

148. A. Ladenburg: Ueber die Reductionsprodukte des Kieselsäureäthers.

(Schluss.) *)

(Eingegangen am 22. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus).

Wie in meiner letzten Mittheilung angegeben, unterliegt auch der Silicoheptyläthyläther der Einwirkung von Zinkäthyl und Natrium. Damals glaubte ich, dass bei dieser Reaction kein Siliciumäthyl gebildet werde: die gegen 150° siedenden Flüssigkeiten waren in conc. Schwefelsäure vollständig löslich, während andererseits eine bei 107° siedende Verbindung entstanden war, welche ich als das einzige siliciumhaltige Produkt der Reaction auffasste. Meinen Irrthum wurde ich erst gewahr, als ich wiederholt aber vergeblich versuchte, was meiner Anschauung nach möglich sein musste, alle gegen 150° siedenden Fractionen in den bei 107° siedenden Körpern überzuführen. Als ich jetzt die immer noch gegen 150° siedenden Theile von Neuem mit Schwefelsäure zusammenbrachte, zeigten sie sich darin fast vollständig unlöslich und es gelang mir leicht aus diesen reines Siliciumäthyl abzuscheiden. Ueber die Eigenschaften dieses Körpers habe ich wenig Neues anzugeben, mit Ausnahme des spec. Gewichts, welches bei 0° zu 0,8341 gefunden wurde.**)

Neben dieser Verbindung entsteht gleichzeitig eine Flüssigkeit, deren Analyse zur Formel $\text{SiC}_6\text{H}_{16}$ führte. Zur Bildung derselben aus $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{OC}_2\text{H}_5)$ findet nicht nur eine Sauerstoffentziehung statt, sondern es muss auch C_2H_4 austreten. Dieses entweicht gasförmig, was ich durch die Bildung von Aethylenbromür nachweisen konnte. Dem entsprechend ist die Einwirkung von $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und Na auf den Silicoheptyläthyläther weit energischer als die auf Kieselsäureäther und dessen erste Reductionsprodukte, so dass man hier nicht die ganze Menge des Natriums von vornherein zusetzen darf.

Der Silicoheptylwasserstoff $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$ ist eine bei 107° siedende farblose Flüssigkeit, deren Geruch an die Kohlenwasserstoffe des Petroleums erinnert. Sie ist in Wasser und Schwefelsäure unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Ihr spec. Gewicht

*) Vergl. diese Ber. 1871, 726 u. 906; 1872, 319.

**) Friedel & Crafts (Ann. chim. phys. (4) XIX.) haben dasselbe bei $22^{\circ},6$ zu 0,7657 gefunden, welche Zahl ich in meiner früheren Mittheilung mit den bei 3° bestimmten spec. Gewichten der anderen Reductionsprodukte des Kieselsäureäthers zusammenstellte. Führt man die richtige Zahl ein, so hat man die Tabelle:

	Spec. Gew. bei 0°
Kieselsäureäther $\text{SiO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	0,9676
Orthosilicopropionäther $\text{SiO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	0,9297
Siliciumdiäthyläther $\text{SiO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	0,8752
Silicoheptyläthyläther $\text{SiO}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	0,8114
Siliciumäthyl $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	0,8341

bei 0° ist 0,7510; ihre Dampfdichte wurde im Wasserdampf zu 118,5 gefunden, während das Molekulargewicht 116 beträgt.

Brom reagirt mit ausserordentlicher Heftigkeit und unter HBr-Entwicklung auf die neue Verbindung; um das Reactionsprodukt zu gewinnen muss man mit grosser Vorsicht und in stark gekühlten Gefässen arbeiten. Nach dem Zusatz der gleichen Molekülzahl Brom zu dem Siliciumkohlenwasserstoff verschwindet die Farbe nicht mehr und es wird dann selbst bei gelindem Erwärmen kein Brom mehr aufgenommen. Schon dies gab zur Vermuthung Raum, es sei das mit dem Silicium verbundene, vor den andern ausgezeichnete Wasserstoffatom, welches durch Brom vertreten werde. Ein Körper von der Formel $\text{Si C}_6 \text{H}_{15} \text{Br}$ lässt sich auch leicht aus dem Produkt isoliren. Die ganze Menge siedet zwischen 159° und 168°; die Analyse des zwischen 159° und 163° siedenden Theils führt zu richtigen Zahlen.

Das Silicoheptylbromür ist eine, an der Luft stark rauchende, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die übrigens durch Wasser erst nach längerer Zeit vollständig zerlegt wird. Dass dieselbe ihrer Structur nach dem früher beschriebenen Silicoheptylchlorid entspricht, habe ich durch Zersetzung mit verdünntem Ammoniak und mit Kali nachweisen können. Im ersten Fall entsteht ein Gemenge von Triäthylsilicol und Silicoheptyloxyd, bei der Zerlegung mit Kali nur die letztere Verbindung.

Der Silicoheptylwasserstoff wird von rauchender Salpetersäure schon in der Kälte sehr heftig angegriffen, was ihn wesentlich von dem Siliciumäthyl unterscheidet. Auch rauchende Schwefelsäure wirkt unter Entbindung von SO_2 ein, durch gelindes Erwärmen wird die Reaction beschleunigt, und nach kurzer Zeit ist die ganze Menge der Siliciumverbindung in Lösung gegangen, aus welcher sie durch Wasser abgeschieden werden kann. Das so erhaltene gewaschene und getrocknete Oel siedet zwischen 150 und 270°; die Hauptmenge zwischen 228 und 232°; sie ist Silicoheptyloxyd $\text{Si}_2 (\text{C}_2 \text{H}_5)_4 \text{O}$. Leicht erklärlich waren die höher siedenden Antheile, welche offenbar von einer Beimengung von Siliciumdiäthylloxyd $\text{Si C}_4 \text{H}_{10} \text{O}$ herrührten. Dieses kann, wie mich die Oxydation des Triäthylsilicols gelehrt hatte, durch weitere Einwirkung der Schwefelsäure aus Silicoheptyloxyd entstehen. Schwerer verständlich waren die unter 200° siedenden Fractionen. Wenn auch der Geruch an den des Triäthylsilicols erinnerte, so musste ich doch Anfangs die Ansicht, dass auch dieses hier aufträte, zurückweisen, da ich schon früher gefunden, aber noch nicht publicirt habe, dass Silicoheptyläthyläther (und wahrscheinlich auch der zugehörige Alkohol) durch Schwefelsäure in Silicoheptyloxyd übergeht, während die letztere Verbindung zur Reinigung stets in Schwefelsäure gelöst und dann durch Wasser wieder abgeschieden werden konnte, also nach den vorliegenden Beobachtungen hierbei

nicht angegriffen wurde. Zur Klärung der Sachlage habe ich eine grössere Menge Silicoheptyloxid vom Siedepunkt 228—232° in conc. Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit Wasser gefällt, ohne die Erhitzung zu vermeiden. Nach dem Waschen und Trocknen wurde das Oel destillirt. Es siedete zwischen 150 und 230°. Durch Fractionirung gelang die Abscheidung einer kleinen Menge zwischen 150 und 160° siedenden Flüssigkeit, welche die Eigenschaften des Triäthylsilicols besass. Es finden also zwischen Silicoheptyl-Oxyd und -Alkohol ganz ähnliche Uebergänge statt, wie zwischen Aethyl-Aether und -Alkohol, da man nicht nur aus letzterem durch Schwefelsäure Aether bilden kann, sondern dieser auch durch längere Einwirkung von heisser Schwefelsäure in Aethylschwefelsäure übergeführt wird, aus welcher durch Destillation mit Wasser Alkohol gewonnen werden kann, wovon auch ich mich überzeugt habe. *)

Die Untersuchung der durch Einwirkung von Zinkäthyl und Natrium auf Kieselsäureäther entstehenden Produkte scheint mir hiermit beendigt zu sein, während in Bezug auf die Reaction selbst, welche zu diesen Verbindungen führt, noch ein gewisses Dunkel schwebt. Die Frage, ob hier eine Sauerstoffentziehung stattfindet, was ich bisher der Einfachheit wegen angenommen habe, hat um so mehr Berechtigung, als Frankland **) durch die Untersuchung der aus Borsaureäther mittelst Zinkäthyl und Zinkmethyl entstehenden Verbindungen zu dem Resultate kam, dass die Reaction nicht als Reduction sondern als Substitution aufgefasst werden müsse. Auch in meinem Fall wird die Frage in ähnlicher Weise gelöst werden können.

Schliesslich hebe ich hervor, dass ich eine Reihe von Versuchen gemacht habe, diese Reaction auch auf andere Verbindungen auszu dehnen. Bei Anwendung von Benzoäther, Phenetol etc. habe ich keine bemerkenswerthen Resultate erzielt: meist findet vollständige Zerlegung des angewandten Aethers statt. Ich habe jetzt Körper gewählt, deren Constitution dem Kieselsäureäther ähnlicher ist und swar aus praktischen Rücksichten, statt des Orthokohlensäureäthers Orthoameisensäureäther. Ohne mich über meine Beobachtungen jetzt schon näher aussprechen zu wollen, glaube ich angeben zu dürfen, dass meine Bemühungen nicht erfolglos sind.

*) Vergl. Gmelin, Handbuch der Chemie IV., 540.

**) Ann. Chem. Pharm. CXXIX., 124.