

Mitteilungen.

98. Artur Bygdén:

Über einige neue Silicium-kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 22. Februar 1912.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ beschrieb ich die Darstellung einiger Tetraalkyl-silicane, deren empirische Zusammensetzung sich von $C_4H_{12}Si$ bis $C_8H_{20}Si$ erstreckte. In diesem Aufsatz will ich zuerst einige höhere Homologe derselben Serie mit 9, 10 und 11 Kohlenstoffatomen, dann ein Derivat der Silicoäthan-Reihe und schließlich einige Silicium-kohlenwasserstoffe, in denen Phenylgruppen enthalten sind, besprechen.

Tetraalkyl-silicane.

Die unten beschriebenen Repräsentanten dieser Körperklasse enthalten drei Äthylgruppen und ein Alkyl mit höherem Kohlenstoffgehalt, die an ein Siliciumatom gebunden sind. Man gewinnt sie in gleicher Weise wie die vorher bekannten Silicium-kohlenwasserstoffe von analoger Konstitution durch Einwirkung von Alkyl-siliciumchloriden auf Äthyl-magnesiumbromid in Ätherlösung. Es war aber hier notwendig, nach dem Zusammenbringen der reagierenden Stoffe, das Lösungsmittel abzudestillieren. Mehrstündiges Sieden genügte nicht zur Vervollständigung der Reaktion, obgleich das Grignardsche Reagens in größerem Überschuß zur Anwendung kam.

Triäthyl-*n*-propyl-silican, $(C_2H_5)_3Si(n-C_3H_7)$. 18 g $n-C_3H_7.SiCl_3$ ²⁾ vom Sdp. 124—125.5°, mit 50 ccm Äther verdünnt, wurden langsam unter Kühlung zu einer Lösung von 4.5 Mol. $C_2H_5.MgBr$ (aus 12.5 g Mg bereitet) in 250 ccm Äther gesetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade emulgierte sich die grauschwarze Flüssigkeit und Magnesiumsalze schieden sich als Öl aus, das bald zu einem Krystallbrei erstarrte. Nach zweistündigem Sieden unter Rückfluß wurde der Äther größtenteils abdestilliert und der Salz-Rückstand durch vorsichtiges Zufügen von Wasser und Schwefelsäure in Lösung gebracht. Die dabei abgeschiedene ätherische Schicht wurde abgetrennt und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Flüssigkeit wurde mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt. Diese nahm unter Gelbfärbung einen Teil des Produktes auf. Der unangegriffene Teil betrug 7.3 g und siedete zwi-

¹⁾ B. 44, 2640 [1911]. ²⁾ B. 41, 3390 [1908].

schen 165—175°. Die Hauptfraktion (4.5 g) vom Sdp._{761.4 mm} 172.8—173.2° (korr.) wurde analysiert. Spez. Gew. $\frac{15^\circ}{4^\circ} = 0.775$.

0.1826 g Sbst.: 0.4575 g CO₂, 0.2284 g H₂O.

C₉H₂₂Si. Ber. C 68.2, H 14.0.

Gef. » 68.3, » 13.9.

Der in konzentrierter Schwefelsäure lösliche Teil des Reaktionsproduktes wog 6.7 g und siedete zwischen 160—255°, ist also kein einheitlicher Körper.

Triäthyl-*n*-butyl-silican, (C₂H₅)₃Si(*n*-C₄H₉). Diese und die zwei folgenden Verbindungen wurden ganz wie die vorige dargestellt.

Aus 25.5 g *n*-C₄H₉·SiCl₃¹⁾ vom Sdp. 145—147.5° und 4.2 Mol. C₂H₅·MgBr, aus 14 g Magnesium bereitet, wurden 14.5 g in konzentrierter Schwefelsäure unlöslicher Flüssigkeit gewonnen. Der Siedepunkt der Hauptfraktion (6.4 g) lag zwischen 190.6—191.6° (korr.) bei 762.2 mm. Spez. Gew. $\frac{15^\circ}{4^\circ} = 0.782$.

0.1783 g Sbst.: 0.4551 g CO₂, 0.2233 g H₂O.

C₁₀H₂₄Si. Ber. C 69.6, H 14.0.

Gef. » 69.6, » 13.9.

Triäthyl-isobutyl-silican, (C₂H₅)₃Si(*iso*-C₄H₉). Zur Synthese dieses mit dem vorigen isomeren Silicium-kohlenwasserstoffs wurden 29 g *iso*-C₄H₉·SiCl₃²⁾ vom Sdp. 139.5—141.5° mit 4.5 Mol. C₂H₅·MgBr, aus 17 g Magnesium bereitet, in Reaktion gebracht. Der in konzentrierter Schwefelsäure unlösliche Teil des Rohproduktes betrug 14.6 g. Die Hauptfraktion, 6.2 g, siedete bei 762.0 mm zwischen 187.0—187.2° (korr.). Spez. Gew. $\frac{15^\circ}{4^\circ} = 0.784$.

0.1815 g Sbst.: 0.4634 g CO₂, 0.2279 g H₂O.

C₁₀H₂₄Si. Ber. C 69.6, H 14.0.

Gef. » 69.6, » 14.0.

Triäthyl-isoamyl-silican, (C₂H₅)₃Si(*iso*-C₅H₁₁). Das durch Einwirkung von 37.5 g *iso*-C₅H₁₁·SiCl₃³⁾ (Sdp._{17 mm} 56°) auf 4.5 Mol. C₂H₅·MgBr (aus 20 g Mg bereitet) erhaltene Produkt wurde in gewöhnlicher Weise isoliert und siedete zum größten Teil (12.5 g) zwischen 204—206°. Die Analyse der zwischen 204.6—205.6° (korr.) bei 757.3 mm übergegangenen Portion (spez. Gew. $\frac{15^\circ}{4^\circ} = 0.785$) ergab:

0.1873 g Sbst.: 0.4877 g CO₂, 0.2355 g H₂O.

C₁₁H₂₆Si. Ber. C 70.80, H 14.1.

Gef. » 71.00, » 14.0.

¹⁾ B. 44, 2646 [1911].

²⁾ B. 44, 2647 [1911].

³⁾ B. 41, 3392 [1908].

Hexamethyl-silicoäthan, $(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

Der dem Äthan entsprechende Siliciumwasserstoff Si_2H_6 kann zweckmäßig als Silicoäthan bezeichnet werden. Durch Behandlung von Si_2J_6 mit Zinkäthyl gelangten Friedel und Ladenburg¹⁾ zu einer Verbindung, $(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{Si}_2$, die als ein Derivat des Silicoäthans betrachtet werden kann. Ganz neuerdings ist es Schlenk und Renning²⁾ gelungen, einen aromatischen Silicium-kohlenwasserstoff von analoger Konstitution, $(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Si}_2$, darzustellen. Es schien mir von Interesse, die entsprechende Hexamethyl-Verbindung zu erhalten, besonders weil ein analog zusammengesetzter Kohlenwasserstoff, das Hexamethyl-äthan, von Henry³⁾ beschrieben ist. Die Synthese der gewünschten Verbindung wurde in folgender Weise erzielt.

20 g Si_2Cl_6 (Kahlbaum), mit 80 ccm absolutem Äther vermischt, wurden unter Schütteln und Kühlen mit Eis zu einer Lösung von 6.2 Mol. $\text{CH}_3 \cdot \text{MgBr}$ (aus 11.2 g Mg bereitet) in 250 ccm Äther tropfenweise zugesetzt. Das Gemisch nahm eine tiefbraune Farbe an, und Magnesiumhalogenätherat setzte sich als ein bald erstarrendes Öl ab. Nach zweitägigem Stehen und vierstündigem Sieden wurden die Magnesiumsalze durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gelöst, die gelbliche Ätherschicht abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther unter Benutzung eines Dephlegmators abdestilliert. Beim Schütteln des rotbraunen Rückstandes mit konzentrierter Schwefelsäure nahm diese unter Tieftotfärbung und Erwärmung den größten Teil auf. Nur eine kleine Schicht einer farblosen Flüssigkeit blieb unangegriffen. Diese betrug nach der Abtrennung 2.3 g und siedete hauptsächlich zwischen 109—120°. Eine nochmalige Destillation lieferte als Hauptfraktion 0.9 g vom Sdp._{766.9 mm} 112—114° (korr.). Diese Portion erstarrte völlig in dem Kühler, welcher mit Wasser von 10° gespeist wurde. Der Schmelzpunkt war nicht scharf, lag aber zwischen 12.5—14°.

0.1541 g Sbst.: 0.2785 g CO_2 , 0.1726 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Si}_2$ Ber. C 49.1, H 12.4.

Gef. » 49.3, » 12.4.

Das Produkt dürfte also die gewünschte Verbindung in ziemlich reinem Zustande darstellen. Eine weitere Reinigung war des geringen Materials wegen nicht möglich.

Trialkyl-phenyl-silicane.

Als Ausgangsmaterial bei der Darstellung folgender drei Siliciumkohlenwasserstoffe wurde Phenyl-siliciumtrichlorid angewandt. Schon im Jahre 1873 von Ladenburg⁴⁾ durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Siliciumtetrachlorid dargestellt,

¹⁾ A. ch. [5] 19, 390 [1880].

²⁾ B. 44, 1178 [1911].

³⁾ C. r. 142, 1075 [1906].

⁴⁾ A. 173, 151 [1874].

kann dieser Körper einfacher unter Verwendung von Grignardschem Reagens statt Quecksilberdiphenyl erhalten werden. Zu 1 Mol.-Gew. SiCl_4 , das mit dem doppelten Volumen absoluten Äthers verdünnt ist, läßt man allmählich unter Kühlen und Schütteln eine äquimolekulare Lösung von $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ zutropfen, kocht drei Stunden, gießt die Ätherlösung von den ausgefallenen Magnesiumsalzen ab und extrahiert die letzteren einige Male mit absolutem Äther. Der nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltene Rückstand besteht hauptsächlich aus $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SiCl}_3$, enthält aber höher siedende Nebenprodukte in nicht unbedeutender Menge. Aus 150 g SiCl_4 wurden 83 g Flüssigkeit mit dem Sdp. $197\text{--}202^\circ$ und 37 g vom Sdp. $202\text{--}290^\circ$ gewonnen. Eine Chlorbestimmung des zwischen $200.5\text{--}201.5^\circ$ (korr.) bei 740.4 mm siedenden Teiles ergab:

0.5773 g Subst.: 1.1660 g AgCl.

Ber. Cl 50.3. Gef. Cl 50.0.

Die Abweichung von dem von Ladenburg (l. c.) angegebenen Sdp. 197° ist also ziemlich groß, sie ist möglicherweise z. T. dadurch zu erklären, daß die letztere Zahl den unkorrigierten Siedepunkt bedeutet.

Trimethyl-phenyl-silican (Trimethylsilicyl-benzol), $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$. 67 g $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SiCl}_3$ (Sdp. $197\text{--}202^\circ$), mit 50 ccm Äther vermischt, wurden langsam zu einer eisgekühlten Lösung von 3.3 Mol. $\text{CH}_3\cdot\text{MgBr}$ (aus 26 g Mg bereitet) in 450 ccm Äther zugesetzt. Nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur und dreistündigem Sieden wurde der Äther größtenteils abdestilliert und das in gewöhnlicher Weise gewonnene Rohprodukt durch Destillation über Natriummetall rektifiziert. 37.5 g Flüssigkeit siedeten zwischen $171\text{--}172^\circ$ (korr.). Die Hauptfraktion vom Sdp._{759.4 mm} $171.5\text{--}171.7^\circ$ (korr.) wurde analysiert. Spez. Gew. _{17°} = 0.873.

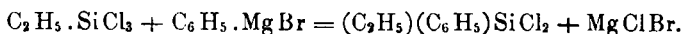
0.1748 g Subst.: 0.4597 g CO_2 , 0.1459 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Si}$. Ber. C 71.8, H 9.4.

Gef. » 71.7, » 9.3.

Die Verbindung ist eine wasserhelle, ziemlich stark lichtbrechende Flüssigkeit mit einem eigentümlichen Geruch.

Dimethyl-äthyl-phenyl-silican, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)$. Bei der Synthese dieses Silicium-kohlenwasserstoffes dürfte es am besten sein, vom Phenyl-äthyl-siliciumdichlorid auszugehen. Dieser Körper wurde von Kipping¹⁾ nach folgender Gleichung dargestellt:



¹⁾ Soc. 91, 215 [1907].

Trotz mehrmaligem Fraktionieren bei gewöhnlichem und vermindertem Druck konnte der genannte Forscher die Verbindung nicht in ganz reinem Zustande isolieren. Die reinste Fraktion zeigte einen Chlorgehalt, der 0.8% niedriger war, als der berechnete.

In der Hoffnung, einen besseren Weg zu finden, ließ ich ätherische Lösungen von 1.1 Mol.-Gew. $C_2H_5.MgBr$ und 1 Mol.-Gew. $C_6H_5.SiCl_3$ auf einander einwirken. Aus 47 g $C_6H_5.SiCl_3$ vom Sdp. 196—202° resultierten 35 g Flüssigkeit vom Sdp. 200—235° und daneben ein höher siedender Rückstand. Von der 26 g wiegenden Hauptfraktion (Sdp. 226—233°) wurde der zwischen 228—230° (korr.) übergehende Teil analysiert.

0.4417 g Subst.: 0.5721 g AgCl.

Ber. Cl 34.6. Gef. Cl 32.0.

Eine nochmalige Destillation erhöhte den Chlorgehalt nur unbedeutend.

0.4367 g Subst.: 0.5720 g AgCl.

Gef. Cl 32.4.

Dieses Verhältnis stimmt mit dem von Kipping (l. c.) gefundenen überein. Das von ihm erhaltene Produkt enthielt zuerst nur 30.4% Cl, und der Chlorgehalt zeigte bei wiederholtem Fraktionieren nur eine langsame Zunahme von 31.8—32.5—33.3 bis 33.7%. Die von mir benutzte Methode scheint also keine Vorteile vor der Kippingschen zu bieten.

Bei meinem Versuche, Dimethyl-äthyl-phenyl-silican darzustellen, habe ich das nicht ganz reine $(C_6H_5)(C_2H_5)SiCl_2$ als Ausgangsmaterial verwendet. 19.5 g vom Sdp. 226—231°, mit 50 ccm Äther verdünnt, wurden mit 2.3 Mol. $CH_3.MgBr$ in 200 ccm Äther, aus 6 g Magnesium bereitet, zusammengebracht.

Zur Reinigung wurde das Reaktionsprodukt über Natrium destilliert, dabei wurden 7.4 g Flüssigkeit vom Sdp. 197—199° (korr.) als Hauptfraktion erhalten. Das Analysenmaterial wurde aus einer Portion vom Sdp. 758.7 mm 197.6—198.6 (korr.) gewonnen. Spez. Gew. $_{40}^{15} = 0.881$.

0.2071 g Subst.: 0.5582 g CO_2 , 0.1829 g H_2O .

$C_{10}H_{16}Si$. Ber. C 73.0, H 9.8.

Gef. » 73.5, » 9.8.

Nach diesen Zahlen zu urteilen, ist das Produkt nicht ganz rein.

Triäthyl-phenyl-silican, $(C_2H_5)_3Si(C_6H_5)$. Diese Verbindung ist schon 1872 von Ladenburg¹⁾ durch Behandlung des $C_6H_5.SiCl_3$ mit Zinkäthyl dargestellt worden.

Bei Einwirkung von 30 g $C_6H_5.SiCl_3$ (Sdp. 197—200°) auf 4.2 Mol. $C_2H_5.MgBr$ (aus 14.5 g Mg bereitet) erhielt ich eine Flüssig-

¹⁾ A. 173, 158 [1872].

keit, die zum größten Teil (17.5 g) zwischen 238—240° (korr.) überdestillierte. Die Hauptfraktion vom Sdp._{763.1 mm} 238.2—238.4° (korr.) wurde analysiert. Spez. Gew.₄₀¹⁵⁰ = 0.894.

0.2016 g Sbst.: 0.5540 g CO₂, 0.1887 g H₂O.

C₁₂H₂₀Si. Ber. C 74.8, H 10.5.

Gef. » 74.9, » 10.4.

Der Siedepunkt dieses Körpers soll nach Ladenburgs Angabe 230° sein, also 8° niedriger als der von mir gefundene. Nichtsdestoweniger stimmen die Analysenzahlen mit einander und mit den theoretischen Werten ziemlich gut überein.

Trimethyl-benzyl-silican, (CH₃)₃Si(CH₂.C₆H₅). Diese Synthese wurde unter Verwendung von Benzyl-siliciumtrichlorid als Ausgangsmaterial durchgeführt. Die Darstellung letztgenannter Verbindung geschah in der von Melzer¹⁾ angegebenen Weise durch Zusammenbringen ätherischer Lösungen von C₆H₅.CH₂.MgCl und SiCl₄. Die Hauptmenge des von mir erhaltenen Produktes siedete zwischen 106.5—107.5° bei 18 mm und zeigte sich, nach einer Chlorbestimmung zu urteilen, als genügend rein.

0.6333 g Sbst.: 1.2028 g AgCl.

Ber. Cl 47.1. Gef. Cl 47.0.

Eine Mischung von 41 g C₇H₇.SiCl₃ und 50 ccm Äther wurde zu einer mit Eiswasser abgekühlten Lösung von 3.3 Mol CH₃.MgBr (aus 14 g Mg bereitet) in 300 ccm Äther langsam zugegeben. Das nach gewöhnlicher Behandlung gewonnene und über Natrium destillierte Reaktionsprodukt ging hauptsächlich (20 g) zwischen 190—192° (korr.) über. Die Hauptfraktion, 11.5 g, siedete konstant bei 191.2—191.4° (korr.) unter 759.5 mm Druck. Spez. Gew.₄₀¹⁵⁰ = 0.872.

0.1733 g Sbst.: 0.4635 g CO₂, 0.1522 g H₂O.

C₁₀H₁₆Si. Ber. C 73.0, H 9.8.

Gef. » 72.9, » 9.8.

Die Verbindung, welche mit dem oben erwähnten Dimethyl-äthylphenyl-silican isomer ist, bildet eine farblose Flüssigkeit mit einem starken, an Anisöl erinnernden Geruch.

Zu vier von den jetzt beschriebenen Silicium-kohlenwasserstoffen kennt man Gegenstücke unter den Kohlenwasserstoffen. Eine vergleichende Übersicht der Siedepunkte dieser analog konstituierten Verbindungen ist in folgender Tabelle gegeben:

¹⁾ B. 41, 3393 [1903].

Kohlenwasserstoffe	Sdp. bei ca. 760 mm	Sdp. bei ca. 760 mm	Silicium-kohlenwasserstoffe
$(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$	106.0°	113.0°	$(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{Si}(\text{CH}_3)_3$
$(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)$	168.2°	171.6°	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)$	189.0°	198.0°	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)$	221.0°	238.3°	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$

Bemerkenswert ist die relativ geringe Siedepunktserhöhung, welche die Substitution des quartären Kohlenstoffatoms im tertiären Butylbenzol durch Si bewirkt, im Vergleich mit der ziemlich großen Siedepunktsdifferenz bei den entsprechenden Triäthyl-Derivaten.

Bei anderer Gelegenheit will ich die Resultate der optischen Untersuchung dieser Verbindungen mitteilen. Auch studiere ich jetzt die Einwirkung verschiedener Reagenzien (Halogene, Schwefelsäure und Salpetersäure) auf $(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, $(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ und $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$. Hierüber werde ich bald berichten.

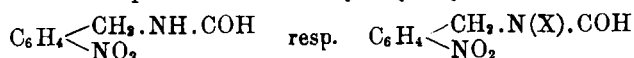
Upsala, Chemisches Universitätslaboratorium, Februar 1912.

94. S. Gabriel: Reduktion von Acylderivaten des *o*-Nitrobenzylamins.

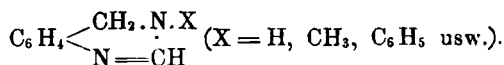
[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingeg. am 5. März 1912; vorgetr. in der Sitzung vom 11. März 1912 vom Verf.)

Die Reduktion formylierter Derivate des *o*-Nitrobenzylamins resp. der *o*-Nitrobenzylalkyl(aryl)amine,



gibt statt der entsprechenden Aminoderivate die um 1 Mol. Wasser ärmeren Dihydro-chinazoline¹⁾,



Unterwirft man dagegen andere Acyl-Verbindungen der genannten Nitrobasen, welche nicht Formyl, sondern z. B. Acetyl oder Benzoyl

¹⁾ C. Paal und M. Busch, B. **22**, 2683 [1889]; C. Paal und Fr. Kruke, B. **23**, 2634 [1890]; **24**, 3049 [1891]; S. Gabriel und R. Jansen, B. **23**, 2807 [1890]; **24**, 3091 [1891].