

vier optisch aktiven α -Amino- γ , δ -dioxy-valeriansäuren, sich ziemlich einfach zu gestalten.

Es ist meine Absicht, sobald ich dazu Zeit erübrigen kann, die hier erwähnten Synthesen weiter zu verfolgen; die ausführliche Beschreibung der Versuche wird demnächst in den »Comptes rendus des travaux du laboratoire de Carlsberg« erscheinen.

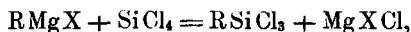
544. Wilhelm Melzer:

Über Siliconsäuren¹⁾ und einige ihrer Derivate.

(Eingegangen am 6. Oktober 1908.)

Die im Folgenden beschriebenen Versuche sind auf Anregung des Hrn. Geheimrats Prof. Dr. Ladenburg im Chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt worden.

Es handelt sich dabei um organische Siliciumverbindungen, welche durch die Einwirkung von Magnesiumhalogenalkylen auf Siliciumtetrachlorid dargestellt wurden. Läßt man ein Mol. der Magnesiumverbindung auf ein Mol. Siliciumtetrachlorid wirken, so bilden sich gemäß der Formel:



(worin R ein Alkyl, X ein Halogen bedeutet) Siliciumalkyltrichloride. Diese wurden durch Wasser in die entsprechenden Siliconsäuren vom Typus $\text{R}\cdot\text{SiOOH}$ und durch Alkohol in Orthosiliconsäureester vom Typus $\text{R}\cdot\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ übergeführt. Beim Arbeiten, hauptsächlich mit den Chloriden, mußte jede Spur von Feuchtigkeit sorgfältig ferngehalten werden; so mußte auch der zur Arbeit verwendete Äther absolut trocken sein.

Große Schwierigkeiten bereitete bei einigen der Verbindungen die Ausführung der Elementaranalyse, da trotz hohen Erhitzens im Sauerstoffstrom immer etwas Kohlenstoff unverbrannt blieb. Jedoch gelang es schließlich bei der Verbrennung mit Bleichromat zufriedenstellende Resultate zu erhalten.

Silicium-propyl-trichlorid, $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{SiCl}_3$.

Zu 16.2 g Magnesiumspänen wurden 82 g in Äther gelöstes *n*-Propylbromid portionsweise zugegeben, wobei jedesmal heftige Reaktion eintrat, so daß stark gekühlt werden mußte. Nachdem zur völligen Beendigung der Umsetzung kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt worden war, wurde das Reaktionsprodukt zu 113.5 g in ca.

¹⁾ Ladenburg, Ann. d. Chem. 173, 151.

dreifachen Volum Äther gelöstem Siliciumtetrachlorid langsam zugefügt, wobei sich unter schwacher Erwärmung ein Niederschlag von Magnesiumchlorobromid ausschied. Zum Schluß wurde noch ca. drei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, da ein Versuch, bei welchem dies unterlassen worden war, eine sehr schlechte Ausbeute ergeben hatte. Die nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende Flüssigkeit wurde vom Magnesiumchlorobromid abdestilliert und fraktioniert, wobei eine bei 123—125° siedende Fraktion erhalten wurde, die das Siliciumpropyltrichlorid darstellte.

0.1463 g Sbst.: 0.1079 g CO₂, 0.0540 g H₂O. — 0.1208 g Sbst.: 0.2923 g AgCl. — 0.3899 g Sbst.: 0.1292 g SiO₂.

SiCl₃.C₃H₇. Ber. C 20.25, H 3.97, Si 15.97, Cl 59.82.

Gef. » 20.11, » 4.13, » 15.58, » 59.82.

Siliciumpropyltrichlorid ist eine wasserhelle, stechend riechende, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit.

Silicobuttersäure (Propyl-siliconsäure), C₃H₇.SiOOH.

Wird aus dem Siliciumpropyltrichlorid durch Eintropfenlassen in Eiswasser erhalten. Es entsteht dabei zunächst eine zähe, weiße Masse, die jedoch nach ungefähr zwölfstündigem Stehen fest und spröde wurde, so daß sie sich zu einem Pulver zerdrücken ließ. Da eine Reinigung der amorphen Substanz, etwa durch Umfällen, nicht möglich ist, weil sie sich in keinem Lösungsmittel löst, so konnte zu ihrer Darstellung nur reinstes Chlorid verwendet werden. Es ist anzunehmen, daß trotzdem stets die Substanz durch eine geringe Menge Kieselsäure verunreinigt war, da immer etwas zu viel Silicium und etwas zu wenig Kohlenstoff gefunden wurde.

0.1270 g Sbst.: 0.1587 g CO₂, 0.0876 g H₂O. — 0.1256 g Sbst.: 0.0736 g SiO₂.

C₃H₇.SiOOH. Ber. C 34.45, H 7.714, Si 27.18.

Gef. » 34.08, » 7.716, » 27.55.

Die Silicobuttersäure ist unschmelzbar.

Orthosilicobuttersäure-äthylester, C₃H₇.Si(O C₂H₅)₂.

Wurde durch Behandlung des Siliciumpropyltrichlorids mit absolutem Alkohol, dem durch Erhitzen mit Orthokieselsäureester jede Spur Feuchtigkeit entzogen worden war, dargestellt. Beim Zusammengeben trat Reaktion ein, die durch Erwärmen beendet wurde. Nach Abdestillieren des überschüssigen Alkohols wurde beim Fraktionieren der Orthosilicobuttersäureäthylester als eine bei 177—179° siedende Flüssigkeit erhalten.

Er ist von angenehm aromatischem Geruch und hat das spez. Gewicht 0.8945.

0.2120 g Sbst.: 0.4042 g CO₂, 0.2042 g H₂O. — 0.2376 g Sbst.: 0.0708 g SiO₂.

C₃H₇.Si(OC₃H₅)₃. Ber. C 52.27, H 10.73, Si 13.75.
Gef. » 52.00, » 10.78, » 14.01.

Silicium-isoamyl-trichlorid, C₅H₁₁.SiCl₃.

Zunächst wurde die Magnesiumamylverbindung dargestellt, indem zu 16.2 g Magnesium 100.7 g Isoamylbromid, die in Äther gelöst waren, allmählich zugegeben wurden. Nachdem die anfangs heftige Reaktion nachgelassen hatte, wurde sie durch Erwärmen auf dem Wasserbade beendet. Das im Äther gelöste Reaktionsprodukt wurde nun zu 113.5 g im dreifachen Volum Äther gelösten Siliciumtetrachlorids allmählich zugefügt, wobei jedesmal eine stürmische Reaktion unter Abscheidung einer großen Menge eines Niederschlages von Magnesiumchlorobromid erfolgte. Zur Beendigung der Umsetzung wurde schließlich noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf wurde die Flüssigkeit von dem Niederschlage durch Absaugen unter möglichstem Luftabschluß getrennt und der nach dem Abdampfen des Äthers zurückbleibende Teil fraktioniert. Die Fraktionierung wurde im Vakuum vorgenommen.

Nach oftmaligem Destillieren erhielt man eine bei 46° (9 mm) siedende Fraktion, deren Analyse ergab, daß sie das erwartete Siliciumamyltrichlorid darstellte. Es ist ebenso wie das Siliciumpropyltrichlorid eine wasserhelle, stechend riechende Flüssigkeit, die an der Luft stark raucht. Sein spez. Gewicht ist 1.066.

0.2429 g Sbst.: 0.2583 g CO₂, 0.1243 g H₂O. — 0.2390 g Sbst.: 0.0670 g SiO₂. — 0.3246 g Sbst.: 0.6764 g AgCl.

C₅H₁₁.SiCl₃. Ber. C 29.15, H 5.39, Si 13.80, Cl 51.68.
Gef. » 29.01, » 5.72, » 13.53, » 51.52.

Silicocaprönsäure (Isoamylsilicönsäure), C₅H₁₁.SiOOH.

Wird durch Eingießen des Siliciumamyltrichlorids in Eiswasser erhalten. Es schied sich eine zähe, weiße Masse aus, die auch bei längerem Stehen nicht fest wurde. Nach dem Lösen in Äther wurde sie aus demselben als eine glasklare, plastische, harzähnliche Masse erhalten, die sich auch nach längerem Stehen im Vakuum nicht veränderte.

Die Silicocaprönsäure ist leicht löslich in alkoholischem Kali, ferner in Äther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Alkohol. Ein Schmelzpunkt ließ sich nicht feststellen, da die Säure ganz allmählich erweicht.

0.2106 g Sbst.: 0.3474 g CO₂, 0.1771 g H₂O. — 0.2125 g Sbst.: 0.0979 g SiO₂.

C₅H₁₁.SiOOH. Ber. C 45.28, H 9.125, Si 21.43.
Gef. » 44.99, » 9.407, » 21.66.

Orthosilicocaprönsäure-äthylester, $C_5H_{11}.Si(O C_2H_5)_2$.

Wird durch Einwirkung des Siliciumamyltrichlorids auf absoluten Alkohol erhalten. Beim Zusammengeben entsteht eine geringe Reaktion unter schwacher Erwärmung. Durch Kochen auf dem Wasserbade wurde sie beendet.

Nach häufigem Fraktionieren wurde ein bei 195—200° siedender Anteil aufgefangen, dessen Analyse auf den Orthosilicocaprönsäureäthylester stimmte. Er ist eine wasserhelle, angenehm riechende Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0.9318.

0.1719 g Sbst.: 0.3552 g CO_2 , 0.1764 g H_2O . — 0.1439 g Sbst.: 0.0368 g SiO_2 .

$C_5H_{11}.Si(OC_2H_5)_2$. Ber. C 56.27, H 11.17, Si 12.12.
Gef. » 56.35, » 11.48, » 12.02.

Silicium-benzyl-trichlorid, $C_6H_5.CH_2.SiCl_3$.

Zu 16.2 g Magnesium wurden 84.2 g in Äther gelöstes Benzylchlorid und ein Stückchen Jod zugegeben. Nach Beendigung der lebhaften Reaktion wurde das erhaltene Produkt zu 113.5 g Siliciumtetrachlorid, die gleichfalls in Äther gelöst waren, langsam zugefügt, worauf jedesmal eine heftige Reaktion eintrat. Nachdem diese beendet war, wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbad gekocht. Darauf wurde das im Äther gelöste Reaktionsprodukt vom Magnesiumchlorid abgesaugt und nach dem Abdampfen des Äthers im Vakuum fraktioniert, wobei ein bei 94—96° (11 mm) siedender Anteil als das Siliciumbenzyltrichlorid erkannt wurde.

Wasserhelle Flüssigkeit, die an der Luft stark raucht und stechend riecht. Ihr spez. Gewicht ist 1.2834.

0.2856 g Sbst.: 0.3863 g CO_2 , 0.0821 g H_2O . — 0.1482 g Sbst.: 0.0392 g SiO_2 . — 0.3042 g Sbst.: 0.5756 g AgCl.

$C_6H_5.CH_2.SiCl_3$. Ber. C 37.20, H 3.124, Si 12.58, Cl 47.10.
Gef. » 36.89, » 3.216, » 12.44, » 46.72.

Silico-phenyllessigsäure (Benzyl-siliconsäure),
 $C_6H_5.CH_2.SiOOH$,

entsteht analog den vorerwähnten Säuren beim Zusammenbringen des Siliciumbenzyltrichlorids mit Wasser. Es scheidet sich dabei eine zähe, weiße Masse aus, die nach kurzer Zeit erstarrt. Aus Äther wurde sie als glasklare Substanz erhalten, die sich bei längerem Stehen im Vakuum zu einer blättrigen Masse aufblähte. Sie ist in wäßrigem Kali schwer, in alkoholischem Kali leicht löslich. Ebenso löst sie sich leicht in Äther, Benzol, Chloroform, dagegen schwerer in Alkohol. Sie schmilzt zwischen 65° und 66°.

0.1474 g Sbst.: 0.2962 g CO_2 , 0.0702 g H_2O . — 0.1878 g Sbst.: 0.0732 g SiO_2 .

$C_6H_5.CH_2.SiOOH$. Ber. C 55.08, H 5.286, Si 18.62.
Gef. » 54.81, » 5.328, » 18.83.

Orthosilicophenylelessigsäure-äthylester, $C_6H_5.CH_2.Si(OC_2H_5)_3$.

Auch aus dem Siliciumbenzyltrichlorid wurde mit Hilfe von absolutem Alkohol der Orthoester der Silicophenylelessigsäure hergestellt. Beim Zugeben des Alkohols zum Chlorid trat heftige Reaktion ein, die schließlich durch Erwärmen beendet wurde. Nach oftmaligen Fraktionieren wurde ein bei 245—250° konstant siedender Anteil aufgefangen. Der Ester ist eine wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Er hat das spez. Gewicht 0.9864.

0.1791 g Sbst.: 0.4009 g CO_2 , 0.1436 g H_2O . — 0.2234 g Sbst.: 0.0520 g SiO_2 .

$C_6H_5.CH_2.Si(OC_2H_5)_3$. Ber. C 61.30, H 8.71, Si 11.16.
Gef. » 61.05, » 8.97, » 10.94.

Silicium- α -naphthyl-trichlorid, $C_{10}H_7.SiCl_3$.

138 g α -Bromnaphthalin (in ungefähr 3 Volumen Äther gelöst) werden zu 16.2 g Magnesiumspänen zugesetzt. Eine Reaktion trat zuerst nicht ein. Dieselbe erfolgte jedoch bei Zugabe von Jod. Um die Umsetzung zu beendigen, habe ich noch längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Die so erhaltene Lösung von Magnesiumnaphthylbromid wurde nun zu 113.5 g Siliciumtetrachlorid zugegeben, wobei keine merkliche Reaktion eintrat. Es bildeten sich in der Flüssigkeit 2 Schichten, deren untere dunkelrotbraun gefärbt war. Erst nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad verschwanden die Schichten, und es schied sich im Kolben eine Krystallmasse von Magnesiumchlorobromid ab, von welcher das im Äther gelöste Reaktionsprodukt abgesaugt wurde. Die nach dem Abdampfen des Äthers zurückbleibende dunkelgrün gefärbte, sirupdicke Flüssigkeit wurde der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Nach häufiger Fraktionierung, bei welcher als erster Anteil stets Naphthalin erhalten wurde, gelang es, einen bei 165—170°, (22 mm) siedenden Körper zu gewinnen. Er konnte auch bei oftmaligem Fraktionieren nicht farblos dargestellt werden, sondern zeigte eine hellrosarote Farbe.

Die Analyse ergab, daß er das gewünschte Chlorid war. Es ist eine dicke, schwer bewegliche Flüssigkeit, die stechend riecht und an der Luft raucht. Ihr spez. Gewicht ist 1.3760.

0.2075 g Sbst.: 0.3492 g CO_2 , 0.0534 g H_2O . — 0.4656 g Sbst.: 0.1044 g SiO_2 . — 0.2444 g Sbst.: 0.4002 g $AgCl$.

$C_{10}H_7.SiCl_3$. Ber. C 45.84, H 2.69, Si 10.85, Cl 40.62.
Gef. » 45.90, » 2.88, » 10.54, » 40.49.

Siliconaphthoesäure (α -Naphthyl-siliconsäure), $C_{10}H_6.SiOOH$.

Die Siliconaphthoesäure wurde aus dem Siliciumnaphthyltrichlorid analog den früher beschriebenen Säuren durch Zersetzung mit Wasser dargestellt. Sie schied sich beim Eintragen des Chlorids in Wasser zuerst als zähe,

weiße Masse aus, die nach kurzer Zeit völlig erstarrte. Aus Äther wurde sie als glasklare Masse erhalten, die sich im Vakuum aufblähte.

Die Säure ist in wäßrigem Kali schwer, in alkoholischem Kali leicht löslich. Sie löst sich leicht in Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol. Sie schmilzt bei 125—130° zu einer blasigen Masse¹⁾.

0.1530 g Sbst.: 0.3569 g CO₂, 0.0622 g H₂O. — 0.2955 g Sbst.: 0.0934 g SiO₂.

C₁₀H₇.SiOOH. Ber. C 63.66, H 4.276, Si 15.07.
Gef. » 63.62, » 4.548, » 14.86.

Orthosiliconaphthoesäure-äthylester, C₁₀H₇.Si(OC₂H₅)₂, wurde aus dem Siliciumnaphthyltrichlorid durch wasserfreien Alkohol erhalten. Die Reaktion, die sofort eintrat, wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbad beendet. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde beim Fraktionieren im Vakuum der Orthosiliconaphthoesäure-äthylester als eine bei 220—230° (18 mm) siedende, dicke Flüssigkeit von aromatischem Geruch erhalten.

0.1949 g Sbst.: 0.4683 g CO₂, 0.1303 g H₂O. — 0.1126 g Sbst.: 0.0222 g SiO₂.

C₁₀H₇.Si(OC₂H₅)₂. Ber. C 66.07, H 7.62, Si 9.77.
Gef. » 65.53, » 7.48, » 9.49.

¹⁾ Im letzterschienenen Heft dieser Berichte 41, 2951 [1908] ff. findet sich in einer von Khotinsky und Seregenkoff veröffentlichten Arbeit eine Beschreibung des Orthosiliconaphthoesäureäthylesters und der Siliconaphthoesäure; der Ester wurde aus α-Bromnaphthalin, Magnesium und Orthokieselsäureester erhalten und daraus die Säure durch Verseifung des Esters mit Jodwasserstoffsäure dargestellt. Ich muß bemerken, daß meine Versuche völlig unabhängig von den dort beschriebenen ausgeführt worden sind und bereits vor dem 1. August 1908 beendet waren. Der Schmelzpunkt der Siliconaphthoesäure wird von Khotinsky und Seregenkoff um ungefähr 100° höher angegeben. Woraus sich diese Verschiedenheit erklärt, kann ich vorläufig nicht entscheiden; die von mir dargestellte Säure schmolz bei wiederholten Versuchen stets bei 125—130°.