

434. G. Wagner, aus St. Petersburg, 26. Sept./8. Oct. 1877.

Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft am  
8./20. September 1877.

Hr. N. Menschutkin berichtet über den Einfluss der Isomerie unter den Alkoholen und Säuren auf die Esterbildung. Obgleich diese umfangreiche Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist und der Autor vorläufig nur die Einwirkung einiger gesättigter, wie ungesättigter, primärer und secundärer Alkohole auf Essigsäure erforscht hat, so liegen jetzt schon viele äusserst interessante Resultate vor. Bekanntlich haben bereits die HH. Berthelot und Péan de St. Gilles, freilich zur Zeit, wo die Isomerie der Alkohole noch nicht festgestellt war, sowohl die Mengen der Essigsäureester, welche aus molecularen Quantitäten Säure und verschieden zusammengesetzter (primärer) Alkohole gebildet werden können, als auch die Geschwindigkeit, mit der diese Reaction vor sich geht, bestimmt und den Schluss gezogen: alle Alkohole hätten sehr naheliegende Aetherificationsgrenzen und würden mit beinahe gleicher Geschwindigkeit aetherificirt. Die neuen Untersuchungen des Hrn. Menschutkin zeigen hingegen, dass, in Bezug auf die Raschheit und Grenze, nicht nur die primären Alkohole sich scharf von den secundären und tertiären, wie diese ihrerseits von einander, abzeichnen, sondern dass auch die gesättigten Alkohole andere Geschwindigkeiten und Grenzen haben, als die ungesättigten, ja dass selbst das Moleculargewicht der Alkohole, grossen Einfluss auf diese beiden Momente der Aetherification ausübt. — Ohne mich in eine ausführliche Beschreibung der Methode, welche Hrn. Menschutkin bei der Ausführung seiner Untersuchungen das Arbeiten mit möglichst geringen Mengen Substanz erlaubte und deren Hauptzüge derjenigen von Berthelot und Péan de St. Gilles entnommen sind, einzulassen, will ich nur den Gang der Operation kurz angeben und hervorheben, dass man sich bemüht hat, dem Verfahren die grösste Genauigkeit anzupassen und den Einfluss verschiedener Agentien (wie z. B. des freien, von der Mischung der Säure und des Alkohols nicht eingenommenen Röhrenraums, des Druckes, der Einwirkung von Seiten der Säure auf's Glas und dergleichen mehr) auf die Aetherification berücksichtigt hat.

Die aus molecularen Mengen von Alkohol und Essigsäure (aus saurem essigsäuren Kalium hergestellt. Schmpkt. + 16.8°; Sdpkt. 117.8°) bereiteten Mischungen<sup>1)</sup> wurden in mehrere Glasröhrchen

<sup>1)</sup> Die Mischung wurde in folgender Weise bereitet. Zu einer abgewogenen Quantität Alkohol gab man aus einer in Zwanzigstel eines Cubikcentimeters eingetheilten, Pipette etwas weniger, als die von der Theorie erforderte Menge Säure. Alsdann wurde die Mischung gewogen und die noch fehlende Menge Säure tropfenweise aus der Pipette hinzugesetzt. Der Fehler, welcher bei dieser Manipulation begangen wurde, war gewöhnlich kleiner als = 0.005 Gr. Da er aber, je nach der

(von 1 Cc. Capacität) eingeschlossen<sup>2)</sup> und diese in einem besonders eingerichteten Glycerinbade erwärmt, wobei darauf Acht gegeben wurde, dass die Temperatur möglichst constant bei 153°—154° blieb. Um die Quantität der binnen eines gewissen Zeitraums aetherificirten Säure zu ermitteln, wurden die Röhren aus dem Bade herausgenommen, schnell abgekühlt, geöffnet und die Menge der rückständigen Essigsäure durch Titiren mit Barytwasser bestimmt.

Als die wichtigsten Momente der Aetherification, auf welche die Isomerie, das Moleculargewicht und der Gesättigungsgrad des Alkohols Einfluss ausüben, erwiesen sich die Anfangsgeschwindigkeit (d. h. die Geschwindigkeit der ersten Stunde der Reaction bei 154° in pCt. des gebildeten Aethers ausgedrückt) und die Grenze, wesshalb man sich auch bemüht hat, dieselben möglichst genau zu bestimmen. Da aber eine vollkommene Consequenz unter den Ergebnissen etliche Male wiederholter Versuche nicht zu erreichen war, was selbstverständlich von der nicht vollkommenen Genauigkeit der Methode herrührt, so werden zur Bezeichnung der Grenze und der Anfangsgeschwindigkeit die aus mehreren Experimenten abgeleiteten Mittelwerthe benutzt. Es sei noch bemerkt, dass man die grösste Sorgfalt dem Trocknen der Alkohole gewidmet hat; so wurden dieselben, nachdem je eine Reihe von Versuchen ausgeführt war, von Neuem über Baryt in zugeschmolzenen Kolben entwässert und erst dann zu neuen Experimenten verwendet.

Die Ergebnisse der mit primären Alkoholen ausgeführten Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

---

in Arbeit genommener Quantität der Reagenten, verschiedenen relativen Werth haben kann, so wird bei jedem Experimente der Factor, welcher das Verhältniss der zur Reaction verwendeten Menge Säure zu der = 1 angenommenen ganzen Mischung ausdrückt, neben dem theoretischen Factor angeführt.

<sup>2)</sup> Um einem Vorsichgehen der Reaction in Dampfform vorzubeugen, wurden die Röhren mehr als zur Hälfte von der Mischung angefüllt.

Reihe der Versuche	Factor	1 St.	2 St.	4 St.	7 St.	10 St.	14 St.	24 St.	36 St.	42 St.	48 St.	72 St.	96 St.	120 St.	144 St.	168 St.
<i>Methyllessigsaures System: theoret. Factor = 0.6521; Anfangsgeschwindigkeit = 57.25; Grenze = 71.45.</i> (Methylalkohol gereinigt vermittelst des Oxalats.)																
1	0.6518	57.11	64.63	68.25	69.68	70.01	70.46	—	—	—	70.50	71.60	71.50	71.64	—	—
2	0.6522	57.40	—	—	—	—	70.45	—	—	—	70.56	71.15	71.31	—	—	—
<i>Aethyllessigsaures System: theoret. Factor = 0.5660; Anfangsgeschwindigkeit = 46.60; Grenze 69.61.</i> (Aethylalkohol rein dargestellt aus dem reinsten käuflichen Weingeist.)																
3	0.5664	46.26	—	—	65.28	—	66.76	66.90	—	—	—	69.47	—	69.42	—	—
4	0.5663	46.95	56.22	63.26	—	65.72	—	66.29	—	—	66.98	67.70	69.52	—	70.04	—
<i>Propyllessigsaures System: theoret. Factor = 0.5000; Anfangsgeschwindigkeit = 46.39; Grenze = 70.90.</i> (Propylalkohol von Kahlbaum: Siedepunkt 95.7—96.5°.)																
5	0.4991	46.78	—	—	—	—	68.70	70.00	—	—	—	69.81	70.91	71.17	—	—
6	0.5004	45.96	56.62	62.83	67.35	—	68.04	68.48	—	—	69.13	—	—	—	—	—
7	0.4994	46.37	—	—	—	—	—	—	—	—	—	69.70	69.86	70.64	—	—
8	0.4994	46.47	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Isobutyllessigsaures System: theoret. Factor = 0.4477; Anfangsgeschwindigkeit = 45.40; Grenze = 73.46.</i> (Isobutylalkohol von Kahlbaum: Siedepunkt 107.6—108.2°; Spec. Gewicht bei 0—0.8167°.)																
9	0.4472	45.91	—	—	—	—	68.64	69.58	—	—	71.12	—	—	—	—	—
10	0.4478	44.76	55.95	62.68	66.19	—	68.29	70.20	—	—	70.91	72.16	—	—	—	—
11	0.4477	44.98	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	73.49	73.44	—	—
12	0.4477	45.77	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Octyllessigsaures System: theoret. Factor = 0.3157; Anfangsgeschwindigkeit = 46.56; Grenze 82.24.</i> (Normaler Octylalkohol von Kahlbaum und Trommsdorff: Siedepunkt 194—196° [uncorr.]																
13	0.3158	46.54	—	—	—	—	—	—	—	—	—	81.87	82.05	81.76	—	—
14	0.3161	47.30	—	—	—	—	—	77.11	—	—	80.45	—	—	—	—	—

Reihe der Versuche	Factor	1 St.	2 St.	4 St.	7 St.	10 St.	14 St.	24 St.	36 St.	42 St.	48 St.	72 St.	96 St.	120 St.	144 St.	168 St.
15	0.3161	45.85	57.78	65.08	68.53	71.65	75.82	77.18	78.25	80.86	—	—	—	82.03	—	—
16	0.3163	—	—	—	—	—	—	—	—	—	80.65	—	—	82.77	82.99	—
<i>Cetyllessigsäures System</i> <sup>1)</sup> : <i>theoret. Factor</i> = 0.1987. (Aethyl von Kahlbäum und Trommsdorff; Schmelzpunkt 47.45—48°.)																
17	0.2000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	0.2221	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	0.1997	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	85.32	87.17
<i>Allylessigsäures System</i> : <i>theoret. Factor</i> = 0.5084; <i>Anfangsgeschwindigkeit</i> = 36.80; <i>Grenze</i> = 61.88, (Allylkohol von Kahlbäum; Siedepunkt 90—97°.)																
20	0.5086	36.90	47.31	54.64	58.62	59.17	—	59.96	—	—	—	—	—	62.14	—	—
21	0.5092	36.71	—	—	—	—	—	60.08	—	—	—	—	61.83	61.69	—	—
<i>Benzyllessigsäures System</i> : <i>theoret. Factor</i> = 0.3571; <i>Anfangsgeschwindigkeit</i> = 37.77; <i>Grenze</i> 63.97. (Benzylalkohol; Siedepunkt 204—206° [uncorr].)																
22	0.3572	37.87	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	64.17	63.90	—	—
23	0.3565	37.48	47.94	56.64	59.39	60.71	—	61.48	—	—	63.93	—	—	—	—	—
24	0.3561	37.95	—	—	—	—	60.20	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Styrylessigsäures System</i> : <i>theoret. Factor</i> = 0.3192; <i>Anfangsgeschwindigkeit</i> = 37.21; <i>Grenze</i> = 64.58. (Zimmtalkohol; Siedepunkt 249—254° [uncorr.]; Schmelzpunkt 80°.)																
25	0.3098	37.22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
26	0.3098	37.20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	64.58	—

<sup>1)</sup> Die Anfangsgeschwindigkeit wurde wegen der Schwierigkeiten, welche die Bereitung einer molecularen Mischung dieses Alkohols mit Essigsäure darbietet, nicht bestimmt. Die wirkliche Aetherificationsgrenze hält Hr. Menschurkin für höherliegend, als die gefundene. Von der Reinheit des Aethyls hat man sich durch fractionirte Krystallisation und durch Schmelzpunktbestimmungen der einzelnen Fractionen vergewissert.

Bevor wir zu der Besprechung aller dieser Resultate übergehen, erlaube ich mir den Umstand zu berühren, dass die von den HH. Berthelot und Péan de St. Gilles aufgestellten Grenzwerte mit denen, welche Hr. Menshutkin bestimmt hat, meistens nicht übereinstimmen. So folgern Berthelot und Péan de St. Gilles, aus einem einzigen 25 stündigen Versuche bei  $200^{\circ}$ , die Aetherification des methylessigsuren Systems werde erschöpft, sobald 67.5 pCt. der Säure ätherificirt sind, während nach den Bestimmungen des Hrn. Menshutkin als Grenze dieses Systems die Zahl 71.45 angesehen werden muss. Worin die Ursache dieser Nichtübereinstimmung liegen mag, weiss Hr. Menshutkin nicht anzugeben; was hingegen die Grenzwerte des äthyllessigsuren Systems anbelangt, so glaubt er die Abweichung seiner Zahl von derjenigen der HH. Berthelot und Péan de St. Gilles dem Umstande zuschreiben zu können, dass die genannten Forscher die Röhren mit der Mischung nicht lange genug erhitzt haben. Und in der That haben sie aus einem Experimente, das bei  $170^{\circ}$  42 Stunden lang dauerte und aus einem anderen 38 stündigem bei  $200^{\circ}$  als Grenze die Zahl 66.5 abgeleitet. Nun ist aber aus der Tabelle ersichtlich, dass derselbe Werth bei dem mit diesen Versuchen vergleichbaren 48 stündigen erhalten, die Reaction aber dabei noch nicht erschöpft wird. Ebenso stimmen annähernd zwei andere Versuche der HH. Berthelot und Péan de St. Gilles nämlich ein 3 stündiger bei  $170^{\circ}$ , welcher 64.1 pCt. gab und ein 5 stündiger bei  $180^{\circ}$ , in dem 64.8 pCt. ätherificirt waren, mit dem 4 stündigen des Hrn. Menshutkin überein. Dass die Grenze von Berthelot und Péan de St. Gilles zu niedrig angegeben ist, kann endlich auch daraus geschlossen werden, dass diese Forscher aus 12 Versuchen die Mittelzahl 66.98 abgeleitet und dass also auch sie Daten erhalten haben, welche der von Hrn. Menshutkin bestimmten Grenze viel näher stehen, als die Zahl 66.5, welche sie, ohne Grund anzugeben, als den Erschöpfungspunkt der Reaction bezeichnen. Nur die für das benzyllessigsure System aufgefundenen Grenzwerte stimmen überein. Berthelot und Péan de St. Gilles haben 43 Stunden lang bei  $210^{\circ}$  erhitzt und die Zahl 63.3 erhalten, während nach Hrn. Menshutkin die Reaction in der 48. Stunde bei  $154^{\circ}$ , nachdem sich 63.97 pCt. Säure ätherificirt haben, erschöpft wird.

Bei der Besprechung der Geschwindigkeit der Aetherification, zu der wir jetzt übergehen, unterscheidet Hr. Menshutkin die absolute Geschwindigkeit von der relativen. Unter dem ersten Titel versteht er das Verhältniss der ätherificirten Menge Säure oder Alkohol zu der ganzen Quantität derselben, die überhaupt in Arbeit genommen wurde; die relative Geschwindigkeit wird hingegen durch das Verhältniss bloss zu der Menge, die an der Reaction Theil nehmen kann

d. h. zur Grenze, ausgedrückt. Was die Geschwindigkeit der primären gesättigten Alkohole anbetrifft, so zeichnet sich der Methylalkohol durch seine grosse Anfangsgeschwindigkeit (absolute = 57.25, relative = 80.1) scharf von den übrigen, welche eine gleiche absolute Anfangsgeschwindigkeit (etwa 46.5 pCt.) zu haben scheinen — die hierhergehörenden Daten differiren wenigstens so wenig von einander, dass sie nicht vollkommene Identität der Ungenauigkeit der Methode zugeschrieben werden kann — aus. Die niedrigsten Glieder der Reihe primärer gesättigter Alkohole (mit Ausnahme des  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) werden auch in den nächst späteren Stunden gleich schnell ätherificirt, ihre Geschwindigkeiten der ersten zwei, vier und sieben Stunden sind fast identische:

	1 St.	2 St.	4 St.	7 St.
Aethylalkohol	46.60	56.22	63.26	65.28
Propylalkohol	46.39	56.62	62.83	67.35
Isobutylalkohol	45.40	55.95	62.68	66.19.

Erst in der 7. Stunde zeigen sich kleine Verschiedenheiten, wobei die Alkohole mit grösserem Molekulargewicht schneller ätherificirt werden; übrigens fallen die Verschiedenheiten, da man hier der Grenze schon nahe ist, nicht gross genug aus. Isobutylalkohol überholt bereits in der 4. Stunde den Propylalkohol und erreicht 71 pCt., wogegen vom letzteren nur 69 pCt. ätherificirt werden. Bei Alkoholen von höherem Molekulargewicht, wie beim Octylalkohol, nimmt die Geschwindigkeit viel schneller zu; schon in der 2. Stunde ist sie = 57.78 und in der 4. = 65.08. Es kann also der Schluss gezogen werden, dass die absolute Raschheit der fortschreitenden Aetherification primärer gesättigter Alkohole mit dem Molekulargewicht überhaupt zunimmt, womit auch das Grösserwerden der Grenze im Zusammenhange steht.

Unter den relativen Anfangsgeschwindigkeiten findet dagegen ein regelmässiges Abnehmen mit dem Steigen des Molekulargewichts statt. Es wird nämlich die Geschwindigkeit mit dem Eintritte eines jeden neuen Kohlenatoms in das Molekül um circa 1.8 vermindert:

	Berechnet.	Gefunden.
Aethylalkohol	67.0	66.94
Propylalkohol	65.2	65.43
Isobutylalkohol	63.4	61.80
Octylalkohol	56.2	56.61.

Die berechneten Zahlen stehen also den gefundenen sehr nahe. Eine Ausnahme macht auch hier, wie bei den absoluten Anfangsgeschwindigkeiten, nur der Isobutylalkohol. Da aber die mit dem butyl-essigsäurem System ausgeführten Experimente für gut festgestellte <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Für die absolute Reinheit des Isobutylalkohols bürgt der Umstand, dass, obgleich nach der Ausführung einer jeden Reihe von Versuchen der Alkohol über Baryt stehen gelassen und einmal ausserdem noch mit  $\text{NaHO}$  gekocht wurde, um ihn von möglicher Weise vorhandenem Ester zu befreien, der Siedepunkt und auch das spec. Gewicht stets dieselben blieben.

angesehen werden müssen, so kann diese Abweichung nicht auf Rechnung eines Versuchsfehlers gesetzt werden, sondern ist mit grösserem Rechte der Isostructur des Alkohols zuzuschreiben. Die übrigen angeführten Alkohole sind ja alle normale, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass die für die primären Butylalkohole berechnete Zahl 63.4 in Wirklichkeit sich nur auf den normalen Butylalkohol bezieht. Hierüber werden jedenfalls künftige Versuche Entscheidung geben. Die relativen Geschwindigkeiten der späteren Stunden sind zwar nicht so genau bestimmt, wie die Anfangsgeschwindigkeiten, aber auch hier unterliegt das Fallen der Raschheit mit zunehmendem Molekulargewicht keinem Zweifel. Als Folge hiervon muss mit dem Molekulargewichte auch die zur Erreichung der Aetherificationsgrenze erforderliche Zeit zunehmen. Obgleich nun hierfür nicht genug Versuche vorliegen, tritt dieses schon aus den angeführten Zahlen hervor. So wird beim Methylalkohol die Grenze zwischen der 48. und 72. Stunde erreicht, die Aetherification des Aethylalkohols wird in der 72. Stunde erschöpft, die des Propyl-, Isobutyl- und Octylalkohol in der 96. Es erweist sich also die von Berthelot und Péan de St. Gilles aufgestellte Regel, die Grenze werde stets durch ein 40 bis 50 stündiges Erhitzen auf  $100^{\circ}$  erreicht, als eine unhaltbare.

Die ungesättigten Alkohole unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Anfangsgeschwindigkeiten nur sehr wenig:

	Absolute.	Relative.
Allylalkohol	36.80	59.46
Benzylalkohol	37.77	59.04
Zimmtalkohol	37.21	57.61.

Die absoluten Geschwindigkeiten sind um circa 10 kleiner, als die der gesättigten, aber doch bedeutend grösser, wie später gezeigt wird, als bei den secundären Alkoholen, wesshalb sie zu Charakteristik ungesättigter primärer Alkohole dienen können. Hr. Menshutkin hebt dabei hervor, dass aus diesen Daten der zur Zeit angenommene scharfe Unterschied zwischen den aromatischen und fetten Verbindungen sich gar nicht kund giebt und die aromatischen Radicale sich wie die anderen ungesättigten verhalten.

Wenn man die Aetherificationsgrenzen gesättigter primärer Alkohole untereinander vergleicht, so tritt vor allem auch hier die abge sonderte Stellung des Methylalkohols hervor; von dem Aethylalkohol an fängt die Grenze mit dem Molekulargewicht zu steigen an und zwar so, dass die Grenzwerte je zweier Homologen sich durchschnittlich um circa 2 unterscheiden.

	Gefunden.	Berechnet.
C H <sub>3</sub> OH	71.45	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	69.61	—
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	70.90	71.61

	Gefunden.	Berechnet.
$C_4 H_9 OH$	73.46	73.61
$C_8 H_{17} OH$	82.24	81.61
$C_{16} H_{33} OH$	87.17	—

Dieser Regelmässigkeit unterzieht sich die Grenze des Aethals nicht, aber Hr. Menschutkin hält sie nicht für festgestellt.

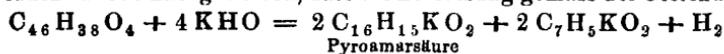
Was die Grenzen der ungesättigten primären Alkohole anbelangt, so sind auch sie, wie die Anfangsgeschwindigkeiten, bedeutend kleiner, als diejenigen der gesättigten.

Es unterliegt also keinem Zweifel, dass die Verschiedenheit des Molekulargewichts einen bei Weitem grösseren Einfluss auf die Aenderung der Grenze ausübt, als es die HH. Berthelot und Péan de St. Gilles vermutheten.

Hr. Menschutkin verspricht in der nächsten Sitzung über die Aetherification secundärer Alkohole mitzuthellen, ist jetzt in dem Studium der tertiären begriffen und beabsichtigt künftig auch das Verhalten mehratomiger Alkohole und Phenole gegen Essigsäure, wie auch die Einwirkung verschiedener Säuren auf einen und denselben Alkohol kennen zu lernen.

Hr. Sagoumenny theilt für Hrn. Zinin „über Amarsäure und ihre Homologen“ mit. Hr. Zinin hat bereits früher gezeigt, dass Benzamaron bei längerem Kochen mit weingeistiger Kalilauge Desoxybenzoïn und eine Säure, welche er Amarsäure nannte, liefert. Er hat auch damals, aus einigen analytischen Belegen, die Zusammensetzung der neuen Säure abgeleitet; jetzt aber, da eine grössere Quantität derselben hergestellt und sie eingehender untersucht ist, erweist sich die früher gegebene Formel nicht mehr haltbar. Die wirkliche Zusammensetzung der Säure ist  $C_{46} H_{42} O_6$ ; sie krystallisirt aus Alkohol mit 2 Mol. Wasser, verliert diese bei  $100^{\circ}$  und geht gegen  $140-150^{\circ}$  in das Anhydrid  $C_{46} H_{38} O_4$  über. Letzteres wird als eine farblose, durchsichtige, harzartige Masse, welche sogar unter  $100^{\circ}$  noch dickflüssig ist, erhalten. Uebergiesst man diese noch flüssige Masse mit Weingeist und mischt dann, so löst sie sich zuerst auf; alsdann erstarrt aber die Lösung zu einem Brei kleiner, nadelartiger Krystalle. Dabei erwärmt sich die Mischung von selbst und wenn von der Säure nicht wenig genommen und diese nicht mit viel Weingeist übergossen war, sogar bis zum Siedepunkte des Alkohols. Die Temperaturerhöhung rührt jedenfalls von dem plötzlichen Uebergange der Säure aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand her. Das reine Anhydrid schmilzt bei  $140.5^{\circ}$  und geht — in kleinen Quantitäten (3—4 Gr.) der Destillation unterworfen — ohne Rückstand und ohne Veränderung zu erleiden, über. Die Alkalisalze der Amarsäure haben die Eigenschaft, sich bei hoher Temperatur zu zersetzen. Die Zersetzung geht vollständig vor sich, wenn zu dem Alkalisalze freies Alkali hinzugesetzt.

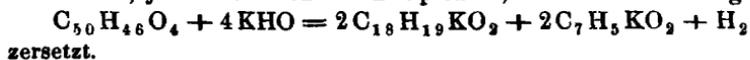
oder das Anhydrid mit überschüssigem Alkali erhitzt wird. Das Kaliumsalz zersetzt sich leichter, als das amarsaure Natron. Durch quantitative Versuche wurde nachgewiesen, dass die Zersetzung gemäss der Gleichung:



verläuft. Wenn beim Erhitzen des Gemisches des Anhydrids (besonders des amarsauren Kaliums) mit KHO die Temperatur zu schnell erhöht wird, so entstehen gegen 200°, freilich in sehr geringer Menge, Nebenprodukte: eine ölige nach Benzol riechende Flüssigkeit und Benzophenon. Setzt man das Erhitzen bis 250° fort, so werden dieselben, offenbar auf Kosten einer Zersetzung pyroamar- und benzoësauren Kalium ssich bildenden Nebenprodukte erhalten. Die Pyroamarsäure ist leicht in Aether löslich und krystallisirt bei freiwilliger Verdunstung in dicken, rhombischen Platten oder Prismen, welche gewöhnlich zu einer den ganzen Gefässboden einnehmenden Druse verwachsen. Ebenso leicht wird sie vom kalten, noch besser von siedendem Alkohol aufgenommen, ist aber aus weingeistigen Lösungen schlecht krystallisirbar; die Löslichkeit in Wasser, sogar in der Siedehitze, ist eine sehr geringe — wässerige Alkalien lösen sie dagegen leicht auf. Die neue Säure schmilzt in Capillarröbren bei 94°, destillirt (in Portionen von nicht mehr, als 4 Gr.) unzersetzt, entwickelt bei 200° nach Perubalsam und Pilzen riechende Dämpfe und schmeckt, wie auch die Lösungen ihrer Salze, ungemein bitter. Die Alkalisalze krystallisiren schlecht; beim Eindampfen einer wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes wird Ammoniak entwickelt und die freie Säure als Oel ausgeschieden; während der Verdunstung unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen setzen sich an der Oberfläche der Flüssigkeit an den Gefässwänden fasrige oder schuppenartige Rinden ab.

Die besprochene Zerspaltung der Amarsäure und die Zusammensetzung der Pyroamarsäure liessen Hrn. Zinin das Vorhandensein des Radicals (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) in der ersteren vermuthen. Sobald aber die Richtigkeit dieser Voraussetzung zugelassen war, erschien es nothwendig zu entscheiden, ob der Alkohol an dem Entstehungsprocesse des Benzamarons (bei Einwirkung der Luft und KHO auf die weingeistige Desoxybenzoinlösung) oder an dem Zersetzen des Benzamarons mittelst einer weingeistigen Kalilösung, theilhaftig ist. Die erste Annahme bedingt die Existenz von Homologen des Benzamarons, aber sie wurde durch den Versuch nicht gerechtfertigt. Aus Lösungen in Methyl-, Isobutyl- und Amylalkohol entsteht ein und dasselbe Benzamaron. Es blieb also die zweite Voraussetzung übrig und der Versuch bestätigte ihre Richtigkeit. Das Erhitzen des Benzamarons in CH<sub>3</sub>OH, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH und C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH lieferte verschiedene Resultate. Mit dem Methylalkohol geht die Reaction langsam vor sich und es entstehen in grosser Menge harzartige Nebenprodukte; eine mit dem

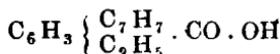
Amylalkohol veranstaltete Reaction lieferte nur harzartige, nicht krystallisirbare Substanzen; das Kochen der isobutylalkoholischen Lösung führt dagegen zum Ziele — es wurde die Isobutylamarsäure ( $C_{50}H_{50}O_6$ ) erhalten. — Letztere ist gut, besonders beim Erwärmen, in wässerigen kohlen-sauren und Aetzalkalien löslich. Ihre Alkalisalze haben, ebenso wie diejenigen der Amarsäure, die Eigenschaft der Seife: von überschüssigen Alkalien oder löslichen Alkalisalzen werden sie aus wässerigen Lösungen, je nach dem grösseren oder kleineren Ueberschusse des Alkalis, als Oel, oder in fester Form, ausgeschieden. Isobutylamarsaures Barium ( $C_{50}H_{48}BaO_6 + 2H_2O$ ) krystallisirt aus einer Mischung von 2 Vol. Alkohol (95 pCt.) und 1 Vol. Wasser in kleinen, mikroskopischen, zu Büscheln oder Kügelchen verwachsenen Nadeln. In Wasser ist die Säure fast unlöslich; 1 Theil der Säure verlangt 14 Theile siedenden Alkohols (95 pCt.) zur Lösung; vom Aether wird sie leichter aufgenommen, krystallisirt aber besser aus weingeistigen Lösungen, und zwar in rhombischen Platten. Vorsichtig erhitzt, schmilzt die Säure bei  $175-179^{\circ}$ ; während des Schmelzens entweicht Wasserdampf und es bleibt eine harzartige Masse, oder ein öliges, dickflüssiges, farbloses Liquidum zurück. Mit der Zeit verliert diese harzartige Masse die Durchsichtigkeit, wird porzellanartig, erleidet aber keine Gewichtsänderung. Das auf diese Weise erhaltene Anhydrid ( $C_{50}H_{46}O_4$ ) ist leicht in Aether löslich — hat man aber nicht besonders viel Aether genommen, so scheidet es sich auch sogleich in Krystallen, welche nicht so leicht aufgelöst werden, wieder aus; von Alkohol, besonders heissem, wird es gleichfalls leicht aufgenommen; nach dem Abkühlen der Lösung krystallisiren ziemlich grosse, aus verwachsenen, vierseitigen Prismen bestehende Nadeln aus. Das Anhydrid ist in Wasser unlöslich, bildet mit wässerigen Alkalien Salze der Isobutylamarsäure, schmilzt bei  $137^{\circ}$ , geht, in kleinen Portionen (4 Gr.) auf ein Mal der Destillation unterworfen, unverändert über und wird beim Erhitzen mit überschüssigen Alkalien analog der Amarsäure, jedoch bei höherer Temperatur, nach der Gleichung:



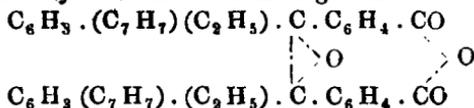
Die bei dieser Operation entstehende Säure schmilzt bei  $172^{\circ}$ , destillirt (in geringer Menge genommen) unzersetzt und krystallisirt aus Weingeist in kurzen, vierseitigen, rhombischen, schiefen Prismen, deren längere Kanten bis 2 Mm. gross sind. 1 Theil der Säure löst sich in 6 Theilen siedenden Alkohols (95 pCt.); nach dem Erkalten bleibt weniger als  $\frac{1}{10}$  der ursprünglichen Quantität in Lösung. Wasser löst sie fast gar nicht, Aether dagegen leicht, desgleichen auch wässrige Alkalien; beim Erwärmen einer Ammoniakalischen Lösung wird Ammoniak frei und die reine Säure in Krystallen ausgeschieden.

In Betracht aller dieser Thatsachen ist nach der Ansicht des

Hrn. Zinin der Schluss zu ziehen, dass Pyroamarsäure mit Dibenzyl-essigsäure isomer ist, und dass ihr die Formel



zukommt, während die homologe aus der Isobutylamarsäure hergestellte — als Benzylisobutylbenzoësäure aufzufassen ist. Die Structur des Amarsäureanhydrids drückt er in folgender Weise aus:



Hr. Lubavin verliest eine Abhandlung des Hrn. S. Kern über ein neues, in den Platinerzen von der Insel Borneo in folgender Weise entdecktes Element „Davyum“. Nach der Entfernung von Rhodium und Iridium (nach der analytischen Methode von Bunsen), wurde vermittelt einer Mischung von  $NH_4Cl$  und  $NH_4NO_3$ , bei einer dauernden Erwärmung auf  $65^\circ$ , dunkelrothes Ammoniumdoppelsalz des Davyums aus der Mutterlauge gefällt. Das Metall selbst erhielt Hr. Kern durch Glühen dieses Doppelsalzes in Form einer braunen, schwammigen Masse, welche in der Knallgasflamme zu einem silberweissen Regulus geschmolzen wurde. Die Bestimmungen des spec. Gewichts ergaben folgende Resultate: bei  $25^\circ$  — 9.385; bei  $24^\circ$  — 9.388, 9.387 und 9.392. Der Gehalt an Davyum in den verschiedenen Platinerzen ist sehr verschieden, einige enthalten 0.045 bis 0.035 pCt., andere nur Spuren. Hr. Kern hatte anfangs 0.27 Gr. des Metalls in Händen, einen Theil davon sandte er der französischen Akademie der Wissenschaften, einen anderen übergab er dem Bergingenieur O. Alexejeff, welcher die Bestimmung des Aequivalents übernommen hat. Nach den bisher ausgeführten Bestimmungen ist das Aequivalent = 150—154, eingehendere Untersuchungen sind bis auf Erhalten neuer Quantitäten des Materials verschoben.

Von den Reactionen des Davyums sind folgende studirt worden: Chlordavyum ist in Wasser, Alkohol und Aether äusserst löslich; das krystallisirte Salz ist beinahe vollkommen unzersetztlich; das geglühte Salz hinterlässt ein schwarzes Pulver, welches, nach Hrn. Kern, wahrscheinlich ein Gemisch von metallinischem Davyum mit dem Oxydul desselben vorstellt. Ebenso wie Platin, bildet Chlordavyum Doppelsalze mit  $KCl$ ,  $NH_4Cl$  und  $TlCl$ . Dieselben sind in siedendem Wasser unlöslich, werden aber vom Weingeiste ausnehmend leicht aufgenommen. Sehr charakteristisch ist die Schwerlöslichkeit des Natriumdoppelsalzes in Wasser und Alkohol:

	Weingeist.	Wasser.
$0^\circ$	0.05	0.09
$20^\circ$	0.08	0.11
$40^\circ$	0.10	0.14

	Weingeist.	Wasser.
70°	0.07	0.10
78.4°	0.06	—
100°	—	0.08

Die erwähnte Chlorverbindung des Davyums scheint die einzig beständige zu sein; denn beim Verdampfen einer Lösung des Davyums in Salpetersalzsäure wird viel Cl entbunden. KHO bringt in einer Chlordavyumlösung eine citrongelbe Fällung des Hydrats hervor; letzteres ist leicht in Säuren löslich; SH<sub>2</sub> fällt aus sauren Lösungen einen braunen Niederschlag des Schwefeldavyums, welcher beim Trocknen sich schwärzt und leicht in Schwefelalkalien löslich ist. Erwärmt man Davyum längere Zeit mit Schwefelsäure, so entsteht ein gelbrothes, schwer in Wasser lösliches, schwefelsaures Salz; CNK löst Chlordavyum leicht auf; nach dem Verdampfen der Lösung werden grosse Prismen des Doppelsalzes erhalten. In diesem Salze kann K durch schwere Metalle ersetzt werden; wird in die Lösung eines solchen Bleisalzes SH<sub>2</sub> eingeleitet, so entsteht Cyandavyumsäure, welche höchst unbeständig ist. Rhodankalium färbt schwache Lösungen roth, in concentrirten wird ein rother Niederschlag, welcher nach dem Verdampfen (?) rothe Prismen des Rhodandavyums hinterlassen soll, hervorgebracht. Die Krystalle gehen, sagt Hr. Kern, nach einem gelinden Erhitzen in eine schwarze Masse desselben Salzes über und folgert hieraus, dass diese Verbindung dimorph ist und in 2 allotropischen Formen auftritt.

Da manche Stellen dieser Abhandlung dunkel erscheinen, so wird in der Sitzung, in Anbetracht der Wichtigkeit des Gegenstandes, beschlossen, sich an Hrn. Kern mit dem Gesuch zu wenden: darüber, wie er sich von der Reinheit und chemischen Individualität der beschriebenen Präparate überzeugt hat, Auskunft zu geben und die Gesellschaft von den Details der ausgeführten Aequivalentbestimmung in Kenntniss zu setzen.

Hr. W. Alexejeff hat durch Sättigen einer wässerigen, mit Salzsäure angesäuerten Propylaldehydlösung eine in Wasser aufschwimmende, farblose Flüssigkeit erhalten, welche nach dem Trocknen im Wasserstoffstrome (auf dem Wasserbade) analysirt wurde und dabei folgende Werthe gab: C = 55.26 und 55.12; H = 9.14 und 9.30; S = 23.12. Aus diesen analytischen Belegen glaubt er die Formel C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O + C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>S, welche 54.54 pCt. C, 9.09 pCt. H und 24.24 pCt. S verlangt, ableiten und den gefundenen grösseren Kohlenstoffgehalt, wie den kleinen Schwefelgehalt einer geringen Beimengung von unverändertem Propylaldehyd zuschreiben zu können. — Durch weitere Einwirkung von SH<sub>2</sub> wurde ein schwerbewegliches, in Wasser untersinkendes Liquidum von demselben, für die Thioaldehyde charakteristischem Geruch

erhalten. Die Untersuchung dieser Substanz ist noch nicht abgeschlossen.

Hr. Th. Wilm theilt mit, dass durch Einwirkung des Chlorkohlensäure-Aethylsters auf eine weingeistige Kaliumcyanatlösung Allophansäureester und kohleusaures Aethyl gebildet werden.

Hierauf wird von Seiten einiger Mitglieder der Gesellschaft bemerkt, dass  $\text{CO} \cdot \text{Cl} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  an der Bildung des Allophansäureesters eigentlich gar nicht Theil nimmt, und dass seine Rolle bei dieser Reaction sich nur auf die Freimachung der Cyansäure beschränkt.

Hr. Lubawin berichtet über eine „das Verhalten des Taurins im Organismus des Vögel“ betreffende Untersuchung des Hrn. C. O. Cech.

Hr. E. Wroblevsky beschreibt ein neues Xylidin und dessen Derivate (cfr. diese Berichte X, S. 1248).

#### 435. R. Gnehm, aus Zürich.

Sitzung der chemischen Gesellschaft am 23. Juli 1877.

Hr. Otto Krafft hat seine im Laboratorium des Herrn Fittig begonnenen Versuche über die „Teracrylsäure“ fortgesetzt. Er hat eine isomere Teracrylsäure durch längeres Erhitzen des Kaliumsalzes mit conc. Kalilauge erhalten. Dieselbe liefert ein Calciumsalz, das in heissem Wasser schwerer löslich ist als in kaltem.

Es gelang ihm ferner, ein wohl charakterisirtes, beständiges Bariumsalz der „Diaterpenylsäure“ darzustellen. Aus diesem Salze war das ebenfalls sehr beständige Silbersalz zu gewinnen.

Ausserdem wies er nach, dass bei der Oxydation des Terpentinöls neben den (diese Ber. X, 521) schon beschriebenen Säuren Terephtalsäure entsteht; diese ist von einer zweiten Säure begleitet, welche ähnliche Eigenschaften zeigt wie die Isophtalsäure. Er wird ausführlicher darüber berichten.

Hr. V. Meyer erinnert daran, dass er vor längerer Zeit (Fehling, Handwörterbuch 1876, Bd. II, p. 595) eine, durch zahlreiche Analogien gestützte Erklärung für die von Wallach entdeckte, so merkwürdige Umwandlung des Chlorals in Dichloressigsäure gegeben hat. Es ist ja eine ganz allgemeine Erscheinung, dass Aldehyde in alkalischen Flüssigkeiten die Elemente des Wassers,  $\text{H}_2$  und  $\text{O}$ , aufnehmen, indem ein Molekül Aldehyd reducirt, das andere oxydirt wird. So liefert z. B. Bittermandelöl Benzoësäure und Benzalkohol:

