

$ZrOJ_2 \cdot 8H_2O$ . Ber. Zr 17.96, J 50.26,  $H_2O$  28.57.  
Gef. » 18.44, » 50.24, » 28.21.

Die schön ausgebildeten, vollkommen farblosen Nadeln sind sehr hygroskopisch und in Wasser und Alkohol leicht löslich. Ihre Zusammensetzung entspricht den bekannten Verbindungen  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  und  $ZrOBr_2 \cdot 8H_2O$ . Beim Erhitzen wird das Hydrat in Wasser, Jodwasserstoff und Zirkonoxyd gespalten.

### 176. W. Dilthey und F. Eduardoff: Ueber die Darstellung von Phenylsiliciumverbindungen.

(Eingegangen am 9. März 1904.)

Eine vorläufige Mittheilung von F. St. Kipping<sup>1)</sup> über die Alkylierung des Siliciumtetrachlorids mit Hilfe des Grignard'schen Reagens veranlasst uns, den Beginn unserer Bearbeitung desselben Gegenstandes schon jetzt zu veröffentlichen.

Zweck unserer Arbeit war, Monoalkylsiliciumchloride mit 1.3-Diketonen in Reaction zu bringen, und da dieselben nach den vorliegenden Methoden nicht bequem zu beschaffen sind, suchten wir uns die Arbeit mit Hilfe von Organomagnesiumverbindungen zu erleichtern. Wir haben auf diese Weise, ähnlich wie P. Pfeiffer und K. Schurmann<sup>2)</sup> beim Zinn, ziemlich leicht Mono-, Di- und Tri-Phenylsiliciumderivate erhalten. Da diese Producte auch in neuerer Zeit von Kipping und Lloyd<sup>3)</sup> einer eingehenden Beschreibung unterzogen worden sind, bringen wir nur die neu aufgefundenen Thatsachen.

Es gelingt, mit Hilfe von Phenylmagnesiumbromid drei Chloratome des Siliciumchlorids nach einander durch den Phenylrest zu ersetzen (Tetraphenylsilicium haben wir bisher noch nicht beobachtet), jedoch verläuft die Reaction keineswegs glatt, indem immer Gemische entstehen, so haben wir z. B. aus 90 g Siliciumtetrachlorid nur 15—20 g Phenylsiliciumchlorid,  $C_6H_5SiCl_3$ , erhalten können, wenn die theoretische Menge Grignard'sches Reagens in Anwendung gebracht wurde. Ferner fiel uns auf, dass wir Tetraphenylsilicium nicht erhalten konnten, wenigstens haben wir dasselbe auch nach 3-tägigem Kochen von 1 Mol.-Gew.  $SiCl_4$  mit 8 Mol.-Gew.  $C_6H_5MgBr$  nicht beobachtet. In letzterem Falle entsteht hauptsächlich Triphenylsilicol,  $(C_6H_5)_3Si.OH$ , welches nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Li-

<sup>1)</sup> Proc. chem. Soc. 19, 15 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 319 [1904].

<sup>3)</sup> Trans. chem. Soc. 1901, 449.

groß bei 155° (uncorr.) schmolz<sup>4)</sup>, während Polis 139—141°<sup>5)</sup>, Kipping und Lloyd<sup>6)</sup> 148° angeben.

Einen Körper vom Schmp. 139° haben wir ebenfalls erhalten, derselbe stellte sich jedoch als das bisher noch unbekannte Diphenylsilicol,  $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$ , heraus. Das Polis'sche Product war daher wahrscheinlich mit diesem Körper verunreinigt, da auch wir beobachtet haben, dass Gemische beider Silicole auch nach wiederholtem Umkrystallisiren denselben Schmelzpunkt zeigten.

Das Diphenylsilicol ist in der Reihe der sauerstoffhaltigen Mono- bis Tri-Phenylsiliciumverbindungen der erste aus organischen Lösungsmitteln krystallisirende Repräsentant. Es enthält zwei an ein und dasselbe Siliciumatom gebundene Hydroxylgruppen, denn durch Wasserabspaltung entsteht Diphenylsilicon,  $(C_6H_5)_2SiO$ . Mit dem Auftreten der Siliconylgruppe  $>SiO$  verschwindet zugleich die Fähigkeit zu krystallisiren. Anhydridartig gebundener Sauerstoff ruft diese Erscheinung nicht hervor.

Folgende Tabelle erläutert die Eigenschaften der erwähnten Verbindungen:

$Si(OH)_4$	$C_6H_5_3Si(OH)_3$	$(C_6H_5)_2Si(OH)_2$	$(C_6H_5)_3SiOH$
— $H_2O$	(unbekannt)	Schmp. 139°,	Schmp. 155°,
=	— $H_2O$	löslich in Aether,	löslich in Aether,
$SiO_2$ ,	=	lange Nadeln	kurze Prismen
unschmelzbar	$C_6H_5_3SiOOH$	— $H_2O$	— $H_2O$
bis 300°, unlös-	Schmp. 92°,	=	=
lich in Aether	löslich in Aether,	$(C_6H_5)_2SiO$	$(C_6H_5)_3Si > O$
	gelatinös	Schmp. 109° <sup>2)</sup> ,	$(C_6H_5)_3Si > O$
		löslich in Aether,	Schmp. 222°,
		gelatinös	löslich in Aether,
			glänzende Krystalle

### Triphenylsilicol, $(C_6H_5)_3Si.OH$ .

Zu einer absolut ätherischen Lösung von 8 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid lässt man langsam 1 Mol.-Gew. Siliciumtetrachlorid zufließen, wobei man darauf achtet, dass keine allzu stürmische Reaction eintritt. Nach etwa 2-stündigem Stehen in der Kälte beginnt man mit Erhitzen auf dem Wasserbade, welches man drei Tage hindurch fortsetzt. Den grünen, schleimigen Kolbeninhalt versetzt man nach dem Abgiessen von zurückgebliebenen Magnesiumresten mit angesäuertem Eiswasser und lässt die abgehobene ätherische Schicht verdunsten. Der stark durch Phenol und etwas durch Diphenyl verun-

<sup>4)</sup> Alle Schmelzpunkte sind bei raschem Erhitzen gefunden worden.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 19, 1019 [1886]. <sup>6)</sup> loc. cit.

reinigten Rückstand wird so lange aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr erhöht. (Unreine Producte beginnen manchmal schon bei 140° zu schmelzen.) So erhält man farnkrautartig verwachsene Prismen vom Schmp. 155°.

Analyse: Zur Siliciumbestimmung wurde die Substanz mit concentrirter Schwefelsäure abgeraucht.

0.1781 g Sbst.: 0.5101 g CO<sub>2</sub>, 0.0933 g H<sub>2</sub>O. — 0.1068 g Sbst.: 0.0233 g SiO<sub>2</sub>. — 0.1606 g Sbst.: 0.0347 g SiO<sub>2</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O Si. Ber. C 78.15, H 5.79, Si 10.28.

Gef. » 78.11, » 5.82, » 10.26, 10.16.

### Diphenylsilicol, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub>.

Dieser Körper entsteht immer als Hauptproduct, wenn man die Reagentien nur kurze Zeit auf einander einwirken lässt. Nach vielen Versuchen haben wir folgende Bedingungen als zweckmässig gefunden:

Zu 17 g in absolutem Aether gelöstem Pphenylmagnesiumbromid lässt man unter Kühlung eine ätherische Lösung von 8 g Siliciumtetrachlorid allmählich zufließen. Die Masse überlässt man dann bei Zimmertemperatur sich selbst, bis eine grünliche Ausscheidung sich nicht weiter vermehrt, was in der Regel nach einigen Stunden der Fall ist. Alsdann gießt man vom Magnesium ab in angesäuertes Eiswasser und krystallisirt den nach Verdunsten der ätherischen Schicht erhaltenen Rückstand aus Benzol um. Ausbeute 25—30 pCt. des angewandten Chlorids. Schöne, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 138—139°. Dieselben sind leicht löslich in Aether und Chloroform, schwer in Benzol und Ligroin (Sdp. 100—130°) und unlöslich in Wasser. Sie können ohne Zersetzung bei 100° getrocknet werden. Beim Schmelzen verlieren sie 1 Mol. Wasser, dabei in eine zähe, beim Abkühlen gelatinös erstarrende Masse übergehend. Diese ist bedeutend kohlenstoffreicher, kann nicht krystallisirt werden und zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. (Sie läuft beim Erhitzen zwischen 100° und 110° im Röhrchen zusammen.) Wir halten sie daher für das bereits von Kipping und Lloyd beschriebene Diphenylsilicon, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiO, für welches der unscharfe Schmp. 109° angegeben wird<sup>1)</sup>.

Analyse: Die Wasserbestimmung durch Erhitzen lieferte nicht immer constante Werthe, da die Substanz das Wasser oft hartnäckig zurückhält, bei längerem Erhitzen auf höhere Temperatur jedoch leicht durch Verflüchtigung an Gewicht verliert. Wir haben die Bestimmung in einem längeren Glasröhrchen ausgeführt und bis zur Gewichtsconstanz, die meist nach 3 Stunden erreicht ist, auf 140° erhitzt.

<sup>1)</sup> loc. cit.

0.1029 g Sbst.: 0.2495 g CO<sub>2</sub>, 0.0508 g H<sub>2</sub>O. — 0.1001 g Sbst.: 0.2441 g CO<sub>2</sub>, 0.0522 g H<sub>2</sub>O. — 0.1029 g Sbst.: 0.2525 g CO<sub>2</sub>, 0.0536 g H<sub>2</sub>O. — 0.1018 g Sbst.: 0.0286 g SiO<sub>2</sub>. — 0.1420 g Sbst.: 0.0395 g SiO<sub>2</sub>. — 0.1135 g Sbst. verloren 0.0103 g H<sub>2</sub>O. — 0.1141 g Sbst. verloren 0.0177 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Si. Ber. C 66.54, H 5.55.  
 Gef. » 66.13, 66.51, 66.92, » 5.49, 5.79, 5.79.  
 Ber. Si 13.12, H<sub>2</sub>O 8.32.  
 Gef. » 13.21, 13.08, » 9.07, 8.27.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Zürich, Chem. Inst. d. Universität.

### 177. Heinrich Wieland:

#### Beiträge zur Kenntniss aromatischer Ketone<sup>1)</sup>.

[Mittheilung aus dem  
 chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]  
 (Eingegangen am 12. März 1904.)

Für Versuche, zu Allen-Verbindungen der aromatischen Reihe zu gelangen, die ich auf Anregung von Hrn. Prof. J. Thiele hin unternahm, wurden verschiedene Ketone der aromatischen und zwar der Diphenylpropanreihe zu Ausgangskörpern gewählt: Es sollten mittels Chlorphosphor die entsprechenden Ketochloride dargestellt und daraus in geeigneter Weise 1 oder 2 Mol. Salzsäure abgespalten werden<sup>2)</sup>. Geeignet dazu erschienen 3 Typen:

1. Das Dibenzylketon, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
 > C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CCl<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> > C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CCl:CH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
 > C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:C:CH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.
2. Das Benzalacetphenon, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
 > C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH.CCl<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> <sup>-HCl</sup> > C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:C:CCl.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.
3. Das Dibenzoylmethan, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
 > C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CCl<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CCl<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> > C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CCl<sub>2</sub>.CH:CCl.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
 > C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CCl:C:CCl.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Es sei gleich zu Anfang bemerkt, dass die Versuche zu keinem positiven Resultat führten; es gelang zwar, vom Dibenzylketon aus auf dem skizzirten Wege zu einem Kohlenwasserstoff von der erwarteten Zusammensetzung C<sub>15</sub>H<sub>12</sub> zu kommen, allein in so geringer

<sup>1)</sup> Vergl. die Dissertation des Verfassers, München 1901.

<sup>2)</sup> Nach Ausführung dieser Arbeit hat unabhängig von mir O. Dimroth in ähnlicher Weise versucht, von Ketocarbonsäureestern aus zu Allencarbonsäuren zu gelangen (diese Berichte 36, 2238 [1903]).