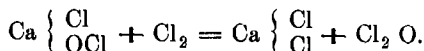


unterchloriger Säure ist die, welche Williamson entdeckt hat<sup>1)</sup>. Man suspendirt Calciumcarbonat in Wasser, leitet Chlor ein, bis das Salz sich gelöst hat, und destillirt. In diesem Falle bildet sich wohl zuerst obige Verbindung, welche dann durch Chlor folgendermassen zersetzt wird:



#### 409. V. Merz und W. Weith: Vermischte Mittheilungen.

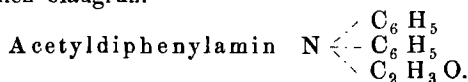
(Eingegangen am 19. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Wir theilen nachstehend einige Versuche mit, die allerdings zum Theil nicht abgeschlossen sind, da anderweitige Inanspruchnahme die eigene Durchführung verhinderte.

##### I. Diphenylamin und einige Derivate.

Durch eine Fabrik in Basel erhielten wir eine grössere Partie von Diphenylamin, was einige Versuche über diesen noch verhältnissmässig wenig studirten Körper veranlasste. Das technische Produkt enthielt etwas Anilin, bildete im Uebrigen eine fast weisse und grossblättrig krystallinische Masse. Durch Behandeln mit Salzsäure und mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Ligroin, wurde das Diphenylamin in blendend weissen, wie Naphtalin aussehenden Blättchen erhalten. Es roch, wenn kalt, nur schwach, beim Erwärmen dagegen deutlich nach Blumen. Nach früheren Angaben liegt der Schmelzpunkt des Diphenylamins bei 45°, unser Präparat schmolz constant bei 54°. Diese Verschiedenheit veranlasste eine Analyse, welche die völlige Reinheit unseres Körpers darthut. Gefunden 85.22 pCt. C und 6.53 pCt. H. Diphenylamin verlangt 85.20 C und 6.51 H.

Characteristisch verhält sich das Diphenylamin gegen concentrirte Schwefelsäure. Es löst sich beim Erhitzen zunächst farblos; bei höherer Temperatur wird die Flüssigkeit intensiv und sehr schön blau, schliesslich blaugrün.

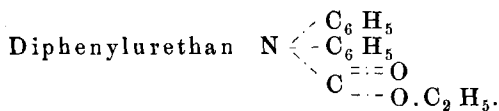


Wird eine Lösung von Diphenylamin in absolutem Benzol mit Chloracetyl versetzt, so erfolgt eine ganz merkliche Erwärmung; es entsteht eine körnig krystallinische Fällung, welche beim Erwärmen noch beträchtlich zunimmt, während die Flüssigkeit sich bräunt. Das eingedampfte Filtrat hinterliess einen röthlich gelben krystallinischen Rückstand, welcher durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Ligroin zunächst in mehr nadligen Formen, später jedoch in grossen

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 54, 133.

perlmutterglänzenden, keilförmig gestalteten, farblosen Tafeln erhalten wurde. Schmelzpunkt  $99.5^{\circ}$ .

Gefunden.	Berechnet.
79.80 pCt. C	79.62 pCt. C
6.38 - H	6.16 - H.



Wir haben diese Verbindung durch Vermischen von Diphenylamin und Chlorkohlensäureäther in Benzollösung dargestellt. Die Flüssigkeit secernirt langsam in der Kälte, rascher beim Erhitzen, das Chlorhydrat des Diphenylamins. Das Filtrat hinterlässt eine krystallinische, doch sehr dunkle Masse. Die Substanz war auch durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Ligroin nicht farblos zu erhalten; die Entfärbung gelingt dagegen leicht durch Amylalkohol. Man erhält schliesslich sehr schöne, gewöhnlich central gestellte farblose Prismen. Wie die Verbrennung zweier verschiedener Präparate ergab, war die Substanz Diphenylurethan.

Gefunden.	Berechnet.
74.80 pCt. Kohlenstoff	74.69
6.34 - Wasserstoff	6.22.

Der Schmelzpunkt des Urethans ist variabel. Es schmilzt zunächst constant bei  $72^{\circ}$ ; wenn es jedoch längere Zeit erhitzt worden, sinkt der Schmelzpunkt auf  $66^{\circ}$ . Wir hofften, aus dem Urethan durch Zersetzen mit Anilin Triphenylharnstoff zu gewinnen. Es erfolgt indessen, selbst bei längerem Sieden, keine Einwirkung. Durch überschüssige Salzsäure entsteht in der Anilinlösung ein Präcipitat, welches nach gehöriger Reinigung die charakteristischen Schmelzpunktsverhältnisse und die Zusammensetzung des Diphenylurethans besass. Gefunden 74.84 pCt. C und 5.99 pCt. H.

Chlorkohlenoxyd wirkt auf gelöstes Diphenylamin leicht ein; dabei entsteht ein gut krystallisirender Körper, dessen Zusammensetzung jedoch eine andere war, wie die des erwarteten Tetraphenylharnstoffs.

Von Schwefelkohlenstoff wird das Diphenylamin bei  $180-200^{\circ}$  gar nicht, bei  $270-280^{\circ}$  noch kaum angegriffen. Es waren im letzteren Falle nur Spuren von Schwefelwasserstoff entstanden.

Sulfosäuren des Diphenylamins. Diphenylamin und concentrirte Schwefelsäure wirken bei der Temperatur des Wasserbades

kaum auf einander ein. Nach dem Neutralisiren mit Bariumcarbonat waren nur Spuren einer löslichen Bariumverbindung zu constatiren. Bei 150 — 170° (unter Anwendung von 6 Schwefelsäure auf 5 Diphenylamin) bildet sich eine zunächst braune, dann hellgrüne, glasige Masse, die beim Behandeln mit heissem Wasser noch viel unverändertes Diphenylamin hinterlässt. Die siedende Lösung wurde mit Bariumcarbonat neutralisirt, dann filtrirt und eingeeengt. Beim Erkalten krystallisirten silberglänzende kleine Warzen, die aus feinen Blättchen bestehen; sie wurden durch Umkrystallisiren rein erhalten. Die letzten Mutterlaugen enthalten eine andere, sehr leicht lösliche Verbindung. Die vorerwähnten Blättchen lösen sich nur wenig in Wasser; sie erwiesen sich als das Bariumsalz einer Monosulfosäure des Diphenylamins  $(C_{12}H_{10}NSO_3)_2Ba$ .

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	45.57	45.49
Wasserstoff	3.28	3.16
Schwefel	10.25	10.11
Barium	21.48—21.64	21.64.

Bleisalz der Diphenylaminmonosulfosäure  
 $(C_{12}H_{10}NSO_3)_2Pb$ .

Aus dem Bariumsalz durch Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure und Neutralisiren der Sulfosäure durch Bleicarbonat dargestellt. Es ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, krystallisirt in büschelig, bis kugelig gruppirten Nadeln. Das Auskrystallisiren hält Stunden an. Gefunden 29.58 pCt. Blei, berechnet für obige Formel 29.44 pCt.

Kaliumsalz  $C_{12}H_{10}NSO_3K$  wurde aus dem Bariumsalz durch Pottasche bereitet und durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten. Es bildet weisse glänzende Blätter, welche sich in Wasser sehr leicht, in kaltem Weingeist nur spärlich lösen.

	Gefunden.	Berechnet.
Kalium	13.55 pCt.	13.64 pCt.

Diphenylaminsulfosäure wurde aus dem Bariumsalz durch die äquivalente Menge von Schwefelsäure frei gemacht; sie hinterblieb beim Verdunsten als weisse, blättrig-krystallinische Substanz, welche an der Luft zunächst oberflächlich, dann durch die Masse blau wurde und sich dann in Wasser mit prachtvoll blauer Farbe löste. Die Säure ist sonst sehr beständig; sie zerfällt durch salzsäurehaltiges Wasser erst oberhalb 200°, wobei hauptsächlich Diphenylamin und Schwefelsäure entstehen.

Bariumsalz der Disulfosäure  $C_{12}H_9N(SO_3)_2Ba$ . Diese Verbindung findet sich bei der Verarbeitung der Reactionsmasse von Diphenylamin und Schwefelsäure in den letzten Mutterlaugen. Die-

selben wurden mit Weingeist versetzt, das Abgeschiedene in wenig Wasser aufgenommen und über Schwefelsäure anschliessen gelassen. Man erhält hierbei warzige bis blumenkohlartige, cohärente, in Wasser sehr leicht lösliche Krystallmassen. Die Zusammensetzung der umkrystallisirten Substanz entsprach obiger Formel.

	Gefunden.	Berechnet.
Schwefel	13.75	13.79 pCt.
Barium	29.09 — 29.16	29.48

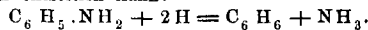
Gegen 200<sup>o</sup> entwickelt das Diphenylamin mit concentrirter Schwefelsäure sehr merklich Schwefeldioxyd. Die stark braune Masse löst sich nur zum geringsten Theil in Wasser. Die Lösung enthält Mono- und Disulfosäure, der braune Rückstand wird von Soda unter Brausen aufgenommen. Ueberschüssige Salzsäure veranlasst in der Sodalösung eine reichliche Fällung brauner Flocken. Die Sulfosäuren des Diphenylamins erleiden durch manche Oxydationsmittel charakteristische Färbungen. Kaliumchlorat erzeugt auch in starker Verdünnung eine intensiv violette Färbung. Wird eine schwach salzsaure Lösung mit Kaliumpermanganat versetzt, so entsteht eine lebhaft grüne Flüssigkeit, die allmählig grüne Flocken ausscheidet und schliesslich eine gelbe Farbe annimmt. Auffallend ist noch das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Während reines Diphenylamin dieselbe beim Erwärmen schön blau färbt, ertheilen ihr die Sulfosäuren, sowie deren Salze beim Erhitzen eine prächtige violette Färbung, von derselben Nuance, wie die Schwefelkohlenstofflösung des Jods.

## II. Triphenylamin N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.

a. Aus Anilin. Diese Base wird bekanntlich durch Brombenzol nicht angegriffen; es war jedoch zu erwarten, dass nach Ersetzung des Wasserstoffs durch ein Alkalimetall und derartige Steigerung der Affinitäten die Einführung von Phenyl gelingen würde. Man weiss, dass Kalium sich in Anilin löst. Die Wasserstoffentwicklung beginnt schon in der Kälte und wird beim Erhitzen sehr heftig. Dabei schäumt die Masse, wird roth und nach und nach dickflüssig. Dem Wasserstoff mischt sich, namentlich bei heftiger Reaction, etwas Ammoniak bei; dasselbe wurde unter Isolirung von Salmiak ausser Zweifel gestellt.<sup>1)</sup> Nach etwa einstündigem Erhitzen hat sich alles Kalium gelöst.

Das Kaliumanilin wird durch Brombenzol in der Kälte nicht afficirt, beim Erwärmen stellt sich die Reaction urplötzlich und sehr

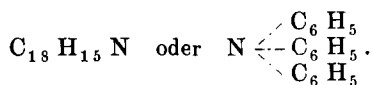
<sup>1)</sup> Das Auftreten von Ammoniak hat nichts Auffallendes, wenn man berücksichtigt, dass auch bei der Fabrication von Anilin aus Nitrobenzol sogar viel Benzol und Ammoniak entstehen kann:



heftig ein. Man verfährt daher am Besten so, dass man das Brombenzol allmählig und unter Rückfluss zur erhitzten Mischung von Anilin und seinem Kaliumderivat treten lässt. Die Reaktionsmasse wurde, um Anilin und Brombenzol zu entfernen, mit verdünnter Salzsäure versetzt und gekocht; es hinterblieb ein dickes, dunkles Oel, welches nach der Trennung von der wässrigen Flüssigkeit getrocknet, dann destillirt wurde. Zunächst und zwar gegen  $300^0$  ging ein hellgelbes, dickflüssiges Oel über, später und offenbar bei viel höherer Temperatur folgte eine ziemlich stark gefärbte Flüssigkeit, welche beim Erkalten Krystalle absonderte. In der Retorte hinterblieb etwas kohlige Masse. Wir vermutheten in der ersten Fraction Diphenylamin, lösten sie daher in Benzol und sättigten mit trockenem Chlorwasserstoff. Hierbei entstand eine nicht unbeträchtliche krystallinische Fällung; sie wurde mit Benzol ausgewaschen, mit Natronlauge digerirt, der Rückstand destillirt und aus Ligroin umkrystallisirt. Man erhielt so einen Körper von der Krystallform und überhaupt den Eigenschaften und Reactionsverhältnissen des Diphenylamins. Die Analyse der Base ergab:

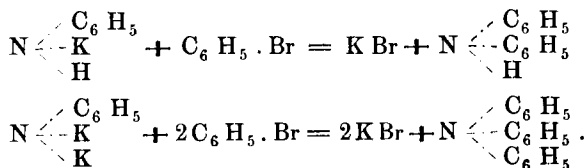
Gefunden.	Berechnet für N
	$\begin{array}{c} \diagup \text{C}_6 \text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_6 \text{H}_5 \\ \text{H} \end{array}$
Kohlenstoff 85.17	85.20 pCt.
Wasserstoff 6.53	6.51 -

Die vorerwähnte hochsiedende Fraction wurde zunächst aus siedendem Alkohol, dann aus Ligroin umkrystallisirt. Die Verbrennung führte zur Formel des Triphenylamins



Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff 88.41	88.16 pCt.
Wasserstoff 6.23	6.12 -

Es sei noch erwähnt, dass man viel mehr tertiäres, als secundäres Amin erhält. Das Entstehen dieser beiden Verbindungen beweist die Präexistenz von Mono- und Dikalumanilin:

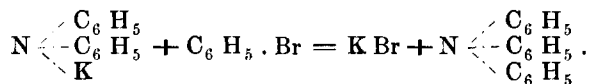


b. Aus Diphenylamin. Kalium löst sich in geschmolzenem überschüssigem Diphenylamin unter Wasserstoffentwicklung ziemlich

langsam auf; dabei wird ein Geruch nach Anilin <sup>1)</sup> unverkennbar. Die Reaction war nach etwa 2 Stunden vollendet. Es hatten sich, noch in der Hitze, dunkele Massen ausgeschieden, in der Kälte wurde Alles fest. Das Reactionsprodukt wurde unter Anwendung von Brombenzol ganz ebenso, wie beim Anilin angegeben, auf Triphenylamin verarbeitet. Auch hier reagirt das Brombenzol plötzlich und sehr heftig. Das Produkt wurde behufs der Isolirung des Triphenylamins vom gebildeten Bromkalium abgegossen, dann direct destillirt. Zuerst ging das noch intacte Brombenzol und Diphenylamin über, die späteren Fractionen wurden separat aufgefangen. Sie bildeten eine ziemlich dunkel gefärbte, allmählig erstarrende Flüssigkeit, aus der durch Aufnehmen in heissem Weingeist und Anschliessenlassen Krystalle gewonnen wurden, die in jeder Beziehung dem aus Anilin erhaltenen Diphenylamin glichen. Die Analyse ergab:

	Gefunden.	Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> N.
Kohlenstoff	87.94	88.16
Wasserstoff	6.15	6.12
Stickstoff	5.84	5.72
	99.93	100.00.

Der Bildung des Triphenylamins geht offenbar die eines Kaliumdiphenylamins voraus; sie wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

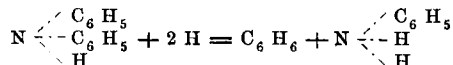


Die Einwirkung des Kaliums auf Diphenylamin geht ein wenig lässig vor sich, zweckmässiger wendet man eine Mischung von Anilin und Diphenylamin an. Das intacte Diphenylamin braucht man übrigens von der Triverbindung nicht durch Fractioniren zu trennen, da die Löslichkeit in Weingeist eine sehr verschiedene ist. Kaliumdiphenylamin bildet sich schon beim Sieden einer Benzollösung des Diphenylamins mit Kalium.

Unbequemer Weise ist jedoch das Brombenzol beim Siedepunkt des Benzols noch wirkungslos. Die Ausbeute an Triphenylamin war

<sup>1)</sup> Die Bildung von Anilin wurde übrigens durch directen Versuch bestätigt. Ein Theil der Reactionsmasse von Diphenylamin und Kalium wurde in salzsaures Wasser gegossen und die filtrirte Lösung mit Natronlauge destillirt. Mit den Wasserdämpfen ging ein farbloses Oel über, das den Siedepunkt (182°) und alle Eigenschaften des Anilins besass. Mit Chlorkalk sowie mit Kaliumbichromat gab es die bekannten Reactionen in charakteristischer Weise.

Diphenylamin verhält sich also gegen nascirenden Wasserstoff analog dem Anilin:



nicht sehr gross, sie betrug etwa das anderthalbfache vom Gewichte des angewandten Kaliums.

Das Triphenylamin löst sich nur wenig in kaltem, nicht sehr leicht in heissem Alkohol, ziemlich leicht in Benzol. Es krystallisirt aus heissem Weingeist in kleineren Schuppen, aus Ligroin dagegen in grossen wohlausgebildeten Krystallen; aus Aether erhält man es in prachtvollen, grossen, glasglänzenden, pyramidalen Formen. Herr Prof. Kennigott hatte die Güte, die Krystalle zu bestimmen. Er theilt uns Folgendes mit:

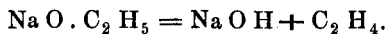
„Die Krystalle stellen als quadratische die Combination  $P_0P$  dar, welche bis zum Verschwinden der Basisflächen einerseits und bis zu dicktafelartigen Krystallen  ${}_0P.P$  andererseits führt. Für die Pyramide fand ich durch directe Messungen der End- und Seitenkanten und der Combinationskanten  $P/{}_0P$  im Mittel den Endkantenwinkel  $= 102\frac{1}{2}^\circ$  und den Seitenkantenwinkel  $= 124\frac{1}{2}^\circ$ . Vielleicht gelingt es an andern Krystallen diese Werthe zu bestätigen oder bessere zu finden, für jetzt muss ich mich mit den angegebenen begnügen, trotzdem die Schwankungen bis  $1^\circ$  auf- und abwärts betragen.“

Der Schmelzpunkt der verschiedenen Präparate wurde übereinstimmend zu  $127^\circ$  gefunden.

Das Triphenylamin ist, wie zu erwarten, ohne basische Eigenschaften, seine Benzol-Lösung wird durch trockenen Chlorwasserstoff nicht gefällt, beim Verdunsten krystallisirt unveränderte Substanz. Selbst mit Pikrinsäure lieferte das tertiäre Amin keine Verbindung; die beiden Substanzen krystallisirten nach einander aus. Chloracetyl wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf eine Benzollösung des Triphenylamins nicht ein; auch bei  $100^\circ$  entsteht keine Salzsäure, wohl aber eine grünliche, flockige Substanz, wahrscheinlich ein Additionsprodukt. Das Triphenylamin löst sich schon in der Kälte in concentrirter Schwefelsäure und färbt dieselbe zunächst violett, später prachtvoll blau. Die Flüssigkeit wird in der Kälte nach einiger Zeit, rasch beim Erhitzen, missfarben. Eine Lösung des Triphenylamins in Eisessig zeigt diese Farben besonders schön. Durch Salpetersäure wird die Eisessiglösung prächtig grün gefärbt, bei mehr Salpetersäure gelb unter Abscheidung gelber Flocken.

### III. Verhalten des Natriumäthylats beim Erhitzen.

Wir erwähnen beiläufig einer Beobachtung über das Verhalten des Natriumäthylats bei höherer Temperatur. Es war zu erwarten, dass das Natriumäthylat in Aethylen und Natriumhydrat zerfallen würde.



Der Versuch lieferte in der That Aethylen, welches als Aethylen-dibromür condensirt wurde. Dieses destillirte bei  $129^{\circ}$ ; eine Verbrennung ergab 12.51 pCt. C und 2.21 pCt. H, berechnet für  $C_2H_4Br_2$  12.76 und 2.13 pCt. Indessen ist die Reaction nicht so einfach, wie es hiernach scheinen würde. Das neben Aethylen gebildete Aetzatron wirkt auf einen Theil des noch intacten Natriumäthylats huminbildend ein (der Destillationsrückstand enthielt viel Kohle). Ein anderer Theil wird durch Natriumhydrat unter Wasserstoffbildung oxydirt, wobei Natriumacetat entsteht. Aus letzterem wurde mit Schwefelsäure Essigsäure abdestillirt, welche als solche durch Bereitung des Silbersalzes (gefunden 64.75, berechnet 64.66 pCt. Ag) und die üblichen Reactionen sicher nachgewiesen wurde.

#### IV. Einige Vorlesungsversuche.

Dem Vorgange anderer Chemiker folgend, theilen wir weiter einige Vorlesungsversuche mit, die, wenn auch vielleicht nicht sämmtlich neu, doch als solche jedenfalls nicht allgemein bekannt sind.

Man weiss, dass in manchen natürlichen Gruppen der Elemente die positive Natur mit dem Atomgewichte steigt, während andere Gruppen das umgekehrte Verhältniss zeigen. Die Alkalimetalle bilden eine Gruppe der ersteren Art, es darf u. A. nur an das Verhalten zu Wasser erinnert werden. Wanklyn<sup>1)</sup> hat gezeigt, dass blankes Natrium im trockenen Chlorstrom auch bei mässigem Erhitzen unverändert bleibt. Wie wir gefunden haben, entzündet sich das Kalium im Chlor schon in der Kälte, vorzüglich leicht, wenn der sich bildende Salzüberzug durch fortwährendes Schütteln abgelöst wird. Dem Brom gegenüber ist das Natrium auffallend indifferent. Es lässt sich ohne wesentliche Veränderung monate-, ja jahrelang in Brom aufbewahren. Auch beim Erhitzen auf 100 und sogar  $200^{\circ}$  wurde es nur schwach corrodirt. Nach achtstündigem Erhitzen auf die zuletzt genannte Temperatur war noch das meiste Natrium metallisch vorhanden. Kalium bietet einen auffallenden Gegensatz. Wird es in Brom geworfen, so erfolgt unter heftiger Explosion, welche häufig das Bromgefäss zertrümmert, eine sofortige Entzündung. Die energische Reaction darf nicht etwaigem Wassergehalt des Broms zugeschrieben werden. Brom, welches mit Natrium stundenlang auf  $200^{\circ}$  erhitzt worden war, verhielt sich genau so, wie wir eben geschildert haben.

Auch gegenüber dem Jod verhalten sich Kalium und Natrium ganz verschieden. Natrium lässt sich ohne wesentliche Reaction mit Jod zusammenschmelzen, während Kalium beim Erhitzen damit explodirt und in Feuerfarben zerfliegt.

<sup>1)</sup> Zeitschrift für Chemie. N. F. VI, 84.



Der chemische Unterschied des Natriums und Kaliums verläugnet sich auch nicht organischen Substanzen gegenüber. Wir haben in den vorausgegangenen Notizen der energischen Einwirkung von Kalium auf Anilin gedacht; Natrium bleibt selbst in siedendem Anilin völlig blank und entwickelt, indem die Rinden sich ablösen, den schönsten metallischen Glanz. Versuche von Abeljanz haben gezeigt, dass Kalium und Natrium auch gegenüber andern organischen Substanzen, z. B. dem Benzol, Toluol u. s. w., sich durchaus verschieden verhalten. Es dürfte von Interesse sein, die Reactionsunterschiede auch der selteneren Alkalimetalle vergleichsweise zu studiren.

Characteristische und zur experimentellen Vorführung geeignete Unterschiede gegenüber den Halogenen bieten auch die Elemente der Phosphorgruppe. Es ist bekannt, dass gewöhnlicher Phosphor in einer Chloratmosphäre schon in derben Stücken, Arsen und Antimon bloß als Pulver, aber leicht, Wismuth nur schwer sich entzünden. — Wirft man gewöhnlichen Phosphor in ein Probirglas mit Brom, so erfolgt Feuerentwicklung, und wird der Phosphor, unter lebhafter Detonation brennend, fortgeschleudert. Arsen brennt auf Brom ruhig ab. Antimon entzündet sich mit Brom und schmilzt. Die glühenden Metallkugeln fahren theils auf der Flüssigkeit herum, theils im Zickzack durch dieselbe (analog dem Wassertropfen beim Leidenfrost'schen Versuch). Wismuth reagirt, wenn auch theilweise Entzündung erfolgt, relativ sehr träge.

Wir wollen noch erwähnen, dass rother Phosphor mit Brom sich entzündet und ruhig abbrennt. Es dürfte diese mässige Reaction im Vergleich mit derjenigen des gewöhnlichen Phosphors geeignet sein, um den Einfluss der Allotropie auf die Affinitätsgrösse zu demonstrieren.

Die Bildung vom Bromwasserstoff aus seinen Elementen bei höherer Temperatur wird sehr leicht ersichtlich, wenn man über Brom gegangenen Wasserstoff anzündet. Es entstehen reichlich dicke Dämpfe von Bromwasserstoff, die sich durch Lacomspapier leicht als solche constatiren lassen. Denselben ist indessen stets noch etwas freies Brom beigemischt.

Borsäure ist bekanntlich characterisirt durch die grüne Flamme ihrer Mischung mit Alkohol und Schwefelsäure. Zum Vorlesungsversuch besonders geeignet gestaltet sich die Reaction, wenn man sie nicht, wie üblich, in einer Porzellanschale, sondern im Kolben vornimmt. Man bringt in einen etwa halbliterigen Kolben nicht zu wenig Borsäure mit Alkohol und viel concentrirter Schwefelsäure zusammen und erhitzt bei aufgesetzter, mässig weiter, nicht zu langer Steigröhre zum Sieden.

Die entweichenden Dämpfe brennen mit zwar grüner, doch nicht reiner Flamme. Bei richtig temperirtem Sieden hebt sich indessen die Flamme als flackerndes Feuer vom Steigrohr ab und repräsentirt nun die ganz reine Borsäurereaction.

Es ist bekannt, dass schwache chemische Affinitäten durch mechanische Kräfte überwunden werden können. Diese Thatsache lässt sich in eleganter Weise durch eine schwach essigsäure Cyaninlösung darthun. Führt man in die Flüssigkeit Seide ein, so findet Zersetzung statt; die völlig farblose essigsäure Verbindung zerfällt, und die Faser färbt sich durch Flächenanziehung prächtig blau.

Auch zum experimentellen Beweis der Thatsache, dass bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Körper es sind, die sich in wässriger Lösung befinden (Erklärung der abnormen Löslichkeit z. B. des Glaubersalzes) ist das Cyanin sehr geeignet. Eine schwach saure, also absolut farblose Cyaninlösung färbt sich, wie bereits Schönbein gezeigt hat, unter Zerfall in Säure und Cyanin, durch Erhitzen prachtvoll blau. Beim Erkalten nimmt die Intensität der Färbung ab, und die Flüssigkeit wird schliesslich wieder völlig farblos.

Zürich, Universitätslaboratorium, December 1873.

#### 410. E Linnemann: Beiträge zur Feststellung der Lagerungsformel der Allylverbindungen und der Acrylsäure.

(Eingegangen am 19. Decbr.; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

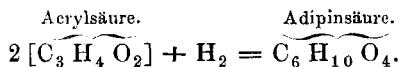
Erste Abtheilung.

##### Verhalten der Acrylsäure gegen aus saurer Lösung nascirenden Wasserstoff und gegen Oxydationsmittel.

Die Thatsache, dass die Acrylsäure beim Behandeln mit Natriumamalgam durch directe additionelle Aufnahme von einem Molekül Wasserstoff in Propionsäure übergeht, ist für die Feststellung der Natur des Anfangsgliedes der Acrylsäurereihe von einiger Wichtigkeit.

Von grösserem Werthe wäre es gewesen, wenn sich bei der Acrylsäure die sogenannte „Pinakonreaction“ vollzogen hätte, d. h. wenn zwei Moleküle Acrylsäure sich mit einem Molekül Wasserstoff zu verbinden im Stande wären.

Hier müsste eine Säure von der Zusammensetzung der Adipinsäure entstehen:



Da zwei Adipinsäuren bekannt sind, welche beide synthetisch erhalten wurden, sodass man annehmen darf, die eine von beiden