylsilicol; erwärmt man aber gelinde oder besser verdünnt man mit absolutem Aether, so findet eine sehr energische Wasserstoffentwicklung statt, während das Natrium nach und nach verschwindet. Gewöhnlich scheidet sich, wenn in nicht zu verdünnten Lösungen gearbeitet wird, nach einiger Zeit eine weisse amorphe Masse ab, die man offenbar als Natriumsilicolat ansprechen darf. Bei einem Versuch ist es mir, ohne dafs ich nähere Bedingungen anzugeben im Stande bin, gelungen, die Verbindung in schönen Prismen, die dem Aussehen nach quadratisch oder rhombisch

sind, zu erhalten. Dieselben sind außerordentlich zerfließlich und zersetzlich, verbrennen mit stark glänzender Flamme und geben beim Erwärmen mit Wasser einen deutlichen Silicolgeruch.

Leitet man in eine ätherische Lösung dieses Körpers trockene Kohlensäure, so entsteht eine bedeutende Temperaturerhöhung, so daß, wenn nicht für äußere Kühlung gesorgt wird, der Aether abdunstet. Nach kurzer Zeit scheidet sich dann eine amorphe Substanz ab, die in Aether nur wenig löslich ist und durch Filtriren und Waschen mit trockenem Aether von überschüssigem Silicol getrennt werden kann. Auch dieser Körper ist sehr unbeständig, an feuchter Luft zerfließt er nach einiger Zeit und im luftleeren Raum dunstet Silicol ab, so daß man, um die Verbindung in reinem Zustand zu erhalten, dieselbe sehr rasch pressen muß und nur kurze Zeit im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure stehen lassen darf.

0,2306 Grm. Substanz hinterließen beim Glühen im Platintiegel 0,0636 *kohlensaures Natron*, entsprechend 11,98 pC. Na, während die Formel $\text{SiC}_6\text{H}_{15}\text{CO}_3\text{Na}$ 11,68 pC. Na verlangt.

Da der Glührückstand aus reinem kohlensaurem Natron bestand, so muß die Zersetzung in der Wärme wohl nach folgender Gleichung vor sich gehen :

Das *silicoheptylkohlensaure Natron* ist die erste *siliciumhaltige Verbindung*, welche beim Glühen *kohlensaures Natron* hinterläßt.

Sehr wichtig für die Auffassung des Triäthylsilicols als tertiären Alkohol ist sein Verhalten bei der Oxydation. Zu diesem Versuch sind Chromsäure und Uebermangansäure nicht anwendbar, weil sie selbst beim Erwärmen ohne Einwirkung sind. Dagegen eignet sich hierzu die Nordhäuser Schwefel-

säure, von welcher das Silicol gelöst und beim Erwärmen zersetzt wird. Dabei entwickeln sich schweflige Säure und mit leuchtender Flamme brennbare Gase. Nach und nach bräunt sich der Rückstand und die Gasentwicklung wird schwächer. Man unterbricht dann die Einwirkung, gießt den Rückstand in Wasser, wobei sich ein fester weißer Körper abscheidet, den man durch Filtriren trennt, in Kalilauge löst, der Lösung Salzsäure hinzufügt und nach Uebersättigung mit NH_3 durch Eindampfen abscheidet. Der jetzt in Wasser unlösliche Rückstand enthält Silicium und Kohlenstoff; die Analyse zeigt, daß er aus mit Kieselsäure gemengter Silicopropionsäure besteht.

0,1654 Grm. gaben nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Abscheidung der Kieselsäure 0,1197 SiO_2 oder 33,77 pC. Si; $\text{SiC}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}$ verlangt 31,12 pC. Si, Kieselsäure 46,66 pC. Si.

Die Reaction muß daher in folgender Weise dargestellt werden :

Die tertiären Alkohole erleiden nach Butlerow *) eine entsprechende Zersetzung.

Brom wirkt in der Kälte nicht auf den Silicoheptylalkohol ein, läßt man aber zu erhitztem Silicol Brom tropfenweise zutreten, so verschwindet die Farbe desselben und HBr entweicht. Das bromhaltige Product ist nicht unzersetzt destillirbar; es ist gegen Wasser und selbst gegen Kaliumacetat beständig, dagegen giebt es sein Halogen beim Erwärmen mit alkoholischem Kali leicht ab. Das aus der Lösung mit Wasser gefällte und getrocknete Oel siedet zwischen 150 und 250°. Es schien mir zur näheren Untersuchung ungeeignet.

Wird Triäthylsilicol mit wässriger bei 127° siedender Jodwasserstoffsäure auf 200° erhitzt, so entweichen beim Oeffnen des zugeschmolzenen Rohres brennbare Gase. Der

*) Butlerow, Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 1871, 931.

Röhreninhalt wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet. Bei der Destillation ging nur wenig unter 360° über. Der Rückstand bestand aus einer syrupösen Flüssigkeit, die grofse Aehnlichkeit mit Siliciumdiäthyloxyd besafs und bei der Verbrennung folgende Resultate gab :

0,1542 Grm. lieferten 0,2823 CO_2 und 0,1464 H_2O .

	Gefunden	Berechnet für $\text{SiC}_4\text{H}_{10}\text{O}$
C	49,92	47,08
H	10,55	9,80.

Die Jodwasserstoffsäure spaltet also aus dem Silicol Aethylwasserstoff ab :

Die Einwirkung bleibt übrigens nicht bei der Bildung von Siliciumdiäthyloxyd stehen; denn erhitzt man höher oder benutzt man stärkere Jodwasserstoffsäure und behandelt den Rückstand wie oben, so erhält man kohlenstoffärmere Körper. In einem Versuch erhielt ich z. B. 41,62 pC. C und 8,9 pC. H.

In ganz ähnlicher Weise wirkt die Jodwasserstoffsäure auf Siliciumtriäthyloxyd ein, was insofern nothwendig ist, als Silicol durch HJ zunächst in Siliciumtriäthyloxyd übergeht. Zum Beleg lasse ich noch die Analyse einer aus der letztgenannten Verbindung durch HJ dargestellten, über 360° siedenden Flüssigkeit folgen.

0,1525 Grm. Substanz gaben 0,2718 CO_2 und 0,1438 H_2O .

	Gefunden	Berechnet für $\text{SiC}_4\text{H}_{10}\text{O}$
C	48,62	47,08
H	10,47	9,80.

Ein sehr wichtiges und häufig auftretendes Derivat des Triäthylsilicols ist das Siliciumtriäthyloxyd, das in derselben Beziehung zu ihm steht, wie der Aether zum Alkohol :

$\text{SiC}_6\text{H}_{15}\text{OH}$	$\text{SiC}_6\text{H}_{15}\text{OSiC}_6\text{H}_{15}$
Triäthylsilicol	Silicoheptyloxyd.
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$
Alkohol	Aether.

Die meisten Reagentien, welche den Alkohol in Aether überführen, bewirken die analoge Verwandlung des Triäthylsilicols in Sylicoheptyloxyd, vornehmlich sind dies Phosphorsäureanhydrid und Schwefelsäure. Andererseits kann das Triäthylsiliciumoxyd durch Schwefelsäure und Wasser auch in Silicol übergehen, gerade wie auf diese Weise auch aus Aether Alkohol gebildet werden kann. Silicoheptyloxyd wird ferner erhalten aus Siliciumtriäthylchlorid oder -bromid durch Kali, entsprechend der bekannten Aetherbildung aus Chlor- oder Bromäthyl und schliesslich aus Silicoheptyläthyläther durch Jodwasserstoffsäure.

Das so entstehende Siliciumtriäthylloxyd stimmt in den wesentlichen Eigenschaften überein mit den früher angegebenen. Die Verbindung ist von Friedel und Crafts *) als Nebenproduct bei der Darstellung des Siliciumäthyls entdeckt worden. Diese geben den Siedepunkt zwischen 229 und 235° an. Später wurde sie von Friedel und mir **) aus Siliciumoxychlorür und Zinkäthyl erhalten und wir haben denselben Siedepunkt (230 bis 235) für sie gefunden. Weiter ist ihre Löslichkeit in concentrirter Schwefelsäure charakteristisch. In beiden Punkten stimmt das jetzt erhaltene Oxyd mit dem früheren überein, dagegen ist es fast geruchlos, während das mir schon bekannte einen penetranten, sehr unangenehmen Geruch besaß, welchen auch das Siliciumäthyl bei längerem Stehen annimmt und der sehr deutlich in den Gefäßen zu bemerken ist, die zur Destillation von Siliciumäthyl gedient haben. Ich glaube deshalb diesen Geruch einem Zersetzungsproduct des Siliciumäthyls, verschieden von Siliciumtriäthylloxyd, zuschreiben zu sollen. Früher, wo das Oxyd stets gleichzeitig

*) Diese Annalen **138**, 19.

) Friedel und Ladenburg, diese Annalen **147, 355.

mit Siliciumäthyl erhalten wurde, konnte diese übelriechende Substanz auch nach der Trennung vom letzteren bei dem Oxyd zurückbleiben.

Nun gehe ich zur Beschreibung der verschiedenen Bildungsweisen des Silicoheptyloxyds über :

I. Aus $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OC}_2\text{H}_5$ und HJ nach der Gleichung :

Setzt man bei 127° siedende Jodwasserstoffsäure zu Silicoheptäthyläther, so tritt schwache Temperaturerhöhung ein und beim Erwärmen am aufsteigenden Kühler entsteht eine ziemlich lebhafte Reaction, die übrigens sehr bald vorüber ist. Man verdünnt mit Wasser nach dem Erkalten, trennt das Oel und rectificirt es nach dem Waschen und Trocknen. Es läßt sich leicht in Jodäthyl (durch seinen Siedepunkt, Geruch u. s. w. kenntlich) und in Siliciumtriäthyloxyd spalten. (Analyse I.)

II. Aus $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$ und P_2O_5 nach der Gleichung :

Bringt man Triäthylsilicol zu Phosphorsäureanhydrid, so tritt eine sehr lebhafte Reaction ein, die durch Erwärmen im Wasserbad zu Ende geführt wird. Später wird zu dem Kolbeninhalt Wasser gesetzt, das Oel getrennt, gewaschen, getrocknet und destillirt, wo es vollständig zwischen 224 und 234° übergeht. (Analyse II.)

III. Aus $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OC}_2\text{H}_5$ und H_2SO_4 nach der Gleichung :

Man bringt Silicoheptyläthyläther zu kalter concentrirter Schwefelsäure und befördert die Lösung durch Schütteln. Die klare Flüssigkeit gießt man in kaltes Wasser unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung. Das abgeschiedene Oel wird abgehoben und nach dem Waschen und Trocknen rectificirt, wo es von kleinen Mengen Silicol getrennt werden muß. (Analyse III.)

IV. Aus $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ und wässrigem Kali nach der Gleichung :

Man bringt das Chlorid in eine nicht zu verdünnte Kalilösung und beschleunigt die Zersetzung durch Schütteln. Das Oel enthält gewöhnlich etwas Silicol, von dem es durch mehrmalige Destillation getrennt werden kann. Aus Siliciumtriäthylbromid gewinnt man das Oxyd in derselben Weise, meist ohne Verunreinigung durch Silicol. (Analyse IV.)

I. 0,1076 Grm. Substanz gaben 0,2300 CO_2 und 0,1192 H_2O .

II. 0,1093 Grm. Substanz gaben 0,2354 CO_2 und 0,1265 H_2O .

III. 0,1281 Grm. Substanz gaben 0,2775 CO_2 und 0,1440 H_2O .

IV. 0,1326 Grm. Substanz gaben 0,2855 CO_2 und 0,1460 H_2O .

	Versuch				Berechnet für $\text{Si}_2\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}$
	I.	II.	III.	IV.	
C	58,28	58,73	59,09	58,72	58,52
H	12,31	12,86	12,49	12,24	12,20.

Das *Siliciumtriäthyl oxyd* oder *Silicoheptyloxyd* ist eine fast geruchlose, farblose, etwas syrupöse Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei 231° liegt und deren spec. Gewicht bei 0° 0,8590 beträgt. Es löst sich in Schwefelsäure und wird durch Wasser unverändert wieder gefällt, wenn bei dem Versuch jede Erhitzung vermieden wird. Im anderen Fall bilden sich kleine Mengen von Silicol, welches man sogar bei Anwendung größerer Quantitäten Substanz aus dem Product durch Fractionirung isoliren kann. Die Analyse III. von Silicol ist mit solchem aus Siliciumtriäthyl oxyd dargestelltem Material ausgeführt.

Diesem Uebergang entsprechend kann man auch aus Aether durch Erhitzen mit Schwefelsäure und dann mit Wasser Alkohol erzeugen, was schon lange bekannt ist *). Ich habe

*) Vgl. Gmelin, Handbuch der Chemie.

mich davon wieder überzeugt, indem ich reinen Aether eine Stunde mit conc. Schwefelsäure auf 140° erhitzte, das Product in Wasser goß, von der wässerigen Lösung einige Tropfen abdestillirte und aus diesen dann mit Kali und Jod Jodoform erhielt *).

Ein weiteres Glied der Silicoheptylreihe bildet das *Silicoheptylhydrür*, das aus Silicoheptyläthyläther durch Behandlung mit Zinkäthyl und Natrium neben Siliciumäthyl gebildet wird. Bei dieser Zersetzung tritt neben Sauerstoff auch C_2H_4 aus. Dieses entweicht als Aethylen, wie ich durch die Bildung von Aethylenbromür nachweisen konnte. (Gefunden 84,93 pC. Br, berechnet 85,08 pC. Br.) Dem entsprechend ist diese Einwirkung von Zinkäthyl und Natrium viel heftiger, als die auf Kieseläther und dessen erste Reductionsproducte. Man muß daher hier auch mit dem Natriumzusatz sehr vorsichtig sein. Das Product wird fractionirt und nur die über 140° siedenden Theile von Neuem mit Zinkäthyl und Natrium behandelt, was so oft wiederholt wird, als noch beträchtliche Mengen des niedrig siedenden Körpers entstehen. Dann werden diese vereinigt und mehrfach rectificirt, wobei das möglicherweise noch damit vermengte Zinkäthyl vollständig zerstört wird. Die über 140° siedenden Theile dienen zur Gewinnung von Siliciumäthyl, welche weiter unten beschrieben wird.

Das *Silicoheptylhydrür* ist eine farblose, bei 107° siedende Flüssigkeit, deren Geruch an die Kohlenwasserstoffe des Petroleums erinnert. Es ist in Wasser und concentrirter Schwefelsäure unlöslich, in Aether und Alkohol löslich; an der Luft ist es beständig und verbrennt mit glänzender Flamme unter Hinterlassung von Kieselsäure. Das specifische Gewicht bei 0°

*) Vgl. Lieben, diese Annalen, Suppl. 3, 218.

beträgt 0,7510. Die Zusammensetzung wurde aus folgenden Analysen bestimmt :

- I. 0,1498 Grm. Substanz gaben 0,3393 CO_2 und 0,1850 H_2O .
 II. 0,1273 Grm. Substanz gaben 0,2909 CO_2 und 0,1603 H_2O .
 III. 0,1259 Grm. Substanz gaben 0,2872 CO_2 und 0,1548 H_2O .

	Gefunden			Berechnet für $\text{SiC}_6\text{H}_{18}$
	I.	II.	III.	
C	61,76	62,32	62,22	62,05
H	13,72	13,99	13,67	13,79.

Die Dampfdichtebestimmung gab 118,4 ($\text{H} = 2$). Die Molecularformel verlangt 116,0. Dabei war

Gewicht der Substanz	0,0638 Grm.
Volum bei 100°	72,2 CC.
Quecksilber bei 18°	420 MM.
Quecksilber bei 100°	159,0 MM.
Barometerstand bei $17^\circ,5$	751,6 MM.
Luftdruck bei $20^\circ,2$	1,8 MM.
Volum derselben	45,6 CC.
Dampfspannung	173,5 MM.

Aus der Art der Darstellung der Verbindung folgt, daß ihre Constitution der Formel $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$ entspricht; sie läßt sich als Triäthylmethan auffassen, in dem ein Atom C durch ein Atom Si vertreten ist. Von den 16 Atomen H, welche ein Molecul der Verbindung enthält, ist ein Atom direct an Si gebunden und dadurch wesentlich von den anderen 15 Atomen verschieden. Der Theorie nach muß es die Eigenschaften der Wasserstoffatome des Siliciumwasserstoffs besitzen, während die übrigen die Rolle von Wasserstoffatomen in C_2H_5 -Gruppen spielen. Die Eigenschaften des Körpers entsprechen vollständig diesen Anschauungen, wie namentlich durch Vergleichung mit dem Siliciumäthyl hervorgeht. Das letztere wird durch rauchende Salpetersäure in der Kälte nicht angegriffen, während das Silicoheptylhydrür mit explosionsartiger Heftigkeit davon zersetzt wird. Nordhäuser Schwefelsäure wirkt bei ge-

wöhnlicher Temperatur nicht auf Siliciumäthyl ein, während der neue Siliciumkohlenwasserstoff sofort davon angegriffen wird. Brom wirkt erst beim Erwärmen auf Siliciumäthyl ein, während es die neue Verbindung unter Zischen und HBr-Entwicklung zersetzt. Offenbar ist der Angriffspunkt der mit dem Silicium verbundene Wasserstoff, wie ich in den beiden letzten Fällen durch Isolirung der Reactionsproducte direct nachgewiesen habe.

Bringt man Silicoheptylhydrür tropfenweise zu rauchender Schwefelsäure, so entsteht eine lebhafte Entwicklung von schwefliger Säure. Durch gelindes Erwärmen wird die Reaction zu Ende geführt und eine vollständige Lösung der Siliciumverbindung in der Säure erzielt. Dann gießt man die Flüssigkeit in Wasser, wäscht und trocknet das abgeschiedene Oel. Bei der Destillation geht dasselbe zwischen 150 und 270° über, die größte Menge nach mehreren Rectificationen zwischen 228 und 232°. Diese gab bei der Analyse 57,07 pC. C und 12,22 pC. H. Sie bestand daher aus nahezu reinem Siliciumtriäthyloxyd, das 58,52 pC. C und 12,19 pC. H verlangt. Durch Einwirkung der Schwefelsäure wurde dieß theilweise in Triäthylsilicol übergeführt (siehe oben), welches die niedrig siedenden Antheile ausmachte, wofür der charakteristische Geruch derselben sprach. Die höher siedenden Producte enthielten offenbar Siliciumdiäthyloxyd, das erste Oxydationsproduct des Silicols. Die Hauptreaction läßt sich daher durch folgende Gleichung veranschaulichen :

Um das Zersetzungsproduct durch Brom zu isoliren, muß man dieses tropfenweise zu stark gekühltem Silicoheptylhydrür, das mit einem Rückflusskühler verbunden ist, treten lassen. Jeder Tropfen bewirkt starkes Zischen und lebhafte HBr-Entwicklung. Nach und nach wird die Einwirkung schwächer ;

man entfernt dann die Kältemischung und erwärmt gelinde, bis selbst dann kein Brom mehr aufgenommen wird. Im Ganzen wird nahezu auf ein Molecul $\text{SiC}_6\text{H}_{16}$ ein Molecul Brom verbraucht. Man destillirt nun und erhält so eine gelbe stark rauchende Flüssigkeit, die fast vollständig zwischen 159 und 163° übergeht. Dieser Theil wurde der Analyse unterworfen:

- I. 0,1380 Grm. Substanz gaben durch Zersetzung mit alkoholischem AgNO_3 0,1327 AgBr.
 II. 0,1890 Grm. Substanz gaben durch Zersetzung mit alkoholischem AgNO_3 0,1738 AgBr und 0,0047 Ag.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Br	40,92	40,98	41,03.

Das *Silicoheptylbromür* oder *Siliciumtriäthylbromür* $\text{SiC}_6\text{H}_{15}\text{Br}$ siedet bei 161°; es zersetzt sich beim Stehen an der Luft, wird aber durch Wasser erst nach längerer Zeit vollständig zerlegt. Sehr leicht dagegen wird das Brom durch wässeriges Kali oder kohlensaures Natron eliminirt. Dabei bildet sich Siliciumtriäthyl oxyd (Analyse IV. S. 326). Bei der Zersetzung mit wässerigem Ammoniak entsteht daneben Silicol. Durch diese Reactionen ist nachgewiesen, daß dem Silicoheptylbromür die folgende Formel $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ zugehört, daß es also das dem Triäthylsilicol entsprechende Bromür darstellt.

Siliciumteträthylreihe.

Bei der Darstellung von Silicoheptylhydrür wurde hervorgehoben, daß neben diesem auch gegen 150° siedende Theile entstehen, die durch Zinkäthyl und Natrium nicht weiter verändert werden. Dieselben sind in concentrirter Schwefelsäure unlöslich und unterscheiden sich hierdurch wesentlich von dem Silicoheptyläthyläther. Nach mehreren Destillationen gelingt es leicht, daraus eine zwischen 151 und 153° constant siedende Flüssigkeit zu erhalten, die alle Eigenschaften des Siliciumäthyls besitzt.

0,1301 Grm. Substanz gaben 0,3162 CO₂ und 0,1648 H₂O.

	Gefunden	Berechnet für SiC ₈ H ₂₀
C	66,30	66,67
H	14,07	13,89.

Ueber diese Substanz kann ich den früheren Angaben von Friedel und Crafts *) nur die Bestimmung des spec. Gewichts bei 0° hinzufügen, das ich zu 0,8341 fand.

Aufser den hier beschriebenen Reductionsproducten habe ich noch eine kleine Menge hochsiedender Flüssigkeiten erhalten, aus denen ich trotz vielfacher Rectificationen keine constant siedende Substanz gewinnen konnte, über deren Natur ich deshalb nichts anführen kann, als dafs sie Silicium und Kohlenstoff enthalten und ich sie für Reductionsproducte von Polykieselsäureäthern ansehe.

Zum Schlufs erlaube ich mir die physikalischen Eigenschaften einiger hier beschriebenen, mit schon länger bekannten Verbindungen zusammenzustellen, wobei eine gewisse Regelmässigkeit nicht zu verkennen ist.

Specifische Gewichte (auf Wasser von 0° bezogen) :

Si(C ₂ H ₅) ₄ O ₄	0,9676
Si(C ₂ H ₅) ₄ O ₃	0,9207
Si(C ₂ H ₅) ₄ O ₂	0,8752
Si(C ₂ H ₅) ₄ O	0,8403
Si(C ₂ H ₅) ₄	0,8341.

*) a. a. O.

Siedepunkte.

	Siede- punkte		Siede- punkte		Siede- punkte		Siede- punkte		Siede- punkte
SiCl_4	58°								
$\text{SiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5$	100°	$\text{SiCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	104°						
$\text{SiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	129°	$\text{SiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	?	$\text{SiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_2$	137°				
$\text{SiCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	143°,5	$\text{SiCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}$	147°	$\text{SiCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}_2$	151°	$\text{SiCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}_3$	156°		
$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	152°	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}$	153°	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}_2$	155°,5	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}_3$	159°	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}_4$	166°,5

Heidelberg, im August 1872.