

Versuch zur Synthese des *O*-Acetyl-Aethylacetessigesters.

Aethylacetessigester wurde in Pyridin gelöst und unter Kühlung die äquivalente Menge Acetylchlorid zugetropft. Nach gleicher Behandlung wie bei der Cyanacetessigesters-Synthese resultirte als einziges Product ein alkalilösliches Oel, das sich durch Siedepunkt (96° bei 20 mm, 190° bei 760 mm Druck) und Eigenschaften als unveränderter Aethyl-acetessigesters erwies. Der Versuch wurde nach Abänderung der Bedingungen wiederholt, ohne ein anderes Resultat zu ergeben.

Als Methyl-acetessigesters der gleichen Behandlung unterworfen wurde, zeigte er sich ebenfalls der Claisen'schen Synthese unzugänglich.

Tufts College, Mass., U. S. A.

5. Otto Ruff und Curt Albert:

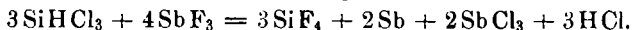
Ueber die Einwirkung von Siliciumchloroform auf einige Fluoride und die Darstellung von Siliciumfluoroform, sowie dessen Eigenschaften.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin und dem anorganischen und elektrochemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Danzig.]
(Eingegangen am 5. December 1904; mitgeth. in d. Sitzg. v. Hrn. W. A. Roth.)

Die Untersuchung der Einwirkung von Siliciumchloroform auf die Fluoride des Antimons, Arsens, Zinns und Titans¹⁾ wurde in der Absicht unternommen, durch directen Austausch der Halogene zu dem noch unbekanntem Siliciumfluoroform zu kommen²⁾. Beim Zusammenbringen des Siliciumchloroforms mit Antimontrifluorid und Arsen-trifluorid fanden jedoch, in Folge der reducirenden Eigenschaften des Siliciumchloroforms, andere Umsetzungen statt, welche zunächst beschrieben werden sollen.

Antimontrifluorid und Siliciumchloroform.

Die beiden Stoffe reagiren schon bei geringem Erwärmen im geschlossenen Rohr unter starker Gasentwicklung und Schwärzung der festen Masse. Die Umsetzung entspricht nachstehender Gleichung:



¹⁾ Otto Ruff und Wilhelm Plato, diese Berichte **37**, 676 ff. [1904].

²⁾ Silberfluorid und Bleifluorid zeigten auch bei längerem Erhitzen mit Siliciumchloroform keine Reaction.

Um dieselbe quantitativ verfolgen zu können, haben wir in einer Glaskugel Siliciumchloroform abgewogen und mit Antimontrifluorid im Ueberschuss in eine Schiessröhre gegeben. Nachdem die Röhre durch flüssige Luft bis zum Erstarren des Siliciumchloroforms abgekühlt worden war, wurde die Glaskugel mit einem Glasstabe zerstoßen, dessen unterer Theil im Robre verblieb, und danach letzteres sofort zugeschmolzen. Nach Beendigung der Reaction wurde versucht, das ausgeschiedene Antimon im Gooch-Tiegel zur Wägung zu bringen. Dabei stellte sich jedoch heraus, dass sich Antimon in destillirtem Wasser in erheblicher Menge löste, und zwar zeigten qualitative Versuche, dass Antimon nicht bloss in reinem Wasser, sondern auch in Lösungen von Säuren, Alkalien und Salzen, in Alkohol und Aether mehr oder weniger löslich war. In nur sehr geringer Menge löste es sich in einem Alkohol-Aether-Gemisch. Während diese Versuche angestellt wurden, erschien eine Arbeit über denselben Gegenstand von Cohen und Ringer¹⁾ und machte weitere Bemühungen in dieser Richtung entbehrlich, da diese Autoren gefunden hatten, dass man Antimon auf diese Art nicht bestimmen kann.

Wir schlugen daher einen anderen Weg ein. Das Rohr wurde in flüssiger Luft geöffnet, und die bei vorsichtiger Erwärmung entweichenden Gase wurden durch einen Wasserstoffstrom in eine Vorlage mit Natronlauge getrieben. Hier befanden sich dann die gasförmigen Producte der Zersetzung, Siliciumfluorid und Salzsäure, während die festen, Antimon, Antimontrichlorid und überschüssiges Antimontrifluorid im Schiessrohre blieben. In der Vorlage wurden in aliquoten Theilen der Chlor- und der Silicium-Gehalt bestimmt, im Rückstand der Chlorgehalt.

Angewandt wurden 1.154 g SiHCl_3 , entsprechend 0.24 g Si und 0.90 g Cl; hiervon mussten nach der oben gegebenen Gleichung alles Si und $\frac{1}{3}$ des Cl in der Vorlage und $\frac{2}{3}$ des Cl im Rückstand gefunden werden. Thatsächlich gefunden wurden in der Vorlage 0.26 g Si und 0.25 g Cl und im Rückstand 0.69 g Cl.

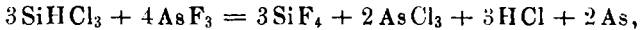
Obwohl diese Werthe nur annähernd übereinstimmen, so beweisen sie doch, dass die Umsetzung der Hauptsache nach in obigem Sinne verläuft.

Arsentrifluorid und Siliciumchloroform.

Die Reaction der beiden Verbindungen mit einander ist bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr heftige. Wie beim vorigen Versuch, findet dabei eine Gasentwicklung statt, und es schwärzt sich die Reactionsmasse, hier in Folge Abscheidung von Arsen. Wir versuchten,

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 47, 1.

den Vorgang durch Bestimmung der entstandenen Verbindungen quantitativ zu verfolgen — und zwar in gleicher Weise wie oben beschrieben —; dabei machte sich aber beim Austreiben der entstandenen Gase aus der Schiessröhre durch Wasserstoff in die Natronlaugehaltende Vorlage hinein in dieser eine Wasserstoffentwicklung bemerkbar, und gleichzeitig schied sich darin etwas elementares Arsen ab; auch liess sich feststellen, dass die in der Röhre verbliebene Menge elementares Arsen nicht entfernt derjenigen entsprach, welche nachstehender Gleichung zufolge zu erwarten war:



trotzdem die Gegenwart von unverändertem Siliciumchloroform sich nicht mehr beobachten liess.

Es war biernach nicht unwahrscheinlich, dass obiger Reaction eine zweite parallel ging, welche die Bildung von Siliciumfluoroform zur Folge hatte:

Das gebildete Siliciumfluoroform war mit dem Salzsäuregas und Siliciumtetrafluorid in die Vorlage überdestillirt und hatte sich dort mit der Natronlauge unter Wasserstoffentwicklung zersetzt und gleichzeitig unter Reduction der geringen Mengen arseniger Säure, welche von etwas trotz der tiefen Temperatur (ca. 15°) mitgerissenem Arsen-trifluorid herrühren mochten¹⁾.

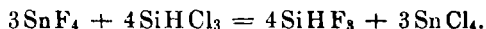
Unsere Vermuthungen fanden sich bestätigt, als es uns gelungen war, das Siliciumfluoroform nach den im Folgenden beschriebenen Verfahren rein darzustellen.

Zinntetrafluorid und Siliciumchloroform.

Anders als die vorhergehenden Verbindungen verhielt sich das Zinntetrafluorid. Bei eintägigem Erhitzen von ca. 2 g desselben mit ca. 3 g Siliciumchloroform auf ca. 220° im Schiessrohr verschwand die feste Substanz zum grossen Theil; an ihre Stelle trat eine homogene Flüssigkeit. Die Röhre wurde in flüssiger Luft geöffnet und das beim Aufthauen entweichende Gas aufgefangen. An diesem wurde festgestellt, dass es aus einer Kältemischung von — 70° wegdestillirte, dass sein Siedepunkt also unter dieser Temperatur liegen musste. Brachte man das Gas über Quecksilber mit Natronlauge zusammen, so fand eine heftige Wasserstoffentwicklung statt, ohne dass sich das Gesamt-Volumen des Gases veränderte. In der Natronlauge konnten dann Kieselsäure und Fluor qualitativ nachgewiesen werden. Die im Schiessrohr zurückgebliebene Flüssigkeit wurde fractionirt. Sie be-

¹⁾ Das Siliciumchloroform zeigt ein ähnliches Verhalten gegen alkalische Arsenigsäurelösung.

stand aus überschüssigem Siliciumchloroform (Sdp. 37°) und Zinntetrachlorid (Sdp. 113—115°). Man konnte also mit ziemlicher Gewissheit darauf schliessen, dass hier die gewünschte Umsetzung stattgefunden hatte, nach der Gleichung:



Titantetrafluorid und Siliciumchloroform.

Noch günstiger verlief die Umsetzung mit Titantetrafluorid¹⁾: Mit diesem reagierte Siliciumchloroform schon bei 100°, und nach einem Tage war die Einwirkung fast vollständig. Das dabei entstandene Gas hatte dieselben Eigenschaften, wie das des vorigen Versuchs. Bei diesem wurde jedoch ausserdem noch die Brennbarkeit des neuen Gases festgestellt. Der Rückstand im Schiessrohr bestand neben wenig Siliciumchloroform und Titantetrafluorid im wesentlichen aus Titan-tetrachlorid, welches durch den Siedepunkt (135°) als solches erkannt wurde. Die Umsetzung war also auch hier voraussichtlich folgendermassen verlaufen:



Darstellung und Analyse von Siliciumfluoroform.

Zur Herstellung grösserer Mengen des Gases wurde anfangs eine Kupferbombe benutzt, in der molekulare Mengen Siliciumchloroform und Titantetrafluorid im Oelbade 18 Stunden auf 100—120° erhitzt wurden. (Später geschah die Darstellung in gut getrockneten Schiessröhren.) Nach dem Abkühlen der Bombe in flüssiger Luft wurde das beim langsamen Erwärmenlassen entweichende Gas mit Hilfe von flüssiger Luft condensirt. Der Rückstand in der Bombe bestand aus überschüssigem Titantetrafluorid und aus Titan-tetrachlorid.

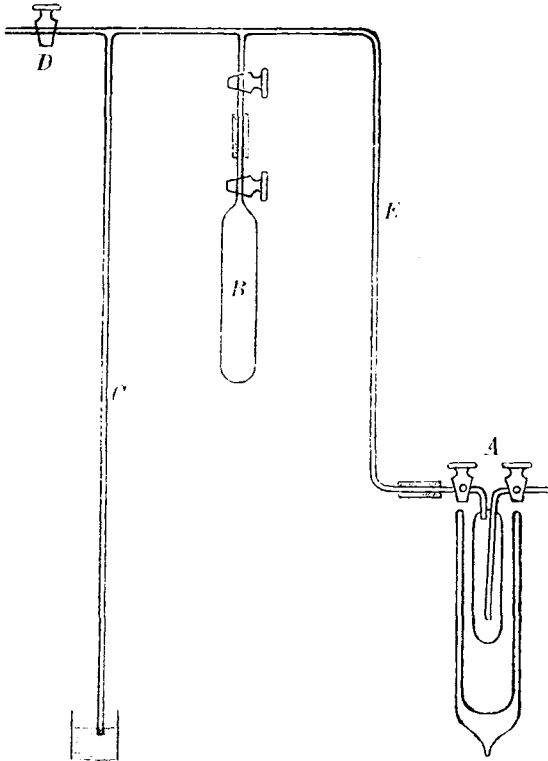
Die Analyse des Gases wurde zunächst durch Bestimmung des Molekulargewichtes nach folgender Methode²⁾ ausgeführt:

Der Grösse und Form nach möglichst gleiche Kolben mit gut geschliffenen Hähnen wurden zur Bestimmung des Molekulargewichtes benutzt; der Eine diente zur Aufnahme des Gases, der Andere als Gegengewicht und zum Ausgleich des Luftauftriebes beim Wiegen. Der Inhalt des Dampfdichtekolbens wurde durch Auswiegen mit luftfreiem Wasser von bestimmter Temperatur festgestellt. Das Gewicht des Gases wurde aus der Differenz des Gewichtes des luftleeren und des mit Gas von 0° gefüllten Kolbens bestimmt. Das Verfahren dabei war folgendes:

¹⁾ SnF_4 und TiF_4 wurden nach den Angaben von Ruff und Plato (diese Berichte 37, 676 und ff. [1904]) hergestellt.

²⁾ Dieselbe wurde für derartige Gas-Untersuchungen unter Zugrundelegung der Angaben von Travers von Ruff und Thiel ausgearbeitet.

Das Gefäß *A* (s. Figur), in dem sich das mit Hilfe von flüssiger Luft condensirte Gas befand, wurde durch Siegellack luftdicht an der Capillare *E* befestigt, welche durch den Hahn *D* mit einer Quecksilberluftpumpe in Verbindung stand, während *B*, der Dampfdichtekolben, durch einen Druckschlauch an dieselbe angeschlossen war. Die Analyse begann damit, dass zunächst *B* vollständig evacuirt und dann gewogen wurde. Nachdem der Kolben wieder



am Apparat befestigt worden war, wurde das ganze System, also sowohl *A* wie *B* evacuirt, und *B* bis zum Hahn von fein zerkleinertem Eis umgeben. Darauf wurde der Hahn zur Luftpumpe geschlossen und die flüssige Luft vom Gefäß *A* entfernt. In dem Maße, wie das Gas in den Apparat drang, sank das Quecksilber in dem Manometerrohr *C*. In dem Augenblicke, wo die erste Gasblase aus dem Quecksilber entwich, wurde der Hahn des Kolbens *B* geschlossen und das Gefäß *A* wieder in flüssige Luft gesetzt. Da das Manometerrohr mit seinem Ende in Quecksilber tauchte, herrschte ein gewisser Ueberdruck im Kolben. Dieser wurde daher nach Entfernung von der Pumpe, aber immer noch in Eis befindlich, durch Umdrehen des Hahnes eine ganz kurze Zeit geöffnet und später gewogen.

Aus den auf diese Weise erhaltenen Daten lässt sich die Dichte des Gases in unserem Falle sehr einfach berechnen, da der Kolben

mit Gas von 0° gewogen wurde und der Luftauftrieb des Kolbens beim Wiegen durch das Gegengewicht (s. oben) aufgehoben wird. Es ist:

$$\text{Dichte} = \frac{\text{Gewicht des Gases} \cdot 760}{\text{Inhalt des Kolbens} \cdot 0.001293 \cdot B_0} \quad (B_0 = \text{reducirter Barometerstand.})$$

Das Molekulargewicht ist gleich der Dichte multiplicirt mit 28.94.

Das in einer Kupferbombe durch 18-stündiges Erhitzen von Siliciumchloroform und Titantetrafluorid auf 100—120° dargestellte Gas ergab nachstehende Werthe für die Dampfdichte (D) und das Molekulargewicht (M):

SiHF₃. Ber. D 2.991, M 86.56.

1) Gef. D 3.117, M 90.20. 2) Gef. D 3.087, M 89.33.

3) » » 3.084, » 89.26. 4) » » 3.062, » 88.61.

Die gefundenen Werthe liegen, wie man sieht, für SiHF₃ alle etwas zu hoch. Etwas bessere Resultate erhielten wir, als das Gas von neuem, und zwar diesmal im Schiessrohr, bei 100° dargestellt wurde, nämlich:

5) Gef. D 3.089, M 89.40. 6) Gef. D 3.045, M 88.13.

7) » » 3.025, » 87.47.

Auch hier waren die ermittelten Werthe grösser als die theoretisch berechneten. Wir vermutheten daher, dass das Gas durch Siliciumfluorid verunreinigt war, dessen Bildung auf einen Gehalt an Siliciumtetrachlorid in dem verwendeten Siliciumchloroform zurückgeführt werden konnte. Als Letzteres durch wiederholtes Fractioniren völlig rein gewonnen worden war, ergab die Analyse eines hiermit im Schiessrohr dargestellten Gases auch thatsächlich gute Resultate:

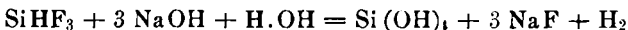
8) Gewicht des Gases 0.2698 g, Inhalt des Kolbens 70.45 ccm, B₀ 762.2 mm.

Gef. D 2.953, M 85.47.

9) Gewicht des Gases 0.2742 g, Inhalt des Kolbens 70.45 ccm, B₀ 760.9 mm.

Gef. D 3.007. M 87.01.

Die Reinheit des analysirten Gases wurde ausserdem noch durch die quantitative Bestimmung des Wasserstoffs geprüft, der sich bei Zersetzung des Gases mit Natronlauge entwickelte. Nach der Gleichung:



musste nach der Zersetzung des Siliciumfluoroforms durch Natronlauge dasselbe Volumen Gas bleiben, welches dieses ursprünglich eingenommen hatte. Das Gas, mit dem vorher eine Dichtebestimmung ausgeführt worden war, wurde direct im Dampfdichtekolben mit Natronlauge

zersetzt¹⁾, dann der Druck des entstandenen Wasserstoffs im Kolben durch Absaugen der Natronlauge nach der Methode von Wohl²⁾ gemessen und daraus die entwickelte Menge Wasserstoff berechnet nach der Gleichung:

$$H \text{ in ccm} = \frac{(\text{Inhalt des Kolbens}) \cdot (\text{Druck des Gases})}{(1 + \alpha t) \cdot 760}$$

Wir erhielten dabei folgende Resultate:

Gef.	Durch Zersetzung des Gases	der Dampfdichtebestimmung	4	entwickelten sich	Wasserstoff	54.0	ccm
»	»	6	»	»	»	57.02	»
»	»	7	»	»	»	58.82	»
»	»	9	»	»	»	70.31	»

Ber. 70.45 ccm H.

Bei den Bestimmungen 4, 6 und 7 konnte der Druck des Wasserstoffs im Kolben bei gewöhnlicher Temperatur gemessen werden, da er geringer als Atmosphärendruck war. Bei der Zersetzung des zur Dampfdichtebestimmung 9 verwendeten Gases war es nothwendig, den Kolben mit einem Zylinder zu umgeben, der mit schmelzendem Eis gefüllt war. Als wir den Hahn des Kolbens danach öffneten, wurde die Natronlauge bis zur Mitte des Hahnes wieder herausgepresst.

Schätzte man den Raum der halben Hahnbohrung zu 0.05 cm, so nahm also das Gas (bei dem Inhalt des Kolbens = 70.45 ccm) das Volum 70.50 ccm ein. Die Tension der 14-procentigen Natronlauge bei 0° wurde durch Interpolation berechnet und zu 3.0 mm in Rechnung gesetzt. Unter Berücksichtigung dieser Correctur ergab sich dann der obige, der Dampfdichtebestimmung 9 entsprechende Werth für entwickelten Wasserstoff, welcher ebenso wie die Dampfdichtebestimmung 9 selbst beweist, dass in diesem Falle ganz reines Siliciumfluoroform vorlag.

Um zu sehen, ob das bei der Zersetzung im Kolben entstandene Gas auch thatsächlich reiner Wasserstoff war, haben wir nach der letzten Wasserstoffbestimmung (9) 9.3 ccm Gas dem Kolben entnommen und, mit Luft gemischt, zur Explosion gebracht, wobei 13.9 ccm Gas verschwanden, die genau 9.3 ccm Wasserstoff entsprechen. Derart reines Siliciumfluoroform diente für die folgenden Bestimmungen.

Eigenschaften des Siliciumfluoroforms.

Bestimmung des Siedepunkts.

Die Bestimmung des Siedepunkts wurde in demselben Apparat ausgeführt, der zur Dampfdichtebestimmung gedient hatte (s. Fig. S. 57). Auch hierbei wurde das Gefäß A, in welchem sich das durch flüssige Luft bis zum

¹⁾ Um luftfreie Natronlauge zur Zersetzung des Gases in den Kolben einzuführen, kühlten wir diesen in flüssiger Luft etwas ab, sodass ein Unterdruck in demselben entstand und die Natronlauge eingesaugt werden konnte.

²⁾ Diese Berichte 35, 3493–3504 [1902].

Erstarren abgekühlte Gas befand, sowie der Kolben *B* zunächst evacuirt. Sodann wurde der zur Pumpe führende Hahn *D* geschlossen und die flüssige Luft, in der sich *A* befand, durch Petroläther, der auf ca. -100° abgekühlt war, ersetzt. Dieser wurde in beständiger Bewegung gehalten; seine Temperatur zeigte ein in der Flüssigkeit befindliches Toluolthermometer an.

An dem Stand des Manometers *C* konnte jederzeit die der betr. Temperatur entsprechende Tension des Siliciumfluoroforms festgestellt werden.

Beim allmählichen Ansteigen der Temperatur bildete schliesslich das Quecksilber des Manometerrohres mit demjenigen des Quecksilbernapfes ein Niveau. In diesem Augenblick wurde die Temperatur des Petroläthers abgelesen, da der Siedepunkt des Gases bei Atmosphärendruck erreicht war.

Das zu einer Siedepunktsbestimmung benutzte Gas, welches den Kolben *B* und die Capillare anfüllte, wurde, nachdem der Hahn des Gefässes *A* geschlossen worden war, im Kolben *B* mit Hülfe von flüssiger Luft condensirt; dann wurde mit einer neuen Fraction des Gases die Siedepunktsbestimmung wiederholt. Auf diese Weise ermittelten wir aus 3 Werthen den Siedepunkt des Siliciumfluoroforms im Mittel zu -80.2° bei 758.5 mm Druck (corr.).

Da über die Sublimationstemperatur des Siliciumtetrafluorids noch keine genauen Daten vorliegen, so wurde auch diese ermittelt. Das Gas wurde dargestellt aus concentrirter Schwefelsäure, gepulvertem Glas und Flussspath, der zuvor durch Behandeln mit Essigsäure von Kohlendioxyd befreit worden war. Diese Bestimmung geschah gleichfalls auf die eben beschriebene Weise. Nach den einzelnen Bestimmungen wurden jedesmal grössere Mengen Siliciumtetrafluorid aus dem Gefäss *A* in den Kolben *B* übersublimirt, damit nicht mit derselben Fraction die Werthe ermittelt werden.

Aus drei Bestimmungen wurde der Sublimationspunkt im Mittel zu -90° bei 759.0 mm Druck (corr.) gefunden.

Der Siedepunkt des Siliciumfluoroforms liegt hiernach höher als der des Siliciumtetrafluorids; alle bis jetzt bekannten, dem Chloroform, CHCl_3 , analogen Verbindungen haben dagegen einen niedrigeren Siedepunkt als die entsprechenden Tetrahalogenverbindungen.

In diesem Falle bedingt also das Element Fluor, wie so oft, ein abweichendes Verhalten seiner Verbindungen von denjenigen der anderen Halogene.

Der Schmelzpunkt des Siliciumfluoroforms liegt bei etwa -110° .

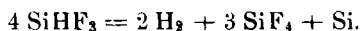
Die Zersetzung des Siliciumfluoroforms.

In eine kleine Röhre aus Jenaer Glas wurde Siliciumfluoroform eingeschmolzen. Die Röhre wurde in derselben Weise wie der Dampfdichtekolben an der Quecksilberluftpumpe bei Atmosphärendruck mit

Gas gefüllt und direct am Apparat mit Hülfe eines Sauerstoffgebläses abgeschmolzen.

Um die Temperatur der sichtbaren Zersetzung zu bestimmen, haben wir die Röhre in einen Aluminiumblock gelegt und in diesem erwärmt. Von Zeit zu Zeit wurde die Röhre etwas herausgeschoben, damit wir sehen konnten, ob die Zersetzung begonnen hatte. Bei etwa 420° schied sich etwas braunes Silicium aus, und nach einiger Zeit entstand ein glänzender, silberähnlicher Spiegel. Behufs Feststellung der Zersetzungsproducte wurde die Röhre dann unter Wasser geöffnet. Es entwichen dabei aus dieser Gasblasen, was darauf schliessen liess, dass die bei der Zersetzung entstandenen Gase ein grösseres Volumen einnahmen, wie das Siliciumfluoroform vorher eingenommen hatte. Im Wasser schied sich ausserdem Kieselsäure ab, und es blieb noch ein Gas übrig. Dieses wurde mit Luft gemischt in einer Gaspipette dem Inductionsfunken ausgesetzt, wobei es sich als Wasserstoff zu erkennen gab.

Siliciumfluoroform hatte sich also bei höherer Temperatur nach folgender Gleichung zersetzt:

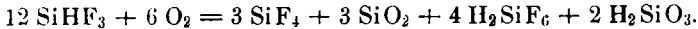


Dieser Vorgang findet bei reinem Gas auch schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Er wird durch Erhöhung der Temperatur nur beschleunigt: In einem Gefäss, in welchem sich das Gas unter eigenem Drucke befand, überzogen sich nach einigen Tagen die Wände mit einem braunen Beschlag von Silicium. Dagegen veränderten zwei Schiessröhren, in denen Siliciumfluoroform dargestellt worden war, welche also daneben noch Titantetrachlorid und Titantetrafluorid enthielten, in zwei Wochen ihr Aussehen nicht. Die Gegenwart der Umsetzungsproducte verhindert demnach scheinbar den Zerfall, oder verzögert denselben doch wenigstens. Auch der Einfluss des Lichtes auf die Zersetzung ist nicht ausgeschlossen. Die Schiessröhren standen vor Licht fast ganz geschützt, während das Gefäss dem Licht stark ausgesetzt war.

Die Verbrennung an der Luft.

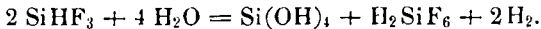
Siliciumfluoroform ist, wie alle die analogen Halogenverbindungen, an der Luft brennbar. Die Entzündungstemperatur des Gases liegt höher als diejenige der Siliciumchloroformdämpfe. Während diese schon beim Berühren mit einem etwas erwärmten Gegenstande entflammen, entzündet sich Siliciumfluoroform erst bei Annäherung eines schwach glühenden Glasstabes. Bringt man das in einer Röhre mit Luft gemischte Gas an eine Flamme, so explodirt es mit scharfem Knall, ähnlich wie Wasserstoff. Siliciumfluoroform brennt mit etwas

bläulicher, fast farbloser, weiss umsäumter Flamme. Hält man ein kaltes Gefäss über dieselbe, so scheidet sich daran ein weisser Beschlag von Kieselsäure ab. Bei Gegenwart von Wasser bemerkt man in diesem die Bildung von Kieselfluorwasserstoffsäure, was offenbar von Siliciumtetrafluorid herrührt. Bei der Verbrennung findet daher wahrscheinlich folgender Vorgang statt.



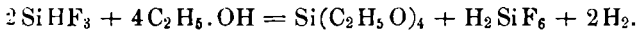
Reactionen des Siliciumfluoroforms.

Das Verhalten des Siliciumfluoroforms gegen verschiedene Flüssigkeiten wurde in der Weise untersucht, dass das Gas in einem Eudiometer über Quecksilber aufgefangen und die betr. Flüssigkeit mittels einer Pipette zugegeben wurde. Bei Berührung mit Wasser schied sich Kieselsäure ab, ohne dass eine Gasentwicklung oder Volumenveränderung sichtbar gewesen wäre. Das zurückbleibende Gas war Wasserstoff. Die Umsetzung erfolgte also auf folgende Weise:



Siliciumchloroform bildet mit Wasser ohne Freiwerden von Wasserstoff Silicoameisensäureanhydrid, das jedoch sehr unbeständig ist und beim Erwärmen mit Wasser in Kieselsäure und Wasserstoff zerfällt, sodass im letzteren Falle die Umsetzung derjenigen des Siliciumfluoroforms analog verläuft.

Durch Natronlauge erfolgte dieselbe Zersetzung des Gases wie durch Wasser, doch war hier die Wasserstoffentwicklung deutlich sichtbar. Absoluter Alkohol wirkte auf Siliciumfluoroform unter starker Wasserstoffentwicklung ein. Nach der Reaction blieb, unter Berücksichtigung der Dampftension des Alkohols, deren Grösse durch einen Nebenversuch festgestellt wurde, dasselbe Volumen Gas zurück, welches vorher das Siliciumfluoroform eingenommen hatte. Es fand, wahrscheinlich unter Bildung von Orthokieselsäureester, folgende Umsetzung statt:

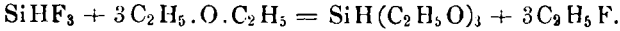


Siliciumchloroform bildet in diesem Falle Silicoorthoameisensäureäthylester, $\text{SiH(C}_2\text{H}_5\text{O)}_3$ ¹⁾.

Mit absolutem Aether trat unter starker Gasentwicklung eine Volumenvermehrung des Gases auf das Dreifache ein (unter Berücksichtigung der Tension des Aethers).

¹⁾ Friedel und Ladenburg, Ann. d. Chem. 143, 118.

Wahrscheinlich fand hier unter Bildung von Silicoorthoameisensäureäthylester, $\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$, und von gasförmigem Aethylfluorid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$, folgende Reaction statt:



Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Chloroform riefen nur eine ihrer Dampftension entsprechende Volumenvergrößerung hervor, während Toluol etwa sein eigenes Volumen Siliciumfluoroform auflöste.

Auf concentrirte Salpetersäure wirkte Siliciumfluoroform reducierend. Es bildeten sich braune Dämpfe von Stickoxyden, und gleichzeitig trat eine Volumenverminderung des Gases ein.

Mit der Entdeckung des Siliciumfluoroforms wird die Lücke in der Gruppe der Siliciumhalogenoforme, durch Einreihung des noch fehlenden Gliedes, ausgefüllt. Wir stellen daher in einer Tabelle die bisher bekannten Eigenschaften dieser Verbindungen zum Vergleich nebeneinander.

Tabelle.

	Siedepunkt	Aggregatzustand	spec. Gew. der Flüssigk.	Entzündungstemperatur des Gases bezw. Dampfes	Zersetzungstemperatur	Schmelzpunkt
SiHF_3	- 80°	Gas	—	Schwache Rothgluth	ca. 420°	ca. -110°
SiHCl_3 ¹⁾	+ 33°	Flüssigkeit	1.34	Unterhalb schwach. Rothgluth	starke Rothgluth	—
SiHBr_3	ca. 110° ³⁾	Flüssigkeit ²⁾	ca. 2.7 ²⁾	Selbstentzündlich ^{2 u. 3)}	—	Unterhalb - 60° ³⁾
SiHJ_3	ca. 220° ⁴⁾	Flüssigkeit ⁴⁾	3.31 ⁴⁾	— ⁵⁾	—	—

Aus dieser Tabelle lässt sich erkennen, dass mit wachsendem Molekulargewicht auch die Siedepunkte, die spec. Gewichte und wohl

1) Die für das Siliciumchloroform gegebenen Daten haben wir in einer grösseren Untersuchung ermittelt, deren Ergebnisse demnächst veröffentlicht werden sollen.

2) Gattermann, diese Berichte 22, 193 [1889].

3) Besson, Compt. rend. 112, 530.

4) Friedel, Ann. d. Chem. 149, 101.

5) Ueber die Brennbarkeit des Siliciumjodoforms sind keinerlei Angaben gemacht worden, doch nehmen wir als selbstverständlich an, dass dieser Stoff brennbar ist, da selbst Siliciumtetrajodid an der Luft angezündet, brennt.

auch die Schmelzpunkte (über die nur ungenügende Angaben vorhanden sind) sich in ansteigender Linie bewegen. Die Entzündungstemperatur dagegen sinkt vom Siliciumfluoroform nach dem Siliciumbromoform abwärts.

6. H. Decker und B. Solonina: Ueber Nitrosophenol-farbstoffe. III.

(Eingegangen am 7. December 1904.)

Allgemeines.

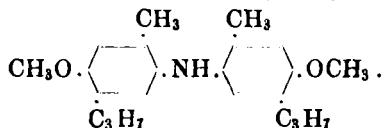
Bei der Einwirkung von roher Salpetersäure auf Thymoläthyläther erhielt Kehrman eine blaue krystallinische Verbindung, in der wir ein eigenthümliches, vom Thymochinonthymolimid sich ableitendes Oxoniumsalz erkannten¹⁾. Da diese Reaction ohne Analogie dastand, war uns daran gelegen, sie an weiteren Beispielen auf ihre allgemeine Anwendbarkeit zu prüfen, sowie die früher beschriebenen Uebergänge des Oxoniumsalzes in Derivate des *p*-Dioxydiphenylamins und des Chinonphenolimids in anderen Fällen aufzufinden.

Im Folgenden sind nun ein Homologes der Kehrman'schen Verbindung, das aus dem Normalbutyläther des Thymols erhalten wurde, seine Umwandlungsproducte, sowie einige krystallinische Diphenylamin- und Indophenol-Derivate, die nach denselben Reactionen aus dem Methyläther des Thymols gewonnen wurden, beschrieben.

Ausserdem ist durch die Ueberführung des Liebermann'schen Thymol-Farbstoffes durch Einwirkung von Dimethylsulfat in den zugleich auf andere Weise gewonnenen Monomethyläther des Thymochinonthymolimids nochmals die Constitution des Farbstoffs als des von Thymol sich ableitenden Indophenols bestätigt.

Experimentelles.

Dimethyläther des Dithymolylamins,



Es ist uns hier nicht gelungen, das Oxoniumsalz in fester Form zu gewinnen. Die Verarbeitung des Rohproductes zeigt aber, dass es in der Lösung entstanden ist. Unter Einhaltung der früher beim

¹⁾ Diese Berichte 35, 3217 [1902]; 36, 2886 [1903].