

Über das Siliciumanalogon des Kristallvioletts

Von ULRICH WANNAGAT und FRANZ BRANDMAIR

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die dem Kristallviolett analoge Siliciumverbindung $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_3\text{SiCl}$, das Tris-p-dimethylaminophenylsiliciumchlorid¹⁾, wurde aus SiCl_4 und LiR ²⁾ dargestellt und in den chemischen und physikalischen Eigenschaften mit dem R_3CCl verglichen. R_3SiCl liegt nicht wie R_3CCl als salzartige Verbindung vor; aus Analogieschlüssen erscheint die DILTHEY-WIZINGERsche Formulierung des Kristallvioletts als Carbeniumsalz unwahrscheinlich. Eine Reihe von Derivaten des R_3SiCl wie R_3SiOCH_3 , R_3SiNH_2 , $\text{R}_3\text{SiOSiR}_3$ und $\text{R}_3\text{SiNHSiR}_3$ wurden erstmalig dargestellt, ihre UR-Spektren ausgewertet. Die Überprüfung einer älteren Arbeit von COMBES über die Oxydation des R_3SiH führte teils zu Bestätigungen, teils zu neuen Ergebnissen. Versuche, durch doppelte Umsetzungen in wasserfreien Lösungsmitteln zu Verbindungen mit R_3Si -Kationen zu gelangen, ergaben jeweils nur Zersetzungsprodukte der erhofften R_3Si -Verbindungen.

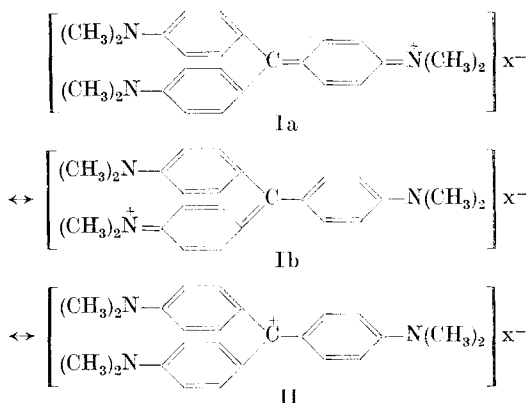
1. Einführung

Hatten die Ergebnisse der Siliciumforschung der letzten 50 Jahre ergeben, daß eine der „organischen“ Chemie des Kohlenstoffs analoge Chemie des Siliciums nicht möglich ist, so führte doch der Austausch einzelner C- durch Si-Atome in organischen Verbindungen zu einer Fülle neuartiger technischer Produkte wie auch interessanter theoretischer Problemstellungen. Über viele Jahrzehnte hin blieb die Struktur der Triarylmethanfarbstoffe Diskussionsobjekt der Forschung, ihr stark salzartiger Charakter konnte nicht überzeugend gedeutet werden. Die ersten Anschauungen hatten ein Vorliegen chinoider Strukturen entsprechend Ia und Ib angenommen, später bildete sich vor allem durch DILTHEY und WIZINGER die Formulierung von Carbeniumsalzen II heraus, die auch heute noch als alleinige in manchen Lehr- und Hand-

¹⁾ Diese Verbindung wird in der vorliegenden Veröffentlichung in der Gegenüberstellung zum Kristallviolett — nomenklaturgemäß nicht ganz korrekt — auch als Silicokristallviolett bezeichnet.

²⁾ R steht in dieser Abhandlung ausschließlich für die p-Dimethylaminophenyl-Gruppe $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-$.

büchern vertreten ist. Gleichsam ein Kompromiß war die Formulierung einer Resonanz zwischen den Grenzzuständen mit chinoider (I) und mit Carbenium-Struktur (II)



wobei die Benzolkerne sich in eine Ebene (mit geweiteter C_{zentral}-Phenyl-Bindung³⁾ oder eventuell windmühlenflügelartig verkantet^{4) 5)}) einstellen sollen. Neuere Ergebnisse von THEILACKER⁶⁾ und von FÖRSTER⁷⁾ deuten aber darauf hin, daß für die Stabilisierung der Triarylmethylikationen nur die Grenzformeln Ia und Ib von Gewicht sind, die Carbeniumformel II dagegen, wenn überhaupt, sich nur bei höheren Anregungszuständen einstellt.

Von Interesse schien es nun, das zentrale C-Atom der Triarylmethanfarbstoffe gegen Si auszutauschen. Da Siliciumatome Vier-elektronenbindungen nicht auszubilden vermögen, andererseits der polare Charakter der SiCl-Bindung allgemein wesentlich ausgeprägter als der der CCl-Bindung ist (Ionenbindungscharakter für C-Cl 6%, für Si-Cl 30%⁸⁾), sollte ein Si-analoger Triphenylmethanfarbstoff nur der Formel II entsprechend als $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_3\text{Si}^+ \text{X}^-$ auftreten können und somit eine weitere Prüfung der Carbeniumsalzformel auf ihre Richtigkeit hin gestatten.

Das Problem, ein dem Kristallviolett analoges „Silicokristallviolett“ (Tris-p-dimethylaminophenyl-siliciumchlorid) darzustellen, geht bereits auf COMBES im Jahre 1896 zurück. Geling es ihm auch nicht, die erwünschte Verbindung zu synthetisieren, so sind

³⁾ G. KARAGOUNIS, *Helv. chim. Acta* **34**, 994 (1951).

⁴⁾ K. ZIEGLER, *Angew. Chem.* **61**, 168 (1949).

⁵⁾ B. EISTERT, *Chemismus und Konstitution I*, Ferd. Enke Verlag, Stuttgart 1948, S. 166.

⁶⁾ W. THEILACKER u. W. SCHMID, *Chem. Ber.* **84**, 204 (1951).

⁷⁾ TH. FÖRSTER, vgl. Anmerkung *Angew. Chem.* **62**, 336 (1950).

⁸⁾ H. GILMAN u. G. E. DUNN, *Chem. Rev.* **52**, 77 (1953).

seitsamerweise seine Versuche und Ergebnisse weder in Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie noch in der 7. Auflage des Handbuches von Gmelin-Kraut verzeichnet; eine Nachbearbeitung seiner Versuche erschien somit wünschenswert. 1951 hatte GILMAN⁹⁾ im Rahmen einer präparativen Studie über p-Dimethylaminophenylsilanderivate auch das Tris-p-dimethylaminophenylchlorosilan dargestellt. Wir wurden auf diese Arbeit leider erst nach Erscheinen der Registerbände der Referatenorgane aufmerksam; von den in der Zwischenzeit erhaltenen eigenen Ergebnissen¹⁰⁾ sollen hier nur die Abweichungen zu GILMAN aufgezeigt werden.

2. Zur Darstellung des Tris-(p-dimethylaminophenyl)-chlorosilans

COMBES¹¹⁾ versuchte das „Silicokristallviolett“ nach dem gebräuchlichen Verfahren zur Darstellung von Triarylmethanfarbstoffen durch Oxydation der „Leukoverbindung“ zu gewinnen. Diese Leukoverbindung, das Tris-(p-dimethylaminophenyl)-silan, konnte er durch Umsetzung von Silicochloroform (Trichlorsilan) mit p-Bromdimethylanilin analog der WURTZschen Methode gewinnen und daraus schließlich nach vielen vergeblichen Ansätzen durch Oxydation mit Quecksilber(I)-nitrat zur „Carbinolbase“, dem Tris-(p-dimethylaminophenyl)-silanol, gelangen. Die Ausbeute war sehr gering, das dabei anfallende Hauptprodukt nicht näher untersucht worden. Die COMBESSche Carbinolbase konnte aber nicht in das Farbsalz übergeführt werden. R. MÜLLER¹²⁾ schloß daraus, daß COMBES nicht das Silanol R_3SiOH , sondern das entsprechende Disiloxan $R_3SiOSiR_3$ in Händen hatte, dessen Überführung in das „Farbsalz“ kaum gelingen könnte.

Die Nacharbeitung der COMBESSchen Versuche bestätigte im wesentlichen die von COMBES gemachten Angaben. Die WURTZsche Synthese ist aber für die Darstellung des Tris-(p-dimethylaminophenyl)-silans nicht besonders günstig, da die Substituierung der Si-Liganden nach $SiHCl_3 + 6 Na + 3 BrC_6H_4N(CH_3)_2 \rightarrow HSi[C_6H_4N(CH_3)_2]_3 + 3 NaCl + 3 NaBr$ bis zum Tetraalkylderivat fortschreitet und das R_3SiH stark mit R_4Si verunreinigt ist. In guter Ausbeute läßt sich dagegen $SiCl_4$ nach der WURTZschen Methode in Tetra-(p-dimethylaminophenyl)-silan überführen. Die von uns erhaltene Verbindung schmolz mit 254–255° wesentlich höher als bei COMBES (Schmp. 225°) und auch bei GILMAN⁹⁾ (Schmp. 234–235°).

Die Oxydation des Tris-(p-dimethylaminophenyl)-silans zum Silanol mit Quecksilber(I)-nitrat: $[(CH_3)_2NC_6H_4]_3SiH + Hg_2(NO_3)_2 + HOH \xrightarrow{(+NaCl)} [(CH_3)_2NC_6H_4]_3SiOH + 2 Hg + 2 H^+ + 2 NO_3^-$ verläuft nur mit geringer Ausbeute (<30%), schon ein kleiner Überschuß des Quecksilbersalzes läßt sie völlig schwinden. Das von COMBES bereits beobachtete, aber nicht näher untersuchte Hauptprodukt dieser Umsetzung konnte als p-Dimethylaminophenylquecksilberchlorid

⁹⁾ H. GILMAN, M. A. PLUNKETT u. G. E. DUNN, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1686 (1951).

¹⁰⁾ Diplomarbeit F. BRANDMAIR, Aachen 1953.

¹¹⁾ CH. COMBES, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **122**, 622 (1896).

¹²⁾ R. MÜLLER, Chem. Technik **2**, 41 (1950).

$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{HgCl}$ vom Schmp. 225° identifiziert werden. COMBES hatte tatsächlich das Silanol isoliert (R_3SiOH ; Schmp. $188\text{--}189^\circ$) und nicht, wie MÜLLER¹²⁾ vermutete, das Disiloxan (Schmp. $> 330^\circ$). Daß er durch Umsetzung mit Säuren in wäßriger Lösung kein Farbsalz, mit HCl also kein „Silicokristallviolett“ erhalten konnte, ist in der Natur der Si-Cl-Bindung begründet und wird in Kapitel 6 eingehender diskutiert.

Versuche, zur Darstellung des R_3SiCl die Arylgruppen in das SiCl_4 über die GRIGNARDverbindungen gemäß $\text{SiCl}_4 + 3 \text{BrMgC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow 3 \text{MgBrCl} + \text{ClSi}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ einzuführen, scheiterten an der Resistenz des p-Brom- bzw. p-Joddimethylanilins, sich mit Magnesium umzusetzen, Schwierigkeiten, auf die schon A. VON BAEYER¹³⁾ hingewiesen hatte. Von vornherein als aussichtslos erschien es, das Si-Kristallviolett nach der WURTZschen Synthese darzustellen. Dafür war die Umsetzung mit p-Lithiumdimethylanilin¹⁴⁾ erfolgreich: $\text{SiCl}_4 + 3 \text{LiC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow 3 \text{LiCl} + \text{ClSi}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$.

GILMAN⁹⁾ setzte SiCl_4 mit dem ersten Drittel der Li-Verbindung bei -15 bis -20° um, ließ den Rest bei Raumtemperatur zulaufen und kochte dann noch 48 Stunden am Rückfluß, bis sein Farbtest I negativ ausfiel. Das R_3SiCl entstand in 60proz. Ausbeute, enthielt aber bis zu 8% an R_4Si . Wir hatten vor Kenntnis der GILMANschen Arbeit die gesuchte Verbindung so hergestellt, daß wir bei Raumtemperatur $\frac{2}{3}$ der Li-Verbindung langsam zutropften, dann das letzte Drittel unter starkem Rühren möglichst in einem Schuß zugaben, um durch eine hohe Konzentration an RLi das primär gebildete, recht beständige R_2SiCl_2 möglichst rasch und vollständig in R_3SiCl zu überführen und dessen Weiteralkylierung zu R_4Si zu vermeiden. Die Ausbeute betrug dabei 60–70%.

Der Schmelzpunkt des mehrfach umkristallisierten „Silicokristallvioletts“ lag mit $230\text{--}232^\circ$ wesentlich höher als bei GILMAN⁹⁾ ($212\text{--}213^\circ$). Es zeigte sich, daß hier wie bei anderen p-Dimethylaminophenylsilanderivaten der Schmelzpunkt am besten im geschlossenen Röhrchen bestimmt wird, da er unter Luftzutritt stets einige Grad tiefer gefunden wird; auch rekristallisiert dann die Substanz nicht mehr vollständig, weniger reine Fraktionen färbten sich gleichzeitig blau. Das „Silicokristallviolett“ ist völlig farblos, löst sich gut in organischen Lösungsmitteln, nicht aber in Wasser, und zersetzt sich langsam am Licht, zeigt also ein ganz anderes Verhalten als das C-Kristallviolett.

TiCl_4 läßt sich nicht wie SiCl_4 mit p-Dimethylaminophenyl-lithium zu einem „Titanokristallviolett“ umsetzen. Die Reaktion verläuft unübersichtlich, das Gemisch färbt sich violett (durch Ti^{3+}), beim

¹³⁾ A. v. BAEYER, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 2759 (1905).

¹⁴⁾ Die Regel, wonach Halogenide, die sich nur schwer grignardieren lassen, in guter Ausbeute lithiumorganische Verbindungen liefern*), bestätigte sich für dessen Darstellung einmal mehr.

*) H. GILMAN, E. A. ZOELLNER u. W. M. SELBY, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1252 (1933).

Zutritt von Feuchtigkeit grün (Ti(III)-hydrat). Im Reaktionsprodukt läßt sich Tetramethylbenzidin nachweisen. Dies macht folgenden Reaktionsverlauf wahrscheinlich: $2 \text{TiCl}_4 + 2 \text{RLi} \rightarrow 2 \text{TiCl}_3 + 2 \text{LiCl} + \text{R}-\text{R}$.

3. Si-substituierte Derivate des „Silicokristallvioletts“

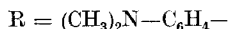
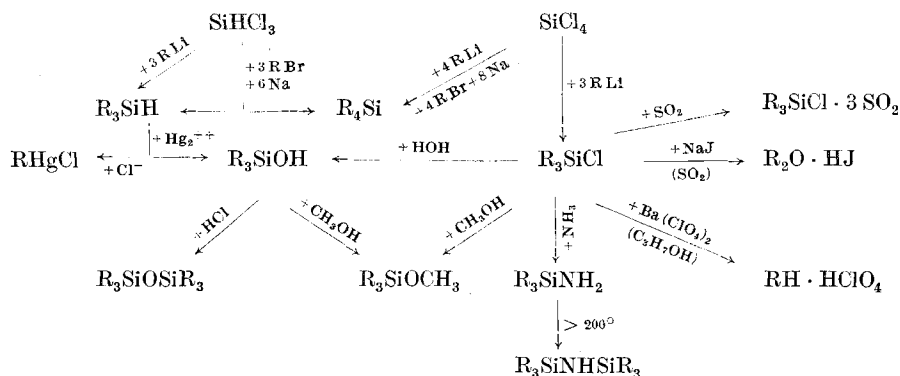


Abb. 1. Darstellung und Reaktionen des „Silicokristallvioletts“

Das „Silicokristallviolett“ verhält sich Stoffen gegenüber, die die Si—Cl-Bindung angreifen, nicht wesentlich anders als etwa SiCl_4 selbst. So setzt es sich jeweils unter Bildung von HCl mit HOH zu Tris-(p-dimethylaminophenyl)-silanol R_3SiOH (Schmp. $184-186^\circ$), mit CH_3OH zu Tris-(p-dimethylaminophenyl)-methoxysilan R_3SiOCH_3 (Schmp. $166-168^\circ$), mit NH_3 zu Tris-(p-dimethylaminophenyl)silazan R_3SiNH_2 (Zers. $\sim 170^\circ$) um. Diese Umsetzungen sprechen dafür, daß die ursprünglich stark homöopolare Bindung des Si—Cl im SiCl_4 zumindestens teilweise in ihrem Charakter erhalten geblieben ist. Das Silanol läßt sich mit CH_3OH zum Methoxyderivat „verestern“, mit HCl gibt es kein Chlorid, sondern wird in das Disiloxan übergeführt, es bildet nach GILMAN⁹⁾ ferner ein Na-Salz, ihm kommt somit eher die Formulierung einer Säure $\text{R}_3\text{SiO}-\text{H}^+$ als die einer Base $\text{R}_3\text{Si}^+\text{OH}^-$ zu. Während das Silazan bereits beim Erhitzen auf 200° unter Abspaltung von NH_3 in das Disilazan $\text{R}_3\text{SiNHHSiR}$ übergeht, ist es schwieriger, ein Disiloxan darzustellen. GILMAN⁹⁾ versuchte ohne Erfolg, $\text{R}_3\text{SiOSiR}_3$ aus R_3SiONa mit ClSiR_3 in Xylol, aus $\text{Cl}_3\text{SiOSiCl}_3$ mit 6 LiR oder durch Kondensation des R_3SiOH zu gewinnen. Wir erhielten es durch Umsetzung von R_3SiOH mit konz. HCl in der Kälte in einer Ausbeute von 30–35%.

4. Zur Darstellung von Salzen des R_3Si^+ -Kations

Die Möglichkeit, daß R_3SiCl in geeigneten Lösungsmitteln vielleicht doch in R_3Si^+ und Cl^- dissoziiert, wurde zuerst durch Überführungsversuche in flüssigen SO_2 geprüft. Si-Kristallviolett löst sich infolge seiner Dimethylaminogruppen darin sehr gut mit gelber Farbe, bei vorsichtigem Abdampfen des SO_2 bleibt ein lehmgelbes bis ockerfarbenes (ne2 nach der OSTWALDSchen Farbmeßtafel) Solvat $R_3SiCl \cdot 3SO_2$ zurück. Die Lösung des R_3SiCl ist bei -30° völlig beständig, es trat keine Solvolyse gemäß $2 R_3SiCl + SO_3^- \rightarrow R_3SiO(SO)OSiR_3 + 2Cl^-$ ein, bei der das aus SO^{++} (bzw. aus $[R_2SiC_6H_4N(CH_3)_2]_2SO^{++}$) und 2 Cl^- gebildete $SOCl_2$ sich nach dem Abdampfen des Lösungsmittelüberschusses verflüchtigt haben sollte¹⁵⁾. Eine weitgehende Veränderung geht allerdings beim Erwärmen der Lösung im Einschlußrohr auf Raumtemperatur vor sich, aus der tiefgrün gewordenen Lösung läßt sich das ursprüngliche Silicokristallviolett nicht wieder zurückgewinnen. Führt man die Elektrolyse der -30° kalten Lösung mit Platinkathode und Silberanode durch, so bedeckt sich die Anode rasch mit einem dichten Überzug von $AgCl$, in der Lösung müssen offensichtlich Cl^- -Ionen vorhanden gewesen sein. Ohne Stromfluß erfolgt keine Reaktion der Silberanode mit dem R_3SiCl , sie wird auch nicht durch anodische Oxydation in reinem SO_2 angegriffen.

Während des Überführungsversuches steigt die Leitfähigkeit über lange Zeit hin an. Dies ließe sich vielleicht auf die Bildung von SO_2Cl_2 zurückführen, das aus dem SO_2 und dem an der Platinzuführung der Ag-Anode entwickelten Cl_2 in Gegenwart der Dimethylaminogruppen des „Silicokristallvioletts“ (Dimethylaminogruppen sind nach HORNER und PODSCHUS¹⁶⁾ die wirksamsten Katalysatoren der Sulfurylchloridbildung aus SO_2 und Cl_2) leicht entstehen sollte. Die Lösung enthält nach Beendigung der Elektrolyse und nachfolgender Hydrolyse deutlich nachweisbare Mengen an SO_4^- -Ionen.

Nachdem die Elektrolyseversuche des Si-Kristallvioletts in flüssigem SO_2 die Dissoziation der Verbindung in R_3Si^+ und Cl^- wahrscheinlich gemacht hatten, versuchten wir durch doppelte Umsetzungen in geeigneten Lösungsmitteln Verbindungen aufzubauen, in denen die Polarität der kationischen R_3Si -Gruppe mit dem anionischen Partner noch verstärkt sein mußte:

- a) $R_3SiCl + AgClO_4$ (bzw. $Ba(ClO_4)_2$) $\rightarrow AgCl \downarrow$ (bzw. $BaCl_2 \downarrow$) + $\{R_3Si^+ ClO_4^-\}$,
- b) $2R_3SiCl + Ba(BF_4)_2 \rightarrow BaCl_2 \downarrow + \{R_3Si^+ BF_4^-\}$,
- c) $R_3SiCl + FeCl_3 \rightarrow \{R_3Si^+ FeCl_4^-\}$,

¹⁵⁾ G. JANDER, Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln, Springer Verlag 1949, S. 285.

¹⁶⁾ L. HORNER u. G. PODSCHUS, Angew. Chem. **65**, 534 (1953).

oder in denen sich wenigstens ein anderes R_3Si -Derivat bilden sollte:
 d) $R_3SiCl + NaJ \xrightarrow{(fl. SO_2)} NaCl \downarrow + \{R_3SiJ\}$. Wohl fallen nun die mit $\downarrow$ bezeichneten Verbindungen in kurzer Zeit beim Zusammengeben der Ausgangskomponenten aus, woraus sich auf eine zumindestens kryptoionogene Reaktion schließen läßt, doch konnten die erhofften $\{R_3Si\}$ -Derivate aus den Lösungen (Benzol, Acetonitril, Cyclohexanon, Isopropanol, Aceton, fl. SO_2) nicht isoliert werden. Offensichtlich besitzt das $[(CH_3)_2NC_6H_4]_3Si^+$ -Kation infolge seiner koordinativen Dreiwertigkeit eine hohe Solvolyseempfindlichkeit oder ist ganz allgemein instabil und zerfällt unter rascher Abspaltung von $(CH_3)_2NC_6H_4$ -Gruppen, wenn die stabilisierenden Lösungsmittelmolekeln wieder entfernt werden. So konnten in den Reaktionsprodukten der oben genannten Umsetzungen bei a) und Propanol als Lösungsmittel Dimethylphenylammoniumperchlorat $(CH_3)_2NC_6H_5 \cdot HClO_4$, bei d) das 4,4'-Bis-dimethylaminodiphenyläthermonohydrojodid $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2O \cdot HJ$ aufgefunden werden.

5. Absorptionsspektren des Si-Kristallvioletts¹⁷⁾

Trotz der Farblosigkeit des Si-Kristallvioletts in kristalliner Form wie auch in Lösung oder Suspension (die Gelbfärbung in fl. SO_2 ist bedingt durch die $N(CH_3)_2$ -Gruppen, da sich Amine in dieser Flüssigkeit allgemein mit gelber Farbe lösen) blieb die Möglichkeit offen, daß diese Verbindung im nahen UV stark absorbiere und damit doch dem C-Kristallviolett vergleichbar wäre. Es sei daran erinnert, daß das dem intensiv blauen $Cu(NH_3)_4^{++}$ weitgehend analog gebaute, aber vergleichsweise nur schwach blaue $Cu(OH_2)_4^{++}$ sehr verstärkt im nahen UR absorbiert. In der Tat findet sich nun beim Si-Kristallviolett im nahen UV ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum bei $282 m\mu$, das dem des C-Kristallvioletts bei $590 m\mu$ unter vergleichbaren Bedingungen (äquimolare Lösungen in $CHCl_3$ ¹⁸⁾) entspricht (Abb. 2). Allerdings zeigt auch dieses bei 255 und bei $305 m\mu$ schwache Absorption, und Verbindungen wie $[(CH_3)_2NC_6H_4](C_6H_5)_2SiOH$ oder $[(CH_3)_2NC_6H_4]_3SiOH$ und ihre C-Analoga, die als Carbinolbasen praktisch keine Farbwirkung bei sichtbarem Licht aufweisen, absorbieren in äthanolischer Lösung

¹⁷⁾ Für die Vermittlung der Aufnahmen des C- und Si-Kristallvioletts bei den Farbwerken Höchst möchten wir Herrn Prof. Dr. G. EHRHART, für die der R_3Si -Derivate bei den SAMUEL SADTLER Research Laboratories in Philadelphia, PA, Mr. PHILIP SADTLER unseren herzlichen Dank sagen.

¹⁸⁾ Nach A. HANTZSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 511 (1918) ist das Spektrum des Kristallvioletts von der Art des Lösungsmittels (H_2O , C_2H_5OH , $CHCl_3$, $(CH_3)_2O$) nur geringfügig beeinflusst.

nach GILMAN¹⁹⁾ gleichfalls, wenn auch schwächer, in jenem Bereich (Abb. 3). Es soll noch geprüft werden, ob diese starke Absorption im nahen UV nur auf der allgemeinen Beobachtung beruht, wonach bei der Einführung von $N(CH_3)_2$ -Gruppen in den Benzolkern die Absorptionsmaxima in den längerwelligen Bereich verschoben werden, oder ob dabei noch ein weiterer Effekt hinzukommt, der dem beim Übergang Triphenylchlormethan—Kristallviolett vergleichbar ist.

Betrachtet man die UR-Spektren des C- und des Si-Kristallvioletts, so erkennt man sofort wesentliche Unterschiede: im Si-Kristallviolett finden sich die Banden des Dimethylanilins ausgeprägt wieder, im C-Kristallviolett sind sie oft abgeschwächt, teilweise ganz verschwunden. Bei der Formulierung des Kristallvioletts als Carbeniumsalz $[(CH_3)_2N-C_6H_4]_3C^+Cl^-$ sollten aber gerade die p-Dimethylamino-

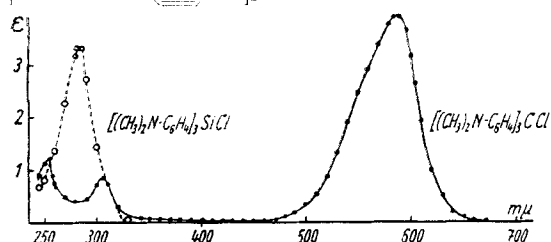


Abb. 2. Absorptionsspektren von Si- und von C-Kristallviolett in $CHCl_3$ ($5 \cdot 10^{-5}$ mol. Lösung)

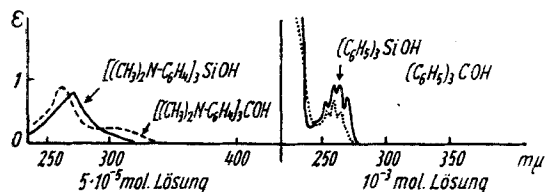


Abb. 3. Absorptionsspektren einiger analoger Si- und C-Verbindungen nach GILMAN (in C_2H_5OH)

SiCl-Bindung im R_3SiCl läßt sich aus den vorhandenen Spektren leider nicht ersehen, da die zugehörigen Frequenzen im Bereich 500 cm^{-1} ²⁰⁾ im fernerem UR liegen und bei der NaCl-Prismenauftnahmetechnik nicht mit erfaßt werden konnten. Die bei $3,9$ und bei $4,1\ \mu$ — sowie die wahrscheinlich bei $11,2\ \mu$ — vorhandenen Banden finden sich von allen R_3Si -

phenyl-Gruppen nahezu im gleichen Maße wie Dimethylanilin selbst absorbieren können; daß sie es nicht tun, weist darauf hin, daß weitgehend andere Verhältnisse vorliegen müssen, eben die der Resonanz zwischen den verschiedenen Grenzzuständen mit kationischem Stickstoff und chinoider Struktur eines Benzolkerns (vgl. Tabelle 2). Die für die CCl-Bindung charakteristische Frequenz bei 800 cm^{-1} tritt im Kristallviolett nicht auf. Die Frage nach dem Bindungszustand der

¹⁹⁾ H. GILMAN u. G. E. DUNN, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2178 (1950).

²⁰⁾ A. LEE SMITH, J. chem. Physics **21**, 1997 (1953).

Derivaten nur beim R_3SiCl und müssen Ober- bzw. Kombinations-schwingungen sein, an denen die Grundfrequenz der Si—Cl-Bindung beteiligt ist. Sie finden sich auch nicht in uns zugänglichen UR-Spektren von anderen Derivaten mit Si—Cl-Bindung und scheinen somit spezifisch für das „Si-Kristallviolett“ zu sein.

Ebenso charakteristisch ist die Bande bei $13,6\mu$ für R_3SiOCH_3 . Die Bande bei $9,3\mu$ findet sich nur bei R_3SiOCH_3 und bei $R_3SiOSiR_3$. Die isoelektronischen Verbindungen R_3SiCl , R_3SiOH und R_3SiNH_2 zeigen allein eine verwaschene Bande bei $11,6-11,8\mu$. Die relativ stärksten Abweichungen unter den R_3Si -Derivaten finden sich beim R_3SiH . Die für die stretching-Schwingung charakteristische Bande der Si—H-Bindung bei $4,76\mu$ (2102 cm^{-1}) ist zu niedrigeren Frequenzen hin ($4,88\mu = 2050\text{ cm}^{-1}$) verschoben, dieses bedeutet allgemein eine Negativierung des Wasserstoffs²¹⁾, die p- $(CH_3)_2$ -Gruppen scheinen also die Polarität der SiX-Bindung zu erhöhen. Auch die bending-Schwingung der SiH-Bindung bei $12,6\mu$ zeigt eine ähnliche Verschiebung: 805 cm^{-1} im $(C_6H_5)_3SiH$, 790 cm^{-1} im R_3SiH . Der von KAPLAN²²⁾ erhobene Einwand, daß an Hand seiner Spektren für $(C_6H_5)_3SiH$ und $(C_6H_5)_3SiD$ eine Zuordnung der Banden bei 1100 cm^{-1} ($9,0\mu$) zur Si—O-stretching-Schwingung nach RICHARDS²³⁾ zweifelhaft sei, ist nicht ganz stichhaltig: die starke Bande bei $1100-1115\text{ cm}^{-1}$ tritt wohl auch bei allen unseren Spektren auf und ist der Si-Phenyl-Bindung zuzu-

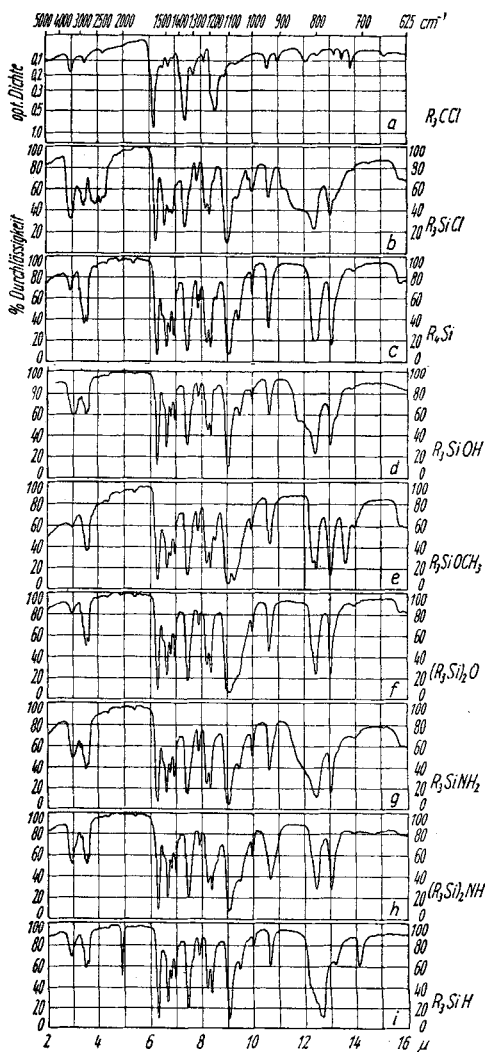


Abb. 4 a—i. UR-Spektren einiger Tris-(p-dimethylaminophenylsilicium)-Verbindungen

²¹⁾ H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. **274**, 24 (1953).

²²⁾ L. KAPLAN, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5880 (1954).

²³⁾ R. E. RICHARDS u. H. W. THOMPSON, J. chem. Soc. [London] **1949**, 124.

schreiben, daneben erscheint aber bei 1070–1080 cm^{-1} eine weitere ausgeprägte Bande nur bei R_3SiOCH_3 und $\text{R}_3\text{SiOSiR}_3$ in Einklang mit den Banden der Phenylsilanole und -siloxane von RICHARDS. (Seltsam ist, daß diese 1080 cm^{-1} -Bande nicht auch von R_3SiOH geliefert wird.) Dagegen müssen wir mit KAPLAN die bei 800 cm^{-1} liegende Bande der Si–H-Bindung und nicht der Si–Cl-Bindung wie bei RICHARDS zuordnen, da sie weder im R_3SiCl noch im $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ auftritt. Eine Zuordnung der Banden der R_3Si -Derivate zur Si-Phenyl-Bindung ist sehr erschwert durch die Tatsache, daß ein großer Teil der Banden des Dimethylanilins und des Tetraphenylsilans zusammenfallen (vgl. Tabelle 2). Eindeutig läßt sich nur die starke Absorption bei 9,0 μ sowie die schwächere bei 7,95 μ auf Si-Phenyl-Schwingungen zurückführen. Die von KAPLAN gleichfalls für die Si-Phenyl-Bindung angeführte Bande bei 6,25 μ , die in den R_3Si -Verbindungen außerordentlich stark ausgeprägt ist, findet sich nicht im $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, dafür aber gleichfalls sehr stark im Dimethylanilin und im Kristallviolett. Nicht gedeutet werden können die in den R_3Si -Verbindungen auftretenden Banden bei 3,0, 12,3 und 13,0 μ . Die erstere schwankt stark in ihrer Intensität und findet sich auch im Kristallviolett, die letztere ist im Spektrum des R_3SiH nicht vorhanden.

6. Vergleichende Betrachtungen über C- und Si-Kristallviolett

R_3SiCl und R_3CCl besitzen trotz großer Ähnlichkeit im Formelbild und der nahen Verwandtschaft zwischen C und Si so weitgehend verschiedene Eigenschaften in chemischer und in physikalischer Hinsicht, daß es schwer fällt, Beziehungen zwischen ihnen aufzuzeigen. R_3CCl ist violett gefärbt, in der neutral reagierenden wäßrigen Lösung vollständig in R_3C^+ und Cl^- dissoziiert, doppelte Umsetzungen in diesem Lösungsmittel laufen leicht und störungsfrei ab. R_3SiCl ist dagegen farblos, in wäßrigem Medium wird es, ohne sich zu lösen, langsam zu R_3SiOH hydrolysiert, doppelte Umsetzungen selbst in wasserfreien Lösungsmitteln führen meist zu rascher Zersetzung des wahrscheinlich primär gebildeten R_3Si^+ -Kations. Während das Cl-Atom an das Si-Atom ziemlich fest gebunden bleibt und dem SiCl_4 gegenüber nur unwesentlich gelockert erscheint, ist im $\text{R}_3\text{CCl} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ das Chloridion völlig abgelöst und „vagabundiert“ in dem durch das $[\text{R}_3\text{C}]^+$ bestimmten, große Zwischenräume aufweisenden Ionengitterverband²⁴⁾; eine CCl-Bindung ist auch ultrarotspektrographisch nicht im wasserfreien R_3CCl nachzuweisen. Wollte man aus Analogiebeziehungen des Periodensystems vom R_3SiCl auf das R_3CCl zurückschließen, so wäre für dieses eine weitgehend homöopolare, ungefärbte, in Wasser nur schwer lösliche Verbindung zu erwarten. Vergleicht man das bereits bekannte System $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{ElCl}$ (El = Elemente der 4. Hauptgruppe des Periodensystems), so erkennt man vom $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$ über $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeCl}$ zum $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ hin die erwartete ständige Abnahme der Polarität der El–Cl-Bindung, dann aber wieder eine sprunghafte Zunahme beim $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$, das sich wie das Salz

²⁴⁾ H. KREBS, Fortschr. Mineralog. **26**, 79 (1947).

einer schwachen Base verhält. Für die Polaritätszunahme kann nur eine Resonanz im Triphenylcarbeniumion $[(C_6H_5)_3C]^+$ verantwortlich gemacht werden, die positive Ladung ist nicht auf das zentrale C-Atom beschränkt, sondern auch über Phenyl-C-Atome verteilt²⁵⁾. Ähnliche Verhältnisse darf man im System R_3SiCl erwarten; die Unterschiede im chemischen Verhalten zwischen $(C_6H_5)_3SiCl$ und $[(CH_3)_2NC_6H_4]_3SiCl$ sind in der Tat nicht groß, die Polarität scheint etwas anzusteigen. Auch hier kann der übergroße Polaritätsanstieg zum R_3CCl hin nur durch Resonanzstabilisierung des Tris-p-dimethylanilino-phenylcarbenium-ions erklärt werden, bei dem die positiven Ladungen wahrscheinlich sogar nur auf die N-Atome lokalisiert bleiben. Aus den Eigenschaften und Reaktionen des R_3SiCl jedenfalls kann man schließen, daß eine Kristallviolettstruktur mit positiv geladenem zentralen C-Atom, wie sie in dieser Formulierung auf DILTHEY und WIZINGER zurückgeht, in hohem Maße unwahrscheinlich ist. Ob der Carbeniumstruktur im Mesomeriesystem der Formeln I und II ein Gewicht zukommt, kann von den vorliegenden Untersuchungen her nicht beantwortet werden.

Experimentelles²⁶⁾

1. Ausgangsprodukte

$SiCl_4$ stand zur Verfügung, $SiHCl_3$ wurde wie üblich dargestellt, eine besondere Reinigung der mehrfach destillierten Verbindungen von gelöstem HCl ²⁷⁾ war nicht nötig. Zur Darstellung von p-Dimethylaminophenyllithium²⁸⁾, p-Bromdimethylanilin²⁹⁾ und p-Joddimethylanilin (analog der Darstellung von p-Jodanilin nach Organ. Synth., Comp. II, 347) benutzten wir die angeführten Vorschriften. Die käuflichen Lösungsmittel zur doppelten Umsetzung des R_3SiCl (Acetonitril, Cyclohexanon, Isopropanol, Benzol) wurden über geeigneten Entwässerungsmitteln getrocknet und durch wiederholtes Destillieren gereinigt. Aceton ließ sich nicht 100proz. wasserfrei darstellen. Als günstigste Methode, die mit $Al(OC_2H_5)_3$ in Xylol nur noch Spuren von H_2O im Aceton anzeigte, erwies sich folgende: Aceton wurde über $CaCl_2$ mehrere Tage an einer Rundlaufkolonne destilliert, die Fraktion vom Sdp. 56° mit trockenem NaJ im Überschuß versetzt, der Kolben gut verschlossen in eine Eis/Kochsalz-Mischung gesetzt, von den ausgeschiedenen Kristallen ($NaJ \cdot 3 CH_3COCH_3$ ³⁰⁾) schnell dekantiert und erneut fraktioniert destilliert. Die Hauptmenge der Feuchtigkeit ist an das NaJ gebunden. — Die Umsetzungen mit lithiumorganischen Verbindungen sowie die Reaktionen in fl. SO_2 und in fl. NH_3 wurden in den dafür allgemein üblichen Apparaturen durchgeführt.

²⁵⁾ B. EISTERT, l. c. S. 125.

²⁶⁾ Einzelheiten siehe Dissertation F. BRANDMAIR, Aachen 1955.

²⁷⁾ U. WANNAGAT u. R. SCHWARZ, Z. anorg. allg. Chem. **277**, 73 (1954).

²⁸⁾ H. GILMAN, E. A. ZOELLNER u. W. M. SELBY, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1252 (1933).

²⁹⁾ K. FRIES, Liebigs Ann. Chem. **346**, 178 (1906).

³⁰⁾ K. SHIPSEY u. E. A. WERNER, J. chem. Soc. [London] **103**, 1255 (1913).

2. Tris-(p-dimethylaminophenyl)-silan

Darstellung: a) nach COMBES¹¹⁾ durch Mischen von 10 g SiHCl_3 mit 50 g p-Bromdimethylanilin in 100 ml abs. Äther und Zugabe der flockigen Suspension (vermutlich eine Additionsverbindung mit Si—N-Bindung wie bei SiHCl_3 —Pyridin²⁷⁾ zu 16 g Na-Draht in 150 ml Äther. Unter Aufsieden des Äthers ging der Niederschlag langsam in Lösung. Die ausfallenden Reaktionsprodukte wurden mehrfach mit Äther extrahiert. Aus den ätherischen Auszügen konnten nach Abdampfen des Lösungsmittels und mehrfacher Umkristallisation mit Aceton und $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CHCl}_3$ 2 g der reinen Verbindung vom Schmp. 152 bis 158° gewonnen werden. Der Rückstand erwies sich aus Benzol umkristallisiert als Tetrakis-(p-dimethylaminophenyl)-silan, Schmp. 254—255°. Die Trennung der beiden Produkte ist zeitraubend, die Ausbeute unbefriedigend. b) aus p-Dimethylaminophenyllithium und SiHCl_3 in abs. Äther unter N_2 wie auch schon bei GILMAN⁹⁾ (Ausbeute 50%) beschrieben, Ausbeute 60%, Schmp. 158°. In 98proz. Ausbeute hat GILMAN die Verbindung durch Reduktion von R_3SiCl mit LiAlH_4 gewonnen. $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_3\text{SiH}$ löst sich gut in Aceton, Benzol und Äther, schwer in Petroläther und ist gegen die Einwirkung von Wasser sehr beständig. Aus Aceton kristallisiert es farblos, Schmp. 158° (COMBES 152°, GILMAN 157°) UR-Spektrum siehe S. 231. Analyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{Si}$, ber. — gef.: %C 74,00—73,77/73,58; %H 8,04—7,99/8,12; %N 10,79—10,69/10,60; %Si 7,19—7,35/7,47; Mol. 389,6—397 (in Campher).

3. Tetrakis-(p-dimethylaminophenyl)-silan

Darstellung: a) nach COMBES aus SiCl_4 und p-Bromdimethylanilin mit Na-Draht in Äther mit guter Ausbeute, b) als Nebenprodukt bei der in Abschnitt 2a beschriebenen Umsetzung, c) 0,04 molare p-Lithiumdimethylanilinlösung wurde unter Rühren zu 1,7 g (0,01 Mol) SiCl_4 in 50 ml abs. Äther unter N_2 bei Raumtemperatur zugetropft. Ein anfangs entstehender blauer Farbstoff wird von dem ausfallenden LiBr adsorbiert und stört nicht weiter. Die Reaktion war lebhaft (ein Zutropfen bei -10 bis -20° und nachfolgendes 60stündiges Kochen am Rückfluß, wie GILMAN⁹⁾ es angibt (Ausbeute 86%), ist indes nicht nötig und nach weiterem 10min. Erwärmen beendet. Das ätherunlösliche Reaktionsprodukt wurde mit Benzol extrahiert, Ausbeute 4,4 g (86%).

$[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_4\text{Si}$ kristallisiert aus Benzol farblos und schmilzt im verschlossenen Röhrchen bei 254—255° (COMBES 225°, GILMAN 234—235°), ist schwer löslich in Äther und gegen Wasser praktisch resistent. Analyse: $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Si}$, ber. — gef.: %C 75,60—75,32/75,24; %H 7,93—7,82/7,78; %N 11,01—10,95/10,95; %Si 5,51—5,58/5,63; Mol. 508,7—512 (kryosk. in Benzol).

4. Tris-(p-dimethylaminophenyl)-chlorosilan

Darstellung (vgl. S. 236): Zu 3,4 g SiCl_4 (0,02 Mol) in 20 ml Äther werden bei Raumtemperatur unter N_2 0,04 Mol ätherische $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Li}$ -Lösung unter Rühren langsam zugetropft, dann weitere 0,02 Mol der RLi -Lösung in einem Schuß unter starkem Rühren zugegeben, die äther. Suspension 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt, der Äther abgedampft und das Reaktionsprodukt mehrfach mit Benzol extrahiert. Nach Einengen der bräunlichen Lösung bis zur Kristallisation, Abnutschen der Kristalle, Wiederauflösen in Benzol, raschem Abfiltrieren der gesättigten Lösung von Verunreinigungen durch eine G4-Fritte, Erkaltenlassen und mehrfacher Wiederholung dieser Reinigungsoperation lassen sich schließlich schön ausgebildete, bis zu 1 cm lange Kristalle der Verbindung in einer Rohausbeute von 60—70% gewinnen. Zur Entfernung eventuell entstandener

blauer Farbstoffe nimmt man in wenig Aceton auf, filtriert und wäscht das befreite Produkt mit Äther nach.

$[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_3\text{SiCl}$ ist gut löslich in CHCl_3 , CCl_4 und heißem Benzol, nur wenig in Äther und kaum in Petroläther. In konz. H_2SO_4 löst es sich unter stürmischer Entwicklung von HCl klar auf. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt in verschlossenem Röhrchen bei $230\text{--}232^\circ$ (GILMAN $212\text{--}213^\circ$). Die Substanz ist nicht unbegrenzt beständig, an feuchter Luft zersetzt sie sich langsam, wobei ein Geruch nach Dimethylanilin auftritt, doch auch über P_2O_5 und selbst im Vakuum aufbewahrte Proben werden mit der Zeit klebrig und zeigen den gleichen Geruch. Besonders deutlich ist der zersetzende Einfluß des Lichtes, das schon nach einer Woche eine Gelbfärbung der Probe hervorruft, während die Schattenseite unverändert bleibt. Über die Absorptionsspektren im Bereich $0,250\text{--}0,700$ und $2\text{--}16\ \mu$ siehe S. 231. Analyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{ClSi}$, ber. — gef.: (Mittelwerte aus 2–5 Bestimmungen): %C 68,00–68,64; %H 7,14–7,35; %N 9,91–9,89; %Cl 8,37 – 8,39; %Si 6,62–6,81.

5. Tris-(p-dimethylaminophenyl)-silanol

Darstellung: a) durch Oxydation von R_3SiH nach COMBES¹¹⁾. 1g R_3SiH wurde in 100 ml 0,2 n H_2SO_4 kalt gelöst und sehr vorsichtig mit einer verd. Lösung von $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ versetzt, bis kein schwarzer Niederschlag mehr ausfiel, das überschüssige Hg_2^{++} mit NaCl -Lösung gefällt, Hg_2Cl_2 abfiltriert und das Filtrat mit Sodalösung versetzt. Abtrennen, Waschen mit Wasser und Ätherextraktion des daraufhin ausfallenden Niederschlags führte nach Abdampfen des Äthers und Umkristallisation aus Benzol zur gewünschten Verbindung (Schmp. 178°) in einer Ausbeute von $\sim 30\%$. Ob bei dieser Reaktion tatsächlich eine Oxydation $\equiv\text{SiH} \rightarrow \equiv\text{SiOH}$ oder nur eine Hydrolyse $\equiv\text{SiH} + \text{OH}^- \rightarrow \equiv\text{SiOH} + \text{H}^-$ stattgefunden hat, ist nicht näher untersucht worden. Gegen alkalische Hydrolyse ist R_3SiH unerwartet beständig⁹⁾. Der Rückstand der Ätherextraktion kristallisiert aus einer heißgesättigten Lösung in CHCl_3 in silbrig schimmernden Blättchen vom Schmp. 225° (Zers.), die unlöslich in Äther und Alkohol, schwer löslich in Benzol waren, Hg und Cl enthielten, sich an der Luft schwarz färbten und als p-Dimethylaminophenylquecksilberchlorid $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClHg}$ (Schmp. 225° Lit.) identifiziert werden konnten. b) Durch Hydrolyse des Rohproduktes der Umsetzung von SiCl_4 mit 3 RLi ist das Silanol zuerst von FLEMING³¹⁾ beschrieben worden, auf gleichem Wege gelangte GILMAN⁹⁾ über das isolierte R_3SiCl zu dieser Substanz. Wir lösten R_3SiCl in verd. H_2SO_4 , fällten mit verd. NH_4OH , wuschen den Niederschlag Cl^- -frei, trockneten und extrahierten dann mit Äther. Die Ausbeute des aus dem heißen Äther kristallisierenden Produktes vom Schmp. 186° betrug über 90%. Der Mischschmelzpunkt zweier nach a) und b) dargestellten Produkte lag bei 182° und zeigte damit ihre Identität.

$[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_3\text{SiOH}$ kristallisiert aus Äther in schön ausgebildeten würfelförmigen Kristallen, die bei 186° schmelzen (COMBES 188° , GILMAN $183\text{--}184^\circ$), löst sich gut in Benzol und Chloroform, weniger gut in CH_3OH und Äther. Es ist gegen NH_4OH sehr beständig, 6stdg. Kochen des R_3SiCl damit (zur quant. Best. des Cl^-) führt noch in 70 bis 80proz. Ausbeute zu R_3SiOH , ohne daß die Si–C-Bindung nennenswert angegriffen wird. Die Existenz eines Ätherats, von dem COMBES berichtete, konnte nicht bestätigt werden. Analyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{ON}_3\text{Si}$; ber. — gef.: %N 10,37–10,50/10,58; %Si 6,91–7,02/7,10; Mol. 405,6–454 (kryosk. in Naphthalin).

³¹⁾ R. FLEMING jr., Corning Glass Works, U. S. Pat. 238 652 (1945).

6. Tris-(p-dimethylaminophenyl)-methoxysilan

Darstellung: a) Eine Suspension von 1g R_3SiCl in etwa 30 ml NH_3 -gesättigtem abs. CH_3OH wurde 2 Stunden gekocht, das Lösungsmittel vollständig abdestilliert und der Rückstand mit abs. Äther extrahiert. Aus der ätherischen Lösung ließen sich 0,9 g des Methoxyderivates (Ausbeute 90%, Schmp. 166°) isolieren, der Rückstand erwies sich als NH_4Cl . b) Dieselbe Verbindung bildet sich auch beim Kochen des Silanols mit Methanol, Schmp. 168°. Der Mischschmelzpunkt zweier nach a) und b) gewonnener Produkte lag bei 167°.

$[(CH_3)_2NC_6H_4]_3SiOCH_3$ ist ziemlich gut löslich in Benzol, mäßig in CH_3OH und in Äther, die farblosen Kristalle aus Methanol schmelzen bei 166–168°. Analyse: $C_{25}H_{33}ON_3Si$, ber. — gef. %N 10,01–10,05/10,10; %Si 6,68–6,70/6,84; %OCH₃ 7,40 — 7,63/7,68.

7. Hexakis-(p-dimethylaminophenyl)-disiloxan

Darstellung: R_3SiOH wurde in konz. HCl gelöst, nach 5 Minuten auf das 2–3-fache Volumen verdünnt, wieder mit NH_4OH gefällt, der Niederschlag getrocknet und mit Äther erschöpfend extrahiert. Im Ätherextrakt befand sich unverändertes Silanol. Anschließende Extraktion mit Benzol ergab das gewünschte Produkt mit 30–35% Ausbeute. Aus dem Ätherextrakt konnten durch erneute Salzsäurebehandlung eine 2. und 3. Fraktion des Disiloxans gewonnen werden. Verluste durch vollständige Hydrolyse waren gering. R_3SiOH wird erst durch längeres Erwärmen mit konz. HCl (oder mit Eisessig bzw. Ameisensäure nach GILMAN⁹) zu Kieselsäure hydrolysiert.

$[(CH_3)_2NC_6H_4]_3SiOSi[C_6H_4N(CH_3)_2]_3$ löst sich etwas in Benzol, ist unlöslich in Äther. Die aus Benzol gewonnenen Kristalle schmelzen nicht scharf, sie verfärben sich ab 250° und sintern >330° langsam zusammen. Analyse: $C_{48}H_{60}ON_6Si_2$, ber. — gef.: %C 72,68 — 72,28/72,27; %H 7,63—7,20/7,17; %N 10,60—10,39/10,39; %Si 7,08—7,14. Das Molekulargewicht ließ sich leider kryoskopisch nicht ermitteln, da die Löslichkeit der Substanz in Benzol, Naphthalin, Campher, Dimethylanilin, Dioxan und Nitrobenzol zu gering war.

8. Tris-(p-dimethylaminophenyl)-silazan

Darstellung: In einem Einschlußrohr wurden auf 1g R_3SiCl etwa 30–40 ml trockenes NH_3 kondensiert, abgeschmolzen und unter gelegentlichem Umschütteln 48 Stunden stehengelassen, wobei die wohlausgebildeten Kristalle des R_3SiCl ohne Verfärbung zerfielen. Nach Öffnen und Abdampfen des NH_3 wurde der Inhalt mit abs. Äther extrahiert; im Extrakt fand sich das Silazan mit 95% Ausbeute, der Rückstand war NH_4Cl .

$[(CH_3)_2NC_6H_4]_3SiNH_2$ ist weiß, kristallin, gut löslich in Dioxan, $CHCl_3$, Benzol, wenig in Äther, unlöslich in Petroläther. Der Schmelzpunkt ist nicht scharf, bei 170° tritt starkes Sintern unter gleichzeitiger NH_3 -Abspaltung und Bildung des Disilazans auf; die ab 195° klare Schmelze erstarrt nach einiger Zeit bei 200–220°. Analyse: $C_{24}H_{32}N_4Si$, ber. — gef.: %N 13,88—13,84/13,75; %Si 6,93—6,80/6,72.

9. Hexakis-(p-dimethylaminophenyl)-disilazan

Darstellung: 0,5 g R_3SiNH_2 wurden in einem kleinen Kölbchen bei 3 Torr geschmolzen und so lange NH_3 abgepumpt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten und die ganze Masse wieder erstarrt war. Nach Lösen des gelblichen Reaktionsproduktes in Benzol, Filtration von Verunreinigungen und langsamem Eindampfen schieden sich Kristalle ab, die erneut aus Benzol umkristallisiert wurden. Ausbeute 0,3 g. In den Mutterlaugen befand sich noch unumgesetztes R_3SiNH_2 .

$[(CH_3)_2NC_6H_4]_3SiNHSi[C_6H_4N(CH_3)_2]_3$, ein weißes, feinkristallines Pulver aus Benzol, verfärbt sich ab 250°, sintert bei 280° und ist bei 340° noch nicht vollständig ge-

schmolzen. Analyse: $C_{48}H_{61}N_7Si_2$, ber. — gef.: %N 12,38–12,17; %Si 7,09–7,28; Mol. 792,1–725 (in Campher).

10. Umsetzungen des Silicokristallvioletts in flüssigem SO_2

a) Das Solvat $[(CH_3)_2NC_6H_4]_3SiCl \cdot 3 SO_2$: SO_2 konnte aus einem Vorratsgefäß mit fl. SO_2 zu 0,8461 g R_3SiCl (1,995 mmol) in einem evakuierten, auf 0° gekühlten U-förmigen Absorptionsröhrchen langsam Zutreten, wobei der SO_2 -Druck durch ein Hg-Tauchrohr auf Atmosphärendruck geregelt werden konnte. Nach etwa 12 Stunden war Gewichtskonstanz des Absorptionsröhrchens eingetreten, das weiße, kristalline R_3SiCl zu einem gelbbraunen Pulver zerfallen, wobei es 0,4030 g SO_2 aufgenommen hatte. Das entspricht einem Verhältnis 1 R_3SiCl : 3,15 SO_2 ; je eine Dimethylaminogruppe bindet also 1 SO_2 . Das Solvat zerfällt bei Raumtemperatur in offenem Gefäß innerhalb eines Tages wieder vollständig in seine Komponenten.

b) Eigenschaften der Lösung des R_3SiCl in SO_2 : Silicokristallviolett löst sich in fl. SO_2 mit intensiv gelber Farbe. Bei -35° tritt keine Umsetzung auf, nach Abdampfen des SO_2 liegt wieder reines R_3SiCl vor (vgl. Tabelle 1). Erwärmt man jedoch die Lösung im Einschlußrohr 24 Stunden lang auf Raumtemperatur, so wird die Farbe schmutziggelblichgrün, nach Abpumpen des SO_2 bleiben gelbbraune Krusten gleicher analytischer Zusammensetzung, aber von anderem Schmelzpunkt als das Ausgangsprodukt zurück (Tabelle 1).

Tabelle 1
Verhalten von R_3SiCl in fl. SO_2

	Versuchs- dauer (Std.)	Temp.	SO_2 abde- stilliert bei ³²⁾	Schmp.	%Si	%Cl	Si:Cl
Ausgangssubstanz R_3SiCl				226	6,98	8,79	1,004
a) Versuch I	24	-35°	-35°	223	6,96	8,74	1,009
b) Versuch II	24	$+20^\circ$	-10°	$\sim 150^\circ$	6,88	8,19	1,063

Die Lösung des R_3SiCl zeigte bei -35° innerhalb von 24 Stunden keine Einwirkung auf ein als Anode (siehe Kap. 10c) verwendetes Ag-Blech, auch blieb die Farbtiefe der Lösung unverändert.

c) Elektrolyse des R_3SiCl in SO_2 : In einem Elektrolysiergefäß von 20 ml Inhalt (~ 30 g SO_2 bei -35°) mit Platinblechkathode und an einem Platindraht befestigter Silberanode wurde eine $\sim 0,05$ molare Lösung des Silicokristallvioletts in fl. SO_2 bei -35 bis -40° und 240 V elektrolysiert. Schon bald nach Anlegen der Spannung überzog sich die Anode mit einem grauen, später rötlich werdenden Beschlag, die Farbe der Lösung im Anodenraum vertiefte sich, um den Platindraht bildete sich eine dunkelgrüne Wolke. Die Stromstärke zeigte über die Dauer der Elektrolyse (16 Std.) einen deutlichen Gang mit einem Maximum (2–10–4 mAmp), das Absinken stand in deutlichem Zusammenhang mit der zunehmenden Bedeckung des Silberblechs. Die Zunahme der Leitfähigkeit ist vielleicht in der Bildung von SO_2Cl_2 (vgl. S. 228), vielleicht auch in der Bildung von leitenden Chlorierungsprodukten des R_3SiCl begründet. Die Silberanode wurde nach Beendigung des Versuches mit Methanol und Äther gründlich abgespült, das gebildete $AgCl$ mit verd. NH_4OH herausgelöst. Der verbleibende schwarze Belag löste sich in gesättigter KCN-

³²⁾ trockene Substanz weitere 10 Stunden bei $+20^\circ$ abgepumpt.

Lsg. auf und erwies sich als Ag_2S ; demnach müssen sich an der Anode recht verwickelte Reaktionen abgespielt haben. (In reinem SO_2 blieb die Ag-Anode bei Elektrolyseversuchen völlig unverändert.) Der Elektrolyt zeigte nach Abdampfen der Hauptmenge des SO_2 und Aufnehmen mit verd. HCl durch Fällung mit BaCl_2 die Anwesenheit geringerer Mengen an SO_4^{--} (aus SO_2Cl_2 ?) an.

d) Reaktion des R_3SiCl mit NaJ in fl. SO_2 : NaJ löst sich in SO_2 bei 0° zu 150 g (1 Mol) pro 1000 g mit orangeroter Farbe, NaCl ist darin unlöslich. Leider bildet NaJ unterhalb 0° schwerlösliche Solvate mit SO_2 , so daß die Umsetzung bei Temperaturen vorgenommen werden mußte, bei denen R_3SiCl dem SO_2 gegenüber nicht mehr stabil ist (vgl. Kap. 10b). Zu 4 g R_3SiCl (0,01 Mol) und 3 g NaJ (0,02 Mol) wurden in einem Einschlußrohr 100 ml SO_2 destilliert, nach dem Abschmelzen 10 Minuten bis 1 Stunde auf Raumtemperatur gebracht. Es setzte sich bald ein weißer, feinkörniger Niederschlag von NaCl ab, die Lösung wurde schmutziggrün. Nach dem Abdestillieren des SO_2 bei -10° wurde noch 12 Stunden abgepumpt, der Inhalt des Rohres, eine grüne, harte, blasig erstarrte Masse, in einer Soxhletapparatur mit CHCl_3 extrahiert. Aus der Lösung kristallisierten beim Einengen neben überwiegenden Mengen von teerigen Produkten schwach gelbliche Kristalle in einer Ausbeute von etwa 300 mg. Sie waren unlöslich in Äther, Dioxan, Benzol, CCl_4 , Petroläther und schmolzen, aus Acetonitril dreimal umkristallisiert, bei $163\text{--}164^\circ$ unter Zersetzung. Der Analyse nach handelt es sich dabei um das bisher unbekannte Monohydrojodid des 4,4' Bis-(dimethylaminodiphenyläthers) $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}+(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HJ}$. $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{ON}_2\text{J}$ ber. — gef.: %C 50,05—49,48; %H 5,50—5,33; %N 7,40—7,36; %J 33,05—32,25; %Si 0,0—0,0. Es konnte mit verd. NH_4OH leicht in den freien Äther übergeführt werden, der bei 121° schmolz. Ein Mischschmelzpunkt (122°) mit dem nach HOLZMANN³³⁾ über $2 (\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5 + \text{SiCl}_2 \xrightarrow{-2\text{HCl}}$

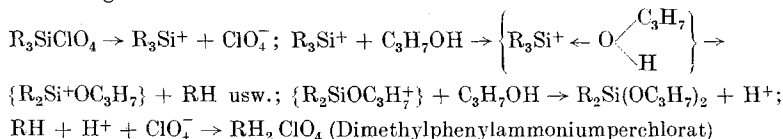
$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \xrightarrow[-\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}]{-\text{Ag}_2\text{S}}$ $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ dargestellten Äther (Schmp. 122°) bewies die Identität beider Produkte. Ebenso fielen folgende von HOLZMANN angegebenen Reaktionen positiv aus: A) salzsaure Lsg. + $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \rightarrow \text{O}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ hellgelber Niederschlag; B) salzsaure Lösung + wäßrige Pikrinsäurelösung $\rightarrow \text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{ON}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, reingelber Niederschlag, Schmp. 150° , gef. 149° . Als Mikromethode der Jodbestimmung bewährte sich eine der ZEISELSchen Methoxygruppenbestimmung nachgebildete Ausführung: 20 mg Substanz wurden in verd. H_2SO_4 gelöst, mit NH_4OH gefällt, der weiße unlösliche Niederschlag abfiltriert, das Filtrat zur Trockne eingedampft. Nach der Oxydation mit Br_2 in 10proz. $\text{NaCH}_3\text{COO}/\text{CH}_3\text{COOH}$ -Lösung zum Jodat wurde überschüssiges Brom mit HCOOH fortgenommen, angesäuert, KJ zugesetzt und aus einer Mikrobürette mit $n/10 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert.

11. Doppelte Umsetzungen des R_3SiCl

Von den in Kap. 4 erwähnten Umsetzungen sollen hier nur 2 herausgegriffen werden³⁶⁾ a) $\text{AgClO}_4 + \text{R}_3\text{SiCl}$: in Acetonitril gelöst fällt beim Zusammengeben beider Substanzen spontan ein Niederschlag von AgCl, doch konnten auch bei vorsichtigem Abdampfen des Acetonitrils, bei dem sich die Flüssigkeit bald dunkelgrün färbte, nur schmierige Produkte erhalten werden, die sich nicht weiter aufarbeiten ließen. Ebenso fiel aus benzolischer Lösung (je 0,04 Mol in 160 ml) sofort AgCl, daneben jedoch ein weiterer gelblicher Niederschlag, der in der Flamme verpuffte, leicht löslich in Aceton, unlöslich in Benzol, Äther, Dioxan, CHCl_3 und CCl_4 war, sich nicht rein umkristallisieren ließ und vermutlich als Hauptbestandteil Dimethylphenylammoniumperchlorat (gef. 5,55% N) enthält. b) $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 + 2 \text{R}_3\text{SiCl}$: $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ löst sich in Aceton sehr gut (55 g/100 ml), R_3SiCl hin-

³³⁾ E. HOLZMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 2056 (1888).

reichend gut, BaCl_2 dagegen nicht. Beim Zusammengeben äquivalenter Mengen der Ausgangsstoffe (~ 1 mmol in 50 ml) fällt spontan ein weißer Niederschlag von BaCl_2 mit über 90% der erwarteten Menge. Das Abdampfen des Acetons hinterläßt ein Öl, unlöslich in Benzol, Äther, CHCl_3 , CCl_4 , Dioxan, Petroläther. Es erstarrt beim Zugeben weniger Tropfen Äther kristallin und verpufft in der Flamme unter Ausstoßen schwarzer Rußwolken. Das bei 70° unter starkem Aufblähen teilweise schmelzende Produkt (gef. %N 6,7–7,5%, %Si 9–9,5%, ber. für R_3SiClO_4 8,6 bzw. 5,7%) ließ sich jedoch durch Umkristallisation nicht reinigen, es zersetzte sich jedesmal zu öligen, nicht wieder kristallisierenden Stoffen. Auch die Umsetzung der Ausgangsstoffe in Acetonitril oder Cyclohexanon führte zu BaCl_2 , ohne daß aus den Lösungen das R_3SiClO_4 isoliert werden konnte. Aus der Umsetzung in Isopropanol ließ sich neben BaCl_2 eine weiße, kristalline Substanz gewinnen, die in der Flamme verpuffte, in H_2O , Alkohol, CHCl_3 und Aceton gut, in Äther schlecht löslich war und bei 80 – 81° schmolz. Es handelte sich hierbei um das Dimethylphenylammoniumperchlorat $[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}]\text{ClO}_4$ (%N ber. – gef.: 6,33–6,20/6,59; Mischschmelzpunkt 81° mit einem aus Dimethylanilin und HClO_4 dargestellten Produkt vom Schmp. 82°). Von den beiden konkurrierenden Reaktionen $\text{R}_3\text{SiCl} + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \rightarrow \text{HCl} + \text{R}_3\text{SiOC}_3\text{H}_7$ und $\text{R}_3\text{SiCl} + \text{ClO}_4^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{R}_3\text{SiClO}_4$ ist demnach die letztere offensichtlich bevorzugt gewesen, da sich in den Reaktionsprodukten nur die Zersetzungsprodukte des R_3SiClO_4 befanden. Die solvolytische Zersetzung des R_3SiClO_4 könnte wahrscheinlich auf folgendem Wege ablaufen:



Gesamt: $\text{R}_3\text{SiClO}_4 + (4-n) \text{R}'\text{OH} \rightarrow \text{R}_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n} + \text{HClO}_4 + (3-n) \text{RH}$ für $n = 0$ bis 3 und $\text{R}' = \text{Alkyl- oder H}$.

Zur völligen solvolytischen Umsetzung eines aus 5 mmol (2,12 g) R_3SiCl dargestellten $\text{R}_3\text{Si-}$ Salzes genügen schon 20 mmol = 360 mg Wasser, das entspräche 100 ml Aceton mit nur 0,5% H_2O , doch würden sich bereits 0,1% H_2O im Aceton störend bemerkbar machen. Die leichte Solvolysierbarkeit bedingt eine völlige Wasserfreiheit des für die doppelten Umsetzungen benötigten Lösungsmittels. Da jedoch auch Zersetzung des R_3Si^+ -Derivates bei Lösungsmitteln auftrat, die wasserfrei waren und selbst nicht solvolysierend wirkten, sollten (Benzol, Cyclohexanon), muß auf eine allgemeine Unbeständigkeit des R_3Si^+ -Kations geschlossen werden.

12. Absorptionsspektren, Analysenmethoden, Schmelzpunkte

Die Extinktionswerte äquimolarer Lösungen ($5 \cdot 10^{-5}$ mol.) von C- und Si-Kristallviolett in CHCl_3 wurden im BECKMAN-DU-Spektralphotometer mit 1 cm-Küvetten ermittelt; sie sind aus Abb. 2 zu ersehen. Die UR-Spektren von R_3CCl und R_3SiCl sind Messungen nach der KBr-Preßtechnik mit PERKIN-ELMER-Doppelstrahlspektrophotometer und NaCl-Prisma (0,5 mg R_3CCl in 300 mg KBr) entnommen (Abb. 4a). Die Spektren der Abb. 4b bis 4i stammen von Aufnahmen mit dem Baird Associates Doppelstrahl UR-Spektrophotometer (Modell B) mit NaCl-Prisma und KBr-Preßtechnik unter folgenden Versuchsbedingungen: (Formel – Zelldicke – % in KBr) R_3SiCl ; 0,44 mm; 0,5% – R_4Si ; 0,56 mm; 0,5% – R_3SiOH ; 0,49 mm; 0,5% – R_3SiOCH_3 ; 0,41 mm; 1,0% – $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{O}$; 0,25 mm; 1,0% – R_3SiNH_2 ; 0,46 mm; 1,0% – $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NH}$; 0,64 mm; 0,5% – R_3SiH ; 0,49 mm; 1,0%. Über die Lage der Absorptionsbanden von C- und Si-Kristallviolett, verglichen mit der von Dimethylanilin und Siliciumtetraphenyl, orientiert Tabelle 2.

Tabelle 2

Lage und Intensität der Absorptionsmaxima von R_3SiCl , R_3CCl , $Si(C_6H_5)_4$ und RH

Wellenlänge μ	R_3CCl		R_3SiCl		$Si(C_6H_5)_4$		$(CH_3)_2NC_6H_5$	
	$\Delta\mu$	I	$\Delta\mu$	I	$\Delta\mu$	I	$\Delta\mu$	I
3,00		m	+0,03	m		—		—
3,50		s	+0,02	m	-0,05	sst	0	st
4,00		—		s		—		—
4,15		—		s		—		—
6,33		sst	-0,05	sst		—	-0,09	sst
6,60		s	+0,02	sst		—	+0,05	sst
6,77		s		m	-0,04	m		—
6,95		ss	-0,02	st	+0,05	st	-0,05	st
7,39		sst		sst		—	+0,05	sst
7,75		m	+0,10	s		—		—
9,19		ss	+0,02	m		—	-0,05	st
8,33		—		st		—	+0,06	st
8,55		st		—	-0,08	s	+0,04	st
8,90		m		—		—	+0,07	m
9,00		—		sst		sst		—
9,42		ss		s		s		m
9,84		—		ss		—		—
9,96		—		s	+0,02	s	+0,10	st
10,65		s	-0,06	s		—		st
11,00		ss		—		—		—
11,15		—		ss		—		—
11,65		—		s		—	-0,05	s
12,08		ss		—		—		—
12,30		—		st		—		—
12,55		ss		—		—		—
12,96		—		m		—		—
13,20		ss		—		—		sst
13,48		ss		—	-0,03	m	+0,08	sst
13,86		s	-0,02	ss		—	-0,10	—

Intensität I: ss = sehr schwach; s = schwach; m = mittel; st = stark; sst = sehr stark.

Die Analysen für C, H und N wurden nach den üblichen Methoden der Elementaranalyse durchgeführt, Si als SiO_2 bestimmt, Cl gravimetrisch, OCH_3 nach ZEISEL quantitativ ermittelt. Die Angaben über Molekulargewichtsbestimmungen und eine Mikromethode zur Jodbestimmung finden sich im Text. Die Schmelzpunkte wurden, teils im verschlossenen Röhrchen, in einer Mikroschmelzpunktsapparatur nach KOPLER aufgenommen und sind korrigiert.

Herrn Prof. Dr. R. SCHWARZ möchten wir für die Unterstützung mit Institutsmitteln, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachspende herzlich danken.

Aachen, Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Rhein.-Westf.-Techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. März 1955.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Professor Dr. Günther Rienäcker, Berlin N 4, Hessische Str. 1-2; für den Anzeigenteil: VEB Georg Thieme, Anzeigenabteilung, Leipzig C 1, Hainstr. 17-19, Aufg. C, Ruf 21981. Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste Nr. 3; Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B; Fernruf: 63105 und 63781. Veröffentlicht unter der Lizenznummer 285/1261 des Amtes für Literatur und Verlagswesen der Deutschen Demokratischen Republik
Printed in Germany Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 136/55