

5.143 mg Sbst.: 0.340 ccm N (23°, 752 mm).

$C_{12}H_{22}N_2Br_2$ (354.0). Ber. N 7.91. Gef. N 7.54.

N,N'-Dimethyl-oktahydrometanicotin.

Nicotin-bis-brommethylat wurde in Gegenwart von Platin-katalysatoren unter den in der folgenden Tafel verzeichneten Bedingungen mit Wasserstoff geschüttelt. In allen Fällen wurde die 4 Mol. entsprechende Menge Wasserstoff aufgenommen.

| Nicotin-brom-methylat | Lösungsmittel | Katalysator | Druck | Temp. | Dauer |
|-----------------------|------------------|---------------------------|-------|-------|----------|
| 18.8 g | 150 ccm Methanol | 10 g 10-proz. Platinkohle | --- | 24° | 39 Stdn. |
| 17.6 „ | 200 ccm Methanol | 10 g 10-proz. Platinkohle | --- | 24° | 17 Stdn. |
| 17.6 „ | 200 ccm Wasser | 10 g 10-proz. Platinkohle | --- | 24° | 2 Stdn. |

Die vom Katalysator filtrierten Lösungen der Versuche wurden zur Trockne gedampft und der krystallisierte Rückstand des Dihydrobromids aus absol. Alkohol unter Zusatz von Äther umkrystallisiert. Schmp. 216°.

5.330 mg Sbst.: 7.885 mg CO_2 , 3.835 mg H_2O . --- 4.843 mg Sbst.: 0.324 ccm N (25°, 754 mm).

$C_{12}H_{28}N_2Br_2$ (360.1). Ber. C 39.99, H 7.84, N 7.78. Gef. C 40.35, H 8.05, N 7.60.

74. Burckhardt Helferich und Karl Krenkler: Trimethylkieselsaures Kalium.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 28. März 1942.)

Gelegentlich von Umsetzungsversuchen mit Orthokieselsäure-tetramethylester stießen wir auf ein eigentümlich zusammengesetztes Salz, das im folgenden beschrieben sei. Beim Kochen von Orthokieselsäure-tetramethylester mit KOH läßt sich, wenn auch nur in mäßiger Ausbeute, ein Stoff in krystalliner Form isolieren, dessen Zusammensetzung und Eigenschaften dem Kaliumsalz einer Trimethylkieselsäure entsprechen, $(CH_3O)_3SiOK$. Das Salz ist in Alkohol löslich. Es wird durch Wasser rasch unter vollständiger Hydrolyse zersetzt und gelöst. Daraus erklärt sich sein sehr stark hygroskopisches Verhalten.

Vielleicht kann es zur Herstellung auch anderer Salze dieser neuen Säure und für definierte Umsetzungen zu weiteren Kieselsäure-Derivaten dienen.

Zur Analyse sei folgendes bemerkt: Der Kaliumgehalt läßt sich in der wäßrigen, vollständig hydrolysierten Lösung der Verbindung zunächst durch Titration mit HCl bestimmen. In einer Probe der so neutralisierten Lösung wird das Methanol und damit das Methoxyl der ursprünglichen Substanz nach der Methode von Fellenberg¹⁾ (Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und Titration

¹⁾ C. 1927 II, 2086.

des Überschusses mit Jod) erhalten. Durch Eindampfen der wäßrigen Auflösung der Verbindung erhält man als Rückstand $\text{SiO}_2 \cdot \text{KOH}$, das durch Abrauchen mit H_2SO_4 in $\text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$ übergeführt wird, weiter durch Abrauchen mit HF in K_2SO_4 . Damit wird eine Bestimmung des Si und eine Kontrolle des K der ursprünglichen Substanz ermöglicht.

Beschreibung der Versuche.

Alle folgenden Operationen sind unter möglichstem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit auszuführen. Als Gefäßverschluß eignet sich am besten gut zusammengepreßter frischer Kork, da Gummi etwas angegriffen wird und Glasschliffe verkleben. 5.6 g ($\frac{1}{10}$ Mol) festes, feingepulvertes, wasserfreies KOH werden 1 Stde. mit 30 g ($= \frac{2}{10}$ Mol) frisch destilliertem Kieselsäure-tetramethylester im Paraffinbad rückgekocht. Die über dem nicht umgesetzten, zusammengebackenen KOH entstandene, weißlich-trübe Flüssigkeit wird in einen neuen Kolben übergeführt, in diesem sofort mit weiteren 15 g ($\frac{1}{10}$ Mol) Kieselsäure-tetramethylester versetzt; dabei fallen feine nadel-förmige Krystalle aus. Die Masse wird aus einem Paraffinbad zur Entfernung von entstandenem Methanol und von überschüssigem Ester so weit eingedampft, daß der Rückstand als halb feste, voluminöse, nicht ganz trockne Masse vorliegt. Nach dem Erkalten werden 150 ccm wasserfreies Benzol zugegeben, die Krystallmasse unter dem Benzol zerdrückt, durch Schütteln aufgeschlämmt, abgesaugt und mit Benzol nachgewaschen. Die Verbindung wird im Exsiccator über P_2O_5 und paraffingetränktem Filtrierpapier getrocknet. Die (wechselnde) Ausbeute beträgt einige Gramm.

Analyse: Im geschlossenen Wäggläschen wird eine nicht zu kleine Menge abgewogen — 1.1427 g Sbst. —, im Becherglas in 50 ccm Wasser gelöst, die Lösung quantitativ in einen Meßkolben überspült und auf 100.00 ccm aufgefüllt (Lösung I).

a) 20.00 ccm dieser Lösung I verbr. bei der Titration (Methylorange) 13.2 ccm n_{10} -HCl.

b) Nach der Titration wurde die Flüssigkeit aus dem Versuch a in einem Meßkölbehen auf 100.00 ccm aufgefüllt (Lösung II).

c) 10.00 ccm dieser Lösung II ($= \frac{2}{100}$ der ursprünglichen Einwaage, d. s. 22.85 mg Sbst.) werden zur Methanolbestimmung verwandt: Nach Verdünnen mit weiteren 10 ccm wird zunächst bis auf etwa 3 ccm abdestilliert, nochmals mit 10 ccm Wasser versetzt und erneut bis auf 3 ccm abdestilliert. Die vereinigten Destillate werden mit 40.00 ccm n_{10} - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und mit 70 ccm konz. Schwefelsäure versetzt, $\frac{1}{4}$ Stde. aufbewahrt, 0.5 g KJ zugegeben und das vom unverbrauchten Bichromat in Freiheit gesetzte Jod mit Thio-sulfat bestimmt: 16.90 ccm n_{10} -Thiosulfat.

d) 60.0 ccm der Lösung I, das entspricht einer Einwaage von 0.6856 g, werden in einer Platinschale zur Trockne verdampft (Wasserbad), schwach geglüht und gewogen: 0.4539 g KOH — SiO_2 .

e) Dieser Rückstand wurde mit einigen Tropfen H_2SO_4 (50-proz.) abgeraucht und bis zur Konstanz schwach geglüht. Zusatz von NH_4HCO_3 : 0.5830 g $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{SiO}_2$.

f) Der Rückstand wurde mit 3 ccm Flußsäure und 2 Tropfen H_2SO_4 abgeraucht, zum Schluß ebenfalls wieder unter Zusatz von NH_4HCO_3 : 0.3380 g K_2SO_4 .

$\text{Si}(\text{CH}_3\text{O})_3\text{OK}$ (176.23). Ber. Si 15.9, OCH_3 52.8, K 22.2.

Gef. Si 15.8 (aus d und a), 16.7 (aus e und f), OCH_3 52.2 (aus e), K 22.6 (aus a), 22.2 (aus f).

Alle Bestimmungen wurden durch eine zweite Bestimmung bestätigt.