gegen Alkalien indifferent verhalten. Das Product, das durch Wasseraustritt aus dieser secundären Basis entsteht (wenigstens gilt dieß für das Oxäthentoluidin), ist weder ein Monamin, noch ein secundäres Amin, sondern ein tertiäres Dianin.

Schließlich sei es mir gestattet, Herrn Professor Ladenburg für die so lichtvollen Rathschläge, die er mir stets in zuvorkommenster Weise zu Theil werden liefs, meinen Dank auszusprechen.

Kiel, im Februar 1874.

---

3. Ueber neue Siliciumverbindungen;

von A. Ladenburg.

(Eingelaufen den 16. Mai 1874.)

---

1. Einwirkung von Zinkäthyl auf Kieselsäuremethylether.

Vor einiger Zeit habe ich unter dem Titel „Reductionsproducte des Kieselsäureäthers“ eine Reihe von Körpern beschrieben*), welche durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Kieselsäureäther erhalten worden waren und sich von diesem durch einen geringeren Gehalt an Sauerstoff unterschieden. Deshalb war auch der obenerwähnte Titel gewählt worden, während schon damals darauf hingewiesen wurde, daß noch nicht angenommen werden dürfe, die Reaction bestehe nur in einer Sauerstoffentziehung, sie konnte auch durch einen Austausch der Gruppe C_2H_5 gegen OC_2H_5 zu Stande gekommen sein. Das Letztere war sogar das Wahrscheinlichere, da Frankland**) in einem ähnlichen Fall schon früher gezeigt hatte,

---

*) Diese Annalen 164, 300.

**) Daselbst 134, 129.

dafs die Reaction als doppelter Austausch aufzufassen sei. Die Entscheidung war hier ganz ähnlich zu geben, wie sie der eben genannte Forscher damals erlangt hatte, nämlich durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Kieselsäureäther oder von Zinkäthyl auf Kieselsäuremethyläther.

Ich wählte den letzteren Weg. Die Reaction konnte dann nach einer der zwei folgenden Gleichungen vor sich gehen :

oder

Der Versuch bewies, dafs die Gleichung II den thatsächlichen Verhältnissen entspricht.

Zur Darstellung von Kieselsäuremethyläther liefs ich, um die Bildung der Salzsäure, die wahrscheinlich zersetzend wirkt, zu vermeiden, zunächst SiCl_4 auf trockenes Natriummethylat reagiren. Doch war bei dieser Methode die Ausbeute so schlecht, dafs ich wieder zu der gebräuchlichen, von Friedel und Crafts *) herrührenden Darstellungsart zurückkehrte. Der Methylalkohol, den ich allerdings nicht wie die genannten Forscher vorher in Oxaläther verwandelt hatte, war durch Destillation gereinigt und dann durch Erhitzen mit CaO und mit Polykieselsäuremethyläther von Wasser befreit. Dieser Alkohol wurde zu dem auf -10° abgekühlten SiCl_4 tropfen lassen, die nach Beendigung der Einwirkung noch absorbirte HCl durch einen Strom sorgfältig getrockneter Kohlensäure verdrängt und dann destillirt. So wurden etwa 60 pC. der theor. Menge an reinem, zwischen 119° und 123° siedendem Kieselsäuremethyl gewonnen.

40 Grm. dieses Aethers wurden in einem durch Rohr mit einem aufsteigenden Kühler verbundenen Rundkolben mit 24 Grm. Zinkäthyl gemischt, gelinde erwärmt und nach und

---

*) Diese Annalen **136**, 203

nach 12 Grm. trockenes Natrium eingetragen. Die Einwirkung war sehr heftig und von einer schwachen Gasentwicklung begleitet. Nach beendigtem Eintragen des Natriums wurde das Erwärmen noch längere Zeit fortgesetzt, bis schliesslich die Gasentwicklung sehr unbedeutend wurde. Nun wurde destillirt und das erhaltene Product abermals mit 7 Grm. Zinkäthyl und 4 Grm. Natrium wie oben behandelt. Die jetzt abdestillirte Flüssigkeit wurde etwa 10 mal destillirt, um sie von kleinen Mengen Zinkäthyl und Kieselsäuremethyläther zu trennen. So gelang es, eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 125° bis 126° zu isoliren, deren Zusammensetzung durch Verbrennung und Dampfdichte festgestellt wurde :

- I. 0,2103 Grm. Substanz gaben 0,5067 CO_2 und 0,1788 H_2O .
 II. 0,2078 Grm. Substanz gaben 0,3018 CO_2 und 0,1756 H_2O .

	Gefunden		Berechnet für $\text{SiC}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$
	I.	II.	
C	39,77	39,55	40,00
H	9,45	9,34	9,33.

Die Dampfdichte wurde nach Hofmann's Methode im Paratoluidindampf ausgeführt :

Es war das Gewicht der Substanz	0,1068 Grm.
Volum bei 197°	79,3 CC.
Quecksilberhöhe bei 27°	340 MM.
Quecksilberhöhe bei 197°	140,0 MM.
Barometer bei 17°	748,1 MM.
Luftdruck bei 22°	2 MM.
Volum dieser Luft	37 CC.
Dampfspannung	252,4 MM.

Gefundene Dampfdichte $156,3^0$ *), die Formel verlangt $150,0^0$.

---

*) Durch einen Rechenfehler findet sich in einer vorläufigen Mittheilung (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 14, 1081) 186,9 angegeben.

Diese Verbindung, der ich den Namen *Orthosilicopropionsäuremethylläther* beilege, hat bei 0° ein spec. Gewicht von 0,9747 und besitzt einen dem Orthosilicopropionsäureäthyläther ähnlichen Geruch. Durch diese beiden Eigenschaften unterscheidet sie sich wesentlich von dem Kieselsäuremethylläther, mit dem sie einen nahezu gleichen Siedepunkt hat, dessen spec. Gewicht aber 1,0589 beträgt. In Wasser ist sie unlöslich, wird aber nach und nach durch dasselbe zerlegt, mit Alkohol und Aether ist sie mischbar. In den sonstigen Eigenschaften gleicht sie dem homologen Silicopropionsäureäther doch ist sie gegen Ammoniak und Wasser weniger beständig als dieser. Durch bei 127° siedende wässrige Jodwasserstoffsäure entsteht sofort heftige Reaction, unter Abscheidung eines festen Körpers, der offenbar als Silicopropionsäure angesehen werden darf. Um größere Mengen derselben aus dem Aether zu gewinnen habe ich diesen etwa 24 Stunden mit verdünntem Ammoniak stehen gelassen, wodurch die ganze Masse in eine Gallerte verwandelt worden war, welche gewaschen und getrocknet als ein weißes, in Aether und Wasser unlösliches Pulver erhalten wurde. Eine Si-Bestimmung derselben ergab 32,25 pC. Si, während die Formel $\text{SiC}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}$ 31,11 pC. Si verlangt, so daß nahezu reine Silicopropionsäure vorlag *).

Hierdurch ist aber der Nachweis geliefert, daß die oben erwähnte Verbindung wirklich als ein Aether der Silicopropionsäure aufgefasst werden muß und daß ihr die rationelle Formel $\text{SiC}_2\text{H}_5(\text{OCH}_3)_3$ zukommt. Damit ist denn auch die oben angeregte Frage nach der Wirkungsweise des Zinkäthyls entschieden. Dasselbe ist *nicht* als Reductionsmittel aufzu-

---

*) Es darf hier wohl daran erinnert werden, daß es mir auch früher nicht möglich gewesen ist durch directe Zerlegung des Aethers die Säure frei von Kieselsäure zu erhalten und daß die reine Säure nur aus dem Chlorid gewonnen werden konnte.

fassen, sondern es findet ein Austausch zwischen den mit dem Zink und den mit dem Silicium verbundenen Radicalen statt, genau ebenso, wie Frankland die Reaction bei den Borsäureäthern deuten konnte. Danach wird man wohl auch annehmen dürfen, daß die Einwirkung des Zinkäthyls auf den Orthoameisenäther, die ich früher beschrieben habe *), in derselben Weise aufzufassen ist.

Das Resultat dieser Untersuchung deutet den Weg an, auf dem man der Silicopropionsäure homologe Verbindungen gewinnen kann, nämlich durch Zersetzung des Kieselsäureäthers durch die Zinkverbindungen anderer Alkoholradicale. Ein solcher Körper, die Silicoessigsäure, soll im Folgenden beschrieben werden.

II. *Silicoessigsäure.*

Wie aus dem Obigen hervorgeht, bedurfte ich zu diesen Versuchen des Zinkmethyls. Die Darstellung dieses Körpers, über welche viele Vorschriften gegeben wurden, geschah bisher stets bei erhöhtem Druck in zugeschmolzenen Röhren oder Digestoren. Eine solche Methode ist, wenn wie in dem vorliegenden Fall der Vorgang von einer Gasentwicklung begleitet wird, stets unangenehm mitunter nicht gefahrlos. Deshalb habe ich viele Versuche gemacht, sie durch eine andere zu ersetzen, bei welcher in offenen Gefäßen gearbeitet werden kann und ich bin schließlich bei einem wie mir scheint ausgezeichneten Verfahren stehen geblieben, durch welches die Darstellung des Zinkmethyls eben so einfach wird, wie die des Zinkäthyls.

Man verfährt in folgender Weise: In einen mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben bringt man Jodmethyl (120 Theile), Zinkfeile (90 Theile), etwas 1 procentiges Natrium-

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 752.

amalgam (100 Theile) und einige Tropfen Essigäther. Das obere Ende des Kühlers verbindet man mit einem Rohr, das in eine etwa 40 Ctm. hohe Quecksilberschicht taucht und erhitzt den Kolben im Wasserbad zunächst gegen 45°, dann allmählich höher. Nach 36 Stunden war die Temperatur des Bads bis auf 90° gestiegen und der Inhalt des Kolbens war vollständig erstarrt. Die Gasentwicklung, die überhaupt nur mäßig war, hatte ganz aufgehört. Das Product wurde nun der Destillation aus dem Oelbad unterworfen und dann über freiem Feuer rectificirt *). Die ganze Menge destillirte constant bei 47°. Frankland und Duppa **) geben für den Siedepunkt des reinen Zinkmethyls 46° an. Nichtsdestoweniger enthält das von mir gewonnene Product noch Jod, wird aber für die meisten Zwecke ohne weiteres verwendbar sein. Die Ausbeute ist der theoretischen sehr nahe.

Zinkmethyl wirkt auf Kieselsäureäther selbst beim Kochen nicht ein, auch nach Zusatz von Natrium läßt sich keine Reaction herbeiführen. Ich mußte mich daher entschließen, die beiden Körper in verschlossenen Gefäßen aufeinander wirken zu lassen. Sechs Röhren wurden je mit 15 Grm. Kieselsäureäther und 10 Grm. Zinkmethyl beschickt und dann zugeschmolzen. Sie wurden zunächst einige Stunden auf 120° erhitzt und nach dem Erkalten geöffnet, dann auf 160°, auf 200°, 250°, 290°, 295° und 300° erhitzt und jedesmal nach einigen Stunden geöffnet, um die entstandenen Gase zu entfernen. Trotzdem explodirten vier Röhren, so daß nur der Inhalt zweier zur weiteren Verarbeitung benutzt werden konnte.

Die Röhren enthielten neben einer Flüssigkeit schöne, oft ganz regelmäsig ausgebildete glänzende Krystalle, die sobald

---

*) Die Verdrängung der Luft durch einen indifferenten Gasstrom kann bei Anwendung langhalsiger Kolben ohne Verlust umgangen werden.

**) Diese Annalen 130, 117.

sie an die Luft kamen trübe wurden und sich zerlegten. Durch Wasser wurden sie unter heftigem Aufbrausen und Abscheidung von ZnO zersetzt, so daß ich nicht anstehe, sie als Zinkmethyläthylat aufzufassen.

Das flüssige Product der Reaction wurde der fractionirten Destillation unterworfen, wodurch die Abscheidung einer zwischen 146° und 151° siedenden Substanz gelang. Diese lieferte bei der Verbrennung folgende Zahlen :

- I. 0,1541 Grm. Substanz gaben 0,2697 CO₂ und 0,1463 H₂O.
- II. 0,1398 Grm. Substanz gaben 0,2433 CO₂ und 0,1256 H₂O.
- III. 0,1525 Grm. Substanz gaben 0,2658 CO₂ und 0,1458 H₂O.

	Gefunden			Berechnet für SiC ₇ H ₁₈ O ₃
	I.	II.	III.	
C	47,72	47,45	47,47	47,20
H	10,55	9,98	10,61	10,11.

Die Formel SiC₇H₁₈O₃ wurde durch die Dampfdichtebestimmung bestätigt, welche im Dampf von Paratoluidin nach Hofmann's Methode ausgeführt wurde. Sie ergab die Zahl 187,0, während die Formel 178,0 verlangt.

Dabei war das Gewicht der Substanz	0,0743 Grm.
Volum bei 197°	66,0 CC.
Quecksilberhöhe bei 22°	260 MM.
Quecksilberhöhe bei 197°	316 MM.
Barometer bei 18,5°	762,7 MM
Luftdruck bei 22°	1,7 MM.
Dampfdruck	176,3 MM.

Dem neuen Körper gehört offenbar die Constitutionsformel SiCH₃(OC₂H₅)₃ zu. Er ist entstanden nach der Gleichung :

Ich gebe ihm den Namen *Orthosilicocessigäther*. Sein spec. Gewicht beträgt bei 0° 0,9283. Er ist in Wasser unlöslich und wird langsam durch dasselbe zerlegt, auch beim Stehen an feuchter Luft wird er verändert. Mit Alkohol ist er mischbar und verhält sich überhaupt dem homologen Silicopropionäther analog. Er wird eben so wie dieser durch

wässeriges Ammoniak und durch Jodwasserstoffsäure zerlegt, doch liefert er bei diesen Zersetzungen einen von der Silicopropionsäure verschiedenen Körper, die *Silicoessigsäure*. Zur Darstellung derselben habe ich den Aether durch Zutropfen von bei 127° siedender HJ zersetzt und nachträglich zur Vollendung der Reaction gelinde erwärmt. Es entsteht hierbei ein fester Körper, der durch Filtriren getrennt und zunächst mit NH_3 und dann mit Wasser gewaschen und schliesslich getrocknet wurde. Er stellte dann ein weisses amorphes Pulver dar, welches beim Erhitzen unter Hinterlassung von SiO_2 verbrannte. Die Analysen gaben folgende Resultate :

I. 0,2179 Grm. Substanz bei 100° getrocknet gaben nach dem Glühen, Schmelzen mit Soda und Abscheidung der SiO_2 , 0,1814 SiO_2 .			
II. 0,2289 Grm. Substanz bei 110° getrocknet gaben bei derselben Behandlung 0,1910 SiO_2 .			
III. 0,2199 Grm. Substanz bei 110° getrocknet gaben 0,1205 CO_2 und 0,0850 H_2O .			
	I. bei 100° getrocknet	II. bei 110° getrocknet	III. bei 110° getrocknet
Si	38,85	39,81	—
C	—	—	14,95
H	—	—	4,29.
	Berechnet für $\text{SiCH}_3\text{O}_2\text{H}$	Berechnet für $(\text{SiCH}_3\text{O})_2\text{O}$	
Si	36,84	41,79	
C	15,71	17,91	
H	5,26	4,47.	

Aus diesen Resultaten glaube ich schliessen zu sollen, dass die Silicoessigsäure schon bei 100° sich theilweise in das Anhydrid verwandelt und dass die vorliegende Substanz mit etwas Kieselsäure verunreinigt ist, von welcher sie, da sie ebenso wie die Silicopropionsäure in Aether unlöslich, nicht zu trennen ist. Jedenfalls aber halte ich durch diese Untersuchung die Existenz der Silicoessigsäure und ihre Aehnlichkeit mit der Silicopropionsäure aufser Frage gestellt.

Hier möchte ich dann noch die Bemerkung einschalten, daß es sich vielleicht empfehlen würde, die Nomenclatur dieser Si-haltigen Säuren dahin abzuändern, daß man

für HSiO_3H den Namen Siliconsäure (früher Silicoameisensäure),
für $\text{CH}_3\text{SiO}_2\text{H}$ den Namen Methylsiliconsäure (früher Silicoessigsäure),
für $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_2\text{H}$ den Namen Aethylsiliconsäure (früher Silicopropionsäure) einführt.

III. Siliciumphenylverbindungen.

Siliciumverbindungen mit aromatischen Radicalen waren bisher unbekannt. Zur Gewinnung solcher Körper habe ich viele vergebliche Versuche gemacht, die theils erfolglos, anderntheils zu unbestimmte Resultate gaben, um aus denselben irgend welche Schlüsse zu ziehen. Ich stehe deshalb davon ab sie hier zu erwähnen.

Erst neuerdings ist es mir geglückt eine Methode zu finden, welche mit verhältnißmäßiger Leichtigkeit erlaubt, derartige Körper darzustellen. Dieselbe besteht in der Einwirkung von Quecksilber-Phenyl, -Tolyl u. s. w. auf das Chlorsilicium, wobei die Reaction nach folgender Gleichung verläuft :

Das Quecksilberphenyl, das zu den folgenden Versuchen benutzt wurde, war nach der Vorschrift von Otto und Dreher*) bereitet worden und ich kann die Angaben dieser Chemiker bestätigen. Was die Ausbeute betrifft, über welche diese keine Mittheilung machen, so bleibt dieselbe weit hinter der theoretischen zurück, sie beträgt höchstens 30 pC. des angewandten Brombenzols. Aus 5 Pfund des letzteren habe ich etwa 700 Grm. Quecksilberphenyl erhalten **).

*) Diese Annalen 154, 93.

**) Ich will nicht unerwähnt lassen, daß das Quecksilberphenyl auf mich eine ganz specifische Wirkung ausübte, indem es meine Gesichtshaut namentlich an den Augen in sehr störender Weise

Das zu den folgenden Versuchen benutzte Quecksilberphenyl mußte selbstverständlich vorher zur Entfernung des etwa anhängenden Alkohols oder Benzols auf 100° erwärmt werden. Die Einwirkung auf SiCl_4 erfolgt erst beim Erhitzen auf 300° in zugeschmolzenen Röhren. Jedes Rohr wurde gewöhnlich mit 30 Grm. Quecksilberphenyl und 15 Grm. SiCl_4 beschickt. Bei der Zersetzung treten keine Gase auf. Der Röhreninhalt wurde in einen Kolben gebracht und dann mittelst eines Sandbads der Destillation unterworfen. Das so gewonnene Product muß wiederholt fractionirt werden, um den neugebildeten Körper von noch vorhandenem Chlorsilicium- und Quecksilberphenyl abzuscheiden. Das letztere ist ziemlich schwierig, da die Spannkraft des Quecksilberphenyls bei 197°, dem Siedepunkt der erhaltenen Flüssigkeit, sehr beträchtlich zu sein scheint. Diese ist daher meist durch ausgeschiedenes Quecksilberphenyl trübe. Ganz frei davon kann man sie erhalten, wenn man sie in ein Kältegemisch bringt und nach einigem Stehen von den abgeschiedenen Quecksilberphenylkrystallen abgießt.

Die so erhaltene Flüssigkeit ist farblos, raucht schwach an der Luft, besitzt ein starkes Lichtbrechungsvermögen, löst sich unverändert in Aether und Chloroform, riecht schwach, aber dem Chlorsilicium ähnlich, verbrennt mit stark rufsender, grün gesäumter Flamme unter Hinterlassung von SiO_2 und siedet bei 197° ohne Zersetzung. Ihre Zusammensetzung wurde durch die folgenden Analysen festgestellt. Dabei wurde die Chlorbestimmung in der Weise ausgeführt, daß die Substanz in einem zugeschmolzenen Glaskügelchen abgewogen und dieses dann in einen gut schließenden Stöpselcylinder gebracht wurde, welcher etwas verdünntes Ammoniak enthielt. Nach

---

irritirte. Ich war schließlich gegen den Körper so empfindlich geworden, daß ich den Aufenthalt in Räumen, in denen damit gearbeitet wurde, nicht mehr ertragen konnte.

Aufsetzen des Glasstöpsels ward durch Schütteln das Kügelchen zertrümmert und nach Beendigung der Reaction der Inhalt in eine Platinschale gespült, dort zur Trockne gebracht und nach dem Zusatz von Wasser von den zurückbleibenden Glassplittern und der Silicobenzoësäure filtrirt. Im Filtrat wurde das Chlor wie gewöhnlich bestimmt. — Bei den Si-Bestimmungen wurde die Substanz in offenen Kügelchen gewogen, dann durch Erwärmen des letzteren in ein etwas Wasser enthaltendes Stöpselglas getrieben, darin längere Zeit verschlossen stehen gelassen und die Zersetzung durch Schütteln und schwaches Erwärmen beschleunigt. Der Inhalt des Stöpselglases wurde dann in eine Platinschale gebracht, Ammoniak zugesetzt und auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft. Hierauf wurde nach Wasserzusatz filtrirt und die so abgeschiedene Silicobenzoësäure im Platintiegel geglüht. Da hierbei der Kohlenstoff niemals vollständig verbrannt wird, so wird dann nach Zusatz von Soda geschmolzen, die Masse in H_2O aufgelöst, HCl und NH_4Cl hinzugefügt und zur Trockne gebracht, dann von neuem in H_2O gelöst, die SiO_2 abfiltrirt und gewogen. — Eine Chlor- und Siliciumbestimmung derselben Portion ist mir nicht gelungen.

- I. 0,2349 Grm. Substanz gaben 0,4682 $AgCl$ und 0,0032 Ag .
- II. 0,2396 Grm. Substanz gaben 0,4783 $AgCl$ und 0,0022 Ag .
- III. 0,1889 Grm. Substanz gaben 0,0520 SiO_2 .
- IV. 0,1704 Grm. Substanz gaben 0,3135 CO_2 und 0,0416 H_2O .
- V. 0,1809 Grm. Substanz gaben 0,2247 CO_2 und 0,0447 H_2O .

	I.	II.	III.	IV.	V.	Berechnet für $SiCl_3C_6H_5$
Cl	10,78	49,64	—	—	—	50,96
Si	—	—	12,84	—	—	12,24
C	—	—	—	34,18	33,88	34,04
H	—	—	—	2,69	2,74	2,36

Zur Bestätigung der Formel $SiCl_3C_6H_5$ dient die Dampfdichtebestimmung, welche die Zahl 219,9 ergab, während das

durch die Formel bestimmte Moleculargewicht 211,5 beträgt. Dabei war

Das Gewicht der Substanz	0,1125 Grm.
Dampfvolum bei 197°	71,7 CC.
Quecksilber bei 20°	350 MM.
Quecksilber bei 197°	181 MM.
Barometer bei 9°	758 MM.
Lufttruck bei 21°	6,6 MM.
Volum dieser Luft	43,1 CC.
Dampfspannung	209,0 MM.

Die Verbindung ist daher als *Siliciumphenylchlorid* $\text{SiC}_6\text{H}_5\text{Cl}_3$ aufzufassen und entstanden durch Vertretung von 1 Atom Cl in SiCl_4 durch C_6H_5 . Sie zerlegt sich langsam beim Stehen an der Luft, rascher wenn sie mit Wasser, namentlich wenn dieses Alkali enthält, zusammengebracht wird. Auch Alkohol wirkt auf die Verbindung in der Kälte ein, während sie durch Zinkäthyl erst beim Erhitzen damit zerlegt wird. Bei allen diesen Reactionen verhält sich das Siliciumphenylchlorür dem Siliciumchlorür ähnlich, wie die folgenden Gleichungen veranschaulichen :

Die so entstehenden Zersetzungsproducte Orthosilicobenzoëäther, Silicobenzoësäure und Siliciumphenyläthyl sollen im Folgenden beschrieben werden.

Zur Darstellung des genannten Aethers verfährt man wie bei der Gewinnung von Kieseläther, d. h. man läßt die von der Theorie verlangte Menge von reinem und wasserfreiem (mit Kieseläther erhitztem) Alkohol zu Siliciumphenylchlorür tropfen und reinigt durch Destillation. Fast die ganze Menge siedet zwischen 234° und 237°, nach wenigen Rectificationen

erhält man ein constant bei 235° siedendes Product, von dem folgende Analysen ausgeführt wurden :

- I. 0,1591 Grm. Substanz gaben 0,3494 CO₂ und 0,1238 H₂O.
 II. 0,1507 Grm. Substanz gaben 0,3296 CO₂ und 0,1172 H₂O.

	I.	II.	Berechnet für SiC ₆ H ₅ (OC ₂ H ₅) ₃
C	59,88	59,65	60,00
H	8,64	8,64	8,38.

Diese Verbindung, für welche die Namen *Orthosilicobenzoäther* oder *Orthophenylsiliconäther* in Vorschlag gebracht werden, ist eine Flüssigkeit von ätherischem und gleichzeitig stechendem Geruch, der selbst beim Erwärmen der Substanz mit Alkohol nicht verschwindet. Das spec. Gewicht bei 0° ist 1,0133, bei 10° 1,0055. Sie ist in Alkohol und Aether unverändert löslich, beim Schütteln mit Wasser, wovon sie nicht aufgenommen wird, verwandelt sie sich theilweise in eine syrupöse, hochsiedende Flüssigkeit, die wohl als Polyverbindung aufgefaßt werden kann. Eine vollständige Zersetzung erfährt der Aether durch bei 127° siedende Jodwasserstoffsäure. Die Reaction, welche unten bei der Darstellung der Silicobenzoätsäure beschrieben werden soll, verläuft nach der Gleichung

Die *Silicobenzoätsäure* oder *Phenylsiliconsäure* SiC₆H₅O₂H kann entweder aus dem Chlorür durch Zersetzung mit Ammoniak oder aus dem Aether durch Behandlung mit HJ erhalten werden.

Zur Darstellung derselben nach der ersten Methode läßt man Siliciumphenylchlorür tropfenweise in verdünntes aber überschüssiges Ammoniak fallen und befördert die Zersetzung durch Schütteln oder Rühren. Die ausgeschiedene Säure wird mit Aether aufgenommen und durch Verdunstung desselben rein erhalten.

Nach der zweiten Methode bringt man allmähig bei 127° siedende Jodwasserstoffsäure zu dem Phenylsiliconäther, der

sich dadurch unter Freiwerden von Wärme zerlegt. Das Auftreten von JC_2H_5 ist schon durch den Geruch nachweisbar. Daneben scheidet sich eine harte Masse ab, die filtrirt und mit Ammoniak bis zur vollständigen Entfernung des Jods gewaschen, dann in Aether gelöst und durch Verdunstung desselben rein erhalten wird.

Die Reinigung der Silicobenzoësäure kann auch in der Weise vorgenommen werden, daß man die durch directe Zersetzung aus Chlorür oder Aether erhaltene Substanz in absolut alkoholischem Kali löst, in die Lösung trockene CO_2 leitet, das ausgeschiedene Kaliumcarbonat abfiltrirt, mit absolutem Alkohol auswäscht und die alkoholische Lösung auf dem Wasserbad verdunstet.

Die Silicobenzoësäure hinterbleibt aus ätherischer Lösung als durchsichtige, erstarrten Glastropfen ähnliche Masse. Aus Alkohol wird sie zunächst als Syrup erhalten, der erst beim weiteren Eintrocknen zu einer festen Masse erstarrt. Die einmal abgeschiedene Säure löst sich in Alkohol nur sehr wenig, ist dagegen in Aether noch immer leicht löslich. Nach dem Trocknen im luftleeren Raum gab dieselbe bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0,1389 Grm. Substanz gaben 0,2660 CO_2 und 0,0617 H_2O .

	Gefunden	Berechnet für $\text{SiC}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{H}$
C	52,24	52,17
H	4,93	4,35.

Die Silicobenzoësäure schmilzt bei 92° zu einer zähen Flüssigkeit, sie löst sich in wässerigem Kali und wird daraus durch verdünnte Salzsäure nicht gefällt, doch entsteht gewöhnlich eine schwache Trübung. Wird aber diese Lösung an der Luft stehen gelassen, so scheidet sich nach etwa 24 Stunden die Phenylsiliconsäure vollständig aus, so daß ein Versuch, sie auf ihre Dialysirbarkeit zu untersuchen, resultatlos verlief. Aus der sauren Lösung erfolgt durch Ammoniakzusatz die sofortige Abscheidung der Verbindung.

Wird die Lösung in überschüssigem Kali zur Trockne gedampft und dann in einem mit Kühler verbundenen Kolben einer höheren Temperatur ausgesetzt, so destillirt neben Wasser ein Oel, das schon durch den Geruch sich als *Benzol* kundgibt, dessen Natur aber durch Ueberführung in Nitrobenzol und Anilin ganz sicher gestellt wurde. Im Rückstand bleibt kiesels. Natron, so dafs die Zersetzung nach der Gleichung verläuft:

ganz analog der bekannten Spaltung der Benzoësäure

Die Darstellung von reinen Salzen der Phenylsiliconsäure gelang nicht. In Soda- und Barytlösungen ist dieselbe nicht löslich, dagegen, wie schon oben bemerkt, in alkoholischem Kali, so dafs das Kalisalz als in Alkohol löslich angesehen werden mufs. Wird diese Lösung durch Einleiten von CO_2 und Filtriren von Alkali befreit und bis zur Ausscheidung des Syrups verdunstet, so löst sich dieser gröfstentheils in Wasser wieder auf und liefert dann einen in verdünnter HNO_3 nicht leicht löslichen Niederschlag mit Silbernitrat. Derselbe gab übrigens bei der Analyse keine auf eine mögliche Formel stimmende Zahlen.

Nach dem Trocknen bei 100° stellt die Silicobenzoësäure ein weifses amorphes Pulver dar und ist dann in das Anhydrid $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO})_2\text{O}$ übergegangen, wie aus folgenden Analysen hervorgeht:

- I. 0,1212 Grm. Substanz gaben 0,2463 CO_2 und 0,0402 H_2O .
- II. 0,1265 Grm. Substanz gaben 0,2583 CO_2 und 0,0468 H_2O .
- III. 0,2777 Grm. Substanz gaben 0,1267 SiO_2 .

	I.	II.	III.	Berechnet für $(\text{SiC}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{O}$
C	55,40	55,68	—	55,81
H	4,51	4,24	—	3,88
Si	—	—	21,29	21,71

Das Anhydrid gleicht in den meisten Eigenschaften der Säure, nur ist die Löslichkeit, namentlich die in Alkohol, be-

deutend geringer, auch in Kali löst es sich langsamer. Beim Verbrennen verhält es sich ebenso wie das Hydrat, erzeugt eine leuchtende, stark rufsende Flamme und hinterläßt eine durch Kohle schwarz gefärbte Kieselsäure. Diese Kohle ist selbst bei starker Rothgluth im Sauerstoffstrom nicht verbrennlich, so daß bei den Si-Bestimmungen die nach dem Glühen zurückbleibende Masse mit Soda geschmolzen und daraus die SiO_2 wieder abgeschieden werden mußte.

Ich gehe nun zu der Zersetzung des Siliciumphenylchlorids durch Zinkäthyl über. Zur Ausführung der Reaction wurden die beiden Körper in etwa gleichen Mengen in zugeschmolzenen Röhren erhitzt und zwar zunächst einige Stunden auf 150° , nach dem Oeffnen ebensolang bei 160° und nach abermaligem Entlassen der Gase auf 165° , bis bei weiterem Erhitzen keine Gase mehr entstanden. Meist sind die Röhren dann von Krystallen erfüllt, die hauptsächlich aus ZnCl_2 , theilweise auch aus $\text{ZnC}_2\text{H}_5\text{Cl}$ bestehen. Der Röhreninhalt wird langsam in Wasser gebracht zur Zersetzung des überschüssigen $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, durch HCl das Zinkoxyd gelöst und das abgeschiedene Oel zweckmäßig nach Zusatz von etwas Aether getrennt, gewaschen, getrocknet und rectificirt. Nach mehreren Destillationen hat sich das Product in drei Theile gespalten, von welchen der mittlere weitaus überwiegend ist.

Dieser siedet bei 230° und besitzt die Formel $\text{SiC}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, wie die folgenden Analysen beweisen:

I. 0,1314 Grm. gaben 0,3622 CO_2 und 0,1264 H_2O .

II. 0,1249 Grm. gaben 0,3434 CO_2 und 0,1196 H_2O .

	I.	II.	Berechnet für $\text{SiC}_{11}\text{H}_{20}$
C	74,94	75,11	75,00
H	10,56	10,64	10,41.

Das *Siliciumphenyltriäthyl* ist eine farblose Flüssigkeit, deren Dampf dem Nelkenöl ähnlich, aber schwächer riecht, das in Wasser unlöslich, in Aether aber löslich ist. Es ver-

brennt mit leuchtender stark rufsender Flamme und hat ein spec. Gew. von 0,9042 bei 0°.

Die beiden anderen Reactionsproducte habe ich nicht rein erhalten können, da sie in zu geringer Menge auftraten. Doch habe ich aus dem unter 230° siedenden Antheil eine kleine Menge zwischen 147° und 152° überdestillirender Flüssigkeit erhalten, deren Geruch an den des Siliciumäthyls erinnerte, die ebenso wie dieses in concentrirter H_2SO_4 unlöslich ist und deren Zusammensetzung sich der von Siliciumäthyl nähert:

Angewandt 0,1525 Grm.; gefunden 0,3786 CO_2 und 0,1785 H_2O .

	Gefunden	berechnet
C	67,74	66,66
H	13,01	13,88.

Der über 230° übergehende Antheil destillirte etwa bis 315° ohne einen bestimmten Siedepunkt zu zeigen. Ich analysirte, um einen Anhalt über die Natur des Products zu erhalten, eine zwischen 305° und 315° siedende Flüssigkeit. Die Analyse gab folgende Resultate:

0,1224 Grm. Substanz gaben 0,8539 CO_2 und 0,0947 H_2O .

	Gefunden	Berechnet für $\text{SiC}_{16}\text{H}_{20}$
C	78,86	80,00
H	8,60	8,33.

Daraus scheint mir hervorzugehen, dass die Flüssigkeit nahezu reines Siliciumdiphenyldiäthyl $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ sei. Ueber die Eigenschaften dieser Verbindung habe ich keine weiteren Beobachtungen gemacht, da ich sie nicht im Zustande vollkommener Reinheit erhalten konnte. In Bezug auf ihre Entstehung glaube ich die Ansicht aufstellen zu sollen, die Substanz sei ein Zersetzungsproduct des oben beschriebenen Siliciumphenyltriäthyls nach der Gleichung:

Allerdings habe ich diese Ansicht nicht durch einen directen Versuch bewiesen, so dass auch die Auffassung noch möglich ist, wonach das Siliciumdiphenyldiäthyl aus dem Chlorür

$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, das Siliciumäthyl aus SiCl_4 durch die Einwirkung von Zinkäthyl entstanden sei. Doch möchte ich dem gegenüber geltend machen, daß ich bei der Darstellung des Siliciumphenylchlorürs niemals höher siedende Producte gefunden habe, welche auf die Existenz eines Siliciumdiphenylchlorürs schliessen ließen und daß das von mir zu diesen Reactionen benutzte Siliciumphenylchlorür durch Destillation von SiCl_4 befreit worden war.

Wenn ich nun wieder zu dem Hauptproduct der Einwirkung von Zinkäthyl auf Siliciumphenylchlorür, dem Siliciumphenyltriäthyl zurückkehre, so habe ich davon gröfsere Mengen dargestellt, weil ich die Hoffnung hatte, eine der durch die zwei folgenden Gleichungen veranschaulichten Reactionen realisiren zu können :

Leider haben sich meine Erwartungen nicht bestätigt und ich kann in dieser Beziehung nur erwähnen, daß ich weder durch sehr concentrirte Salpetersäure noch durch verdünntere eine Zersetzung in dem obigen Sinne herbeiführen konnte. Die erstere scheint eine viel tiefer greifende Einwirkung auszuüben, die Flüssigkeit färbt sich schwarz und der Geruch nach Nitrobenzol macht sich bemerkbar. Verdünnte Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht ein und beim Erwärmen verläuft die Zersetzung auch wieder unter Abspaltung der Phenylgruppe.

In concentrirtem H_2SO_4 löst sich das Siliciumphenyltriäthyl erst beim Erwärmen im Wasserbad. Die Lösung in Wasser gegossen scheidet ein siliciumhaltiges Oel ab, dessen Geruch deutlich an den von Thiäthylsilicol $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$ erinnerte. Die davon getrennte Flüssigkeit gab nach Neutralisation mit kohlensaurem Baryt Filtration und Eindampfen ein kry-

stallisirtes Barytsalz, das kein Silicium enthielt, so daß ich vermuthe, es habe folgende Zersetzung stattgefunden :

Brom wirkt auf Siliciumphenyläthyl erst beim Erwärmen. Die beiden Körper wurden in einem mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben erwärmt und dabei eine ziemlich heftige HBr-Entwicklung constatirt. Das zurückbleibende Product wurde mit Wasser und kohlensaurem Natron gewaschen, getrocknet und destillirt. Es fing schon bei 140° zu sieden an und die letzten Tropfen gingen bei 290° über. Das Hauptproduct siedete zwischen 270 und 280° , war brom- und siliciumhaltig und stellte ein Substitutionsproduct des Siliciumphenyltriäthyls dar; doch habe ich es nicht genauer untersucht, da ich mir von der Einwirkung des Chlors bessere Resultate versprach.

Zur Ausführung der Reaction leitete ich einen langsamen Chlorstrom in die Flüssigkeit und vermied durch zeitweises Kühlen zu heftige Einwirkung. Nach einiger Zeit wurde destillirt und das unter 250° Siedende von neuem mit Chlor behandelt. Schließlich wird nach dem Waschen mit wenig Wasser zur Entfernung der HCl und Trocknen über K_2CO_3 wiederholt fractionirt und so allerdings eine unverhältnißmäßig kleine Menge einer zwischen 260 und 265° siedenden Flüssigkeit erhalten, da auch hier wieder unter dem Siedepunkt des Siliciumphenyläthyls ein beträchtlicher Theil übergeht, über dessen Natur ich leider nichts Bestimmtes sagen kann. Die bei 260 bis 265° siedende Flüssigkeit hat die Formel $\text{SiC}_{12}\text{H}_{19}\text{Cl}$, wie aus den folgenden Analysen hervorgeht :

I. 0,1141 Grm. Substanz gaben 0,2678 CO_2 und 0,0879 H_2O .

II. 0,2228 Grm. Substanz gaben 0,1349 AgCl.

	Gefunden	Berechnet
C	63,97	63,71
H	8,50	8,34
Cl	14,92	15,40.

Der Körper ist also durch Substitution aus dem Siliciumphenyläthyl entstanden. Er ist in Wasser unlöslich und wird davon nicht zersetzt, er besitzt bei 0° ein spec. Gewicht von 1,0185, riecht schwach aromatisch, ist sehr dickflüssig und verbrennt mit rufsender, stark grün gesäumter Flamme unter Hinterlassung von SiO_2 . Um zu entscheiden, ob das Cl einen H der Aethylgruppen oder des Phenyls vertrete, liefs ich Kaliumacetat und Alkohol darauf einwirken. Aber selbst beim Erhitzen auf 250° gelang es mir nicht einen Essigäther zu erhalten, es war sogar möglich, einen Theil des unveränderten Chlorürs wieder zu gewinnen. (Gefunden 63,11 pC. C und 8,70 pC. H). Darnach scheint-es, als ob der Substanz die Constitutionsformel $\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ zukäme.

IV. *Siliciumtolylverbindungen.*

Zur Gewinnung dieser Körper schlug ich denselben Weg ein, der mich bei den Phenylverbindungen zum Ziel geführt hatte. Es handelte sich also zunächst um die Darstellung des Quecksilbertolyls. Dabei habe ich einige Erfahrungen gesammelt, die mit den Angaben von Dreher und Otto *) nicht übereinstimmen und die ich deshalb hier mittheile.

Die genannten Chemiker benutzten das Gemisch der durch Einwirkung von Brom auf Toluol entstehenden Monobromtoluole. Dessenungeachtet entsteht nach ihren Angaben nur ein Quecksilbertolyl, das bei 235° schmelzen und in rhombischen Tafeln krystallisiren soll. Wenn man nach der in der citirten Abhandlung beschriebenen Methode arbeitet, so erhält man bei der Krystallisation aus Benzol zunächst einen in verfilzten Nadeln krystallisirenden Körper, während aus der Mutterlauge tafelfartige Krystalle gewonnen werden. Beim Umkrystallisiren ändern die Nadeln ihre Form nicht und auch

---

*) *Dieses Annalen* **154**, 171.

ihren Schmelzpunkt nur sehr wenig. Dieser wurde schliesslich bei 238° gefunden. Die Analyse zeigte, dass der Körper rein war.

0.3345 Grm. Substanz gaben 0,5392 CO₂ und 0,1164 H₂O

	Gefunden	Berechnet für Hg(C ₇ H ₇) ₂
C	43,94	43,98
H	3,87	3,66.

Die tafelartigen Krystalle verwandelten sich bei weiteren Krystallisationen aus Benzol in grosse wasserhelle Krystalle, über deren Messung mir Herr Prof. Sadebeck folgende Mittheilungen gemacht hat :

„Krystallform, triklin. Verhältniss der Axen $a : b : c = 0,5051 : 0,5302 : 1$.

Das durch diese Axen bestimmte Grundoctaëder ist die herrschende Form, zu welchem nur noch die Basis hinzutritt, wie die Figur zeigt. Das Octaëder ist hier so gestellt wie in den Elementen der Krystallographie von Gustav Rose (3. Auflage, herausgegeben von A. Sadebeck) Fig. 190, auch die Bezeichnung der Axen und Flächen ist dieselbe.

„Die Neigungen der Axen gegeneinander sind in dem rechten oberen Octanten folgende :

$$a/b = 90^{\circ}29', \quad a/c = 90^{\circ}25', \quad b/c = 86^{\circ}59',$$

die der Axenebenen

$$ab/ac = 86^{\circ}59' \quad ab/bc = 89^{\circ}36' \quad ac/bc = 91^{\circ}2'.$$

„Die Kantenwinkel haben sich durch Messung ergeben

$$\begin{aligned} \angle a/b &= 99^{\circ}20' \\ \angle a/c &= 93^{\circ}10' \\ \angle b/c &= 139^{\circ}52' \\ \angle a/b' &= 139^{\circ}40' \\ \angle a/c' &= 95,38' \\ \angle b/c' &= 99^{\circ}0'. \end{aligned}$$

„Als Probe wurde $\angle a/c'$ aus den obigen Winkeln berechnet. Die Differenz zwischen dem berechneten Winkel und dem gemessenen war eine äusserst geringe.

Dieses Octaëder steht einem monoklinen sehr nahe, es würde dann die *b*-Axe die geneigte Nebenaxe sein, *a* die auf *c* senkrechte, welche hier nur 35 von 90° abweicht; *a* müßte dann auch gegen *b* senkrecht sein, der Winkel ist hier nur 31' von 90° verschieden. Da ferner die Neigung von *b* gegen *c* nur 301' von einem rechten Winkel verschieden ist, so nähert sich das Octaëder auch einem rhombischen, wie aus den Kantenwinkeln sogleich ersichtlich ist. Da schliesslich der Längenunterschied der beiden Nebenaxen nur 0,0151 beträgt, so ist selbst die Annäherung an ein Quadratocctaëder nicht zu verkennen.

„Für die von mir gewählte Stellung war die Lage der Basis bestimmend, welche bei keinem der vorliegenden Krystalle fehlte. Während die Octaëderflächen eben, glänzend und gut spiegelnd sind, ist die Basis gekrümmt und matt. Die Krümmung der Basis ist eine vorwiegend concave und erklärt sich leicht als eine Folge von Mangel an Mufse beim Krystallisiren.

„Ein Krystall liefs an dem einen Ende deutlich eine nach innen gehende treppenartige Vertiefung erkennen, ganz in derselben Weise, wie es ein mir vorliegender Diamantkrystall zeigt, bei anderen sind schwache, von den Combinationsecken nach innen laufende Kanten erkennbar.

„Die meisten Krystalle sind nach einer Octaëderfläche tafelartig und zugleich nach zwei anderen prismatisch entwickelt, an der einen der tafelartig ausgebildeten Flächen ist dann immer eine den angrenzenden Flächen entsprechende, nach innen gehende Treppenbildung vorhanden, während die ihr parallele Fläche vollkommen eben ist, eine natürliche Folge davon, daß der Krystall bei seiner Fortbildung auf jener aufgelegt hat.

„Der Bruch der Krystalle ist muschelrig, eine Spaltbarkeit liefs sich nicht auffinden.“

Der Schmelzpunkt liegt bei 107° , die Zusammensetzung ergibt sich aus folgender Verbrennung:

0,3616 Grm. Substanz gaben 0,5825 CO_2 und 0,1206 H_2O .

	Gefunden	Berechnet für $\text{Hg}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$
C	48,91	48,98
H	3,67	3,66

Es entstehen demnach zwei isomere Quecksilbertolyle was offenbar nichts Ueberraschendes hat. Die Angaben von Dreher und Otto lassen sich nur so erklären, daß diese Chemiker den Schmelzpunkt der zuerst krystallisirenden Nadeln bestimmten und die aus der Mutterlauge gewonnenen Tafeln als die eigentliche Form der Verbindung auffaßten.

Da nur von dem hochschmelzenden (Para)-Quecksilbertolyl größere Mengen erhalten wurden, so habe ich nur die Einwirkung dieses Körpers auf SiCl_4 untersucht. Auch hier wurden die beiden Körper im Verhältniß der Moleculargewichte in zugeschmolzenen Röhren auf 300° bis 320° etwa erhitzt und der Röhreninhalt in einen Kolben gebracht und aus dem Sandbad destillirt. Das so gewonnene Product wurde mehrfach fractionirt, wodurch es sich leicht in SiCl_4 und eine zwischen 218° und 220° siedende Flüssigkeit trennte. Die Zusammensetzung der letzteren ergibt sich aus folgenden Analysen:

I. 0,2250 Grm. Substanz gaben 0,3095 CO_2 und 0,0667 H_2O .

II. 0,1787 Grm. Substanz gaben 0,3302 AgCl .

	Gefunden	Berechnet für $\text{SiC}_7\text{H}_7\text{Cl}_3$
C	37,51	37,33
H	3,28	3,11
Cl	47,08	47,88

Das Siliciumtolylchlorür ist eine das Licht stark brechende, dem Chlorsilicium ähnlich riechende, rauchende und zähe Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist und dadurch zer-
setzt wird. Bringt man dieselbe tropfenweis in verdünntes Ammoniak, so entsteht eine lebhaft Reaction, bei der sich

ein fester Körper abscheidet, der durch Aether aufgenommen, nach dem Verdunsten des letzteren zunächst als Oel hinterbleibt, das sich nach und nach in eine zähe fadenziehende Masse verwandelt. Diese geht bei der Temperatur des Wasserbads in einen festen amorphen, weissen, durchscheinenden Körper über, der beim Zerreiben knirscht. Die Substanz schmilzt etwa bei 150° , nach längerem Erhitzen auf 180° schmilzt sie selbst bei 200° nicht mehr.

Nach dem Trocknen bei 100° gab sie bei der Analyse folgende Resultate :

I. 0,1496 Grm. Substanz gaben 0,3124 CO_2 und 0,0686 H_2O .

II. 0,2667 Grm. Substanz gaben 0,1092 SiO_2 .

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_7\text{SiO}_2\text{H}$	Berechnet für $(\text{SiC}_7\text{H}_7\text{O})_2\text{O}$
C	56,88	55,26	58,75
H	5,08	5,26	4,89
Si	19,11	18,43	19,58.

Nach dem Erhitzen auf 200° gaben dagegen :

0,1572 Grm. Substanz 0,3375 CO_2 und 0,0717 H_2O .

	Gefunden	Berechnet für $(\text{C}_7\text{H}_7\text{SiO})_2\text{O}$
C	58,55	58,75
H	5,06	4,89.

Daraus geht hervor, dafs durch Zersetzung des Siliciumtolylchlorürs *Silicotolylsäure* oder *Tolylsiliconsäure* entsteht, dafs diese aber schon bei 100° theilweise Hydratwasser verliert und bei 200° vollständig in Anhydrid verwandelt ist. Diese Verbindung ist der Silicobenzoësäure sehr ähnlich, namentlich theilt sie mit ihr die leichte Löslichkeit in Aether und die Eigenschaft ohne Zersetzung zu schmelzen, wodurch diese zwei Körper sich wesentlich von der Silicopropionsäure und ihren Homologen unterscheiden und sich der Benzoësäure und deren Homologen nähern.

Zum Schlusse spreche ich meinen beiden Assistenten Dr. Seybert und Dr. Kreke, die mich bei der Ausführung dieser Untersuchung wesentlich unterstützten, meinen Dank aus.

Kiel, den 11. Mai 1874.