

durch Paratoluylsäure wohl für die Isotoluylsäure, nicht aber für die Orthotoluylsäure kennen.

Jedenfalls können aber bis jetzt die beiden Uebergänge von Würtz und Jannasch und Hübner weder für noch gegen die Frage entscheiden. Sollten aber die, einige Wahrscheinlichkeit für sich habenden, oben ausgeführten Muthmassungen sich bestätigen, so ständen drei Uebergänge in einer Richtung gegen drei Uebergänge in anderer Richtung. Alsdann würden die übrigen Verhältnisse der Benzolderivate und sonstige Analogien, welche, wie ich früher theilweise ausgeführt, durchaus für die schon von Kekulé angenommene Zusammengehörigkeit des Chinons, der Oxybenzoësäure und der Phtalsäure sprechen, den Ausschlag geben.

Somit glaube ich wieder gezeigt zu haben, dass die Isomerieverhältnisse der Benzolderivate noch lange nicht mit solcher Sicherheit festgestellt sind, wie es in dieser so wichtigen, viele weiteren Verallgemeinerungen in der Constitutionstheorie in sich schliessenden Frage durchaus nöthig ist. Keinesfalls kann ich mich aber der Ansicht von V. Meyer, dass weitere Untersuchungen hierin „durchaus nicht mehr erforderlich wären“, anschliessen. Es scheint aber aus dieser Frage eine Parteisache gemacht zu werden, und wie hemmend solches ist, zeigt die Geschichte der Chemie. Wenn von einer Seite nur alles einer Frage Günstige hervorgehoben wird, so halte ich es für nöthig, dass von anderer Seite auch die entgegenstehenden Bedenken dargestellt werden.

Wie aber auch die Entscheidung ausfallen möge, so halte ich dafür, dass, wenn auch die Uebergänge von V. Meyer sich als zufällig nicht normale erweisen sollten, dieses den Werth der schönen Arbeiten dieses so gewandten Forschers nicht im Geringsten beeinträchtigen wird.

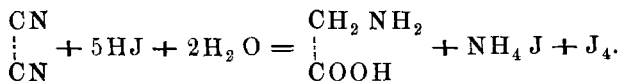
Novo-Alexandria, im November 1873.

371. A. Emmerling: Eine neue Synthese des Glycocolls.

(Eingegangen am 24. Novbr.; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Jodwasserstoffsäure kann bei ihrer Einwirkung auf organische Verbindungen eine doppelte Wirkung äussern: sie kann dieselben reduciren oder in der Art der Säuren unter Mitwirkung von Wasser spalten. Beide Wirkungen können auch gleichzeitig verlaufen, und es kann dabei die Reduction an einem anderen Kohlenstoffatom vor sich gehen, als die Spaltung durch Wasser. Die folgende einfache Synthese des Glycocolls giebt uns ein Beispiel für diese Wirkungsweise des Jodwasserstoffs.

Behandelt man Cyangas mit concentrirter Jodwasserstoffsäure in der Siedhitze, so verwandelt sich das eine Cyanatom durch Aufnahme von Wasserstoff in den Methylaminrest CH_2NH_2 , während das zweite Cyanatom durch Austausch von Stickstoff gegen die Elemente des Wassers in die Carboxylgruppe übergeführt wird. Es entsteht also Glycocoll nach der folgenden Gleichung:

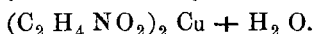


Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass stark gesättigte Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.96) in einem Retörtchen am aufwärts gerichteten Kühlapparat zum Sieden erhitzt wurde, während Cyangas in mässigem Strome durch die Flüssigkeit geleitet wurde. Nach einigen Stunden wurde der Versuch unterbrochen, die Jodwasserstoffsäure verdampft, der jodammoniumhaltige Rückstand in Wasser gelöst, mit gefälltem Bleioxydhydrat so lange gekocht, bis alles Ammoniak Salz zersetzt war und die Flüssigkeit keine Jodreaction mehr gab. Das mit Schwefelwasserstoff behandelte Filtrat hinterliess beim Verdunsten einen ungefärbten Rückstand, der alle Eigenschaften des Glycocolls besass. Um dasselbe in völlig reiner Form zu erhalten, wurde es in die charakteristische Kupferverbindung verwandelt. Die Lösung jenes Rückstandes in Wasser löste gefälltes Kupferoxydhydrat mit Leichtigkeit auf; mit einem Ueberschuss des letzteren in der Wärme behandelt, filtrirt und durch Verdunsten etwas concentrirt, erfüllte sich beim Erkalten die ganze Flüssigkeit mit einem dichten Haufwerk hellblauer Nadeln, die durch Waschen leicht völlig rein erhalten werden konnten. Die Ausbeute ist relativ beträchtlich, indem schon beim ersten Versuch, wo nur wenige Stunden lang Cyan eingeleitet wurde, eine für die analytischen Bestimmungen ausreichende Menge der reinen Kupferverbindung erhalten wurde.

Ausser Jodammonium und freiem Jod tritt bei der Reaction als Nebenprodukt in geringer Menge eine Substanz auf, die nach dem Auskrystallisiren des Glycocollkupfers in der Mutterlauge verbleibt und ihrer syrupösen Consistenz wegen die Krystallisation des Glycocolls aus dem zuerst erhaltenen, von Blei befreitem Rückstande etwas erschwert.

Um die Identität jener blauen Nadeln mit Glycocoll-Kupferoxyd, woran die vollkommene Aehnlichkeit in Form und Farbe kaum einen Zweifel liess, festzustellen, wurden sie der Analyse unterworfen.

Krystallisirtes Glycocoll-Kupferoxyd hat die Zusammensetzung:



Das Krystallwasser wurde durch Trocknen bei $120\text{--}130^\circ$ bestimmt:

| | Gefunden. | Berechnet. |
|--------|-----------|------------|
| Wasser | 7.62 pCt. | 7.85 pCt. |

Die getrocknete Verbindung $(C_2 H_4 NO_2)_2 \cdot Cu$ ergab:

| | Gefunden. | Berechnet. |
|------------|------------|------------|
| Kupferoxyd | 37.93 pCt. | 37.55 pCt. |
| Stickstoff | 13.30 pCt. | 13.25 pCt. |

Diese Synthese ist noch von einem besonderen Interesse, indem sie für die Beziehungen, in welchen die Harnsäure nach der von Strecker (Ann. d. Chem. Bd. 146, S. 142) gefundenen Reaction zum Glycocoll zu stehen scheint, noch eine andere Deutung zulässt, als sie von diesem Forscher gegeben wurde. Strecker fand durch die Thatsache, dass Harnsäure, mit Jodwasserstoff oder rauchender Salzsäure auf 160—170° erhitzt, Glycocoll liefere, seine schon früher mitgetheilte Ansicht bestätigt, dass die Harnsäure als constituirende Atomgruppe einen Rest des Glycocolls, das Glycolyl, enthalte. Darnach wäre, indem das Glycolyl in Verbindung mit Ammoniakresten angenommen wurde, das Glycocoll schon präformirt in der Harnsäure enthalten, und die Spaltung mit Jodwasserstoff würde sich dann auf die einfachste Weise erklären.

Nach meiner Synthese würde sich jedoch die Bildung des Glycocolls auch unter der Annahme erklären lassen, dass die Harnsäure Cyanmoleküle enthält. Denn da freies Cyan mit so grosser Leichtigkeit mit Jodwasserstoff Glycocoll giebt, so ist kein Grund, zu zweifeln, dass auch Verbindungen, die Cyanmoleküle enthalten, bei ihrer vollständigen Zersetzung durch Jodwasserstoff das Cyan in der Form von Glycocoll abscheiden können. Die obige Annahme, dass die Harnsäure Cyanmoleküle enthält, halte ich für sehr wahrscheinlich, und schon seit mehreren Jahren bin ich mit synthetischen Untersuchungen auf dieser Grundlage beschäftigt. Die Strecker'sche Reaction bot meinen theoretischen Betrachtungen stets ein Hinderniss, indem ich sie mit meiner Ansicht über die Constitution der Harnsäure nicht in Einklang zu bringen vermochte. Indem ich bemüht war, diesen Widerspruch zu lösen, wurde ich zu obiger Synthese des Glycocolls geführt, durch welche ich in meinen Annahmen bestärkt wurde.

Damit ist die Frage jedoch noch nicht vollständig erledigt. Zu Gunsten der Strecker'schen Ansicht spricht noch das Verhalten der Harnsäure gegen rauchende Salzsäure, wobei gleichfalls Glycocoll entsteht. Freies Cyan giebt bei Behandlung mit demselben Agens in der Siedhitze kein Glycocoll, wovon ich mich überzeugte, als ich den Versuch in derselben Weise, wie mit Jodwasserstoff, durchführte. Allein es ist zu beachten, dass die Verhältnisse bei Einwirkung der Harnsäure auf Salzsäure ganz andere sind, indem hier neben der

Säure noch reducirende organische Verbindungen auftreten können, welche im Verein mit jener dieselbe Wirkung ausüben können, wie Jodwasserstoff für sich allein. Dass solche reducirende organische Verbindungen auftreten, erscheint sehr wahrscheinlich, wenn man beachtet, dass selbst höher oxydirte Harnsäurederivate bei Behandlung mit Säuren theilweise reducirt werden können. So liefert Alloxan bei Spaltung mit Säuren neben andern Produkten Alloxantin, und dieses giebt bei gleicher Behandlung noch weiter reducirte Produkte. Auch der Harnsäure selbst kommt ein gewisses Reducionsvermögen zu, wie aus ihrem Verhalten gegen Fehling'sche Lösung hervorgeht.

Fortgesetzte Versuche werden hoffentlich zur Entscheidung dieser wichtigen Frage führen.

Kiel, chem. Lab. des landw. Generalvereins.

372. J. A. Groshans: Ueber die Natur der Elemente (nicht zerlegter chemischer Körper).

Neunte Mittheilung: Methode der Dampfdichten; Berechnung von Siedepunkten.

(Eingegangen am 22. October.)

1) Die vorliegende Mittheilung wird von den Siedepunkten handeln, und es sollen nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Körper in Betracht gezogen werden.

2) Unter den homologen Reihen zeichnet sich eine besondere sehr zahlreiche Art aus, welche ich regelmässige Reihen nennen will.

(In meinen früheren Mittheilungen hatte ich sie als vollständige Reihen aufgeführt).

3) Ich habe in diesen Berichten dargethan, dass die Dichten D und D' zweier Körper im flüssigen Zustande bei entsprechenden Temperaturen proportional den Summen der Atome des C, H und O und umgekehrt proportional den Werthen von m sind:

$$\frac{D}{D'} = \frac{n}{n'} \cdot \frac{m'}{m}.$$

Die Werthe von m entsprechen denstellungsindices der Körper in den Reihen, zu welchen sie gehören, und sind bezüglich gleich 1, 2, 3, 4 u. s. w. (Reihe der natürlichen Zahlen).

4) Ich will in der folgenden Mittheilung zeigen, dass die Dichten der den regelmässigen Reihen angehörenden Körper, bei $0^{\text{m}}.76$ und den Siedepunkten (d. h. bei gleichem Druck und entsprechenden, mithin ungleichen Temperaturen) gemessen, ebenso proportional den Atomsummen ($p + q + r$) und umgekehrt proportional den Quadratwurzeln aus den Werthen von m sind.