

0.1151 g Sbst.: 0.3970 g CO₂, 0.0553 g H₂O.

C₂₃H₁₆. Ber. C 94.46, H 5.54.

Gef. » 94.07, » 5.37.

Bedeutend bessere Ausbeuten und ein reineres Product erhält man wenn man eine Lösung von 1 g krystallisirtem Diphenyl- β -naphthyl-carbinol in 12—15 ccm Eisessig mit 1 ccm concentrirter Salzsäure während 3 Stunden unter Rückfluss kochte. Die Flüssigkeit wird erst braun und ist am Schluss schwach röthlich gefärbt. Beim Erkalten scheiden sich schwach gelbe Krystalle von β -Naphthylenphenylenphenylmethan aus (0.7 g), die bei 133° schmelzen. Durch Krystallisation aus Eisessig erhält man farblose Blättchen, die bei 137° schmelzen. Sie sind leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Alkohol und Ligroin.

0.1198 g Sbst.: 0.4134 g CO₂, 0.0591 g H₂O.

C₂₃H₁₆. Ber. C 94.46, H 5.54.

Gef. » 94.11, » 5.48.

390. August Klages: Hrn. C. Hell zur Erwiderung (II).

(Eingegangen am 31. Mai 1905.)

Im Jahre 1902 habe ich das *p*-Methoxyphenyl-äthyl-carbinol, CH₃O.C₆H₄.CH(OH).C₂H₅, durch Reduction des *p*-Propionylanisols dargestellt und dafür folgende Constanten angegeben:

Sdp. 141—142° bei 16 mm, d₁₇₀ = 1.042.

C₁₀H₁₄O₂. Ber. C 74.47, H 7.86. (Fanto.)

Gef. » 74.16, » 7.86.

Phenylurethan, Schmp. 74°.

C₁₇H₁₉O₃N. Ber. N 4.93. Gef. N 4.7.

Acetat, Sdp. 156° bei 20 mm, d_{16°} = 1.005.

C₁₂H₁₆O₃. Ber. C 69.23, H 7.69.

Gef. » 69.01, » 8.03.

Inzwischen hat Hr. C. Hell¹⁾ nach der Grignard'schen Reaction das Carbinol gewonnen und fand dafür, in Uebereinstimmung mit meinen Beobachtungen, dieselben analytischen Daten und denselben Siedepunkt.

Sdp. 140—143° bei 16 mm.

C₁₀H₁₄O₂. Ber. C 72.29, H 8.43.

Gef. » 74.01, » 7.59.

¹⁾ Diese Berichte 37, 4191 [1904].

Bei dieser Gelegenheit hat mir¹⁾ Hr. Hell einen Fehler in der theoretischen Berechnung des Analysenwerthes nachgewiesen, dessen Ausmerzung sein Verdienst ist. Dagegen bezeichnete Hr. Hell²⁾ das Carbinol als ein Oel, das schon spontan bei Zimmertemperatur Wasser tropfenweise abspalte, stützte auf diese Beobachtung eine Theorie der Unbeständigkeit *p*-methoxylirter Carbinole und schrieb, weil ihm meine Beobachtungen nicht in sein System passten: »Klages will ferner durch Behandeln mit Phenylisocyanat das Phenylurethan und durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid das Acetat des Carbinols erhalten haben.«

Um seine vorgefasste Meinung zu stützen und die Nichtexistenz dieses Phenylurethans zu begründen, machte er dann vier eingehende Versuche, deren ausführliche Beschreibung in den Berichten (37, 4191 [1904]) nachgelesen werden kann. Gegen eine derartige Citirung habe ich energisch Verwahrung eingelegt³⁾ und war dazu berechtigt, weil Hr. Hell es nicht für nöthig befunden hatte, das Carbinol nach der von mir angegebenen Methode zu bereiten, sondern sich dieser Mühe enthub, indem er durch einen Analogieschluss die Identität beider Carbinole voraussetzte. Heute wissen wir durch die Untersuchungen des Hrn. Hell⁴⁾ selbst, dass das von ihm dargestellte Carbinol durch Säuren verunreinigt war, und dass es nach der von ihm s. Z. angegebenen Methode überhaupt nicht gelingt, ein reines Carbinol zu erhalten. Hr. Hell hat demgemäss seine Ansichten⁵⁾ geändert: das Carbinol ist jetzt beständig, destillirbar und liefert das von Klages beschriebene Phenylurethan vom Schmp. 74°. Wenn ich mir nun die vergleichende Untersuchung der Carbinole vorbehielt, was Hr. Hell »als sehr bezeichnend für die ganze Denk- und Sinnesweise seines Gegners« ansieht, so geschah das, weil es mir nach seiner Vorschrift nicht gelang, ein Carbinol zu gewinnen, dass wenigstens die Phenylurethanbildung zeigte. Inzwischen hat Hr. Hell aller-

1) Der Fehler ist von mir aus der Dissertation des Hrn. Fanto, Heidelberg 1899, S. 40, übernommen worden.

2) Diese Berichte 37, 4192 [1904].

3) Vergl. Klages, diese Berichte 38, 913 [1905].

4) Diese Berichte 38, 1678 [1905].

5) Das gilt auch von der Darstellung des Benzylchloridmagnesiums. Seitdem Hr. Hell dazu übergegangen ist, reine Materialien zu verwenden, geht die Reaction, die ihm früher (diese Berichte 37, 455 [1904]) eine halbflüssige, grünblaue, dicke Masse lieferte, spielend vor sich. Da aber auch hier das Eintreten den Reaction oftmals auf sich warten lässt, so ist der Zusatz eines Beschleunigers in Form von Jodmethyl oder Brom, wie ich ihn empfohlen habe, wohl am Platze.

dings eine neue Vorschrift¹⁾ für die Gewinnung dieses viel umstrittenen Körpers gegeben; doch differiren die von ihm jetzt gefundenen Daten nicht unerheblich mit denjenigen, die ich für reines *p*-Methoxyphenyl-äthyl-carbinol angeben muss:

Sdp. 146° bei 15 mm (i. D.), 148° bei 17 mm (i. D.), 149° bei 18 mm (i. D.), 150° bei 19 mm (i. D.), 151° bei 20 mm (i. D.).

Hell: Sdp. 143° bei 20 mm.

0.145 g Sbst.: 0.3827 g CO₂, 0.0984 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₂. Ber. C 72.29, H 8.43.

Gef. » 71.97, » 8.29.

$d_4^{17.40} = 1.072.$ } M.-R. Ber. 48.04.
 $n_D^{17.40} = 1.5328.$ } Gef. 48.05.

Zur Gewinnung des Carbinols benutzte ich eine Methode, die ich empfehlen möchte, wenn es sich um die Darstellung wenig beständiger Carbinole handelt. Princip: Verwendung der Magnesiumbromalkyle zur Synthese und Vermeidung von Säuren bei der Zersetzung. Man erreicht diese Bedingungen dadurch, dass man in die Lösung des Magnesiumbromalkyls das Keton oder den Aldehyd einträgt und schliesslich das Reaktionsgemisch durch Eintragen in eine eiskalte, schwach ammoniakalische Chlorammoniumlösung zersetzt. Man erhält so eine klare, wässrige Lösung der Magnesiumsalze, die sich bequemer ausäthern lässt, als der durch Zersetzung mit Eis erhaltene dicke Brei anorganischer Salze. — Die Darstellung des *p*-Methoxyphenyl-äthyl-carbinols, die in vier Einzelfällen kontrollirt wurde, gestaltete sich folgendermaassen: 2.4 g Magnesium, 10 g Brombenzol wurden unter Zusatz von wasserfreiem Aether gelöst und dann eine ätherische Lösung von 10 g Anisaldehyd eingetragen. Nach 15 Minuten wurde der entstandene Krystallbrei in eine Mischung von Eis und Chlorammonium, der etwas Ammoniak hinzugesetzt war, eingetragen und die sich bald abscheidende, ätherische Schicht von der wässrigen Lösung getrennt. Die Temperatur während der Zersetzung geht kaum über — 5°.

Das so erhaltene Carbinol liefert unter den von mir angegebenen Bedingungen mit der grössten Leichtigkeit das seiner Zeit beschriebene Phenylurethan vom Schmp. 74°.

Auf die zweite Abhandlung des Hrn. Hell²⁾, betitelt: zur Abwehr, die sich eingehend mit meiner Person beschäftigt, bin ich zu meinem Bedauern nicht in der Lage, einzugehen. Wenn aber Hr. Hell zum Schlusse lehrhaft wird und mir den Rath giebt, »mich mit

¹⁾ Diese Berichte 38, 1679 [1905].

²⁾ Diese Berichte 38, 1680 [1905].

der Zeit daran zu gewöhnen, der eigenen Unfehlbarkeit weniger zu trauen, so kann ich darauf nur erwidern, dass ich mir vertraue, soweit ich beobachten und messen kann. Dass ich auch in diesem Falle gut daran gethan habe, beweist der ganze Verlauf der Controverse mit Hrn. Hell.

Heidelberg, Chemisches Universitätslaboratorium.

391. Otto Ruff und Kurt Albert: Ueber das Siliciumchloroform¹⁾.

(Zum Theil gemeinschaftlich mit Emil Geisel.)

[Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin und dem anorganischen und elektrochemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 2. Juni 1905.)

Das Kohlenstoffatom zeigt vor allen anderen Elementen am ausgeprägtesten die Fähigkeit, positive und negative Valenzen gleichzeitig zu bethätigen und dementsprechend z. B. gleichzeitig Wasserstoff und Halogen zu binden. Hierauf vor allem beruht die überaus grosse Mannichfaltigkeit seiner Verbindungen. Das dem Kohlenstoff so nahe stehende Silicium zeigt diese Eigenschaft in weit geringerem Grade, und es sind an Verbindungen, welche hier in Frage kommen, nur wenige bekannt, nämlich: das Siliciumchloroform, die entsprechenden Brom- und Jod-Verbindungen, denen wir vor kurzem auch die entsprechende Fluorverbindung hinzufügen konnten, und das Silicoameisensäureanhydrid. Die Festigkeit der Bindung des Wasserstoffs in diesen Stoffen ist eben der Parallele mit den entsprechenden Kohlenstoffverbindungen halber von ganz besonderem Interesse, aber bisher noch wenig in Betracht gezogen worden, hauptsächlich wohl deshalb, weil unsere Kenntnisse von den zum Theil recht schwer zugänglichen Siliciumhalogenoformen noch zu dürftige sind. Um sie zu ergänzen, hat der Eine von uns das nähere Studium dieser Verbindungen in Aussicht genommen, und wir theilen in der nachstehend kurz skizzirten Abhandlung zunächst das Ergebniss unserer Ermittlungen am Siliciumchloroform mit.

Bis jetzt hat man die Bildung des Siliciumchloroforms nur aus Siliciden und Salzsäure beobachtet. In der Hoffnung, noch andere Entstehungsarten ermitteln zu können, wurden zunächst einige Versuche in dieser Richtung angestellt. Da dieselben ergebnisslos verliefen, wurden die verschiedenen, bis jetzt bekannt gewordenen Vor-

¹⁾ Ruff und Albert, diese Berichte 38, 53 [1905].