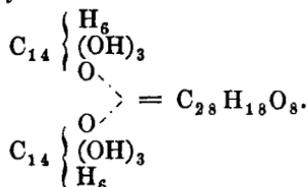
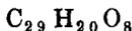


so liesse sich das Hydrisalizarin durch beistehende Formel bezeichnen:



Der vierte Körper, welcher das Isalizarin und die zwei bereits erwähnten Substanzen begleitet, ist dem Hydrisalizarin homolog und nach der Formel



zusammengesetzt.

Bei einer Temperatur von 118 bis 120° C. sehr lange Zeit erhalten, verliert dieser Körper noch  $OH_2$ , wobei er eine dunklere Farbe annimmt.

Gelegentlich erlaube ich mir auf die Zusammensetzung der Ruberythrin säure aufmerksam zu machen, welche ich vor vielen Jahren im Krapp aufgefunden habe. Ihre Zusammensetzung entspricht genau der Formel  $C_{20} H_{22} O_{11}$ .

Sie zerfällt durch Einwirkung von Säuren, wie ich damals angegeben habe, in Alizarin und Zucker nach folgendem Schema:



### 89. N. Bunge: Kurze Notiz über die Elektrolyse einiger chemischen Verbindungen.

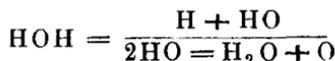
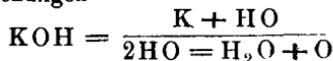
(Eingegangen am 26. März, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Ungeachtet der vielen Untersuchungen, welche wir über die Elektrolyse der chemischen Verbindungen besitzen, finden sich in unseren Kenntnissen über diesen Gegenstand einige Lücken, deren Ausfüllung nicht uninteressant wäre.

1. Wir haben bis jetzt keinen factischen Beweis, dass Körper, die eine den Alkoholen analoge chemische Struktur haben, sich gleich den Säuren elektrolysiren und also dem Daniell'schen elektrolytischen Gesetze folgen. Wir wissen nämlich nicht, ob das Kalihydrat oder das Wasser, falls es wirklich ein Electrolyt ist, nach den Gleichungen



oder nach den Gleichungen

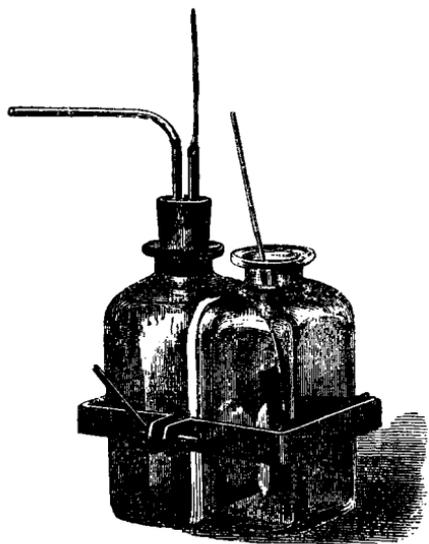


durch den galvanischen Strom zersetzt werden.

2. Wir haben bis jetzt keine Thatsachen, die entscheiden könnten, ob wirklich die bei der Elektrolyse der Sauerstoffsäuren an der Anode sich ausscheidende zusammengesetzte Gruppe als solche, oder, wie es Bourgoïn anzunehmen scheint, schon als Anhydrid der Säuren und Sauerstoff auf der Elektrode erscheint.

3. Das Verhalten der metaleptischen Abkömmlinge der organischen Säuren, so wie auch der sogenannten Sulfoverbindungen zum galvanischen Strome, ist bis jetzt, kann man sagen, gar nicht untersucht worden.

Um zur Lösung der oben erwähnten Fragen, so viel es mir möglich war, beizutragen, habe ich einige elektrolytische Versuche angestellt und will hier die von mir erhaltenen Resultate mittheilen, die zur Lösung der ersten und zweiten oben aufgestellten Fragen dienen sollen.



Der bei meinen Versuchen angewandte Apparat ist in beistehender Zeichnung abgebildet und ohne weiteres verständlich. Ich muss nur hier beifügen, dass die Scheidewand zwischen den beiden Flaschen aus Pergamentpapier bestand und dass der Apparat sich sehr practisch erwiesen hat.

1. Die erste Frage schien mir durch ein genaueres Studium der Elektrolyse der Alkohole oder vielmehr ihrer Metallderivate gelöst werden zu können. Es zeigt sich aber, dass wasserfreier Metylalkohol, Amylalkohol, so wie auch geschmolzenes Phenol, in welchen Natrium gelöst war, den Strom sehr schlecht leiten; eine Batterie von sechs Bunsenschen Elementen brachte keine merkliche Zersetzung hervor. Fügt man zu den oben genannten Verbindungen Wasser, so leiten sie leicht den Strom. Dabei scheint sich aber nur das Natrium zu zersetzen: die sogenannten Alkoholate existiren demnach in wässrigen Lösungen als solche nicht. Ich war deshalb genöthigt, mich zu den Derivaten des Phenols zu wenden, die, wie bekannt, gut bestimmte Verbindungen mit Metallen geben. Ich wählte das Nitrophenol. Um die Reduction dieser Verbindung durch den an der Katode sich ausscheidenden Wasserstoff zu verhindern, füllte ich die Flasche, welche die Katodelektrode enthielt, mit einer wässrigen Lösung von kohlen-

saurem Kali, die andere Flasche wurde mit der Lösung der zu untersuchenden Substanz gefüllt. Unter diesen Umständen gab das Nitrophenolsaure Kali an der Anode Nitrophenol und Sauerstoff. Das trichlorphenolsaure Kali scheint sich gegen den galvanischen Strom analog zu verhalten. Wir haben also jetzt ein gewisses Recht, anzunehmen, dass die Verbindungen, welche eine dem Alkohol analoge Struktur haben, auch dem Daniell'schen Gesetze folgen.

Ich muss noch hier beifügen, dass ich bei der Elektrolyse des Alaunerde-Kalis auf der Anode Wasserstoff, auf der Katode Thonerde und Sauerstoff erhielt, was mit der oben aufgestellten Ansicht in Einklang steht.

2. Um Thatsachen zur Lösung der zweiten Frage zu gewinnen, wandte ich mich zur Elektrolyse der Thiosäuren, da es kaum zu hoffen ist, diese Frage durch eine nähere Untersuchung der Electrolyse der Sauerstoffsäuren direkt zu lösen. Ich unterwarf der Electrolyse die Thioessigsäure und die Thiobenzoessäure, wobei ich im ersten Falle das Bisulfür des Acetyls, im zweiten das Bisulfür des Benzoyls erhalten habe. Diese Thatsachen berechtigen uns zu dem Schlusse, dass bei der Elektrolyse der Thiosäuren die an der Anode auftretende zusammengesetzte Gruppe als ein zusammenhängendes Ganzes ausgeschieden wird und dass also, der Analogie nach, wahrscheinlich das Gleiche bei der Electrolyse der Sauerstoffsäuren stattfindet.

Ich wollte die oben angeführte Reaction zur Aufklärung des so vielfach untersuchten Pseudoschwefelcyans anwenden und unterwarf das Rhodankalium der Elektrolyse in der Hoffnung, das Bisulfür des Cyans zu erhalten, für welches man das Pseudoschwefelcyan zu halten geneigt ist. Die Elektrolyse einer wässrigen Lösung des genannten Salzes gab an der Anode eine etwas gefärbte Flüssigkeit, die sich in der Salzlösung löste und aus welcher sich nach einiger Zeit und sogleich beim Erwärmen ein röthlich gelber flockiger Körper ausschied, welcher alle Eigenschaften des Pseudoschwefelcyans hatte. Ich glaubte anfangs, dass dieser Körper und also auch das Pseudoschwefelcyan ein Polymeres des Bisulfürs des Cyans sei; die Analysen zeigten aber, dass er gegen 0,83 % Wasserstoff enthält, was mit den Untersuchungen von Völkel ganz übereinstimmt. Den primitiven Körper, welcher sich bei der Electrolyse des Rhodankaliums auf der Anode abscheidet, gelang es mir bis jetzt nicht zu isoliren. Die Elektrolyse des Rhodankaliums giebt uns also kein Mittel, das Bisulfür des Cyans darzustellen, es giebt aber eine leichte und bequeme Methode, das Pseudoschwefelcyan darzustellen, da die Ausbeute an demselben sehr gut ist.

Ich bin jetzt mit den Untersuchungen, die weiter angedeutet sind, beschäftigt, und will namentlich einige Chlor- und Amidosäuren, sowie auch eine ganze Reihe von Sulfverbindungen, nämlich die

Amylätherschwefelsäure, die Sulfotrichlormethylsäure ( $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{OH}$ ), die Sulfobenzoëssäure (das Analogon der Benzoesäure), die Isäthionsäure (das Analogon der Milchsäure) und die Sulfoessigsäure (das Analogon der Malonsäure) der Elektrolyse unterworfen.

Leipzig, Laboratorium des Hrn. Professor Kolbe.

## 90. L. Henry: Untersuchungen über die Glycerinderivate.

### §. 1. Ueber das Tribromhydrin ( $\text{C}_3\text{H}_5$ ) $\text{Br}_3$ .

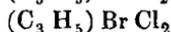
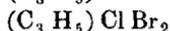
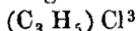
(Eingegangen am 26. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Mit Untersuchungen über die Isomerie unter den Glycerinderivaten beschäftigt, deren Resultate ich nächstens veröffentlichen werde, wurde meine Aufmerksamkeit auf das Tribromhydrin gezogen; verschiedene Umstände veranlassten mich, diesen Körper einem speciellen Studium zu unterwerfen.

Die gesättigten Verbindungen ( $\text{C}_3\text{H}_5$ )  $\text{X}_3$  des dreiatomigen Radicals ( $\text{C}_3\text{H}_5$ ) können, wie bekannt ist, auf zwei verschiedenen Wegen oder mit zwei verschiedenen Stoffen erhalten werden, nämlich mit dem Glycerin ( $\text{C}_3\text{H}_5$ )  $(\text{HO})_3$  und dem Allylalkohol ( $\text{C}_3\text{H}_5$ )  $(\text{HO})$ .

Da der Allylalkohol das Glycerin als Ausgangspunkt hat, aus dem er durch Austritt eines Doppelatoms Hydroxyl  $(\text{HO})$  entsteht, so ist es erlaubt zu schliessen, dass sowohl in dem Glycerin und in dem Allylalkohol als wie in ihren Derivaten dieselbe Gruppe ( $\text{C}_3\text{H}_5$ ) mit derselben Structur und mit derselben Constitution, welches auch diese letztere sei, sich vorfinde. Daraus folgt, dass die Verbindungen ( $\text{C}_3\text{H}_5$ )  $\text{X}_3$  der Allyl- wie der Glycerinreihe von derselben Zusammensetzung, trotz der Verschiedenheit ihres Ursprungs, sich sehr nahe stehen und sogar identisch sein müssen. Ich werde später auf diesen Punkt zurückkommen.

Die Analogie oder die Identität der Glycerin- und Allyl-Verbindungen geht aus folgenden zahlreichen Körpern hervor:\*)



\*) Eine Anzahl der hier aufgeführten Glycerin- und Allylverbindungen ist neu; ich werde später ihre Beschreibung und die Analysen nachfolgen lassen. Einstweilen will ich nur hervorheben, dass sich die Allylverbindungen im Allgemeinen mit grosser Leichtigkeit nicht nur mit Chlor und Brom, sondern auch mit Chlorjod, mit unterchloriger Säure  $(\text{HO})\text{Cl}$ , mit wasserfreier Untersalpetersäure  $\text{NO}_2$  u. s. w. verbinden. Nebenbei sei bemerkt, dass Trichlorallyl  $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}_3$  und Dichlorjodallyl  $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}_2\text{J}$  viel leichter in reinem Zustande erhalten werden aus dem Allylchlorür  $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}$  mittelst Chlor oder Chlorjod, als mittelst des Allyljodürs  $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{J}$ , dessen sich Oppenheim und Simpson bedienen.