

### III. Phenylhydrazin und 2.4-Dimethyl-chinol in Wasser.

15 g Xylochinolhydrat wurden in 250 ccm Wasser gelöst und mit 10.4 g frisch im Vakuum destilliertem Phenylhydrazin 18 Stdn. lang auf der Maschine geschüttelt. Ergebnis:

Phenylazoxylol: roh 2.4 g, rein (durch Fraktionieren im Vakuum erhalten) 1.2 g. — Keto-dimethyl-oxy-phenylhydrazino-tetrahydrobenzol (Schmp. 213—213.5°): roh 1.5 g, rein 0.8 g. — Bisphenylazo-xytol (Schmp. 171—171.5°) äußerst wenig. — Harz (8.5 g) und unverändertes Xylochinol (roh 5.15 g, rein 2.75 g).

### IV. Phenylhydrazin und 2.4-Dimethyl-chinol in Alkohol.

1 g Xylochinol, 0.8 g Phenylhydrazin und 5 g Alkohol ergaben nach 2 $\frac{1}{2}$ -monatlichem Stehen:

Bisphenylhydrazon des Diketo-dimethyl-oxy-tetrahydrobenzols (Schmp. 168.5—169.5°): 0.37 g (ziemlich rein). — Phenylazo-xytol 0.3 g und Harz 0.25 g.

### V. Phenylhydrazinchlorhydrat und 2.4-Dimethyl-chinol in Wasser.

1.05 g des salzsauren Salzes, 1 g Xylochinol und 15 ccm Wasser, lieferten — nachdem sie bei gewöhnlicher Temperatur (zufälligerweise drei Monate lang) mit einander reagiert hatten — 1.4 g annähernd reines Phenylazoxylol. Unter diesen Umständen nimmt also die Reaktion zur Hauptsache den Verlauf, der in der Übersicht auf S. 2262 sub III durch Formeln erläutert ist.

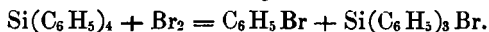
Zürich. Analyt.-chem. Laborat. d. Eidgenöss. Polytechnikums. 1902—1903.

## 308. A. Ladenburg: Beiträge zur Chemie des Siliciums.

(Eingegangen am 23. April 1907.)

Den Ausgangspunkt für die folgenden Untersuchungen bildet das von Polis im Jahre 1886 dargestellte Siliciumtetraphenyl<sup>1)</sup>; dasselbe läßt sich verhältnismäßig leicht darstellen, namentlich jetzt, wo Siliciumtetrachlorid in großen Mengen zu haben ist.

Wird Siliciumtetraphenyl mit der molekularen Menge Brom zunächst auf dem Wasserbade erwärmt und dann nach Zufügung von 10 % Brom in Röhren 8—10 Stdn. auf 150° erhitzt, so geht eine Zersetzung vor sich nach der Gleichung:



Der teilweise erstarrte Röhreninhalt wird mit Ligroin herausgespült, abgesaugt und unter möglichstem Luftabschluß abgepreßt; aus

<sup>1)</sup> Diese Berichte **18**, 1541 [1885]; **19**, 1012 [1886].

dem Filtrat wird das Ligroin auf dem Wasserbade abdestilliert und dann im Vakuum das Brombenzol. Aus dem Rückstand krystallisiert beim Erkalten unreines Bromür, das auch wieder abgesaugt und abgepreßt wird.

Zur Reinigung des so gewonnenen, rohen Triphenylbromürs, namentlich zur Trennung von noch vorhandenem Siliciumtetraphenyl wird dasselbe in ganz trockenem Äther gelöst, der Äther von dem Rückstand getrennt und im Vakuum verdunstet. Die Analyse führte zur Formel  $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}$ .

0.1997 g Sbst.: 0.4680 g  $\text{CO}_2$ , 0.0837 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1650 g Sbst. ergaben nach Carius und Reduktion des erhaltenen Bromsilbers an freiem Brom (durch Differenz bestimmt): 0.0375 g.

Ber. C 63.71, H 4.43, Br 23.56.

Gef. » 63.82, » 4.65, » 23.26.

Triphenylsiliciumbromid ist ein farbloser, in kleinen Nadeln krystallisierender, an der Luft schwach rauchender Körper, der bei  $118-120^\circ$  schmilzt, im luftverdünnten Raum unzersetzt destilliert, durch Wasser und Alkohol leicht angegriffen wird, in Äther und heißem Benzol leicht, in Ligroin schwer löslich ist. Die Ausbeute beträgt nicht ganz 30 % des Ausgangsmaterials.

#### Triphenyl-silicol, $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{OH})$ .

Diese Verbindung wurde schon von Polis in annähernd reinem Zustand aus dem Triphenylsiliciumchlorid durch Kochen mit Wasser erhalten. Ich habe sie aus dem Bromür durch Erhitzen mit verdünnter Pottaschelösung auf  $120^\circ$  erhalten. Der Röhreninhalt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, abgepreßt und zweimal aus Äther oder aus Aceton umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei  $148-150^\circ$ , Polis gibt  $139-140^\circ$  an.

Die Analyse stimmt auf die Formel  $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{OH})$ .

0.1345 g Sbst.: 0.3842 g  $\text{CO}_2$ , 0.0754 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1072 g Sbst.: 0.3060 g  $\text{CO}_2$ , 0.0565 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. C 78.11, H 5.86.

Gef. » 77.93, 77.87, » 6.23, 5.85.

Der Körper bildet kleine, durchsichtige Krystalle, die in Äther und Aceton leicht löslich, in Wasser unlöslich und unzersetzt flüchtig sind.

Die Alkoholnatur des Silicols wurde durch Überführung in einen Essigester nachgewiesen. Zu diesem Zweck wurde das Silicol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf  $140^\circ$  erhitzt, nach dem Erkalten der Rückstand abgesaugt, mit trockenem Äther gewaschen und zweimal aus Äther umkrystallisiert.

Der Schmelzpunkt liegt bei 96—97°. Die Analysen ergaben:  
 0.1028 g Sbst.: 0.2956 g CO<sub>2</sub>, 0.0525 g H<sub>2</sub>O. — 0.1100 g Sbst.: 0.3007 g CO<sub>2</sub>, 0.0547 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>Si. Ber. C 75.34, H 5.70.

Gef. » 74.50, 74.54, » 5.39, 5.52.

Offenbar enthält der Körper noch etwas Essigsäure, von der er, da er sehr leicht durch Wasser und Alkalien zersetzbar ist, schwer vollständig zu trennen ist. Der Körper bildet kleine Krystalle, die in Äther leicht löslich sind und sich beim Erwärmen mit Wasser unter Freiwerden von Essigsäure leicht zersetzen.

Das Silicol läßt sich nicht direkt nitrieren, sondern geht dabei in unliebsame Schmierer über; ich mußte deshalb, um Nitrokörper zu erhalten, zuerst die Sulfogruppe einführen.

#### Trisulfosäure des Triphenyl-silicols.

Das Triphenylsilicol löst sich bei gelindem Erwärmen glatt unter geringer Braunfärbung in rauchender Schwefelsäure. Zur Darstellung wurden auf 1 Teil Silicol 6 Teile Schwefelsäure angewendet. Nachdem alles gelöst war, wurde die Lösung in kaltes Wasser gegossen und mit Bariumcarbonat neutralisiert, längere Zeit erwärmt und dann von dem Bariumsulfat abgesaugt, das Filtrat eingedampft, wobei sich das Bariumsalz in weißen Schüppchen abscheidet.

Die Analyse führte zur Formel Si(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.SO<sub>3</sub>ba)<sub>3</sub>(OH).

0.1430 g Sbst.: 0.1553 g CO<sub>2</sub>, 0.0260 g H<sub>2</sub>O.

Ber. C 30.00, H 1.80.

Gef. » 29.62, » 2.02.

#### Trisulfosäure des Trinitrotriphenyl-silicols.

Zur Nitrierung wurde die direkt gewonnene Sulfosäure (vor dem Eintragen in Wasser) zuerst gekühlt und dann in stark durch Eis gekühlte, rauchende Salpetersäure (5 Teile auf 1 Teil Silicol) langsam eingetragen. Das Reaktionsprodukt wurde in kaltes Wasser gegossen und die saure Lösung von der überschüssigen Salpetersäure auf dem Wasserbade befreit. Dann wurde mit Wasser verdünnt und mit Bariumcarbonat neutralisiert, wobei die vorher fast farblose Lösung intensiv gelb wurde. Es wird dann von dem Bariumsulfat abgesaugt und eingedampft, wobei sich das trinitrottrisulfonsaure Barium des Triphenylsilicols in gelben Krusten abscheidet, die aus Wasser umkrystallisiert werden.

0.2695 g Sbst.: 11.2 ccm N (16°, 748 mm). — 0.1338 g Sbst.: 0.0560 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2389 g Sbst.: 0.2199 g CO<sub>2</sub>

SiC<sub>18</sub>O<sub>16</sub>H<sub>10</sub>S<sub>3</sub>N<sub>3</sub>ba<sub>3</sub>. Ber. C 25.27, Ba 24.10, N 4.90.

Gef. » 25.17, » 24.63, » 4.76.

(Die H-Bestimmung ging verloren.)

Alle Versuche, aus dieser Verbindung die Sulfogruppen zu entfernen, sind bisher gescheitert.

Diphenyl-siliciumdibromid,  $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ .

Bis jetzt ist es nicht gelungen, dasselbe direkt aus dem Silicium-tetraphenyl darzustellen; ich mußte von dem Monobromid ausgehen, indem dieses mit molekularen Mengen Brom auf  $150^\circ$  erhitzt wurde. Beim Öffnen der Röhre entweicht etwas  $\text{HBr}$ , der Röhreninhalt bleibt flüssig; er wurde der Vakuumdestillation unterworfen. Bis  $170^\circ$  geht Brombenzol über, dann ein schwach gelbliches Öl, das bei niedriger Temperatur erstarrt, schließlich bei etwa  $190^\circ$  ein fast farbloses Destillat. Die letzten Anteile wurden von neuem destilliert, wobei unter 12 mm Druck fast alles zwischen  $175^\circ$  und  $183^\circ$  übergeht. Diese Fraktion wurde der Analyse unterworfen:

0.1415 g Sbst.: 0.2165 g  $\text{CO}_2$ , 0.0373 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. C 42.06, H 3.02.

Gef. » 41.74, » 2.93.

Die Brombestimmung wurde nach Carius ausgeführt, indem das Rohr auf  $150^\circ$ , schließlich auf  $250^\circ$  erhitzt wurde; dann wurden  $\text{AgBr}$ ,  $\text{SiO}_2$  und Glas (das Kügelchen) zusammen gewogen, das  $\text{AgBr}$  durch  $\text{H}_2$  reduziert, wobei der Gewichtsverlust direkt dem Br entspricht.

0.1492 g Sbst.: 0.0690 g Br.

Ber. Br 46.71. Gef. Br 46.24.

Bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf das Dibromid wird das Brom, wenigstens teilweise, durch  $\text{C}_2\text{H}_5$  ersetzt, und man erhält ein farbloses Öl, das beim Fraktionieren zwischen  $298$ — $320^\circ$  übergeht; die Hauptmenge siedet zwischen  $305^\circ$  und  $320^\circ$  und lieferte Zahlen, die annähernd auf Siliciumdiphenyldiäthyl stimmen.

0.1238 g Sbst.: 0.3570 g  $\text{CO}_2$ , 0.0933 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. C 79.80, H 8.40.

Gef. » 78.65, » 8.38.

Derselbe Körper ist von mir schon im Jahre 1874 in auch nicht ganz reinem Zustande erhalten worden <sup>1)</sup>.

Bei der Zerlegung des Dibromids mit Wasser erhält man ein Öl, das nicht zum Erstarren zu bringen ist und nur sehr annähernd zur Formel  $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$  stimmt. Versuche, es durch Destillation im luftverdünnten Raum rein zu erhalten, haben bis jetzt noch kein günstiges Resultat geliefert.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **173**, 159.

## Einwirkung von Zinkäthyl auf Triphenylsiliciumbromid.

Bei dieser Reaktion wurden zwei Verbindungen erhalten, Triphenylsilican und Äthyltriphenylsilican, und zwar entsteht bald der eine, bald der andere Körper als Hauptprodukt, ohne daß ich zu sagen imstande wäre, wodurch dieser verschiedene Ausfall der Reaktion bedingt ist. Bei meinen zwei ersten Versuchen erhielt ich fast nur Triphenylsilican, als ich aber die Reaktion öfter wiederholte, um größere Mengen davon zu erhalten, entstand fast nur der andere Körper, obgleich versucht wurde, dieselben Reaktions- und Temperaturverhältnisse anzuwenden.

Es wurden je 6 g Bromür mit 2 g Zinkäthyl und wenig Benzol im zugeschmolzenen Rohr auf 120° erhitzt. Beim Erkalten war das Rohr in den ersten Versuchen mit schönen langen Krystallnadeln erfüllt. Beim Öffnen entwich ein brennbares Gas (Äthylen). Der Röhreninhalt wurde mit Wasser und Salzsäure vorsichtig behandelt, um den Rest des Zinkäthyls zu zerstören und das Zinkoxyd in Lösung zu bringen, dann die abgeschiedenen Krystalle abgesaugt, gepreßt und zuerst aus Benzol, dann aus Aceton umkrystallisiert. Namentlich aus letzterem Lösungsmittel erhält man kräftige, glasglänzende, ziemlich lichtbrechende Krystalle von tafelförmigem Habitus und dem Schmp. 200—203°. Die Analyse des Körpers führt zur Zusammensetzung des Triphenylsilicans,  $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{H}$ .

0.1072 g Sbst.: 0.3264 g  $\text{CO}_2$ , 0.0580 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. C 82.90, H 6.20.

Gef. » 83.03, » 6.03.

Die Verbindung ist in kaltem Aceton und Benzol schwer löslich.

Bei den späteren Versuchen, wo unter ganz ähnlichen Bedingungen gearbeitet wurde, waren in dem Rohr viel weniger gut ausgebildete Krystalle entstanden, die in ähnlicher Weise getrennt wurden. Diese zeigten sich nun aber in kaltem Aceton und Benzol sehr leicht löslich und bildeten viel derbere Tafeln, welche schon bei 72—74° schmolzen, und deren Analyse noch am besten auf die Formel eines Äthyl-triphenylsilicans paßt.

I. 0.0985 g Sbst.: 0.2960 g  $\text{CO}_2$ , 0.0613 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — II. 0.1077 g Sbst.: 0.3242 g  $\text{CO}_2$ , 0.0675 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — III. 0.1101 g Sbst.: 0.3310 g  $\text{CO}_2$ , 0.0698 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — IV. 0.1112 g Sbst.: 0.0234 g  $\text{SiO}_2$ . — V. 0.1009 g Sbst.: 0.0213 g  $\text{SiO}_2$  <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Die eine Kieselsäurebestimmung wurde durch Abrauchen der Substanz im Platintiegel, die andere dagegen nach Polis durch Oxydation mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Schwefelsäure ausgeführt.

Ber. C 83.16, H 7.00, Si 9.84.

Gef. C I. 82.24, II. 82.08, III. 82.13, IV. —, V. —.

» H » 6.91, » 6.96, » 7.04, » —, » —.

» Si » — » — » — » 9.91, » 9.71.

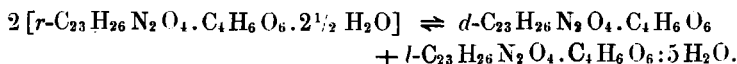
Schließlich spreche ich meinem Assistenten Dr. Plöcker, der mich bei dieser Untersuchung sehr tatkräftig unterstützte, meinen besten Dank aus.

### 309. Albert Ladenburg und Leo Fischl: Über partielle Racemie. (VI. Mitteilung<sup>1)</sup>).

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 23. April 1907.)

Einen neuen Fall von partieller Racemie liefert das saure traubensaure Brucin. Wenn man auf 1 Mol. Traubensäure 1 Mol. Brucin nimmt und das Alkaloid in eine heiße, wäßrige Lösung der Säure einträgt, so krystallisiert beim Erkalten ein Salz aus, dessen Säure sich bei der Untersuchung als optisch inaktiv erweist. Sobald jedoch die Temperatur, bei welcher das Auskrystallisieren vor sich gehen soll, über 50° gesteigert wird, erhält man ein Salz von anderem Habitus als das frühere, dessen Säure die Ebene des polarisierten Lichtstrahles nach links dreht. Man muß also annehmen, daß unterhalb 50° der Racemkörper, d. h. saures traubensaures Brucin, oberhalb 50° die beiden optisch-aktiven Komponenten, also saures *d*-weinsaures Brucin und saures *l*-weinsaures Brucin beständig sind. Das neue Salz (saures traubensaures Brucin) haben wir nunmehr näher untersucht, um seine Eigenschaften mit denen des sauren *d*-weinsauren Brucins und des sauren *l*-weinsauren Brucins zu vergleichen. Die Krystallwasserbestimmung ergab 2½ H<sub>2</sub>O. Demnach ist dem Salz die Formel C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> + 2½ H<sub>2</sub>O zuzuschreiben, was auch die Elementaranalyse bestätigt hat. Nach Pasteur<sup>2)</sup> krystallisiert das saure *l*-weinsaure Brucin mit 5 H<sub>2</sub>O, das saure *d*-weinsaure Brucin ohne H<sub>2</sub>O. Demnach zerfällt das Racemat bei der Umwandlungstemperatur nach folgender Gleichung in seine Komponenten:



<sup>1)</sup> Die ersten 5 Mitteilungen finden sich in diesen Berichten **31**, 524, 937, 1969 [1898]; **32**, 50 [1899] und **36**, 1649 [1903].

<sup>2)</sup> Ann. Chim. Phys. [3] **38**, 470.