

548. Walther Dilthey: Ueber Siliciumverbindungen. III.

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium Zürich.)

(Eingegangen am 12. August 1903.)

In früheren Abhandlungen¹⁾ konnte gezeigt werden, dass Verbindungen vom Typus $\text{Diket}_3\text{SiCl}^2)$ die Fähigkeit besitzen, mit anorganischen Metallchloriden leicht Doppelsalze von normaler Zusammensetzung zu bilden, z. B. $\text{Diket}_3\text{Si}[\text{FeCl}_4]$, $\text{Diket}_3\text{Si}[\text{AuCl}_4]$, $(\text{Diket}_3\text{Si})_2[\text{PtCl}_6]$ etc. Hierdurch wurde bereits klar, dass die Eigenschaften des Halogens durch den Eintritt der negativen Gruppen in das Molekül eine wesentliche Veränderung erfahren hatten, und es wurde hervorgehoben, dass durch diese Veränderung das Halogen salzbildenden Charakter angenommen habe.

Die Salznatur der erwähnten Verbindungen konnte nun an dem Beispiel des Tridibenzoylmethyl-siliciumchlorids, $\text{Dibenz}_3\text{SiCl}^3)$, durch eine Reihe derartiger Umsetzungen bewiesen werden, zu denen wahre Elektrolyte befähigt sind.

Ausgehend von diesem Chlorid erhält man zunächst durch Einwirkung von Bromwasserstoff in Eisessig- oder Chloroform-Lösung das entsprechende Bromid oder dessen Bromhydrat, welche mit den Einwirkungsproducten von Siliciumbromid auf Dibenzoylmethan identisch sind. Mit jodfreiem Jodwasserstoff erhält man in analoger Weise leicht das in heissem Eisessig schwer lösliche Jodid, welches seinerseits freies Jod bereits in der Kälte addirt und ein sehr beständiges Perjodid liefert. Kocht man die Chloroformlösung des Chlorids mit Pikrinsäure in geringem Ueberschuss, so isolirt man durch Fällen mit Aether das Pikrat. Schüttelt man die absolut-alkoholische Lösung des Chlorids mit der berechneten Menge Silbernitrat, so fällt alsbald, besonders beim gelinden Erwärmen, Chlorsilber zu Boden, und aus der Lösung gewinnt man mit Aether das Nitrat. Bemerkenswerth ist die Fähigkeit desselben, $\frac{1}{2}$ Mol. Silbernitrat zu addiren zu einem Doppelsalz, welches alle Eigenschaften wenig beständiger Silbersalze zeigt. Löst man das Chlorid in möglichst wenig Eisessig und versetzt mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so scheidet sich schnell das Sulfat aus. Dasselbe ist ein saures Sulfat, wie denn überhaupt die grosse Neigung zur Bildung saurer Salze bei diesen Körpern auffällt.

Analog der Einwirkung von Siliciumchlorid ist die von Siliciumbromid auf Dibenzoylmethan. Man erhält zunächst das Bromid-brom-

¹⁾ Diese Berichte 36, 923, 1595 [1903].

²⁾ Diket bedeutet einen 1.3-Diketonrest.

³⁾ Diese Berichte 36, 1595 [1903].

hydrat, $\text{Dibenz}_3\text{SiBr}_2\text{H}$. Dieses giebt beim Erhitzen oder beim Umkrystallisiren aus Eisessig die Hälfte des angelagerten Bromwasserstoffes sehr leicht ab, und man erhält zunächst einen relativ beständigen Körper, $\text{Dibenz}_3\text{SiBr} \cdot \frac{1}{2}\text{HBr}$. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Eisessig, besonders schnell, wenn man diesem etwas Aceton zusetzt, gelingt es, mit Aether die Prismen des einfachen Bromids zu fällen. Der Unterschied der drei Verbindungen giebt sich äusserlich sowohl durch die Farbe, als auch durch die Krystallform deutlich zu erkennen.

Ein Perbromid darzustellen, gelang bisher nicht, da Brom hierbei unter Bromwasserstoffentwicklung in den Diketonrest eintritt; der sich bildende Bromwasserstoff wird hierbei zum Theil addirt und verhindert so anscheinend die Perbromidbildung. Auf folgenden drei Wegen erhält man die gleichen Producte: 1. durch Einwirkung von Brom auf das Chlorid $\text{Dibenz}_3\text{SiCl}$, 2. durch Einwirkung von Brom auf das Bromid-bromhydrat $\text{Dibenz}_3\text{SiBr}_2\text{H}$, 3. durch Siliciumbromid und Bromdibenzoylmethan. Das entstehende Product hat nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform oder Aethylenbromid folgende Zusammensetzung: $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{CBr}]_3\text{SiBr} \cdot \frac{1}{2}\text{HBr}$, ist also ein dem einfachen Bromid- $\frac{1}{2}$ Bromhydrat analog zusammengesetztes Bromwasserstoffaditionsproduct.

Fasst man alle genannten Erscheinungen zusammen, so kommt man zu dem Schluss, dass auch Silicium wie Kohlenstoff durch Einfluss gewisser Gruppen befähigt wird, die positive Componente in Salzen zu bilden. Beim Silicium ist dies der erste beobachtete Fall, denn die bereits bekannten trisubstituirten Siliciumchloride zeigen durchaus normales Verhalten. Zum Vergleich möge das Trimethoxylsiliciumchlorid von Friedel und Crafts¹⁾ und das Triphenylsiliciumchlorid von Polis²⁾ herangezogen werden, von denen das Eine ein Vertreter für Siliciumsauerstoff-, das Andere für Siliciumkohlenstoff-Bindung ist. Beide entstehen erst bei hoher Temperatur im Rohr, sind unzersetzt destillirbar, lösen sich leicht in Aether und Ligroïn, stehen in Bezug auf ihre Eigenschaften zu den Mono- und Di-Substitutionsproducten in naher Beziehung und setzen dem Austausch des vierten Chlors keine grösseren Schwierigkeiten entgegen. Ein besonderer Einfluss der Substituenten auf die Natur des Siliciums ist hier also nicht zu bemerken. Erst der 1.3-Diketonrest ruft ähnliche Veränderungen beim Silicium hervor wie der Phenylrest beim Kohlenstoff (Triphenylmethylchlorid). Die Producte werden relativ unbeständig, unlöslich in Aether und Ligroïn und können nicht unzersetzt destillirt werden. Ferner kann das vierte Chlor nicht auch durch einen Dike-

¹⁾ Ann. d. Chem. [4] 9, 5.

²⁾ Diese Berichte 19, 1018 [1886].

tonrest ersetzt werden, hat aber die Fähigkeit erhalten, die Bildung von Additionsproducten zu ermöglichen, und kann leicht durch andere Säurereste vertreten werden.

Aus dieser Gegenüberstellung geht die Verschiedenheit der beiden Verbindungsklassen wohl deutlich genug hervor. Interessant wird es nun sein, die den Siliciumsalzen zu Grunde liegende hypothetische Base $\text{Diket}_3\text{Si.OH}$ zu studiren; ob sich dieselbe allerdings isoliren lassen wird, ist bis jetzt noch nicht entschieden.

Experimentelles.

Die *Einwirkung von Siliciumchlorid auf Dibenzoylmethan* ist bereits beschrieben worden¹⁾. Nachzutragen ist, dass die zunächst ausfallenden gelblichen Nadeln das Chloridchlorhydrat darstellen, welche die angelagerte Salzsäure allerdings sehr leicht, schon beim Liegen an der Luft, verlieren. Die Analyse, welche sofort nach der Reaction nach kurzem Trocknen auf Thon ausgeführt wurde, gab deshalb auch zu niedrige Zahlen.

Dibenz₃SiCl₂H.

0.2017 g Subst.: 4.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Silberlösung. — 0.1982 g Subst.: 4.3 ccm $\frac{1}{10}$ n.-Silberlösung.

$\text{C}_{45}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{Cl}_2\text{Si}$. Ber. Cl 9.21. Gef. Cl 8.44, 7.69.

Durch Erhitzen mit Eisessig und Fällen mit absolutem Aether wird das schon beschriebene freie Chlorid $\text{Dibenz}_3\text{SiCl}$ erhalten, welches in gelben Täfelchen krystallisirt. Die Lösung dieses Salzes in Pyridin oder Soda ist im Gegensatz zu den Acetylaceton- und Benzoylaceton-Verbindungen farblos; eine intensive Gelbfärbung tritt jedoch auf, wenn man die absolut-alkoholische Lösung des Chlorides mit stark verdünntem alkoholischem Kali versetzt. Die Färbung verschwindet jedoch schnell in Folge Zersetzung des Moleküls. Brom wirkt in Chloroform- oder Eisessig-Lösung unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung ein und führt zu einem Körper, der mit dem Einwirkungsproduct von Siliciumbromid auf Bromdibenzoylmethan identisch ist.

Einwirkung von Siliciumbromid auf Dibenzoylmethan.

Drei Mol.-Gewichte Dibenzoylmethan werden in Chloroform gelöst und mit $1\frac{1}{4}$ Mol.-Gewicht Siliciumbromid versetzt. Die Reaction tritt sofort ein; sie ist weniger heftig als die mit Siliciumchlorid. War das Lösungsmittel trocken, so scheidet sich keine Kieselsäure ab. Mit absolutem Aether bis zur Trübung versetzt, erhält man braune Na-

¹⁾ Diese Berichte 36, 1598 [1903].

deln des Bromid-bromhydrates. $\text{Dibenz}_3\text{SiBr}_2\text{H}$. Dieselben sind unlöslich in Aether, Ligroin, Benzol, löslich unter Bromwasserstoffverlust in Eisessig und Chloroform.

Die Brombestimmung, ausgeführt nach Zerlegen der Substanz mit wässriger Sodalösung auf dem Wasserbade, durch Titration ergab:

0.2120 g Sbst.: 5.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n.- AgNO_3 . — 0.2331 g Sbst.: 5.45 ccm $\frac{1}{10}$ -n.- AgNO_3 . — 0.1687 g Sbst.: 0.0111 g SiO_2 . — 0.1836 g Sbst.: 0.0118 g SiO_2 .

$\text{C}_{45}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{Br}_2\text{Si}$. Ber. Br 18.63, Si 3.31.
Gef. » 18.86, 18.70, » 3.09, 3.02.

Löst man dieses Bromhydrat in Eisessig unter Erhitzen und versetzt nach dem Abkühlen mit wenig Aether, so krystallisiren bald hellgelbe Nadeln aus, die $\frac{1}{2}$ Mol. Bromwasserstoff weniger enthalten. Dieselben sind ebenfalls unlöslich in Aether etc., löslich in Eisessig, woraus sie wieder gefällt werden können.

0.1992 g Sbst.: 3.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n.- AgNO_3 .

$\text{C}_{30}\text{H}_{67}\text{O}_{12}\text{Br}_3\text{Si}_2$. Ber. Br 14.67. Gef. Br 14.45.

Nach nochmaligem Umkrystallisiren:

0.1737 g Sbst.: 3.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n.- AgNO_3 .

Ber. Br 14.67. Gef. Br 14.28.

Ebenso viel Bromwasserstoff, d. h. $\frac{1}{2}$ Mol., verliert das Monobromhydrat beim Erhitzen auf $80-90^\circ$. Setzt man das Kochen dieses Körpers mit Eisessig sehr lange fort, so treten neben den Nadeln hellgelbe, kurze Prismen auf, die das freie Bromid darstellen. Dieselben werden aus den beiden eben beschriebenen Verbindungen leicht quantitativ erhalten, wenn man dem Eisessig einige Tropfen wasserfreies Aceton hinzufügt. Die so erhaltenen, durchsichtigen, opalisirenden Täfelchen zeigen ähnliche Eigenschaften wie das Chlorid, sie verlieren ihren Glanz an der Luft, besitzen dieselben Lösungsverhältnisse und sind ebenso beständig.

Dibenz₃SiBr.

Zur Analyse wurden sie im Vacuum getrocknet und analog den vorigen Salzen analysirt. Das Silicium wurde durch langsames Erhitzen der Substanz bestimmt, wobei die Kieselsäure rein weiss zurückblieb.

0.1645 g Sbst.: 2.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n.- AgNO_3 . — 0.1584 g Sbst.: 2.05 ccm $\frac{1}{10}$ -n.- AgNO_3 . — 0.1031 g Sbst.: 1.3 ccm $\frac{1}{10}$ n.- AgNO_3 . — 0.1191 g Sbst.: 0.0088 g SiO_2 .

$\text{C}_{45}\text{H}_{33}\text{O}_6\text{BrSi}$. Ber. Br 10.28, Si 3.65.
Gef. » 10.69, 10.35, 10.09, » 3.47.

Lässt man auf eines der drei beschriebenen Bromide in Chloroformlösung Brom in geringem Ueberschuss einwirken, so entwickelt sich bereits in der Kälte lebhaft Bromwasserstoff, und man erhält ein

Product, welches aus heissem Chloroform in dicken, gelben Prismen, aus Aethylenbromid und wenig Aether in ebenso gefärbten Blättchen krystallisirt. Dieselben sind, ausser in den genannten Lösungsmitteln, unlöslich.

0.1174 g Sbst.: 0.0946 g AgBr (Carius) (das Bromsilber wurde mit Flusssäure-Bromwasserstoffsäure-Gemisch abgeraucht).

$C_{30}H_{61}O_{12}Br_3Si_2$. Ber. Br 34.10. Gef. Br 34.28.

Mit Aceton-Eisessig oder auch mit Aceton allein gelingt es zwar, Bromwasserstoff abzuspalten, doch reagiren anscheinend ebenfalls die Kernbromatome, da für das entsprechende einfache Bromid bedeutend zu niedrige Bromwerthe gefunden wurden.

Einwirkung von Siliciumbromid auf Dibenzoylmethan.

Dibenzoylmethan absorbirt bekanntlich Brom in Chloroformlösung mit grösster Leichtigkeit unter Bildung des Bromdibenzoylmethans, falls nicht mehr als ein Mol.-Gewicht Brom zugesetzt wird. Die so erhaltene Lösung wird mit der berechneten Menge Siliciumbromid versetzt und nach beendeter Reaction mit Aether gefällt. Das Product wurde gleich aus Chloroform oder Aethylenbromid + wenig Aether umkrystallisirt und den vorher beschriebenen durchaus ähnliche gelbe Nadeln bezw. Blättchen erhalten. Mit Aceton tritt ebenfalls weitergehende Zersetzung ein.

0.1426 g Sbst.: 0.1130 g AgBr (Kalkmethode). — 0.1422 g Sbst.: 0.1138 g AgBr (Carius).

$C_{30}H_{61}O_{12}Br_3Si_2$. Ber. Br 34.10. Gef. Br 34.02, 34.05.

Das Jodid, $Dibenz_3SiJ$, erhält man durch Einleiten von jodfreiem Jodwasserstoff in die Eisessiglösung des Chlorids. Hierbei fällt dasselbe sofort in braungelben Blättchen aus, die zur Reinigung von etwas beigemengtem Perjodid aus heissem Eisessig umkrystallisirt werden. Dieselben sind sehr beständig, was sich z. B. auch dadurch kundgibt, dass man sie eben so leicht durch Fällen mit wässriger Jodwasserstofflösung aus der Eisessiglösung des Chlorids erhalten kann. Sie sind unlöslich in Aether, Ligroin, Benzol, leicht löslich in Chloroform und heissem Eisessig.

0.1414 g Sbst.: 0.0469 g AgJ. — 0.1295 g Sbst.: 0.0090 g SiO_2 .

$C_{45}H_{33}O_6JSi$. Ber. J 15.38, Si 3.44.

Gef. » 15.25, » 3.27.

Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit welcher das Jodid Jod aufnimmt.

In der Eisessig-Suspension wird das durch Oxydation des gelösten Jodwasserstoffs entstehende Jod sofort absorbirt und zur Bildung des Perjodids, $Dibenz_3SiJ_3$, verwandt. Dasselbe bildet dunkelbraune Blättchen von grosser Beständigkeit; sie sind unlöslich in heissem

Eisessig und können damit leicht von einfachem Jodid befreit werden. In Aether, Ligroin etc. sind sie ebenfalls unlöslich, Chloroform jedoch entzieht ihnen das angelagerte Jod sofort und giebt mit Aether das freie Jod wieder zurück.

0.1103 g Sbst.: 0.0734 g AgJ. — 0.1515 g Sbst.: 0.0081 g SiO₂.

C₄₅H₃₃O₆J₃Si. Ber. J 35.29, Si 2.63.

Gef. » 35.80, » 2.51.

Die Einwirkung von Jod auf das Jodid zur Perjodidbildung hat durchaus in der Kälte stattzufinden, weil in der Hitze Jod anscheinend ebenso wie Brom in den Ketonrest eintritt. Hierdurch entsteht eine Reihe von Producten, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist.

Das Pikrat, Dibenz₂Si[O.C₆H₂(NO₂)₃], erhält man am besten durch 1- bis 2-stündiges Kochen des Chlorids in Chloroformlösung mit der berechneten Menge Pikrinsäure. Bald entwickelt sich Salzsäure, die Lösung nimmt eine tiefer gelbe Farbe an und, mit Aether versetzt, fällt ein fein krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe wird zur Reinigung in wenig kaltem Chloroform gelöst und nach Verdünnen mit dem gleichen Volumen Eisessig durch vorsichtigen Zusatz von Aether in schönen, gelben, büschelförmig verwachsenen Nadelchen erhalten, die bei 252—253° schmelzen. Dieselben sind unlöslich in Aether, Ligroin etc., sehr leicht löslich in kaltem Chloroform, löslich in heissem Eisessig, mit welchem sie jedoch bei Zersetzungsgefahr nicht zu lange erhitzt werden dürfen.

0.1423 g Sbst.: 0.0088 g SiO₂. — 0.1313 g Sbst.: 0.0081 g SiO₂. — 0.1358 g Sbst.: 5.9 ccm N (18°, 730 mm). — 0.1480 g Sbst.: 6.3 ccm N (17°, 723 mm).

C₅₁H₃₅O₁₃N₃Si. Ber. N 4.54, Si 3.07.

Gef. » 4.82, 4.7, » 2.91, 2.90.

Zur Darstellung des Sulfats, Dibenz₂Si[SO₄H], löst man das Chlorid in möglichst wenig Eisessig und versetzt in der Kälte mit ein paar Tropfen concentrirter Schwefelsäure. Hierbei fällt der grösste Theil des Sulfats sofort als gelbes Pulver zu Boden, während man den Rest der Mutterlauge mit Aether entziehen kann. Aus viel Eisessig + Aether umkrystallisirt, derbe, gelbe Prismen vom Schmp. 242°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie bei den übrigen Salzen.

Die Analyse, nach welcher ein saures Sulfat vorliegt, wurde ausgeführt durch Zersetzen der Substanz in einer Platinschale mit wässriger Sodalösung und Abdampfen zur Trockne. Nachdem dann das Keton durch vorsichtiges Erhitzen wegsublimirt war, wurde in Wasser mit etwas Salzsäure aufgenommen, die unlösliche Kieselsäure abfiltrirt und im Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt.

0.1978 g Sbst.: 0.0157 g SiO₂, 0.0580 g BaSO₄. — 0.1804 g Sbst.: 0.0556 g BaSO₄. — 0.1271 g Sbst.: 0.0097 g SiO₂.

$C_{45}H_{34}O_{10}SSi$. Ber. S 4.03, Si 3.57.
Gef. » 4.03, 4.23, » 3.64, 3.59.

Das Nitrat, $Dibenz_2Si[NO_3]$. Die absolut-alkoholische Lösung des Chlorids wird mit einer ebensolchen Auflösung der berechneten Menge Silbernitrat versetzt und unter gelindem Erwärmen geschüttelt. Sobald das Chlorsilber sich zusammengeballt hat, wird rasch filtrirt und mit Aether versetzt. Aus Chloroform mit Ligroïn langsam gefällt, gelbe Prismen, die bei langsamem Erhitzen den Schmp. 215° zeigen. Löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform. In alkoholischer Lösung zersetzt das Salz sich langsam.

0.1201 g Sbst.: 0.0095 g SiO_2 . — 0.1459 g Sbst.: 2.6 ccm N (21.5° , 719 mm).

$C_{45}H_{33}O_9NSi$. Ber. N 1.84, Si 3.74.

Gef. » 1.91, » 3.72.

Ein Ueberschuss von Silbernitrat bei der Darstellung führt zu einem Silbernitratdoppelsalz, $(Dibenz_2SiNO_3)_2 \cdot AgNO_3$. Dasselbe bildet, aus Chloroform mit Ligroïn gefällt, silberweisse, glänzende Nadeln, die sich bei $180-181^{\circ}$ stürmisch zersetzen. Sie sind unlöslich in Aether, Ligroïn etc., leicht löslich in absolutem Alkohol, Eisessig und Chloroform. Am Licht werden sie schwarz und dürfen ihrer leichten Zersetzlichkeit wegen auch nicht zu lange mit der Mutterlauge in Berührung gelassen werden.

0.1007 g Sbst.: 0.0084 g $AgCl$, 0.0070 g SiO_2 . — 0.1424 g Sbst.: 3.2 ccm N (22.5° , 726.5 mm). — 0.2511 g Sbst.: 5.7 ccm N (22.5° , 721 mm).

$C_{90}H_{66}O_{21}N_3Si_2Ag$. Ber. N 2.49, Si 3.36, Ag 6.39.

Gef. » 2.43, 2.43, » 3.29, » 6.28.

Zürich, Juli 1903.

549. Otto C. Billeter: Ueber die Einwirkung von cyansaurem Silber auf Säurechloride.

I. Acetylisocyanat, $CH_3 \cdot CO \cdot N : CO$.

(Eingegangen am 14. August 1903.)

Die einzigen, auf Isocyanäurederivate von Säureradicalen bezüglichen Literaturangaben betreffen die Untersuchungen von Schützenberger¹⁾ und Roland Scholl²⁾, welche ein Gemisch von Acetylisocyanat und Acetonitril durch Einwirkung von cyansaurem Silber und Knallquecksilber auf Acetylchlorid erhalten haben. Als Schützenberger das Benzoylisocyanat durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf cyansaures Silber darstellen wollte, erhielt er als einziges Product das Benzonitril. Diesen Versuchen kann man noch die von

¹⁾ Compt. rend. 54, 145.

²⁾ Diese Berichte 23, 3509 [1890].