

Dieses zuerst von Auerbach¹⁾ zur Reinigung des Alizarins angegebene Verfahren, eignet sich vortrefflich, ja es ist vielleicht das beste für die Trennung kleiner Mengen Purpurin vom Alizarin. Man muss dabei nur zu concentrirte alkalische Lösungen vermeiden, weil sich dann auch das Purpurin niederschlägt.

Was die Eigenschaften des Chinizarins anlangt, so möchten wir noch bemerken, dass sie in mancher Hinsicht denen des Purpurins sehr nahe stehen. Seine Lösung in Alaun ist etwas röther als die des Purpurins, doch giebt sie dieselben Bänder. Die ätherische Lösung zeigt eine stärkere Fluorescenz, jedoch dieselbe Farbe und dasselbe Spectrum.

Die Ausbeute an Chinizarin ist keine befriedigende zu nennen; die Nebenprodukte sind in keine für die Analyse passende Form zu bringen, was es uns unmöglich macht, einen Schluss über das Wesen dieser merkwürdigen Umwandlung zu ziehen.

Manchester, 22. März 1877.

142. Carl Kraus: Bemerkung über Zuckerbestimmung.

(Eingegangen am 27. März.)

Die in No. 19 dieser Berichte-Jahrgang 1876 und No. 2 Jahrgang 1877 erwähnte Methode der Zuckerbestimmung habe ich schon vor geraumer Zeit in Buchner's N. Repert. f. Pharm. (Bd. XXII, pag. 89) mitgetheilt.

Triesdorf, den 26. März 1877.

143. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B.

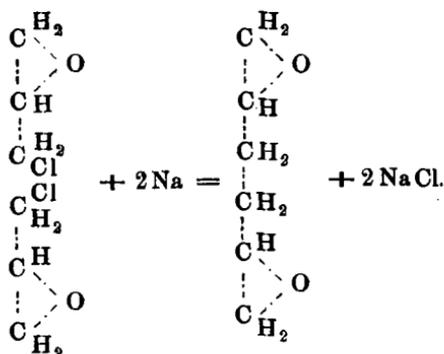
(Eingegangen am 27. März.)

XXXVIII. Einwirkung von Natrium auf Epichlorhydrin.

Nach den Angaben, die über diese Reaction aus dem Jahre 1871 von den Herren Hübner und Müller (Lieb. Ann. 159. 186) vorliegen, bildet sich dabei eine zwischen 218° und 225° C. siedende Verbindung, welche die genannten Forscher für einen zweiwerthigen Alkohol von der Formel $C_6H_{12}O_2$, mit ringförmig verkettetem Kern C_6 , angesprochen haben. Von anderen Beziehungen ausgehende Speculationen liessen uns diese Auffassung wenig wahrscheinlich erscheinen und veranlassten mich in Gemeinschaft mit Herrn G. Stein aus Bonn, das Studium der Einwirkung von Natrium auf Epichlor-

¹⁾ Auerbach, Wag. Jahresb. 1871, 796.

hydrin wieder aufzunehmen, speciell in der Hoffnung, dass dieselbe wenigstens theilweise, im Sinne der folgenden Gleichung verlaufen möchte:



Wir hofften also zu dem Anhydrid eines vierwerthigen Alkohols vom einfachen Kohlenstoffkern C_6 zu gelangen, dessen nähere Untersuchung gar manches Interesse zu bieten versprechen musste.

Wenn unsere Untersuchungen in Folge vieler Schwierigkeiten, die sich ihnen entgegenstellten, auch heute noch nicht so weit vorgeschritten sind, dass wir die Entstehung der gewünschten Verbindung mit aller Bestimmtheit zu behaupten wagen können, so zögere ich um so weniger, die bis jetzt erhaltenen Resultate vorläufig mitzutheilen, als Herr Stein dieselben im nächsten Semester fortzusetzen beabsichtigt, und ich ihm dafür die Berechtigung sichern möchte.

Schon unsere ersten Versuche lehrten uns, dass die Einwirkung von Natrium auf Epichlorhydrin (verdünnt mit absolutem Aether) durchaus nicht in glatter Reaction verläuft, sondern dass eine ganze Reihe der verschiedensten Produkte entsteht, zu deren genauem Studium selbstverständlich die Anwendung bedeutenderer Mengen Epichlorhydrin nothwendig ist. Es handelte sich also zunächst um die Darstellung dieses Präparates in grösserem Maasstabe und da stiessen wir denn bei Anwendung der gewöhnlichen Methode — Behandeln von Dichlorhydrin mit Natronhydrat oder Kalihydrat — auf die schon von den meisten Chemikern, die sich in dieser Richtung beschäftigt haben, hervorgehobene Schwierigkeit der geringen Ausbeute. Wir haben Natron und Kali in fester Form — in wässrigen Lösungen der verschiedensten Verdünnungen — in alkoholischer Lösung — zur Anwendung gebracht — die Reaction durch Abkühlen gemässigt, wie durch Erwärmen unterstützt — nach Beendigung derselben theils direct destillirt, theils mit Aether ausgeschüttelt: Keimale konnten wir aus 100 Gr. Dichlorhydrin mehr als 30 Gr. Epichlorhydrin erhalten, während theoretisch 71,7 Gr. daraus entstehen sollten! Den Grund für diese ungünstige Ausbeute haben wir leicht eruiert: Etwa

die Hälfte des in Reaction gebrachten Dichlorhydrins wird stets in Glycerin verwandelt — Herr Stein hat sehr beträchtliche Mengen solchen regenerirten Glycerins dargestellt und nach der Destillation desselben im luftverdünnten Raum durch die Analyse dessen Identität festgestellt.

Für die Einwirkung des Natriums auf Epichlorhydrin tragen wir das erstere (etwas mehr als 1 Mol. auf 2 Mol.) in die Lösung des letzteren in etwa 5—6 Vol. Aether ein und haben dabei stets die Reaction genau, wie sie von Hübner und Müller beschrieben ist, beobachten können; dann versetzen wir, da eine Filtration der ausgeschiedenen braunen flockigen Masse unmöglich ist, direct mit Wasser, heben die ätherische Lösung ab, schütteln die wässrige Schicht¹⁾ noch meh. mals mit Aether aus und unterwerfen die vereinigten ätherischen Lösungen nach dem Entwässern mit Chlorcalcium der fractionirten Destillation. Mit dem Aether gehen unverkennbare Mengen von Acrolein über, dann folgt von 40°—80° C. eine sehr acroleinreiche Flüssigkeit, dann von 80°—100° C. eine erhebliche Fraction, aus der sich beträchtliche Mengen bei 96°—98° C. siedenden Allylkohols (durch die Analyse und die Oxydation mit Chromsäure nachgewiesen) isoliren lassen. Die von 100°—200° C. übergelenden Antheile sind nicht erheblich und enthalten nur wenig unverändertes Epichlorhydrin. Aus der von 200°—240° C. aufgefangenen Fraction haben wir etwa 10 pCt. des in Reaction gebrachten Epichlorhydrins an einem gelblich gefärbten, von 220°—230° C. siedenden Oel erhalten, das zunächst unsere Aufmerksamkeit in Anspruch genommen hat. Die fortgesetzte Destillation liefert dann von 240°—320° C. ein zuletzt braun gefärbtes Oel, aus dem sich in der Kälte farblose Krystalle abscheiden, die wir jedoch ebenso wie die anderen höher siedenden Produkte noch nicht näher untersuchen konnten; endlich bleibt in der Retorte ein brauner, dickflüssiger, viel Chlorcalcium enthaltender Syrup zurück.

Was die von 220°—230° C. siedende Verbindung anbetrifft, so ergaben die Analysen der von 3° zu 3° getrennt aufgefangenen Theile Herrn Stein übereinstimmende Resultate: im Mittel 61,12 pCt. C und 9,51 pCt. H, also Zahlen, die mit den von den Herren Hübner und Müller (l. c.) gefundenen (61,6 pCt. C und 9,44 pCt. H im Mittel) harmoniren. — Allein wir fanden bald, dass die Substanz noch Chlor enthält und es ist uns bis jetzt nicht gelungen, dieselbe chlorfrei zu erhalten. Nach wiederholten Destillationen wurden bei gleichgebliebenem C- und H-Gehalt 3,44 pCt., 3,43 pCt. und 2,91 pCt. Cl gefunden. — Stellt man die von Herrn Stein erhaltenen Zahlen den für die Formel $C_8H_{10}O_2$ berechneten gegenüber:

¹⁾ In dieser wässrigen Lösung befindet sich das Natronsalz einer Säure (wahrscheinlich der Oelsäurereihe), mit deren Untersuchung Herr Stein soeben beschäftigt ist.

	Gefunden.	Berechnet.
C	61,12	63,1
H	9,51	8,7
Cl	3,26	—
O	26,11	28,2

so ist nicht zu verkennen, dass die Differenzen wohl kaum etwas Anderem als der Verunreinigung durch geringe Mengen einer chlorhaltigen Verbindung zugeschrieben werden können. An eine homogene Chlorverbindung wenigstens ist sicher nicht zu denken, denn diese müsste auf 1 Cl mehr als 50 C im Mol. enthalten, die Dampfdichtebestimmungen aber, die freilich auch mit dem chlorhaltigen Material ausgeführt sind, führen zu der Molekulargrösse 123, welche der von der Formel $C_6 H_{10} O_2$ verlangten 114 hinreichend nahe steht.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass unsere Verbindung in der Kälte direct Brom aufnimmt und beim Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auch dieses zu addiren scheint; allein weitere Angaben möchte ich noch verschieben, bis wir, im Besitz grösserer Mengen Materials, mit vollkommen reiner, chlorfreier Substanz die Versuche und die Analysen der dabei erhaltenen Produkte wiederholt haben.

XXXIX. Zur Kenntniss der Mellithsäure.

Nach den bekannten Untersuchungen von Frankland und Duppa (Lieb. Ann. 133, 70 und 135, 25) wird durch Einwirkung von Jodäthyl und Zink etc. auf Oxalsäure-Aether die eine Carboxylsäure-Gruppe zu der Gruppe $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ reducirt indem Leucinsäure-

Aether gebildet wird — während, wie ich später gezeigt habe (Lieb. Ann. 141, 55) die Aether anderer zweibasischer Säuren (Bernsteinsäure, Sebacinsäure) die Reduction einer ihrer Carboxylgruppen auf gleichem Wege nicht gestatten. Offenbar ist die Verschiedenheit in diesem Verhalten durch die Verschiedenheit in den Beziehungen, in denen die 2 Carboxylgruppen der betreffenden Säuren zu einander stehen, bedingt, insofern dieselben in der Oxalsäure direct mit einander verbunden, in den andern Säuren dagegen durch Kohlenwasserstoffreste von einander getrennt sind, deren Vorhandensein die Reducirbarkeit vermindert, resp. in diesem Falle aufhebt. Gegenüber dieser Erklärung, die sich auch noch durch andere Betrachtungen stützen lässt, musste es nun interessant erscheinen, zu untersuchen, wie es sich mit der Reducirbarkeit solcher mehrbasischer Säuren verhält, in denen die Carboxylgruppen weder direct zusammenhängen, noch durch Kohlenwasserstoffreste, sondern allein durch Kohlenstoffatome von einander

getrennt sind; und in diesem Sinne habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Poppe die Mellithsäure¹⁾ resp. deren Aether in Reaction gezogen. Ohne auf die ausführliche Beschreibung der angestellten Versuche, die Herr Poppe in seiner Dissertation niederlegen wird, hier einzugehen, sei nur hervorgehoben, dass auch die Mellithsäure auf diesem Wege nicht zu einer kohlenstoffreicheren, weniger basischen Verbindung reducirt werden kann, dass also die Oxalsäure in dieser Beziehung einzig in ihrer Art dasteht. —

Zu den oben erwähnten, sowie zu andern Versuchen, die ich theils weiter unten berühren, theils später mittheilen werde, bedurften wir grösserer Mengen Mellithsäure, und da es gegenwärtig nicht leicht ist, sich bedeutendere Quantitäten reiner Honigsteinkristalle zu verschaffen, so ist es vielleicht nicht uninteressant, eine Methode anzuführen, die wir aufgefunden haben, um aus ganz unreinem, erdigem, fast schwarzem Honigstein in einfacher Weise reine Honigsteinsäure darzustellen. Wir digeriren die fein gepulverte, vielen Humus enthaltende Masse mit concentrirtem Ammoniak bei gelinder Wärme etwa 10—12 Stunden, erhitzen dann zum Kochen und filtriren kochend heiss; das fast schwarze Filtrat wird zur Trockne gebracht, und der trockne Rückstand mehrere Stunden auf 120°—130° C. erhitzt. Zieht man nun mit kochendem Wasser aus, so erhält man eine fast farblose Lösung, aus der reines mellithsaures Ammoniak auskrystallisirt, da die Ammoniaksalze der sogenannten Huminsäuren bei der Temperatur von 130° C. zersetzt, und in unlösliche Verbindungen übergeführt sind. Das mellithsaure Ammoniak wird mit essigsaurem Blei gefällt, und der weisse Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt. — Das Filtrat giebt beim Eindunsten ganz reine Mellithsäure.

Die Mellithsäure zeigt als sechsbasische Säure in ihrem Verhalten manche interessante Analogie mit der dreibasischen Phosphorsäure. Ihren neutralen Salzen wird durch Eindampfen mit Salzsäure ein Theil der Base entzogen und so entstehen in Alkohol lösliche, saure Salze, von denen Herr Poppe das aus alkoholischer Lösung schön krystallisirende Ammoniaksalz dargestellt hat. — In gleicher Weise treibt die Mellithsäure aus Chlormetallen beim Erhitzen der gemischten, concentrirten Lösungen Salzsäure aus unter Bildung saurerer Salze. Ob dabei Salze von der Formel: $Me_2 H_4 C_{12} O_{12}$, oder $Me H_3 C_{12} O_{12}$ entstehen, haben wir noch nicht mit aller Sicherheit feststellen können, da diese sauren Salze schwer rein von freier Mellithsäure zu erhalten sind. — Ferner geben nicht zu verdünnte Mellithsäurelösungen mit ammoniakalischen Magnesia-lösungen schwere, krystallinische, dem

¹⁾ Versuche mit den 3 Phtalsäuren in der gleichen Richtung werden gegenwärtig im hiesigen Laboratorium ausgeführt.

Trippelphosphat sehr ähnliche Niederschläge von der Formel: $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2\text{C}_{12}\text{O}_{12} + 15\text{H}_2\text{O}$, die in heissem Wasser schwer löslich, durch Umkrystallisiren in grossen, glasglänzenden, prismatischen Krystallen¹⁾ erhalten werden können. — In gleicher Weise haben wir ein prachtvoll krystallisirendes Magnesia-Kali-Doppelsalz dargestellt.

Weiter haben wir die Einwirkung von Zinkmethyl auf Mellithsäurehexachlorid zu studiren angefangen, in der Absicht, ein sechsfaches Aceton darzustellen; dabei sind wir aber bei der Darstellung des Hexachlorids auf Schwierigkeiten gestossen, insofern dieses nicht glatt, auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von PCl_5 , entsteht, sondern beträchtliche Mengen von Nebenprodukten, wie es scheint unter Abspaltung von Carboxylgruppen, gebildet werden, mit deren Untersuchung wir eben beschäftigt sind. Das Hexachlorid selbst ist rein nur durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether, in welchem es leicht, die anderen Produkte schwer löslich sind, zu erhalten. Es krystallisirt aus Aether und Benzol sehr leicht in harten, glasglänzenden, prismatischen Krystallen, die bei 190°C . schmelzen und etwa bei 240°C . in Blättchen sublimiren. — Ein Oxychlorid von der Formel $\text{C}_{12}\text{O}_8\text{Cl}_2$ hat Herr Poppe gleichfalls im reinen Zustand erhalten. — Das Produkt aus der Einwirkung von Zinkmethyl auf das Hexachlorid stellen wir eben in grösseren Mengen behufs der näheren Untersuchung dar.

Freiburg, 24. März 1877.

144. A. Ladenburg: Ueber Ammoniumverbindungen.

(Eingegangen am 31. März.)

Eine Arbeit, die ich kürzlich gemeinschaftlich mit einem Schüler, Stud. Struve, veröffentlicht habe, ist von V. Meyer wenigstens theilweise wiederholt worden. Dabei hat er in vielen Punkten mit uns übereinstimmende Resultate erhalten, und ich habe mit Befriedigung wahrgenommen, mit welcher Begeisterung Meyer die von uns entdeckten Körper beschreibt.

In einem und zwar in dem theoretisch wichtigsten Punkt findet Meyer von uns abweichende Resultate, und er erklärt darauf hin unsere Angaben für unrichtig und unbegreiflich irrhümlich. Hätte Meyer etwas weniger Selbstvertrauen gehabt und etwas mehr Genauigkeit bei der Wiederholung unserer Versuche angewendet, so würde er eine Erklärung für diese Abweichungen, eine Vervollständigung

¹⁾ Herr Poppe ist eben beschäftigt grössere Krystalle für die krystallographische Bestimmung zu ziehen.