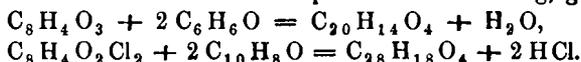


gereinigt und aus Benzol umkrystallisirt werden. Die so erhaltenen kleinen, braunen Krystalle lösen sich mit schön blauer Farbe in Kali, besitzen bei 100—110° getrocknet die Zusammensetzung  $C_{28}H_{18}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$  (ber. C 78,7, H 4,7; gef. C 78,7, H 4,6) und sind daher, wenn man von dem halben Molecül Wasser absieht, nach folgender, der Bildung des Phtaleins des Phenols entspreuenden Gleichung, gebildet:

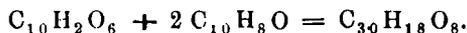


Hiernach wirkt also das Phtalsäurechlorid ebenso auf Naphtol, wie das Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure auf Phenol.

### Pyromellithsäure und Naphtol.

Das Anhydrid der Pyromellithsäure und Naphtol geben beim Schmelzen eine schwarze, harzartige Masse, die sich leicht in Alkohol löst. Beim Abdampfen des Alkohols bleibt die Substanz als Firniss zurück, sie kann aber durch Auflösen in Kali und fractionirtes Füllen mit Salzsäure gereinigt werden und stellt dann ein braunes Pulver dar, das sich sehr leicht mit grüner Farbe in Kali löst.

Bei 110—120° getrocknet besitzt die Zusammensetzung  $C_{30}H_{18}O_8$  (ber. C 71,1, H 3,6; gef. C 71,2, H 3,7½) und ist also ein saures Pyromellitheim des Naphtols, in welchem zwei Carboxyle der Pyromellithsäure unverbunden sind:



Die Reaction findet gerade wie die Bildung des Phtaleins unter Austritt von einem Mol. Wasser statt; dieses Wasser wird aber von der zweiten, in der Pyromellithsäure enthaltenen Anhydridgruppe unter Bildung von zwei Carboxylen wieder gebunden.

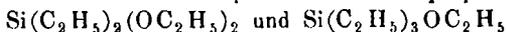
Die Richtigkeit dieser Anschauung ergiebt sich aus dem Verhalten dieser Substanz gegen Resorcin. Erhitzt man nämlich diese beiden Körper mit etwas Schwefelsäure, so bildet sich ein neuer, ähnlich wie Gallein färbender Farbstoff, der jedenfalls ausser Pyromellithsäure und Naphtol, auch Resorcin enthält, und deshalb einer complicirteren Gruppe angehört, die man mit dem Namen „secundäre Phenolfarbstoffe“ bezeichnen kann.

### 216. A. Ladenburg: Ueber die Reductionsproducte des Kieselensäureäthers und einige ihrer Derivate.

In einer Arbeit, welche ich vor einigen Jahren gemeinschaftlich mit Hrn. Friedel ausgeführt habe, stellten wir durch Behandlung von Chlorkieselsäureäther  $SiCl(O_2H_5)_3$  (Monochlorhydrin) mit Zink-

äthyl und Natrium den Silicopropionsäureäther dar, über dessen Zersetzungsproducte wir der Chemischen Gesellschaft Mittheilung gemacht haben.<sup>1)</sup> Damals fanden wir übrigens<sup>2)</sup>, dass neben dem erwähnten Aether eine an Kohlenstoff und Wasserstoff reichere Substanz gebildet werde, welche wir nicht in reinem Zustande isoliren konnten, für welche wir aber die Formel  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  wahrscheinlich machten. Dieselbe konnte durch Reduction des Silicopropionsäureäthers  $\text{SiC}_2\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  entsanden sein. Zu einer analogen Annahme musste die Bildung von Siliciumäthyl aus Trichlorkieselsäureäther (Trichlorhydrin)  $\text{SiCl}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)$  und Zinkäthyl führen, welche wir auch damals beschrieben haben.<sup>1)</sup>

Um die Richtigkeit dieser Erklärungsweise zu kontrolliren, um die noch unbekanntes Reductionsproducte des Silicopropionsäureäthers



kennen zu lernen, habe ich die Einwirkung von Zinkäthyl und Natrium auf Kieselsäureäther studirt.

Beim Erwärmen findet sehr bald Reaction statt, die von schwacher Gasentwicklung begleitet ist. Das Natrium bedeckt sich mit einer Kruste von Zink und auch am Boden des Gefässes setzen sich schwarze Massen an, die theilweise aus Zink bestehen. Es gelingt übrigens nicht, alles vorhandene Zinkäthyl in Reaction zu bringen. Die Einwirkung wird zunehmend langsamer und schliesslich geht selbst beim Siedepunkt der Flüssigkeit keine bemerkenswerthe Aenderung mehr vor sich. Nach mehreren Stunden ward das Product destillirt. Es enthält stets gewisse Mengen von Zinkäthyl, von denen der siliciumhaltige Körper durch fractionirte Destillation getrennt werden kann. Seine Zusammensetzung und seine Eigenschaften sind je nach den verbrauchten Mengen von Zinkäthyl verschieden. Man verfährt zweckmässig in der Weise, dass man zunächst gleiche Molecüle von Zinkäthyl und Kieselsäureäther in Reaction treten lässt und das erhaltene Product von Neuem der Einwirkung des Zinkäthyls und des Natriums aussetzt.

Das erste Reductionsproduct des Kieselsäureäthers ist der Silicopropionsäureäther. Ich habe denselben mit den früher von Friedel und mir beschriebenen Eigenschaften<sup>2)</sup> isoliren können, habe seine Zusammensetzung festgestellt und bei der Einwirkung concentrirter Kalilösung dieselben Erscheinungen beobachtet, wie wir sie damals beschrieben haben. Aus der alkalischen Lösung konnte ich eine feste Säure, der Silicopropionsäure vollkommen ähnlich, isoliren.

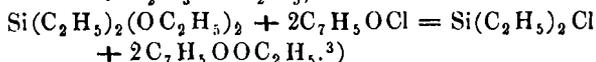
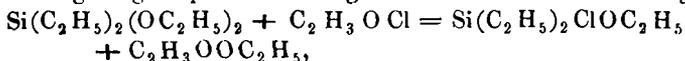
Dem Silicopropionsäureäther ward nun in ähnlicher Weise wie oben für Kieselsäureäther beschrieben, Sauerstoff entzogen, doch geht

<sup>1)</sup> Diese Berichte III, S. 15.

<sup>2)</sup> Compt. rend. LXVI, 816; vergl. auch die nächstens in Ann. Chem. Pharm. erscheinende ausführliche Abhandlung.

jetzt die Reaction schwieriger vor sich als vorher, so dass mehrfache Behandlung mit Zinkäthyl und Natrium nöthig wird, ehe man ein zweites Reductionsproduct isoliren kann. Der Siedepunkt desselben liegt bei  $155^{\circ},5$ , seine Formel ist  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . Die Dampfdichte nach Hofmann's Methode im Paratoluidindampf gab das Molekulargewicht zu 179,0, nach der Formel berechnet sich 176,0. Das spec. Gewicht der Flüssigkeit zu 0,8752 bei  $0^{\circ}$  gefunden. Ich gebe der Verbindung den Namen Siliciumdiäthylketonäther. Im Geruch und Aussehen glich sie dem Kieselsäure- und Silicopropionsäureäther. Sie ist wie letztere an der Luft beständig, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, doch unterscheidet sie sich von dem Silicopropionsäureäther dadurch, dass sie durch alkoholisches Ammoniak nicht angegriffen und dass durch concentrirte Schwefelsäure keine Silicopropionsäure abgeschieden wird. Auch durch sehr concentrirte Kalilösung wird sie viel schwieriger zerlegt als der Silicopropionsäureäther. Während dort nach wenigen Augenblicken heftige Reaction und in Folge davon vollständige Zersetzung in silicopropionsaures Kali eintritt, widersteht der Siliciumdiäthylketonäther Anfangs der Einwirkung und erst nach längerem Kochen erfährt das Oel eine Verminderung. Nach einigen Stunden ist der grössere Theil desselben verschwunden und aus der alkalischen Lösung kann man nach früher angegebenen Methoden Silicopropionsäure gewinnen.

Interessant ist das Verhalten des neuen Aethers gegen die Chloride organischer Säuren. Beim Erhitzen mit Chloracetyl oder Chlorbenzoyl tauscht er die Aethoxylgruppen gegen Chloratome aus, indem gleichzeitig Essig- resp. Benzoäther gebildet wird nach den Gleichungen:



Die Umwandlung muss in zugeschmolzenen Gefässen bei ungefähr  $200^{\circ}$  ausgeführt werden. Je nach den zugesetzten Chloridmengen gelingt es, entweder  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$  oder  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  darzustellen. Die zuerst erwähnte Verbindung, das Siliciumdiäthylchloräthin siedet bei  $148^{\circ}$ , die letztere, das Siliciumdiäthylchlorid bei  $129^{\circ}$ . Beide sind an der Luft rauchende Flüssigkeiten, deren Geruch an den des Chlorsiliciums erinnert. Sie verbrennen mit

<sup>3)</sup> Es lag nahe die Einwirkung des Chloracetyls, welches schon in mehreren Fällen mit Glück zur Zersetzung siliciumhaltiger Aether benutzt wurde, auch auf andere Aether zu studiren. Doch habe ich vergeblich versucht Oxaläther durch Chloracetyl zu zerlegen, während Hr. Dr. Rosenthal in meinem Laboratorium durch Erhitzen von Chloracetyl mit Orthoameisenäther auf  $180^{\circ}$ , neben Essigäther, Ameisenäther und Chloräthyl erhielt, so dass Umsetzung nach folgender Gleichung vor sich gegangen war:



grünesäumter Flamme unter Hinterlassung von Kieselsäure, ihr Dampf verpufft schwach, wenn er mit Luft gemengt erhitzt wird. Beide werden durch Wasser und Alkohol zersetzt, doch findet dabei keine bedeutende Wärmeentwicklung statt und es entstehen ölige Flüssigkeiten. Das Chlor in diesen Verbindungen lässt sich durch Oxacetyl vertreten, wenn man dieselben mit Essigsäure, die in ihrem Anhydrid gelöst ist, erwärmt. Doch habe ich bisher keine der entstehenden Verbindungen näher untersucht.

In grösserer Menge habe ich das Zersetzungsproduct des Siliciumdiäthylchlorids durch Wasser dargestellt. Dasselbe ist ein zäher, fast geruchloser Syrup, der unter Hinterlassung von Kieselsäure mit glänzender Flamme verbrennt, dessen Siedepunkt weit über dem des Quecksilbers zu liegen scheint und der selbst bei  $-15^{\circ}$  noch nicht erstarrt. Die Analysen der in der Luft verdünnten Substanz stimmen nur ungefähr mit der Formel  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  überein. Denselben Körper erhielt ich auch neben Jodäthyl beim Erwärmen des Siliciumdiäthylketonäthers mit wässriger, bei  $127^{\circ}$  siedender Jodwasserstoffsäure, doch auch hier habe ich keine der Formel  $\text{SiC}_4\text{H}_{10}\text{O}$  genau entsprechenden Zahlen bei der Analyse erhalten. An eine Reinigung konnte bei den erwähnten Eigenschaften der Substanz bisher nicht gedacht werden.

Nichtsdestoweniger halte ich dieselbe für identisch mit der von Friedel und Crafts<sup>4)</sup> bei der Oxydation des Siliciumäthyls durch rauchende Salpetersäure beobachteten Verbindung, für welche diese Chemiker dieselbe Formel und ähnliche Eigenschaften angeben und welche auch damals nicht im Zustand absoluter Reinheit erhalten werden konnte.

Indem ich für diese Verbindung den Namen Siliciumdiäthylketon oder Siliciumdiäthylxyd vorschlage, bemerke ich, dass ich bisher an ihr nur eine die Ketone charakterisirende Eigenschaft wiederfinden konnte. Ich meine das Verhalten bei der Oxydation. Durch Erhitzen mit concentrirter Kalilösung wird sie erst nach langer Zeit angegriffen und aus der Alkalilösung lässt sich Silicopropionsäure gewinnen. Gleichzeitig entstehen Spuren einer flüchtigen Säure, so dass ich glaube schreiben zu dürfen:

$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{O}_3 = \text{SiC}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ,  
ganz entsprechend der Oxydation des Diäthylketons<sup>5)</sup>, wonach

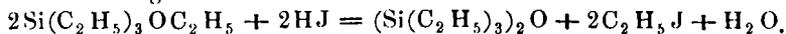


Durch diese Reaction erklärt sich auch die oben angegebene Bildung der Silicopropionsäure bei der Behandlung von  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  mit Kali.

<sup>4)</sup> Ann. chim. phys. (4) XIX, 384.

<sup>5)</sup> Vergl. Ann. Chem. Pharm. CXL; 211 und Chem. Soc. J. (2) V, 173.

Der Siliciumdiäthylketonäther ist übrigens nicht das Endproduct der Reduction des Kieselsäureäthers. Durch weitere Behandlung mit Zinkäthyl und Natrium gelingt es, freilich nicht ohne Schwierigkeit, den Aether  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OC}_2\text{H}_5$  zu isoliren. Der Siedepunkt desselben liegt bei  $153^\circ$ , die Dampfdichte nach Hofmann im Paratoluidindampf ergab als Molekulargewicht 161,1, während die Formel 160,0 verlangt. Das spec. Gewicht wurde zu 0,8414 bei  $0^\circ$  gefunden. Diese Flüssigkeit, welche ich Silicoheptyläther nenne, unterscheidet sich von dem Siliciumäthyl, mit dem sie einen nahezu gleichen Siedepunkt besitzt, durch ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und gegen verdünnte Jodwasserstoffsäure. Durch beide Reagentien wird das Siliciumäthyl nicht angegriffen und nicht gelöst, während der Silicoheptyläther von Schwefelsäure unter geringer Erwärmung gelöst wird, aus welcher Lösung Wasser ein Oel ausscheidet. Bei Zusatz von, bei  $127^\circ$  siedender, Jodwasserstoffsäure zu Silicoheptyläther tritt schwache Erwärmung und bei einer etwas höheren Temperatur ziemlich lebhaft Reaction ein. Es bildet sich Jodäthyl und Siliciumtriäthylxyd nach der Gleichung:



Das Siliciumtriäthylxyd ist zuerst von Friedel und Crafts als Nebenproduct bei der Darstellung des Siliciumäthyls<sup>4)</sup>, später von Friedel und mir aus Siliciumoxychlorid und Zinkäthyl<sup>6)</sup>, aber stets nur in sehr kleinen Mengen erhalten worden. Die jetzt aufgefundenen Reaction liefert ein Mittel zur Darstellung dieser noch wenig studirten Verbindung. Ich habe ihren Siedepunkt etwas niedriger ( $224^\circ$ — $229^\circ$ ) gefunden, als wir früher angegeben hatten ( $230^\circ$ — $235^\circ$ ). Das spec. Gewicht, das bisher noch nicht bestimmt werden konnte, ist 0,8831 bei  $0^\circ$ .

Ich hatte gehofft bei der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure den Silicoheptylalkohol, also ein Oxydhydrat und nicht das Anhydrid desselben, zu finden. Kleine Mengen einer solchen Verbindung scheinen auch wirklich zu entstehen, wenigstens habe ich neben Siliciumtriäthylxyd eine niedrigere, gegen  $180^\circ$  siedende, Flüssigkeit erhalten, die mit Natrium Wasserstoff entwickelte.

Durch die vorliegende Untersuchung glaube ich die Kenntniss der Siliciumverbindungen wesentlich erweitert zu haben. Die Siliciumdiäthyl- und Triäthylreihe, die uns bisher so gut wie unbekannt waren, sind uns jetzt zugänglich und ich denke sie einem eingehenden Studium zu unterwerfen. Zunächst werde ich aus den Chlorüren dieser Reihe die Oxydhydrate und die Hydrüre darzustellen versuchen.

Hier möchte ich noch schliesslich auf eine gewisse Regelmässig-

<sup>6)</sup> Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 355.

keit der physikalischen Eigenschaften der bestbekanntesten Glieder der Siliciumäthylreihen aufmerksam machen. Man hat:

		Siedepunkt:	Spec. Gew. bei 0°:
Kieselsäureäther	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}_4$	166,5 <sup>0</sup>	0,9676, <sup>7)</sup>
Silicopropionsäureäther	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}_3$	158,5	0,9207, <sup>2)</sup>
Siliciumdiäthylketonäther	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}_2$	155,5	0,8752, <sup>8)</sup>
Silicoheptyläther	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}$	153	0,8414, <sup>8)</sup>
Siliciumäthyl	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	152,5	0,7657. <sup>4)</sup>

### 217. C. Sarnow: Zur Kenntniss der Monochlorcrotonsäure.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium, LXXXV.; vorgetr. vom Verf.)

In einer Abhandlung über die Producte der Einwirkung des Chlors auf Aldehyd\*) bemerkt Hr. Krämer bereits, dass ich beschäftigt sei, die Monochlorcrotonsäure, welche er durch Behandlung der Trichlorcrotonsäure mit Zink und Salzsäure erhalten hatte, einer eingehenderen Untersuchung zu unterziehen. Ich hatte aber kaum diese Arbeit begonnen, als der Krieg ausbrach, welcher mich zwang, meine Thätigkeit im Laboratorium auf zehn Monate zu unterbrechen. Erst seit einigen Wochen bin ich im Stande gewesen, meine Versuche wieder aufzunehmen und lege, zur Vermeidung von Collisionen, da die Ferien bereits beginnen, der chemischen Gesellschaft meine bis jetzt gewonnenen Resultate vor, indem ich mir vorbehalte, auf den Gegenstand, den ich in weiterem Umfange zu studiren beabsichtige, in einer späteren Mittheilung zurückzukommen.

Die Monochlorcrotonsäure habe ich aus der Trichlorcrotonsäure dargestellt, welche nach der von Krämer und Pinner gegebenen Vorschrift\*\*) bereitet worden war. Zur Umwandlung in Monochlorcrotonsäure habe ich mich nicht des mittelst Zinks und Salzsäure entwickelten Wasserstoffs bedient, der nur verhältnissmässig langsam die Trichlorcrotonsäure reducirt und stets eine beträchtliche Menge der neu gebildeten Säure mit fortreisst, sondern statt dessen Zinkstaub und Wasser auf die Säure einwirken lassen. Lässt man die Trichlorcrotonsäure, welche einmal geschmolzen, längere Zeit flüssig bleibt, vermittelt eines Tropftrichters langsam zu einer Mischung von Wasser und Zinkstaub fließen, so geht die Reaction sehr glatt vor sich. Die Flüssigkeit erwärmt sich bedeutend, es findet aber keine Gasentwicklung statt, und man hat nach Beendigung der Operation das neutrale Zinksalz der Monochlorcrotonsäure in wässriger Lösung. Setzt

7) Ann. chim. phys. (4) IX.

8) Vorliegende Abhandlung.

\*) Krämer, diese Ber. III. S. 793.

\*\*) Krämer u. Pinner, diese Ber. III. S. 389.