

**204. Gerhard Grüttner und Erich Krause: Kernhalogen-substituierte Silicium-Kohlenwasserstoffe und ihre Anwendung zu Synthesen.**

[Aus dem Anorganischen Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 18. September 1917.)

Versuche, die Alkyl- bzw. Arylgruppen von Silicium-Kohlenwasserstoffen durch Halogen zu substituieren und die entstehenden Verbindungen weiterhin synthetisch zu verwenden, sind schon vor längerer Zeit unternommen worden. Durch Einwirkung von Chlor auf Teträthyl-monosilan erhielten Friedel und Krafts<sup>1)</sup> ein »Silicononylchlorid«  $(C_2H_5)_3Si.C_2H_4Cl$ . Dies erwies sich als beständig gegen Wasser und lieferte mit Kaliumacetat einen Essigsäureester, aus dem sich durch Verseifen der Silico-nonylalkohol, ein primärer Alkohol, kein Silicol, gewinnen ließ. Ebenso erhielt Ladenburg<sup>2)</sup> durch Chlorierung von Triäthyl-phenyl-monosilan ein Chlorid mit reaktionsträgem Chloratom, das er mit Recht als  $(C_2H_5)_3Si.C_6H_4Cl$  ansprach.

Zur Gewinnung solcher innerhalb der organischen Radikale substituierten Siliciumverbindungen sind die Silicium-Kohlenwasserstoffe kein geeignetes Ausgangsmaterial. Allenfalls das Tetramethyl-monosilan dürfte durch Einwirkung von Chlor oder Brom in ein einheitliches Monohalogenid übergehen<sup>3)</sup>. Schon das Tetraäthyl-monosilan liefert, wie aus dem ganz unscharfen Siedepunkt des Silico-nonylchlorids hervorgeht, ein untrennbares Gemisch von Isomeren. Erst recht ist dies — nach allen Erfahrungen über die Kernsubstitution — bei aromatischen Silicium-Kohlenwasserstoffen zu erwarten.

Zur Erzielung einheitlicher, in einem Benzolkern durch Halogen substituierter Verbindungen haben wir deshalb ein anderes Verfahren angewandt, nach dem bereits Lederer<sup>4)</sup> kürzlich halogensubstituierte Telluride dargestellt hat.

Bekanntlich liefern *p*-Chlor-brom-benzol und *p*-Dibrom-benzol mit Magnesium fast ausschließlich die einseitige Magnesiumverbindung *p*-Halogenphenyl-magnesiumbromid. Diese setzt sich mit über-

<sup>1)</sup> A. 138, 20.

<sup>2)</sup> A. 173, 151 ff.

<sup>3)</sup> Eine derartige Untersuchung ist von Bygdén (B. 45, 713 [1912]) in Aussicht gestellt worden und von uns nicht beabsichtigt.

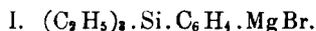
<sup>4)</sup> Ich habe seinerzeit Hrn. Lederer persönlich mitgeteilt, daß zur Zeit seiner Veröffentlichung unsere Untersuchung so gut wie beendet war. Ihr endgiltiger Abschluß wurde durch die Schwierigkeiten der Chemikalienbeschaffung bis jetzt verzögert.

schüssigem Siliciumtetrachlorid recht glatt um zu *p*-Halogenphenylsiliciumtrichlorid. Durch weitere Einwirkung von Alkylmagnesiumhalogenid erhält man hieraus die gesuchten *p*-Halogenphenylsiliciumalkyle.

Von diesen haben wir folgende Vertreter dargestellt: Triäthyl- und Tri-*n*-propyl-*p*-chlorphenyl-monosilan und Triäthyl-*p*-bromphenyl-monosilan.

Die kerngebundenen Halogenatome sind reaktionsfähig gegenüber Magnesium und Natrium. Erstere Reaktion wurde genau am Triäthyl-*p*-bromphenyl-monosilan untersucht.

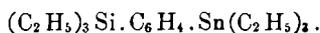
Dieses reagiert in absolut-ätherischer Lösung mit Magnesium etwa ebenso energisch wie *p*-Brom-toluol. Das Reaktionsprodukt besteht zu rund 90% aus der einfachen Magnesiumverbindung (Formel I), die restlichen 10% gehen durch Fittigsche Synthese verloren.



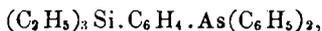
Das *p*-Triäthylsilyl-phenylmagnesiumbromid zeigt alle Reaktionen der Grignardschen Magnesiumverbindungen. Mit Wasser liefert es Triäthyl-phenyl-monosilan, mit Jod Triäthyl-*p*-jodphenyl-monosilan. Zu sehr interessanten Körpern führten die Umsetzungen mit Trimethyl-bleibromid und Triäthyl-zinnbromid. Es entstehen dabei Verbindungen, die in einem Molekül gleichzeitig Silicium und Blei oder Zinn enthalten, nämlich 1-Triäthylsilyl-4-trimethylplumbyl-benzol,



und 1-Triäthylsilyl-4-triäthylstannyl-benzol,



Die Reaktionsfähigkeit gegen Natrium wurde am Triäthyl-*p*-chlorphenyl-monosilan untersucht. Da die Fittigsche Synthese im allgemeinen nicht sehr glatt verläuft und zur Aufklärung eines Reaktionsverlaufes wenig geeignet ist, haben wir die Einwirkung von Natrium in Gegenwart von Diphenyl-chlorarsin vor sich gehen lassen. Dabei entstand — vollkommen analog der Michaelisschen Darstellung von Triphenylarsin aus Arsen-trichlorid, Chlorbenzol und Natrium — in fast quantitativer Ausbeute Diphenyl-*[p*-triäthylsilyl-phenyl]-arsin, oder 1-Triäthylsilyl-4-diphenylarsyl-benzol,



eine Verbindung, die gleichzeitig Silicium und Arsen in direkter Kohlenstoffbindung enthält.

In diesen Beispielen erblicken wir nur einige Stichproben, die die Möglichkeit, kernhalogensubstituierte Siliciumverbindungen zu interessanten Synthesen neuartiger Körper zu verwenden, einwandfrei

erweisen. Da eine einigermaßen systematische Bearbeitung Jahre erfordern wird, bitten wir unsere Herren Fachgenossen, uns dieses Gebiet für einige Zeit zu überlassen.

#### Beitrag zur Kenntnis der Atomrefraktion des Siliciums.

Aus den unten angegebenen physikalischen Konstanten der kern-halogensubstituierten Siliciumverbindungen berechnen sich die Molekularrefraktionen ( $n^2$ -Formel) zu:

Substanz	$M_{H\alpha}$	$M_{I_1}$	$M_{H\beta} - M_{H\alpha}$	$M_{H\gamma} - M_{H\alpha}$
$(C_2H_5)_3Si.C_6H_4Cl$	68.35	68.82	1.628	2.628
$(C_2H_5)_3Si.C_6H_4Br$	71.79	72.30	1.780	2.878
$(C_2H_5)_3Si.C_6H_4J$	78.30	78.91	2.149	3.438
$n-(C_3H_7)_3Si.C_6H_4Cl$	82.65	83.19	1.897	3.026

Subtrahiert man von diesen Werten die Atomäquivalente von Kohlenstoff, Wasserstoff und Halogen, so ergibt sich für die Atomrefraktion des Siliciums:

Substanz	$Si_{H\alpha}$	$Si_{I_1}$	$Si_{H\beta} - H\alpha$	$Si_{H\gamma} - H\alpha$
$(C_2H_5)_3Si.C_6H_5$ <sup>1)</sup>	7.52	7.59	0.31	0.53
$(C_2H_5)_3Si.C_6H_4Cl$	7.60	7.74	0.423	0.685
$(C_2H_5)_3Si.C_6H_4Br$	8.22	8.32	0.439	0.702
$(C_2H_5)_3Si.C_6H_4J$	9.78	9.89	0.537	0.949
$n-(C_3H_7)_3Si.C_6H_4Cl$	8.15	8.26	0.431	0.696

Vergleicht man zunächst die Werte aus den drei Triäthylverbindungen unter sich und mit dem Werte, den Bygdén <sup>1)</sup> aus dem Triäthyl-phenyl-monosilan erhielt, so beobachtet man ein deutliches Ansteigen der Atomrefraktion und Atomdispersion des Siliciums mit dem Molekulargewicht der Verbindungen. Das Ansteigen verläuft streng gesetzmäßig von der nicht-substituierten über die Chlor-, Brom- zur Jod-substituierten Verbindung; die Unterschiede sind so groß, daß von Zufälligkeiten oder Versuchsungenauigkeiten keine Rede sein kann.

Als Ursache betrachten wir nicht, oder nur in ganz untergeordnetem Maße die chemische Natur der Halogene oder etwaige Konjugation von Doppelbindungen mit Nebenvalenzen, der Grund scheint uns vielmehr ein rein dynamischer zu sein, die verschiedenen starke Belastung der Siliciumvalenz durch die verschiedenen substituierten Arylgruppen. In vollkommener Übereinstimmung hierzu steht der Wert für die Atomrefraktion bzw. Dispersion des Siliciums, berechnet aus der Propylverbindung. Die Valenzen des Siliciumatoms sind hier in ihrer Gesamtheit etwas weniger belastet, als im Triäthyl-

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 90, 243 [1915].

*p*-bromphenyl-monosilan. Dementsprechend sind die Werte aus jener Verbindung etwas niedriger, als die aus dieser Verbindung berechneten.

Genau das Gleiche beobachteten wir übrigens bei der Atomrefraktion und Atomdispersion des Bleies, worüber in Kürze ausführlich berichtet werden wird.

#### Versuchs-Teil.

*p*-Bromphenyl-siliciumtrichlorid, *p*-Br.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.SiCl<sub>3</sub>.

Zu 330 g (ber. 300 g) unverdünntem Siliciumtetrachlorid ließ man unter mechanischem Rühren und mäßiger Kühlung die Magnesiumverbindung aus 420 g *p*-Dibrom-benzol in 800 ccm Äther in dünnem Strahl zulaufen. Die Einwirkung war lebhaft, aber leicht zu mäßigen. Nach ihrer Beendigung wurde am Rückflußkühler unter Chlorcalciumverschluß 6 Stunden gekocht, die Ätherlösung unter möglichstem Ausschluß von Feuchtigkeit von der ausgeschiedenen Salzmasse abgesaugt und diese zweimal mit absolutem Äther gewaschen.

Der nach dem Abdestillieren der vereinigten Ätherlösungen verbleibende Rückstand wurde unter 20 mm Druck destilliert, bis bei 250° Badtemperatur nichts mehr überging. Destillat I. Darauf wurde mit neuer Vorlage bis 315° Badtemperatur weiter destilliert. Destillat II.

Das Destillat I wurde noch einmal unter 15 mm Druck fraktioniert, wobei von 112—130° eine große einheitliche Fraktion von praktisch reinem *p*-Bromphenyl-siliciumtrichlorid, größtenteils zwischen 121 und 124° (unkorr.) überging. Bei erneuter Destillation der Fraktion 112—130° gingen etwa  $\frac{2}{3}$  derselben zwischen 121 und 124° über. Zur Analyse wurde ein besonderer bei 123° (unkorr.) übergegangener Anteil verwendet.

0.2640 g Sbst.: 0.3880 g AgCl direkt gefällt.

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SiBrCl<sub>3</sub> (290.6). Ber. Cl 36.61. Gef. Cl 36.35.

Da die Angaben der Literatur übereinstimmend die unscharfen Siedepunkte der Alkyl- bzw. Aryl-siliciumhalogenide hervorheben, haben wir uns mit diesem Ergebnis zufrieden gegeben.

Ausbeute an *p*-Bromphenyl-siliciumtrichlorid vom Sdp.<sub>15</sub> = 120—125° mindestens 140 g.

Farbloses Öl, färbt sich durch organische Substanz rötlich; raucht nur schwach an der Luft. Wird durch Wasser sofort hydrolysiert zu

*p*-Bromphenyl-kieselsäure;

schneeweißes, amorphes Pulver von den Eigenschaften der Phenyl-kieselsäure. Zeigt nach längerem Trocknen im Vakuum über Pentoxyd bei 65° die Zusammensetzung Br.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.SiO<sub>2</sub>OH.

0.6472 g Sbst.: 0.1810 g SiO<sub>2</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>SiBr (217.2). Ber. Si 13.03. Gef. Si 13.13.

Das Destillat II lieferte beim Fraktionieren neben einem geringen Vorlauf eine große, einheitliche, unter 21 mm Druck von 235—250° übergehende Fraktion, von der bei erneuter Destillation bei weitem das meiste (60 g) recht scharf den  $Sdp_{21} = 238-240^{\circ}$  (unkorr.) zeigte und zu schneeweißen, prismatischen Krystallen vom Schmp.  $60^{\circ}$  (unkorr.) erstarrte. Es erwies sich als reines

Di-*p*-bromphenyl-siliciumdichlorid,  $(p\text{-BrC}_6\text{H}_4)_2\text{SiCl}_2$ .

0.3754 g Sbst.: 0.2600 g AgCl direkt gefällt.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{SiCl}_2\text{Br}_2$  (411.0). Ber. Cl 17.25. Gef. Cl 17.13.

Im Vergleich zu anderen Dialkyl- bzw. Diaryl-siliciumdichloriden ist vorliegende Verbindung sehr leicht rein darzustellen.

#### Triäthyl-*p*-bromphenyl-monosilan.

In die Magnesiumverbindung aus 70 g Äthylbromid in 250 ccm absolutem Äther wurden 40 g *p*-Bromphenyl-siliciumtrichlorid in 100 ccm absolutem Äther langsam eingetragen, 5 Stunden gekocht, der Äther völlig abdestilliert, das Destillat auf den Rückstand zurückgegossen und dieser mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die abgetrennte, mit Wasser gewaschene Ätherlösung wurde über Chlorcalcium abdestilliert und der farblose Rückstand im Vakuum fraktioniert. Schon bei der ersten Destillation unter 14 mm Druck ging alles zwischen  $148.8^{\circ}$  und  $151^{\circ}$  (unkorr.), ohne einen Rückstand zu hinterlassen, als vollkommen farblose Flüssigkeit über. Ausbeute 34 g = 91 % der Theorie.

$Sdp_{14} = 149^{\circ}$  (unkorr.);  $d_4^{21}$  (Vak.) = 1.1643;  $d_4^{20} = 1.1652$ . —  $n_{\text{H}_\alpha} = 1.52836$ ;  $n_{\text{D}} = 1.53280$ ;  $n_{\text{H}\beta} = 1.54411$ ;  $n_{\text{H}\gamma} = 1.55395$  bei  $21^{\circ}$ . —  $n_{\text{D}}^{20} = 1.5332$ .

0.5724 g Sbst.: 1.1120 g  $\text{CO}_2$ , 0.3632 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.4385 g Sbst.: 0.0980 g  $\text{SiO}_2$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{SiBr}$  (271.3). Ber. C 53.07, H 7.06, Si 10.42.

Gef. » 52.98, » 7.10, » 10.49.

#### *p*-Chlorphenyl-siliciumtrichlorid, $p\text{-Cl.C}_6\text{H}_4.\text{SiCl}_3$ .

Aus der Magnesiumverbindung aus 382 g *p*-Chlor-brom-benzol und 400 g (ber. 336 g) Siliciumtetrachlorid genau analog der Bromverbindung erhalten. Das bis  $250^{\circ}$  Badtemperatur unter 20 mm Druck übergegangene ergab bei der ersten Fraktionierung eine große einheitliche Fraktion, die unter 15 mm Druck zwischen  $94-111^{\circ}$ , größtenteils zwischen  $104-106^{\circ}$  übergang. Letzterer Anteil wurde zur Analyse verwendet und bestand aus völlig reinem *p*-Chlorphenyl-siliciumtrichlorid.

0.1320 g Sbst.: 0.2288 g AgCl direkt gefällt.

$C_6H_4SiCl_4$ . Ber. Cl, 43.21. Gef. Cl, 42.88.

Ausbeute an reinem Produkt vom Sdp.<sub>15</sub> 102—108° ungefähr 180 g. Vollkommen farbloses Öl; Sdp.<sub>15</sub> = 105° (unkorr.), gleicht völlig der entsprechenden Bromverbindung. Wird durch Wasser sofort hydrolysiert zu

*p*-Chlorphenyl-kieselsäure.

Farbloses, amorphes Pulver. Eigenschaften wie die Phenylkieselsäure.

$C_6H_5SiO_3Cl$  (172.8). Ber. Si 16.37. Gef. Si 16.41.

Triäthyl-*p*-chlorphenyl-monosilan.

Durch Behandeln von *p*-Chlorphenyl-siliciumtrichlorid mit Äthylmagnesiumbromid genau analog der entsprechenden Bromverbindung in einer Ausbeute von 88 % der berechneten Menge erhalten. Farblose, schwach riechende Flüssigkeit.

Sdp.<sub>11.5</sub> = 137° (unkorr.); Sdp.<sub>760</sub> = 261—262° (unkorr.);  $d_4^{9.6}$  (Vak.) = 1.0056;  $d_4^{18.5}$  (Vak.) = 0.9971;  $n_{H\alpha}$  = 1.51777;  $n_D$  = 1.52193;  $n_{H\beta}$  = 1.53255;  $n_{H\gamma}$  = 1.54168° bei 9.6°.

0.2572 g Sbst.: 0.5970 g CO<sub>2</sub>, 0.1952 g H<sub>2</sub>O. — 0.4682 g Sbst.: 0.1250 g SiO<sub>2</sub>.

$C_{12}H_{19}SiCl$  (226.9). Ber. C 63.45, H 8.44, Si 12.47.

Gef. » 63.30, » 8.49, » 12.53.

Da die Eigenschaften dieser Verbindung denen des von Ladenburg durch Chlorierung von Triäthylphenylsilan erhaltenen Chlorids sehr nahe kommen, ist wohl anzunehmen, daß in diesem ein Gemenge von viel *p*- mit wenig *o*-Chlorphenyl-silicium-triäthyl vorlag.

Tri-*n*-propyl-*p*-chlorphenyl-monosilan.

Durch Umsetzung von *p*-Chlorphenyl-siliciumtrichlorid mit überschüssigem *n*-Propylmagnesiumchlorid ganz analog der vorigen Verbindung in einer Ausbeute von 85 % (ber.) erhalten. Völlig farbloses Öl von schwachem Geruch.

Sdp.<sub>14</sub> = 160° (unkorr.);  $d_4^{14}$  (Vak.) = 0.9663;  $d_4^9$  (Vak.) = 0.9708. —  $n_{H\alpha}$  = 1.50835;  $n_D$  = 1.51234;  $n_{H\beta}$  = 1.52225;  $n_{H\gamma}$  = 1.53059 bei 9°.

0.4575 g Sbst.: 1.1200 g CO<sub>2</sub>, 0.3842 g H<sub>2</sub>O.

$C_{15}H_{25}SiCl$  (269.0). Ber. C 66.92, H 9.37, Si 10.52.

Gef. » 66.77, » 9.40, —

Einwirkung von Magnesium auf Triäthyl-*p*-bromphenyl-monosilan.

3 g dünne Magnesiumdrehspäne wurden mit einer Lösung von 27.1 g Triäthyl-*p*-bromphenyl-monosilan (0.1 Mol.) und 0.5 g Jod in 100 ccm ab-

solutem Äther übergossen. Nach wenigen Augenblicken begann die Reaktion von selbst unter lebhaftem Sieden des Äthers. Als dies nach  $\frac{1}{2}$  Stunde schwächer wurde, wurde noch 3 Stunden unter Chlorcalcium-Verschluß lebhaft gekocht und von Magnesiumresten abgossen. Aufgenommen waren 2.2 g Magnesium, d. i. unter Berücksichtigung des Jodzusatzes 90 % der berechneten Menge. Die abgessene Ätherlösung reagierte lebhaft mit Wasser.

Nach Aufarbeiten in bekannter Weise wurden dabei 17 g Triäthyl-phenyl-monosilan (ber. 19.2 g) vom Sdp. 230—240° isoliert, das nach Vakuumdestillation, abgesehen von wenigen Tropfen Vor- und Nachlauf, innerhalb eines Grades überging und analysenrein war. Außer diesem waren in der Ätherlösung nur ganz unerhebliche Mengen eines höhersiedenden Rückstandes enthalten. Triäthyl-*p*-bromphenyl-monosilan liefert also bei der Umsetzung mit Magnesium in einer Ausbeute von rund 90 % der berechneten die einfache reaktionsfähige Magnesiumverbindung.

Synthesen mit Hilfe der Magnesiumverbindung des Triäthyl-*p*-bromphenyl-monosilans.

Triäthyl-*p*-jodphenyl-monosilan.

Zu der Magnesiumverbindung aus 27.1 g Triäthyl-*p*-bromphenyl-monosilan in 100 ccm Äther wurde anfangs festes, später in Äther gelöstes Jod zugefügt, bis die Jodfarbe beständig blieb. Aufgenommen wurden 23.5 g (ber. 25.4 g). Die Ätherlösung wurde mit Wasser, Lauge und wieder mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Das unter 13 mm von 161—168° übergehende, schwach braun gefärbte Destillat wurde nach zweistündigem Schütteln mit molekularem Silber aufs neue destilliert, wobei fast alles ganz scharf bei 165° (unkorr.) unter 13 mm als vollkommen farblose Flüssigkeit überging. Reinausbeute 82 % der berechneten Menge.

$d_4^{16}$  (Vak.) = 1.3342. —  $d_4^{20}$  (Vak.) = 1.3304. —  $n_{H_a} = 1.55711$ . —  $n_D = 1.56233$ . —  $n_{H_3} = 1.57578$ . —  $n_{H_7} = 1.58709$  bei 20.0°.

0.2572 g Sbst.: 0.4192 g CO<sub>2</sub>, 0.1424 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>SiJ (318.4). Ber. C 44.51, H 5.92.

Gef. > 44.45, > 6.19.

1-Triäthylsilyl-4-trimethylplumbyl-benzol,  
(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Si.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.Pb(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

In die Magnesiumverbindung aus 27.1 g (0.1 Mol.) Triäthyl-*p*-bromphenyl-monosilan in 200 ccm absolutem Äther wurden 30 g (ber. 33.2 g) Trimethylbleibromid eingetragen. Die Reaktion war mäßig.

Nach zweistündigem Kochen wurde mit Wasser zersetzt, die abgetrennte Ätherlösung je zweimal abwechselnd mit Lauge, Wasser, verdünnter Schwefelsäure und wieder mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium abdestilliert und der farblose Rückstand unter 17 mm Druck in Wasserstoff destilliert, wobei nach geringem Vorlauf zwischen 192° und 202°, etwas zähen Rückstand hinterlassend, eine große, einheitliche Fraktion übergang.

Bei nochmaligem Destillieren ging dieses nach wenigen Tropfen Vorlauf ohne Rückstand von 190—192° unter 17 mm Druck über. Ausbeute an Reinprodukt 28 g. Farbloses, dickflüssiges Öl von schwachem Geruch.

$Sdp_{17} = 191^{\circ}$  (unkorr.). —  $d_4^{23.8}$  (Vak.) = 1.3997. —  $d_4^{20}$  (Vak.) = 1.4032. —  $n_{H\alpha} = 1.54379$ . —  $n_D = 1.54937$ . —  $n_{H\beta} = 1.56240$ . —  $n_{H\gamma} = 1.57417$  bei 23.8°.

0.7658 g Sbst.: 0.1345 g CO<sub>2</sub>, 0.4375 g H<sub>2</sub>O. — 0.5346 g Sbst.: 0.3628 g PbSO<sub>4</sub>.

C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>SiPb (443.6). Ber. C 40.58, H 6.36, Si 6.38, Pb 46.68.  
Gef. » 40.40, » 6.39, » — » 46.36.

Das siliciumhaltige Bleialkyl ist schwer löslich in gewöhnlichem, leicht in absolutem Alkohol, mischbar mit den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Beim Bromieren mit 2 At. Brom bei —75° in Äther wird die aromatische Gruppe abgespalten. Es hinterbleiben reines Trimethylbleibromid und Triäthyl-*p*-bromphenyl-monosilan.

Bemerkenswert ist, daß die Verbindung trotz ihres hohen Siedepunktes ohne jede Zersetzung und ohne Abscheidung von Blei destilliert.

Zur Bleibestimmung wurde die Substanz in reinem Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung mit überschüssigem, reinem Brom versetzt, wobei Dimethylbleidibromid ausfiel, zur Trockne gedampft, der Rückstand mit heißem Wasser ausgezogen und in dieser Lösung das Blei in gewohnter Weise als Sulfat bestimmt.

1-Triäthylsilyl-4-triäthylstannyl-benzol,  
(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Si.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.Sn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.

Aus der Magnesiumverbindung aus 27.1 g (0.1 Mol.) Triäthyl-*p*-bromphenyl-monosilan und 25 g (ber. 28.6 g) Triäthylzinnbromid analog der vorigen Verbindung erhalten, mit der Abänderung, daß nach zweistündigem Kochen der Äther vollkommen abdestilliert, auf die trockne Masse zurückgegossen und dann erst mit Wasser zersetzt wurde. Das Ausschütteln mit Lauge und Schwefelsäure wurde unterlassen.

Vollkommen farbloses, dickes Öl; fast geruchlos.

Sdp.<sub>13</sub> = 214° (unkorr.). —  $d_4^{21.2}$  (Vak.) = 1.1216. —  $n_{H\alpha}$  = 1.52316. —  
 $n_D$  = 1.52756. —  $n_{H\beta}$  = 1.53888. —  $n_{H\gamma}$  = 1.54864 bei 21.2°.

0.6432 g Sbst.: 1.2782 g CO<sub>2</sub>, 0.5000 g H<sub>2</sub>O. — 0.5782 g Sbst.: 1.1506 g  
 CO<sub>2</sub>, 0.4482 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>SiSn (397.6). Ber. C 54.32, H 8.63.  
 Gef. » 54.20, 54.27, » 8.70, 8.67.

Synthese mit Hilfe von Natrium.

1-Triäthylsilyl-4-diphenylarsyl-benzol,  
 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Si.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.As(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

In 100 ccm absolutem Äther wurden 5 g Natrium (ber. 4.8 g) als  
 1 mm starker Draht hineingepreßt und ein Gemisch von 26.4 g (0.1  
 Mol.) Diphenyl-chlorarsin, 22.7 g (0.1 Mol.) Triäthyl-*p*-chlorphenyl-  
 monosilan und 5 ccm Essigester zugegeben. Nach etwa 20 Minuten  
 begann der Äther von selbst zu sieden, und in gelinder Reaktion, die  
 einige Stunden anhielt, zerfiel ein Teil des Natriums in ein bläuliches  
 Pulver.

Nach 2-tägigem Stehen — natürlich kann die Reaktion auch  
 durch mehrstündiges Kochen zu Ende geführt werden — wurde der  
 Äther durch ein Haarsieb abgossen, der Rückstand mit 50 ccm  
 Äther ausgezogen, die vereinigten Filtrate mit 20 ccm absolutem Al-  
 kohol von Natriumspuren befreit, dreimal mit Wasser gewaschen und  
 der Äther über Chlorcalcium abdestilliert. Der zurückbleibende dick-  
 ölige Rückstand wurde im Vakuum unter Wasserstoff fraktioniert.

Nach unbeträchtlichem Vorlauf ging unter 17 mm Druck eine  
 große, einheitliche Fraktion von praktisch reinem Produkt zwischen  
 270° und 286° über. Ausbeute. 36 g (ber. 42 g). Im Kolben verblieb  
 ein geringer, harziger Rückstand.

Das schwach gelb gefärbte, dickölige Destillat wurde noch ein-  
 mal unter gleichen Bedingungen und unter Vermeidung von Gummi-  
 oder Korkstopfen destilliert, wobei fast alles als vollkommen farb-  
 loses, klares Öl beim Sdp.<sub>17</sub> = 279–281° (unkorr.) überging.

Die Substanz ist nur wenig löslich in Methylalkohol, langsam,  
 aber reichlich in absolutem Alkohol, mischbar mit Äther, Benzol und  
 anderen organischen Lösungsmitteln.

0.3442 g Sbst.: 0.8620 g CO<sub>2</sub>, 0.2142 g H<sub>2</sub>O. — 0.8460 g Sbst.: 0.1200 g  
 SiO<sub>2</sub>. — 0.7657 g Sbst.: 0.2810 g As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>.

C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>AsSi (420.5). Ber. C 68.49, H 6.96, As 17.82, Si 6.73.  
 Gef. » 68.30, » 6.96, » 17.73, » 6.66.

$d_4^{21.3}$  (Vak.) = 1.1661. —  $d_4^{20}$  (Vak.) = 1.1673. —  $n_{H_2} = 1.60784$ . —  
 $n_D = 1.61455$ . —  $n_{H\beta} = 1.63181$ . —  $n_{H\gamma} = 1.64718$  bei 21.3°.

Zur Charakterisierung dieses siliciumhaltigen Arsins sind besonders geeignet die Additionsprodukte mit Quecksilberhalogeniden, die beim Zusammengeben konzentrierter alkoholischer Lösungen der Komponenten sofort als schneeweiße, flimmernde Krystallpulver ausfallen; aus mäßig verdünnten Lösungen krystallisieren sie nach einigen Stunden in atlasglänzenden Blättchen, aus sehr verdünnten Lösungen über Nacht in zentrisch gruppierten, wetzsteinförmigen, knirschenden Nadeln. Sie sind bemerkenswert leicht löslich in Benzol und Chloroform.

Additionsprodukt mit:

Quecksilberchlorid,  $C_{24}H_{29}AsSi, HgCl_2$  (691.4). Ber. Cl 10.25. Gef. Cl 10.16. Schmp. 188° (unkorr.).

Quecksilberbromid,  $C_{24}H_{29}AsSi, HgBr_2$  (780.3). Ber. Br 20.48. Gef. Br 20.33. Schmp. 181° (unkorr.).

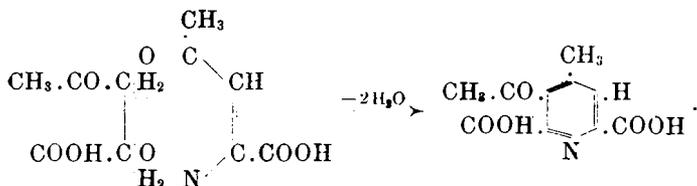
Quecksilberjodid,  $C_{24}H_{29}AsSi, HgJ_2$  (874.3). Ber. J 29.03. Gef. J 29.16. Schmp. 139.5° (unkorr.). Färbt sich am Licht blaßgelb.

## 205. Otto Mumm und Hugo Hüneke: Eine Synthese der $\alpha, \alpha_1$ -Dimethyl-cinchomeronsäure und des $\alpha, \alpha_1$ -Lutidins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 22. September 1917.)

Den Anlaß zu der vorliegenden Untersuchung gab die von Mumm und Bergell<sup>1)</sup> gemachte Beobachtung, daß aceton-oxalsaures Ammonium sich beim Aufbewahren allmählich in ein Pyridinderivat, die 4-Picolin-5-methylketon-2.6-dicarbonsäure, umwandelt. Wenn auch der Mechanismus dieser Reaktion noch nicht völlig aufgeklärt ist, so läßt er sich doch kaum anders deuten als durch die Annahme, daß das Ammoniumsalz intermediär teilweise in das  $\alpha$ -Imid der Aceton-oxalsäure übergeht, welches sich dann mit dem noch unveränderten Rest des Salzes unter Austritt zweier Moleküle Wasser zu dem Pyridinderivat kondensiert:



<sup>1)</sup> B. 45, 3043 [1912].