

zerstört wird, ohne der Reaction des anderen zu schaden, von grossem Werthe.

Ferner enthält Gänge's Arbeit einen ganz bestimmten unzweideutigen Vorwurf gegen mich. Er behauptet, ich sei im Irrthum in Bezug auf das spectroscopische Verhalten des Sauerstoffhaematinalkalis, wie ich es in Curve 2 und 3 meiner Arbeit S. 588 ausgeführt habe.

Gänge sagt jedoch gar nicht, worin mein angeblicher Irrthum bestehe, im Gegentheil, er erkennt die von mir a. a. O. in Curve 2 und 3 gezeichneten Spectren ganz ausdrücklich als existirend an. Er bemerkt nur, die Ursache der Entstehung des Spectrums 3 sei „wieder das längere Kochen“. Ich erblicke darin keinen Vorwurf und keinen Irrthum und bemerke nur, dass bei Gegenwart von wenig Blut und concentrirter Lauge, wie ich sie anwandte (sp. G. 1, 4) das Spectrum 3 schon nach mässigem Erwärmen und Abkühlen zum Vorschein kommt.

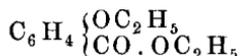
Berlin, Ende September 1876.

393. Christian Göttig: Ueber zwei Aethyl-Derivate der Salicylsäure.

(Eingegangen am 5. October; verl. in d. Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Bei einer auf gütigen Vorschlag des Hrn. Ladenburg begonnenen Arbeit ist es mir gelungen in nachstehender Weise die beiden Aethyläther der Salicylsäure

$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ CO \cdot OC_2H_5 \end{array} \right.$ und



darzustellen. Den letzteren Salicylsäurediäthyläther, welcher bisher — so viel ich weiss — nicht bekannt war, habe ich auf seine chemischen und physikalischen Eigenschaften näher geprüft.

I. Salicylsäuremonoäthyläther.

Zur Darstellung von Salicylsäuremonoäthyläther, welcher bekanntlich früher durch Destillation von Salicylsäure, Alkohol und Schwefelsäure gewonnen wurde, leitete ich Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von Salicylsäure, so lange dasselbe noch absorbirt wurde. — Auf Zusatz von Wasser schied sich ein Oel aus, welches mit Kaliumcarbonatlösung gewaschen und sodann getrocknet wurde. Bei der Destillation ging es der Hauptsache nach zwischen 226—228° C. über.¹⁾

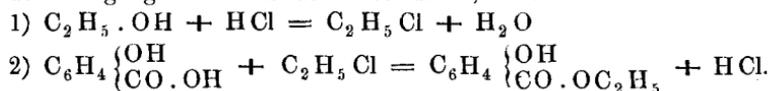
¹⁾ Cahours giebt den Siedepunkt des Salicylsäureäthyläthers zu 225°, Baly zu 229°,5 an.

Die Analyse des zwischen 226 und 228° siedenden Destillates ergab folgende Zahlen, die der Zusammensetzung des Salicylsäureäthers entsprechen.

	Berechnet für $C_6H_4 \begin{cases} OH \\ CO \cdot OC_2H_5 \end{cases}$	Gefunden.
C	65.06	64.91
H	6.02	6.34.

Auch der charakteristische Geruch sowie die Eigenschaft mit Aetzkali zu erstarren liessen die Identität des so gewonnenen Körpers mit dem früher durch Destillation erhaltenen nicht in Zweifel.

Was die Thorie dieser Bildungsweise betrifft, so denke ich mir den Vorgang in zwei Phasen verlaufend, nämlich:

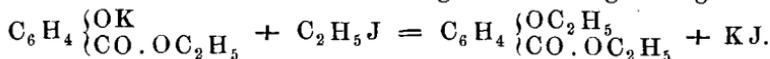


II. Salicylsäurediäthyläther.

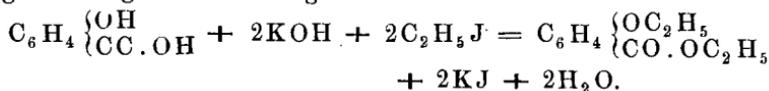
Aus Salicylsäuremonoäthyläther erhielt ich den Diäthyläther durch mehrstündiges Erhitzen der Kaliumverbindung $C_6H_4 \begin{cases} OK \\ CO \cdot OC_2H_5 \end{cases}$ mit der äquivalenten Menge Jodäthyl auf etwa 160° C. im zugeschmolzenen Glasrohre, bis der feste Theil des Rohrinhalts in Jodkalium umgewandelt schien. Die erhitzte Masse wurde mit Wasser behandelt, worauf sich eine ölige Substanz ausschied, welche grösstentheils zwischen 160° und 165° übergang und die Zusammensetzung des Diäthyläthers zeigte.

	Berechnet nach der Formel	Gefunden.
	$C_6H_4 \begin{cases} OC_2H_5 \\ CO \cdot OC_2H_5 \end{cases}$	
C	68.04	67.74
H	7.21	7.51.

Der Prozess vollzieht sich nach folgender Formelgleichung:



Denselben Körper erhielt ich durch das Verfahren, welches Ladenburg¹⁾ bei der Synthese des Diäthyläthers der Paraoxybenzoesäure in Anwendung brachte. Auf Salicylsäure liess ich Aetzkali und Jodäthyl im Verhältniss des doppelten Molekulargewichts in einem zugeschmolzenen Rohre bei 160° einwirken, worauf sich das Gemisch gemäss folgender Gleichung zersetzt.



Der Inhalt des Glasrohres wurde in vorher angegebener Weise

¹⁾ Annalen d. Chem. und Pharm. 141, 241.

behandelt, sodann das ausgeschiedene Oel getrocknet und destillirt. Der nach dieser Methode dargestellte Aether zeigte identische Eigenschaften mit dem aus Monoäthyläther gewonnenen Körper. Auch ergab die Analyse entsprechende Resultate:

berechnet:		gefunden:		
		I.	II.	III.
C	68.04	66.05	67.94	67.80
H	7.21	6.94	7.48	7.30.

Schliesslich gelang es mir noch, den Diäthyläther in einer Weise darzustellen, bei der das umständliche Einschmelzen vermieden wird. Die basische Kaliumverbindung der Salicylsäure wurde mit dem doppelten Aequivalent Jodäthyl und etwas Alkohol in einem mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben auf dem Wasserbade erhitzt, wobei das obere Ende des Kühlers mit einem in Quecksilber tauchenden Rohre in Verbindung stand.

Der Salicylsäurediäthyläther ist eine farblose Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1.1005, deren Geruch an den des Wintergrünöls erinnert. Er reagirt neutral und ist in Wasser wenig, in Alkohol jedoch in grösserer Menge löslich. In einer Kältemischung von Kochsalz und Schnee wurde derselbe bei -18° C. noch nicht fest. Mit Alkalien behandelt zerfällt er in äthylsalicylsaures Alkali und Aethylalkohol.

394. Albert Atterberg: Ueber die Ferrocyänverbindungen des Herrn Wyruboff.

(Eingegangen am 5. Oct.; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowsky.)

In dem letzten Heft der *Annales de Chimie et de Physique* (Bd. VIII, S. 444) findet sich eine Abhandlung des Herrn Wyruboff, „Recherches sur les Ferrocyanaures“, worin dieser Herr eine Reihe von Ferrocyänverbindungen beschreibt, die zum Theil von mir im vorigen Jahre dargestellt worden sind.¹⁾ Da Hr. Wyruboff in dieser Abhandlung einige der von mir gewonnenen Resultate angezweifelt hat und mich sogar einiger fehlerhafter Analysen beschuldigt, so sehe ich mich leider genöthigt, hier einige schwachen Seiten der Arbeit Wyruboff's mitzutheilen.

Als Beispiel einiger in dieser Abhandlung beschriebenen, aber fehlerhaft untersuchten Verbindungen will ich erst die Molybdän-Verbindungen nennen. Bei der Analyse derselben hat Hr. Wyruboff, nach Oxydation der Verbindungen „durch Salpetersäure“, entweder Molybdänsäure und Eisenoxyd durch Ammon getrennt, oder nach

¹⁾ Meine Untersuchung ist in der Uebersicht der Verhandlungen der königl. Schwedischen Akademie der Wissenschaften erschienen. Ein kurzer Auszug (leider nicht ohne Fehler) findet sich in d. Bull. de la Société Chim. de Paris.