

alle Vortheile des Frerich'schen Apparates besitzt. Die von uns angeführten Belegversuche zeigen die Grenzen, innerhalb welcher der Apparat noch gute Resultate gibt. Die Ausführung nimmt bei Aether sammt allen Vorbereitungen nur  $\frac{3}{4}$  Stunden in Anspruch, und selbst bei Resorcin brachten wir die ganze Operation in  $1\frac{1}{2}$  Stunde zu Ende.

Wien, Laboratorium des Prof. von Barth.

#### 164. F. Herrmann: Eine neue Entstehungsweise der Salicylsäure.

(Eingegangen am 30. März.)

Bei der Darstellung des Succinylobernsteinsäureesters<sup>1)</sup> wurde aus einer Portion des Einwirkungsproduktes von Natrium auf Bernstein säureester Salicylsäure in nicht unbeträchtlicher Menge als Nebenprodukt erhalten. Das betreffende Rohprodukt war durch zwei Monate dauernde Einwirkung von Natrium, welches dem Bernstein säureester gegenüber sich im Ueberschusse befand, entstanden. Der durch Ansäuern des Einwirkungsproduktes mit Schwefelsäure gewonnene, noch unreine Succinylobernsteinsäureester wurde mit siedendem Wasser behandelt. Das Filtrat setzte beim Erkalten nadelförmige Krystalle eines sauer reagirenden Körpers ab, welcher durch sehr vorsichtiges Erhitzen in Gestalt farbloser, langer, glänzender Nadeln sublimirt werden konnte. Die auf diese Weise gereinigte Substanz zeigte alle Eigenschaften der Salicylsäure. Sie war mit Wasserdämpfen flüchtig, besass den eigenthümlichen, süßsäuerlichen Geschmack und ihre Lösung wurde auch bei beträchtlicher Verdünnung durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt. Der Schmelzpunkt lag bei 155 bis 156°, der Erstarrungspunkt der geschmolzenen Masse bei 153°. Die Elementaranalyse ergab 60.7 pCt. C 4.8 pCt. H (berechnet 60.87 pCt. C und 4.35 pCt. H). Die kurze Mittheilung dieser Beobachtung erschien mir desshalb gerechtfertigt, weil dieselbe nicht in directer Beziehung zur Untersuchung des Succinylobernsteinsäureesters steht. Die Entstehung von Salicylsäure bei dauernder Einwirkung von Natrium auf das An-

fangsprodukt der Formel:  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$  dürfte

nichts Befremdendes haben, und es wäre zugleich der positive Beweis für den Ausschluss der Parastellung der Hydroxyl- und der Carboxygruppe bei Feststellung der Constitution der Salicylsäure erbracht.

Interessant ist die beschriebene Entstehungsweise der Salicylsäure desshalb, weil dadurch der Beweis geliefert wird, dass der einmal gebildete ringförmige Kern von 6 Kohlenstoffatomen, wie er im Suc-

<sup>1)</sup> Vgl. diese Berichte VIII, 1039; X, 107.

cinylobernsteinsäureester vorhanden ist, einer weiteren Verdichtung unter Verlust von Anlagerungsstellen bis zur Bildung eines Benzolderivates im engeren Sinne des Wortes fähig ist.

Dass das Chinon und seine Derivate, zu welchen im weitesten Sinne auch der Succinylobernsteinsäureester gehört, den eigentlichen Benzolderivaten nicht zu zuzählen sind, hoffe ich bei Gelegenheit einer ausführlichen Veröffentlichung darthun zu können.

Heidelberg, im März 1877.

**165. Leop. Loewenherz: Zusätze zu den Mittheilungen über thermometrische Versuche.**

(Eingegangen am 2. April.)

Von Hrn. Pernet erfahre ich, dass er bereits seit Dec. 1875 Beobachtungen über den Einfluss von langsamer Abkühlung auf das Verschwinden der Eispunktsdepressionen gemacht hat und einen derartigen Versuch in seiner demnächst im Druck erscheinenden Habilitationsschrift mittheilt. Hiernach fanden sich die Eispunkte von 2 Thermometern, die innerhalb 8 Stunden in einer grossen Wassermenge von  $100^{\circ}$  auf  $30^{\circ}$  abgekühlt worden waren, nur um  $0.15^{\circ}$  heruntergedrückt, während die Eispunktsdepressionen bei schneller Abkühlung etwa  $0.5^{\circ}$  betragen hatten.

Ferner habe ich nachzuholen, dass nach inzwischen beschafften näheren Informationen die Mittheilung Gieswald's über die Welsh'schen Versuche unrichtig ist. In Rep. Brit. Assoc. for Advanc. of Science 1853, 2, pag. 35 wird angegeben, dass Welsh 15 neuangefertigte Thermometer 60 Stunden lang in kochendes Wasser getaucht und hierauf langsam abgekühlt hat. Der Eispunkt fand sich sodann um  $0.3^{\circ}$  bis  $0.4^{\circ}$  F., also etwa  $0.2^{\circ}$  C. erhöht. Eine Fortsetzung dieser Versuche wird a. a. O. in Aussicht gestellt, scheint aber nicht veröffentlicht worden zu sein.

Zum Schlusse will ich noch ausdrücklich hervorheben, dass mit der Bezugnahme auf die schlechte Leitungsfähigkeit des Glases in meiner früheren Mittheilung nur beabsichtigt war, die leitenden Gesichtspunkte bei der Aneinanderreihung der verschiedenartigen Versuche anzudeuten. Die a. a. O. gewählte Fassung kann zu einer missverständlichen Auffassung schon um deswegen Veranlassung geben, weil einige Abschreibebefehle des Conceptes in den Druck mitübergegangen sind.