

sehr weite Grenzen schwankt, ja dass die Taurocholsäure vollständig fehlen kann.

Ein Vorwiegen der letzteren oder gar die vollständige Abwesenheit von Glycocholsäure habe ich in keinem Falle beobachtet, doch erscheint auch diese Umkehrung der Verhältnisse keineswegs ausgeschlossen, so dass sich die Verschiedenheit der früheren Angaben sehr wohl erklären lässt, von denen einige das taurocholsaure, andere das glycocholsaure Natron als den Hauptbestandtheil der menschlichen Galle erscheinen liessen.

Wahrscheinlich ist auch in der Galle verschiedener Thiere das Verhältniss der beiden Gallensäuren weit weniger constant, als man bisher zu glauben pflegte; wenigstens habe ich in der Ochsegalle, im Widerspruch mit der gewöhnlichen Annahme, mehrmals ein Ueberwiegen der Taurocholsäure beobachtet.

Ich kann schliesslich hinzufügen, dass ich bei anhaltendem Kochen menschlicher Galle mit Baryhydrat, und ebenso beim Kochen solcher bereits in Fäulniss übergegangener Galle für sich, jedesmal Trimethylamin erhalten habe, wonach man das Cholin als einen normalen Bestandtheil auch der menschlichen Galle betrachten darf.

284. A. Ladenburg; Ueber die Silicoessigsäure und ihren Aether.

4. Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium zu Kiel.

(Eingegangen am 28. Juli; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Nachdem ich in einer früheren Mittheilung ¹⁾ gezeigt hatte, dass die Einwirkung des Zinkäthyls und Natriums auf den Kieselsäureäther in einem Austausch der Gruppe $C_2 H_5$ gegen $OC_2 H_5$ besteht, konnte ich hoffen durch Behandlung des Kieselsäureäthers mit Zinkmethyl und Natrium den Orthosilicoessigäther zu erhalten.

Zur Gewinnung von Zinkmethyl habe ich verschiedene Methoden versucht und bin schliesslich bei einer Methode stehen geblieben, die so ausgiebig und so einfach ist, dass ich nicht verfehlen will, sie hier mitzutheilen.

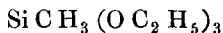
Man erhitzt im Wasserbade und am aufsteigenden Kühler ein Gemenge von Jodmethyl mit Zinkfeile, etwas einprocentigem Natriumamalgam und einigen Tropfen Essigäther. Um den Druck im Innern zu erhöhen, wird das obere Ende des Kühlrohrs mit einer etwa 40 Ctm. hohen Quecksilberschicht verbunden. Nach 36 Stunden war die Temperatur des Wasserbades nach und nach auf 90^0 gestiegen, der Inhalt des Kolbens war fast vollständig trocken. Er wurde der

¹⁾ Diese Ber. V, 1081.

Destillation aus dem Oelbad unterworfen und dann über freiem Feuer rectificirt, wobei die ganze Menge, welche der von der Theorie verlangten nahe gleich kam, constant bei 47° überging. Reines Zinkmethyl siedet nach Frankland und Duppa ¹⁾ bei 46° . Die von mir dargestellte Flüssigkeit enthält noch kleine Mengen von Jodmethyl, wird jedoch für die meisten Zwecke ausreichend rein sein.

Da nun leider Zinkmethyl selbst bei Gegenwart von Natrium in offenen Gefässen keine Reaction auf Kieseläther ausübt, so musste ich die Einwirkung in zugeschmolzenen Röhren ausführen und zwar beschickte ich sechs Röhren mit 15 Gr. Kieseläther und 10 Gr. Zinkmethyl. Diese wurden nun zunächst auf 120° , dann 160° , dann 200° , dann 250° , 290° und zuletzt auf 296° und 300° erhitzt, jedesmal nach einigen Stunden geöffnet, um die entstandenen Gase zu entfernen.

Trotzdem explodirten vier Röhren, so dass nur der Inhalt von zweien zur weiteren Verarbeitung kommen konnte. Man trennt die Flüssigkeit von den entstandenen Krystallen, die nach ihrem Verhalten als Zinkmethyläthylat $(\text{Zn CH}_3)\text{OC}_2\text{H}_5$ aufgefasst werden müssen und unterwirft die erstere einer fortgesetzten fractionirten Destillation. Es gelingt so die Abscheidung einer zwischen 145° und 151° siedenden Flüssigkeit, deren Analysen zu der Formel



führten.

Der Orthosilicoessigäther ist eine Flüssigkeit, deren spec. Gewicht bei $0^{\circ} = 0.9283$ beträgt, die in Wasser unlöslich ist, aber durch dasselbe langsam zersetzt wird, in Alkohol aber löslich ist. Die Dampfdichte im Toluidindampf ergab auf $\text{H} = 2$ berechnet 170.8, während das Molekulargewicht 178 beträgt. Im Uebrigen verhält sie sich dem Orthosilicopropionäther ähnlich. Namentlich liefert sie durch Zersetzung mit Jodwasserstoffsäure einen festen in Wasser unlöslichen Körper der Si-haltig und brennbar ist, und dessen Analysen annähernd der Formel $\text{SiCH}_3\text{O}_2\text{H}$ entsprechen. Die Silicoessigsäure verhält sich der genau beschriebenen Silicopropionsäure ähnlich, sie ist wie diese in Aether nicht löslich (Unterscheidung von der Silicobenzoessäure), dagegen löslich in conc. Kalilauge. Es ist ein amorphes Pulver, das erst bei hoher Temperatur zu Kieselsäure, Kohlensäure und Wasser verbrennt. Sie bildet das zweite Glied einer Si-haltigen Säurereihe, von der wir jetzt die Silicoameisensäure, die Silicopropionsäure und die Silicobenzoessäure kennen.

¹⁾ Ann. Chem. et Pharm. CXXX, 117.