

290. Walther Dilthey: Ueber Siliciumverbindungen. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium Zürich.]

(Eingegangen am 13. Mai 1903.)

Vor Kurzem¹⁾ wurde gezeigt, dass bei der Einwirkung von Siliciumchlorid auf Acetylaceton unter allen Umständen drei Chloratome des Chlorids durch drei Acetylacetonreste ersetzt werden. Um die Allgemeinheit dieser Reaction zu beweisen, habe ich dieselbe auch auf andere 1.3-Diketone, z. B. Benzoylaceton, ausgedehnt. Dasselbe liefert, wenn auch weniger leicht den früher beschriebenen analoge Producte. Allerdings konnte das einfache Chlorid oder dessen Chlorhydrat bis jetzt nicht dargestellt werden; um so leichter gestaltet sich jedoch die Darstellung der Doppelsalze desselben, und es ergibt sich hierbei die interessante Thatsache, dass mit Eisenchlorid relativ leicht zwei in Bezug auf Krystallform und Schmelzpunkt durchaus verschiedene Doppelsalze erhalten werden, welche der Analyse nach dieselbe empirische Zusammensetzung aufweisen. Dimorphismus erscheint hier ausgeschlossen, da es niemals gelungen ist, die eine Form in die andere überzuführen. Daher muss Isomerie vorliegen, für welche allerdings noch keine befriedigende Erklärung gegeben werden kann. Dieselbe muss bedingt sein durch die Asymmetrie des Benzoylacetonrestes, denn 1. ist dieselbe unabhängig von der Natur des angelagerten Metallcomplexes (die Isomerie tritt ausser beim Eisenchlorid- auch beim Goldchlorid- und Zinkchlorid-Doppelsalz auf), und 2. konnte bei symmetrisch gebauten Diketonen, wie Acetylaceton und Dibenzoylmethan, kein Anhaltspunkt für die Existenz von Isomeren gefunden, geschweige solche isolirt werden.

Da nun die Frage, ob in den vorliegenden Substanzen Silicium-Sauerstoff- oder Silicium-Kohlenstoff-Bindung vorliegt, noch offen ist, so könnte es auf den ersten Blick erscheinen, als sei durch die Existenz allein der beiden Isomeren beim Benzoylaceton bereits eine wichtige Stütze für die Silicium-Sauerstoff-Bindung gebracht. Die Substanzen wären dann structurisomer. In dem einen Falle würde das der Methyl-, in dem anderen das der Phenyl-Gruppe benachbarte Sauerstoffatom die Bindung mit dem Silicium vornehmen. Dieser Schluss hätte natürlich nur dann einige Berechtigung, wenn bei Silicium-Kohlenstoff-Bindung nach unseren heutigen Anschauungen kein Auftreten von Isomeren möglich wäre. Da jedoch in diesem Falle drei asymmetrische Kohlenstoffatome im Molekül auftreten, welche zwei inactive Formen verlangen würden, so sieht man, dass sich auch hier die Erklärung der Isomerie in einfacher Weise ergäbe. Um

¹⁾ Diese Berichte 36, 923 [1903].

weitere Aufschlüsse zu gewinnen, erscheint es daher nothwendig, einerseits die Metallsalze unsymmetrischer 1,3-Diketone, andererseits die Eigenschaften des Chlors in den beschriebenen Siliciumchloridderivaten einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen. Hierzu wird sich vielleicht das Einwirkungsproduct von Siliciumchlorid auf Dibenzoylmethan, das sich durch relative Beständigkeit auszeichnet, besonders gut eignen. Dasselbe liefert sehr schwer lösliche Doppelsalze. Das Goldchloriddoppelsalz hat die Eigenthümlichkeit, mit einem Molekül Chloroform zu krystallisiren, welches es erst beim Erhitzen auf 70° abgibt.

Analog wie Siliciumchlorid reagirt Siliciumbromid mit Acetylaceton. Giebt man zu der Chloroformlösung des Reactionsproductes Brom im Ueberschuss hinzu, so bildet sich unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung hauptsächlich eine in gelben Nadelchen krystallisirende Verbindung, die mit dem Einwirkungsproduct von Brom auf Triacetylacetonysiliciumchloridchlorhydrat¹⁾ identisch und ein Perbromid zu sein scheint. Giebt man statt Brom wasserfreies Eisenchlorid zu der Lösung, so bilden sich bei 201° schmelzende, braunrothe Nadeln, die jedoch mit dem Einwirkungsproduct von Brom auf das Eisensalz $(Ac)_3Si[FeCl_4]$ ²⁾ nicht identisch sind. Genaueres hierüber, sowie über die Einwirkung von Siliciumbromid auf Benzoylacetone gedenke ich bald erbringen zu können.

Experimentelles.

Einwirkung von Siliciumchlorid auf Benzoylacetone.

2.5 g Siliciumchlorid werden in viel absolutem Aether gelöst, rasch mit 6 g Benzoylacetone versetzt und in Eiswasser gestellt. Allmählich trübt sich die Flüssigkeit, und schwach gelblich gefärbte Oeltröpfchen fallen zu Boden. Erst nach mehrtägigem Stehen in der Kälte erstarren dieselben und bilden auf dem Boden des Gefäßes einen bröckligen Kuchen, der, mit Aether gewaschen und auf Thon getrocknet, 7 g wiegt. Das Product verhält sich ganz gleich dem Triacetylacetonysiliciumchloridchlorhydrat; es ist unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und wird aus diesen Lösungsmitteln mit Aether etc. ölig gefällt. Wasser zersetzt es schwieriger als das Acetylacetonproduct. In Pyridin löst es sich mit rother Farbe auf. Kohlensäure oder fixe Alkalien, sowie Ammoniak zersetzen es momentan. Beim Zusatz eines Metallchlorids in Chloroformlösung entweicht Salzsäure. Es kann daher wohl keinem Zweifel unterliegen, dass hier das Tribenzoylacetonylsiliciumchlorid-

¹⁾ Diese Berichte 36, 927 [1903].

²⁾ l. c.

chlorhydrat: $(\text{Benzac})_3\text{SiCl}_2\text{H}^1)$ vorliegt. Auf die Reinigung wurde verzichtet und das Rohproduct direct zur Darstellung der Eisenchloriddoppelsalze von der Formel $(\text{Benzac})_3\text{Si}[\text{FeCl}_4]^1)$ verwandt.

1 Mol.-Gew. des Rohproductes wird in Chloroform gelöst, mit $1\frac{1}{4}$ Mol.-Gew. wasserfreiem Eisenchlorid versetzt und, wenn die Salzsäure-Entwicklung vorüber ist, Aether bis zur Trübung zugegeben. Die nach halbtägigem Stehen abgeschiedenen, deutlich von einander verschiedenen, beiden Krystallformen werden abfiltrirt, nochmals in Chloroform gelöst und diesmal mit nur soviel Aether versetzt, dass die Abscheidung an ruhigem Orte erst nach einigen Tagen erfolgt. Alsdann können die im oberen Theile des Gefässes auskrystallisirenden, feinen, oft centimeterlangen Nadeln leicht durch Abgiessen mit der Mutterlauge von den am Boden festgewachsenen, derben Prismen getrennt werden. Bis zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirt, schmolzen die Nadeln bei 173° , die vielfach verwachsenen, kurzen Prismen bei 188° . Das Mengenverhältniss der beiden Isomeren ist ungefähr 1 : 2, die höher schmelzenden bilden das Hauptproduct. Beide sind unlöslich in Aether, Ligroin, Benzol, leicht löslich in Chloroform. Die niedrig schmelzenden sind in heissem Eisessig etwas leichter löslich als die Anderen. Eine Trennung auf diese Weise durchzuführen ist jedoch nicht rathsam, da hierbei leicht Zersetzung eintritt. Pyridin löst beide Salze mit intensiv rother Farbe auf. Durch Einimpfen eines Krystalls des einen Salzes in eine bis zur Trübung mit Aether versetzte Chloroformlösung des anderen gelang es niemals, die Krystallisation zu beeinflussen, in keinem Falle konnten die Salze so in einander umgewandelt werden. Ein charakteristischer Unterschied der beiden Verbindungen zeigt sich beim raschen Ausfällen mit Aether aus der Chloroformlösung. Hierbei scheidet sich die höher schmelzende immer zunächst als Oel ab, welches erst nach einigen Stunden krystallinisch erstarrt, während die andere direct krystallinisch in feinen Nadelchen ausfällt.

Analyse der bei 173° schmelzenden, langen Nadeln:

0.1070 g Sbst.: 0.0885 g AgCl (Carius). 0.0124 g Fe_2O_3 (mit NH_3 abgeraucht). — 0.1460 g Sbst.: 0.0172 g Fe_2O_3 , 0.0123 g SiO_2 .

$\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{Cl}_4\text{SiFe}$. Ber. Cl 20.00, Si 4.00, Fe 7.9.

Gef. » 20.45, » 3.96, » 8.11, 8.25.

Analyse der bei 188° schmelzenden Prismen:

0.1943 g Sbst.: 0.3559 g CO_2 , 0.0673 g H_2O . — 0.1373 g Sbst.: 0.1154 g AgCl, 0.0173 g Fe_2O_3 . — 0.1625 g Sbst.: 0.1353 g AgCl, 0.0135 g SiO_2 , 0.0200 g Fe_2O_3 . — 0.2046 g Sbst.: 0.0255 g Fe_2O_3 . — 0.1600 g Sbst.: 0.0127 g SiO_2 .

¹⁾ Benzac = $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$.

$C_{30}H_{27}O_6Cl_4SiFe$.
 Ber. C 50.76, H 3.81, Cl 20.00, Si 4.00, Fe 7.9.
 Gef. » 50.07, » 3.85, » 20.78, 20.59, » 3.73, 3.91, » 8.82, 8.72, 8.62.

Die beiden Salze haben also dieselbe empirische Zusammensetzung. Die etwas zu hoch gefundenen Werthe für Eisen und Chlor in beiden Fällen dürften auf eingeschlossenes Eisenchlorid zurückzuführen sein. Die beiden isomeren

Goldsalze, $(Benzac)_3Si[AuCl_4]$,

sind schwieriger zu trennen, da bei langsamem Krystallisiren die Krystallformen äusserlich wenig verschieden sind. Aus der mit Aether bis zur Trübung versetzten Chloroformlösung des Gemisches der beiden Verbindungen, scheidet sich das höher schmelzende in der Regel zuerst ab, später setzen sich grosse, warzenförmige, gelbe Krystalle auf dem Boden des Gefässes an, die von gleichzeitig ausgeschiedenen, höher schmelzenden mechanisch getrennt werden können. Beide Formen werden für sich mehrmals umkrystallisirt, und es schmelzen dann die derben Prismen bei $185-187^{\circ}$, die feinen Blättchen bei 164° . Beide sind in Chloroform ungemein leicht löslich. Beim raschen Ausfällen mit Aether scheiden sich die niedrig schmelzenden immer sofort krystallinisch, die höher schmelzenden immer zunächst als Oel ab, welches sich erst nach einiger Zeit zu Krystallen aufrichtet.

Analyse der Mischung beider Salze:

0.3434 g Sbst.: 0.0788 g Au, 0.0242 g SiO_2 .

$C_{30}H_{27}O_6Cl_4SiAu$. Ber. Si 3.34, Au 23.19.

Gef. » 3.31, » 22.95.

Analyse des bei 164° schmelzenden Salzes:

0.1498 g Sbst.: 0.0344 g Au, 0.0101 g SiO_2 .

Ber. Si 3.34, Au 23.19.

Gef. » 3.17, » 22.97.

Analyse des bei $185-187^{\circ}$ schmelzenden Salzes:

0.1626 g Sbst.: 0.0376 g Au, 0.0108 g SiO_2 . — 0.1428 g Sbst.: 0.0330 g Au.

Ber. Si 3.34, Au 23.19.

Gef. » 3.12, » 23.13, 23.11.

Mit Zinkchlorid scheinen ebenfalls zwei Doppelsalze zu entstehen, dieselben wurden jedoch noch nicht getrennt. Hierüber, sowie über die Salze mit Platinchlorid, Zinntetrachlorid, Antimonpentachlorid wird später berichtet.

Einwirkung von Siliciumchlorid auf Dibenzoylmethan.

Das zu dem hier beschriebenen Versuche angewandte Benzoyl-acetophenon wurde nach der Vorschrift von Claisen¹⁾ dargestellt

¹⁾ Ann. d. Chem. 291, 52.

Man lässt die Einwirkung des Chlorids ($1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew.) auf das Keton (3 Mol.-Gew.) am besten in absolut-ätherischer Lösung vor sich gehen. Nach kurzem Stehen scheiden sich schwach gelb gefärbte, feine Nadelchen aus, die man abfiltrirt und mit Aether wäscht. Um das Product von etwas beigemengter Kieselsäure zu trennen, löst man es in Eisessig und fällt mit absolutem Aether. Feine, gelblich gefärbte Nadelchen, bei sehr langsamer Krystallisation durchsichtige, opalisirende Täfelchen. Ihr Schmelzpunkt liegt oberhalb 300° . Dieselben sind leicht löslich in Eisessig und Chloroform, in den übrigen üblichen Lösungsmitteln wie Aether, Benzol, Ligroin jedoch unlöslich. Beim Liegen an der Luft werden sie oberflächlich matt, sind aber sonst recht beständig, denn Wasser oder wässriges Ammoniak zersetzt sie erst beim Erwärmen. Pyridin löst beim Erwärmen, mit Wasser fällt Dibenzoylmethan vom Schmp. 81° aus. Kohlensäure und freie Alkalien spalten leicht in Kieselsäure und Keton.

Analyse der bei 70° getrockneten Substanz:

0.1057 g Sbst.: 0.0084 g SiO_2 . — 0.1097 g Sbst.: 1.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n-Silberlösung. — 0.1198 g Sbst.: 1.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n-Silberlösung. — 0.2104 g Sbst.: 2.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n-Silberlösung.

$\text{C}_{45}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{ClSi}$. Ber. Cl 4.84, Si 3.88.

Gef. » 4.85, 5.03, 4.89, » 3.74.

Hier scheint also das freie Chlorid, $(\text{Dibenz})_3\text{SiCl}^1$, vorzuliegen.

Das Eisenchloriddoppelsalz, $(\text{Dibenz})_3\text{Si}[\text{FeCl}_4]^1$, ist schwer löslich. Man erhält es daher am besten durch Zusammengeben der filtrirten Chloroformlösungen der Componenten. Salzsäureentwicklung wurde hierbei nicht beobachtet. Gelbe Nadeln. Schmp. $252-255^{\circ}$. Dieselben sind in den meisten Lösungsmitteln unlöslich; sehr schwer löslich in Chloroform, woraus sie, wenn nöthig, umkrystallisirt werden können.

Analyse: Die Bestimmung des Eisens und Siliciums geschah durch Abrauchen mit Ammoniakwasser, die des Chlors nach Carius, wobei zu beachten ist, dass man sehr lange und hoch erhitzen muss, um vollständige Zersetzung zu erzielen. Da sich dem Chlorsilber vielfach Kieselsäure beigemengt findet, die sich in Ammoniak gelöst hat, so thut man gut, dasselbe mit Fluss säure-Salzsäure abzurauchen.

0.1155 g Sbst.: 0.0760 g AgCl . — 0.1246 g Sbst.: 0.0119 g Fe_2O_3 , 0.0081 g SiO_2 . — 0.1537 g Sbst.: 0.0133 g Fe_2O_3 , 0.0102 g SiO_2 .

$\text{C}_{45}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{Cl}_4\text{SiFe}$. Ber. Cl 15.84, Si 3.17, Fe 6.26.

Gef. » 16.27, » 3.06, 3.12, » 6.69, 6.06.

Das Goldsalz, $(\text{Dibenz})_3\text{Si}[\text{AuCl}_4]^1$, erhält man analog dem vorigen. Beim Zusammengeben der Chloroformlösungen der Compo-

¹⁾ Dibenz = $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

nenten fällt jedoch nicht das reine Salz, sondern ein Chloroformadditionsproduct desselben aus. Dasselbe bildet goldgelbe, glänzende Speere, die in den meisten Lösungsmitteln, auch in Chloroform, unlöslich sind. Acetonitril löst sie jedoch spielend. Sie sind sehr beständig, selbst concentrirte Säuren greifen erst beim Erwärmen an, ebenso wirken Ammoniak oder verdünnte Alkalien.

Analyse der exsiccatorrocknen Substanz (ausgeführt analog der vorigen):

0.1006 g Sbst.: 0.0900 g AgCl. — 0.1252 g Sbst.: 0.0206 g Au, 0.0066 g SiO₂. — 0.1009 g Sbst.: 0.0173 g Au, 0.0051 g SiO₂. — 0.1319 g Sbst.: 0.0223 g Au, 0.0071 g SiO₂.

C₄₆H₃₄O₆Cl₇SiAu. Ber. Cl 21.47, Au 17.06, Si 2.46.

Gef. » 22.12, » 16.45, 17.15, 16.91, » 2.48, 2.38, 2.53.

Die Analyse stimmt also auf 1 Mol. Goldsalz + 1 Mol. Chloroform. Das Letztere wird beim Erhitzen auf 70° abgegeben.

0.1279 g Sbst. ergaben nach Trocknen auf 70° bis zur Gewichtsconstanz einen Verlust von 0.0136 g.

Ber. für 1 Mol. Chloroform 10.33. Gef. 10.69.

Das zurückbleibende Product, welches seine Krystallform beibehält und nur etwas gelber aussieht, ist das reine Goldsalz vom Schmp. 258—259°; denn eine Chlorbestimmung, ausgeführt durch Zersetzen der Substanz mit Sodalösung und Titration, nach vorherigem Zusatz von Magnesiumsulfat mit $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, ergab stimmende Zahlen:

0.1120 g Sbst : 4.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung.

C₄₅H₃₈O₆Cl₄SiAu. Ber. Cl 13.69. Gef. Cl 13.61.

Zürich, 9. Mai 1903.

291. Hermann Grossmann: Ueber die Doppelsalze der Alkaligruppe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 7. Mai 1903.)

Vor Kurzem hat F. Ephraim¹⁾ ausgehend von gewissen Regelmässigkeiten bei der Bildung von Alkalidoppelfluoriden mit Vanadinfluorid, Vd₂F₁₆, und den Vanadinoxyfluoriden VdOF₂ und VdO₂F₁, das für alle Halogendoppelvebindungen gültige Gesetz aufgestellt, »die Zahl der Halogenalkalimoleküle, welche an das als Centralatom fungirende Schwermetallhalogen herantreten können, fällt mit steigendem Atomgewicht des positiven Metalls.

¹⁾ J. Ephraim, diese Berichte 36, 1177—1184 [1903].