

Hierbei stellt sich heraus, dass diejenigen Amylene, und überhaupt Olefine, welche sich mit Mineralsäuren leicht verbinden, hauptsächlich ungesättigte Monochloride geben, diejenigen aber von ihnen, welche mit jenen Säuren schwer eine Verbindung eingehen, mit Chlor ausschliesslich Additionsproducte liefern.

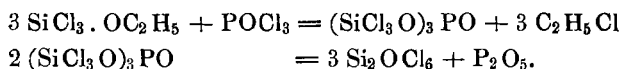
In Bezug auf alle übrigen Schlussfolgerungen muss ich auf meine im Vorbergehenden citirten Arbeiten verweisen. Was nun aber die Arbeit von Hell und Wildermann und ihre Schlüsse betrifft, so sind sie nichts mehr als eine Wiederholung der von mir bereits vor fünf Jahren abgeschlossenen Arbeit.

Warschau, $\frac{15.}{27.}$ Februar 1891. Laboratorium d. Medicin. Chemie.

161. H. N. Stokes: Ueber die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Kieselsäureäther und deren Chlorderivate.

(Eingegangen am 25. März.)

Phosphoroxychlorid wurde zur Einwirkung auf das Trichlorhydrin des Orthokieselsäureäthers, $\text{SiCl}_3 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, gebracht in der Hoffnung, dass auf diesem Wege das Siliciumoxychlorid Si_2OCl_6 erhalten werden könnte, welches von Friedel und Ladenburg entdeckt worden ist (Ann. Chem. Pharm. 147, 355):



Die Reaction verlief jedoch in einem anderen Sinne.

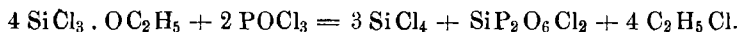
Beim Erhitzen des Trichlorhydrins im geschlossenen Rohre mit einem Ueberschuss von Phosphoroxychlorid begann die Reaction bei 180° und war in ungefähr zwei Stunden vollendet; die Reactionsproducte waren Aethylchlorid, ein weisser, amorpher Körper und Siliciumtetrachlorid, welches isolirt und am Siedepunkte als solches erkannt wurde, desgleichen auf Grund einer Analyse und der Ueberführung in den Aethyläther. Siliciumoxychlorid konnte unter den Reactionsproducten nicht gefunden werden.

Der amorphe Körper wurde vom Ueberschuss an Phosphoroxychlorid durch Erhitzen auf $150\text{--}200^\circ$ in einem Strome trockner Luft befreit; seine Analyse ergab Zahlen, die auf die Formel $\text{SiP}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$

stimmen. Dieser Körper hat eine staubförmige Consistenz und besitzt Aehnlichkeit mit der leichtesten Varietät der amorphen Kieselsäure; er ist ausserordentlich hygroskopisch, leicht und vollständig in absolutem Alkohol löslich, wodurch die Abwesenheit freier Kieselsäure bewiesen ist. Noch leichter ist dieser Körper in Wasser löslich; gewöhnlich jedoch scheidet sich hierbei mehr oder weniger Kieselsäurehydrat ab. Eine klare wässerige Lösung kann erhalten werden, wenn der Körper in ein wenig Alkohol gelöst und diese Lösung sodann mit Wasser verdünnt wird. Beim Erhitzen unter 200° giebt er sehr langsam Dämpfe von Phosphoroxchlorid ab; schnell dagegen bei einer höheren Temperatur. Bei Rothgluth entweicht Phosphorsäureanhydrid und ein durchsichtiges Glas bleibt zurück; dieses Glas umhüllt undurchsichtige Klumpen Kieselsäure und ist wahrscheinlich die Verbindung $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$, welche Hautefeuille und Margottet (Compt. rend. 96, 1052) beschrieben haben.

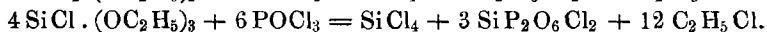
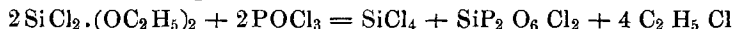
Auf Grund dieser Daten kann man den weissen amorphen Körper als das Chlorid einer Silicophosphorsäure ansprechen. Die Säure selbst jedoch und ihre Salze konnten nicht dargestellt werden, da sogar kaltes Wasser dieselben zersetzt. Fügt man einen Ueberschuss von Silbernitrat zu der kalten wässerigen Lösung des Silicophosphorsäurechlorides, die man wie oben angegeben darstellt säuert man dieselbe mit Salpetersäure an und filtrirt vom Silberchlorid ab, so erhält man eine klare Lösung, in welcher ein tropfenweiser Zusatz von Ammoniak erst einen Niederschlag von Silberpyrophosphat, sodann von etwas Silberorthophosphat und endlich von Kieselsäure erzeugt. Die Verbindung ist also streng genommen Silicopyrophosphorsäurechlorid.

Die Entstehung dieser Verbindung wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Phosphorpentachlorid führt die Verbindung leicht bei 100° in Siliciumtetrachlorid und Phosphoroxchlorid über.

Die Einwirkung des Phosphoroxchlorides auf die Mono- und Dichlorhydrine des Orthokieselsäureäthers verläuft unter denselben Bedingungen in folgender Weise:

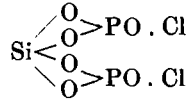


Orthokieselsäureäthyläther wird bei 180° durch Phosphoroxchlorid in folgender Weise zersetzt:

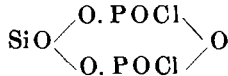


Siliciumtetrachlorid entsteht hierbei nicht. Der feste Körper, welcher in jedem Falle gebildet wird, ist identisch mit dem oben beschriebenen Silicophosphorsäurechlorid.

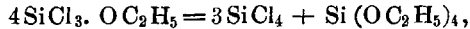
Was die Constitution des Silicophosphorsäurechlorides anbetrifft, so kann dieselbe auf Grund der letzten Gleichung am einfachsten durch die folgende Formel ausgedrückt werden:



Die Bildung von Pyrophosphorsäure jedoch bei der Zersetzung durch Wasser wird durch diese Formel nicht veranschaulicht, wohl aber durch die folgende:



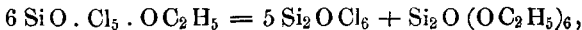
Die Entstehung von Siliciumtetrachlorid aus den Chlorhydrinen ist vielleicht einer Reaction zuzuschreiben, welche die umgekehrte von derjenigen ist, welche bei der Bildung der letzteren stattfindet. Die Chlorhydrine nämlich entstehen (Friedel und Crafts, Ann. chim. phys. [4] 9, 11, 14, 15), wenn man Siliciumtetrachlorid mit Orthokieselsäureäther erhitzt. Zweifelsohne kann auch die umgekehrte Reaction stattfinden, nämlich z. B.:



und wenn der Aether ebenso rasch beseitigt wird, als er gebildet wird, was, wie soeben gezeigt wurde, durch die Einwirkung des Phosphoroxychlorides geschieht, so muss zuletzt Siliciumtetrachlorid allein zurückbleiben.

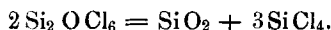
Dikieselsäurehexaäthyläther, $\text{Si}_2\text{O}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$, wird leicht von Phosphoroxychlorid bei 180° angegriffen. Die Reactionsproducte sind Aethylchlorid und ein Silicophosphorsäurechlorid, welches dem oben beschriebenen ähnlich ist, jedoch eine verschiedene Zusammensetzung besitzt. Es ist in Alkohol vollkommen löslich und enthält folglich keine freie Kieselsäure. Phosphorpentachlorid verwandelt dasselbe bei 100° leicht in Siliciumtetrachlorid und Phosphoroxychlorid. Siliciumoxychlorid konnte unter den Reactionsproducten nicht nachgewiesen werden. Wurde ein Ueberschuss des Silicophosphorsäurechlorides angewandt, so blieb ein Theil desselben anscheinend unverändert.

Da die Orthochlorhydrine mit Phosphoroxychlorid Siliciumtetrachlorid geben, so wurde erwartet, dass man das gewünschte Siliciumoxychlorid auf einem ähnlichen Wege aus Dikieselsäureätherchlorhydrinen erhalten könnte, z. B.



unter der Annahme, dass der Kieselsäureäther im Entstehungszustande durch das Phosphoroxychlorid zerstört wird.

Die Chlorhydrine wurden durch Erhitzen des Dikieselsäureäthyläthers mit einem Ueberschusse von Siliciumtetrachlorid auf 200°—230° erhalten. Die Reaction verläuft in der Weise, dass Orthotrichlorhydrin und ein Gemisch von Dikieselsäurechlorhydrinen entstehen. Das Orthotrichlorhydrin wurde durch fractionirte Destillation beseitigt. Die Dikieselsäurechlorhydrine dagegen wurden nicht getrennt, weil dieses für den Zweck des Versuches nicht nöthig war, sondern deren Gemenge, welches bei 170° — 220° siedete, wurde direct mit einem Ueberschuss von Phosphoroxychlorid bei 180° behandelt. Die Untersuchung der Reactionsproducte zeigte, dass kein Siliciumoxychlorid gebildet war. Das feste Product, welches hierbei entstanden war, löste sich nur theilweise in Alkohol unter Zurücklassung eines Rückstandes von freiem Kieselsäureanhydrid, dessen Menge einer äquivalenten Quantität Siliciumtetrachlorid im Destillate entsprach. Daraus kann gefolgert werden, dass das Oxychlorid, wenn es überhaupt entsteht, sofort zersetzt wird:



Ob die Reaction wirklich in diesem Sinne verläuft, ist zweifelhaft, da das Oxychlorid keine Zersetzung sogar bei Temperaturen, die weit höher als 180° liegen, erleidet. Auch liegt kein plausibler Grund vor, weshalb Phosphoroxychlorid eine derartige Zersetzung hervorrufen sollte.

Ein ausführlicher Bericht über diese Untersuchung wird demnächst im American Chemical Journal erscheinen.

Washington, im März 1891.

Laboratorium des U. S. Geological Survey.

162. Carl Hell und Christo Jordanoff: Ueber neue Derivate der Palmitinsäure.

(Eingegangen am 1. April.)

Während bei den niederen Gliedern der Fettsäurereihe die verschiedenartigsten Abkömmlinge, welche durch Substitution eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch Halogene, Amido-, Hydroxylgruppen u. s. w. entstehen, ziemlich vollständig dargestellt und untersucht sind, treten bei den höheren Gliedern dieser Reihe zahlreiche Lücken auf und selbst bezüglich der einfachsten Halogensubstitutionsproducte ist ausser einigen durch Anlagerung von Brom resp. Jod an die um