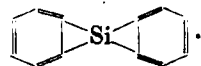


Mitteilungen.

152. Artur Bygdén: Über einige heterocyclische Organosilicium-Verbindungen.

(Eingegangen am 28. Juni 1915.)

In einer 1888 veröffentlichten Abhandlung: On some Organosilicon Compounds* beschreibt W. B. Hart¹⁾ einige siliciumhaltige, organische Produkte, in denen Siliciumatome als Glieder im übrigen aus Kohlenstoffatomen gebildeter Ringsysteme angenommen sind. Durch Einwirkung von Natriummetall auf äquimolekulare Mengen von Siliciumtetrachlorid und Trimethylenbromid in ätherischer Lösung wurde unter Abscheidung von Natriumhalogenid eine dunkelbraune, nicht ohne Zersetzung destillierbare Flüssigkeit erhalten, welche, da eine Reinigung unmöglich erschien, als Rohprodukt analysiert werden mußte. Die Abweichungen der für C, H und Si gefundenen Analysenzahlen von den für die Formel $\text{CH}_2\langle\begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix}\rangle\text{SiCl}_2$ berechneten sind ziemlich groß, bei Si — 0.9%, und eine Chlorbestimmung, die besser Auskunft über den Reinheitsgrad gegeben hätte, scheint nicht ausgeführt worden zu sein. In feuchter Luft geht das Produkt unter Entwicklung von Chlorwasserstoff in eine dunkelfarbige, in organischen Solvenzien unlösliche Substanz über, welcher an Hand einer gut stimmenden Siliciumanalyse die Formel $\text{CH}_2\langle\begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix}\rangle\text{SiO}$ zuerkannt wurde. Die Existenz dieser beiden Verbindungen scheint mir indessen nicht ganz sichergestellt zu sein, da keine physikalischen Konstanten als Beweise ihrer Einheitlichkeit angeführt sind. Dasselbe gilt auch von einer anderen, in derselben Arbeit erwähnten Verbindung, die aus 2 Mol. o-Dichlor-benzol und 1 Mol. Siliciumtetrachlorid durch Einwirkung von Natrium erhalten wurde und deren struktureller Bau in folgender Weise versinnbildlicht ist:

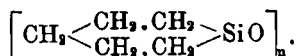


Dieses Di-o-diphenylen-silican ist ein tiefbrauner, fester, nicht kristallisierender Körper, welchem die bemerkenswerte und für Siliciumkohlenwasserstoffe ziemlich unerwartete Eigenschaft zukommt, durch Einwirkung von Natriumamalgam in alkoholischer Lösung in Natriumsilicat und einen siliciumfreien Rest gespalten zu werden.

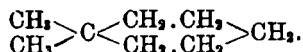
Die eben besprochenen Verbindungen, welche ohne Zweifel eine experimentelle Nachprüfung verdienen, sind die einzigen in der Lite-

¹⁾ Rep. Brit. Assoc. 1887 (Manchester), S. 661. J. 1889, 1943.

ratur angeführten, in denen heterocyclische, nur aus Silicium- und Kohlenstoffatomen aufgebaute Ringe bestehen. In der Absicht, einige besser definierte Derivate dieser Art zu gewinnen, habe ich eine Synthese ausgeführt, bei welcher eine offene, fünfgliedrige Kohlenstoffkette mittels eines Siliciumatoms zu einem sechsgliedrigen Ringssysteme zusammengeknüpft wurde. Das gebildete Produkt hat folgende Konstitution: $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{SiCl}_2$ und kann als Cyclopentamethylen-siliciumdichlorid bezeichnet werden. Die Hydrolyse dieser Verbindung führte zu einem wahrscheinlich polymeren Kondensationsprodukt, Cyclopentamethylen-silicon:



Beim Ersatz der beiden an Silicium gebundenen Chloratome durch Methylgruppen wurde ein Siliciumkohlenwasserstoff, das Dimethylcyclopentamethylen-silican, $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \text{Si} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CH}_2$, erhalten. Dies hat eine Struktur ganz analog derjenigen eines schon bekannten Kohlenwasserstoffs, nämlich des von Crossley und Renouf¹⁾ dargestellten 1.1-Dimethyl-hexahydrobenzols:



Ein Versuch, die Pentamethylenkette gegen die zwei Chloratome eines schon dialkylierten Siliciumchlorids, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$, auszutauschen, gab ein Produkt, aus dem die gewünschte Verbindung, Diäthylcyclopentamethylen-silican, nicht in reinem Zustande isoliert werden konnte.

Experimentelles.

Cyclopentamethylen-siliciumdichlorid, $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{SiCl}_2$.

Die Umsetzung zwischen 1.5-Dibrom-pentan und Magnesium in ätherischer Lösung verläuft, wie Grignard und Vignon²⁾ zuerst fanden, unter Bildung der Dimagnesiumverbindung in Ausbeuten, die unter günstigen Bedingungen bis 90% der theoretischen betragen können. Wie Hilpert und Grüttner³⁾ hervorgehoben haben, ist es hierbei von Bedeutung, daß die Reaktion nicht durch Verwendung von aktiviertem Magnesium und absolut wasserfreiem Äther beschleunigt

¹⁾ Soc. 87, 1487 [1905].

²⁾ C. r. 144, 1358 [1907]. Vergl. auch Braun u. Sobecki, B. 40, 4065 [1907]; 44, 1918 [1911].

³⁾ B. 47, 177 [1914].

nigt wird, denn dabei treten leicht Kondensationen ein, durch die die Ausbeute an Pentamethylen-1.5-dimagnesiumdibromid auf 50% sinken kann.

Die Bereitung des Grignardschen Reagenses geschah also in folgender Weise: 10 g Magnesiumspäne und 200 ccm fast völlig entwässert Äther wurden in einen mit Rückflußkühler verbundenen Kolben gebracht und dann 30 g nach Braun¹⁾ dargestelltes 1.5-Dibrompentan vom Sdp 15.5 mm 102.5—103.0° in kleinen Portionen zugesetzt. Die Reaktion wurde durch Zufügen eines Körnchens Jod eingeleitet und durch Abkühlung mit kaltem Wasser derart gemäßigt, daß die Flüssigkeit niemals ins Sieden geriet. Die Magnesiumverbindung, welche sehr schwer in kaltem, unbedeutend leichter in warmem Äther löslich ist, schied sich größtenteils als eine gelbliche, ölige Bodenschicht ab. Nach dem Stehen über Nacht wurde die Lösung während 4 Stunden im Sieden gehalten und dann mittels eines Hebers in einen größeren Kolben übergeführt. Aus dem zurückgebliebenen Magnesiummetall, dessen Gewicht nach dem Waschen mit Alkohol und Äther 4.4 g betrug, findet man, daß 5.6 g Mg in Lösung gegangen waren, was einer Ausbeute von 88% $\text{BrMg}(\text{CH}_2)_5\text{MgBr}$ entspricht. Bei einer andern Synthese, wobei Magnesiumband anstatt von Spänen zur Verwendung kam und die Reaktion sehr langsam verlief, wurde eine Ausbeute von 89% Dimagnesiumverbindung erhalten.

Nach Verdünnung des so bereiteten Grignardschen Reagenses mit 200 ccm absolutem Äther und Abkühlung mit Eiswasser wurden 20 g Siliciumtetrachlorid (Kahlbaum) auf einmal zugegeben. Kräftiges Schütteln des aus dem Kühlwasser genommenen Kolbens beschleunigte die Reaktion, welche unter Wärmeentwicklung, die jedoch nicht ausreichte, den Äther ins Sieden zu bringen, stattfand. Die öltartige Magnesiumverbindung wurde schließlich in einen festen, aus Magnesiumhalogen-Ätherat bestehenden Krystallkuchen umgewandelt. Nach sechsstündigem Sieden unter Rückfluß wurde der Äther größtenteils abdestilliert, das Destillat auf die Salzmasse zurückgegossen und die ätherische Lösung unter Abschluß von Luftfeuchtigkeit von den Salzen abgesaugt. Die aus zwei Synthesen vereinigten Lösungen wurden nach dem Abdestillieren des Äthers in einen Fraktionierkolben übergeführt und die Rückstände durch Erhitzen im Ölbad bis auf 245° größtenteils übergetrieben. Das Destillat wurde dann in folgende Schlußfraktionen zerteilt:

¹⁾ B. 37, 3210 [1904].

Fraktion I	. .	Sdp. (korr.)	167.5—169°,	Gewicht	1.5 g
» II	. .	»	»	169.0—172°,	» 21.6 »
» III	. .	»	»	172.0—190°,	» 4.0 »
» IV	. .	»	»	> 190°,	» 1.2 »

In dem Kolben blieb eine dunkelbraune Masse zurück, die bei Behandlung mit verdünnter Salzsäure und Auswaschen mit Wasser in ein schmutziggelbes, wahrscheinlich aus komplexen Siliciumverbindungen bestehendes Produkt überging. Gewicht ca. 4 g. Auch Fraktion IV wurde beim Stehen in feuchter Luft in eine feste, unlösliche Substanz umgewandelt.

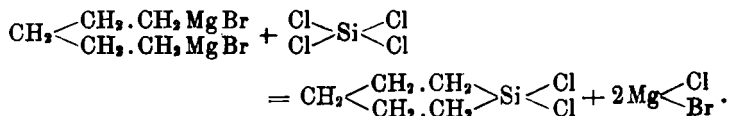
Die Analyse einer aus Fraktion II isolierten Portion vom Sdp. 169.5—170.5° (korr.) (Gewicht 12 g) ergab:

0.1447 g Sbst.: 17.11 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃. — 0.1752 g Sbst.: 0.0611 g SiO₂.

C₅H₁₀SiCl₂. Ber. Cl 41.91, Si 16.68.

Gef. » 41.93, » 16.35.

Die Darstellung der gewünschten Verbindung ist also gelungen, und der Reaktionsverlauf kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:



Die Ausbeute beläuft sich, wenn man die Fraktionen I und II als rein betrachtet, auf etwa 59% von der aus der anwesenden Menge Pentamethylen-dimagnesiumdibromid theoretisch berechneten.

Das Cyclopentamethylen-siliciumdichlorid ist eine wasserhelle, stechend riechende Flüssigkeit, welche mit leuchtender, grünsäuer Flamme unter Abscheidung von Siliciumdioxyd verbrennt.

Sdp. 764 mm 169.5—170.5 (korr.).

Spezifisches Gewicht: $d_4^0 = 1.1779$; $d_4^{10.1} = 1.1668$; $d_4^{20.0} = 1.1560$; $d_4^{30.1} = 1.1453$.

Brechungsindex bei 20.2°: $n_D = 1.46700$; $n_D = 1.46973$; $n_B = 1.47634$; $n_\gamma = 1.48191$.

Betreffs der Molekularrefraktion und Dispersion s. Z. ph. Ch. 1915.



Das Chlorid wird von Wasser unter Bildung einer sehr viscosen Masse hydrolysiert. Diese löst sich in jedem Verhältnisse in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Beim Trocknen des aus Ätherlösung erhaltenen Rückstandes bei höheren Temperaturen gela-

tiniiert das anfangs zähflüssige Produkt und schrumpft allmählich zu gelbbraunen, harten Stückchen zusammen. Gleichzeitig verliert es an Gewicht unter Abgeben eines eigentümlichen Geruches. Die Gewichtsabnahme einer bei 110° getrockneten Probe betrug bei 205° 2.4 %.

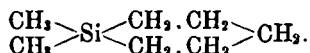
Eine Siliciumbestimmung ergab:

0.3008 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.1563 g SiO₂.

C₅H₁₀SiO. Ber. Si 24.70. Gef. Si 24.35.

Wie übrige Verbindungen desselben Typus muß dieses Cyclopentamethylen-silicon seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften zufolge als ein polymeres Kondensationsprodukt aufgefaßt werden. Es bildet mithin keine einheitliche chemische Verbindung, die als Gegenstück dem Cyclohexanon $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CO}$ an die Seite gestellt werden kann.

Dimethyl-cyclopentamethylen-silican,



Dieser Siliciumkohlenwasserstoff kann nach folgender Reaktion erhalten werden:



Zu einer abgekühlten, aus 8.3 g Magnesium (2.5 Mol.) in 300 ccm absolutem Äther bereiteten Lösung von Methylmagnesiumbromid wurden 23.2 g mit 75 ccm Äther verdünntes (CH₃)₂SiCl₂ (1 Mol.) vom Sdp. 169—172° langsam zugesetzt. Anfangs konnte kein Zeichen einer Reaktion beobachtet werden, die Abscheidung von Magnesiumsalzen trat erst beim Erwärmen ein. Nach 6-stündigem Sieden wurde der Äther größtenteils abdestilliert und auf die Salzmasse zurückgegossen. Diese wurde durch Zusatz 1-prozentiger Schwefelsäure aufgelöst, die ätherische Schicht abgetrennt und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Der aus der Ätherlösung erhaltene Rückstand wurde zuerst in zwei Fraktionen geteilt:

Fraktion A	Sdp. < 155°	Gewicht 10.2 g,
» B »	> 155°	» 5.0 ».

Fraktion A wurde dann dreimal mit konzentrierter Schwefelsäure im Scheidetrichter kräftig durchgeschüttelt. Die Säure nahm eine gelbe Farbe an und erwärmte sich ein wenig. Darin ungelöst blieb eine leichtere, 8.4 g wiegende Schicht, welche, durch Destillation über Natrium gereinigt, folgende Schlußfraktionen lieferte:

Fraktion A ₁ . . .	Sdp. (korr.) 128.5—132.5°,	Gewicht 0.6 g,
» A ₂ . . . »	» 132.5—134.0°,	» 5.8 »,
» A ₃ . . . »	» > 134°	» 1.0 »,

Aus Fraktion A₂ wurde eine zwischen 133—134° (korr.), bei 752.9 mm siedende Portion gesondert aufgefangen und zur Analyse und Konstantenbestimmung verwendet.

0.2258 g Sbst.: 0.5419 g CO₂, 0.2565 g H₂O.

C₇H₁₈Si. Ber. C 65.44, H 12.57.

Gef. » 65.45, » 12.62.

Das Dimethyl-cyclopentamethylen-silican ist eine farblose, leicht entzündliche Flüssigkeit mit einem schwach campherartigen Geruche. Es gleicht übrigens in äußerer Hinsicht den Tetraalkylsilicanen.

Spez. Gew.: $d_4^{20} = 0.8210$; $d_4^{10.6} = 0.8120$; $d_4^{20.0} = 0.8039$; $d_4^{29.8} = 0.7955$.

Brechungsindex bei 20.1°: $n_D = 1.43684$; $n_D = 1.43940$; $n_D = 1.44575$; $n_D = 1.45100$.

Näheres über die Refraktion und Dispersion ist in einem anderen Aufsatze¹⁾ erörtert.

Der dieser Verbindung entsprechende, von Crossley und Renouf (l. c.) beschriebene Kohlenwasserstoff, 1,1-Dimethyl-hexahydrobenzol, siedet bei 120° unter 766 mm und hat $d_4^{20} = 0.7818$.

Nebenprodukte. Beim Eingießen der Schwefelsäure, mit welcher die Fraktion A behandelt worden war, in kaltes Wasser, schieden sich 1.7 g eines gelben Öls ohne konstanten Siedepunkt ab. Aus der Fraktion B konnte auch keine einheitliche Verbindung isoliert werden. Bei der Destillation unter vermindertem Druck stieg die Siedetemperatur kontinuierlich von ca. 140—275° bei 15 mm und dabei waren 2.5 g, also nur die Hälfte, übergegangen. Diese Fraktion, wie auch der Rückstand, waren viscose, fast vollständig in konzentrierter Schwefelsäure lösliche, unangenehm riechende Flüssigkeiten. Wahrscheinlich sind sie durch Hydrolyse von unverändertem oder nicht völlig alkyliertem Ausgangsmaterial entstanden.

Versuch, Diäthyl-cyclopentamethylen-silican darzustellen.

Als erster Versuch, einen heterocyclischen Siliciumkohlenwasserstoff zu erhalten, wurde eine Synthese ausgeführt, bei welcher die Anknüpfung der Pentamethylenkette an ein schon dialkyliertes Siliciumatom beabsichtigt worden war. Zur Reaktion wurden eine aus 24 g 1.5-Dibrompentan bereitete Grignardsche Lösung und 11 g Di-

¹⁾ Ph. Ch. 1915.

äthylsiliciumdichlorid vom Sdp. 128—130° zusammengebracht. Das in gleicher Weise wie bei der vorigen Synthese behandelte Reaktionsprodukt enthielt 6.4 g einer in konzentrierter Schwefelsäure unlöslichen, siliciumhaltigen Flüssigkeit, deren zwischen 184—194° siedende Hauptfraktion nur 2 g betrug. Ihre Analyse ergab:

0.1577 g Sbst.: 0.4177 g CO₂, 0.1868 g H₂O.

C₉H₂₀Si. Ber. C 69.06, H 12.89.

Gef. » 71.20, » 13.16.

Trotz der ziemlich großen Abweichung von den theoretischen Zahlen kann man vermuten, daß das Diäthyl-cyclopentamethylen-silican den Hauptbestandteil dieser Fraktion bildet. Um es in reinem Zustande zu gewinnen, ist es ohne Zweifel zweckmäßiger, die Chloratome des (CH₃)₅SiCl₂ durch Äthylgruppen zu ersetzen.

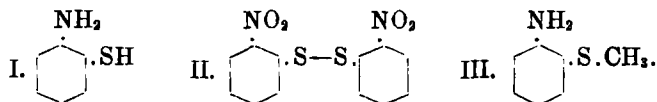
Experimentalfäktet bei Stockholm, Juni 1915.

153. Th. Zincke und G. Siebert: Über 1.2-Amino-phenylmercaptan.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 1. Juli 1915.)

Das 1.2-Amino-phenylmercaptan (I.) ist schon seit längerer Zeit bekannt und nach verschiedenen Richtungen hin untersucht worden, so namentlich von A. W. Hofmann¹⁾ in Bezug auf die Überführung in Benzthiazole. Hofmann hat das 1.2-Amino-phenylmercaptan auch zuerst im reinen Zustande erhalten; er stellte es aus den Benzthiazol-Derivaten, welche sich beim Zusammenschmelzen von Phenyl-benzamid und Acetanilid mit Schwefel bilden, durch Schmelzen mit Alkali dar. Leicht läßt es sich nach unseren Versuchen auch aus dem *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfid (II.) darstellen. Man reduziert die Nitroverbindung in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure und führt das entstandene Mercaptan, welches sich schwer abscheiden läßt, mit Eisenchlorid in das Diamino-disulfid über. Dieses scheidet sich als schwer lösliches salzsaures Salz ab; es kann leicht abgesaugt und durch Natriumsulfid in das Mercaptan (I.) übergeführt werden.



¹⁾ B. 12, 2359 [1879]; 13, 8 und 1230 [1880]; 20, 1778 und 2251 [1887].