

Es ist bekannt, dass die meisten Anilinfarben im Sonnenlicht verbleichen, also lichtempfindlich sind. J. Herschel hat schon vor 30 Jahren gezeigt, dass Pflanzenfarben durch die Farben des Spectrums gebleicht werden, welche sie absorbiren, und bekanntlich hat Herschel auch schon ultraroth Fraunhofer'sche Linien auf diese Weise „photographirt.“

Dass Hr. Vogel annimmt, Bromsilber werde lichtempfindlich für Gelb und Roth durch die „sensibilisirende“ Gegenwart von Corallin, ist mir wissenschaftlich völlig unverständlich. Die sogenannten photographischen „Sensibilisatoren“, Stoffe wie Albumin, Gummi, Tannin, Pflanzenextracte etc., haben, wie ich früher gezeigt habe (Pogg. Ann. Bd. 143, S. 171), eigenthümliche capillare Eigenschaften, welche ihre Wirkung erklären, die Hr. Vogel früher ausschliesslich in ihrer Eigenschaft begründet glaubte, Jod zu absorbiren.

Die neuen und sehr interessanten Thatsachen, welche Hr. Vogel beschreibt, widerlegen also keine von mir beschriebene positive Thatsachen oder Theorien; im Gegentheil bestätigen sie die Letzteren. Ich möchte übrigens daran erinnern, dass auch H. Draper (Phil. Mag. Debr. 1873) angiebt, das ganze sichtbare Spectrum und sogar das Ultraroth nach einem nicht bekannt gemachten Verfahren photographirt zu haben.

Universität Cordoba (Südamerika), am 25. Januar 1874.

115. A. Ladenburg: Ueber aromatische Siliciumverbindungen.

(Fortsetzung.)

(Fünfte Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium in Kiel.)

(Eingegangen am 22. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

An eine frühere Mittheilung über diesen Gegenstand¹⁾ anknüpfend, beschreibe ich heute zunächst die Einwirkung des Zinkäthyls auf das Siliciumphenylchlorid. Die Reaction wird in zugeschmolzenen Röhren durch längeres Erhitzen auf etwa 175^o ausgeführt. Beim jeweiligen Oeffnen entweichen reichlich Gase; doch scheint im Wesentlichen die Zersetzung nach folgender Gleichung zu verlaufen:

$$2\text{Si C}_6\text{H}_5\text{Cl}_3 + 3\text{Zn (C}_2\text{H}_5)_2 = 2\text{Si C}_6\text{H}_5\text{(C}_2\text{H}_5)_3 + 3\text{Zn Cl}_2,$$

sodass auf 2 Moleküle des Chlorids 3 Moleküle Zinkäthyl angewendet werden. Der Röhreninhalt wurde langsam in Wasser gebracht, das Zinkoxyd in HCl gelöst und die Oelschicht zweckmässig nach Zusatz von Aether getrennt, gewaschen, getrocknet und destillirt.

¹⁾ Diese Berichte VI, 379.

Durch mehrmalige Destillation spaltet sich das Produkt in 3 Theile, von welchen der mittlere weitaus überwiegend ist.

Diesem gehört die Formel $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und der Name Siliciumphenyltriäthyl zu. Es ist eine bei 230° siedende, farblose Flüssigkeit, welche bei höherer Temperatur dem Nelkenöl ähnlich riecht, in Wasser unlöslich, in Aether aber löslich ist. Sie verbrennt mit leuchtender, stark russender Flamme unter Hinterlassung von Kieselsäure und hat ein spec. Gewicht von 0.9042 bei 0° .

Was die beiden andern Reaktionsprodukte betrifft, so habe ich sie beide nicht ganz rein erhalten können; doch glaube ich mit Bestimmtheit behaupten zu dürfen, dass der niedrig siedende Theil ($147 - 152^\circ$) Siliciumäthyl war, der hochsiedende (310° etwa) Siliciumdiphenyldiäthyl $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Ueber die Entstehungsart dieser Verbindungen kann ich nur vermuthungsweise angeben, dass ich sie für Spaltungsprodukte des zuerst erwähnten Körpers halte:



Allerdings könnte man auch die Ansicht aufstellen, sie entstünden durch Einwirkung von Zinkäthyl auf die ihnen entsprechenden Chlorverbindungen. Doch halte ich dieselbe für unwahrscheinlich, denn ich habe niemals auch nur kleine Mengen eines höher, als Siliciumphenylchlorid siedenden Körpers bei der Darstellung des Letzteren erhalten und dann auch immer darauf geachtet, das Chlorsilicium möglichst durch Destillation zu entfernen.

Ich hatte das Siliciumphenyltriäthyl hauptsächlich dargestellt, um es in ein Nitroderivat überzuführen, was mir von Interesse schien. Allein trotz verschiedener Veränderungen in der Art der Einwirkung der Salpetersäure ist mir der Versuch nie gelungen. Ebenso wenig ist mir die Darstellung einer Sulfosäure geglückt. In beiden Fällen scheint sich die Phenylgruppe abzuspalten.

Brom wirkt erst beim Erwärmen und dann unter H Br-Entwicklung auf die Verbindung ein; doch entsteht auch hier neben der Substitution Spaltung; denn das passend gereinigte Produkt siedet theilweise niedriger, als Siliciumtriäthylphenyl. Genauer studirt habe ich übrigens diese Zersetzung nicht, da die Einwirkung des Chlors bessere Resultate versprach. Dieses zersetzt die Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur unter HCl- und mässiger Wärmeentwicklung. Der Chlorstrom darf, um Letztere nicht zu sehr zu steigern, nur langsam sein. Nach einiger Zeit wird unterbrochen, destillirt und die unter 250° siedenden Antheile von Neuem mit Chlor behandelt. Das Endprodukt wird wiederholt fraktionirt, zur Entfernung kleiner Mengen zurückbleibender HCl mit wenig Wasser und K_2CO_3 geschüttelt und von Neuem destillirt. So gelingt die Abscheidung einer zwischen 260° und 265° siedenden Flüssigkeit, deren Zusammensetzung der Formel $\text{SiC}_{12}\text{H}_{19}\text{Cl}$ entspricht. Daneben aber erhält man auch

niedriger siedende Produkte, über deren Natur ich nichts Bestimmtes angeben kann.

Die Verbindung $\text{Si C}_{12} \text{H}_{19} \text{Cl}$ ist in Wasser unlöslich und wird durch dasselbe nicht zersetzt, sie hat ein spec. Gewicht von 1.0185 bei 0° , verbrennt mit russender, grünesäumter Flamme unter Hinterlassung von Si O_2 , sie besitzt einen sehr schwachen Geruch und ist sehr schwerflüssig. Durch Einwirkung von Kaliumacetat und Alkohol scheint sie selbst bei 250° kaum angegriffen zu werden; wenigstens ist es mir so nicht gelungen, sie in einen Essigäther zu verwandeln; allerdings war etwas K Cl entstanden. Es bleibt daher zweifelhaft, ob das Chlor 1 H-Atom des Phenyls oder des Aethyls vertritt.

II. Siliciumtolylverbindungen.

Das Quecksilbertolyl, welches ich zu der Darstellung dieser Körper benutzte, wurde nach der Methode von Otto und Dreher¹⁾ erhalten; doch kann ich deren Angaben nicht durchweg bestätigen. Dieselben benutzten das Gemisch der durch Einwirkung von Brom auf Toluol erhaltenen Monobromtoluole und behaupten dessenungeachtet, nur ein Quecksilbertolyl gefunden zu haben, das in rhombischen Tafeln krystallisirt und bei 235° schmelze. Man erhält auch ein Quecksilbertolyl vom Schmelzpunkt 238° ; dieses krystallisirt aber in kleinen verfilzten Nadeln; daneben entsteht ein zweites Quecksilbertolyl, das zunächst in tafelförmigen Krystallen gewonnen wird und bei 107° schmilzt. Die Trennung der beiden isomeren Körper ist sehr einfach, da der letztere seiner etwas grösseren Löslichkeit und seiner geringeren Menge wegen in den Mutterlaugen des zur Krystallisation dienenden Kohlenwasserstoffs bleibt. Derselbe kann durch Umkrystallisiren in grossen, wasserhellen, das Licht stark brechenden, gut ausgebildeten Krystallen gewonnen werden. Professor Sadebeck, der die Güte hatte, dieselben zu messen, hat mir darüber eingehende Mittheilung gemacht, wovon ich hier nur das Folgende erwähne:

Die Form, welche aus der Figur ersichtlich wird, besteht aus einem triklinen Octaëder, das sich übrigens dem monoklinen nähert, und der Basis. Das Verhältniss der Axen $a : b : c = 0.5051 : 0.5302 : 1$. Die Neigungen der Axen zu einander sind: $a/b = 90^\circ 29'$, $a/c = 90^\circ 25'$, $b/c = 86^\circ 59'$.

Nur von dem höher schmelzenden (Para) Quecksilberditolyl waren genügende Mengen erhalten worden, um dasselbe in Siliciumverbindungen überzuführen. Zu diesem Zweck wurden Chlorsilicium und Quecksilberditolyl im Verhältniss ihrer Molekulargewichte in zugeschmolzenen Röhren auf etwa 320° erhitzt, der Röhreninhalt in einen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CLIV, 171.

Kolben gebracht, aus dem Sandbad destillirt und das so gewonnene Produkt mehrfach fraktionirt, namentlich um es von kleinen Mengen Quecksilbertolyl zu befreien. Man erhält eine zwischen 218° — 220° siedende, farblose Flüssigkeit von der Formel $\text{Si C}_7 \text{H}_7 \text{Cl}_3$, die mit leuchtender, russender, grünesäumter Flamme brennt, schwächer, aber ähnlich, wie Chlorsilicium riecht, an der Luft raucht und in trockenem Aether unverändert löslich ist.

Diese Verbindung, für welche ich den Namen Siliciumtolylchlorid annehme, zersetzt sich mit Wasser nur langsam, aber sehr rasch, wenn dieses Ammoniak enthält. Dabei scheidet sich ein in Wasser unlöslicher Körper ab, der zweckmässig mit Aether aufgenommen wird und beim Verdunsten des Aethers zunächst als Oel hinterbleibt, das sich nach und nach in eine zähe Masse und schliesslich in einen festen, weissen, durchscheinenden, aber amorphen, harten, beim Zerreiben knirschenden Körper verwandelt. Die Umwandlung in Letzteren erfolgt rascher beim Erwärmen auf dem Wasserbad. Bei 100° getrocknet, giebt die Analyse der Verbindung Zahlen, die zwischen den von der Formel $\text{Si C}_7 \text{H}_7 \text{O}_2 \text{H}$ und $(\text{Si C}_7 \text{H}_7 \text{O})_2 \text{O}$ verlangten liegen. Wird die Substanz bis 200° erhitzt, so erhält man genau der letzteren Formel entsprechende Resultate.

Die Silicotoluyssäure oder Tolylsiliconsäure ist in ihren Eigenschaften der homologen Silicobenzoësäure sehr ähnlich; sie löst sich leicht in Kali, namentlich wenn sie nicht vorher über 150° erhitzt worden war. Sie zersetzt sich beim Erhitzen schwer und hinterlässt beim Glühen kohlereiche Kieselsäure, die nur durch Schmelzen mit Alkalicarbonaten rein erhalten werden kann. Bemerkenswerth ist die leichte Löslichkeit in Aether und die Eigenschaft, bei etwa 150° unzersetzt zu schmelzen. Bei längerem Erhitzen auf 200° geht sie vollständig in das Anhydrid über, das bei dieser Temperatur fest ist und nicht mehr unzersetzt schmilzt.

Ich beabsichtige, die Versuche in dieser Richtung fortzusetzen, namentlich, um die Verbindung $\text{Si}(\text{C}_7 \text{H}_7)(\text{C}_2 \text{H}_5)_3$ darzustellen und deren Oxydationsprodukte zu studiren, unter welchen ich die Säure $\text{C}_6 \text{H}_4(\text{CO}_2 \text{H})\text{Si}(\text{C}_2 \text{H}_5)_3$ zu finden hoffe.

Kiel, März 1874.