

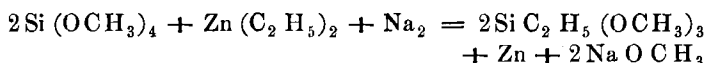
296. A. Ladenburg: Ueber die Einwirkung von Zinkäthyl auf Kieselsäuremethyläther.

(Eingegangen am 23. December.)

In einer Reihe von Notizen, welche ich der chemischen Gesellschaft die Ehre hatte mitzutheilen, habe ich die durch Einwirkung von Zinkäthyl und Natrium auf Kieselsäure-äther entstehenden Verbindungen unter dem Namen von Reductionsprodukten beschrieben, als welche sie insofern aufzufassen sind, als sie sich durch einen geringeren Sauerstoffgehalt von der Muttersubstanz ableiten. In meiner letzten Notiz habe ich übrigens darauf hingewiesen, dass deshalb noch keineswegs die Wirkung des Zinkäthyl als in einer Sauerstoffentziehung bestehend aufgefasst werden müsse; es könne die Reaction auch in einer Substitution der C_2H_5 Gruppen des Zinkäthyl gegen die OC_2H_5 Gruppen des Kieseläthers bestehen. Dort habe ich auch angedeutet, dass die Frage lösbar sei durch Untersuchung der aus Zinkäthyl und Kieselsäuremethyläther entstehenden Produkte, über welche ich heute berichten möchte.

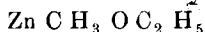
40 Grm. Kieselsäuremethyläther, die zwischen 120° und 123° siedeten, wurden mit 24 Grm. Zinkäthyl gemischt, gelinde erwärmt und nach und nach 12 Grm. Natrium eingetragen, wodurch ziemlich lebhaftere Einwirkung unter mässiger Gasentwicklung entstand. Das Reactionsprodukt wurde wie früher durch Destillation gewonnen und daraus durch Fraktionirung eine zwischen 125° und 126° siedende siliciumhaltige Flüssigkeit abgeschieden. Die Verbrennungen derselben gaben mit der Formel $SiC_2H_5(OCH_3)_3$ übereinstimmende Zahlen. Aus der Dampfdichte nach Hofmann im Toluidin-Dampf berechnet sich das Molekulargewicht zu 146,9, während die Formel 150,0 verlangt. Die Verbindung, welche ich Orthosilicopropionsäuremethyläther nenne, hat bei 0° ein spez. Gewicht von 0,9747; in Wasser ist sie unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar. Im Geruch und Aussehen gleicht sie dem von Friedel und mir beschriebenen Orthosilicopropionsäureäthyläther, doch ist sie gegen Wasser, Ammoniak etc. weniger beständig als dieser. Mit bei 127° siedender Jodwasserstoffsäure entsteht sofort heftige Einwirkung unter Abscheidung eines festen Körpers; auch beim Stehen mit Wasser findet Zersetzung statt, die durch Zusatz von etwas NH^3 wesentlich beschleunigt wird. Dieses letzten Mittels habe ich mich zur Abscheidung der Silicopropionsäure bedient; nach 12—24stündigem Stehen findet man meist die ganze Masse in eine durchscheinende Gallerte verwandelt, die beim Trocknen in ein weisses amorphes brennbares Pulver zerfällt, welches nahezu reine Silicopropionsäure darstellt.

Danach kann kein Zweifel sein, dass die Reaction nach folgender Gleichung vor sich ging:



d. h. das Zinkäthyl (resp. Natriumäthyl) wirkte nicht O-entziehend, sondern es fand ein Austausch statt zwischen den mit dem Zink und den mit dem Silicium verbundenen Gruppen, welches Resultat übereinstimmt mit Frankland's Untersuchungen der aus Borsäure-Aether und Zinkäthyl entstehenden Produkte.

Es sei erlaubt hier darauf hinzuweisen, dass jetzt der Weg zur Darstellung von Homologen der Silicopropionsäure geebnet ist, darin bestehend, die Zinkverbindungen anderer Radikale auf Kieseläther einwirken zu lassen. In dieser Beziehung habe ich bereits einige Erfahrungen gesammelt, die hier noch kurz berührt werden mögen. Kieselsäureäther, Zinkmethyl und Natrium wirken bei gewöhnlichem Druck nicht aufeinander ein; die Siedetemperatur des Zinkmethyl ist offenbar eine zu niedrige. Erhitzt man aber Zinkmethyl und Kieseläther (ohne Natrium) in zugeschmolzenen Röhren, so muss die Temperatur bis über 300° gesteigert werden, ehe Veränderung sichtbar wird. Dann aber erscheinen im Rohr Krystalle offenbar von



herrührend und durch Zersetzung des entstandenen siliciumhaltigen Aethers erhält man eine brennbare Kieselsäure, wahrscheinlich Silicoessigsäure. Weniger erfolgreich war ich bisher in der Amylreihe, doch habe ich die Hoffnung noch nicht aufgegeben, auch hier zum Ziele zu gelangen.

Sehr verlockend war der Gedanke aromatische Radikale mit dem Silicium zu verbinden und ich habe schon viele negative Versuche in dieser Richtung gemacht, mit deren Aufzählung ich die chemische Gesellschaft verschönen will. Neuerdings ist durch die Untersuchungen von Kekulé und Franchimont gezeigt worden, dass das Quecksilberphenyl zur Vertretung von Cl durch C_6H_5 in gewissen Fällen verwendbar ist. Indem ich mich dieser Verbindung bediente, habe ich endlich eine Lösung der gestellten Aufgabe gefunden und ich glaube Silicobenzoësäure unter Händen zu haben.

Heidelberg, December 1872.

297. C. Binz: Ueber den Einfluss des Aethyl-Alkohols auf die thierische Wärme.

(Eingegangen am 23. December.)

Im Anschluss an die Mittheilung des Hrn. R. Gerstl in diesen Berichten 1872, S. 939 über die von Dr. Parkes 1870 publicirte Arbeit und wegen der anscheinenden Differenz in einem Hauptpunkt