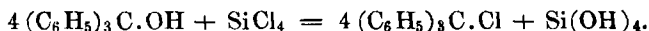




stoff-Bindung durch Einwirkung von Alkylaminen oder Ammoniak auf Siliciumchlorid<sup>1)</sup>.

Alle diese Untersuchungen haben, als wichtigstes Ergebniss, eine weitgehende Analogie des Siliciums mit dem Kohlenstoff festgestellt, ohne dass die erhaltenen Substanzen selbst zu weiteren Untersuchungen eingeladen hätten. In neuerer Zeit hat dann noch Rauter<sup>2)</sup> das Siliciumchlorid auf verschiedene organische Substanzen einwirken lassen, kommt jedoch zu dem Schluss, dass keine der aufgefundenen Reactionen ausgedehnterer Anwendung fähig sei, und erweckt den Anschein, als sei das Siliciumchlorid sauerstoffhaltigen Substanzen gegenüber von einer bemerkenswerthen Inactivität.

Allerdings reagiren auch nach unseren Beobachtungen organisch gebundene Hydroxylgruppen mit Siliciumhalogeniden in den meisten Fällen unter Bildung von Kieselsäureestern, und es bedarf schon einer ziemlichen Basicität derselben, wenn ein glatter Austausch von Halogen gegen Hydroxyl stattfinden soll. Ein Körper mit einer derartigen Hydroxylgruppe ist nun das Triphenylcarbinol, welches ja in neuester Zeit, vor allem durch die Untersuchungen von Baeyer und Villiger<sup>3)</sup>, in den Vordergrund des Interesses gerückt ist. Dasselbe wird durch Siliciumchlorid in vollständig trockenem Benzol oder Ligroin unter Ausscheidung von Kieselsäure leicht chlorirt. Es entsteht keine Spur eines Kieselsäureesters. Die Reaction verläuft bei etwa 40° stürmisch und lässt keinen Zweifel, dass in diesem Falle das Siliciumchlorid den Phosphorchloriden analog wirkt. Folgende Gleichung giebt den Vorgang wieder:



Von Substanzen mit an Stickstoff gebundenen Hydroxylgruppen konnte zunächst constatirt werden, dass Oxime mit Siliciumchlorid in der Kälte langsam, beim Erwärmen schneller die Beckmann'sche Umlagerung erleiden, jedoch soll hierüber an anderer Stelle berichtet werden und jetzt nur kurz die Einwirkung von Siliciumchlorid auf 1.3-Diketone besprochen werden, die zu einer ganz neuen Klasse von Siliciumverbindungen führt.

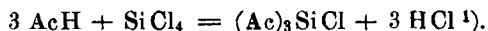
Als erstes Beispiel wurde Acetylaceton gewählt. Dasselbe reagirt in Chloroformlösung unter heftiger Salzsäure-Entwicklung leicht mit

<sup>1)</sup> Harden, Journ. Chem. Soc. 51, 40; Reynolds, Journ. Chem. Soc. 55, 474; Lengfeld, Ann. d. Chem. 21, 531.

<sup>2)</sup> Rauter, Ann. d. Chem. 270, 235.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 3013 [1902].

Siliciumchlorid, und zwar unter allen Umständen so, dass drei Chloratome des Chlorids durch den Acetylacetonrest<sup>1)</sup> ersetzt werden:



Das freie Chlorid wurde jedoch bisher nicht isolirt, sondern, da es mit grösster Leichtigkeit Salzsäure addirt, in Form seines Chlorhydrats  $(\text{Ac})_3\text{SiCl}_2\text{H}$  näher untersucht. Durch einen Ueberschuss des Ketons auch das vierte Chloratom durch Ac zu ersetzen, gelang nicht; es bildet sich in diesem Falle, ebenso wie bei einem Ueberschuss des Chlorids, die dem in geringerer Menge angewandten Reagens entsprechende Menge Tri-acetylacetonyl-siliciumchlorid-chlorhydrat, welches allerdings im ersteren Falle das überschüssige Keton zu addiren befähigt zu sein scheint, da der Kieselsäure- und Chlor-Gehalt der dann erhaltenen Verbindungen geringer wird, obwohl das Atomverhältniss von Silicium : Chlor = 1 : 2 constant bleibt.

In dem erhaltenen Chlorhydrat kann nun die addirte Salzsäure leicht durch anorganische Metallchloride ersetzt werden, und man gelangt dadurch zu schönen, wohlcharakterisirten Doppelsalzen, die dem Typus der normalen Doppelsalze von Schwermetallchloriden mit Chlorrubidium, Chlorcaesium etc. entsprechen. Analysirt wurden das Eisenchlorid-, Goldchlorid- und Platinchlorid-Doppelsalz.

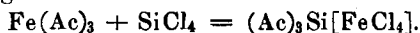
Zur Untersuchung der interessanten Zinnchloriddoppelsalze schien es nöthig, zunächst die Einwirkung von Zinntetrachlorid auf Acetylaceton zu studiren. In der That gelangt man auch hier unter geeigneten Bedingungen dazu, Chlor durch den Acetylacetonrest zu ersetzen, und zwar hat das resultirende Product folgende Zusammensetzung  $(\text{Ac})_2\text{SnCl}_2$ . Ob dasselbe aber nicht besser analog den oben beschriebenen Siliciumverbindungen als das Zinntetrachloriddoppelsalz des Triacetylacetonylzinnchlorids aufzufassen ist und dem entsprechend folgende trimolekulare Formel  $[\text{Ac}_3\text{Sn}]_2[\text{SnCl}_6]$  hat, kann vielleicht durch Molekulargewichtsbestimmung entschieden werden. Der hohe Schmelzpunkt spricht für die letztere Annahme.

Alle diese Producte regen lebhaft zum Vergleich mit dem Triphenylmethylchlorid an. Hier wie dort zeigt sich, dass durch die Einführung dreier negativer Gruppen der Charakter des vierten Chloratoms sich bedeutend ändert, dass dasselbe weiteren Einführungsversuchen Widerstand entgegensetzt und grosse Neigung besitzt, Salzcharakter anzunehmen. Es würde aus diesem Grunde sehr interessiren, Leitfähigkeiten z. B. in flüssigem Schwefeldioxyd von diesen Substanzen auszuführen.

<sup>1)</sup> Der Acetylacetonrest  $\text{CH}_3\text{.CO.CH.CO.CH}_3$  wird in dieser Abhandlung mit Ac bezeichnet.

Im Gegensatz zu den »gefärbten« Doppelsalzen des Triphenylmethylchlorids sind diejenigen des Tri-acetylacetyl-siliciumchlorids mit farblosen, anorganischen Chloriden, Zinkchlorid, Zinnchlorid, Antimonpentachlorid etc. natürlich farblos. Ob dieselben nach vorheriger Einführung eines Phenylrestes »gefärbt« erhalten werden können, müssen weitere Experimente entscheiden.

Die Frage, ob das Keton in der Keto- oder Enol-Form reagiert hat, ob also die in Rede stehenden Verbindungen aufzufassen sind als Alkylsubstitutionsproducte des Siliciumchlorids mit Silicium-Kohlenstoff-Bindung oder aber als Ester der Orthochlorkieselsäure mit Silicium-Sauerstoff-Bindung, muss vorläufig noch offen bleiben. Die That- sache, dass z. B. die Eisensalze sehr leicht erhalten werden können aus den entsprechenden Ferriverbindungen der Ketone und Siliciumchlorid nach folgendem Schema:



scheint darauf hinzuweisen, dass die Bindung in beiden Fällen derselben Art ist. Da jedoch die Constitution der organischen Ferriverbindungen noch keineswegs sicher ist<sup>1)</sup>, so bleibt die Frage nach der Bindung des Siliciums an den organischen Rest in den vorliegenden Substanzen ebenfalls noch unentschieden.

Diese Untersuchung soll ausgedehnt werden auf diejenigen Diketone, die mit Eisenchlorid Violetfärbung geben; sie erstreckt sich vorläufig auf die Halogenide des Zinns und Siliciums, und bitte ich deshalb die Herren Fachgenossen, mir dieses Gebiet für einige Zeit zu überlassen.

#### Darstellung des Tri-acetylacetyl-siliciumchlorid-chlorhydrats, $(\text{Ac})_3\text{SiCl}$ , HCl.

3 Mol.-Gew. frisch destillirtes Acetylaceton wurden in ca. 100 ccm Chloroform gelöst und mit 1¼ Mol.-Gew. Siliciumchlorid, welches mit etwas Chloroform vermischt war, rasch versetzt. Die unter Erwärmen eintretende stürmische Reaction dauerte wenige Secunden, ohne dass sich, Trockenheit des angewandten Chloroforms vorausgesetzt, Kieselsäure abschied. Sollten sich doch Spuren ausgeschieden haben, so filtrirt man rasch durch ein Faltenfilter und fällt langsam mit absolutem Aether. Meistens fällt das Product gleich krystallinisch in Form von derben Prismen aus, oder erstarrt, falls ölige Abscheidung eingetreten ist, nach wenigen Stunden. Die abgepressten Krystalle werden nochmals auf die gleiche Weise umkrystallisirt. Da der Aether die angelegerte Salzsäure langsam zu entfernen scheint, kann man die Fällung auch mit Ligroin vornehmen; der Niederschlag ist dann zuerst zwar immer ölig,

<sup>1)</sup> Vergl. A. Hantzsch und Cecil H. Desh, Ann. d. Chem. 323. 1.

erstarrt jedoch nach längerem Stehen zu derben, durchsichtigen Prismen. Endlich kann man die ganze Reaction auch in absolutem Aether vornehmen, wobei das Product natürlich sofort ausfällt. Die Ausbeute ist in allen Fällen quantitativ. Die so erhaltenen Krystalle sind sehr leicht zersetzlich; sie verwittern, auch wenn sie sorgfältig von anhaftendem Siliciumchlorid gereinigt sind, leicht an der Luft. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen  $85^{\circ}$  und  $89^{\circ}$ ; sie sind unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, leicht löslich in kaltem Chloroform, Eisessig, Alkohol, in den beiden letztgenannten unter langsamer Zersetzung. Wasser löst die Krystalle ebenfalls spielend, zunächst unter Salzsäureabspaltung, dann unter Spaltung in Acetylaceton und Kieselsäure, die anfangs colloidal gelöst bleibt und sich erst beim Stehen oder Erwärmen abscheidet. Versetzt man die wässrige Lösung mit einem Tropfen wässrigen Eisenchlorids, so tritt nach  $1\frac{1}{2}$ —2 Minuten die rothbraune Farbe des Ferriacetylacetons auf. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen das Chloridchlorhydrat leicht unter Salzsäureentwicklung, beim nachherigen Verdünnen mit Eisessig und Zugeben von Aether fällt nichts mehr aus. Alkalien, wässrig oder alkoholisch, Carbonate, Ammoniak, Anilin, Pyridin lösen das Chlorhydrat leicht mit intensiv citronengelber Farbe, die nach längerem Stehen wieder verschwindet. Flüssiges Ammoniak färbt oberflächlich gelb unter gleichzeitiger Bildung von Chlorammonium, löst die Substanz aber nicht auf. Leitet man Chlor in die Chloroformlösung derselben, so tritt vollkommene Zersetzung ein, denn mit Aether fällt nichts mehr aus, Brom führt jedoch unter den gleichen Bedingungen unter Halogenwasserstoffentwicklung zu einem aus Chloroform und Aether in rothgelben Nadelchen krystallisirenden Körper, der bei  $122^{\circ}$  zu verkohlen beginnt.

Analyse des Tri-acetylaceton-siliciumchlorid-chlorhydrats: Zur Bestimmung des Siliciums wurde die vacuumtrockne Substanz entweder mit wässrigem Ammoniak oder mit concentrirter Schwefelsäure abgeraucht, oder im Rohr mit Salpetersäure zersetzt, wobei Kieselsäure sich unlöslich abschied. Das Chlor wurde nach Carius oder durch Titriren der mit Soda neutralisirten wässrigen Lösung der Substanz mit  $\frac{1}{10}$ -*n*-Silberlösung bestimmt. Der leichten Zersetzlichkeit des Chlorids wegen wurden besonders die Werthe für Chlor zu niedrig gefunden.

0.1900 g Sbst.: 0.0267 g  $\text{SiO}_2$ . — 0.1187 g Sbst.: 0.0173 g  $\text{SiO}_2$ . —  
 0.1375 g Sbst.: 0.0212 g  $\text{SiO}_2$ . — 0.2471 g Sbst.: 11.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -*n*- $\text{AgNO}_3$ -Lösung.  
 — 0.2330 g Sbst.: 11.25 ccm  $\frac{1}{10}$ -*n*- $\text{AgNO}_3$ -Lösung. — 0.1000 g Sbst.: 0.1658 g  
 $\text{CO}_2$ , 0.0518 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{Cl}_2\text{Si}$ . Ber. Si 7.15, Cl 17.87, C 45.32, H 5.54.  
 Gef. » 6.5, 6.85, 7.25, » 16.93, 17.18, » 45.22, » 5.76.

### Das Eisenchloriddoppelsalz $(\text{Ac})_3\text{Si}(\text{FeCl}_4)$

wird folgendermaassen erhalten: Zur Lösung des Chlorhydrats in viel trockenem Chloroform giebt man nach und nach wasserfreies Eisenchlorid, bis eben eine bleibende Rothbraunfärbung (Ferriacetylaceton) eingetreten ist, filtrirt dann schnell und fällt langsam mit absolutem Aether. Statt in Chloroform kann man auch in Eisessig arbeiten, das Salz fällt hierbei sofort aus und wird aus Chloroform umkrystallisirt. Drittens kann man, wie schon in der Einleitung bemerkt, direct so verfahren, dass man die zur Bildung des Ferriacetylacetons nöthigen Mengen Keton und Eisenchlorid in einem der angeführten Lösungsmittel zusammengiebt und dann Siliciumchlorid hinzufügt. Die erste Methode ist am bequemsten. Alle drei liefern quantitative Ausbeuten und verlaufen unter Salzsäureentwicklung.

Angewandt: 0.5 g Chlorhydrat, erhalten: 0.65 g Eisensalz (ber. 0.7 g).

Gelbe, grünlich schimmernde Nadeln (aus Chloroform), die bei  $186-187^\circ$  unter Zersetzung zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen. Dieselben sind unlöslich in Aether, Ligroin, fast unlöslich in Benzol, löslich in heissem Eisessig und Alkohol, bei längerem Kochen unter Zersetzung, und sehr leicht löslich in kaltem Chloroform und Wasser. Löst man eine Spur in Wasser, so dauert es 10—15 Secunden, bis die braune Farbe des Ferriacetylacetons auftritt.

Zur Bestimmung des Siliciums und Eisens wird die Substanz in einer Platinschale mit concentrirtem wässrigem Ammoniak übergossen, wobei sofort Zersetzung eintritt, dann auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, Chlorammonium und Kohle durch schwaches Glühen entfernt und Eisenoxyd und Kieselsäure nach den gebräuchlichen Methoden getrennt. Das Chlor wurde, nach dem Ausfällen des Eisens als basisches Carbonat, im Filtrat titirt. Das ausgefällte Eisen wurde mit Flusssäure-Schwefelsäure abgeraucht und geglüht.

0.1260 g Sbst.: 9.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n-AgNO<sub>3</sub>-Lösung: 0.0186 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.2006 g Sbst.: 0.0230 g SiO<sub>2</sub>, 0.0308 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.1137 g Sbst.: 0.1467 g CO<sub>2</sub>, 0.0456 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>SiFe. Ber. Cl 27.10, Si 5.43, Fe 10.70, C 34.39, H 4.01.  
Gef. » 27.28, » 5.39, » 10.33, 10.70, » 35.19, » 4.46.

Brom wirkt in Chloroformlösung auf das Salz ähnlich ein, wie auf das Chlorhydrat, es resultirt beim Fällen mit Aether ein in chocoladenbraunen Blättchen krystallisirender Körper, der bei  $157-158^\circ$  schmilzt.

### Das Goldchloriddoppelsalz $(\text{Ac})_3\text{Si}(\text{AuCl}_4)$

wird analog dem vorigen erhalten; aus Chloroform mit Aether ausgefällt, goldgelbe feine Nadeln vom Schmp.  $162-163^\circ$ . Dieselben sind unlöslich in Aether, Ligroin, löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform.

0.1527 g Sbst.: 0.0448 g Au, 0.0140 g SiO<sub>2</sub>.

C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>SiAu. Ber. Au 29.67, Si 4.28.

Gef. » 29.34, » 4.31.

#### Das Platinchloriddoppelsalz (Ac<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>(PtCl<sub>6</sub>)

ist schwer löslich und wird am besten so erhalten, dass man zu einer Lösung von käuflichem festem Platinchlorid in viel absolutem Alkohol die in Chloroform gelöste entsprechende Menge des Chlorhydrats giebt, wobei das Salz bald in schönen, röthlich gelben, derben Prismen ausfällt. Dasselbe wurde gründlich mit Aether gewaschen und zur Analyse im Vacuum getrocknet.

0.1129 g Sbst.: 0.0942 g AgCl (Carius). — 0.0210 g Pt, 0.0120 g SiO<sub>2</sub>.

C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>O<sub>12</sub>Si<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Cl 20.10, Si 5.37, Pt 18.41.

Gef. » 20.17, » 5.00, » 18.60.

Das Salz ist also normal zusammengesetzt.

#### Das Zinkchloriddoppelsalz

wird erhalten beim Zusammengeben der Eisessiglösungen der Componenten und Fällen mit Aether. Derbe, weisse Nadelchen.

Zinntetrachlorid scheint zwei Doppelsalze zu liefern. Beim Zugesen von 1/2 Mol.-Gew. in Chloroform entsteht ein flockiger Niederschlag, der nur aus heissem Eisessig evtl. unter Zersetzung umkrystallisirt werden kann. Weisse Nadeln. Schmp. 214—216°.

Giebt man 1 Mol.-Gew. Zinntetrachlorid hinzu, so löst sich der anfangs entstandene Niederschlag wieder auf, und es können nun mit Aether weisse perlmutterglänzende Blättchen gefällt werden, die bei 140° schmelzen.

Antimonpentachlorid liefert ebenfalls ein beständiges Doppelsalz.

Hiermit ist die Reihe der möglichen Doppelsalze noch keineswegs abgeschlossen, doch sollen dieselben einem ausführlichen Bericht vorbehalten bleiben.

#### Einwirkung von Zinntetrachlorid auf Acetylaceton.

3 Mol.-Gew. Acetylaceton und 2 Mol.-Gew. Zinntetrachlorid werden jedes für sich in der 10-fachen Menge Chloroform gelöst und beide Lösungen unter Kühlung langsam mit einander vermischt, sodass eine stürmische Reaction nicht stattfindet. Man erwärmt zuerst gelinde, später am Rückflusskühler, bis keine Salzsäure mehr entweicht, und fällt mit Ligroïn ein Oel, welches beim Kühlen bald krystallinisch erstarrt. Der Krystallbrei wird abgepresst und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Weisse, vielfach verwachsene Prismen, die bei 202° unter Zersetzung schmelzen. Dieselben sind unlöslich in Ligroïn, Benzol, Aether, Wasser, leicht löslich in Chloroform, heissem Eisessig und

Alkohol. Pyridin löst dieselben unter Zersetzung, mit Wasser fällt aus dieser Lösung gelatinöse Zinnsäure.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum getrocknet. Das Zinn wurde durch Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure und Glühen als  $\text{SnO}_2$  bestimmt.

0.1126 g Sbst.: 0.0436 g  $\text{SnO}_2$ . — 0.1113 g Sbst.: 0.0431 g  $\text{SnO}_2$ . —  
 0.1549 g Sbst.: 0.1184 g  $\text{AgCl}$ . — 0.1561 g Sbst.: 0.1175 g  $\text{AgCl}$  (Carius).  
 — 0.1405 g Sbst.: 0.1613 g  $\text{CO}_2$ . — 0.1277 g Sbst.: 0.1460 g  $\text{CO}_2$ .

$(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Sn})_x$ . Ber. Sn 30.59, Cl 18.31, C 30.98,  
 Gef. » 30.50, 30.51, » 18.90, 18.61, » 31.31, 31.18.

Zürich, 10. März 1903.

## 182. Felix Kaufler: Zur Kenntniss des Indanthrens. I.

(Eingegangen am 13. März 1903.)

Unter dem Namen »Indanthren« werden seit etwa einem Jahre von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik blaue Farbstoffe in den Handel gebracht, welche in ihrer Anwendung als Küpenfarbstoffe an den Indigo erinnern, denselben jedoch an Echtheit übertreffen.

Nachdem ihre Darstellung aus  $\beta$ -Amidoanthrachinon<sup>1)</sup> oder dessen Sulfosäure<sup>2)</sup> in der Kalischmelze keinen Rückschluss auf ihre Constitution gestattet und ferner der Process, wie auch seitens der genannten Fabrik angegeben wird, nicht zu einem einheitlichen Product führt, erschien es mir wünschenswerth, die Farbstoffe zunächst rein und krystallinisch darzustellen und sodann durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung von Derivaten die Frage nach der Structur dieser technisch wichtigen Farbstoffe der Lösung näher zu bringen.

Die nachstehende Untersuchung hat ergeben, dass die Ansicht des Entdeckers R. Bohn insoweit gerechtfertigt ist, als er das Indanthren als Azinderivat des Anthrachinons auffasst; gegen die specielle Annahme, dass ein Dihydroderivat vorliegt, und die sich darauf stützt, dass durch oxydirende Agentien ein gelber Körper erhalten wird, der demgemäss als das Azin zu betrachten wäre, spricht die weitaus intensivere Färbung des angeblichen Dihydroderivates und ferner der Umstand, dass der gelbe Körper — sowohl mit Chromsäure als mit Salpetersäure erhalten — beim Versuch, ihn aus Nitrobenzol umzukrystallisiren, das Indanthren regenerirt, was mit der grösseren Stabilität der Azine gegenüber ihren Reductionsproducten im Widerspruche steht. Durch die Analyse kann diese Frage kaum entschieden wer-

1) D. R.-P. 129845. 2) D. R.-P. 129846. 3) D. R.-P. 135407.