

Kaustisches Kali greift sie unter denselben Bedingungen an und giebt damit dieselben Producte, welche das Tribromallyl giebt. Ich habe die eine und die andere Verbindung über kaustischem Kali in Stangen aus einer im Oelbade erhitzten Retorte destillirt. Zwischen 140 und 150° thut sich eine sehr lebhafte Reaction kund; in dem Destillationsproduct lässt sich eine wässrige, oben schwimmende Schicht und eine schwere farblose Oelschicht unterscheiden; letztere siedet grösstentheils bei 144—146° und scheint ein Gemenge von Epibromhydrin (C_3H_5)BrO (Siedep. 138—140°) und Epidibromhydrin $C_3H_4Br_2$ (Siedep. 150—151°) zu sein*): Ich bin Willens später auf diese Reaction zurückzukommen, constatire indess schon jetzt, dass bei Einwirkung von KOH Tribromhydrin und Tribromallyl sich auf gleiche Weise verhalten. Schliesslich will ich noch bemerken, dass Hr. Berthelot in seiner Abhandlung**) unter den Producten der Einwirkung von fünffach Bromphosphor auf Dibromhydrin oder Epibromhydrin eine besondere Verbindung kennzeichnet, die bei der Destillation gegen 210° übergeht und der er die Formel $C_3H_7Br_3O$ zuschreibt. Er betrachtet diese Verbindung wie ein Hydrat von Tribromhydrin $(C_3H_5)Br_3 + H_2O$ oder wie ein Bromhydrat von Dibromhydrin $(C_3H_5)HOBr_2 + HBr$; diese Verbindung hat ihm bei der Analyse folgende Zahlen gegeben:

C — 12,2

H — 2,7

Br — 79,0.

Die Formel $(C_3H_5)Br_3 + H_2O$ verlangt:

C — 12,0

H — 2,3

Br — 80,0.

Es ist höchst wahrscheinlich, dass dieser Körper nichts ist als nur noch nicht völlig reines Tribromhydrin.

Löwen, März 1870.

91. N. Lubavin: Ueber Schiel's Chloralursäure.

(Mittheilung aus dem Privatlaboratorium von A. Ladenburg, eingegangen am 28. März, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Unter den zahlreichen Verbindungen die aus Harnsäure dargestellt werden können, war die Chloralursäure von Schiel eine von den wenigen, die noch höchst ungenügend untersucht sind. Ihre

*) Eine Brombestimmung gab mir 71,40 pCt. in der Verbindung. Es ist das ungefähr das Mittel zwischen dem Bromgehalt jener beiden Verbindungen

$(C_3H_5)BrO$ Br = 58,39 pCt.

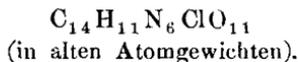
$(C_3H_4)Br_2$ Br = 80,00 „

Mittel 69,19 „

**) Die angeführte Abhandl. p. 820.

merkwürdige Zusammensetzung erweckte in mir das Interesse, sie einer näheren Untersuchung zu unterwerfen, die mich sehr bald zur Ueberzeugung der Nichtexistenz dieser vermeintlichen Chloralursäure führte.

Schiel (Liebig's Annalen 112, 73) erhielt sie durch Schütteln der Harnsäure mit einer gesättigten Lösung von chloriger Säure und gab ihr folgende Formel:



Nachdem ich diese Substanz genau nach seinem Verfahren dargestellt hatte, zeigte sie dieselben Eigenschaften, die er beschreibt, erwies sich aber als ein Gemenge. Den Chlorgehalt verdankt sie dem Chlorammonium, das hier, wie es scheint, mit Parabansäure gemengt ist. Ich schliesse auf die Nichtexistenz der Chloralursäure aus folgenden Thatsachen:

1) Die Verbrennungen von Substanzen zweier verschiedener Darstellungen haben ziemlich weit von einander gehende Zahlen gegeben.

2) Nach einer Krystallisation aus Alkohol verminderte sich der Chlorgehalt von 16,1 % bis 10,3.

3) Kalilauge scheidet aus „Chloralursäure“ viel Ammoniak schon in der Kälte aus.

4) Der Silberniederschlag ist ungleichartig, er besteht aus Chlorsilber und einem in Salpetersäure löslichen Salze; aus dieser Lösung durch Ammoniak gefällt, bildet es einen schleimigen Niederschlag, wie parabansaures Silber.

5) Der Barytniederschlag war frei von Chlor und nach Zersetzung mit Schwefelsäure gab er oxalsauren Harnstoff.

Dieser oxalsaure Harnstoff war etwas anders zusammengesetzt, als der gewöhnliche, durch Fällung mit Oxalsäure dargestellte. Die Analyse (eine Verbrennung und eine Krystallwasserbestimmung) führte nämlich zu der Formel



Gewöhnlicher oxalsaure Harnstoff ist aber wasserfrei und enthält auf 1 Mol. Oxalsäure 2 Mol. Harnstoff. Diese neue oxalsaure Verbindung des Harnstoffs krystallisirt in langen dünnen, glänzenden Blättchen, die im Wasserbade, zum Theil auch schon bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure, ihre Feuchtigkeit verlieren; sie haben stark sauren Geschmack und sind leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol.

Im Laufe der Untersuchung war ich genöthigt den Schmelzpunkt des Harnstoffs zu bestimmen. Derselbe wird in den Lehrbüchern auf 120° angegeben. Der Schmelzpunkt aber, den ich bei Untersuchung des Harnstoffes aus „Chloralursäure“ fand, war 130°. Des

Vergleiches halber wurde der Schmelzpunkt des reinen aus cyansaurem Kali dargestellten Harnstoffs bestimmt, welcher 132° ergab.

92. A. Ladenburg: Ueber die Einwirkung von Natrium auf Essigäther.

(Eingegangen am 28. März, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die englische Correspondenz in der letzten Nummer (4) der „Berichte“ veranlasst mich, der chemischen Gesellschaft eine kurze Mittheilung über eine Reihe von Versuchen zu machen, welche ich vor ungefähr einem Jahre ausführte, aber nicht publicirte, weil die in Angriff genommene Frage keine vollständige Lösung erhalten hatte. Wenn ich mich jetzt zu einer Veröffentlichung entschliesse, so geschieht es in der Hoffnung, dadurch eine Diskussion zum Abschluss zu bringen, welche die Frage behandelt, ob bei der Einwirkung von Natrium auf Essigäther Wasserstoff entwickelt werde oder nicht.

Ich war zu den folgenden Versuchen durch meine Arbeiten über Silicium geführt worden und zwar durch die Beobachtung, dass Chlor-silicium auf sogenannten reinen Essigäther in der Kälte unter lebhafter HCl-Entwicklung einwirkt. Ein genaueres Studium der Reaction ergab, dass sie einer Verunreinigung des Aethers zugeschrieben werden muss; denn wenn grössere Mengen von Essigäther mit SiCl_4 behandelt werden, so hört die Einwirkung sehr bald auf und die beiden Verbindungen können dann in zugeschmolzenen Kolben auf 120° erwärmt werden, ohne irgend welche Veränderung zu erleiden. Die Richtigkeit meines Schlusses, dass sogenannter reiner Essigäther noch kleine Mengen von Wasser und vielleicht Alkohol enthält, geht auch aus folgendem Versuch hervor. Wird Essigäther, der nach der gewöhnlichen Methode dargestellt war, wochenlang über Chlorcalcium gestanden hatte und über frisch geschmolzenem Chlorcalcium destillirt worden war, wo er zwischen 72 und 74° übergang, im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzt, dann von Neuem destillirt, so bleibt noch bei 80° ein Rückstand im Destillationsgefäss, der sauer reagirt, mit kohlen-saurem Natron stark braust und einen deutlichen Essiggeruch besitzt.

Mit diesen Versuchen beschäftigt, kam mir Wanklyn's Abhandlung zu, wonach Natrium mit reinem Essigäther keinen Wasserstoff entwickeln soll. Ich beschloss, diese Angabe zu controliren, indem ich glaubte, in dem Chlorsilicium ein gutes Reinigungsmittel für den Essigäther zu besitzen.

So habe ich mich überzeugt, dass Essigäther, der auf SiCl_4 keine Einwirkung mehr ausübt, auch von Natrium in der Kälte nicht angegriffen wird und dass letzteres, wenn es, wie bei diesen Versuchen nothwendig ist, um jede Spur von Feuchtigkeit auszuschliessen, metallglänzend war, auch beim Siedepunkt des Essigäthers nicht