

Säure bisher keine anderen krystallisierenden Derivate als ein saures Ammoniumsalz und ein neutrales Baryumsalz darstellen können. Und dazu sind diese Salze nicht aus reinster α -Colophonsäure, sondern aus einem Gemisch dieser Säure mit der rechtsdrehenden » β -Colophonsäure«¹ bereitet worden. Auch darf man vielleicht die Frage nach der Einheitlichkeit der α -Colophonsäure uoch nicht als endgültig erledigt betrachten.

Bezüglich des Fichtenharzes mag schliesslich noch daran erinnert werden, dass, wie schon oben erwähnt, Ducommun darin nur Abiëtinsäure, Tschirch und Brünig dagegen »Pimarsäure«¹ fanden. Ich selbst habe aus diesem Harze grosse Krystalle abgeschieden, die sich gegen Ammoniak wie Abiëtinsäure verhielten.

Ueber meine Untersuchungen über Abiëtinsäure wird demnächst berichtet werden.

Ulmuna, Upsala, November 1905.

720. W. Dilthey: Ueber Diphenyl-silicon und Benzylsiliciumverbindungen.

(Eingeg. am 1. December 1905: mitgeth. in der Sitz. v. Hrn. F. Ullmann.)

In einer früheren Abhandlung¹) wurde gezeigt, dass bei Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Siliciumtetrachlorid in ätherischer Lösung, je nach den angewandten Mengen der Magnesiumverbindung, Mono-, Di- und Tri-Phenylsiliciumverbindungen erhalten werden, während es bisher nicht gelang, auch das vierte Chloratom durch die Phenylgruppe zu ersetzen.

Als interessantesten der hierbei erhaltenen Körper beschrieben wir das Diphenylsilicol, $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$, vom Schmp. 138—139°, welches beim Schmelzen in Diphenylsilicon, $(C_6H_5)_2SiO$, übergeht. Dieses Letztere, welches eine gelatinöse, zähe, bei 105—110° im Röhrchen zusammenlaufende Masse vorstellt, haben wir näher untersucht und gefunden, dass es sich mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und auch absolutem Alkohol leicht in krystallinischer Form erhalten lässt, die nun in den meisten Fällen erst bei 188° schmilzt. War die Gelatine aus reinstem Diphenylsilicol dargestellt, so genügte die Berührung mit einem Tropfen Essigsäureanhydrid, um die ganze Masse fast momentan zum Erstarren zu bringen. Dass der Körper wirklich die empirische Zusammensetzung $(C_6H_5)_2SiO$ hat, zeigen

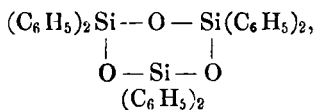
¹) Diese Berichte 37, 1139 [1904].

zahlreiche Analysen von Producten, die verschiedenen Darstellungsweisen entstammten.

Zur Aufklärung dieser merkwürdigen Erscheinung haben wir zunächst das Molekulargewicht der Krystalle auf kryoskopischem Wege in Benzol bestimmt und gefunden, dass die Formel $(C_6H_5)_2SiO$ verdreifacht werden muss. Aber auch die Gelatine zeigt in Benzol annähernd dreifaches Molekulargewicht, ein Umstand, der uns nicht mehr auffiel, als wir beobachten konnten, dass die Krystalle nach dem Auflösen in Benzol und Verdunsten desselben zum Theil wieder als Gelatine erhalten werden.

Da das Diphenylsilicol, $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$, wohl jedenfalls monomolekular ist, so haben wir es in der immer zäher werdenden Gelatine augenscheinlich mit einem zunächst monomolekularen Diphenylsilicon zu thun, welches sich gewissermaassen sofort auf den Weg zur trimolekularen Form begiebt und in dieser erst zur Krystallbildung befähigt wird. Der Vorgang erinnert lebhaft an die zahlreichen Polymerisationserscheinungen, die bei Kohlenstoffmetalloidverbindungen beobachtet wurden, z. B. an den Uebergang von Körpern mit folgenden Gruppen in den trimolekularen Zustand: Gruppe C:N: Cyansäure \rightarrow Cyanursäure, Gruppe C:S: Trithioaldehyde, Gruppe C:O: Acetaldehyd \rightarrow Paraldehyd \rightarrow Metaldehyd. Bei allen diesen Fällen beobachteten wir neben dem Uebergang in den trimolekularen Zustand eine erhebliche Erhöhung des Siedepunktes oder gar ein vollständiges Festwerden der Substanzen. Diesen Beispielen schliesst sich nun die SiO-Gruppe vollständig an: auch sie zeigt grosse Neigung, in den trimolekularen Zustand überzugehen.

Für die Constitution des trimolekularen Diphenylsilicons kommt unseres Erachtens nur folgende in Betracht:



eine Formel, welche also einen aus drei Silicium- und drei Sauerstoff-Atomen in abwechselnder Reihenfolge zusammengesetzten Sechsering enthält, denn 1. dürfte der Phenylrest sich nicht an der Polymerisation betheiligen, und 2. können wir unmöglich annehmen, dass unter den vorliegenden Bedingungen eine Silicium-Bindung synthetisirt wird. Dass übrigens den die beiden SiO-Gruppen enthaltenden Körpern grosse Polymerisationsfähigkeit zugesprochen wird, kann man an den schönen Constitutionsformeln für die Silicate in zahlreichen Lehr- und Hand-Büchern der Mineralogie und auch Chemie erkennen; unseres Wissens liegt jedoch im Diphenylsilicon der erste Fall vor, bei welchem diese Fähigkeit experimentell sichergestellt ist.

Unsere in der ersten Mittheilung ausgesprochene Ansicht, dass das Auftreten der SiO-Gruppe die Krystallisationsfähigkeit vermindert, erleidet keine Aenderung, da durch den trimolekularen Zustand die Wirkung der SiO-Gruppe aufgehoben erscheint.

Analogien des Diphenylsilicons mit dem Benzophenon haben wir nicht auffinden können; ebenso wenig konnten wir ein Hydrazon oder Additionsproducte mit Phosphorsäure bezw. Arsensäure erhalten.

Experimentelles

(nach Versuchen von F. Eduardoff).

Diphenyl-silicon, $[(C_6H_5)_2SiO]_3$, gelatinös.

Dieses Product entsteht leicht beim Erhitzen von Diphenylsilicol, $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$, vom Schmp. 138—139° auf 140°. Die vollständige Entwässerung ist nach Wägungs-Controllversuchen nach 3—4 Stunden meistens erreicht. Schmp. 105—110°. Löslich in Chloroform, Benzol, Aether.

Zur Siliciumbestimmung wurde mit concentrirter Schwefelsäure abgeraucht.

0.3280 g Sbst.: 0.0987 g SiO_2 . — 0.2872 g Sbst.: 0.0863 g SiO_2 .

$C_{12}H_{10}SiO$. Ber. Si 14.31. Gef. Si 14.14, 14.10.

Die Molekulargewichtsbestimmung dieser Gelatine bietet insofern einige Schwierigkeit, als die Substanz nicht zu reinigen ist. Daher wurde als Ausgangsproduct nur reinstes Silicol, Schmp. 138°, angewandt und dies bis zur Gewichtsconstanz auf 140° erhitzt. Von fünf Versuchen, die wir angestellt haben, sprechen nur folgende zwei einigermaassen für ein dreifaches Molekül:

Angew. Sbst.	Lösungsmittel (Benzol)	Gefrierpunkts- erniedrigung	Molekulargew.	
			Gef.	Ber. für
0.2737 g	19.66 g	0.100°	696	$[(C_6H_5)_2SiO]_3$
0.2738 »	19.35 »	0.105°	673	595.2

Diphenylsilicon, $[(C_6H_5)_2SiO]_3$, krystallinisch.

Ist die oben erwähnte Gelatine aus reinstem Diphenylsilicol dargestellt, so genügt die Berührung mit einem Tropfen Essigsäureanhydrid oder absolutem Alkohol, um die ganze Masse alsbald zum Erstarren zu bringen. Falls diese Bedingung jedoch nicht erfüllt ist, hat man mit den genannten Lösungsmitteln kurze Zeit zu kochen und erhält aus ihnen nach dem Erkalten durchsichtige, brüchige Platten, die, aus Chloroform und Ligroïn (30—50°) umkrystallisirt, in glashellen flachen Prismen vom Schmp. 183° erhalten werden (rasches Erhitzen ist erforderlich). Sie sind leicht löslich in Chloroform, Aether, Benzol, aus denen sie sich nach dem Abdunsten des Lösungs-

mittels zum Theil wieder gelatinös abscheiden, schwer in Alkohol, Eisessig, Essigsäureanhydrid löslich.

Zur Analyse wurde immer aus Chloroform und Ligroin umkrystallisirt.

1. Product aus Gelatine + Essigsäureanhydrid.

0.1260 g Sbst.: 0.0385 g SiO₂. — 0.1306 g Sbst.: 0.0396 g SiO₂.

C₁₂H₁₀OSi. Ber. Si 14.31. Gef. Si 14.36, 14.24.

2. Product aus Gelatine + Alkohol.

0.1476 g Sbst.: 0.0442 g SiO₂.

Ber. Si 14.31. Gef. Si 14.02.

3. Man kann diesen Körper auch bequem aus dem Diphenylsilicol direct durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhalten. Das wie oben gereinigte Product vom Schmp. 188° ergab folgende Werthe.

0.1363 g Sbst.: 0.0422 g SiO₂. — 0.1632 g Sbst.: 0.4329 g CO₂, 0.0762 g H₂O. — 0.1711 g Sbst.: 0.4549 g CO₂, 0.0793 g H₂O.

C₁₂H₁₀OSi. Ber. Si 14.31, C 72.58, H 5.04.

Gef. » 14.52, » 72.34, 72.50, » 5.20, 5.15.

Molekulargewichtsbestimmung der bei 188° schmelzenden Krystalle.

Angew. Sbst.	Lösungsmittel	Gefrierpunkts- erniedrigung	Molekulargew.	
			Gef.	Ber. für
0.2466 g	Benzol 25.30 g	0.08°	609	[(C ₆ H ₅) ₂ SiO] ₃
0.3316 »	27.57 »	0.10°	601	595.2

Dibenzyl-silicol, (C₆H₅.CH₂)₂Si(OH)₂.

Zu 3 Mol.-Gew. Benzylmagnesiumchlorid in absolutem Aether giebt man langsam in der Kälte ein Mol.-Gew. Siliciumtetrachlorid hinzu und lässt, nachdem die Reaction vorbei ist, noch mindestens 5 Stunden stehen. Hiernach wird auf Eis gegossen und ausgeäthert. Das Experiment ist gut gelungen, wenn der Verdunstungsrückstand des Aethers vollständig krystallinisch ist. Diesen Krystallbrei reinigt man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol + Ligroin und kann auf diese Weise seinen Schmelzpunkt bis auf 76° herabdrücken. Da als Verunreinigung hauptsächlich Tribenzylsilicol in Betracht kommt, sind höher schmelzende Producte als unrein zu betrachten. Löslich in Aether, Benzol, Chloroform. Unlöslich in Ligroin und Wasser, Ausbeute gering. Die Schwierigkeit, den Körper absolut rein in grösseren Mengen darzustellen, hat uns bisher verhindert, die Wasserabspaltung, die bei höherer Temperatur einzutreten scheint, näher zu untersuchen.

0.1520 g Sbst.: 0.0385 g SiO₂. — 0.1497 g Sbst.: 0.0384 g SiO₂. — 0.1547 g Sbst.: 0.0390 g SiO₂. — 0.1013 g Sbst.: 0.2564 g CO₂, 0.0604 g H₂O. — 0.1080 g Sbst.: 0.2731 g CO₂. — 0.1177 g Sbst.: 0.0726 g H₂O.

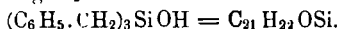


Ber. Si 11.62, C 68.73, H 6.54.
 Gef. » 11.84, 11.99, 11.82, » 69.00, 68.96, » 6.62, 6.80.

Tribenzyl-silicol, $(\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2)_3\text{Si}.\text{OH}$

Zu 4 Mol.-Gew. Benzylmagnesiumchlorid in absolutem Aether wird ein Mol.-Gew. Siliciumchlorid langsam zugegeben. Alsdann überlässt man das Gemisch am besten noch mehrere Tage sich selbst und kocht es vor der Weiterverarbeitung noch einige Stunden. Nach dem Abgiessen auf Eiswasser, Ausäthern und Verdunsten des Letzteren hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand, welcher, aus wenig heissem Alkohol oder aus Chloroform + Ligroin mehrmals umkrystallisirt, als lange, weisse Nadeln vom Schmp. 106° erhalten wird. Ausbeute gut.

0.1699 g Sbst.: 0.0330 g SiO_2 . — 0.1561 g Sbst.: 0.0306 g SiO_2 . —
 0.1055 g Sbst.: 0.3058 g CO_2 , 0.0667 g H_2O . — 0.1066 g Sbst.: 0.3066 g CO_2 ,
 0.0660 g H_2O .



Ber. Si 8.92, C 79.14, H 6.91.
 Gef. » 9.13, 9.22, » 79.05, 78.43, » 7.02, 6.91.

Zürich, 29. November 1905. Chem. Inst. der Univ.

721. Jakob Meisenheimer und Friedrich Heim: Zur Bestimmung der Salpeter- und salpetrigen Säure.

(Eingegangen am 14. December 1905.)

Einige Bemerkungen des Hrn. F. Raschig (diese Berichte 38, 3911 [1905]) anlässlich der oben genannten Veröffentlichung (diese Berichte 38, 3834 [1905]) nöthigen uns zu einer Erwiderung. Dem aufmerksamen Leser unserer Mittheilung wird es nicht entgangen sein, dass die dort beschriebene Methode nicht dem »Bedürfniss nach neuen Verfahren« zur Ermittlung der salpetrigen Säure entsprungen ist, sondern vornehmlich die Bestimmung von Salpeter- und salpetriger Säure nebeneinander bezweckt, was im Schlusssatze nachdrücklich hervorgehoben ist. Für diesen Zweck kann die bereits von A. R. Leeds¹⁾ und l. c. wieder von Hrn. F. Raschig angegebene Titration mit Thioisulfat nicht in Betracht kommen.

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 18, 536 [1879].