

(Cl, Br, J, CN, CH₃). CH₃ verhält sich H am ähnlichsten.

6. Abspaltungen von CO₂, SO₃ finden im Allgemeinen nicht so leicht und ganz besonders dann statt, wenn der vorherige Gleichgewichtszustand im Molekül verrückt ist.

7. Eine Nitrogruppe flieht die andere derart, dass sich ganz allgemein die abwechselnden Stellungen 1, 3, 5 (2, 4, 6) herstellen. Aus diesem Grunde konnte auch ein Tetranitrophenol bis jetzt nicht erhalten werden.

8. Die Nitrogruppe flieht die CO₂ H-Gruppierung mehr wie O H. Kekulé's Fundamentaltheorie der aromatischen Körper erscheint auch nach den neuesten Erfahrungen wieder in hellem Lichte.

Frankfurt a. M., 11. März 1873.

113. H. Landolt: Ueber Gesetzmässigkeiten bezüglich des specifischen Drehungsvermögens der Weinsäure und ihrer Salze.

(Wird demnächst erscheinen.)

114. A. Ladenburg: Ueber aromatische Verbindungen, welche Silicium enthalten.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Erhitzt man Quecksilberphenyl mit Chlorsilicium in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden auf 300⁰, so zeigt schon die oberflächliche Beobachtung, dass der Röhreninhalt eine Veränderung erfahren hat. Denn abgesehen von der Bräunung lassen sich deutlich die atlasglänzenden Blättchen des Quecksilberphenylchlorürs erkennen. Zur Gewinnung der neben dieser entstandenen Siliciumverbindung wurden etwa 100 Grm. Hg (C₆ H₅)₂ mit 50 Grm. Si Cl₄ in 4 Röhren vertheilt, diesen nach dem Erhitzen die Spitze abgebrochen, der grösste Theil des flüssigen Inhalts durch Erhitzen ausgetrieben und fractionirt. Der in den Röhren bleibende Rückstand wurde dann in einen Kolben gebracht und in einem Sandbad einer hohen Temperatur ausgesetzt, um den Rest der Siliciumverbindung zu gewinnen; auch das so erhaltene Destillat wurde durch Fractioniren in seine Componenten Chlorsilicium und Siliciumphenyltrichlorür gespalten, welches sehr leicht gelingt, da das Letztere erst gegen 200⁰ siedet. Schwieriger ist die Entfernung der letzten Spuren Quecksilberphenyl, welche der neuen Verbindung ein trübes Aussehen geben, doch gelingt solche durch oft wiederholte Destillation. Bei der erwähnten Darstellung wurden gegen 30 Grm.

einer zwischen 197° und 198° siedenden Flüssigkeit erhalten, deren Analysen zur Formel $\text{Si C}_6 \text{H}_5 \text{Cl}_3$ führten.

Das Siliciumphenyltrichlorür oder Silicobenzoyltrichlorür ist eine bei 197° siedende farblose an der Luft rauchende Flüssigkeit, deren Geruch an den des Chlorsiliciums erinnert, aber weit schwächer ist. Die Dampfdichte wurde im Toluidindampf zu 219.8 gefunden, während das Molekulargewicht 211.5 beträgt. In Wasser sinkt die Flüssigkeit unter und zersetzt sich langsam; sehr rasch dagegen beim Erwärmen oder Zusatz von Ammoniak. Dabei entsteht Silicobenzoësäure, deren Beschreibung unten folgt. Auch durch absoluten Alkohol wird das Chlorür angegriffen. Zur Gewinnung des Zersetzungsprodukts verfährt man ähnlich wie zur Darstellung von Kieselsäureäther und gelangt so zu einer bei 237° siedenden Flüssigkeit, deren Analysen zur Formel $\text{Si C}_6 \text{H}_5 (\text{OC}_2 \text{H}_5)_3$ führten.

Der Orthosilicobenzoëäther ist farblos und hat einen ätherischen, aber gleichzeitig stechenden Geruch, der weder bei wiederholten Destillationen, noch beim Erwärmen mit Alkohol vollständig verschwindet, aber doch vielleicht nur von Salzsäure oder unzersetztem Chlorür herrührt; das spec. Gew. des Aethers ist bei 0°:1,0133, bei 10°:1,0055. Beim Stehen an der Luft, rascher beim Stehen mit Wasser wird er in Polyorthobenzoëäther verwandelt. Eine vollständige Zersetzung des Aethers kann leicht durch Jodwasserstoffsäure bewirkt werden. Neben Jodäthyl bildet sich eine feste harte Masse, welche meist durch freies Jod gefärbt ist. Zur Reinigung setzt man N H_3 zu, dampft mehrmals mit Wasser ab und wäscht den Rückstand mit Wasser aus.

Die so gewonnene Silicobenzoësäure scheint identisch mit der aus dem Chlorür erhaltenen, doch kann ich mich darüber noch nicht mit voller Sicherheit aussprechen. Hier wo eine solche Mannigfaltigkeit von Polymerien und Hydratzuständen möglich ist, sind eingehende Untersuchungen zur Entscheidung dieser Frage nöthig. Einstweilen habe ich mich begnügt zu constatiren, dass beiden Substanzen gewisse Eigenschaften gemeinschaftlich sind. Zunächst die Löslichkeit in Aether, dann die in wässrigem und alkoholischem Kali, eine geringe Löslichkeit in Alkohol und eine fast vollständige Unlöslichkeit in Wasser. Aus beiden lässt sich nach folgendem Verfahren dieselbe Verbindung gewinnen: Man löst in absolut alkoholischem Kali, leitet Kohlensäure in die Lösung, filtrirt von dem entstandenen Niederschlag, wäscht mit absolutem Alkohol aus und dampft die Lösung auf dem Wasserbad ein. Es hinterbleibt zunächst ein zäher Syrup, der bei weiterem Erwärmen zu einer festen spröden Masse eintrocknet. Diese wurde mit Wasser gewaschen und dann bei 100° getrocknet. Die Analysen führten zur Formel $(\text{Si C}_6 \text{H}_5 \text{O})_2 \text{O}$ des Silicobenzoësäureanhydrids.

Dieses löst sich ziemlich leicht in Aether und hinterbleibt bei der Verdunstung in durchsichtigen, kugligen, spröden, erstarrten Glastropfen ähnlichen Massen. Auch in Alkohol ist es etwas löslich, doch nicht genügend, um nicht die Annahme zu stützen, dass die aus dem Natronsalz durch CO_2 gewonnene und in alkoholischer Lösung bleibende Substanz ein Silicobenzoësäurehydrat ist. In Wasser ist das Anhydrid nur spurenweise löslich. Beim Erwärmen mit wässrigem Kali löst es sich leicht und wird durch Zusatz von verdünnter Salzsäure nicht wieder ausgefällt, höchstens entsteht eine Trübung. Wird jetzt Ammoniak im Ueberschuss zugesetzt, so fällt fast die ganze Menge der Silicobenzoësäure aus. Wird die kalische Lösung derselben bis zur Trockne eingedampft und dann in einem geeigneten Apparat weiter erhitzt, so destillirt neben Wasser Benzol über, welches durch die bekannten Reactionen charakterisirt wurde. Erhitzt man Silicobenzoësäureanhydrid an der Luft, so erweicht es zunächst und geht in eine ziemlich flüssige kaum gefärbte Masse über. Bei weiterem Erhitzen entweichen brennbare Dämpfe, und aufgeblähte schwarze Massen hinterbleiben, die selbst bei Weissgluth nicht vollständig verbrennen.

Die vorliegenden Angaben zeigen, dass die Silicobenzoësäure in ihrem Verhalten zwischen Kieselsäure und Benzoësäure steht. Ihre Löslichkeit in Aether und Alkohol, die des Kaliumsalzes in Alkohol, das Verhalten desselben beim Erhitzen mit Kali nähern sie der Benzoësäure, während die Zersetzbarkeit des Kaliumsalzes durch Kohlen-säure und sein Verhalten bei Zusatz von Salzsäure und Ammoniak der Kieselsäure entsprechen.

Ich denke das Studium der hier beschriebenen Körper und ihrer Derivate, unter welchen sich vielleicht auch die Silicohippursäure findet, fortzusetzen.

Heidelberg, März 1873.

115. C. Liebermann: Ueber die Abkömmlinge des Cörolignons.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verf.)

Bei meiner ersten Beschreibung des als Nebenprodukt bei der Holzessigreinigung erhaltenen Cörolignons hatte ich von den chemischen Beziehungen dieser Substanz nur anführen können, dass sie zur Klasse der Chinone gehöre, indem sie durch schwache Reduktionsmittel unter Wasserstoffaufnahme in farbloses Hydro-Cörolignon übergeht und dieses sich wiederum durch jedes gelinde Oxydationsmittel, in alkoholischen oder in alkalischen Lösungen zum Theil schon durch den Sauerstoff der Luft, in die ursprüngliche Verbindung zurück-