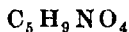


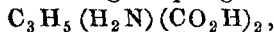
schlag ab und versetzt das Filtrat mit starkem Alkohol in genügender Menge, so erhält man einen voluminös-flockigen Niederschlag, der rasch etwas körnig wird und zusammenschumpft. Man läßt denselben absitzen, decantirt, wäscht einmal mit Weingeist, dann ein- oder zweimal mit Wasser; vertheilt ihn in Wasser und zerlegt mit Schwefelwasserstoff. Das kochend vom Schwefelblei getrennte Filtrat liefert beim Eindampfen nach einigen Tagen rohe Asparaginsäure, die man durch Ausbreiten auf porösen Steinen oder Thonplatten von der Mutterlauge befreit, dann mit Alkohol auskocht und schliesslich mit Thierkohle reinigt.

Die so in den beiden letzten Jahren gewonnene Säure zeigte in allen äusseren Eigenschaften, dem optischen Verhalten etc. eine so vollständige Uebereinstimmung mit der früher ( $18\frac{1}{2}\%$ ) erhaltenen, sowie mit einer aus käuflichem Asparagin dargestellten, daß ich Anfangs an der Identität beider nicht zweifelte, bis wiederholte Analysen zeigten, daß die Säure aus Melassen der Jahre 1867 und 68 eine procentische Zusammensetzung hat, welche zu der Formel der nächst höheren Homologen der Asparaginsäure:

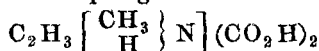


führt.

Ob ich wirklich die homologe Asparaginsäure:



oder nur eine methyilirte Asparaginsäure



in Händen habe, hoffe ich bald entscheiden zu können. Erstere müßte bei der Einwirkung salpetriger Säure eine der Aepfelsäure homologe Säure:



welche möglicherweise mit der Carius'schen Citramalsäure identisch, oder wahrscheinlicher die „optisch-active“ Modification derselben ist, liefern; letztere wird man jedenfalls künstlich (wohl als inactive Modification) aus dem Monobrombernsteinsäureäther bei der Einwirkung von Methylamin erhalten können.

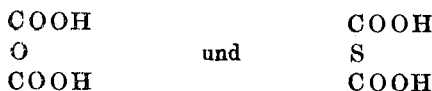
Ueber eingehende, in Angriff genommene Versuche in der hier angedeuteten Richtung behalte ich mir vor, in nächster Zeit Mittheilung zu machen.

#### 101. V. Meyer: Ueber die Dicarbonsäure des Schwefels.

Die große Mannichfaltigkeit der mehrwerthigen organischen Radikale, welche mit der Carboxylgruppe in Verbindung treten können, also Polycarbonsäuren bilden, führte mich zu der Frage, ob auch die

Atome der mehrwerthigen Elemente ihre freien Affinitäten durch Carboxyl sättigen und entsprechende mehrbasische Säuren bilden können.

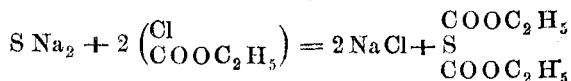
Sauerstoff und Schwefel könnten Dicarbonsäuren von der Zusammensetzung:



bilden, Stickstoff, Kohlenstoff u. a. analog constituirte Tri- und Tetracarbonsäuren.

Wenn auch die Existenz derartiger Säuren im freien Zustande von vorn herein unwahrscheinlich ist, so konnte man doch die Aether derselben für existenzfähig halten und ich habe die Frage zunächst für den Schwefel zu beantworten gesucht, bei welchem ich meine Vermuthung völlig bestätigt gefunden habe.

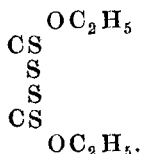
Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther (welcher ja als die Chlorverbindung des äthylirten Carboxyls zu betrachten ist) auf eine alkoholische Lösung von Natriumsulfid werden die beiden Na-Atome des letzteren durch die Gruppe  $\text{COOC}_2\text{H}_5$  ersetzt und man erhält den Aethyläther der Dicarbonsäure des Schwefels:



welche ich als Dicarbothionsäure bezeichne.

Die Reaction verläuft in 2 Phasen; zuerst wird nur ein Theil des angewandten Chlorkohlensäureäthers zersetzt und höchst wahrscheinlich das Salz  $\text{CO} \begin{array}{c} \text{SNa} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$  (äthylmonosulfocarbonsaures Natron) gebildet, welches sich mit einem zweiten Molekül Chlorkohlensäureäther in den Aether der zweibasischen Säure umsetzt.

Der neue Aether steht in einem einfachen Verhältnisse zu dem durch Einwirkung von Jod auf xanthogensaure Salze erhaltenen Aethylbioxysulfocarbonat:

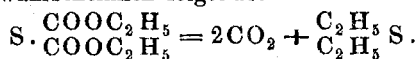


Denkt man sich in diesem Körper die beiden äußeren Schwefel- atome durch Sauerstoff ersetzt, so erhält man eine Verbindung, zu welcher sich der neue Körper verhält, wie das Einfach Schwefeläthyl zum Zweifach Schwefeläthyl:



Der Dicarbothionsäure-Aethyläther wird aus der alkoholischen Lösung abgeschieden, indem man Wasser hinzufügt, ohne von dem ausgeschiedenen Kochsalz abzugiefsen. Er bildet ein farbloses Oel von charakteristischem, nicht sehr starkem Geruche, das bei ungefähr  $180^{\circ}$  siedet; ein geringer Theil scheint jedoch bei der Destillation Zersetzung zu erleiden, es hinterbleibt ein unbedeutender kohligler Rückstand und das Destillat riecht schwach nach Schwefeläthyl.

Salze der neuen Säure konnte ich nicht darstellen; mit Barytwasser und alkoholischer Kalilösung liefert der Aether Barium- und Kaliumcarbonat, während die Flüssigkeit den durchdringenden Knoblauchgeruch des Schwefeläthyls annimmt; demnach ist die Zersetzung durch Alkalien wahrscheinlich folgende:



Ich bin mit der näheren Untersuchung des Aethers, sowie mit Versuchen beschäftigt, welche die Darstellung der Polycarbonsäuren anderer Elemente, namentlich der Dicarbonsäure des Sauerstoffs und der Tricarbonsäure des Stickstoffs zum Ziele haben.

## 102. Aug. Horstmann: Ueber veränderliche Dampfdichten.

Aus Spannkraftbestimmungen zog ich vor Kurzem\*) den Schluss, dass die Dampfdichte des Salmiaks mit abnehmender Temperatur und vermindertem Druck wächst. Ich habe inzwischen Versuche angestellt, welche diese Folgerung zu bestätigen scheinen. Die Dichte des Salmiaks ist bei  $300^{\circ}$  unter einem Druck von  $40-60^{\text{mm}}$  gröfser als bei  $360^{\circ}$  unter gewöhnlichem Druck. Meine Resultate sind jedoch, wie bei der Schwierigkeit solcher Versuche begreiflich, ziemlich schwankend, so dass ich sie nicht zu weiteren Schlüssen benützt haben würde, wenn nicht Wurtz\*\*) für das Phosphorchlorid dasselbe Verhalten mit Bestimmtheit nachgewiesen hätte. Die Dichtigkeit dieses Körpers erreicht unter geringem Partialdruck bei niedrigen Temperaturen genommen fast den Werth, welcher von der Molekularformel  $\text{PCl}_5$  gefordert wird.

Die nachfolgenden Bemerkungen beziehen sich vorzüglich auf das Phosphorchlorid. Ich halte sie für den Salmiak nur aufrecht, soweit es die Analogie fordert.

Das Phosphorchlorid zerfällt bei dem Verdampfen, wie alle Verbindungen vom Typus des Salmiaks. Seine Dampfdichte ist gegen  $300^{\circ} = 109,7$  (diejenige des Wasserstoffs = 2 gesetzt), wie sie einem

\*) Diese Berichte Jahrg. II. 137.

\*\*) Ibid. 162.