

Methan¹⁾ erinnert, deren Gleichgewicht im hiesigen Institut kürzlich von M. Mayer²⁾ studiert wurde.

Ein verschiedenes Verhalten von aliphatischen und alicyclischen α, β -ungesättigten Ketonen gegen andere Reduktionsmittel hatte schon früher Harries³⁾ festgelegt.

Während wir bei cyclischen α, β -ungesättigten Ketonen, z. B. beim Carvon⁴⁾ oder beim Isophoron-carbonsäureester⁵⁾ entweder die gesättigten Ketone erhalten oder — in der Mehrzahl der Fälle — bimolekulare Diketone, wenn milde Reduktionsmittel, wie Natriumamalgam oder Aluminiumamalgam, angewendet werden, so entsteht aus Mesityloxyd unter diesen Umständen ein Kondensationsprodukt dieser Diketone, das Desoxymesityloxyd⁶⁾. Bei aromatischen α, β -ungesättigten Ketonen wird bei Anwendung von milden Reduktionsmitteln öfters die Doppelbindung aufgehoben, wie zuerst Schneidewind⁷⁾ zeigte, der das Benzalacetophenon mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung in das Benzylacetophenon überführte.

Über die weiteren Reduktionen von α, β -ungesättigten Ketonen soll berichtet werden, wenn die laufenden Untersuchungen abgeschlossen sind.

Karlsruhe i. B.

495. Eugen Khotinsky und Basile Seregenkoff: Über die Einwirkung der magnesiumorganischen Verbindungen auf den Orthokieselsäure-äthylester.

(Eingegangen am 5. August 1908.)

Die Grignardsche Reaktion, die schon zahlreiche Dienste zur Darstellung mannigfaltigster Verbindungen geleistet hat, wurde unter anderen auf viele Ester organischer ein- und mehrbasischer Säuren angewandt. Sie wurde gleichfalls an einigen Estern der Mineralsäuren geprüft; so haben Werner und Zilkens⁸⁾, sowie Houben⁹⁾ magnesiumorganische Verbindungen auf Methylsulfat wirken lassen, und

¹⁾ P. Sabatier und J. B. Senderens, Compt. rend. **134**, 514 [1902].

²⁾ M. Mayer, diese Berichte **40**, 2134 [1907].

³⁾ C. Harries, Ann. d. Chem. **330**, 185 [1904].

⁴⁾ Wallach und Schrada, Ann. d. Chem. **279**, 379 [1894].

⁵⁾ Skita, diese Berichte **40**, 4167 [1907].

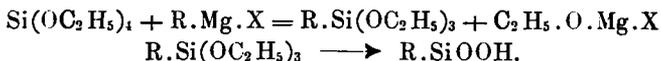
⁶⁾ Claisen, Ann. d. Chem. **180**, 7. ⁷⁾ Diese Berichte **21**, 1325 [1888].

⁸⁾ Diese Berichte **36**, 2116 [1903]. ⁹⁾ Diese Berichte **36**, 3083 [1903].

Moureu¹⁾ hat den Einfluß der genannten Verbindungen auf Amylnitrit und Methylnitrat studiert. Bis jetzt wurde aber die Wirkung der organischen Magnesiumderivate auf die Mineralsäureester keinem eingehenderen Studium unterworfen.

Wir wählten als Ausgangspunkt unserer Versuche den Orthokieselsäureester; bei der Analogie, welche das Silicium mit dem Kohlenstoff aufweist, war es von einem doppelten Standpunkte aus interessant, die Wirkung der magnesiumorganischen Verbindungen auf den Orthokieselsäureester zu studieren: erstens um den Reaktionsgang mit demjenigen, welcher bei analogen Kohlenstoffverbindungen stattfindet, zu vergleichen, und zweitens, um eine Methode zur Darstellung organischer Siliciumderivate zu finden, deren Studium noch weit davon entfernt ist, vollständig zu sein.

Wir wollen jedoch bemerken, daß die Grignardsche Reaktion bereits zur Darstellung einiger Siliciumderivate angewandt worden ist, wobei aber die Tetrachlorverbindung als Ausgangsmaterial diente²⁾. Ausgehend vom orthokieselsauren Äthyl haben wir eine Anzahl siliciumorganischer Orthoester und deren Derivate dargestellt. Wir konnten dabei den Beweis liefern, daß der Orthokieselsäureäthylester sich den magnesiumorganischen Verbindungen gegenüber in derselben Weise verhält wie der Orthokohlensäureester³⁾: es wird nur eine Äthoxylgruppe durch ein organisches Radikal ersetzt, und es bildet sich ein Orthoester, der bei der Verseifung in die entsprechende Säure übergeht:



Auch bei Anwendung eines Überschusses der magnesiumorganischen Verbindung gelang es uns nicht, mehr als eine Äthoxylgruppe zu ersetzen.

Außerdem entstehen bei dieser Reaktion Kondensationsprodukte aus mehreren Molekülen des Siliciumderivats. Diese Körper besitzen eine komplizierte Struktur und bilden sich hauptsächlich, wenn man das Reaktionsprodukt längere Zeit erwärmt, bevor man es durch Wasser zerlegt. Sie entstehen hingegen nur in kleiner Menge, wenn man bloß einige Minuten erwärmt. So haben wir unter den Produkten der Behandlung des Phenylmagnesiumbromids mit Orthokiesel-

¹⁾ Compt. rend. **132**, 837.

²⁾ Kipping, Chem. Zentralbl. **1904**, I, 636; **1905**, I, 930; Dilthey und Eduardoff, diese Berichte **37**, 1139 [1904]; **38**, 4132 [1905].

³⁾ Tschitschibabin, diese Berichte **38**, 563 [1905]; Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **37**, 183.

säureäthylester die Polissche Trisilicobenzoylkieselsäure¹⁾ aufgefunden, und ein Homologes derselben aus Jod-*m*-xylol ebenfalls erhalten. Die Bildung analoger Verbindungen bei gleicher Behandlung der Halogen-derivate des Naphthalins haben wir nicht beobachtet; wir glauben, diese Tatsache durch die Beeinflussung des organischen, an Silicium gebundenen Radikals erklären zu können. Das Silicium verliert im organischen Molekül seine charakteristische Eigenschaft, Kondensationsprodukte zu liefern, wenn der Rest des Moleküls genügend schwer ist.

In allen unseren Versuchen trugen wir die größte Sorgfalt, jegliche Spur von Feuchtigkeit zu vermeiden, und haben daher in einem kontinuierlichen Strome trocknen Wasserstoffs gearbeitet. Die besten Resultate wurden erreicht, indem wir den Orthokieselsäureäthylester, in trockenem Äther gelöst, allmählich zur kalten ätherischen Lösung der magnesiumorganischen Verbindung zusetzten und darauf 10—15 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird dann durch 50-prozentige Essigsäure zersetzt, wobei es sich in zwei Schichten trennt: die ätherische Schicht wird abgehoben, mittels Kaliumcarbonat getrocknet und bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Der ölige Rückstand wird fraktioniert.

Wenn man mehr als ein Molekül der magnesiumorganischen Verbindung auf ein Molekül des Orthokieselsäureesters anwendet oder längere Zeit erwärmt, so erhält man ein Gemisch, welches reicher an komplizierten Kondensationsprodukten und schwer zu behandeln ist.

Ortho-silicobenzoesäure-äthylester, $C_6H_5.Si(OC_2H_5)_3$.

1.1 g Magnesium, 7.6 g Brombenzol und ein Stückchen Jod werden mit dem dreifachen Volumen trocknen Äthers zusammengebracht. Man erwärmt gelinde, um die Reaktion hervorzurufen; diese setzt sich von selbst fort; nach ihrer Beendigung wird noch 15—20 Minuten erwärmt. Ist alles Magnesium gelöst, so wird die Lösung äußerlich durch Eis abgekühlt und 10 g orthokieselsaurer Äthylester, in dem gleichen Volumen absoluten Äthers gelöst, tropfenweise zugegeben. Die Reaktion verläuft ruhig, der Inhalt des Kolbens erwärmt sich wenig. Nach beendetem Zusatz wird 10—15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, dann durch Eis abgekühlt und 50-prozentige Essigsäure zugesetzt. Man hebt die ätherische Schicht ab, zieht nochmals die wäßrige Flüssigkeit mit Äther aus, trocknet die vereinigten ätherischen Lösungen mittels Kaliumcarbonat und läßt den Äther bei niedriger Temperatur verdunsten. Der Rückstand wird

¹⁾ Diese Berichte 19, 1016 [1886].

darauf der fraktionierten Destillation unterworfen. Es geht anfangs etwas unveränderter Orthokieselsäureester über, dann steigt das Thermometer rasch auf 230°, und es destilliert bis 238° der Orthosilicobenzoensäureester. Im Kolben bleibt ein fester Rückstand. Nach wiederholter Rektifikation siedet der Ester bei 232—234°.

0.2086 g Sbst.: 0.4596 g CO₂, 0.1601 g H₂O. — 0.2113 g Sbst.: 0.0536 g SiO₂. — 0.1443 g Sbst.: 0.0364 g SiO₂.

C₁₂H₂₀SiO₃. Ber. C 59.90, H 8.32, Si 11.81.

Gef. » 60.08, » 8.53, » 11.92, 11.86.

Der auf diese Weise bereitete Ester ist mit dem von Ladenburg¹⁾ auf anderem Wege dargestellten identisch; nur seinen Geruch, den dieser Autor als »aromatisch und stechend« bezeichnet, fanden wir angenehm ätherisch.

Silicobenzoensäure, C₆H₅.SiOOH.

Man erhält diese Säure durch Verseifung des Orthoesters mit Jodwasserstoffsäure $d = 1.7$ in der Kälte. Wir haben sie gleichfalls aus dem rohen Reaktionsprodukt von mehr als einem Molekül Phenylmagnesiumbromid auf ein Molekül Orthokieselsäureester durch Zersetzung mit Schwefelsäure erhalten. Auch hier hat sich die Säure wahrscheinlich durch Verseifung ihres Orthoesters gebildet.

Die Silicobenzoensäure ist in Wasser unlöslich; sie löst sich dagegen in Alkohol, Äther, Benzol und wäßrigen, sowie alkoholischen Alkalien. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 92°.

0.1344 g Sbst.: 0.2558 g CO₂, 0.0535 g H₂O. — 0.2012 g Sbst.: 0.3835 g CO₂, 0.0798 g H₂O. — 0.1741 g Sbst.: 0.0758 g SiO₂.

C₆H₅SiO₂. Ber. C 52.02, H 4.34, Si 20.52.

Gef. » 51.90, 51.98, » 4.42, 4.41, » 20.47.

Die Säure ist gleichfalls mit der Ladenburgschen²⁾ identisch.



Diese Verbindung bleibt als Rückstand bei der fraktionierten Destillation des Orthoesters. Man wäscht ihn mit Alkohol, in dem er fast unlöslich ist, löst ihn in Äther und erhält nach Verdunstung desselben die Säure als ein weißes Pulver.

Dieselbe Säure haben wir auch erhalten, indem wir das Gemisch, welches nach längerem Erwärmen des Reaktionsproduktes aus Phenylmagnesiumbromid und Orthokieselsäureester entsteht, mit Schwefelsäure zersetzten.

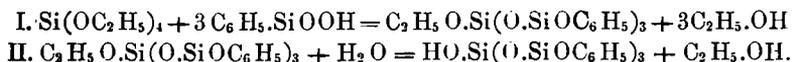
¹⁾ Ann. d. Chem. 173, 151. ²⁾ l. c.

0.1535 g Sbst.: 0.2669 g CO₂, 0.0506 g H₂O. — 0.0729 g Sbst.: 0.0382 g SiO₂.

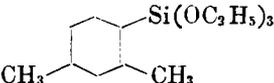
C₁₃H₁₆Si₄O₇. Ber. C 47.20, H 3.50, Si 24.82.
Gef. » 47.42, » 3.66, » 24.64.

Diese Verbindung ist weder schmelzbar noch flüchtig; sie ist in Benzol und Ligroin unlöslich, in Alkalien löslich und scheint mit der von Polis¹⁾ beschriebenen Verbindung von gleicher Formel identisch zu sein.

Ihre Bildung kann durch folgende zwei Gleichungen veranschaulicht werden:



Die Säure entsteht also offenbar durch Kondensation des nicht in Reaktion getretenen Orthokieselsäureesters mit der durch partielle Verseifung ihres Orthoesters gebildeten Silicobenzoessäure.

Ortho-silicoxylylsäure-äthylester, 

Die berechneten Mengen Jod-*m*-xylol und Magnesium wurden in Gegenwart von trockenem Äther wie oben zusammengebracht. Jod-xylol reagiert sehr leicht mit Magnesium, und man muß die Reaktion, hauptsächlich am Anfange, durch äußeres Kühlen mäßigen. Der Zusatz des Orthokieselsäureesters (1 Mol.) ruft eine heftigere Reaktion hervor, als es beim Brombenzol der Fall war. Man verfährt genau in derselben Weise wie bei der Darstellung des Orthosilicobenzoessäureesters. Das Reaktionsprodukt liefert bei der Destillation eine Hauptfraktion vom Sdp. 268—271°, welche den gesuchten Orthoester enthält. Es bleibt ein fester Rückstand zurück.

0.2021 g Sbst.: 0.4631 g CO₂, 0.1617 g H₂O. — 0.1170 g Sbst.: 0.0265 g SiO₂.

C₁₄H₂₄SiO₃. Ber. C 62.59, H 8.94, Si 10.58.
Gef. » 62.49, » 8.89, » 10.65.

Der Orthosilicoxylylsäureester ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch; sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Ligroin, Alkohol und Äther.

Silicoxylylsäure, (CH₃)₂C₆H₃.SiOOH.

Sie wird durch Verseifung ihres Orthoesters mittels Jodwasserstoffsäure in der Kälte gewonnen. Behufs ihrer Reinigung wird sie

¹⁾ l. c.

in Benzol gelöst und durch Ligroin gefällt. Sie bildet ein grauweißes Pulver, welches bei 118—121° schmilzt.

0.1181 g Sbst.: 0.2495 g CO₂, 0.0661 g H₂O. — 0.1243 g Sbst.: 0.0445 g SiO₂. — 0.1220 g Sbst.: 0.0442 g SiO₂.

C₈H₁₀SiO₂. Ber. C 57.69, H 6.01, Si 17.07.
Gef. » 57.61, » 6.22, » 16.83, 17.02.

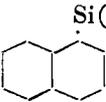
Diese Verbindung ist in Wasser und Ligroin unlöslich, in Benzol und Äther leicht, in Alkohol etwas löslich. Sie löst sich auch in einer wäßrigen oder alkoholischen Kaliumhydratlösung.

Trisilicoxylyloyl-kieselsäure, HO.Si (O.SiO.C₆H₅ <math>\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}>)₃.

Der Rückstand der Destillation des Orthoesters wird mit Alkohol gewaschen, welcher alle fremden Substanzen entfernt. Es bleibt ein grau-weißes, unschmelzbares und nicht flüchtiges Pulver zurück, das in Äther und Alkalien löslich, in Benzol, Ligroin, Alkohol und Wasser unlöslich ist. Diese Substanz entspricht der Formel C₂₄H₂₈Si₄O₇ und muß als ein Homologes der Trisilicobenzoyl-kieselsäure angesehen werden. Ihre Bildung kann auf gleiche Weise erklärt werden.

0.1104 g Sbst.: 0.2142 g CO₂, 0.0519 g H₂O. — 0.1001 g Sbst.: 0.0447 g SiO₂.

C₂₄H₂₈Si₄O₇. Ber. C 53.17, H 5.17, Si 20.97.
Gef. » 52.91, » 5.22, » 20.99.

α -Ortho-siliconaphthoesäure-äthylester,  Si(OC₂H₅)₃

10 g α -Bromnaphthalin, 1.11 g Magnesium und 10 g Si(OC₂H₅)₃ wurden wie oben in trockner, ätherischer Lösung zusammengebracht. Während des Zusatzes des Orthokieselsäureesters wurde fast keine Wärmeabgabe wahrgenommen.

Bei der fraktionierten Destillation des Reaktionsprodukts geht zuerst ein wenig unveränderter Orthokieselsäureester über, dann etwas Naphthalin und endlich bei 293—295° die Hauptfraktion, die den Siliconaphthoesäureester bildet.

0.2186 g Sbst.: 0.5286 g CO₂, 0.1441 g H₂O. — 0.1134 g Sbst.: 0.2745 g CO₂, 0.0771 g H₂O. — 0.1181 g Sbst.: 0.0243 g SiO₂.

C₁₆H₂₂SiO₃. Ber. C 66.11, H 7.57, Si 9.78.
Gef. » 65.94, 66.01, » 7.32, 7.55, » 9.67.

Der Ester ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther löslich ist.

α -Siliconaphthoesäure, $C_{10}H_7 \cdot SiOOH$.

Sie wird durch Verseifung ihres Orthoesters mit Jodwasserstoffsäure in der Kälte gewonnen. Um sie zu reinigen, löst man sie in kochendem Benzol auf, fügt Ligroin hinzu und kühlt rasch ab. Es scheidet sich ein grauweißes Pulver ab, welches man schnell filtriert, denn bei längerem Stehen in der Mutterlauge wird der Niederschlag klebrig. Beim Erwärmen erweicht die Substanz bei 225° und schmilzt bei 239° .

0.1141 g Sbst.: 0.2663 g CO_2 , 0.0432 g H_2O . — 0.0926 g Sbst.: 0.2160 g CO_2 , 0.0344 g H_2O . — 0.1237 g Sbst.: 0.2884 g CO_2 , 0.0502 g H_2O . — 0.0913 g Sbst.: 0.0295 g SiO_2 . — 0.1262 g Sbst.: 0.0406 g SiO_2 .

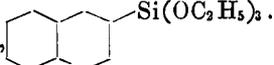
$C_{10}H_8SiO_3$. Ber. C 63.69, H 4.25, Si 15.07,
Gef. » 63.65, 63.61, 63.58, » 4.21, 4.13, 4.50, » 15.19, 15.12.

Die α -Siliconaphthoesäure ist unlöslich in Wasser und Ligroin, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol, Äther und konzentrierten Alkalien.

Bei Verseifung des Orthoesters mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte haben wir ein Sulfoderivat der Säure erhalten: $C_{10}H_6(SiO_2H) \cdot SO_3H$. Schmp. $88-90^\circ$. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Alkalien.

0.1508 g Sbst.: 0.1311 g $BaSO_4$. — 0.1045 g Sbst.: 0.0238 g SiO_2 .

$C_{10}H_8SiSO_5$. Ber. S 11.92, Si 10.58.
Gef. » 11.91, » 10.70.

β -Ortho-siliconaphthoesäure-äthylester, 

12 g β -Jodnaphthalin, 1.6 g Magnesium und 10 g Orthokieselsäureester wurden wie oben behandelt. In diesem Falle muß aber das Magnesium im voraus durch Jod aktiviert werden; β -Jodnaphthalin reagiert nämlich nicht mit nicht aktiviertem Magnesium, und auch mit aktiviertem Magnesium ist die Reaktion eine langsame. Das Reaktionsprodukt wird fraktioniert und die Fraktion $270-273^\circ$ aufgefangen; vorher gehen Orthokieselsäureester und etwas Naphthalin über.

0.1122 g Sbst.: 0.2716 g CO_2 , 0.0791 g H_2O . — 0.1016 g Sbst.: 0.0211 g SiO_2 .

$C_{16}H_{22}SiO_3$. Ber. C 66.11, H 7.57, Si 9.78.
Gef. » 66.02, » 7.83, » 9.76.

Der Ester bildet eine schwere Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

β -Siliconaphthoesäure, $C_{10}H_7.SiOOH$.

Sie wird durch Verseifung ihres Orthoesters mit Jodwasserstoffsäure dargestellt. Man reinigt sie wie die α -Säure. Sie bildet ein grau-weißes Pulver, welches bei 248–250° schmilzt und in Wasser unlöslich, in Benzol, Äther und Alkalien löslich, in Alkohol schwer löslich ist.

0.1102 g Sbst.: 0.2570 g CO_2 , 0.0438 g H_2O . — 0.1071 g Sbst.: 0.0344 g SiO_2 . — 0.1214 g Sbst.: 0.0390 g SiO_2 .

$C_{10}H_8SiO_2$. Ber. C 63.69, H 4.25, Si 15.07.

Gef. » 63.60, » 4.41, » 15.10, 15.12.

Wir beabsichtigen, dieses Verfahren auf andere Mineralsäureester, vor allem auf Borsäureester, auszudehnen.

Genf. Universitätslaboratorium.

496. Fritz Lippich: Über Uramidosäuren.

(II. Mitteilung.)

[Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Prager Deutschen Universität.]

(Eingegangen am 3. August 1908.)

In einer in diesen Berichten¹⁾ erschienenen kurzen Mitteilung habe ich auf Grund der Beobachtung, daß die von Baumann und Hoppe-Seyler²⁾ für die Bildung der Ureinäthansäure angegebene Reaktion (Kochen von Glykokoll und Harnstoff mit Barytwasser) mutatis mutandis in gleich glatter Weise zur Bildung der Isobutyl-hydantoin-säure führt, die Vermutung ausgesprochen, daß diese Reaktion eine allgemeine Reaktion mindestens der α -Aminosäuren der Glykokoll-Reihe darstellt.

Es soll nun in dieser Abhandlung und noch weiterhin gezeigt werden, daß nicht nur, wie zu erwarten war, die obige Vermutung in vollem Umfange zutrifft, sondern daß der Reaktion eine viel allgemeinere Bedeutung zukommt, so zwar, daß sie als allgemeine Aminosäurereaktion resp. als einfache allgemeine Bildungsweise der Uramidosäuren angesprochen werden kann. Eine gewisse Beschränkung ist allerdings durch die Verwendung des Barytwassers gegeben.

Da außerdem die Reaktion, resp. deren Anwendung in mehrfacher Hinsicht von speziell physiologisch-chemischem Interesse zu

¹⁾ Über Isobutylhydantoin-säure und über eine Reaktion zum Nachweis kleiner Mengen von Leucin, diese Berichte 39, 2953 [1906].

²⁾ Diese Berichte 34, 1874 [1901].