

und durch Alkalien zerlegt. In Übereinstimmung mit einem von der Firma Kahlbaum bezogenen Präparat fanden wir den Siedepunkt bei 170—171°<sup>1)</sup> (Thermometer g. i. D.).

0.1142 g Sbst.: 0.3275 g CO<sub>2</sub>, 0.0835 g H<sub>2</sub>O. — 0.1085 g Sbst.: 0.2035 g AgJ (nach Zeisel.)

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O. Ber. C 78.69, H 8.20, (OCH<sub>3</sub>) 25.41.

Gef. » 78.21, » 8.18, » 24.75.

Der Cinnamyl-methyl-äther entsteht unter analogen Bedingungen bei 40—50° in einer Ausbeute von etwa 50 % der Theorie. Seine Reinigung konnte, da auch der Alkohol bei Zimmertemperatur fest ist, nicht über das ferrocyanwasserstoffsäure Salz erfolgen und mußte durch wiederholte Fraktionierung erzielt werden. Der Methyläther siedet bei 115° unter 15 mm Druck.

0.1926 g Sbst.: 0.5677 g CO<sub>2</sub>, 0.1424 g H<sub>2</sub>O. — 0.1129 g Sbst.: 0.1653 g AgJ (nach Zeisel.)

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 80.89, H 8.17, (OCH<sub>3</sub>) 20.94.

Gef. » 80.39, » 8.27, » 19.32.

### 343. Artur Bygdén: Über einige Tetraalkyl-silicane.

(Eingegangen am 22. Juli 1911.)

Nach Kipping<sup>2)</sup> kann der Siliciumwasserstoff, SiH<sub>4</sub>, in Analogie mit dem Methan als Silican bezeichnet werden. Tetraalkylsilicane sind also Siliciumkohlenwasserstoffe, in denen 4 Alkylgruppen an ein Siliciumatom gebunden sind. Dieses entspricht dann einem quartär gebundenen Kohlenstoffatom. Die erste Verbindung dieses Typus, Siliciumtetraäthyl, wurde im Jahre 1863 von Friedel und Crafts<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Siliciumtetrachlorid erhalten. In analoger Weise wurden von denselben Forschern im Jahre 1865 Tetramethyl-silican<sup>4)</sup> und 1881 Tetrapropyl-silican<sup>5)</sup> von Pope unter Benutzung der entsprechenden Zinkalkyle dargestellt. Kipping und Lloyd<sup>6)</sup> fanden 1901, daß Tetraäthyl-silican auch durch Einwirkung von Natrium auf Siliciumtetrachlorid und Äthylbromid nach Art der Wurtzschen Synthese gewonnen werden kann. Es gelang ferner Taurke<sup>7)</sup> im Jahre 1906, Tetraisoamyl-silican in ähnlicher Weise darzustellen.

<sup>1)</sup> Beilstein, Sdp. 167—168°.

<sup>2)</sup> P. Ch. S. **21**, 65 [1905]. <sup>3)</sup> A. **127**, 28 [1863].

<sup>4)</sup> A. **136**, 203 [1865]. <sup>5)</sup> B. **14**, 1872 [1881].

<sup>6)</sup> Soc. **79**, 456 [1901]. <sup>7)</sup> B. **38**, 1663 [1905].

Andere als die oben erwähnten Produkte von der Zusammensetzung  $\text{SiR}_4$  ( $\text{R} = \text{Alkyl}$ ) sind in der Literatur nicht beschrieben. Im Jahre 1904 zeigte Kipping, daß sich die Grignardsche Synthese zur Substitution von an Silicium gebundenen Halogenatomen gegen Alkyl- oder Arylgruppen sehr gut eignet. In dem vorliegenden Aufsatz beabsichtige ich, Näheres über die Darstellung und die Eigenschaften einiger nach dieser Methode gewonnener Tetraalkylsilicane mitzuteilen. Einige vorher nicht beschriebene halogenhaltige Zwischenprodukte habe ich ebenfalls synthetisiert; ich will sie im Zusammenhang mit den Tetraalkylverbindungen, die das Endziel dieser Arbeit bilden, besprechen.

Bei Einwirkung von Alkylmagnesiumhalogeniden auf Siliciumtetrachlorid werden die Chloratome letztgenannter Verbindung sukzessive durch Alkylgruppen ersetzt. Je nach den Proportionen zwischen den reagierenden Stoffen entstehen dabei überwiegend Mono-, Di-, Tri- oder Tetraalkyl-derivate. Das Rohprodukt enthält aber gewöhnlich neben der gewünschten Verbindung größere oder geringere Quantitäten der homologen Substitutionsprodukte. Die Monoderivate vom Typus  $\text{RSiCl}_3$ , in denen  $\text{R} = \text{Äthyl}$ ,  $n$ -Propyl,  $n$ -Butyl,  $iso$ -Butyl und  $iso$ -Amyl ist, gewinnt man in relativ guten Ausbeuten, obgleich mir die Darstellung der Butylverbindungen in ganz reiner Form nicht gelungen ist. Dagegen bietet die Isolierung der Di- und Trialkylsiliciumchloride viel größere Schwierigkeiten. Man erhält diese Verbindungen in schlechten Ausbeuten und trotz mehrmaligem Fraktionieren nur in annähernd reinem Zustande. Besser werden dagegen die Ausbeuten bei den Tetraalkylsilicanen, da hier die Bildung von niederen Substitutionsprodukten durch einen großen Überschuß an Grignardschem Reagens zurückgedrängt werden kann. Der Ersatz der an Silicium gebundenen Halogenatome durch Methylgruppen nach dieser Methode ist früher nur in 3 Fällen geprüft. Kipping und Marsden<sup>1)</sup> haben gezeigt, daß die Chloratome im Phenyl-äthylpropyl-silicylchlorid, Benzyl-äthylpropyl-silicylchlorid und Triphenylsilicylchlorid bei Einwirkung von Methylmagnesiumjodid durch Methylgruppen ersetzt werden. Nach meiner eigenen Erfahrung geht die Substitution der beiden Chloratome im Diäthylsiliciumdichlorid in gleicher Weise vor sich. Meine ersten Versuche, Tetramethyl- und Trimethyläthylsilican zu erhalten, ergaben indessen im ersten Falle ein negatives Resultat, im letzten nur eine sehr geringe Ausbeute. Dies veranlaßte mich, die Verwendbarkeit des Methylmagnesiumbromids statt des Jodids zu prüfen. Diese Modifikation erwies sich

---

<sup>1)</sup> Soc. 91, 221, 729 [1907]; 93, 210 [1908].

als erfolgreich, sie wurde daher bei sämtlichen späteren Synthesen angewandt. Übrigens ist die Benutzung dieses Reagens ökonomisch vorteilhafter, wenn das Brommethyl nach einer von mir angegebenen Methode<sup>1)</sup> dargestellt wird.

#### Tetramethyl-silican, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ .

Friedel und Crafts<sup>2)</sup> erhielten diese Verbindung durch Erhitzen von Zinkmethyl und Siliciumtetrachlorid im geschlossenen Rohr auf 180—200°. Tetramethylsilican wird als eine wasserhelle Flüssigkeit vom Sdp. 30—31°, spezifisch leichter als Wasser, beschrieben. Ich habe es nach folgendem Verfahren gewonnen.

30 g Magnesium und 500 ccm absoluter Äther werden in einen 1 l fassenden Kolben gebracht. Dieser wird in eine Eis-Kochsalz-Kältemischung eingebettet und mit einem Rückflußkühler verbunden, dessen oberes Ende durch ein Chlorcalcium-Rohr verschlossen ist. Das Magnesium wird durch Einleiten von gut getrocknetem Brommethylgas in  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  übergeführt. Nach beendeter Auflösung des Metalls werden unter fortwährender Kühlung und Schütteln 50 g Siliciumtetrachlorid (Kahlbaum), mit einem gleichen Volumen wasserfreien Äthers vermischt, tropfenweise zugesetzt. Gegen Ende dieser Operation, die etwa 1 Stunde beansprucht, entmischt sich die anfangs homogene Flüssigkeit in 2 Schichten. Die obere ist eine klare Ätherlösung, die untere eine grauschwarze, ölige Flüssigkeit, die bald zu erstarren beginnt und nach mehrstündigem Stehen in eine kompakte Krystallmasse von Chlorbrommagnesium-Ätherat (nach Menschutkins Terminologie<sup>3)</sup>) übergeht. Nach 2-stündigem Sieden unter Rückfluß werden die Magnesiumsalze durch vorsichtigen Zusatz von mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser gelöst. Um der dabei eintretenden Wärmeentwicklung entgegenzuwirken, ist auch hier starke Kühlung nötig. Die ätherische Schicht wird am besten mit einem Heber von der klaren Salzlösung abgetrennt. Es ist natürlich nicht möglich, den in der Ätherlösung enthaltenen Siliciumkohlenwasserstoff durch Destillation zu isolieren. Um ihn zu trennen, habe ich mir seine Unlöslichkeit in konzentrierter Schwefelsäure zunutze gemacht. Man läßt also die gut abgekühlte Ätherlösung langsam in einen Kolben mit 500 ccm konzentrierter Schwefelsäure, die sich ebenfalls in einer Kältemischung befindet, einfließen. Während der Äther unter Bildung von Äthylschwefelsäure in die Schwefelsäure übergeht, scheidet sich eine farblose, darin unlösliche obere Schicht ab. Durch

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 83, 421 [1911].    <sup>2)</sup> A. 136, 203 [1865].

<sup>3)</sup> Z. a. Ch. 49, 34.

Einsenken des Kolbens in ein Wasserbad und langsame Erwärmung wird diese sehr flüchtige Flüssigkeit unter Benutzung eines gut wirkenden Kühlers in eine eisgekühlte Vorlage, am besten einen Fraktionierkolben, überdestilliert. Um event. mit übergegangenen Äther wegzuschaffen, schüttelt man das Destillat mit konzentrierter Schwefelsäure und reinigt es schließlich durch fraktionierte Destillation. Die Flüssigkeit siedet zum größten Teil zwischen 25—29°. Aus dieser Portion, die etwa 13.2 g wiegt, wird Tetramethyl-silican in reinem Zustande als eine Hauptfraktion vom Sdp. 761.4 mm 26—27° (korr.) erhalten.

0.2418 g Sbst.: 0.4802 g CO<sub>2</sub>, 0.2955 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>Si. Ber. C 54.3, H 13.7.

Gef. » 54.2, » 13.6.

Dampfdichte-Bestimmung nach V. Meyer. Heizmittel: Toluol.

0.1029 g Sbst.: 28.1 ccm Luft (19°, 761 mm).

Ber. D = 3.05, M.-V. 88.3.

Gef. » = 3.10, » 89.7.

Der Siedepunkt des gewonnenen Produkts weicht von dem von Friedel und Crafts gefundenen um nicht weniger als 4° ab. Die Ursache dieses Umstandes ist schwer zu finden, da auch die von ihnen angeführten Analysen und die Dampfdichte-Bestimmung gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten zeigen. Die Zuverlässigkeit meiner Siedepunktsbestimmung dürfte jedoch ziemlich groß sein, denn es standen mir bei deren Ausführung etwa 14 g Flüssigkeit zur Verfügung. Als Nebenprodukt bei dieser Synthese erhält man eine kleine Menge einer in konzentrierter Schwefelsäure löslichen Substanz, die unter Abscheidung von Siliciumdioxid verbrennt. Diese wird dadurch isoliert, daß die Ätherschwefelsäure in kleinen Portionen unter Abkühlung in das doppelte Volumen Wasser gegossen wird. Dabei scheidet sich eine Ätherschicht ab, die nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Destillieren einen Rückstand (etwa 2.5—3 g) gibt, dessen Siedepunkt kontinuierlich von 95—175° steigt. Es scheint hier also kein einheitlicher Körper vorzuliegen.

Trimethyl-äthyl-silican, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Diese Verbindung wurde nach der Gleichung: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.SiCl<sub>2</sub> + 3 CH<sub>3</sub>.MgBr = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 3 MgClBr in folgender Weise erhalten:

53 g (1 Mol.) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.SiCl<sub>2</sub> (Sdp. 97—103°), nach Kipping<sup>1)</sup> dargestellt, wurden mit dem doppelten Volumen absoluten Äthers verdünnt und langsam

<sup>1)</sup> Soc. 91, 214 [1907].

zu einer Lösung von 3.3 Mol.  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  (aus 26 g Mg bereit) in 500 ccm Äther zugegeben. Nach vollendetem Zusatz, welcher unter Schütteln und Kühlen mit Eis stattfand, entmischte sich die schwarzgraue Flüssigkeit unter schwacher Wärmeentwicklung in 2 Schichten, von welchen die untere bald zu einer krystallinischen Masse von Chlorbrommagnesium-Ätherat erstarrte. Diese wurde nach 2-stündigem Sieden durch allmähliches Zufügen von mit Schwefelsäure versetztem Wasser in Lösung gebracht, die ätherische Schicht von der Salzlösung getrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde dann unter Benutzung eines Dephlegmators mit 2 Kugeln abdestilliert. Die Destillation wurde abgebrochen, als die Temperatur anfang, den Siedepunkt des Äthers zu übersteigen. Der abdestillierte Äther gab nach einer wiederholten Destillation einen höher siedenden Rückstand, der mit der Hauptmenge vereinigt wurde. Beim Schütteln dieses noch ätherhaltigen Rohprodukts mit konzentrierter Schwefelsäure<sup>1)</sup> blieb eine farblose Flüssigkeit darin ungelöst, deren Gewicht 14.5 g betrug. Sie siedete zwischen  $62-70^\circ$  und wurde durch Fraktionieren gereinigt. Die Hauptfraktion vom Sdp.  $62.5-63.5^\circ$  wog 8.3 g und dürfte die gewünschte Verbindung in reinem Zustande sein. Die Analyse einer Fraktion vom Sdp. 756.4 mm  $62.6-63.4^\circ$  (korr.) ergab:

0.1747 g Sbst.: 0.3754 g  $\text{CO}_2$ , 0.2164 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{Si}$ . Ber. C 58.6, H 13.8.

Gef. » 58.6, » 13.8.

Dampfdichte-Bestimmung nach V. Meyer (Heizmittel: Toluol).

0.1067 g Sbst.: 25.1 ccm Luft ( $14.5^\circ$ , 749 mm).

Ber. D = 3.54, M.-V. 102.3.

Gef. » = 3.58, » 103.5.

Bei einer vorbereitenden Synthese unter Verwendung von Methylmagnesiumjodid statt -bromid wurden nur 2.4 g Rohprodukt aus 29 g  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_2$  gewonnen.

### Tetraalkylsilicane von der empirischen Zusammensetzung: $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Si}$ .

Von den drei theoretisch möglichen Siliciumkohlenwasserstoffen mit dieser Zusammensetzung konnte die Synthese der beiden folgenden durchgeführt werden.

Trimethyl-*n*-propyl-silican,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(n-\text{C}_3\text{H}_7)$ .

Diese Verbindung wurde nach der Gleichung:  $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{SiCl}_3 + 3 \text{CH}_3 \cdot \text{MgBr} = \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{Si}(\text{CH}_3)_3 + 3 \text{MgClBr}$  erhalten. 50 g (1 Mol.)  $n-\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{SiCl}_3$  vom Sdp.  $123-126^\circ$ , nach Melzer<sup>2)</sup> dargestellt, wurden

<sup>1)</sup> Die Schwefelsäure nahm bei dieser, wie bei den folgenden Synthesen von Tetraalkylsilicänen 1-2 g siliciumorganischer Flüssigkeit ohne konstanten Siedepunkt auf.

<sup>2)</sup> B. 41, 3390 [1908].

mit dem gleichen Volumen Äther verdünnt und langsam zu einer ätherischen Lösung von 3.3 Mol.  $\text{CH}_3\text{MgBr}$ , aus 22.6 g Mg bereitet, hinzugefügt. Die Reaktion verlief wie bei der Darstellung des Trimethyläthylsilicans, und das Rohprodukt wurde einer ähnlichen Behandlung unterworfen. Der in konzentrierter Schwefelsäure unlösliche Teil betrug 25.5 g und siedete zwischen  $87-90^\circ$ . Das Gewicht der Hauptfraktion vom Sdp.<sub>759.8 mm</sub>  $89.3-89.6^\circ$  (korr.) war 13.5 g.

0.1319 g Sbst.: 0.2988 g  $\text{CO}_2$ , 0.1665 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Si}$ . Ber. C 61.9, H 13.9.

Gef. » 61.8, » 14.0.

#### Dimethyl-diäthyl-silican, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

Die Darstellung dieser Verbindung gelingt nach folgender Reaktion:  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2 + 2\text{CH}_3\text{MgJ} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2 + 2\text{MgClJ}$ . Zu einer Lösung von 2.5 Mol. Methylmagnesiumjodid (aus 9.8 g Magnesium bereitet) in 200 ccm Äther wurde allmählich eine Mischung von 24.5 g (1 Mol.) Diäthylsiliciumdichlorid und dem dreifachen Volumen Äther zugegeben. Das Alkylsiliciumchlorid hatte den Sdp.  $125-133^\circ$  und war nach Martin und Kipping<sup>1)</sup> (Methode I) dargestellt. Eine nur schwache Wärmeentwicklung zeigte das Eintreten der Reaktion an. Erst nach beendetem Zusatz schied sich das Chlorjodmagnesium-Ätherat als ein schweres Öl aus, welches bei mehrstündigem Erhitzen nicht völlig erstarrte. Die Ätherlösung, die in gewöhnlicher Weise von den Magnesiumsalzen getrennt wurde, enthielt eine siliciumorganische Flüssigkeit vom Sdp.  $95-110^\circ$ . Die Hauptmenge (ca. 6 g) siedete nach mehrmaligem Destillieren über Natrium zwischen  $95-96^\circ$ . Eine Analyse des zwischen  $95.5-96.0^\circ$  (korr.) bei 759.8 mm übergegangenen Teiles ergab:

0.1546 g Sbst.: 0.3500 g  $\text{CO}_2$ , 0.1995 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Si}$ . Ber. C 61.9, H 13.9.

Gef. » 61.7, » 14.3.

#### Tetraalkylsilicane von der empirischen Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{Si}$ .

Sieben isomere Verbindungen sind hier theoretisch möglich. Die Darstellungsweise von zweien derselben ist unten angegeben. Eine dritte konnte ich nicht in reinem Zustande erhalten.

##### Trimethyl-*n*-butyl-silican, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(n\text{-C}_4\text{H}_9)$ .

Um zu dieser Verbindung zu kommen, kann man von dem vorher nicht bekannten *n*-Butylsiliciumtrichlorid ausgehen.

<sup>1)</sup> Soc. 95, 311 [1909].

Darstellung des  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{.SiCl}_3$ .

Eine aus 20.5 g<sup>1)</sup> Magnesium, 200 ccm absolutem Äther und 100 g  $n$ -Butylbromid (Kahlbaum) erhaltene Lösung von  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$  wurde in kleinen Portionen zu einer Mischung von 125 g  $\text{SiCl}_4$  und 250 ccm absolutem Äther gegeben. Beim ersten Zusatz nahm die Flüssigkeit eine braungelbe Farbe an und wurde durch Magnesiumsalze getrübt, die sich an den Wänden des Kolbens absetzten. Dieser war in Eiswasser getaucht und wurde nach jeder Zugabe von Grignardschem Reagens kräftig geschüttelt. Die Salze schieden sich teils in fester Form, teils als Öl aus, welches nach 12-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur ganz zu einer Krystallmasse erstarrt war. Nach 2-stündigem Sieden wurde die braungelbe Ätherlösung abgegossen und die Magnesiumsalze mit absolutem Äther extrahiert. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand wurde fraktioniert, was, wie bei allen anderen Verbindungen, die an Silicium gebundenes Halogen enthalten, unter sorgfältigem Abschluß von Luftfeuchtigkeit vorgenommen werden muß. Die Hauptmenge des Produkts, 86.5 g, siedete zwischen 147—151°. Die Gewichte niedriger (<147°) und höher (151—235°) siedender Fraktionen betragen 16 bzw. 21 g. Obgleich die Hauptfraktion also innerhalb eines ziemlich engen Temperaturgebietes übergeht, war es mir nicht möglich, die betreffende Verbindung in ganz reinem Zustande zu erhalten. Eine Chlorbestimmung der reinsten Fraktion vom Sdp. 148.5—149.5° ergab aus 0.2924 g Substanz 0.6512 g  $\text{AgCl}$ . Ber. Cl 55.50. Gef. Cl 55.10. Das gewonnene Produkt muß indessen ohne Zweifel wesentlich aus  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{.SiCl}_3$  bestehen. Es ist eine in feuchter Luft rauchende Flüssigkeit vom spez. Gew. bei  $\frac{15}{4} = 1.169$ , die durch Einwirkung von Wasser schnell unter Bildung eines weißen, amorphen Körpers, vermutlich  $n$ -Butylsiliconsäure,  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{.SiO OH}$ , hydrolysiert wird.

Darstellung von Trimethyl- $n$ -butyl-silican.

30 g (1 Mol.)  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SiCl}_3$  (Sdp. 148.5—151°), mit dem gleichen Volumen Äther verdünnt, wurden langsam in eine ätherische Lösung von 3.2 Mol.  $\text{CH}_3\text{MgBr}$ , aus 12.4 g Magnesium bereitet, getropft. Die Umsetzung verlief ganz wie bei den oben beschriebenen Synthesen dieser Art, und das Reaktionsprodukt wurde in derselben Weise isoliert. Der in konzentrierter Schwefelsäure ungelöst gebliebene Teil betrug 17.5 g und siedete zwischen 110—118°. Die Analyse der Hauptfraktion (11.4 g) vom Sdp. 758.9 mm 115.0—115.2° (korr.) ergab:

0.1553 g Sbst.: 0.3681 g  $\text{CO}_2$ , 0.1978 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{Si}$ . Ber. C 64.4, H 13.9.

Gef. » 64.6, » 14.2.

<sup>1)</sup> Diese Quantität bildet im Verhältnis zu der verwendeten Butylbromid-Menge einen Überschuß von 2.8 g.

### Versuch, Trimethyl-isobutyl-silican darzustellen.

Das Ausgangsmaterial bei dieser Synthese war das früher nicht beschriebene Isobutyl-siliciumtrichlorid,  $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{.SiCl}_3$ .

Diese Verbindung wird ganz analog dem  $n$ -Butylderivat hergestellt. Aus 116 g  $\text{SiCl}_4$  und 1 Mol. Isobutylmagnesiumbromid, aus 16.6 g Magnesium bereitet, wurden 99 g Rohprodukt, wovon 79.5 g zwischen  $138\text{--}143^\circ$  siedeten, gewonnen. Die Isolierung des  $iso\text{-C}_4\text{H}_9\text{SiCl}_2$  in reiner Form scheint indessen auf dieselben Schwierigkeiten wie bei der  $n$ -Butylverbindung zu stoßen. Die Bestimmungen des Chlorgehaltes der reinsten Fraktionen gaben nur Zahlen um etwa 1 % geringer als die theoretischen.

0.1169 g Subst. (Sdp.  $139.5\text{--}140.5^\circ$ ): 0.2578 g AgCl.

Ber. Cl 55.5. Gef. Cl 54.6.

Der größte Teil des gebildeten Produkts dürfte aber ohne Zweifel aus der fraglichen Verbindung bestehen. Sie ist eine in feuchter Luft rauchende Flüssigkeit vom spez. Gew.  $\frac{15}{4} = 1.161$ , die durch Wasser unter Bildung einer zähflüssigen, weißen Masse, wahrscheinlich  $iso$ -Butylsiliconsäure,  $iso\text{-C}_4\text{H}_9\text{.SiOH}$ , zersetzt wird.

Beim Versuch, Trimethyl-isobutyl-silican durch Einwirkung von  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  auf  $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{SiCl}_3$  darzustellen, wurde eine sehr konstant siedende Flüssigkeit vom Sdp.  $758.0\text{ mm } 107.9\text{--}108.2^\circ$  in guter Ausbeute erhalten. Obwohl sie zwar zum größten Teile aus dem genannten Siliciumkohlenwasserstoff bestand, ist doch das Produkt durch einen kohlenstoffreicheren Körper verunreinigt. Eine Analyse gab nämlich einen Kohlenstoffgehalt, der um 0.7 % den berechneten überstieg.

### Dimethyl-äthyl- $n$ -propyl-silican, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(n\text{-C}_3\text{H}_7)$ .

Als Ausgangsmaterial bei der Darstellung dieses Siliciumkohlenwasserstoffs wurde Äthyl- $n$ -propyl-siliciumdichlorid verwendet.

#### Darstellung von $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{SiCl}_2$ .

Um zu dieser Verbindung zu gelangen, kann man zwei verschiedene Wege einschlagen. Entweder wird ein Chloratom in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$  durch Propyl oder ein Chloratom in  $\text{C}_3\text{H}_7\text{SiCl}_3$  durch Äthyl ersetzt. Ich habe die letztgenannte Methode geprüft. Zu 56 g  $\text{C}_3\text{H}_7\text{SiCl}_3$  (Sdp.  $123\text{--}127^\circ$ ), mit 150 ccm absolutem Äther vermischt, wurde eine ätherische Lösung von 1.2 Mol.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  (aus 9.2 g Magnesium bereitet) allmählich zugegeben. Der Zusatz wurde unter Kühlen und Schütteln vorgenommen. Die Magnesiumsalze schieden sich als Öl aus, das jedoch bald erstarrte. Nach 3-stündigem Sieden wurde die Ätherlösung von der Salzmasse abgegossen und diese mit Äther aus-



gelaugt. Die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückgebliebene Flüssigkeit wurde fraktioniert und lieferte folgende Schlußfraktionen:

Fraktion 1	. . .	Sdp. 125—152°,	Gewicht 8 g
» 2	. . .	» 152—154°,	» 10 »
» 3	. . .	» 154—156°,	» 8 »
» 4	. . .	» 156—158°,	» 8 »
» 5	. . .	» 158—180°,	» 14 »

Eine Analyse der Fraktion 2 ergab:

0.1131 g Sbst.: 0.1441 g CO<sub>2</sub>, 0.0761 g H<sub>2</sub>O. — 0.2543 g Sbst.: 0.4183 g AgCl.

C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>Si. Ber. C 35.0, H 7.1, Cl 41.4.

Gef. » 34.7, » 7.5, » 40.7.

In Erwägung der Schwierigkeiten, die die Darstellung von reinen Alkylsiliciumchloriden dieses Typus zu bieten scheint, habe ich auf weitere Versuche, den Reinheitsgrad des erhaltenen Produkts zu erhöhen, verzichtet. Der Hauptbestandteil der Fraktionen 2—4 dürfte mit Bestimmtheit die gewünschte Verbindung sein. Sie ist eine farblose, an feuchter Luft rauchende Flüssigkeit vom spez. Gew.  $\frac{15}{4} = 1.048$ , die von Wasser unter Bildung eines Öles, wahrscheinlich Äthyl-propylsilicon,  $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix} > \text{SiO}$ , hydrolysiert wird.

Darstellung von Dimethyl-äthyl-propyl-silican.

21.3 g (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)SiCl<sub>2</sub> vom Sdp. 152—158°, mit 50 ccm Äther verdünnt, wurden langsam zu einer ätherischen Lösung von 2.3 Mol. CH<sub>3</sub>MgBr, aus 7.2 g Magnesium bereitet, zugesetzt. Der in konzentrierter Schwefelsäure unlösliche Teil des Reaktionsprodukts wog 13.3 g und siedete zwischen 115—145°. Die Hauptfraktion vom Sdp. 759.4 mm 120.0—122.0° (korr.) wurde analysiert.

0.1621 g Sbst.: 0.3836 g CO<sub>2</sub>, 0.2059 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>18</sub>Si. Ber. C 64.4, H 13.9, Si 21.7.

Gef. » 64.5, » 14.1, — .

### Tetraalkylsilicane von der empirischen Zusammensetzung C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>Si.

Achtzehn Strukturisomeren dieser Art sind denkbar. Außer dem bereits bekannten Tetraäthylsilican habe ich zwei neue dargestellt. Es war mir nicht möglich, ein drittes in reiner Form zu erhalten.

Trimethyl-isoamyl-silican, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si(*i*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>).

Das Ausgangsmaterial bei dieser Synthese war *i*-Amylsiliciumtrichlorid, dessen Darstellung von Melzer<sup>1)</sup> angegeben ist. 30 g

<sup>1)</sup> B. 41, 3392 [1908].

$C_8H_{11}SiCl_3$  vom Sdp. 17 mm 56.0°, mit 60 ccm Äther verdünnt, wurden langsam in eine ätherische Lösung von 3.2 Mol.  $CH_3MgBr$ , aus 11.5 g Magnesium bereitet, hineingetropt. Der in konzentrierter Schwefelsäure unlösliche Teil des Rohprodukts betrug 19 g und gab beim Fraktionieren eine Hauptfraktion vom Sdp. 759.4 mm 131.0—132° (korr.).

0.1706 g Subst.: 0.4167 g  $CO_2$ , 0.2152 g  $H_2O$ .

$C_8H_{20}Si$ . Ber. C 66.5, H 14.0.

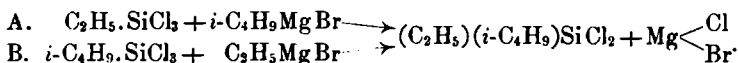
Gef. » 66.6, » 14.0.

Dimethyl-äthyl-isobutyl-silican,  $(CH_3)_2Si(C_2H_5)(i-C_4H_9)$ .

Das Ausgangsmaterial bei der Darstellung dieses Siliciumkohlenwasserstoffs war:

Äthyl-isobutyl-siliciumdichlorid,  $(C_2H_5)(i-C_4H_9)SiCl_2$ .

Wie beim Äthyl-propyl-siliciumdichlorid kann man an zwei Möglichkeiten für die Gewinnung dieser Verbindung denken, die durch folgende Gleichungen versinnlicht werden:



Ich habe diese beiden Reaktionen geprüft.

A. Eine absolut-ätherische Lösung von 1.2 Mol.  $i-C_4H_9MgBr$ , aus 10 g Magnesium bereitet, wurde allmählich zu 55 g  $C_2H_5SiCl_3$  (Sdp. 97—103°), mit 200 ccm Äther verdünnt, zugesetzt. Die ausgeschiedenen Magnesiumsalze wurden nach 3-stündigem Sieden von der Ätherlösung getrennt und mit Äther extrahiert. Der nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltene Rückstand wurde mit folgendem Resultat fraktioniert:

Fraktion 1 . . .	Sdp. 100—170°	Gewicht 21.5 g
» 2 . . .	» 170—178°	» 13.2 »
» 3 . . .	» 178—230°	» 12.0 »

Eine Bestimmung des Chlorgehaltes in Fraktion 2 gab 34.8 %, also einen von dem theoretischen, 38.3 %, sehr abweichenden Wert. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß die gewünschte Verbindung den Hauptbestandteil dieser Fraktion bildet.

B. Zu einer Mischung von 50 g  $i-C_4H_9SiCl_3$  vom Sdp. 138—143° und 150 ccm absolutem Äther wurde eine ätherische Lösung von  $C_2H_5MgBr$ , aus 7.8 g Magnesium bereitet, in kleinen Portionen zugesetzt. Nach 12-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur und 3-stündigem Sieden wurde die Ätherlösung von den auskrystallisierten Magnesiumsalzen abgegossen und diese dreimal mit wasserfreiem Äther ausgelaugt. Die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Flüssigkeit wurde in folgende Fraktionen zerteilt:

Fraktion 1 . . .	Sdp. 140—168°,	Gewicht 3.5 g
» 2 . . .	» 168—170°,	» 16.0 »
» 3 . . .	» 170—174°,	» 3.3 »
» 4 . . .	» 174—215°,	» 8.0 »

Eine Analyse der Hauptfraktion Nr. 2 ergab:

0.1434 g Sbst.: 0.2074 g CO<sub>2</sub>, 0.1042 g H<sub>2</sub>O. — 0.0946 g Sbst.: 0.1426 g Ag Cl.

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>Si. Ber. C 38.9, H 7.6, Cl 38.3.  
Gef. » 39.4, » 8.1, » 37.3.

Spez. Gewicht der Fraktion 2 bei  $\frac{15}{4}$  = 1.028.

Die Ausbeute an den Fraktionen, in denen das Äthyl-isobutyl-siliciumdichlorid zweifellos als Hauptbestandteil enthalten ist, ist deutlich nach der Methode B größer als bei A. Die Aussicht, den Körper durch fraktionierte Destillation in reinem Zustande zu erhalten, scheint indessen ganz gering. Die reinsten Fraktionen aus der Synthese B sind also bei der Darstellung von Dimethyl-äthyl-isobutyl-silican verwendet worden.

23 g (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)SiCl<sub>2</sub> vom Sdp. 165—174°, mit 50 ccm Äther vermischt, wurden langsam in eine ätherische Lösung von 2.3 Mol. CH<sub>3</sub>MgBr, aus 6.9 g Mg bereitet, gebracht. Nach gewöhnlicher Behandlung des Reaktionsproduktes wurden 14.3 g in konzentrierter Schwefelsäure unlösliche Flüssigkeit gewonnen, die zwischen 130—145° siedete. Die Hauptfraktion, 6 g, ging bei 760.0 mm von 137.0—139.0° (korr.) über.

0.1880 g Sbst.: 0.4591 g CO<sub>2</sub>, 0.2361 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>Si. Ber. C 66.5, H 14.0.  
Gef. » 66.6, » 14.0.

#### Versuch, Dimethyl-dipropyl-silican darzustellen.

Zwei Versuche, das Dipropyl-siliciumdichlorid zu erhalten, führten nur zu Produkten, aus denen die Verbindung nicht in reiner Form isoliert werden konnte. Der Chlorgehalt der Hauptfraktionen war stets über 1.5%, geringer als der berechnete. Das durch Einwirkung von CH<sub>3</sub>MgBr auf dieses unreine Ausgangsmaterial gewonnene Produkt besteht gewiß hauptsächlich aus Dimethyl-dipropyl-silican. Es siedete ziemlich konstant zwischen 140—142°, enthielt aber eine kohlenstoffreichere Substanz, die den Kohlenstoffgehalt um etwa 0.8% über den theoretischen erhöhte und durch Destillation nicht weggeschafft werden konnte.

#### Tetraäthyl-silican, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Si.

Äthylmagnesiumbromid im großen Überschuß wurde mit Siliciumtetrachlorid in gewöhnlicher Weise zur Reaktion gebracht, und das Rohprodukt durch Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure gerei-

nigt. Das in guter Ausbeute erhaltene Tetraäthylsilican siedete zum größten Teil zwischen 152.8—153.2° (korr.) bei 758.5 mm (frühere Angaben 153°<sup>1)</sup> bzw. 154—155°<sup>2)</sup>), und die Analyse stimmte mit der berechneten Zusammensetzung gut überein. Eine Bestimmung des spezifischen Gewichtes bei 0° ergab 0.7802. Die von Ladenburg<sup>3)</sup> bei derselben Temperatur gefundene Zahl 0.8341 muß fehlerhaft sein.

#### Eigenschaften der Tetraalkyl-silicane.

Die in dieser Mitteilung erwähnten Siliciumkohlenwasserstoffe zeigen alle in äußerer Hinsicht eine große Ähnlichkeit mit den aliphatischen, flüssigen Kohlenwasserstoffen. Sie sind leicht flüchtige Flüssigkeiten mit einem besonderen, an Ligroin oder Petroleum erinnernden Geruche. Gegen mehrere, sonst kräftig wirkende Reagenzien sind sie sehr beständig, sie werden z. B. von konzentrierter Schwefelsäure oder Alkalien nicht nennenswert angegriffen. Konzentrierte Salpetersäure oxydiert sie erst bei hoher Temperatur. Der Wasserstoff wird durch Chlor schon in der Kälte, durch Brom erst beim Erwärmen substituiert. Alle Tetraalkylsilicane sind leicht entzündlich und verbrennen mit leuchtender Flamme unter Abscheidung von Siliciumdioxid. Mit Luft oder Sauerstoff in Gasform gemischt, explodieren sie beim Erhitzen.

In der folgenden Tabelle sind die Siedepunkte, spezifischen Gewichte bei 15°, spezifischen Volume und Molekularvolume der oben beschriebenen Tetraalkylsilicane zusammengestellt.

Empirische Zusammensetzung	Konstitution	Sdp. (korr.) bei ca. 760 mm	Spez. Gew. bei 15°/4°	Spez. Volum bei 15°	Molekularvolum bei 15°
C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> Si	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si	26.5°	0.6510	1.5361	135.7
C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> Si	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	63.0°	0.6901	1.4491	148.3
C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> Si	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si( <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	89.5°	0.7063	1.4158	164.7
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	95.8°	0.7214	1.3862	161.3
C <sub>7</sub> H <sub>18</sub> Si	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	115.1°	0.7227	1.3837	180.4
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )( <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	121.0°	0.7347	1.3611	177.4
C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> Si	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si( <i>i</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> )	131.5°	0.7322	1.3657	197.2
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	138.0°	0.7463	1.3399	193.5
	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> Si	153.0°	0.7694	1.2997	187.7

<sup>1)</sup> A. 127, 28 [1863].

<sup>2)</sup> Soc. 79, 456 [1901].

<sup>3)</sup> A. 164, 330 [1872].

Aus der Tabelle geht u. a. hervor, daß die Siedepunkte niedriger liegen und die Molekularvolumen bei denjenigen Isomeren größer sind, in denen eine größere Anzahl Methylgruppen direkt an Silicium gebunden ist.

Außer den beiden in der Tabelle aufgeführten Tetraalkylsilicänen,  $C_6H_{16}Si$ , kennt man noch einen tertiären Siliciumkohlenwasserstoff von der gleichen prozentischen Zusammensetzung, nämlich Triäthylsilican,  $(C_2H_5)_3SiH$ <sup>1)</sup>. Der Siedepunkt desselben liegt bei  $107^\circ$ , also nicht unbedeutend höher als derjenige der isomeren Alkylsilicane mit quartärem Siliciumatom. Dieses Verhältnis stimmt folglich mit dem zwischen tertiären und quartären Kohlenwasserstoffen bestehenden überein. In chemischer Hinsicht weicht das Triäthylsilican von den Isomeren bedeutend ab, was auf der Beweglichkeit des unmittelbar an Silicium gebundenen Wasserstoffatoms beruht.

Von quartären, aliphatischen Kohlenwasserstoffen sind nur drei, Tetramethyl-, Trimethyl-äthyl- und Dimethyl-diäthyl-methan, bekannt. Die in der Literatur zugänglichen physikalischen Konstanten dieser Verbindungen sind zum Vergleich mit denjenigen analoger Siliciumkohlenwasserstoffe in folgender Tabelle zusammengestellt. Auch der dem Triäthylsilican entsprechende Kohlenwasserstoff ist aufgeführt.

Kohlenwasserstoffe	Siedepunkt	Spez. Gew. bei $0^\circ$	Spez. Gew. bei $0^\circ$	Siedepunkt	Siliciumkohlenwasserstoffe
$(CH_3)_4C$	$9.0^\circ$	—	0.6674	$26.5^\circ$	$Si(CH_3)_4$
$(CH_3)_3C(C_2H_5)$	$49.6^\circ$	0.6662	0.7042	$63.0^\circ$	$(CH_3)_3Si(C_2H_5)$
$(CH_3)_2C(C_2H_5)_2$	$86.5^\circ$	0.7111	0.7344	$95.8^\circ$	$(CH_3)_2Si(C_2H_5)_2$
$(C_2H_5)_3CH$	$96.5^\circ$	—	0.7510	$107.0^\circ$	$HSi(C_2H_5)_3$

Es ist meine Absicht, die Tetraalkylsilicane auch in optischer Hinsicht zu untersuchen.

Upsala, Chemisches Universitätslaboratorium, Juni 1911.

<sup>1)</sup> A. 164, 327 [1872].