

schon länger als zwei Jahre fest erhalten hat, und dass man das Zerfliessen und Wiederkrystallisiren mikroskopischer Präparate derselben (ohne Deckglas), je nachdem der Athem des Beobachtenden sie trifft, oder durch ein Blatt Papier davon abgehalten wird, sehr bequem und rasch beobachten kann.

Zu Linnemann's Hydrat bemerke ich, dass Münder und ich die Abscheidung der β -Säure durch Salpetersäure und Chlorcalcium ebenfalls schon vor 2 Jahren beschrieben¹⁾ haben. Die Säure scheidet sich ölförmig aus, wird jedoch nach einiger Zeit (bei Anwendung von Salpetersäure nach Einwerfung eines Körnchens von β -Bibrompropionsäure) unter der Flüssigkeit fest.

Aus Linnemann's neuester vorläufigen Mittheilung scheint mir hervorzugehen, dass er meine Beobachtungen bestätigt und nur hier und da eine neue Beobachtung gemacht hat, wie es bei wiederholungen ähnlicher Arbeiten mit Benutzung der vom Vorgänger gelieferten Thatsachen kaum anders möglich ist. Ferner aber, dass es nur an Linnemann gelegen hat, dass er die aus Acroleinbromid erhaltene Säure nicht gleich als β -Bibrompropionsäure erkannt hat.

420. B. Tollens: Ueber den Schmelzpunkt der β -Bibrompropionsäure.

(Eingegangen am 9. November.)

Es sei erlaubt, einige von mir kürzlich gemachte Beobachtungen über β -Bibrompropionsäure, welche ich seit 2 Jahren von zwei verschiedenen Darstellungen aufbewahrt habe, mitzutheilen; sie stimmen einigermaassen zu Linnemann's Mittheilungen und sind conform den von Münder und mir früher angegebenen und eine Erweiterung der letzteren.

Die Säuren zeigen nach wiederholtem Umschmelzen und Pressen constant den Schmelzpunkt $64-65^{\circ}$, falls ich den Schmelzversuch anstelle, wie es die Vorsicht erfordert, und wie wir ihn immer ausgeführt haben; nämlich, falls ich das Becherglas mit Wasser und den $1\frac{1}{2}-2^{\text{mm}}$ weiten Röhrchen, in welche die gepulverte Substanz gegeben ist, langsam auf die gewünschte Temperatur und nicht viel höher kommen lasse, also z. B. bei $59-61^{\circ}$ die Flamme lösche, so dass durch die Hitze des unter dem Becherglase befindlichen Sandbades die Hitze auf ca. 65° steigt. Lasse ich jetzt rasch oder langsam erkalten, so zeigt sich fast ohne Ausnahme wieder der Schmelzpunkt 64° , falls ich dagegen höher oder gar bis zum Sieden des Wassers

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 167, 228.

erhitze (jetzt natürlich in zugeschmolzenen Röhrcchen), so zeigt sich der Schmelzpunkt auf $50-51^{\circ}$ herabgedrückt. Einige Male war er jedoch bei 64° geblieben, und andere Male änderte er sich beim Umschmelzen in diesen um. Wieder andere Male war die geschmolzene Säure durch Luftblasen in mehrere Schichten getrennt, von denen einige bei 51° , andere bei 64° schmolzen. Während der Erhitzung von 51° auf 64° krystallisirte die geschmolzene Säure zuweilen wieder, und letzteres war unfehlbar der Fall, wenn ich mit einem vorher in Berührung mit ursprünglicher Säure gebrachten Drahte den bei 51° geschmolzenen Inhalt der offenen Schmelzröhrcchen berührte.

Die in zugeschmolzenen Röhrcchen befindliche bei 51° schmelzende Säure behielt dagegen ihren Schmelzpunkt zuweilen lange bei, und dies um so länger, je enger das Röhrcchen und je höher und dauern-der die Temperatur, der sie temporär ausgesetzt gewesen, jedoch immer änderte er sich in 64° , sobald ich die Röhre öffnete und den Inhalt mit bei 64° schmelzender Säure berührte.

Ein sehr enges (ca. $\frac{1}{2}^{\text{mm}}$ weites) Röhrcchen, welches erst eine halbe Stunde in siedendem Wasser erhitzt, dann erstarrt und hierauf 12 Mal in 55° warmem Wasser geschmolzen und dann immer durch Eintauchen in kaltes Wasser rasch zum Erstarren gebracht war, diente zu den folgenden mikroskopischen Beobachtungen, bei deren Beschreibung ich der Kürze halber die bei 64° schmelzende β -Bibrompropionsäure mit $\beta\alpha$, die bei 51° schmelzende Modification dagegen mit $\beta\beta$ bezeichne.

Etwas β -Säure wurde auf dem Objectträger mit möglichster Vorsicht geschmolzen und unter dem Mikroskop (schwache Vergrößerung [93 Mal] mit weiter Distanz) mit etwas $\beta\alpha$ -Säure berührt, wobei Rhomben ($\beta\alpha$) erschienen, welche bald zu dichten Massen erstarrten, und in welchen durch Berührung mit bei 64° schmelzender Säure keine Veränderung mehr hervorgebracht wurde.

Andere mikroskopische Proben derselben Säure gaben bei gleicher Behandlung, jedoch ohne Berührung mit $\beta\alpha$ -Säure, mehr nadelige oder federartige Krystalle, welche jedoch sogleich strahlig zusammewachsen; und noch deutlicher war dies der Fall mit einer auf dem Objectträger absichtlich vorher zum starken Dampfen erhitzten Probe. In einigen derartigen Objecten zeigten sich flache Tafeln mit nahezu rechten Winkeln (mittelst des Mikrogoniometers wurden $89.7-91.6^{\circ}$ gemessen), was in Präparaten der $\beta\alpha$ -Säure nie der Fall ist.

In einer anderen Probe wurden, als sie etwas erkaltet aber noch flüssig war, parallele Striche mit Platindrähten gezogen, welche vorher ausgeglüht und dann je mit der bei 64° ($\beta\alpha$) und der bei 51° schmelzenden ($\beta\beta$) Modification der β -Säure berührt worden waren.

Im ersten Augenblicke zeigten sich auf dem Wege des $\beta\alpha$ -Drahtes Rhomben, auf dem des $\beta\beta$ -Drahtes Nadeln, beide wuchsen zu dichten

strahligen Massen aus, welche sich bald berührten, worauf momentan Stillstand eintrat, doch sogleich die Krystalle der $\beta\alpha$ -Säure durch diejenigen der $\beta\beta$ -Säure hindurchwuchsen und langsam das Ende des Präparates erreichten, so dass von der ursprünglichen Krystallisation der $\beta\beta$ -Säure nur Andeutungen in den langen Strahlen der $\beta\alpha$ -Säure sichtbar blieben. Zuweilen fand eine geringe Entwicklung von Bläschen (vielleicht in den Krystallen der $\beta\beta$ -Säure eingeschlossene Luft) bei dieser Umwandlung von $\beta\beta$ in $\beta\alpha$ Statt.

Das Durchwachsen einer Krystallisation durch eine andere beim Berühren mit $\beta\alpha$ -Säure ist ein gutes Kriterium für die Anwesenheit von $\beta\beta$ -Säure, und man braucht ein unter dem Mikroskop befindliches Object nur mit dem vorher ausgeglühten, dann befeuchteten und mit $\beta\alpha$ -Säure berührten Platindrahte zu überfahren, oder an dem Deckglase hinstreichen, um sogleich, von dem Striche ausgehend, die langsam fortschreitende Bewegung¹⁾ zu sehen, während ein Draht mit $\beta\beta$ -Säure nichts derartiges hervorruft.

Dem blossen Auge erscheint Säure, welche vorher die $\beta\beta$ -Form hatte und erst nachträglich in $\beta\alpha$ übergegangen ist, weisser, opaker und compacter als solche, welche nicht ihre Form geändert hat, und mit einiger Uebung kann man aus dem äusseren Ansehen der Röhrenchen mit erstarrter Säure schon einigermaassen entnehmen, ob sie bei 64° oder bei 52° schmelzen werden.

Als Ursache der Bildung der $\beta\beta$ -Modification aus der ursprünglichen $\beta\alpha$ -Säure kann ich, wie schon angeführt, bis jetzt nur Erhitzung oberhalb des Schmelzpunkts nennen, denn Gegenwart von Salpetersäure oder Oxalsäure (Wagner und ich hatten letzteres geäussert) ist ohne Einfluss, so dass, wie Münder und ich es zuerst angegeben haben, die Eigenschaft, 2 Formen zu zeigen, der reinen Säure zukommt.

Die Bildung der schönsten Rhomben beobachtet man, wenn Gelegenheit zur Mutterlaugenbildung vorhanden ist, wenn also die Säure nicht ganz wasserfrei ist, oder wenn man ihr etwas Bibrompropylalkohol²⁾ zusetzt, und das Durchfahren eines solchen Objects unter dem Mikroskope mit einem $\beta\alpha$ -Säure haltenden Drahte ist ein überraschender Versuch.

Das Verhalten der beiden Modificationen der β -Bibrompropionsäure ist vollkommen das von Zincke³⁾ so genau beschriebene der Modificationen des Benzophenons, der labilen, bei 26° schmelzenden Modification entspricht die bei 51° schmelzende $\beta\beta$ -Säure, dem bei 48—49° schmelzenden Benzophenon die bei 64° schmelzende stabile

¹⁾ Eine wegen der Bewegung nur approximative Bestimmung des vorderen Winkels der wachsenden Strahlen der $\beta\alpha$ -Säure ergab 76—77°.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 171, 317, 351.

³⁾ Diese Berichte IV, 576. Ann. Chem. Pharm. 159, 382.

$\beta\alpha$ -Bibrompropionsäure, und, wie nach einiger Zeit das bei 26° schmelzende Benzophenon in das bei 49° schmelzende übergeht, so wandelt sich die $\beta\beta$ -Bibrompropionsäure in offenen Schalen, beim Manipuliren, Pressen u. s. w., sowie besonders beim Berühren mit fermentartig wirkender $\beta\alpha$ -Säure nach einiger Zeit in die bei 64° schmelzende Modification um, während sie in zugeschmolzenen, engen Röhrcchen oder in mit Deckglas versehenen Präparaten länger (wie lange habe ich noch nicht bestimmen können) der Umwandlung widersteht¹).

421. C. Lorenz: Erwiderung.

(Eingegangen am 11. November.)

In dem 178. Bande der Ann. d. Chem. und Pharm. p. 380 veröffentlicht Hr. Forst eine vergleichende Untersuchung über die verschiedenen Darstellungsweisen des Stilbens mit besonderer Berücksichtigung der quantitativen Ausbeute, sowie der hauptsächlichsten Nebenprodukte. Bei dieser Gelegenheit wurde auch die von mir in diesen Berichten VII. p. 1096 angegebene directe Bereitung des genannten Kohlenwasserstoffs aus Toluol mittelst Bleioxyd in Anwendung gebracht. Die Versuche des Hrn. Forst ergaben jedoch statt der erwarteten Ausbeute von 16 pCt. nur sehr wenig Stilben, dafür aber eine so grosse Menge harziger, theerartiger Produkte, dass er diesen Weg bald wieder verliess. Nebenbei hebt er noch den Uebelstand hervor, dass die Condensation einleitende Bleioxyd nicht lange vorhält, sondern in verhältnissmässig kurzer Zeit zu metallischem Blei reducirt wird, dessen Entfernung aus den Röhren noch mit Schwierigkeiten verbunden sein kann. Um dem Ersuchen des Hrn. Forst — die genaueren Bedingungen anzugeben, durch deren präcise Beachtung die Operation von dem angegebenen (16 pCt.) Erfolge begleitet ist — nachzukommen, erlaube ich mir denselben auf meine Inauguraldissertation (Göttingen h. a.) zu verweisen, da jene von ihm benutzte Veröffentlichung in dem meist engen Rahmen dieser Berichte vielleicht zu wenig geeignet war, weiteren Untersuchungen als Grundlage zu dienen. Die Benutzung obiger Arbeit wird Hrn. Forst, wie ich hoffen darf, in die Lage versetzen die Schlussworte seiner Abhandlung bewahrheitet zu sehen, wonach die von mir beschriebene Methode nämlich bei der angegebenen Ausbeute als die beste und einfachste der bis jetzt bekannten Methoden bestehen bleiben müsste.

¹) Aehnliche Verhältnisse existiren mehrfach, ich erinnere mich z. B. der gelegentlich gemachten Beobachtung, dass geschmolzene und erstarrte Monochloressigsäure zuweilen ihr Ansehen sehr ändert, indem plötzlich von einer Stelle aus die ganze strahlige Masse von einer mehr opaken Krystallisation durchzogen wird.