

Sollte auch in dem alkoholischen Hydroxylatom der H durch C_2H_5 ersetzbar sein, so würde dadurch die Anzahl der möglichen Monäthylsäuren noch bedeutend vermehrt werden. Eine Anzahl der von mir dargestellten 4 metallischen Citrate macht dies, wie ich schon früher bemerkte, sehr wahrscheinlich.

Aus diesen Darlegungen geht die Mangelhaftigkeit unserer jetzigen Kenntnisse der Citronsäure und das Bedürfniss weiterer Untersuchungen dieser selbst und ihrer Abkömmlinge hervor.

212. Hermann Kaemmerer: Ueber die Einwirkung der Carbon-säuren auf Aethylacetester.

(Aus dem chem. Laboratorium der königl. Industrieschule in Nürnberg.)

(Eingegangen am 25. Mai.)

Es wurde bisher fast ausnahmslos angenommen, die Ester könnten keine doppelten Umlegungen eingehen, wie sie bei den Metallderivaten der Säuren so häufig eintreten. Einzelne entgegen stehende Beobachtungen konnten diese Ansicht der meisten Chemiker nicht erschüttern und so blieb bisher auch die Einwirkung freier Säuren auf Ester, die leichte Zersetzbarkeit versprochen, wie die Acetester, unversucht. Ich habe eine Versuchsreihe in dieser Richtung begonnen, hoffend, es werde sich dadurch unter Anderem auch eine neue praktikable Methode zur Darstellung von Estern und Estersäuren begründen lassen.

Ein Resultat dieser Versuche war bereits in der vorhergehenden Mittheilung berichtet, die Entstehung einer Monaethylcitronsäure durch Einwirkung von getrockneter Citronsäure auf Aethylacetester.

Oxalsäure wirkt im wasserfreien Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Aethylacetester ein. Hat man Oxalsäure mit dem Ester vermischt, so kann man schon nach kurzer Zeit durch Verdunstenlassen einer Probe auf der Hand den Geruch der Essigsäure wahrnehmen; nach längerer Zeit tritt bei dieser Probe, nachdem sich Acetester und Säure verflüchtigt haben, auch der charakteristische Geruch des Aethyloxalesters auf. Auf dem Dampfbade am Rückflusskühler vollzieht sich die Zersetzung bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Aethylacetester in etwa 24 Stunden, und nach der Destillation auf dem Dampfbade, Entfernung der Essigsäure durch einen starken 100^0 warmen Luftstrom erhält man ein Gemenge von Aethyloxalester und Aethyloxalsäure, die man in bekannter Weise trennen kann.

Benzoësäure scheint selbst beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 180^0 den Aethylacetester nicht zu zersetzen. Ob umgekehrt Essigsäure den Aethylbenzoëster zu zersetzen vermag, habe ich noch nicht festgestellt.

Ich gebe diese unvollständigen Beobachtungen, weil ich in der vorhergehenden Mittheilung gezwungen war den Gegenstand zu berühren, und ich glaube auf die Zersetzbarkeit des Aethylacetesters als eines vielleicht manchmal mit Vortheil zu Darstellung von Erstern und Estersäuren und zum Studium von Isomerien solcher brauchbaren Mittels aufmerksam machen zu dürfen und bemerke noch, dass ich beabsichtige, auch Alkohole und Phenole auf diesen Körper einwirken zu lassen.

213. E. Frhr. v. Bibra: Geschwärztes Chlorsilber und Silberchlorür.

Bei einer grösseren Reihe von Untersuchungen über verschiedene Silberverbindungen bin ich, in Bezug auf das durch Belichten geschwärzte Chlorsilber, zu dem Schlussresultate gekommen, dass dasselbe nicht als Silberchlorür betrachtet werden darf. Bei der Analyse von Silberchlorür dagegen, dargestellt durch Behandlung von citronensaurem Silberoxydul mit Salzsäure, fand ich, im Mittel von 15 gut stimmenden Versuchen:

	Gefunden.	Berechnet.
AgCl	80.22	79.95
Ag	19.78	20.05,

was, wie ich glaube, ungezwungen zu der Formel führt: $\text{Ag}_4 \text{Cl}_3$.

Ausführlich wird die Arbeit an einem anderen Orte besprochen werden.

214. F. Fittica: Ueber die Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkte 127° und Berichtigung über die so betitelte fünfte Dinitrobenzoësäure.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.)

(Eingegangen am 25. Mai.)

In meiner vorigen Mittheilung habe ich die weiteren Versuche über die vierte Mononitrobenzoësäure kurz beschrieben. Neuerdings erhielt ich nun auch den als Metanitrobenzoësäure gekannten Körper aus einem Gemisch, das neben diesem Letzteren noch die „vierte“ Nitrosäure enthielt und welches bei etwas höherer Temperatur entstanden war, als das früher von mir erwähnte ($138-141^\circ$ Schmp.). Aus dem schwerlöslichen Theil der Bariumsalze desselben wurde eine Nitrobenzoësäure abgeschieden, die genau bei 140° schmolz und einen mehr herben, als bitteren Geschmack besass. Die daraus gewonnene Amidosäure zeigte den Schmelzpunkt bei 174° , war in kaltem Wasser schwierig, in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich, ganz nach