

51. Geoffrey Martin:
Dibenzyl- und Diphenyl-silicole und -silicone.

(Eingegangen am 3. Januar 1912.)

Die erste Untersuchung der Dibenzyl- und Diphenyl-silicole und -silicone ist von Dilthey¹⁾ ausgeführt worden; seine Arbeit wurde dann später von Robison und Kipping²⁾ weiter ausgedehnt. Einer Anregung durch Hrn. Prof. Kipping folgend, habe ich mich in seinem Laboratorium dem eingehenderen Studium dieser und ähnlicher Verbindungen zugewandt; an der experimentellen Bearbeitung des Problems hat sich Hr. Prof. Kipping jedoch nicht beteiligt, so daß ich allein die Verantwortung für die im Folgenden mitgeteilten Ergebnisse zu übernehmen habe. Die erzielten positiven Resultate möchte ich mit seiner Erlaubnis schon jetzt veröffentlichen, da ich mich gezwungen sehe, auf die weitere Ausdehnung der Untersuchung zu verzichten; Hr. Prof. Kipping wird die Versuche jedoch noch fortsetzen.

Überführung der isomeren Dibenzyl-silicole in einander.

Wie bereits Robison und Kipping (l. c.) mitgeteilt haben, existiert das Dibenzyl-silicol, $\text{Si}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OH})_2$, in zwei verschiedenen Formen, von denen die eine bei 101° schmilzt und in Ätzkali löslich ist, während die andere sich bereits bei 74° verflüssigt und von Kalilauge nicht aufgenommen wird. Mit der letzteren Modifikation ist die schon früher von Dilthey³⁾ erwähnte Substanz identisch. Sie läßt sich auf Grund der von mir gemachten Beobachtungen auf folgendem Wege in das höher schmelzende Isomere überführen: Man nimmt das tiefer schmelzende Dibenzylsilicol in möglichst wenig Methyl- oder Äthylalkohol auf und fügt das ungefähr 10-fache Volumen 5-prozentiger Kalilauge hinzu. Hierbei erhält man eine klare Lösung, aus der sich beim Ansäuern mit Essigsäure ein dicker, gelatinöser Niederschlag abscheidet, der nach dem Trocknen an der Saugpumpe, zweimaligem Auflösen in Äther und Wiederausfällen mit dem doppelten Volumen leichten Petroläthers bereits erheblich höher als 74° schmilzt und in völlig reinem Zustande erst bei 101° flüssig wird.

Dibenzyl-silicone, $\text{SiO}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Wird eine Lösung des Dibenzylsilicols vom Schmp. 101° in 5-prozentiger Kalilauge mehrere Tage lang der Einwirkung der atmo-

¹⁾ B. **37**, 1139 [1904]; **38**, 4132 [1905].

²⁾ Soc. **93**, 439 [1908].

³⁾ B. **38**, 4135 [1905].

sphärischen Kohlensäure ausgesetzt, so setzt sie eine weiche, klebrige Masse ab, die in Äther, Petroläther, Acetanhydrid und Essigester leicht löslich ist.

Alle Versuche, diesen Stoff in krystallisierter Form zu gewinnen, schlugen fehl, da er sich immer wieder nur als plastische, durchsichtige Masse ausschied. Die bei 100° getrocknete Substanz gab jedoch bei der Analyse befriedigende Werte.

0.1604 g Sbst.: 0.0429 g SiO₂.

C₁₄H₁₄O₂Si. Ber. Si 12.5. Gef. Si 12.6.

Einen ebenfalls stimmenden Wert für Silicium lieferten auch ähnliche glas- oder gelatineartige Präparate, die bei 12-stündigem oder noch längerem Erhitzen von Diphenylsilicol mit Wasser im geschlossenen Gefäß auf 100° gewonnen worden waren; z. B.:

0.1561 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.0414 g SiO₂.

C₁₄H₁₄O₂Si. Ber. Si 12.5. Gef. Si 12.5.

Bei Molekulargewichtsbestimmungen, die ich mit zwei verschiedenen Proben solcher leimartigen Dibenzyl-silicone in Eisessig vornahm, erhielt ich die Werte 290 und 843.

Ein schon durch sein Aussehen von diesen glasartigen Massen vollkommen verschiedenes Dibenzyl-silicon bildete sich, als ich Dibenzyl-siliciumchlorid in verdünntes Ammoniak einfließen ließ und das so gewonnene Produkt mit Kalilauge extrahierte. Hierbei hinterblieb ein weicher, gummiartiger Rückstand, den ich noch alkalifeucht auf Filtrierpapier brachte und dann mehrere Monate an der Luft liegen ließ. Hierbei verwandelte sich das Produkt allmählich in einen festen, weißen Körper, der in Alkohol und Äther unlöslich war, von siedendem Anilin aber aufgenommen wurde. Die gründlich mit Alkohol und Äther ausgewaschene feste Substanz bildete nach dem Trocknen ein weißes, bei ungefähr 200° schmelzendes Pulver, das in seinem Aussehen und in seinen Eigenschaften dem weiter unten beschriebenen hochschmelzenden Diphenylsilicon sehr ähnlich war.

Für die Analyse wurde bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.2227 g Sbst.: 0.6048 g CO₂, 0.1258 g H₂O. — 0.1563 g Sbst.: 0.4261 g CO₂, 0.0863 g H₂O. — 0.2997 g Sbst.: 0.0821 g SiO₂.

C₁₄H₁₄O₂Si. Ber. C 74.2, H 6.2, Si 12.5.

Gef. » 74.0, 74.1, » 6.3, 6.1, » 12.8.

Die gleiche Substanz konnte ich später dann auch auf dem Wege darstellen, daß ich eine der beiden Modifikationen des Diphenylsilicols im Ölbade solange auf 140° erhitze, bis sie sich vollständig in das gelatineartige Diphenylsilicon umgewandelt hatte; als ich dann die durchscheinende, glasige Masse mit etwas Methylalkohol enthaltender Kalilauge überschichtete, verwandelte sie sich im Verlauf einiger

Wochen in den weißen festen Körper, der bereits oben beschrieben wurde.

Diphenyl-silicol, $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$.

Unter stetem kräftigem Durchrühren ließ ich eine bestimmte Menge reinen Diphenyl-siliciumchlorids, $(C_6H_5)_2SiCl_2$, in verdünntes Ammoniak oder auch in Wasser eintropfen. Hierbei setzte sich am Boden des Gefäßes eine weiße Masse ab, die auf einer porösen Platte getrocknet und dann aus Chloroform umgelöst wurde. Die so erhaltene Krystallmasse schmolz bei ungefähr 160° unter Aufschäumen (infolge Abspaltung von Wasser); der Schmelzpunkt schwankte etwas mit der Schnelligkeit des Erhitzens, und in einigen Fällen wurden auch Produkte gewonnen, die sich bereits bei 140° verflüssigten.

Die Substanz wurde bei 100° bis zur Konstanz des Gewichts getrocknet und dann analysiert.

0.1770 g Sbst.: 0.0494 g SiO_2 . — 0.2310 g Sbst.: 0.5590 g CO_2 , 0.0117 g H_2O .

$C_{12}H_{12}O_2Si$. Ber. Si 13.12, C 66.5, H 5.5.

Gef. » 13.1, » 66.0, » 5.6.

Das Produkt ist in Äther und Essigester leicht löslich; von Chloroform und Äthylendibromid wird es schwieriger, von leichtem Petroläther und von Schwefelkohlenstoff nur spärlich aufgenommen; Kalilauge löst es dagegen leicht.

Eine bei ungefähr 160° schmelzende Probe der Substanz wurde mit verdünnter Kalilauge behandelt und die Lösung dann mit Essigsäure oder Salzsäure versetzt. Hierbei schied sich ein Niederschlag ab, der auf einer porösen Platte getrocknet und dann aus Chloroform, welches ein wenig Essigester enthielt, umgelöst wurde. Die so erhaltene Krystallmasse schmolz unter Aufschäumen schon bei etwa 144° (der Schmelzpunkt erwies sich auch in diesem Fall etwas von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig); das Produkt dürfte allem Anschein nach mit dem von Dilthey¹⁾ beschriebenen Diphenylsilicol identisch sein, für welches sich der Schmp. 139° angegeben findet.

0.1374 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.3345 g CO_2 , 0.0693 g H_2O . — 0.1907 g Sbst.: 0.0536 g SiO_2 .

$C_{12}H_{12}O_2Si$. Ber. C 66.5, H 5.5, Si 13.12.

Gef. » 66.4, » 5.6, » 13.2.

Die bei etwa 140° schmelzende Substanz bestand aus kleineren Krystallen, als die erst bei 160° flüssig werdende Modifikation, doch war das allgemeine Aussehen in beiden Fällen das gleiche. Das

¹⁾ B. 37, 1141 [1904].

tiefer schmelzende Produkt war ferner in Chloroform etwas leichter löslich als das andere; doch sind beide Modifikationen in diesem Solvens nur mäßig löslich. Bei der Bestimmung des Molekulargewichts gaben beide Zahlen von ungefähr derselben Größenordnung (die Werte lagen zwischen 200 und 270).

Als das bei ungefähr 144° schmelzende Präparat in sehr wenig Methylalkohol gelöst, ein starker Überschuß gewöhnlicher Kalilauge hinzugefügt, 1—2 Minuten auf 30° erwärmt und dann mit Säuren ausgefällt wurde, schied sich eine weiße Masse ab, die nach dem Trocknen auf Ton und Umkrystallisieren den Schmp. 160° aufwies. Beim Schmelzen zeigte sich ebenfalls starkes Aufschäumen, und auch im übrigen schien die Substanz mit dem weiter oben beschriebenen Silicol vom gleichen Schmelzpunkt identisch zu sein. Wurde aber das bei etwa 140° flüssig werdende Silicol in Kalilauge ohne Zugabe von Alkohol gelöst, so fiel es beim Ansäuern unverändert (mit dem Schmp. 139°) wieder aus.

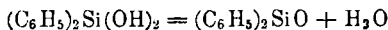
Beim mehrstündigen Erhitzen auf 100° blieb das bei 140°, wie auch das bei 160° schmelzende Silicol unverändert; steigerte man aber die Temperatur auf mehr als 110°, so verloren beide Substanzarten allmählich Wasser und verwandelten sich in das weiter unten beschriebene, leicht schmelzende Silicon.

Bis zum Flüssigwerden der Substanz war beispielsweise bei einer Probe vom Schmp. 144° erforderlich: 2-stündiges Erhitzen auf 110° oder 15 Minuten langes Erhitzen auf 120° oder 6 Minuten langes Erhitzen auf 130°. Nach dieser Zeit hatte sich dann das leimartige Silicon gebildet.

Das gleiche Verhalten zeigte im allgemeinen auch ein bei 160° schmelzendes Präparat; allerdings schien es, als ob diese Substanz gegenüber hohen Temperaturen etwas widerstandsfähiger war, als die andere.

In Bezug auf den Verlauf der Wasser-Abspaltung wurden auch einige quantitative Versuche durchgeführt:

0.3481 g Diphenylsilicol vom Schmp. ca. 140° verloren bei 3-stündigem Erhitzen auf 100° nur 0.0004 g an Gewicht. Bei 140° betrug der Gewichtsverlust nach 2½ Stdn. 10%, nach 3½ Stdn. 11.2% und nach 5½ Stdn. 13.2%, während sich für die Reaktion:



8.3% berechnen. — 0.1971 g der hierbei erhaltenen glasigen Masse ergaben 0.0624 g SiO₂, woraus sich für das Präparat ein Silicium-Gehalt von 14.9% berechnet, während die Formel C₁₂H₁₀SiO 14.3% Si erfordert.

bleibt das Diphenylsilicol mit feuchter, Salzsäure enthaltender Luft in Berührung, so verwandelt es sich im Verlauf einiger Tage in ein klebriges Silicon. Noch nasses, frisch gefälltes Diphenylsilicol, das eine Woche lang mit verdünnter Salzsäure stehen gelassen wurde, erschien nach dieser Zeit ebenfalls klebrig und war in Kalilauge unlöslich. Dieselbe Veränderung trat schneller ein, wenn man mit ver-

dünnter Salzsäure, die einige Tropfen Methylalkohol enthielt, erwärmte. Die so erhaltenen klebrigen Massen lieferten beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid eine aus Chloroform krystallisierende Substanz vom Schmp. 188°, die sehr wahrscheinlich mit Diltheys Diphenylsilicon (s. u.) identisch ist.

Versuche, Acetyl- oder Benzoylderivate des Silicols darzustellen, schlugen fehl.

Eine krystallinische Substanz vom Schmp. 100–111° kann man durch Lösen der bereits erwähnten Silicole vom Schmp. 140° bzw. 160° in Eisessig erhalten. Wenn man die Lösung dann nach Verlauf einiger Tage mit Wasser verdünnt und die hierdurch milchig getrübbte Flüssigkeit nochmals einige Tage sich selbst überläßt, so scheidet sich an den Wänden des Gefäßes langsam eine klebrige Masse ab. Bequemer gelangt man zu diesem Produkt, wenn man die ursprüngliche Eisessig-Lösung nach 2-tägigem Stehen in ein Vakuum über Ätzkali bringt; beim Verdunsten der Säure hinterbleibt dann eine viscosa Masse. Diese läßt sich durch Umlösen aus Äther in krystallinische Form bringen, doch gelingt dies nicht leicht, da sich hierbei meist nur glasige Massen abscheiden. Schöne Krystalle erhält man durch Aufnehmen solcher glasigen Präparate in Chloroform und Zufügen von soviel Ligroin vom Sdp. 50–80°, daß eben eine leichte wolkige Trübung erscheint. Läßt man dann das Ganze noch 30 Minuten stehen und rührt hiernach kräftig durch, so beginnt eine weiße, krystallinische Masse sich abzuscheiden, aus welcher allmählich schöne, vollkommen rein erscheinende Krystalle hervorgehen. Die durch Absaugen von der viscosen Mutterlauge befreiten Krystalle schmolzen unscharf bei etwa 100° und änderten diesen Schmelzpunkt auch nach wiederholtem Umlösen nicht. Die Krystalle waren in Kalilauge löslich und schäumten, rasch erhitzt, bei 170° auf unter Entwicklung leicht flüchtiger Dämpfe.

Eine mit Ligroin versetzte Chloroformlösung kleiner Mengen der ursprünglichen Krystalle, die in einem bedeckten Becherglase beiseite gestellt worden war, hatte nach einiger Zeit große, durchsichtige, flache Rhomben abgeschieden, die bei 106° schmolzen. Diese Krystalle wurden mit Essigsäure auf dem Wasserbade erwärmt, die Masse dann mit warmem Wasser abgespült, bei 100° getrocknet und schließlich aus Chloroform + niedrig siedendem Ligroin umgelöst. Die so erhaltenen Krystalle schmolzen bei 110° bzw. nach nochmaligem Umlösen bei 111°.

Diphenyl-silicone, $(C_6H_5)_2SiO$.

Dilthey¹⁾ hat zwei Formen eines trimolekularen Silicons von dieser Zusammensetzung beschrieben. Meine eigenen Versuche führten

¹⁾ B. 38, 4134 [1905].

zur Bestätigung seiner Angaben; in sehr kleinen Quantitäten erhielt ich hierbei auch zwei krystallinische Körper vom Schmp. 125° bzw. 186°, die mit dem Diltheyschen Silicon nicht identisch und wahrscheinlich bisher noch nicht beschrieben sind. Ich habe sie jedoch nicht in genügenden Mengen gewinnen können, um ihre Natur festzustellen.

Zu einem Diphenyl-silicon, das erst oberhalb 360° schmolz, kam ich auf folgenden Wegen:

1. Durch Erhitzen des Diphenylsilicols auf 140° und Überschichten der hierbei erhaltenen leimartigen Massen mit Methylalkohol enthaltender Kalilauge. Im Verlauf von einigen Tagen verwandelte sich der Firnis hierbei in eine weiße Substanz, die in Alkohol und Äther unlöslich war.

2. Die beim Umkrystallisieren des Diphenylsilicols aus Chloroform oder Äther abfallenden Mutterlaugen lieferten beim Eindunsten braune, gummiartige Massen, die sich bei mehrtägigem Stehen mit Methylalkohol enthaltender Kalilauge in einen rahmfarbigen Stoff verwandelten. Wurde letztere Substanz mit Äther extrahiert, so hinterließ sie einen weißen, in Äther unlöslichen Körper. Die in die ätherische Lösung übergegangenen Anteile erwiesen sich nach dem Umlösen aus Ligroin identisch mit dem krystallinischen Silicol von Dilthey, das bei 188° schmilzt.

3. Wird eine Lösung von Diphenylsilicol mehrere Stunden mit Kalilauge auf 100° erwärmt, so scheidet sie allmählich das hochschmelzende weiße Silicon in Form eines Pulvers ab. Kleine Mengen derselben Verbindung werden erhalten, wenn man die Ätzkali-Lösung des Silicols einige Tage der atmosphärischen Kohlensäure aussetzt. Hierbei bildet sich das klebrige, glasartige Silicon gleichzeitig mit gewissen Mengen von Diltheys bei 188° schmelzender Verbindung.

Das weiße Pulver läßt sich dadurch reinigen, daß man es mit Alkohol und Äther extrahiert, wodurch lösliche Verunreinigungen entfernt werden. Das Präparat ist praktisch unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Essigester, Glycerin und Acetophenon, scheint aber von Essigsäure in kleinen Mengen aufgenommen zu werden; auch in siedendem Phenol ist es etwas löslich. Die Substanz beginnt bei 300° zusammenzubacken, ist aber bei 360° noch nicht flüssig geworden und schmilzt erst unterhalb der dunklen Rotglut.

Verschiedene Proben wurden bei 100° getrocknet und gaben dann bei der Analyse die nachstehenden Zahlen:

I. 0.1767 g Sbst.: 0.4724 g CO₂, 0.0841 g H₂O. — II. 0.1546 g Sbst.: 0.0473 g SiO₂. — 0.1537 g Sbst.: 0.4040 g CO₂, 0.0718 g H₂O. — III. 0.1675 g Sbst.: 0.0505 g SiO₂.

C₁₂H₁₀OSt. Ber. Si 14.3, C 72.6, H 5.0.
Gef. » 14.4, 14.2, » 72.9, 71.9, » 5.2, 5.2.

Phenyl-benzyl-siliciumchlorid, $(C_6H_5)(C_6H_5.CH_2)SiCl_2$, wurde auf dem gebräuchlichen Wege dargestellt. Zur Einwirkung auf 70 g Benzyl-siliciumtrichlorid, $C_6H_5.CH_2.SiCl_3$ gelangten 54 g Brombenzol und 9 g Magnesium in trockenem Äther. Nachdem die energische Reaktion zu Ende gegangen war, erwärmte ich noch 3—4 Stunden auf dem Wasserbad, ließ das Gemisch dann über Nacht stehen und filtrierte die über dem ausgeschiedenen festen Körper stehende Lösung ab. Nach dem Absieden des Äthers wurde die hierbei hinterbleibende Flüssigkeit im Vakuum fraktioniert. Unter 74 mm Druck gingen unterhalb 260° 25 g eines bräunlichen Liquidums über; als letzteres nunmehr unter 100 mm Druck von neuem destilliert wurde, zeigte die Hauptmenge den Siedepunkt $240\text{--}250^\circ$; dann stieg das Thermometer rasch auf 260° , bei welcher Temperatur noch eine kleine Menge Flüssigkeit übergang. Für den folgenden Versuch benutzte ich die zwischen 240° und 250° aufgesammelten Anteile, die eine farblose, rauchende Flüssigkeit darstellten.

Phenyl-benzyl-silicol, $(C_6H_5)(C_6H_5.CH_2)Si(OH)_2$.

Zur Gewinnung dieses Silicium-Glykols ließ ich das Dichlorid in verdünntes Ammoniak einlaufen, das mittels einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz abgekühlt und durch Rühren in Bewegung erhalten wurde. Hierbei schied sich eine weiße Masse ab, die nach einigen Stunden weich geworden war. Sie wurde in 7-prozentige Kalilauge eingetragen und blieb mit dieser 2 Tage in Berührung. Nach dieser Zeit hatte sich das Ganze in zwei Schichten geschieden: die untere Schicht bestand aus einer dicklichen Masse, die obere aus einer klaren Lösung. Die letztere wurde abgegossen, in einer Kältemischung gekühlt und dann mit Essigsäure neutralisiert. Hierbei fiel ein schwerer, weißer Niederschlag aus, der abfiltriert und dann auf Ton gestrichen wurde. Das bei 80° schmelzende Präparat wurde in kaltem Chloroform aufgenommen; beim Stehen der Lösung erhielt man nunmehr einen bei 98° schmelzenden, weißen, krystallinischen Körper. Wurde jedoch die Chloroform-Lösung in der Wärme mit Hilfe von leichtem Petroläther ausgefällt, so ergab sich ein gelatinöser, weißer Niederschlag, der sich bei 100° verflüssigte. Das in Kalilauge vollkommen lösliche Präparat erhöhte bei nochmaligem Lösen und Wiederausfällen seinen Schmelzpunkt auf 104° . In ihrer äußeren Erscheinung gleicht die Substanz sehr dem bei 101° schmelzenden Dibenzyl-silicol. Salzsäure-Dämpfe verwandeln die noch feuchte Verbindung innerhalb einiger Tage in eine dicke, leimartige Masse.

Hendon, bei London.