

berechneten (12—13 pCt. gegenüber 10.3 pCt. berechnet). Das resultierende Product ist eine zähe, harzartige Masse, die beim Anreiben mit Aether krystallinisch erstarrt, an feuchter Luft wieder harzig wird. Schwer löslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol. Zur Neutralisation erfordert es etwas weniger Alkali als die zu seiner Darstellung angewandte α -Aminopimelinsäure. In der Lösung des Kaliumsalzes erzeugt Kupfersulfat einen grünen, flockigen Niederschlag, der auch in heissem Wasser schwer löslich ist, Silbernitrat einen weissen, beim Erwärmen mit Wasser unter Braunfärbung in Lösung gehenden, flockigen Niederschlag. In der Säure, die weder durch Kochen mit Alkali noch mit concentrirter Salzsäure in α -Aminopimelinsäure zurückverwandelt werden konnte, liegt zweifellos nicht das intramolekulare Lactam der α -Aminopimelinsäure, sondern ein complicirtes, hochmolekulares Product vor, auf dessen nähere Untersuchung aus Mangel an Material verzichtet wurde.

284. Fritz Taurke:

Ueber einige organische Siliciumverbindungen.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 14. April 1905.)

a) Einwirkung von Siliciumchloroform auf Alkohole.

Aus Siliciumchloroform und *N*-Propyl-, Isobutyl- und Isoamyl-Alkohol wurden die entsprechenden Ester der Silicium-orthoameisensäure von der Form $\text{SiH}(\text{OR})_3$ dargestellt, analog der Bildung des Aethylesters, der von Friedel und Ladenburg¹⁾ erhalten wurde. Die gereinigten Alkohole wurden sorgfältig getrocknet und sofort verarbeitet. Auch während der Reaction wurde Eindringen von Feuchtigkeit durch aufgesetzte Chlorcalciumröhren verhindert. Der Alkohol wurde durch einen Tropftrichter dem in einem Fractionirkolben befindlichen Siliciumchloroform zugesetzt. Die Ausbeuten sind gut; besser sind sie noch bei umgekehrtem Verfahren, doch ist dann ein Festbacken des Tropftrichterhahnes kaum zu vermeiden. Die Reaction verläuft sehr ruhig, der Gleichung $\text{SiHCl}_3 + 3 \text{ROH} = \text{SiH}(\text{OR})_3 + 3 \text{HCl}$ entsprechend, unter Entwicklung eines starken Chlorwasserstoffstromes. Eine Kühlung war unnöthig. Nach dem Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung wurden die Ester aus dem Kolben destillirt und durch Fractioniren gereinigt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 143, 217 [1873].

Die gereinigten Ester zersetzen sich an der Luft nur langsam, schneller mit Wasser, besonders beim Erwärmen, in Kalilauge sofort unter Wasserstoffentwicklung und Abscheidung von Kieselsäurehäutchen, in concentrirter Schwefelsäure unter Abscheidung von gallertartiger Kieselsäure. Sie lösen sich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Chloroform und brennen unter Kieselsäureabscheidung.

Alle drei Ester zeigten die von Friedel und Ladenburg an der oben erwähnten Stelle beschriebene Reaction, dass sie, mit Natrium erhitzt, reinen Siliciumwasserstoff lieferten. Derselbe entzündete sich nicht von selbst, wohl aber beim Annähern z. B. einer heissen Messerspitze.

Silicium-tripropoxyhydrür, Orthosiliciumameisensäurepropylester, $\text{SiH}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$.

Das Reactionsproduct destillirte nach kurzem Vorlauf fast vollständig zwischen 175 und 205° über, hauptsächlich bei 188—195°. Der äusserst geringe Rückstand verkohlte bei weiterem Erhitzen. Der durch dreimaliges Fractioniren gewonnene reine Ester hatte den Sdp. 191—192°. Er bildet eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem, nicht unangenehmem Geruch und süsslichem Geschmack. Das spec. Gewicht wurde bei 19.5°, bezogen auf Wasser von 4°, im Pycnometer zu 0.885 gefunden.

0.1945 g Subst.: 0.1955 g H_2O , 0.3752 g CO_2 . — 0.1398 g Subst.: 0.1352 g H_2O , 0.2708 g CO_2 . — 0.3884 g Subst.: 0.11 g SiO_2 .

Ber. C 52.42, H 10.70, Si 13.60.

Gef. » 52.61, 52.82. » 11.16, 10.74, » 13.52.

Silicium-tributyloxyhydrür, Orthosiliciumameisensäurebutylester, $\text{SiH}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$.

Das Reactionsproduct ging zuerst zwischen 220 und 245° und nach wiederholter Destillation bei 240—242° über.

0.1330 g Subst.: 0.2825 g CO_2 , 0.1400 g H_2O .

$\text{SiH}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$. Ber. C 58.06, H 11.3.

Gef. » 57.92, » 11.6.

Silicium-triamyloxyhydrür, Orthosiliciumameisensäureamylester, $\text{SiH}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3$.

Nach sehr häufigem Fractioniren ging die Hauptmenge bei 300° bis 305° über. Die niedriger siedenden Fractionen hatten einen scharfen stechenden Geruch. Die Analyse des bei 302° übergegangenen Productes ergab:

0.2269 g Subst.: 0.5152 g CO₂, 0.2379 g H₂O.

SiH(C₅H₁₁)₃. Ber. C 62.07, H 11.70.

Gef. » 61.92, » 11.65.

Das spec. Gewicht wurde im Pyknometer bei 15°, bezogen auf Wasser von 4°, zu 0.895 gefunden.

b) Einwirkung von Siliciumchloriden und Natrium
auf aliphatische Halogenverbindungen.

Bei der Einwirkung von Siliciumtetrachlorid und metallischem Natrium auf aliphatische Chloride geht folgende Reaction vor sich:



In dieser Weise sind bereits das Siliciumtetraäthyl von Kipping und Lloyd¹⁾ und vorher aromatische Siliciumkohlenwasserstoffe von Polis²⁾ dargestellt worden.

Analog vollzog sich die Reaction bei Einwirkung von Siliciumchloroform auf aliphatische Chloride nach der Gleichung:



Dieses Verhalten des Siliciumchloroforms ist deshalb bemerkenswerth, weil bei der Einwirkung auf aromatische Chloride oder Bromide, wie Gattermann³⁾ und Combes⁴⁾ gezeigt haben, die tetraalkylierten Verbindungen entstehen⁵⁾.

Silicium-tetraamyl, Si(C₅H₁₁)₄.

20 g Natrium, in möglichst dünne Scheiben geschnitten, wurden in einen mit reinem trockenem Aether gefüllten Rundkolben gebracht, 50 g Isoamylchlorid (Kahlbaum) zugesetzt und dann durch den Rückflusskühler allmählich 18 g Siliciumtetrachlorid zugegeben. Später wurde, besonders bei den analogen Versuchen mit Siliciumchloroform, um Verluste zu vermeiden, umgekehrt verfahren, indem erst die Siliciumverbindung und sodann durch den Rückflusskühler das Amylchlorid eingebracht wurde.

Es begann sofort eine stürmische Reaction, sodass der Kolben zunächst stark mit Eis gekühlt werden musste. Beim Nachlassen der Reaction wurde das Kühlwasser allmählich entfernt und zur Beendigung derselben der Kolben schliesslich auf dem Wasserbade mehrere Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt abgesaugt und der Rückstand mit reinem trockenem Aether ausgewaschen. Filtrat und Waschäther wurden vereinigt und der Aether abdestillirt, wobei eine hochsiedende Flüssigkeit zurückblieb. Der

¹⁾ Journ. chem. Soc. 79, 449; Chem. Centralbl. 1901, I, 999.

²⁾ Diese Berichte 18, 1514 [1885]; 19, 1017 [1886].

³⁾ Diese Berichte 22, 194 [1889].

⁴⁾ Compt. rend. 122, 531, 622; diese Berichte 29, Ref. 289, 351 [1896].

⁵⁾ Mit Ausnahme von *p*-Bromdimethylanilin (Combes, l. c., ohne Analysenangabe).

Filtrerrückstand wurde zunächst mechanisch von den unverbrauchten Natriumstücken befreit und dann in warmem Wasser gelöst, wobei sich einige Oeltropfen ausschieden, die beim Absaugen im Kochsalz zurückgeblieben waren. Sie wurden im Scheidetrichter von der Kochsalzlösung getrennt und mit der erwähnten hochsiedenden Flüssigkeit vereinigt der fractionirten Destillation unterworfen.

Die Hauptmenge ging farblos unter normalem Druck zwischen 275° und 285° über, nach mehrmaligem Fractioniren bei 275—279°. Nur geringe Mengen einer scharf riechenden Flüssigkeit destillirten vorher über, noch weniger blieb im Kolben zurück.

Die leichte, farblose und geruchlose Flüssigkeit gab bei der Analyse auf Silicium-tetraamyl, $\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4$, stimmende Resultate (Sdp. 275°).

0.1899 g Sbst.: 0.5343 g CO_2 , 0.2415 g H_2O .

Ber. C 76.92, H 14.10.

Gef. » 76.73, » 14.13.

Das Siliciumtetraamyl schliesst sich in seinen Eigenschaften eng an die bekannten Siliciumkohlenwasserstoffe an, doch wurde der bei diesen erwähnte petroleumähnliche Geruch nicht wahrgenommen. Es mischt sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss und brennt an der Luft unter Abscheidung von Kieselsäure.

Der noch höher siedende Antheil des Reactionsproductes ging zum Theil zwischen 360—370° über, roch stechend und scharf, konnte aber wegen seiner geringen Menge nicht weiter gereinigt werden. Dem Geruch und der Höhe des Siedepunktes nach scheint er identisch mit dem weiter unten beschriebenen Siliciumtriamyloxyd, $\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{O}$. ($\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{Si}$, zu sein.

Silicium-triamyl-hydrür, $\text{SiH}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3$.

Die Darstellung des Siliciumtriamylwasserstoffs aus Siliciumchloroform verläuft ganz analog der des Tetraamyls. Auch hier war zunächst gute Kühlung nothwendig; schliesslich wurde 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, dann filtrirt und der Rückstand mit Aether ausgewaschen. Filtrat und Waschäther wurden zusammen fractionirt. Nach dem Abdampfen des Aethers gingen nur noch wenige Tropfen unter 200° über, die Hauptmenge destillirte farblos zwischen 243° und 253°, nur wenig einer bräunlichen Flüssigkeit blieb im Kölbchen zurück. Aus dem hochsiedenden Antheil wurde durch mehrfaches Fractioniren der reine Siliciumtriamylwasserstoff als farblose und nur ganz schwach riechende Flüssigkeit vom Sdp. 245° gewonnen. Die niedriger siedenden Fractionen hatten einen stechenden Geruch.

Die Analyse des bei 245° übergegangenen Körpers ergab:

0.2011 g Sbst.: 0.5478 g CO_2 , 0.2570 g H_2O .

$\text{SiH}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3$. Ber. C 74.4, H 14.05.
Gef. » 74.3, » 14.20.

Das Siliciumtriamylhydrür wird von Alkohol und Aether gelöst, von Wasser und Kalilauge nicht angegriffen. Es brennt mit leuchtender Flamme unter Abscheidung von Kieselsäure.

Silicium-triamyl-oxyd, $\text{Si}_2(\text{C}_5\text{H}_{11})_6\text{O}$.

Das aus den Rückständen gewonnene bräunliche Oel wurde für sich destillirt. Die Hauptmenge ging als farblose, schwach fluorescirende Flüssigkeit von fast glycerinähnlicher Consistenz zwischen 360° und 370° über. Analogen Bildungen in der Aethyl- und Propyl-Reihe gemäss ist in ihr das Oxyd, $\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3 \cdot \text{O} \cdot \text{Si}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3$, anzunehmen, doch stimmte die Analyse nicht genau mit dieser Formel überein.

0.2144 g Sbst.: 0.5645 g CO_2 , 0.2547 g H_2O . — 0.1682 g Sbst.: 0.4423 g CO_2 , 0.1998 g H_2O .

$\text{Si}_2(\text{C}_5\text{H}_{11})_6\text{O}$. Ber. C 72.3, H 13.3.
Gef. » 71.8, 71.7, » 13.2, 13.2.

Leider gelang es nicht, die Beimengung, die den Kohlenstoffgehalt um $\frac{1}{2}$ pCt. erniedrigte, zu entfernen.

Silicium-triamyl-bromid, $\text{SiBr}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3$.

In Siliciumtriamylhydrür, das sich in einem Kolben mit aufgesetztem Kühler befand, wurde etwas mehr als die nach der Gleichung: $\text{SiH}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3 + \text{Br}_2 = \text{SiBr}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3 + \text{HBr}$ berechnete Menge Brom gebracht. Die Reaction ging zunächst in der Kälte unter reichlicher Bromwasserstoffentwicklung vor sich. Gegen Ende wurde auf dem Wasserbade erhitzt und soviel Brom zugesetzt, bis die Rothfärbung der Flüssigkeit nicht mehr verschwand. Nachdem der grösste Theil des Bromwasserstoffs und das überschüssige Brom durch Erhitzen im offenen Gefäss entfernt waren, wurde fractionirt. Fast die ganze Flüssigkeitsmenge destillirte zwischen $275-285^\circ$, nach dem Fractioniren bei $278-280^\circ$. Die Analyse gab auf die Formel $\text{SiBr}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3$ stimmende Resultate.

0.2013 g Sbst.: 0.4131 g CO_2 , 0.1870 g H_2O . — 0.2501 g Sbst.: 0.1458 g Ag Br.

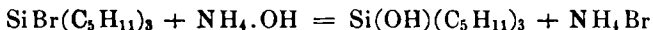
Ber. C 55.97, H 10.3, Br 24.9.
Gef. » 56.10, » 10.3, » 24.9.

Das Siliciumtriamylbromid ist eine gelbliche, an der Luft stark rauchende, nach Bromwasserstoff riechende Flüssigkeit, die im Wasser untersinkt.

Triamyl-silicol, $\text{Si(OH)(C}_5\text{H}_{11})_3$.

Das Siliciumtriamylbromid wurde zur Darstellung des Triamyl-silicols verwandt. Durch einen Tropftrichter wurde eine ziemlich concentrirte wässrige Ammoniaklösung zugesetzt.

Die Reaction, die jedenfalls der Gleichung



entsprach, verlief ganz ruhig. Die Ammoniaklösung schwamm auf dem Bromid. Das entstehende Silicol stieg in Tröpfchen an die Oberfläche, bis alles Bromid verbraucht war.

Da nur ziemlich geringe Mengen von Bromid zur Verfügung gestanden hatten, wurde die auf der Ammoniaklösung schwimmende Silicolschicht vor der Trennung im Scheidetrichter, um die dabei entstehenden Verluste zu verringern, mit Aether versetzt, dann getrennt und nach dem Trocknen mit Pottasche und Abdampfen des Aethers fractionirt. Bei 269—270° ging das Silicol schliesslich als wasserhelle Flüssigkeit von ganz eigenthümlichem, sehr intensivem Geruch über.

Das Silicol ist leichter als Wasser.

0.1915 g Sbst.: 0.4890 g CO_2 , 0.2290 g H_2O .

Ber. C 69.77, H 13.2.

Gef. » 69.60, » 13.3.

Natrium löste sich in dem Silicol unter Wasserstoffentwicklung und Abscheidung einer weissen Masse, die nicht rein und trocken erhalten werden konnte, aber vermuthlich als Natriumsilicolat, $\text{Si(O Na)(C}_5\text{H}_{11})_3$ anzusehen ist.

Silicium-triisobutyl-hydrür, $\text{SiH(C}_4\text{H}_9)_3$.

In ähnlicher Weise wie das Amylchlorid reagirte auch das Iso-butylchlorid. Die Reaction war bedeutend schwächer als beim Amylchlorid; in Folge dessen wurde ein wenig Essigester zugesetzt, ohne den eine Reaction überhaupt nicht oder jedenfalls erst sehr langsam eintritt. Erst später wurde die Reaction lebhafter, sodass einige Zeit lang mit kaltem Wasser gekühlt wurde.

Der Haupttheil des Filtrates vom Kochsalz und unverbrauchten Natrium ging nach zweimaligem Fractioniren als farblose, geruchlose Flüssigkeit bei 204—206° über. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel $\text{SiH(C}_4\text{H}_9)_3$.

0.2014 g Sbst.: 0.5299 g CO , 0.2536 g H_2O .

Ber. C 72.0, H 14.0.

Gef. » 71.8, » 14.0.

Die Eigenschaften entsprechen ganz denen des Triamylhydrürs.

Silicium-triisobutyl-bromid, $\text{SiBr}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$.

In analoger Weise, wie bei der Amylverbindung, wurde aus dem Triisobutylhydrür das Bromid $\text{SiBr}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ dargestellt. Das Reactionsproduct wurde fractionirt und so eine gelbliche Flüssigkeit vom Sdp. 245° erhalten, die nach Bromwasserstoff roch, an der Luft rauchte und schwerer war als Wasser, das in der Kälte keine Einwirkung auf sie ausübte. Die Analyse ergab, wie aus dem Folgenden ersichtlich ist, auf das Bromid $\text{SiBr}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ stimmende Zahlen.

0.2223 g Sbst.: 0.4213 g CO_2 , 0.1982 g H_2O .

Ber. C 51.6, H 9.67.

Gef. » 51.7, » 9.91.

Zwei Versuche, das Siliciumtetrakisobutyl aus Siliciumchlorid darzustellen, lieferten keine Resultate.

Es wurde so verfahren wie vorher, aber trotz Anwendung verschiedener Mengenverhältnisse entstand immer ein Gemenge, das sich durch Fractioniren nicht trennen liess. Versuche, die Trennung auf andere Weise zu erreichen, werden demnächst ausgeführt werden.

C. Glykole und Siliciumtetrachlorid.

Da bisher nur einwerthige Alkohole mit Siliciumchlorid zur Reaction gebracht worden waren, schien es interessant, das Verhalten mehrwerthiger, zunächst der Glykole, zu untersuchen. Eigenthümlicherweise wird bei diesen zunächst eine Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt, sodass die Glykolchlorhydrine entstehen.

Das so gewonnene Chlorhydrin wirkt nun auf weiteres Siliciumchlorid als einwerthiger Alkohol ein; es entstehen die einfachgechlorten Alkylester der Kieselsäure von der Form: $\text{Si}(\text{ORCl})_4$.

Um diese Ester zu erhalten, kann man die Reaction ununterbrochen bis zu Ende führen, doch entstehen dabei Nebenproducte, die die Ausbeute beeinträchtigen.

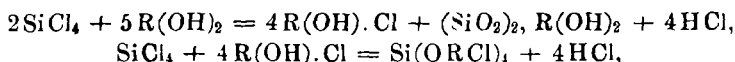
Vor allem aber ist die Gewinnung aus der Reaktionsmasse sehr un bequem, da zur Vermeidung völliger Zersetzung im Vacuum destillirt werden muss. Es empfiehlt sich daher, zunächst nur soviel Siliciumchlorid anzuwenden, dass hauptsächlich nur Chlorhydrin entsteht, dieses dann unter normalem Druck abzudestilliren, zu reinigen und dann erst weiter zu verarbeiten.

Die Ausbeuten im ersten Theil der Reaction sind sehr gut, sodass sich dieselbe zur Darstellung der Glykolchlorhydrine eignen dürfte, da Siliciumchlorid sehr leicht zu beschaffen ist.

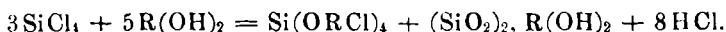
Gleichzeitig schieden sich weisse Massen ab, die zunächst für Kieselsäure gehalten wurden, bis sich bei eingehender Untersuchung zeigte, dass sie eine constante Zusammensetzung von 2 Mol. Kieselsäureanhydrid und 1 Mol. Glykol hatten. Ob dieses Glykol gewisser-

massen als Krystallalkohol fungirt, $2\text{SiO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$, oder ein saurer Ester der Metakieselsäure von der Form $\text{SiO}(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{SiO} \cdot \text{OH}$ vorliegt, konnte nicht entschieden werden.

Der Reactionsverlauf entspricht den Gleichungen:



oder zusammengezogen



Eine weitere Untersuchung darüber, sowie über die Einwirkung von Siliciumchloriden auf andere höherwerthige Alkohole möchte ich mir vorbehalten.

Die Entstehung eines Metakieselsäureesters lässt sich gleichzeitig mit der Chlorhydrinbildung bei Annahme von Zwischenreactionen ganz analog der normalen Esterreaction erklären, doch kann aus Mangel an Beweisen hier nicht darauf eingegangen werden¹⁾.

Silicium-tetramonochloräthylat, $\text{Si}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})_4$.

Zu reinem trockenem Aethylenglykol wurde Siliciumtetrachlorid in der nach dem ersten Theil der Gleichung erforderlichen Menge langsam unter guter Kühlung zugesetzt. Nach einiger Zeit wurde die Reaction durch Erwärmen beendet und der Kolbeninhalt an einem absteigenden Kühler destillirt. Es ging bei $125-132^\circ$ eine angenehm liechende Flüssigkeit über, deren Siedepunkt nach nochmaliger Destillation bei 128° lag. Nach dem Siedepunkte, sowie nach dem charakteristischen Geruch bestand die Flüssigkeit aus Aethylenchlorhydrin, was die Analyse bestätigte. Dann wurde das Aethylenchlorhydrin ohne weitere Kühlung langsam mit neuem Siliciumchlorid versetzt und schliesslich wiederum erwärmt. Das Reactionsgemisch wurde destillirt, wobei bei $126-130^\circ$ etwas Aethylenchlorhydrin überging. Da bei weiterem Erhitzen einer Probe Zersetzung eintrat, wurde nur bis 160° in einem Oelbade erhitzt, wobei nichts mehr destillirte. Darauf wurde der Rest im luftverdünnten Raume unter 8 mm Druck erhitzt. Bis auf wenige Tropfen ging die gesammte Flüssigkeit bei $177-180^\circ$ über. Das Destillat bildete eine wasserhelle, nur ganz schwach ähnlich wie Aethylenchlorhydrin riechende Flüssigkeit. Dieselbe wurde noch zweimal im Vacuum rectificirt. Sdp. $177-180^\circ$, 8 mm Druck.

Die Analysen ergaben auf die Formel $\text{Si}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})_4$, stimmende Resultate:

0.2040 g Sbst.: 0.2070 g CO_2 , 0.0885 g H_2O . — 0.2633 g Sbst.: 0.0449 g SiO_2 .

Ber. C 27.9, H 4.65, Si 8.10.

Gef. » 27.7, » 4.82, » 7.96.

¹⁾ Siehe meine Dissertation, Breslau 1905.

II. Silicium-tetramonochlor-propylat, $\text{Si}(\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{Cl})_4$.

Analog dem Aethylglykol wirkt das Propylenglykol auf Siliciumchlorid ein.

Das Reactionsproduct wurde im Luftbade destillirt, wobei zwischen 125° und 135° fast die ganze Flüssigkeitsmenge übergang, die sich durch Analyse, Siedepunkt und Geruch als Propylenchlorhydrin und zwar als 1-Chlor-2-oxy-propan erwies. Die weitere Reaction, $\text{SiCl}_4 + 4\text{R}(\text{OH}) \cdot \text{Cl} = \text{Si}(\text{ORCl})_4 + 4\text{HCl}$, wurde sowohl mit dem auf diese Weise gewonnenen Propylenchlorhydrin, wie auch mit einem von Kahlbaum bezogenen, auf die bisher gebräuchliche Weise hergestellten Präparat vorgenommen. Aus beiden Reactionsproducten wurde durch Destillation unter vermindertem Druck im Sandbade eine bei 176° übergehende Flüssigkeit erhalten, deren Analyse die Formel $\text{Si}(\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{Cl})_4$ bestätigte. Sdp. 176° , 4 mm Druck.

0.1801 g Sbst.: 0.2380 g CO_2 , 0.1004 g H_2O . — 0.5919 g Sbst.: 0.0891 g SiO_2 .

Ber. C 36.0, H 6.00, Si 6.96.

Gef. » 36.05, » 6.19, » 7.02.

Verbindung von Glykol und Kieselsäure,
 $2\text{SiO}_2, \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ [= $\text{SiO}(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{SiO} \cdot \text{OH}$?].

Die bei der Einwirkung von Siliciumchlorid auf Glykol entstandene, weisse Masse wurde nach Absaugen sorgfältig gepresst und getrocknet. Sie zersetzt sich beim Erhitzen auf 300° langsam, durch Glühen vollständig, ebenso zerfällt sie durch Wasser in Kieselsäure und Glykol. Dass das Glykol der Kieselsäure nicht mechanisch beigemengt ist, geht aus der Constanz der Zusammensetzung des Körpers bei wiederholter Darstellung und verschiedener Art der Analyse hervor. Da die Constitution noch nicht ermittelt ist, sollen hier vorläufig nur die Analysenresultate mitgetheilt werden.

An Stelle einer vollständigen Wiedergabe der Analysentabellen sei nur erwähnt, dass die Substanzen zunächst durch andauerndes Erhitzen bis gegen 120° bezw. 200° von beigemengten Flüssigkeitstheilchen befreit werden mussten. Nachdem Gewichtsconstanz eingetreten war, wurde auf ca. 500° erhitzt und schliesslich geglüht. Die schwarzbraune, zurückbleibende Masse wurde mit Soda und Salpeter geschmolzen und in der bei der Silicatanalyse üblichen Weise weiter behandelt (I, II). In einem anderen Falle wurde die trockne Substanz durch Kochen mit Wasser zersetzt (III).

I. 1.1676 g Sbst.: 0.7665 g $\text{SiO}_2 = 65.64$ pCt. — II. 0.2940 g Sbst.: 0.1946 g $\text{SiO}_2 = 66.19$ pCt. — III. 0.5995 g Sbst.: 0.3930 g $\text{SiO}_2 = 65.55$ pCt. — Die Zusammensetzung $2\text{SiO}_2, \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ verlangt 65.93 pCt.

Der bei Anwendung von Trimethylenglykol entstehende Körper war analog zusammengesetzt. 0.3311 g Sbst.: 0.2031 g $\text{SiO}_2 = 61.37$ pCt.,

2SiO_2 , $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})_2$ verlangt 60.7 pCt. Eine andere Analyse, die zugleich dazu benutzt wurde, die Zersetzung bei niedriger Temperatur messend zu verfolgen, gab 62.05 pCt. SiO_2 .

D. Siliciumchlorid und Benzoësäure.

Ein Versuch, ein intermediäres Anhydrid der Kieselsäure und Benzoësäure von der Formel, $\text{Si}(\text{O}.\text{OC}.\text{C}_6\text{H}_5)_4$, darzustellen, analog dem von Friedel und Ladenburg¹⁾ dargestellten Kieselsäureessigsäureanhydrid $\text{Si}(\text{O}.\text{OC}.\text{CH}_3)_4$ gelang nicht. Es bildete sich aus Siliciumchlorid und Benzoësäure bezw. Benzoësäureanhydrid immer nur Benzoylchlorid und Kieselsäure.

Berichtigungen.

Schliesslich mögen noch einige Irrthümer berichtigt werden, die bei der Durchsicht der hierher gehörenden Literatur gefunden wurden.

Diäthylsilicat, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, ist nicht, wie in Beilstein's Handbuch (Bd. I, S. 346) angegeben ist, von Friedel und Crafts dargestellt worden, sondern von Ebelmen beschrieben, von den genannten Forschern aber bei mehrfacher Wiederholung der Ebelmen'schen Versuche nicht erhalten worden (Ann. d. Chem. 57, 331; Ann. de chim. phys. [3], 16, 144; [4], 9, 5).

Dass in den Arbeiten von Besson, die in den Compt. rend. veröffentlicht wurden, die alten Atomgewichte ($\text{O} = 8$, $\text{Si} = 14$) angewandt sind, hat mehrere Irrthümer hervorgerufen:

Die in Dammer's Handbuch d. anorgan. Chem. 2, 1, 531 als Derivate des Siliciumäthylens aufgeführten Körper Si_2JCl_3 , $\text{Si}_2\text{J}_2\text{Cl}_2$, $\text{Si}_2\text{J}_3\text{Cl}$ (auch Centralbl. 1891, II, 246) existiren nicht, sondern sind, wie aus den Analysen (Compt. rend. 112, 1314) hervorgeht, mit SiJCl_3 u. s. w. identisch. Ferner entsteht aus Siliciumhexachlorür, Si_2Cl_6 , und Ammoniak nicht $\text{Si}_2\text{Cl}_6 \cdot 5\text{NH}_3$ (Ladenburg's Handwörterbuch 10, 737) oder $\text{Si}_2\text{Cl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ (Centralbl. 1890, I, 790; diese Berichte 23, Ref. 274 [1890]), sondern $\text{Si}_2\text{Cl}_6 \cdot 10\text{NH}_3$, wie ebenfalls aus den Analysenangaben (Compt. rend. 110, 516) hervorgeht. Die in Dammer's Handbuch d. anorgan. Chem. (2, 1) für das Siliciumchlor-sulfid angegebene Formel $\text{S}_2\text{Cl}_2\text{Si}_2$ muss aus demselben Grunde in SiSCl_2 umgeändert werden. Der Körper ist identisch mit dem jüngst von Blix und Wirbelauer dargestellten Chlorosulfid (diese Berichte 36, 4220 [1903]; Centralbl. 1904, I, 248; vergl. Besson, Compt. rend. 113, 1040).

¹⁾ Ann. d. Chem. 145, 177.