

Zur Isolierung des aktiven Spirans wurde die Lösung völlig eingedunstet und der Rückstand mit wenig Äther verrieben. Man erhielt 0.12—0.15 g farblose gegen 160° schmelzende Substanz; sie zeigte noch Bromreaktion am Kupferdraht, enthielt also wohl ein im Benzolkern bromiertes Lacton-spiran. (Einmal aus Benzol umgelöst, gab sie bei der Analyse 73.8% C und 4.2% H.)

Zur Reinigung wurde die Substanz aus mehreren Versuchen einige Male aus heißem Eisessig umkristallisiert, bis sie kein Halogen mehr enthielt und der Schmelzpunkt scharf geworden war.

Es wurden einheitliche leichte, glänzende Nadeln vom Schmp. 175—176° erhalten.

0.03970 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.1130 g CO<sub>2</sub>, 0.0172 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (264). Ber. C 77.26, H 4.55.

Gef. » 77.62, » 4.81.

Die gesättigte benzolische Lösung des analysierten Präparates zeigte im 1/2-dm-Rohr eine Drehung von 0.47° nach links.

$$[\alpha]_D^{20} = - \frac{0.47^\circ \cdot 2 \cdot 100}{1.64 \cdot 0.88} = - 65.3^\circ.$$

Der Wert von  $\alpha$  kann nicht sehr genau sein, da der mögliche Ablesungsfehler 5—10% ist.

Die Substanz ist in heißem Eisessig leicht löslich, ebenso in Chloroform, Aceton, schwer in kaltem Eisessig und heißem Alkohol, Äther.

### 315. Geoffrey Martin: Über die Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid auf Siliciumhexachlorid.

(Eingegangen am 25. Juni 1913.)

Läßt man Methylmagnesiumjodid (1 Mol.) auf Siliciumhexachlorid (1 Mol.) in ätherischer Lösung einwirken, so bildet sich kein flüchtiges Methylderivat des Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, dagegen scheidet sich ein gelbes Pulver ab, das in Säuren und organischen Solvenzien unlöslich ist. Da es von Kalilauge unter Entwicklung von Wasserstoff aufgenommen wird, muß es direkt mit einander verbundene Siliciumatome enthalten<sup>1</sup>).

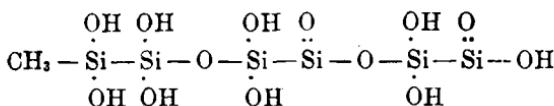
Aus der Bildung solcher unlöslichen Siliciumverbindungen erklärt es sich, daß Bygden<sup>2)</sup> bei seinen Versuchen nur so geringe Ausbeuten an methylierten Siliciumverbindungen erzielt hat.

<sup>1)</sup> Vergl. Geoffrey Martin, B. 45, 2097 [1912].

<sup>2)</sup> B. 44, 2642 [1911]; 45, 709 [1912].

Die direkte Bindung der beiden Siliciumatome im  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  wird bei der Einwirkung des Methylmagnesiumjodids in sehr erheblichem Umfange — mindestens zu 70% — zerstört; an flüchtigen Verbindungen bilden sich hierbei ausschließlich Siliciumtetrachlorid und Derivate desselben, wie  $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_3$  und  $\text{SiCl}(\text{CH}_3)_3$ , die sehr niedrig — zwischen 20° und 60° — sieden und deshalb weder von einander, noch von dem im großen Überschuß vorhandenen Äther ohne erhebliche Schwierigkeiten zu trennen sind.

Die sich als Niederschlag ausscheidende gelbe Substanz hat die Zusammensetzung  $\text{CH}_3 \cdot \text{Si}_6\text{O}_{11}\text{H}_9$ ; 1 g derselben entwickelt mit Pottasche- oder Ätzkali-Lösung nicht weniger als 169 ccm Wasserstoffgas. Dies weist darauf hin, daß im Molekül dieser Substanz 3 Paare direkt mit einander verbundener Si-Atome vorhanden sein müssen, was man etwa durch die Formel



zum Ausdruck bringen kann. Wird die Substanz auf Temperaturen zwischen 200—400° erhitzt, so entwickelt sie ein Gemisch von Wasserstoff und Methan und geht in eine fast kohlenstofffreie Siliciumverbindung über, die aber noch immer direkte Si-Si-Bindungen enthalten muß, da sie beim Lösen in Pottasche zwar eine im Vergleich zum Ausgangsmaterial geringere, immerhin aber noch bedeutende Menge Wasserstoff entwickelt. Übersättigt man die Lösung in Pottasche mit Säuren, so scheidet sich ein aus Kieselsäure bestehender Niederschlag ab.

#### Experimentelles.

Eine ätherische Lösung von 40 g (1 Mol.) Kahlbaumschem Siliciumhexachlorid ließ man unter starkem mechanischem Rühren allmählich in eine Methylmagnesiumjodid-Lösung einlaufen, die aus 4 g Magnesium (1.1 Mol.), 25 g (1.2 Mol.) Methyljodid und überschüssigem Äther hergestellt worden war. Die Umsetzung wurde unter sorgfältigem Ausschluß der Feuchtigkeit in einem 500-cem-Kolben ausgeführt, der mit einer mechanischen Rührvorrichtung und mit einem Rückflußkühler versehen war, der ein Chlorcalcium-Rohr trug. Die Flüssigkeit erwärmte sich von selbst und trennte sich in zwei Schichten, von welchen die obere farblos, die untere aber dunkel gefärbt erschien und später zu einer dunkelbraunen Masse erstarrte.

Nachdem das Gemisch 5 Stunden im Sieden erhalten worden war und hiernach 24 Stunden gestanden hatte, wurden die stark rauchenden Äther-Auszüge unter Abschluß jeglicher Feuchtigkeit durch Asbest filtriert und der feste Rückstand mit trocknem Äther gut ausgewaschen.

Die ätherischen Auszüge wurden fraktioniert, gingen hierbei aber nahezu vollständig zwischen 34—36° über; das Kondensat bestand augenscheinlich im wesentlichen aus Äther, der aber gewisse Mengen stark flüchtiger, rauchender Siliciumverbindungen enthielt; denn wenn ein solches Kondensat mit ein wenig Wasser vermischt wurde, entwickelte sich infolge Zersetzung der darin gelösten flüchtigen Siliciumchloride soviel Wärme, daß der Äther ins Sieden geriet. Gleichzeitig schieden sich 7.3 g eines weißen festen Körpers ab, der mit Alkohol und Äther gewaschen und dann durch 4-stündiges Erhitzen auf 100° getrocknet wurde. Das Produkt enthielt hiernach 1.8% C, 1.7% H und 39.4% Si. In Kalilauge löste es sich langsam, und zwar ohne Entwicklung auch nur einer Spur Wasserstoff. Hieraus ergibt sich das Fehlen von Si-Si-Bindungen, so daß es sich aller Wahrscheinlichkeit nach lediglich um Kieselsäure handelte, die durch kleine Mengen einer unlöslichen organischen Verbindung verunreinigt war. Stammsubstanz der Kieselsäure kann nur im Äther gelöst gewesenes Siliciumtetrachlorid sein, während die organischen Beimengungen auf kleine Mengen Methyl-trichlor-, Dimethyl-dichlor- oder Trimethyl-chlor-silicans zurückzuführen sein dürften, die sämtlich sehr leicht flüchtig sind und deshalb mit den Ätherdämpfen übergehen müssen.

Nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Äthers schied die hierdurch konzentrierte Flüssigkeit beim Stehen 0.9 g einer braunen Masse (A.) ab, auf welche weiter unten noch Bezug genommen werden soll. Die zurückbleibende Flüssigkeit wurde nunmehr aus einem kleineren Kölbchen fraktioniert; hierbei gingen zwischen 35—50° etwa 6—7 ccm einer rauchenden Flüssigkeit (Fraktion I) über; dann stieg die Temperatur rasch, so daß erst zwischen 100° und 150° wieder kleine Mengen (2 ccm) einer farblosen, ebenfalls rauchenden Flüssigkeit (Fraktion II) aufgefangen werden konnten. Später destillierten, selbst wenn der Druck im Kolben auf 13 mm erniedrigt und die Temperatur bis auf 200° gesteigert wurde, nur noch wenige Tropfen einer hochsiedenden Flüssigkeit über, und schließlich hinterblieb im Kolben in geringer Menge eine leicht zerreibliche, braune, feste Substanz.

Die Fraktion I vom Sdp. 35—50° wurde noch mehrmals destilliert, doch blieben alle Bemühungen, aus ihr irgend welche konstant siedenden Anteile abzuscheiden, erfolglos. Augenscheinlich handelt es sich demnach wieder um ein Gemisch von Äther mit Siliciumtetrachlorid und andren flüchtigen rauchenden Siliciumverbindungen, wie  $\text{SiCl}_3(\text{CH}_3)$ ,  $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$ , usw. Die Analyse ergab C 28, H 6.1 und Cl 23%. Beim Eingießen in Wasser zersetzte sich die Lösung unter Entwicklung von Wärme und Abscheidung eines weißen

Niederschlages, der sich in Pottasche ohne Entwicklung von Wasserstoff löste und dementsprechend keine Verbindungen mit Si-Si-Bindungen enthielt.

Die zwischen 100° und 150° übergegangenen Anteile wurden ebenfalls wiederholt fraktioniert; die zur Verfügung stehende Flüssigkeitsmenge war jedoch so gering, daß die Isolierung einheitlicher Bestandteile nicht möglich war. Die Hauptmenge ging bei etwa 112° über und enthielt 24% C, 5.8% H und 31 1/2% Chlor. Gegen Wasser und Kalilauge war das Verhalten das gleiche wie bei der Fraktion I. Augenscheinlich hatte ich die bisher noch unbekannte Verbindung  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$  — allerdings in noch nicht vollkommen reiner Form — in Händen, für welche sich 23.5% C, 5.86% H und 34.8% Cl berechnen.

Da alle methylierten Derivate des  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  zwischen 112°, dem Siedepunkt des  $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$ , und 160°, dem Siedepunkt des  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ , übergehn und bei der Zersetzung mit Wasser Substanzen liefern müssen, die Si-Si-Bindungen enthalten und demgemäß in Kalilauge unter Entwicklung von Wasserstoff löslich sind, so ergibt sich als Resultat dieser Untersuchung mit voller Deutlichkeit, daß aus 40 g  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  bei der Reaktion mit Methyl-magnesiumjodid auch nicht einmal Spuren flüchtiger Stoffe entstehen, in welchen die beiden Si-Atome noch mit einander direkt verbunden sind; dementsprechend muß die Hauptmasse des Siliciumhexachlorids bei der Einwirkung des Methylmagnesiumjodids in der Weise angegriffen worden sein, daß die Si-Si-Kette auseinandergerissen wurde und sich Verbindungen bildeten, in deren Molekül sich nur noch je ein Silicium-Atom vorfindet.

Inzwischen ist die Umsetzung zwischen Siliciumhexachlorid und Methylmagnesiumjodid noch einmal wiederholt worden, jedoch dieses Mal mit nur 15 g des kostspieligen und nur in kleinen Mengen erhältlichen Chlorids; außerdem wurde jetzt das Methylmagnesiumjodid zu dem in Äther gelösten Siliciumderivat hinzugegeben. Aber auch unter diesen veränderten Bedingungen ließen sich im Produkt keine flüchtigen Verbindungen mit Si-Si-Bindungen nachweisen.

Ich wandte mich nunmehr der Untersuchung des festen Körpers A zu, der, wie weiter oben erwähnt wurde, beim partiellen Abdestillieren des Äthers zur Ausscheidung gelangte. Die braune Masse wog 0.9 g; sie wurde solange mit kaltem Wasser, dem anfangs etwas verdünnte Salzsäure zugesetzt war, ausgewaschen, bis sie frei von Magnesium und Halogen war, und stellte dann ein gelbes Pulver im Gewicht von 0.3 g dar, das 3.3% C, 2.5% H und 42.1% Si enthielt, während sich für eine Verbindung  $\text{CH}_3 \cdot \text{Si}_6\text{O}_{12} \text{H}_9$  3.0%, C, 3.0% H und 42.3% Si berechnen. Beim Behandeln mit Pottaschelösung entwickelte sich Wasserstoff.

Die Hauptmenge der festen Rückstände, die beim Abfiltrieren der Äther-Extrakte hinterblieben, bestand aus einer klebrigen braunen Masse, die an der feuchten Luft rauchte. Nachdem durch gründliches Auswaschen mit trocknem

Äther alle in diesem Solvens löslichen Anteile entfernt waren, wurde die Masse mit eiskaltem Wasser und verdünnter Salzsäure behandelt und dann solange gründlich mit Wasser ausgewaschen, bis sie frei von Magnesium und Halogen war. In gleicher Weise wurde dann noch mit Alkohol und Äther nachgewaschen.

Schließlich resultierten 5.5 g eines gelben, amorphen Pulvers, das sich in Natriumhydroxyd oder Kaliumhydroxyd sofort zu einer klaren Flüssigkeit löste, wobei sich pro Gramm Substanz nicht weniger als 169 ccm (0°, 760 mm) Wasserstoff entwickelten. Das Material enthielt demnach direkt mit einander verbundene Si-Atome, und zeigte dann auch in seinen sämtlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften die größte Ähnlichkeit mit den analogen Substanzen, die der Verfasser früher<sup>1)</sup> als Produkte der Einwirkung von Grignard-Lösungen auf Siliciumtetrachlorid beschrieben hat.

Die neue Substanz enthielt weder Magnesium noch Halogen, war in allen Säuren und organischen Solvenzien — von denen neun untersucht wurden — unlöslich, löste sich aber leicht in kaustischen Alkalien.

Für die Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{Si}_6\text{O}_{13}\text{H}_9$  mit 3 Si-Si-Bindungen:

Ber. C 3.0, H 3.0, Si 42.3; durch KOH entw. H 167 ccm (0°, 760 mm).  
Gef. » 3.5, » 2.5, » 42.6; » » » 169 » .

Vor Ausführung der Analyse war die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden. Das von Kalilauge entwickelte Gas erwies sich als reiner Wasserstoff. Beim Erhitzen gab die Substanz ebenfalls Gas ab; gleichzeitig ging ihre Farbe von gelb in weiß über. Die Gasentwicklung wurde bei 200° merklich und ging zwischen 300—400° mit ziemlich großer Geschwindigkeit vor sich. Das in einem Falle analysierte Gas bestand zu 22 % aus Methan und im übrigen aus Wasserstoff. Eine auf 365° erhitzte Probe gab pro Gramm 118 ccm (0°, 760 mm) Gas ab, die entwickelten Gasmengen schwankten jedoch von Fall zu Fall beträchtlich je nach der angewandten Temperatur und der Dauer des Erhitzens.

Der beim Erhitzen auf 365° oder selbst auf 400° nach Beendigung der Gasentwicklung hinterbliebene weiße Rücksand besaß noch die Eigenschaft, sich in Pottasche unter Wasserstoff-Entwicklung zu lösen. Eine auf 365° erhitzte Probe ließ beim Lösen in Pottasche pro Gramm 65.3 ccm trocknen Wasserstoffs (unter Normaldruck und von Normaltemperatur) frei werden; eine andere Probe, die einige Stunden bis nahe an 400° erhitzt worden war, entwickelte mit Kalilauge pro Gramm 33.5 ccm Wasserstoff. Hieraus ist zu folgern, daß selbst ziemlich andauerndes Erhitzen auf beträchtliche Temperatur-

<sup>1)</sup> B. 45, 2097 [1912].

grade in der vorliegenden Verbindung die direkten Si-Si-Bindungen nicht zu zerstören vermag. Dagegen werden durch das Erhitzen Kohlenstoffatome abgesprengt; denn beispielsweise enthielt eine Probe mit ursprünglich 3.5 % C, 2.5 % H und 42.3 % Si nach 30—40 Minuten langem Erhitzen auf 390° nur noch 0.48 % C und 0.41 % H, während sich der Si-Gehalt auf 44.0 % erhöht hatte.

Auch beim Lösen in kaustischem Alkali werden fast sämtliche Kohlenstoffatome abgespalten. Als 1 g des ursprünglichen gelben festen Körpers in Natronlauge aufgenommen wurde, schied sich beim Ansäuern mit Salzsäure eine Kieselsäure-Gallerte ab, die mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen wurde, wobei jedoch keine merklichen Substanzmengen in Lösung gingen. Nach dem Trocknen bei 100° enthielt der Rückstand 0.57 % C, 1.0 % H und 43.2 % Si; er bestand also im wesentlichen aus Kieselsäure und enthielt nur wenig organische Stoffe beigemischt.

London, Birbeck College.

### 316. J. Houben und Erich Schmidt: Über Imido- und Oximido-kohlensäureester.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 16. Juli 1913; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

Sandmeyer<sup>1)</sup> hat gezeigt, daß der von ihm entdeckte und rein dargestellte krystallisierte Chloryl-imino-kohlensäureester mit Alkali und arseniger Säure sich reduzieren und in ein basisches Öl verwandeln läßt, das, im Scheidetrichter von der Reduktionslauge getrennt und über Ätzkali getrocknet, den Stickstoffgehalt eines Imino-kohlensäureesters,  $\text{HN:C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , zeigt. Auf Grund dieses Befundes — Angaben über die Bestimmung des C-H-Gehaltes und weiterer Konstanten des Präparates fehlen — und gestützt auf eine Anzahl Reaktionen hat Sandmeyer offenbar geglaubt, den reinen Imino-kohlensäureester in Händen zu haben.

Zunächst hat er aber eine — scheinbar geringfügige — Tatsache übersehen, die später Nef<sup>2)</sup>, ohne sie freilich für so folgenschwer anzusehen, wie sie in Wirklichkeit ist, erkannte, den Umstand nämlich, daß der Imino-kohlensäureester als Hydrat, und zwar von sehr beträchtlichem Wassergehalt auf der Reduktionslauge zur Abscheidung kommt.

<sup>1)</sup> Tr. Sandmeyer, B. 19, 862 [1886].

<sup>2)</sup> U. Nef, A. 287, 287 [1895].