

säure Pyridin-Methylsulfat, eine sauerstoff-freie, sechs Kohlenstoffatome enthaltende Verbindung liefert, so ist anzunehmen, daß die im Molekül des Scopolins enthaltene OH-Gruppe, ebenso wie das zweite, morpholin-artig gebundene Sauerstoffatom, nicht im Pyridinkern enthalten, sondern an je eines der beiden übrigen Kohlenstoffatome gebunden ist. Es würde dann nur noch die Frage zu entscheiden sein, mit welchem der übrigen sieben Kohlenstoffatome das morpholin-artig gebundene Sauerstoffatom weiter in Verbindung steht.

Die nächstliegende Annahme der Bindung:  $\text{O} \begin{array}{l} \text{C} \cdot \text{OH} \\ \text{CH} \end{array}$ , dürfte mit der großen Beständigkeit, welche das Scopolin in seinem gesamten Verhalten zeigt, nicht recht im Einklang stehen«. Hierdurch erledigt sich die Bemerkung von K. Heß, daß ihm diese Bindungsweise nach der Beständigkeit des Hydro-scopolinbromids nicht wahrscheinlich ist.

Marburg, den 26. Juni 1918.

---

**127. Gerhard Grüttner (†) und Marianne Cauer:  
Kernhalogensubstituierte Silicium-Kohlenwasserstoffe und  
ihre Anwendung zu Synthesen.**

[Aus dem Anorgan.-chem. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 20. April 1918.)

Vor einiger Zeit berichteten Grüttner und Krause<sup>1)</sup> über kernhalogensubstituierte Silicium-Kohlenwasserstoffe und ihre Anwendung zu Synthesen. Wir haben diese Untersuchungen nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt, weil die alten Angaben der Literatur über die Eigenschaften der Silicium-Kohlenwasserstoffe zahlreiche Synthesen neuartiger Verbindungen möglich erscheinen ließen. Leider haben wir hierbei viele Enttäuschungen erlebt, da sich jene Angaben vielfach als nicht zutreffend herausgestellt haben.

Als Ausgangsmaterial verwandten wir ausschließlich das am leichtesten zugängliche *p*-Bromphenyl-siliciumtrichlorid, aus dem wir zunächst durch Umsetzung mit Alkoholen eine Reihe von Estern der Form *p*-Br.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.Si(O Alk)<sub>3</sub> dargestellt haben. Auch in diesen Estern ist das kerngebundene Bromatom reaktionsfähig gegen Magnesium; doch erscheint diese Reaktion zu weiteren Synthesen wenig brauchbar, weil die Alkylsiliconsäureester bei längerer

---

<sup>1)</sup> B. 50, 1559 [1917].

Einwirkung von Alkylmagnesiumhalogeniden, die hier natürlich schon bei der Darstellung der Magnesiumverbindung selbst stattfindet, uneinheitliche Kondensationsprodukte ergeben<sup>1)</sup>.

Dagegen kann man die bereits beschriebene<sup>2)</sup> Magnesiumverbindung des Triäthyl-*p*-bromphenyl-monosilans zu verschiedenenartigen Synthesen benutzen, von denen wir zunächst die Darstellung siliciumhaltiger Alkohole durch Umsetzung jener mit Aldehyden untersucht haben. Während aus [*p*-Triäthylsilyl-phenyl]-magnesiumbromid und Formaldehyd der erwartete primäre Alkohol nur in sehr mangelhafter Ausbeute und zweifelhafter Reinheit zu gewinnen ist, verläuft die Einwirkung von Acetaldehyd (nicht Paraldehyd) recht glatt, die der höheren Aldehyde auch noch leidlich, so daß siliciumhaltige aromatische Alkohole nach dieser Reaktion zugänglich sind.

Ein Versuch, die Hydroxylgruppe des 1-*[p*-Triäthylsilyl-phenyl]-äthanol-(1),  $p\text{-(C}_2\text{H}_5)_3\text{Si.C}_6\text{H}_4\text{.CH(OH).CH}_3$ , durch Einwirkung von rauchender Salzsäure bei 90° durch Chlor zu ersetzen, führte merkwürdigerweise zu einer Abspaltung der Phenylgruppe vom Silicium unter Bildung von Triäthyl-silicol,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si.OH}$ , in befriedigender Ausbeute. Diese Reaktion war nicht zu erwarten, da angeblich<sup>3)</sup> nicht einmal Chlor und Brom die Phenylgruppe des Triäthyl-phenyl-silicans abspalten sollen. Wenn auch die weitere synthetische Verwendung der siliciumhaltigen aromatischen Alkohole durch die geringe Haftfestigkeit des Siliciums am Phenyl unmöglich gemacht wurde, so zeigte doch jene Reaktion, die, wie wir feststellten, allgemeine Gültigkeit hat, einen Weg zur Gewinnung der bisher auch nach den neueren Methoden<sup>4)</sup> nur sehr schwer zugänglichen rein aliphatischen Trialkylsilicole; denn auch die leicht erhältlichen Trialkyl-phenyl-silicane gehen beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure in Trialkyl-silicole über, deren weitere Verwendung zu Synthesen wir eingehend zu bearbeiten beabsichtigen.

Die Umsetzung der Magnesiumverbindung des Triäthyl-*p*-bromphenyl-monosilans mit Siliciumtetrachlorid führt recht glatt zum [*p*-Triäthylsilyl-phenyl]-siliciumtrichlorid,  $p\text{-(C}_2\text{H}_5)_3\text{Si.C}_6\text{H}_4\text{.SiCl}_3$ , das mit überschüssigem Äthylmagnesiumbromid in *p*-Bis-triäthylsilyl-benzol,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si.C}_6\text{H}_4\text{.Si(C}_2\text{H}_5)_3$ , übergeht. Nach den Angaben Ladenburgs<sup>5)</sup> über die Einwirkung von Halogen auf Tri-

1) Kothinsky und Seregenkoff, C. 1908, II 1347.

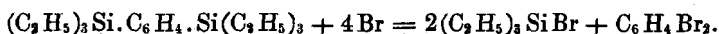
2) Grüttner und Krause, B. 50, 1559 [1917].

3) Ladenburg, A. 173, 151 ff.

4) Kipping und Hackford, C. 1911, I 978.

5) l. c.

äthyl-phenyl-monosilan mußten wir erwarten, daß durch Einwirkung von Brom auf jene Verbindung wenigstens zum Teil ein kernbromiertes Produkt entstände, das zu weiteren Synthesen brauchbar gewesen wäre. Es zeigte sich jedoch, daß selbst in Gegenwart eines Katalysators durch Brom keinerlei Substitution zu erzielen ist, vielmehr die Verbindung vollkommen in zwei Moleküle Triäthyl-silylbromid und ein Molekül *p*-Dibrom-benzol gespalten wird nach der Gleichung:



Da diese Reaktion höchstwahrscheinlich allgemein gültig ist, würde sich hierdurch ein Weg zur Darstellung einiger bisher gleichfalls sehr schwer zugänglicher Trialkyl-siliciumhalogenide eröffnen<sup>1)</sup>.

Um zu prüfen, ob die Reaktionsfähigkeit des Bromatoms im Triäthyl-*p*-bromphenyl-monosilan gegen Magnesium durch die Einführung schwererer Gruppen herabgemindert wird, haben wir das Phenyl-*p*-bromphenyl-siliciumdichlorid und aus diesem den Äthylester und das Diäthyl-phenyl-*p*-bromphenyl-monosilan dargestellt. Hierbei wurde infolge der zum quantitativen Ersatz der Chloratome nötigen energischen Einwirkung des Äthylmagnesiumbromids auch das kerngebundene Bromatom angegriffen unter Bildung von Diäthylphenyl-*p*-äthylphenyl-monosilan,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Ebenso könnte durch Behandlung von Triäthyl-*p*-bromphenyl-monosilan mit Äthylmagnesiumbromid bei höherer Temperatur neben hochsiedenden, kompliziert zusammengesetzten Verbindungen auch Triäthyl-*p*-äthylphenyl-monosilan erhalten werden. Hierdurch erklären sich die beträchtlichen, fast bromfreien Vorläufe, die man bei Darstellung größerer Mengen Triäthyl-*p*-bromphenyl-monosilan regelmäßig beobachtet. Es scheint also, daß die Synthese kernhalogensubstituierter Silicium-Kohlenwasserstoffe nach dem früher angegebenen Verfahren in der verhältnismäßig großen Beweglichkeit des Kernhalogenatoms bald eine Grenze findet.

#### Versuche.

##### Ester der *p*-Bromphenyl-kieselsäure.

Etwa 20 g *p*-Bromphenyl-siliciumtrichlorid wurden langsam unter Kühlung zu der etwa dreifach berechneten Menge Alkohol zugetropft. Nach Beendigung der durch schwache Erwärmung kenntlichen Reaktion wurde der überschüssige Alkohol bei gewöhnlichem Druck ab-

<sup>1)</sup> Wir bitten unsere geehrten Herren Fachgenossen, uns das Studium dieser Reaktion für einige Zeit zu überlassen.

destilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert, wobei die Ester in einer Ausbeute von etwa 50 % der berechneten Menge neben beträchtlichen Mengen viel höher siedender Verbindungen erhalten wurden. Die Ester sind farblose, angenehm riechende Flüssigkeiten, die durch Wasser ziemlich rasch zersetzt werden. In ätherischer Lösung reagieren sie lebhaft mit angeätztem Magnesium.

Methylester, *p*-Br.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Sdp.<sub>13.5</sub> = 136°. —  $d_4^{16.5}$  (Vak.) = 1.3525. —  $d_4^{20}$  (Vak.) = 1.3493. —  $n_{H_\alpha}$  = 1.50791. —  $n_D$  = 1.51210. —  $n_{H_\beta}$  = 1.52296 bei 16.5°.

Äthylester, *p*-Br.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.

Sdp.<sub>12</sub> = 149—150°. —  $d_4^{16.6}$  (Vak.) = 1.2276. —  $d_4^{20}$  (Vak.) = 1.2244. —  $n_{H_\alpha}$  = 1.48872. —  $n_D$  = 1.49247. —  $n_{H_\beta}$  = 1.50206 bei 15.4°.

0.1980 g Sbst.: 0.3268 g CO<sub>2</sub>, 0.1080 g H<sub>2</sub>O. — 0.4320 g Sbst.: 0.0308 g SiO<sub>2</sub>.

C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>BrSi (319.4). Ber. C 45.1, H 6.0, Si 8.9.  
Gef. » 45.0, » 6.1, » 8.8.

Propylester, *p*-Br.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.Si(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>.

Sdp.<sub>14</sub> = 175—176°. —  $d_4^{18.8}$  (Vak.) = 1.1564. —  $d_4^{20}$  (Vak.) = 1.1553. —  $n_{H_\alpha}$  = 1.48144. —  $n_D$  = 1.48497. —  $n_{H_\beta}$  = 1.49386. —  $n_{H_\gamma}$  = 1.50129 bei 16.6°.

0.4486 g Sbst.: 0.8904 g CO<sub>2</sub>, 0.3100 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>BrSi (361.4). Ber. C 49.8, H 7.0.  
Gef. » 49.7, » 7.1.

Isobutylester, *p*-Br.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.Si(O-*i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>.

Sdp.<sub>14</sub> = 190—191°. —  $d_4^{17.2}$  (Vak.) = 1.0949. —  $d_4^{20}$  (Vak.) = 1.0923. —  $n_{H_\alpha}$  = 1.47531. —  $n_D$  = 1.47865. —  $n_{H_\beta}$  = 1.48698. —  $n_{H_\gamma}$  = 1.49424 bei 14.9°.

0.3670 g Sbst.: 0.7145 g CO<sub>2</sub>, 0.2590 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>O<sub>2</sub>BrSi (403.5). Ber. C 53.5, H 7.7.  
Gef. » 53.1, » 7.9.

Siliciumhaltige aromatische Alkohole.

Zu der Magnesiumverbindung aus 0.1 Mol. Triäthyl-*p*-bromphenylmonosilan in etwa 100 g absolutem Äther wurde die doppelte berechnete Menge des Aldehyds unter Kühlung langsam zugegeben, wobei der Acetaldehyd eine sehr heftige, die übrigen Aldehyde (Propion-, Butyr-, Isobutyraldehyd) eine deutlich merkbare Reaktion ergaben. Nach vierstündigem Kochen wurde mit Wasser und verdünnter

Schwefelsäure zersetzt. und die Ätherschicht abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand unter 16 mm Druck fraktioniert. Zunächst ging bis etwa 155° ohne einheitlichen Siedepunkt ein erheblicher Vorlauf über. Dann folgte die den Alkohol enthaltende Hauptfraktion bis etwa 205°: Im Kolben verblieb nur ein geringer, sehr hoch siedender Rückstand. Aus der Hauptfraktion konnte bei wiederholter Destillation das 1-[*p*-Triäthylsilyl-phenyl]-äthanol-(1) in befriedigender, die anderen Alkohole nur in sehr geringer Ausbeute rein erhalten werden. Sämtliche Alkohole sind farblose, dickliche Flüssigkeiten von angenehmem Geruch, unlöslich in Wasser, mischbar mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

1-[*p*-Triäthylsilyl-phenyl]-äthanol-(1),  $(C_2H_5)_3Si.C_6H_4.CH(OH).CH_3$ .

Sdp.<sub>14.5</sub> = 173—174°. —  $d_4^{19.5}$  (Vak.) = 0.9601. —  $d_4^{20}$  (Vak.) = 0.9596. —  $n_{H_\alpha}$  = 1.51404. —  $n_D$  = 1.51822. —  $n_{H_\beta}$  = 1.52385. —  $n_{H_\gamma}$  = 1.53810 bei 17.2°. —  $\left(\frac{dn}{dt}\right)_{H_\alpha}$  = -0.00042. —  $\left(\frac{dn}{dt}\right)_D$  = -0.00042. —  $\left(\frac{dn}{dt}\right)_{H_\beta}$  = -0.00043.

0.4026 g Sbst.: 1.0464 g CO<sub>2</sub>, 0.3706 g H<sub>2</sub>O. — 0.6792 g Sbst.: 0.1714 g SiO<sub>2</sub>.

$C_{14}H_{24}OSi$  (236.5). Ber. C 71.0, H 10.2, Si 12.0.  
Gef. » 70.9, » 10.3, » 11.8.

1-[*p*-Triäthylsilyl-phenyl]-propanol-(1),  
 $(C_2H_5)_3Si.C_6H_4.CH(OH).CH_2.CH_3$ .

Sdp.<sub>16.5</sub> = 185°. —  $d_4^{17.0}$  (Vak.) = 0.9603. —  $d_4^{20}$  (Vak.) = 0.9575. —  $n_{H_\alpha}$  = 1.51243. —  $n_D$  = 1.51661. —  $n_{H_\beta}$  = 1.52734 bei 18.0°.

0.2538 g Sbst.: 0.6663 g CO<sub>2</sub>, 0.2404 g H<sub>2</sub>O.

$C_{15}H_{26}OSi$  (250.5). Ber. C 71.8, H 10.5.  
Gef. » 71.6, » 10.6.

1-[*p*-Triäthylsilyl-phenyl]-*n*-butanol-(1),  
 $(C_2H_5)_3Si.C_6H_4.CH(OH).CH_2.CH_2.CH_3$ .

Sdp.<sub>21</sub> = 199—201°. —  $d_4^{14}$  (Vak.) = 0.9546. —  $d_4^{20}$  (Vak.) = 0.9491. —  $n_{H_\alpha}$  = 1.50373. —  $n_D$  = 1.50754. —  $n_{H_\beta}$  = 1.51737.

0.1186 g Sbst.: 0.3144 g CO<sub>2</sub>, 0.1156 g H<sub>2</sub>O.

$C_{16}H_{28}OSi$  (264.5). Ber. C 72.6, H 10.7.  
Gef. » 72.3, » 10.9.

1-*p*-Triäthylsilyl-phenyl]-*i*-butanol,  
 $(C_2H_5)_3Si \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3)_2$ .

Sdp.<sub>18</sub> = 190—192°. —  $d_4^{17.5}$  (Vak.) = 0.9585. —  $d_4^{20}$  (Vak.) = 0.9512. —  
 $n_{H_\alpha}$  = 1.50820. —  $n_D$  = 1.51212. —  $n_{H_\beta}$  = 1.52281 bei 19.2°. —  $\left(\frac{dn}{dt}\right)_{H_\alpha}$   
 = -0.00042. —  $\left(\frac{dn}{dt}\right)_D$  = -0.00043. —  $\left(\frac{dn}{dt}\right)_{H_\beta}$  = -0.00044.

0.1210 g Sbst.: 0.3218 g CO<sub>2</sub>, 0.1184 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>OSi (264.5). Ber. C 72.6, H 10.7.

Gef. » 72.5, » 10.9.

Triäthyl-silicol,  $(C_2H_5)_3Si(OH)$ , wurde durch Erhitzen des  
 [Triäthylsilyl-phenyl]äthanöls mit rauchender Salzsäure im Rohr bei  
 90° in guter Ausbeute erhalten.

Sdp.<sub>16.5</sub> = 70.5°. —  $d_4^{19.7}$  (Vak.) = 0.8650. —  $d_4^{20}$  (Vak.) = 0.8647. —  
 $n_{H_\alpha}$  = 1.43393. —  $n_D$  = 1.43639. —  $n_{H_\beta}$  = 1.44228. —  $n_{H_\gamma}$  = 1.44675 bei  
 16.5°. —  $\left(\frac{dn}{dt}\right)_{H_\alpha}$  = -0.00042. —  $\left(\frac{dn}{dt}\right)_D$  = -0.00043. —  $\left(\frac{dn}{dt}\right)_{H_\beta}$  =  
 -0.00044.

0.5388 g Sbst.: 1.0728 g CO<sub>2</sub>, 0.5922 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>OSi (132.4). Ber. C 54.4, H 12.2.

Gef. » 54.3, » 12.3.

Organische Siliciumverbindungen mit 2 Siliciumatomen  
 im Molekül.

*p*-[Triäthylsilyl-phenyl]-siliciumtrichlorid,  
 $p-(C_2H_5)_3Si \cdot C_6H_4 \cdot SiCl_3$ .

Die Magnesiumverbindung aus 117 g *p*-Br.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.SiCl<sub>3</sub> und 12 g  
 Magnesium in etwa 200 ccm absolutem Äther wurde zu 100 g mit  
 absolutem Äther verdünntem Siliciumtetrachlorid hinzugegeben, wobei  
 eine nur mäßige Reaktion eintrat, die durch etwa dreistündiges Kochen  
 vervollständigt wurde. Danach wurde vom ausgeschiedenen Magnesium-  
 salz abgossen, dieses unter Ausschluß von Feuchtigkeit abge-  
 saugt, mit absolutem Äther gewaschen und die vereinigten Äther-  
 lösungen auf dem Wasserbade abdestilliert. Der Rückstand wurde  
 zunächst bei gewöhnlichem Druck im Ölbad bei zuletzt 250° von  
 Vorläufen befreit und alsdann ohne Rücksicht auf nachträglich aus-  
 gefallene Magnesiumsalze bei 16 mm Druck destilliert, wobei die  
 Hauptfraktion (39 g) von 162—183° übergang, die bei nochmaliger  
 Destillation reines  $(C_2H_5)_3Si \cdot C_6H_4 \cdot SiCl_3$  vom Sdp.<sub>13.5</sub> 173—176° er-  
 gab. Farbloses, stark lichtbrechendes Öl von stechendem Geruch,  
 raucht an der Luft und wird durch Wasser sofort hydrolysiert.

*p*-Bis-triäthylsilyl-benzol,  $(C_2H_5)_3Si \cdot C_6H_4 \cdot Si(C_2H_5)_3$ .

Zu der Magnesiumverbindung aus 97 g Äthylbromid (1.5-fach berechnete Menge) in etwa 250 ccm absolutem Äther wurden 40 g [*p*-Triäthylsilyl-phenyl]-siliciumtrichlorid,  $p-(C_2H_5)_3Si \cdot C_6H_4 \cdot SiCl_3$ , zugegeben, wobei eine mäßige Reaktion eintrat. Nach 2-stündigem Kochen wurde der Äther abdestilliert, der Rückstand noch 2 Stunden auf 100° erhalten und der Äther auf das erkaltete Reaktionsprodukt zurückgegeben; dann wurde mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure unter Kühlung zersetzt, die Ätherschicht abgetrennt, mit Wasser gewaschen, der Äther über Chlorcalcium abdestilliert und der Rückstand bei 16.5 mm Druck über Natrium fraktioniert, wobei nach einem geringen Vorlauf eine große einheitliche Fraktion von 193—197° überging (15.5 g), die bei nochmaliger Destillation unter gleichen Bedingungen reines Bis-triäthylsilyl-benzol vom  $Sdp_{16.5}$  195—196° lieferte. Bis-triäthylsilyl-benzol ist eine farblose, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem, nicht unangenehmem Geruch.

$$d_4^{17.6} (\text{Vak.}) = 0.8989. \quad - \quad d_4^{20} (\text{Vak.}) = 0.8967. \quad - \quad n_{H_\alpha} = 1.50555. \quad - \\ n_D = 1.50942. \quad - \quad n_{H_\beta} = 1.51945. \quad - \quad n_{H_\gamma} = 1.52788 \text{ bei } 15.7^\circ. \quad - \quad \left(\frac{dn}{dt}\right)_{H_\alpha} \\ = -0.00043. \quad - \quad \left(\frac{dn}{dt}\right)_D = -0.00041. \quad - \quad \left(\frac{dn}{dt}\right)_{H_\beta} = -0.00043. \quad - \quad \left(\frac{dn}{dt}\right)_{H_\gamma} \\ = -0.00042.$$

0.8424 g Sbst.: 0.8826 g CO<sub>2</sub>, 0.1162 g H<sub>2</sub>O. — 0.5982 g Sbst.: 0.2338 g SiO<sub>2</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>Si<sub>2</sub> (306.9). Ber. C 70.4, H 11.2, Si 18.4.  
Gef. » 70.3, » 11.4, » 18.3.

Bromierung von *p*-Bis-triäthylsilyl-benzol.

Triäthyl-silylbromid,  $(C_2H_5)_3SiBr$ .

Zu 24.3 g *p*-Bis-triäthylsilyl-benzol mit etwas Eisenspänen als Katalysator wurde unter Kühlung unter möglichst geringer Belichtung langsam reines Brom zugegeben. Hierbei trat eine heftige Reaktion ohne Bromwasserstoff-Entwicklung gleich an der Oberfläche ein, ehe das Brom das Eisen am Boden des Kolbens erreichte. Im ganzen wurden 4 Atome Brom ohne wesentliche Gasentwicklung addiert. Das Reaktionsprodukt wurde dann von dem mit Krystallnadeln von Dibrom-benzol bedeckten Eisen abgegossen und bei gewöhnlichem Druck fraktioniert, wo nach geringem Vorlauf eine große, einheitliche, an der Luft rauchende Fraktion von 155—180° überging; dann folgte *p*-Dibrom-benzol, das im Kühler erstarrte. Bei nochmaliger Destillation der Fraktion 155—180° bei 24 mm Druck wurde reines

Triäthylsilyl-bromid vom Sdp.<sub>24</sub> 66.5° erhalten, das entgegen den Literaturangaben an feuchter Luft lebhaft Bromwasserstoff abspaltet und durch kaltes Wasser sofort zersetzt wird. Infolge der Hydrolyse zeigt die Verbindung den charakteristischen campher-artigen Geruch des Triäthyl-silicols.

$d_4^{20}$  (Vak.) = 1.1766. —  $n_{H\alpha}$  = 1.46402. —  $n_D$  = 1.46705. —  $n_{H\beta}$  = 1.47447. —  $n_{H\gamma}$  = 1.48074 bei 15.7°.

0.3794 g Sbst.: 0.3638 g AgBr.

$C_6H_{18}BrSi$  (195.3). Ber. Br 40.9. Gef. Br 40.8.

Phenyl-*p*-bromphenyl-siliciumdichlorid,  
 $(C_6H_5)(p-C_6H_4Br)SiCl_2$ .

Zu 220 g frisch bei gewöhnlichem Druck destilliertem  $C_6H_5.SiCl_3$  in der etwa gleichen Menge absolutem Äther wurde die Magnesiumverbindung aus 265 g *p*-Dibrom-benzol in Äther (110 % der berechneten Menge) langsam zugegeben, wobei eine mäßige Reaktion eintrat. Nach fünfständigem Sieden unter Rückfluß wurde der Äther abgossen, die Salzmasse unter Ausschluß von Feuchtigkeit scharf abgesaugt und mit Äther gewaschen. Nach Abdestillieren des Äthers und der Vorläufe aus den vereinigten Ätherlösungen unter gewöhnlichem Druck bei zuletzt 240° Badtemperatur wurde der Rückstand bei 13 mm Druck aus einem Metallbad destilliert, wobei eine Hauptfraktion von 180—225°, zum größten Teile gegen 200° übergang, aus der bei erneuter Destillation reines Phenyl-*p*-bromphenyl-siliciumdichlorid vom Sdp.<sub>14</sub> 199—200° erhalten wurde. Das Dichlorid ist ein farbloses, an der Luft rauchendes Öl.

$d_4^{18.5}$  (Vak.) = 1.5019. —  $d_4^{20}$  (Vak.) = 1.5005. —  $n_{H\alpha}$  = 1.60294. —  $n_D$  = 1.60921. —  $n_{H\beta}$  = 1.62531. —  $n_{H\gamma}$  = 1.63953 bei 19°.

0.2146 g Sbst.: 0.1830 g AgCl.

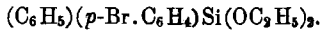
$C_{12}H_9BrCl_2Si$  (332.2). Ber. Cl 21.3. Gef. Cl 21.1.

Diäthoxy-phenyl-*p*-bromphenyl-monosilan

wurde analog den Estern der *p*-Bromphenyl-kieselsäure dargestellt aus ca. 20 g  $(C_6H_5)(p-C_6H_4Br)SiCl_2$  und überschüssigem Äthylalkohol. Die Destillation des Rohproduktes unter 16.5 mm Druck lieferte 2 Hauptfraktionen, eine von 200—245° und eine zweite von 310—320°. Erstere ergab bei erneuter Destillation reines Diäthoxyphenyl-*p*-bromphenyl-monosilan vom Sdp.<sub>17</sub> 201°, während aus letzterer ein bei 317—318° unter 20 mm Druck siedendes, dickes Öl



isoliert wurde, das sich nach dem Ergebnis der Molekulargewichtsbestimmung als *symm.* Bis-[äthoxyl-phenyl-*p*-bromphenyl]-disiloxan erwies. Analoge Verbindungen dürften die bei der Darstellung der Ester der *p*-Bromphenyl-kieselsäure erhaltenen hochsiedenden Rückstände sein.

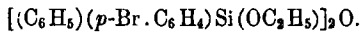


$d_4^{21.5}$  (Vak.) = 1.2474. —  $d_4^{20}$  (Vak.) = 1.2488. —  $n_{H_\alpha} = 1.54525$ . —  
 $n_D = 1.55031$ . —  $n_{H_\beta} = 1.56322$ . —  $n_{H_\gamma} = 1.57467$  bei 19°.

0.2020 g Sbst.: 0.4014 g CO<sub>2</sub>, 0.0992 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>BrSi (351.4). Ber. C 54.6, H 5.4.

Gef. » 54.2, » 5.5.

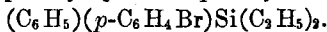


Sdp.<sub>20</sub> = 317—318°. —  $d_4^{22}$  (Vak.) = 1.3350. —  $d_4^{20} = 1.3369$ . —  $n_{H_\alpha} = 1.57867$ . —  $n_D = 1.58437$ . —  $n_{H_\beta} = 1.59895$ . —  $n_{H_\gamma} = 1.61146$  bei 18.6°.

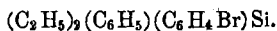
0.7978 g Sbst. in 17.6 g Benzol: 0.420° Gefrierpunktserniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 634. Gef. 550.

Diäthyl-phenyl-*p*-bromphenyl-monosilan,



Zu der 2.5-fachen berechneten Menge Äthylmagnesiumbromid in absolutem Äther wurden 82 g (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br)SiCl<sub>2</sub> zugegeben, wobei eine mäßige Reaktion eintrat. Nach mehrstündigem Kochen wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand 3 Stunden auf ca. 140° erhalten. Dann wurde der Äther auf das erkaltete Reaktionsprodukt zurückgegeben und dieses in bekannter Weise aufgearbeitet. Durch systematische Fraktionierung im Vakuum wurden 2 Hauptfraktionen über und unter 200° erhalten, von denen die hochsiedende ganz reines Diäthyl-phenyl-*p*-bromphenyl-monosilan vom Sdp.<sub>13.5</sub> 203—203.5° lieferte. Der niedriger siedende Anteil wurde mit dem fünf-fachen Volumen Äther verdünnt, über Natriumpulver eingedampft, der Rückstand mit Äther extrahiert und die filtrierte Ätherlösung nach dem Verjagen des Äthers im Vakuum fraktioniert, wobei nun Diäthyl-phenyl-*p*-äthylphenyl-monosilan vom Sdp.<sub>14</sub> 169—170° erhalten wurde.



$d_4^{19.7}$  (Vak.) = 1.2156. —  $d_4^{20}$  (Vak.) = 1.2153. —  $n_{H_\alpha} = 1.57794$ . —  
 $n_D = 1.58351$ . —  $n_{H_\beta} = 1.59781$ . —  $n_{H_\gamma} = 1.61035$  bei 17.9°.

0.4352 g Sbst.: 0.9542 g CO<sub>2</sub>, 0.2372 g H<sub>2</sub>O. — 1.4854 g Sbst.: 0.2765 g SiO<sub>2</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>BrSi (319.4). Ber. C 60.1, H 6.0, Si 8.9.  
Gef. » 59.8, » 6.1, » 8.7.

(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

$d_4^{19.0}$  (Vak.) = 0.98403. —  $d_4^{20}$  (Vak.) = 0.98310. —  $n_{H_\alpha}$  = 1.55716. —  
 $n_D$  = 1.56225. —  $n_{H_\beta}$  = 1.57559. —  $n_{H_\gamma}$  = 1.58713 bei 16.8°.

0.2914 g Sbst.: 0.8980 g CO<sub>2</sub>, 0.2396 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>Si (268.5). Ber. C 80.4, H 9.0.  
Gef. » 80.3, » 9.2.

Triäthyl-*p*-äthylphenyl-monosilan., (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Si.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Zu der Magnesiumverbindung aus 103 g Äthylbromid wurden 46 g *p*-Bromphenyl-siliciumtrichlorid zugegeben und 2 Stunden gekocht, der Äther abdestilliert, der Rückstand 10 Stunden im Ölbad auf 180° erhalten und wie gewöhnlich aufgearbeitet. Die erste Destillation unter 19 mm Druck lieferte folgendes Ergebnis:

bis 145° . . . . .	9.3 g
145—164° . . . . .	4.2 »
164—185° . . . . .	2.1 »
185—195° . . . . .	1.0 »
Rückstand . . . . .	5.0 »

Die erste Fraktion bis 145° wurde, wie oben beschrieben, mit Natrium in ätherischer Lösung gekocht und aufgearbeitet. Sie ergab bei erneuter Destillation unter 18 mm Druck über Natrium reines Triäthyl-*p*-äthylphenyl-monosilan vom Sdp. 117—118°.

$d_4^{18.2}$  (Vak.) = 0.8969. —  $d_4^{20}$  (Vak.) = 0.8950. —  $n_{H_\alpha}$  = 1.50272. —  
 $n_D$  = 1.50671. —  $n_{H_\beta}$  = 1.51697. —  $n_{H_\gamma}$  = 1.52583 bei 20.7°.

0.4286 g Sbst.: 1.1942 g CO<sub>2</sub>, 0.4290 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>Si (220.5). Ber. C 76.2, H 11.0.  
Gef. » 76.0, » 11.2.