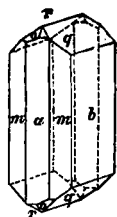


Das Salz ist rhombisch, sphenoidisch, hemiëdrisch.

$$a : b : c = 0.6005 : 1 : 0.4112.$$



Dicke Prismen $m = (110) = \infty P$ mit vorherrschendem $b = (010) = \infty \bar{P} \infty$ und untergeordnetem $a = (100) = \infty \bar{P} \infty$, am Ende $q = (021) = 2 \bar{P} \infty$, $r = (101) = \bar{P} \infty$ und das linke Sphenoid $o = (1\bar{1}1) = \frac{P}{2}$.

$$m : m = 110 : 1\bar{1}0 = 61^\circ 58'$$

$$q : q = 021 : 0\bar{2}1 = 78^\circ 52'$$

$$o : m = 1\bar{1}1 : 1\bar{1}0 = 51^\circ 26' \text{ (ber. } 51^\circ 19').$$

Spaltbarkeit deutlich nach $q = (021)$.

Optische Axenebene $b (010)$.

Prof. Groth, bei dem diese Krystallmessungen vorgenommen wurden, fügt hinzu, dass die Krystallformen beider Salze, die nicht isomorph sind und die sich also wohl durch einen Gehalt an Krystallwasser unterschieden, es wahrscheinlich machen, dass beide die Lösung der Polarisationssebene des Lichts drehen. Für das Jodhydrat habe ich diese Ansicht bestätigen können. Dasselbe ist linksdrehend.

Es bleibt mir noch übrig hinzuzufügen, dass Hr. Merck in Darmstadt auf meinen Wunsch die Darstellung grösserer Mengen von Hyoscinpräparaten ausgeführt hat, so dass diese bereits käuflich zu beziehen sind.

355. C. Pape: Ueber Siliciumpropylverbindungen.

[Mittheilung aus dem neuen chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 15. August.)

Hr. Professor Ladenburg veranlasste mich, Siliciumpropylverbindungen durch Einwirkung von Zinkpropyl auf Siliciumchloroform darzustellen. Ich theile hier die vorläufigen Resultate dieser Arbeit mit.

Das Siliciumchloroform stellte ich dar nach der von den Entdeckern dieser Verbindung, Buff und Wöhler, angegebenen Methode¹⁾, indem ich einen Strom von trockenem Chlorwasserstoffgas über nicht ganz bis zum Glühen erhitztes, krystallisiertes Silicium leitete. Aus 145g Silicium erhielt ich nach dieser Methode 540g

¹⁾ Annalen der Chemie CIV, 94.

eines Gemenges von Siliciumchloroform und Siliciumtetrachlorid, aus dem ich durch fraktionirte Destillation 160 g reines Siliciumchloroform gewann. Nach Friedel und Ladenburg, welche zuerst diesen Körper in reinem Zustand unter Händen hatten und die Formel für denselben feststellten, siedet das Siliciumchloroform zwischen 34 bis 37°¹⁾). Das Produkt, welches ich bei der folgenden Arbeit anwandte, destillirte zwischen 32—34°.

Zur Darstellung des Zinkpropyls liess ich Propyljodid auf trockene Zinkfeile einwirken. Das Gemenge wurde am Rückflusskühler erhitzt, bis bei 130° kein Sieden mehr stattfand; dann wurde aus dem Oelbade abdestillirt und das Rohprodukt über freier Flamme rectificirt. Ich erhielt circa 30 pCt. der theoretischen Ausbeute. Nach Gladstone und Tribe²⁾ soll man durch Einwirkung eines Zink-Kupfer-Elementes auf Propyljodid 75 pCt. der theoretischen Ausbeute von Zinkpropyl erhalten. Mit Zinkfolie von 0.1 mm Dicke, die genau nach der Vorschrift³⁾ präparirt war, erhielt ich nur 25 pCt. der theoretischen Ausbeute. Gladstone und Tribe geben an, dass das Zinkpropyl zwischen 142—143° siede. Nach meinen Beobachtungen liegt der Siedepunkt bei 150°. Im letzten Hefte dieser Berichte ist eine Methode zur Darstellung des Zinkpropyls von Schtscherbakow angegeben. Derselbe erhielt durch 4—5 tägliches Erwärmen von Propyljodid mit angeätzten Zinkhobelspähnen und Zinknatrium 43—50 pCt. der theoretischen Ausbeute. Das Zinkpropyl siedet nach Schtscherbakow bei 148°.

Zinkpropyl und Siliciumchloroform wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander ein, erhitzt man aber das Gemenge im zugeschmolzenen Rohr auf 150°, so findet eine Abscheidung von Chlorzink statt und in 6 Stunden ist die Umsetzung vollendet. 22 Röhren mit je 7 g Siliciumchloroform und 14 g Zinkpropyl wurden auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren entwichen unter starkem Druck brennbare Gase. Neben dem Zinkchlorid hatte sich auch metallisches Zink ausgeschieden, wodurch die Bildung der Gase erklärt wird. Die Flüssigkeit wurde von dem Zinkchlorid abgesssen, mit Wasser gewaschen, um das überschüssige Zinkpropyl zu zerstören, und getrocknet. Durch fractionirte Destillation gelang es mir, zwei Flüssigkeiten zu isoliren, von denen die eine bei 170—171°, die andere bei 213—214° siedet.

Eine Analyse des ersteren Körpers ergab:

	Gefunden	Berechnet für $\text{SiH}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$
C	68.73	68.35 pCt.
H	13.90	13.92 -

¹⁾ Annalen der Chemie CLIII, 118.

²⁾ Bulletin de la société chimique de Paris, XIX, 552; XXI, 130.

³⁾ Diese Berichte VI, 975.

Zur Bestätigung der Formel $\text{SiH}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ wurde eine Bestimmung der Dampfdichte nach Hofmann's Methode im Anilindampf ausgeführt. Sie ergab 164.3; die Formel verlangt 158.

Der bei 213° siedende Körper ist nach der Analyse Siliciumtetrapropyl, welches noch durch kleine Mengen von Siliciumtripropoxyd verunreinigt war.

	Gefunden	Berechnet für $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7)_4$
C	71.43	72 pCt.
H	13.92	14 -

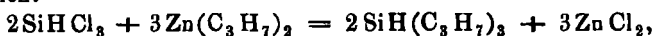
Nach der Angabe von Friedel und Crafts ¹⁾ entstehen auch bei der Darstellung des Siliciumäthyls aus Siliciumchlorid und Zinkäthyl kleine Mengen von Siliciumtriäthyloxyd, welches durch Waschen mit concentrirter Schwefelsäure entfernt werden kann. Nach dieser Methode gelang es mir ebenfalls das Siliciumtetrapropyl rein zu erhalten. Eine Analyse des mit Schwefelsäure gereinigten Siliciumpropyls lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7)_4$
C	71.67	72 pCt.
H	13.82	14 -

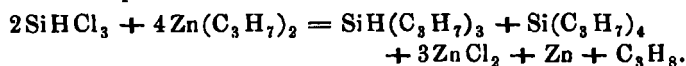
Eine Bestimmung der Dampfdichte nach V. Meyer ergab 199.3, während die Formel 200 verlangt.

Ausser diesen beiden Körpern erhielt ich noch eine beträchtliche Menge einer sehr hoch siedenden Verbindung, die ich noch nicht näher untersucht habe.

Die Einwirkung des Zinkpropyls auf Siliciumchloroform geht demnach nicht, wie zu erwarten war, nach folgender Gleichung vor sich:



sondern der Hauptsache nach wahrscheinlich in dieser Weise:



Ich wende mich jetzt zur näheren Besprechung der erhaltenen Verbindungen.

Das Silicodekan ist eine farblose, luftbeständige Flüssigkeit von schwachem Geruch. Es zeigt im Allgemeinen dieselben Eigenschaften wie das Silicoheptan, welches von Ladenburg als letztes Produkt der Einwirkung von Zinkäthyl und Natrium auf Kieselsäureäther erhalten wurde ²⁾. In Wasser und concentrirter Schwefelsäure ist es unlöslich, löslich in Alkohol und Aether; es brennt mit leuchtender Flamme unter Abscheidung von SiO_2 .

¹⁾ Annales de chimie et de Physique; Quatrième série, Tome XIX.

²⁾ Annalen der Chemie 164, 300.

Für das specifische Gewicht des Silicodekans fand ich:

bei $0^{\circ} = 0.7723$,

- $15^{\circ} = 0.7621$,

bezogen auf Wasser von 4° .

Brom wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr energisch ein. Zur Darstellung des Bromürs lässt man das Brom aus einem Tropftrichter mit feiner Spitze langsam zu dem Silicodekan treten, welches im Anfang gekühlt werden muss. Gegen Ende der Reaktion kann man schwach erwärmen. Auf ein Molekül des Siliciumkohlenwasserstoffs wird ein Molekül Brom verbraucht nach der Gleichung:



Das Siliciumtripropylbromür ist eine gelbliche, stark rauchende Flüssigkeit, die bei 213° siedet und sich an der Luft langsam zersetzt.

Die Analysen des Bromürs lieferten folgende Zahlen:

		Gefunden	Berechnet für $\text{SiBr}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$
I.	C	45.77	45.57 pCt.
	H	8.99	8.86 -
II.	Br	33.81	33.76 -

Durch wässriges Ammoniak wird das Bromür vollständig zerlegt. Es bildet sich dabei hauptsächlich Tripropylsilicol, welches zwischen 205 — 208° siedet. Daneben entsteht sehr hoch siedendes Siliciumtripropoxyd.

Eine Elementaranalyse des Silicols ergab:

	Gefunden	Berechnet für $\text{SiOH}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$
C	61.50	62.07 pCt.
H	12.58	12.64 -

Da diese Methode zur Darstellung des Siliciumtripropylalkohols schlechte Ausbeute lieferte, versuchte ich das Bromür zunächst in den Essigäther zu verwandeln und diesen dann zu verseifen.

Der Silicotripropylessigäther entsteht durch Einwirkung des Bromürs auf trockenes Silberacetat. Es findet dabei eine ziemlich starke Erwärmung statt. Das Acetat wird mit absolutem Aether ausgezogen, der Aether im Wasserbade abdestillirt und das zurückbleibende Oel fraktionirt. Die Hauptmenge destillirte zwischen 212 — 216° . Eine Analyse dieses Produktes ergab:

	Gefunden	Berechnet für $\text{SiC}_2\text{H}_5\text{O}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_3$
C	60.60	61.11 pCt.
H	11.20	11.11 -

Der Essigäther hat einen angenehm ätherischen Geruch; an der Luft zersetzt er sich langsam in Essigsäure und Silicol. Um den Siliciumtripropylessigäther zu verseifen, kochte ich ihn am Rückflusskühler mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron. Ladenburg erhielt nach dieser Methode aus dem Siliciumtriäthyl-

essigäther reines Triäthylsilicol¹⁾. Bei der Propylverbindung scheint die Reaktion nicht so glatt zu gehen. Es ist mir noch nicht gelungen, auf diese Weise das Silicol rein zu erhalten.

Das Siliciumtetrapropyl entsteht bei der Einwirkung von Zinkpropyl auf Siliciumchloroform ungefähr in gleicher Menge mit dem Silicodekan. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche in Wasser und concentrirter Schwefelsäure unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist. Das specifische Gewicht des Siliciumpropyls beträgt:

$$\begin{aligned}\text{bei } 0^{\circ} &= 0.7979, \\ - 15^{\circ} &= 0.7883.\end{aligned}$$

Das Studium der Silicimpropylverbindungen werde ich in nächster Zeit fortsetzen.

356. A. Ladenburg: Die Alkamine.

(Eingegangen am 15. August.)

Ich verstehe unter Alkaminen tertiäre sauerstoffhaltige, im Allgemeinen unzersetzt flüchtige Basen, welche neben den Eigenschaften des Ammoniaks noch die eines Alkohols besitzen d. h. in salzsaurer Lösung ätherificirt werden. Für die so entstehenden Aether, welche noch immer Basen sind und den natürlichen Alkaloiden nahe stehen, schlage ich den Namen Alkamäne vor.

Bisher gab es nur eine Verbindung, welche in die so definirte Klasse von Körpern zu stellen wäre: das Tropin, $C_8H_{11}NO$. Aus diesem lassen sich, wie ich vor einiger Zeit zeigte, Atropin, Homatropin und andere Tropëine gewinnen, wenn man es in verdünnter salzsaurer Lösung mit Tropasäure, Mandelsäure oder andern Säuren behandelt. Diese zunächst sehr überraschende Reaction hat eine gewisse Erklärung gefunden durch kürzlich von mir aufgefundene Thatsachen,²⁾ welche eine alkoholische Hydroxylgruppe im Tropin wahrscheinlich machten. Schon damals habe ich darauf hingewiesen, dass mit dieser die Tropëinbildung zusammenhänge, indem die Tropëine als Aether des Tropins aufgefasst werden könnten.

Ich bringe jetzt den vollständigen Beweis für diese Ansicht und gleichzeitig die Methode zur Darstellung einer ganzen Reihe von dem Tropin analogen Körpern, die ich eben ihrer gemischten Funktion wegen Alkamine (aus Alkohol und Amin gebildet) zu nennen vorschlage.

Die Chlorhydrate der Alkamine entstehen durch Behandlung der gechlorten Alkohole (Chlorhydrine) mit sekundären (oder vielleicht

¹⁾ Annalen der Chemie 164, 318.

²⁾ Diese Berichte XIV, 227.