

einem Molecül Wasserstoff  $H_2$  verbindet. Wir kennen aber nicht zwei isomere, sondern nur eine Ameisensäure. Auf welchem Wege dieselbe auch gebildet sein möge, muß sie also dieselbe Verbrennungswärme haben. Ist nun wirklich die Wärmeabsorption in der Umlagerung der Molecüle begründet, so müssen wir auf identische Gleichungen kommen, welche Bildungsweise der Ameisensäure wir auch (in obiger Weise) in Betracht ziehen. In der That erhalten wir für die Synthese aus Kohlensäure die Gleichung  $f = 2a + c - a - t = e + a - t$ , wie oben, wo  $a$  die Verbrennungswärme von  $H$ ,  $c$  die Wärme bedeutet, die durch Zerlegen von  $CO_2$  in  $CO$  und  $O$  frei wird. Ferner muß die Verbrennungswärme von einem Molecül Ameisensäure um gerade eben so viel die Verbrennungswärme von einem Molecül Wasserstoff übersteigen, wie sie die Verbrennungswärme von einem Molecül Kohlenoxyd übersteigt. Das heißt aber nach dem eben Gesagten, die Verbrennungswärme von einem Molecül Wasserstoff  $H_2$  muß gleich sein der Verbrennungswärme von einem Molecül Kohlenoxyd  $CO$ .

Berechnen wir Favre und Silbermann's Beobachtungen, so erhalten wir die beiden Zahlen 68800 und 67300. Ihre Differenz liegt noch aufserhalb der Fehlergrenzen der vorliegenden Versuche. Besonders ist noch hervorzuheben, daß die Ungenauigkeit der bisherigen Bestimmung der Verbrennungswärme der Ameisensäure das obige Raisonement nicht stört. Es genügt, daß dieselbe größer sei als die Verbrennungswärme von  $CO$  oder  $H_2$ , was auch neuere Versuche von Berthelot bestätigen.

Auf andere Fälle, welche auf einen Zusammenhang zwischen Constitution und Verbrennungswärme hindeuten, habe ich in der oben citirten Abhandlung aufmerksam gemacht.

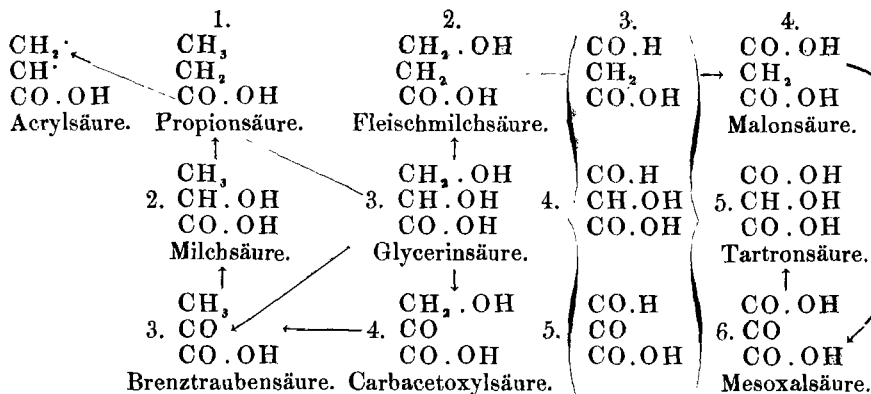
Endlich hat Hr. Forster in dem Artikel des *Dictionary of Chemistry* Vol. III. 1865 Betrachtungen über die Haftwärme von  $H$ , an  $C$  und an  $C_2$  und von  $C$  an  $C$  angestellt, welche jedoch, da die Haftwärme von  $O$  an  $O$  nicht in Betracht gezogen ist, von Hrn. Hermann's Untersuchungen abweichende Resultate geben.

### 3. H. Wichelhaus: Ueber organische Säuren von 3 At. Kohlenstoff. \*)

Die stickstofffreien Säuren von 3 At. Kohlenstoff kann man in einem Schema folgender Art zusammenstellen, welches nicht nur die Constitution und den Zusammenhang der einzelnen Glieder dieser Classe, sondern noch einige allgemeine Gesichtspunkte hervortreten

\*) Vgl. hierzu Ann. Chem. u. Pharm. CXLIII, 1 u. CXLIV, 351.

läßt, die bei der Beurtheilung der wechselseitigen Beziehungen von Säuren höherer Ordnung Anhaltspunkte bieten dürften.



Die von der Propionsäure ausgehende Horizontal-Reihe bezeichnet die Veränderungen der Methylgruppe durch Oxydation innerhalb des Propionsäure-Molecöls, nach Analogie der fortlaufenden Oxydations-Reihe, welche die Säuren von 2 At. Kohlenstoff: die Essigsäure, Glyoxalsäure, Glyoxalsäure und Oxalsäure bilden.

Außerdem gibt es für die Propionsäure eine 2te Oxydations-Reihe, die durch Veränderungen des Mittelgliedes  $\text{CH}_2$  zu Stande gebracht wird und deren Glieder in verticaler Linie zusammengestellt sind. Durch Combination dieser beiden möglichen Veränderungen entstehen die übrigen 6 numerirten Säure-Formeln.

Es ist nun zunächst zu bemerken, daß, wenn man die Formeln mit Zahlen bezeichnet, welche durch die beiden Reihen fortlaufen, die gleichen Zahlen immer Säuren andeuten, die entweder isomer sind, oder sich um 1 Molecül  $\text{H}_2\text{O}$  unterscheiden.

Diese letztere Verschiedenheit in der Zusammensetzung von Körpern, welche auf gleicher Stufe der Oxydation stehen, beruht darauf, daß die Oxydation verschiedene Wege einschlagen kann, nämlich entweder 2 H-Atome entfernt oder 1 O-Atom hinzugefügt. Diesen beiden Wegen der Oxydation entsprechen zwei verschiedene Methoden der Reduction, und es entstehen daher durch Einwirkung von HJ, welcher 1 At. O entfernt, und durch Behandlung mit Natriumamalgam, welche die Aufnahme von 2 At. H. zur Folge hat, die beiden Säuren, welche auf gleicher Stufe der Oxydation (No. 3) stehen, sich aber um 1 Molecül  $\text{H}_2\text{O}$  unterscheiden, aus demselben Körper der nächst höheren Oxydationsstufe, der Carbacetoxylsäure.

Aus den vielfältigen Uebergängen der Säuren in einander, welche einen vollständigen Zusammenhang der wirklich bestehenden zu Stande gebracht haben und in dem Schema durch Pfeile angedeutet sind, lassen

sich wiederum 2 fortlaufende Reihen zusammenstellen: die Reductions-Reihe, welche die Säuren 3, 2, 1 in der durch die Pfeile angedeuteten Weise aus 4 entstehen läßt, ist continuirlich: die Oxydations-Reihe, welche die isomeren 2 und 4 mit 6 verbindet, überspringt jedesmal ein Mittelglied, nämlich dasjenige welches nur 2H weniger, aber nicht 1O mehr enthält.

Den Ausgangspunkt für die sämtlichen Uebergänge bildet die Glycerinsäure, welche die größte Anzahl einzelner Atome enthält und die vielseitigste Gliederung zeigt.

Es giebt nun noch einige stickstoffhaltige Derivate der Propionsäure, namentlich das Alanin und die Cyanpropionsäure, welche beide Isomere erwarten lassen.

Die Darstellung dieser letzteren habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Eiler begonnen und zwar ausgehend von der  $\beta$  Jodpropionsäure.

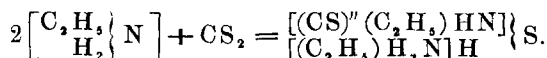
Dieselbe zeigt einen leichten Austausch des Jods beim Behandeln mit Ammoniak sowohl wie mit Cyankalium: die Producte sind aber schwer zu gewinnen. Wir hoffen bessere Ausbeute zu erhalten bei Anwendung von Jodpropionsäure-Aether.

Die Angabe von Beilstein\*), nach welcher bei Einwirkung von HCl auf die alkoholische Lösung der Jodpropionsäure etwas Anderes, als der Aether entstehen soll, können wir nicht bestätigen.

Das durch Wasser ausgefällte Product dieser Reaction siedet unter ganz geringer Zersetzung bei 200° und enthält 54,9 % J; für  $C_3H_4JO_2$ . ( $C_2H_3$ ) berechnen sich 55,6 % J. Der unbedeutende Verlust an Jod hat bei der Destillation stattgefunden, nach welcher die rosa gefärbte Flüssigkeit mit Quecksilber geschüttelt wurde.

#### 4. A. W. Hofmann: Ueber die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffäther.

Eine alkoholische Lösung von Aethylamin erwärmt sich auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff und aus der neutral gewordenen Flüssigkeit krystallisiren, sofern die Aethylaminlösung hinreichend concentrirt war, prächtige sechsseitige Tafeln. Diese Krystalle, welche bei 103° schmelzen und bei gelindem Erwärmen theilweise ohne Zersetzung sublimiren, sind das Aethylaminsalz der Aethylsulfocarbaminsäure



Das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Mit Natronlauge versetzt, liefert es unter Aethylaminentwicklung, das Natriumsalz

\*) Ann. Chem. u. Pharm. CXXII, 369.