



Das auf diese Weise erhaltene Naphtoessäureamid stimmt, was die Löslichkeitsverhältnisse betrifft, mit dem von Hofmann*) aus Naphtalincarboxylsäurenitril, durch Lösung in alkoholischer Natronlauge und Fällen mit Wasser erhaltenen überein. Der Schmelzpunkt dagegen differirt wesentlich, indem Hofmann einen Schmelzpunkt von 244° angiebt, während ich denselben, so weit bei dem geringen Material eine Bestimmung derselben möglich war, bei 128° fand. Weitere Eigenschaften des Körpers sind: Schwerlöslichkeit in kochender verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure, und Herauskristallisiren nach dem Erkalten ohne Zersetzung.

Erlangen, Universitäts-Laboratorium, im März 1872.

87. A. Ladenburg: Ueber die Silicoheptylreihe.

(Fortsetzung.)

(Eingegangen am 8. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In einer früheren Mittheilung**) habe ich einen Körper beschrieben, den ich Triäthylsilicol nannte und der meinen Angaben zufolge Eigenschaften eines Alkohols besafs. Heute bringe ich weitere Bestätigung für diese Ansicht.

Zunächst will ich die Darstellung des Triäthylsilicolessigäthers angeben, welche mir früher nicht gelungen war. Damals hatte ich sie aus dem Silicol mit Hilfe von Chloracetyl versucht, aber kein constant siedendes Produkt erhalten und zwar, wie ich jetzt glaube, weil die freiwerdende Salzsäure den gebildeten Aether wieder zerlegt. Sehr leicht dagegen lässt sich die erwähnte Verbindung gewinnen, wenn man Triäthylsilicoläthyläther (Silicoheptyläther) mit Acetanhydrid einige Zeit im zugeschmolzenen Rohr auf 280° erhitzt. Die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$\text{SiC}_6\text{H}_{15}\text{OC}_2\text{H}_5 + (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{O} = \text{SiC}_6\text{H}_{15}\text{OC}_2\text{H}_5\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5\text{O}.$$

Die beiden Essigäther lassen sich durch wenige Destillationen vollständig trennen, da der erstere etwa 100° höher siedet als der andere.

Der Silicoheptylessigäther ist eine bei 168° siedende Flüssigkeit, welche angenehm ätherisch und nur schwach nach Kampher und Essigsäure riecht. Ihre Dampfdichte im Paratoluidindampf wurde zu 164,7 gefunden, während die Formel 174 verlangt. Das spec.

*) Diese Ber. 1868. S. 88.

**) Diese Ber. 1871, 901.

Gewicht bei 0° ist 0,9039. Schon beim Stehen an feuchter Luft wird die Flüssigkeit langsam zersetzt, befeuchtetes Lakmuspapier wird davon nach kurzer Zeit geröthet. Eine vollständige Zersetzung in die Componenten, Silicol und Essigsäure findet aber selbst bei längerem Stehen mit kohlen-saurem Natron nicht statt. Um diese Reaction auszuführen, muss man einige Zeit mit Natroncarbonat erwärmen. Das zurückbleibende Oel hat alle Eigenschaften des reinen Triäthylsilicol, während in der wässrigen Lösung das essigsäure Natron leicht nachweisbar ist. Ich will noch hinzufügen, dass diese Reactionen eine ebenso gute Methode zur Darstellung des Silicol abgeben, wie die zuerst benutzte, mit Hilfe von Chloracetyl und wässrigem Ammoniak.

Schon früher hatte ich erwähnt, dass das Silicol eine Natrium-Verbindung liefert. Diese habe ich jetzt in grössern Mengen dargestellt, indem ich durch Aether von Feuchtigkeit befreites Natrium in mit trockenem Aether verdünntes Silicol brachte. Die Wasserstoff-Entwicklung ist Anfangs sehr heftig. Bei genügenden Aethermengen bleibt das Alkoholat in Lösung. Wird in diese trockne Kohlensäure eingeleitet, so bildet sich unter lebhafter Erwärmung ein Niederschlag, der von der Mutterlauge getrennt, mit trockenem Aether gewaschen, mehrfach gepresst und dann kurze Zeit über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum stehen gelassen wurde. Die Analyse zeigte, dass die Verbindung der Formel $\text{SiC}_6\text{H}_{15}\text{OCO}_2\text{Na}$, also dem äthylkohlen-sauren Natron entsprechend, zusammengesetzt ist. Dieselbe ist sehr leicht zersetzlich; schon an der Luft und selbst über Schwefelsäure zerfliesst sie, indem sie unter Wasseraufnahme in Silicol und kohlen-saures Natron zerfällt:



Eine ähnliche Zersetzung tritt beim Erwärmen ein; Siliciumheptyloxyd destillirt ab und kohlen-saures Natron bleibt zurück:



Dies ist die erste Silicium, Kohlenstoff und Natrium enthaltende Verbindung, welche beim Glühen nicht kiesel-saures, sondern kohlen-saures Natron als Rückstand liefert. Bei der leichten Zersetzlichkeit der Substanz ist dies Verhalten weniger auffallend, doch wird man sich mit der Idee vertraut machen müssen, dass auch ähnlich zusammengesetzte beständige Körper darstellbar sind, welche dasselbe Verhalten zeigen und für die der früher gebräuchliche Ausdruck „das Silicium befindet sich im Radikal“ recht bezeichnend wäre.

Triäthylsilicol wird von Phosphorsäureanhydrid sehr heftig angegriffen, durch Erwärmen im Wasserbad wird die Reaction zu Ende geführt, dann Wasser zugesetzt, das Oel getrennt, gewaschen, getrocknet und destillirt. Es besitzt den Siedepunkt und die Zusammensetzung des Siliciumheptyloxyds und ist wie dieses in conc. Schwefelsäure

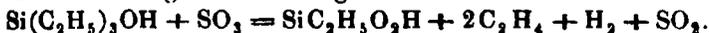
löslich, merkwürdiger Weise hat es nicht den unangenehmen Geruch. Trotzdem glaube ich einstweilen Identität mit der von Friedel und Craft's*) entdeckten Verbindung annehmen und die Reaction durch folgende Gleichung formuliren zu müssen:



Dieselbe geruchlose Verbindung erhält man bei der Zersetzung des Siliciumtriäthylchlorids mit Kali nach der Gleichung:



Triäthylsilicol löst sich in Schwefelsäure und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein Oel ab, welches über 200° siedet und Siliciumheptyloxyd zu sein scheint. Erhitzt man mit rauchender Schwefelsäure, so entsteht eine lebhafte Reaction. Neben schwefliger Säure entweichen mit leuchtender Flamme brennbare Gase. Der Rückstand in Wasser gegossen scheidet einen festen Körper ab, der in warmer Kalllauge löslich ist und aus dieser Lösung durch HCl nicht, wohl aber nach Zusatz von NH_3 beim Eindampfen abgeschieden wird. Die Verbindung ist silicium- und kohlenstoffhaltig und wie die Analyse zeigte Silicopropionsäure. Die Reaction lässt sich daher ausdrücken durch folgende Gleichung:



Die Schwefelsäure wirkt also oxydirend und das Triäthylsilicol verhält sich dabei vollständig wie ein tertiärer Alkohol**) Durch die gewöhnlichen Oxydationsmittel (Chromsäure oder übermangansaures Kali) wird das Silicol nicht verändert.

Brom wirkt in der Kälte nicht auf den Silicoheptylalkohol ein; lässt man aber zu erhitztem Silicol Brom tropfenweis zutreten, so verschwindet die Farbe desselben und HBr entweicht. Das bromhaltige Produkt ist nicht unzersetzt destillirbar, es ist gegen Wasser und selbst gegen Kaliumacetat bei 120° beständig; dagegen giebt es sein Halogen beim Erwärmen mit alkoholischem Kali leicht ab. Das aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällte und getrocknete Oel siedet zwischen 150° und 250° und ist daher zur Analyse ungeeignet.

Schliesslich erwähne ich, dass auch der Silicoheptyläther durch Zinkäthyl und Natrium angegriffen wird, dass dabei aber wider Erwarten kein Siliciumäthyl gebildet wird, wenigstens habe ich bis jetzt keinen in H_2SO_4 unlöslichen Körper erhalten. Dagegen entsteht eine weit niedriger siedende Flüssigkeit, über deren Natur ich in einer spätern Sitzung der Gesellschaft berichten werde.

*) Ann. chim. phys. (4) XIX. p. 5.

**) Vergl. Butlerow, diese Ber. 1871, 981.