

zu zersplittern. Über die Atome ist man längst hinaus, und wie lange die Elektronen für uns die kleinsten Massenteilchen sein werden, läßt sich nicht absehen. Demgegenüber scheint mir die organische Synthese berufen zu sein, das Gegenteil zu leisten, d. h. immer größere Massen in dem Molekül anzuhäufen, um zu sehen, wie weit die Kompression der Materie im Sinne unserer heutigen Vorstellungen gehen kann¹⁾.

Ich hoffe, daß die bisherigen Resultate auch nach dieser Richtung hin eine wirksame Anregung geben werden.

425. Geoffrey Martin: Wasserstoff entwickelnde organische Siliciumverbindungen aus Siliciumhexachlorid und Methylmagnesiumbromid oder -jodid.

(Eingegangen am 22. September 1913.)

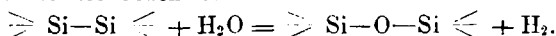
Vor kurzem²⁾ habe ich die Bildung einer Substanz von der annähernden Zusammensetzung $\text{CH}_3 \cdot \text{Si}_6 \text{O}_{13} \text{H}_9$ beschrieben, welche beim Lösen in Kalilauge pro Gramm ihres Gewichts ungefähr 169 ccm Wasserstoff entwickelte. Die im Folgenden etwas eingehender geschilderten Versuche zeigen nun, daß sich durch Änderung der experimentellen Bedingungen ähnliche, jedoch höher methylierte Substanzen gewinnen lassen. So wird z. B. ein Körper von der annähernden Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_2 \text{Si}_6 \text{O}_{12} \text{H}_6$ gewonnen, wenn man entweder 1 oder 2 Mol. Methylmagnesiumbromid mit 1 Mol. Siliciumhexachlorid oder aber 1 Mol. Methylmagnesiumjodid mit 1 Mol. $\text{Si}_2 \text{Cl}_6$ zur Umsetzung bringt. Der so erhaltene Stoff entwickelte pro Gramm mit verdünnter Kalilauge 102—118 ccm Wasserstoff. Wurden die Versuchsbedingungen in der weiter unten beschriebenen Weise noch weiter verändert, so ergaben sich Substanzen von der annähernden Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_4 \text{Si}_6 \text{O}_{12} \text{H}_2$, $(\text{CH}_3)_5 \text{Si}_6 \text{O}_{11} \text{H}$ und $(\text{CH}_3)_6 \text{Si}_6 \text{O}_7 \text{H}_2$. Wie sich zeigen ließ, ist die von verdünnter Kalilauge entwickelte Menge Wasserstoff anscheinend um so kleiner, je größer die Zahl der im Molekül solcher Verbindungen vorhandenen Methylgruppen ist.

Im Laufe dieser Versuche wurde auch das im Vorjahre von Bygden³⁾ beschriebene Hexamethyl-silicoäthan, $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$, erhalten und hinsichtlich seiner chemischen Eigenschaften untersucht. Diese Sub-

¹⁾ Vergl. H. Crompton, P. Ch. S. 28, 193 [1912].

²⁾ B. 46, 2442 [1913]. ³⁾ B. 45, 709 [1912].

stanz entwickelt, obwohl sie in ihrem Molekül eine Si-Si-Bindung aufweist, beim Behandeln mit Kalilauge keinen Wasserstoff, reagiert also nicht im Sinne des Schemas:



Hiernach scheint die Fähigkeit, sich in dem angegebenen Sinne mit Alkalien umzusetzen, bei Organosiliciumverbindungen nur dann in die Erscheinung zu treten, wenn die mit einander verknüpften Siliciumatome gleichzeitig mit einer ausreichenden Zahl von sauerstoffhaltigen Komplexen in Verbindung stehen.

Experimentelles.

Zu 15 g (1 Mol.) Siliciumhexachlorid, die in 50 ccm trockenem Äther gelöst waren, wurde 1 Mol. Methylmagnesiumjodid (aus 1.5 g Mg und 9 g CH_3J erhalten) hinzugegeben. Hierbei trennte sich das Gemisch in eine zu Boden sinkende dunkle Schicht und eine obenauf schwimmende, klare, ätherische Lösung. Das Ganze wurde 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und blieb dann noch 2 Tage in der Kälte stehen. Hierauf wurde die ätherische Schicht von der zurückbleibenden braunen, ziemlich erhebliche Mengen freies Jod enthaltenden Masse durch Filtrieren getrennt. Nach gründlichem Auswaschen mit trockenem Äther, Benzol, Chloroform, leichtem Petroläther und Schwefelkohlenstoff zersetzte ich die braune Masse durch Hinzufügen von Wasser und wusch den so erhaltenen festen Körper mit verdünnter Salzsäure, Wasser, Alkohol und Äther aus. Es hinterblieben dann 1.1 g eines gelben, amorphen Pulvers, das in seinem Aussehen den früher¹⁾ beschriebenen Verbindungen analoger Art ähnlich war. In verdünnter Kalilauge löste es sich unter Aufschäumen infolge Entwicklung von Wasserstoff.

Die Analyse ergab 7.5 % C, 3.1 % H und 42.2 % Si; 1 g entwickelte mit KOH 118 ccm H (trocken, 0°, 760 mm Druck); für $(\text{CH}_3)_2\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{H}_6$ berechnen sich 6.0 % C, 3.0 % H und 42.8 % Si.

Die von dem braunen Rückstand abfiltrierte ätherische Lösung schied beim Eindampfen einen braunen, festen Körper ab, der in der oben angegebenen Weise mit Äther, Wasser usw. ausgewaschen wurde. Es blieben dann 0.5 g einer gelben, festen Substanz zurück, die nachstehende Analysenzahlen gab:

11.2 % C, 3.5 % H, 39.9 % Si; 1 g entwickelte mit Kalilauge 29 ccm Wasserstoff (trocken, 0°, 760 mm); für $(\text{CH}_3)_4\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{H}_4$ berechnet: 11.3% C, 3.7 % H und 39.9 % Si.

Die von dem soeben beschriebenen Körper abgetrennte ätherische Lösung wurde abdestilliert; nachdem die Hauptmenge des Äthers

¹⁾ Vergl. G. Martin, B. **45**, 2097 [1912]; **46**, 2442 [1913].

übergegangen war, die noch einige flüchtige, nicht näher untersuchte, rauchende Siliciumchloride enthielt, ergaben sich zwei Fraktionen, von welchen die eine bei 150—154° und die andre, die nur aus wenigen Tropfen bestand, bei 200—210° destillierte.

Diese an der Luft ebenfalls rauchenden Flüssigkeiten enthielten Jod, wie schon daraus zu entnehmen war, daß sie bei stärkerem Erhitzen rotviolette Dämpfe ausstießen. Die bei 150—154° siedende Verbindung schien wenig beständig zu sein und spaltete sich bei länger dauerndem Erhitzen in verschiedene höher siedende Anteile. Sie wurde schließlich in Wasser eingegossen, wobei sie sich unter Entwicklung von Wärme zersetzte und einen gelblichen Niederschlag abschied, der nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther, worin er unlöslich war, folgende Zusammensetzung aufwies: 23.4% C, 6.0% H, 42.1% Si. Das Produkt war auch in Kalilauge unlöslich und entwickelte mit dieser keinen Wasserstoff. Eine Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_7\text{H}_2$ würde verlangen: 23.7% C, 6.4% H, 42.1% Si.

Ich wandte mich nunmehr der Einwirkung von Methylmagnesiumbromid auf Siliciumhexachlorid zu. Die allgemeine Arbeitsmethode bestand hierbei in Folgendem: Die theoretische Menge Magnesium (nebst 10% Überschuß) wurde in ein Kölbchen gebracht, mit trockenem Äther überschichtet und gasförmiges, nach dem Verfahren von Bygden¹⁾ dargestelltes Methylbromid solange eingeleitet, bis sich alles Magnesium gelöst hatte. In diese Lösung ließ ich dann Kahlbaumsches, in trockenem Äther gelöstes Siliciumhexachlorid allmählich einfließen, wobei der Kolben in Eiswasser stand. Wenn die alsbald einsetzende Reaktion nachgelassen hatte, wurde das Ganze am Rückflußkühler 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Sobald das Eintropfen des Siliciumhexachlorids begann, färbte sich der Inhalt des Gefäßes rötlichbraun, wie wenn hierbei Brom frei würde. Nach 2-tägigem Stehen hatte sich eine feste, rahmfarbige Masse ausgeschieden, die unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit von der rauchenden ätherischen Lösung durch Filtrieren getreunt und dann mit trockenem Äther gut ausgewaschen wurde. Die sämtlichen ätherischen Extrakte und der zum Auswaschen benutzte Äther wurden mit einander vereinigt und dann, wie unten beschrieben, für sich weiter verarbeitet.

Um darüber Aufklärung zu erhalten, wie sich die Zusammensetzung der wasserstoff-entwickelnden Verbindungen mit den zu den einzelnen Reaktionen verwendeten Mengen Magnesium und Siliciumhexachlorid ändern würde, habe ich fünf verschiedene Versuche durchgeführt, bei welchen die Menge des Si_2Cl_6 stets 20 g (1 Mol.) betrug und in 30 ccm trockenem Äther gelöst wurde, während die Menge des in Arbeit genommenen Magnesiums allmählich von 2 g (1 Atom) auf

¹⁾ J. pr. [2] 83, 421 [1911].

3.8 g (2 Atome), 5.6 g (3 Atome), 7.7 g (4 Atome) und 10 g (5 Atome) anstieg.

Die bei diesen Versuchen erhaltenen Pulver wurden behufs Entfernung aller löslichen Siliciumverbindungen gründlich mit trockenem Äther ausgewaschen und dann zu ihrer Zersetzung in Eiswasser eingetragen.

1. Das aus 10 g Mg (1 Mol. Si_2Cl_6 : 5 Atomen Mg) bzw. 7.7 g Mg (1 Mol. Si_2Cl_6 : 4 Atomen Mg) gewonnene Material löste sich fast vollständig in Wasser und ließ nur Spuren eines braunen Rückstandes übrig, der von Kalilauge unter Wasserstoff-Entwicklung aufgenommen wurde. Die Menge der Substanz betrug weniger als 0.2 g, reichte also für eine etwas nähere Untersuchung nicht aus.

2. Das Material aus 5.8 g Mg (1 Mol. Si_2Cl_6 : 3 Atomen Mg) hinterließ dagegen ziemlich beträchtliche Mengen eines leuchtend gelben Pulvers, das mit verdünnter Salzsäure, Wasser, Alkohol und Äther solange ausgewaschen wurde, bis es vollkommen frei von Chlor und Magnesium war: es wog dann noch 0.75 g. Die Substanz glich in ihren Eigenschaften den schon weiter oben beschriebenen Körpern vom gleichen Typus, war unlöslich in Säuren und den gebräuchlichen organischen Solvenzien, wurde aber von Alkalien unter Entwicklung von Wasserstoff aufgenommen.

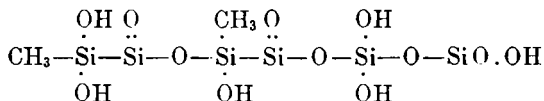
Die Analyse ergab: C 14.0, H 4.1, Si 42.1; 1 g entwickelte mit KOH 50 ccm H (trocken, 0°, 760 mm); für $(\text{CH}_3)_2\text{Si}_6\text{O}_{11}\text{H}$ berechnet C 14.2, H 3.8 und Si 40.3.

3. Bei dem Versuch mit 3.8 g Mg (1 Mol. Si_2Cl_6 : 2 Atomen Mg) wurden 0.7 g einer Substanz von ähnlichen Eigenschaften erhalten mit 7.0 % C, 3.0 % H und 42.9 % Si, von welcher 1 g mit Kalilauge 107 ccm H (trocken, 0°, 760 mm) entwickelte.

4. Auch bei Verwendung von 2 g Mg (1 Mol. Si_2Cl_6 : 1 Atom Mg) wurden 0.7 g eines Produktes von ähnlichen Eigenschaften erzielt; C 7.2, H 3.1, Si 42.6; 1 g entwickelte mit KOH 102 ccm H (trocken, 0°, 760 mm).

Vergleicht man diese Resultate mit den bei Verwendung von Methylmagnesiumjodid erhaltenen, so sieht man, daß sich eine wasserstoffentwickelnde Substanz mit durchschnittlich etwa 7.0—7.5 % C, 3.0 % H und 42—43 % Si, die pro Gramm ihres Gewichts 102—118 ccm Wasserstoff (trocken, Normalbedingungen) liefert, auch unter ziemlich erheblich veränderten Bedingungen gewinnen läßt, nämlich nicht nur dann, wenn man nach einem besonderen Verfahren 1 Mol. Si_2Cl_6 mit 1 Mol. Methylmagnesiumjodid umsetzt, sondern auch, wenn man 1 Mol. Si_2Cl_6 mit 1 oder 2 Mol. Methylmagnesiumbromid zur Reaktion bringt; hieraus ist aber mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit zu schließen, daß es sich um eine definierte Verbindung handelt. Für eine solche käme die Formel $(\text{CH}_3)_2\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{H}_6$ in erster Linie in Betracht, die 6.0 % C, 3.0 % H und 42.8 % Si erfordert; mit diesen theoretischen Werten stimmen die gefundenen Analysen-

zahlen, soweit sich dies unter den gegebenen Umständen überhaupt erwarten läßt, genügend überein, denn man darf nicht vergessen, daß die beschriebenen Verbindungen in allen organischen Solvenzien unlösliche Stoffe sind und sich nicht in der gebräuchlichen Weise durch Umkrystallisieren usw. reinigen und hierdurch von beigemischten kohlenstoff-reicheren Substanzen trennen lassen. Die beim Lösen in Kalilauge entwickelte Menge Wasserstoff weist darauf hin, daß in dem Molekül der in Rede stehenden Verbindung auf je drei Siliciumatome eine Si-Si-Bindung vorhanden ist, wie dies etwa die Formel



zum Ausdruck bringen würde; denn nach den vorliegenden Erfahrungen sollte eine so konstituierte Substanz mit Kalilauge pro Gramm 112 ccm Wasserstoff entwickeln, während bei den einzelnen Versuchen tatsächlich zwischen 102 und 118 ccm schwankende Volumina dieses Gases gemessen wurden.

Die Ausbeute an unlöslichen, mit Kalilauge Wasserstoff entwickelnden Verbindungen war bei Anwendung von Methylmagnesiumbromid bei weitem geringer, als wenn Methylmagnesiumjodid mit Siliciumhexachlorid umgesetzt wurde; diese Beobachtung steht mit den Erfahrungen von Bygden¹⁾ im Einklang, der ermittelte, daß sich bei Anwendung von Alkylmagnesiumbromiden statt der Jodide eine erheblich bessere Ausbeute, an flüchtigen Siliciumverbindungen erzielen läßt.

Die von dem oben erwähnten, bei der Umsetzung zwischen Si_2Cl_6 und CH_3MgBr entstehenden, rahmfarbenen Körper abfiltrierten Äther-Auszüge enthielten die Gesamtmenge der flüchtigen Methylsiliciumchloride vom Typus $\text{Si}_2\text{Cl}_5(\text{CH}_3)$, $\text{Si}_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3)_2$ usw. Um diese isolieren zu können, destillierte ich das Lösungsmittel unter Verwendung eines gläsernen Kölbchens ab, an welches ein Youngscher 3-Kugel-Aufsatz angeschmolzen war. Mit dem Äther (Sdp. 34.5°) gingen hierbei beträchtliche Mengen flüchtiger Siliciumchloride über, und als das Kondensat mit Wasser vermischt wurde, erwärmte es sich stark. Hierbei schieden sich 8 g eines weißen festen Körpers aus, der nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther getrocknet wurde und dann noch ungefähr 4 g wog. Diese Substanz enthielt 6.1 % C, 2.2 % H und 41.6 % Si; beim Lösen in Kalilauge entwickelte sich nur wenig Wasserstoff (aus 1 g 18.6 ccm, trocken, 0°, 760 mm). Augenscheinlich handelte es sich dementsprechend um flüchtige Derivate des Siliciumtetrachlorids, wie $\text{SiCl}_3(\text{CH}_3)$, $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$ usw., die dadurch entstehen können, daß das Hexachlorid eine Spaltung seines Moleküls erleidet²⁾; die kleinen Mengen des

¹⁾ B. 44, 2642 [1911]; 45, 709 [1912]. ²⁾ Vergl. B. 46, 2445 [1913].

durch KOH entwickelten Wasserstoffs deuten aber darauf hin, daß gleichzeitig auch Abkömmlinge des Hexachlorids vorhanden waren, die sich trotz Anwendung einer sonst sehr wirksamen Fraktionierkolonne mit den Ätherdämpfen verflüchtigt hatten. Als der aufgesammelte Äther verdampft wurde, hinterblieb eine klebrige, nicht näher untersuchte Masse. Versuche, aus den hochsiedenden Fraktionen die schon oben formulierten Methyl-derivate des Si_2Cl_6 in auch nur annähernd reinem Zustande zu isolieren, verliefen resultatlos, so daß bisher kein sicheres Anzeichen für die Existenz von $\text{Si}_2\text{Cl}_5(\text{CH}_3)$, $\text{Si}_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3)_2$ usw. vorhanden ist.

Dagegen gelang es, aus den zwischen 105° und 120° übergegangenen Fraktionen eine gewisse Menge Hexamethyl-silicoäthan, $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$, rein abzuscheiden. Zu diesem Zweck wurden die betreffenden Fraktionen zunächst mit Wasser durchgeschüttelt, welches die Siliciumchloride zersetzte und sie in nicht mehr flüchtige Stoffe überführte; dann wurde die wäßrige Lösung mit Äther extrahiert, das Solvens getrocknet und schließlich aus einem kleinen Kölbchen abdestilliert. Die Ausbeute an reinem $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$ betrug 4 g.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Si}_2$. Ber. C 49.1, H 12.4.

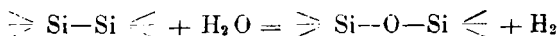
Gef. » 49.5, » 12.1.

Bygden¹⁾ hat die gleiche Substanz vor kurzem ebenfalls erhalten, jedoch nur in so geringen Mengen, daß er ihre Eigenschaften nicht genauer ermitteln konnte. Nach meinen Beobachtungen schmilzt die Substanz unscharf zwischen 11.5° und 12.5° und destilliert unter 759.5 mm Druck bei 112 — 112.5° über, während Bygden als Schmp. 12.5 — 14° und als Sdp._{756.9} 112 — 114° angibt.

Das Hexamethyl-silicoäthan ist eine farblose Flüssigkeit von eigenartigem Geruch. Sie selbst verbrennt ziemlich ruhig mit hell leuchtender Flamme, während die Verbrennung des Dampfes explosionsartig unter lebhaftem Aufblitzen von weißem Licht vor sich geht. Das Hexamethyl-silicoäthan ist leichter als Wasser, auf dessen Oberfläche es als Ölschicht schwimmt. In chemischer Hinsicht stellt es eine sehr stabile Substanz dar, die von kalter konzentrierter Schwefelsäure nicht angegriffen wird. Beim Erwärmen mit der Säure erfolgt allerdings eine Einwirkung, und beim Eindampfen hinterbleibt dann eine Schicht von Kieselsäure. Auch von einem heißen Gemisch aus konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure wird die Verbindung angegriffen. Andererseits ist dagegen kalte, konzentrierte Kalilauge ohne Einwirkung — eine Beobachtung, die aus folgenden Gründen nicht ohne Interesse ist: Handelt es sich um vollständig mit Sauerstoff beladene Silicium-Atome, so scheint die Si-Si-Bindung unter der Einwirkung von Kalilauge äußerst leicht gesprengt zu werden, denn die aus dem Silicium-

¹⁾ B. 45, 709 [1912].

hexachlorid, $\text{Cl}_3\text{Si} \cdot \text{SiCl}_3$, durch Behandeln mit Wasser erhaltliche Verbindung $\text{HO} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{Si} - \text{Si} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{OH}$ löst sich in Kalilauge, wobei sie die dem Schema:



entsprechende Menge Wasserstoff entwickelt. Bei der Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{Si}(\text{CH}_3)_3$, in welcher sämtliche Halogen-Atome des $\text{Cl}_3\text{Si} \cdot \text{SiCl}_3$ durch Methylene ersetzt erscheinen, ist eine Einwirkung dieser Art nicht mehr festzustellen: die Substanz schwimmt unverändert auf der Oberfläche der konzentrierten Kalilauge. Die Vereinigung von Silicium-Atomen mit Methylgruppen (und wohl auch mit anderen organischen Radikalen) scheint demnach eine Umsetzung im Sinne des obigen Schemas zu verhindern. Um sich hierüber Gewißheit zu verschaffen, beabsichtigt Verfasser, eine Reihe von Derivaten des Si_2Cl_6 darzustellen, die Zwischenglieder zwischen den bereits bekannten Verbindungen $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$ und $\text{Si}_2\text{O}_4\text{H}_2$ (Silico-oxalsäure) darstellen, und an ihnen den Einfluß zu studieren, den der schrittweise Ersatz der Methylene durch Hydroxyle auf die Fähigkeit der betreffenden Derivate, mit Kalilauge Wasserstoff zu entwickeln, ausübt.

Zum Schluß sei nur noch erwähnt, daß die oberhalb 113° siedenden Anteile, in welchen die Chloride vom Typus $\text{Si}_2\text{Cl}_5(\text{CH}_3)$ usw. zu vermuten waren, nicht die zu erwartenden Mengen Halogen enthielten, und daß sie beim Eintragen in Wasser lediglich zähflüssige Öle abschieden, die sich in verdünnter Kalilauge nicht lösten und von dieser anscheinend auch nicht angegriffen wurden. Die Versuche, die gewünschten Substanzen durch Fraktionieren der höher siedenden Anteile zu gewinnen, sollen jedoch noch fortgesetzt werden.

Die gesamten Kosten der in der voranstehenden, wie auch in der vorausgegangenen Mitteilung¹⁾ beschriebenen Versuche sind aus dem »Research Fund« der Chemical Society gedeckt worden; ich möchte für die zu meiner Verfügung gestellten Mittel auch hier meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

London, Birkbeck College.

¹⁾ B. 46, 2442 (1913).