

Pt = 11.34 berechnet für $[(C_6H_4JCH_2)_3NH]_2PtCl_6$ 11.32. Gelbe Nadeln, fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

Diparajodbenzylamin $(C_6H_4JCH_2)_2NH$. Die in Alkohol löslichere Substanz, durch Krystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt, lieferte N = 3.40 anstatt 3.12. Weisse Nadeln mit rechtwinkligen Enden und einem aromatischen Geruch, etwas dem des Nitrils ähnlich; Schmelzpunkt 76° , unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Wurde der alkoholischen Lösung des Amins Salzsäure zugesezt, so erhielt man das Chlorid in dicken, weissen Platten mit einem sehr hohen Schmelzpunkt, fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Benzol, aber leicht in Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Das Platinsalz wurde aus Platinchlorid und der alkoholischen Lösung der Basis erhalten, es liefert Pt = 15.42; berechnet für $[(C_6H_4JCH_2)_2NH_2]_2PtCl_6$ 15.07. Hellgelbe, Eisblumen ähnliche Krystalle, in Wasser und Alkohol fast unlöslich. Unter gewissen Bedingungen wurde das Bromid bei der Bereitung der Amine in weissen, kurzen, dicken Nadeln mit Perlmutterglanz erhalten.

Parajodbenzylsulfocyanat $C_6H_4JCH_2SCN$. Das Produkt der Reaction des Kaliumsulfocyanats auf das Bromid war zuerst ein Oel, das nach einiger Zeit fest und durch Pressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde. Es gab C = 35.02 anstatt 34.91, S = 11.72 anstatt 11.64. Lange, glänzende, weisse Platten, sehr oft Zwillingskrystalle bildend, mit unangenehmen Geruch, Schmelzpunkt 40° , wenig löslich in kaltem, löslicher in heissem Alkohol, leicht in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig.

Harvard Universität, Cambridge, V. S. Amerika, 7. Nov. 1877.

12. Max Conrad: Ueber die Einwirkung von Natrium auf Aethoxacetsäureäthylester.

(Eingegangen am 5. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei seiner Untersuchung über die Natur der Diäthoxalsäure liess Geuther in Gemeinschaft mit Wackenroder¹⁾ Natrium auf Aethoxacetsäureäthylester einwirken und fand, dass bei 140° der Ester ungefähr $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes Natrium zu lösen im Stande ist. Das entstandene Produkt erhitzte er mit Jodäthyl auf 100° , solange Jodnatrium abgeschieden wurde, dann goss er die Flüssigkeit ab und destillirte, wobei ausser unveränderten Jodäthyl und Aethoxacetsäureester neugebildete Produkte zwischen $240-270^\circ$ übergingen, die er durch fractionirte Destillation schied. Der bei $251-255^\circ$ siedende Theil stellt ein schwach

¹⁾ Jen. Zeitschr. III, 121.

gelb gefärbtes Oel dar, ist nach Geuther Diäthylenglycolsäureäther und hat die Formel $C_{10}H_{18}O_5$. Die bei 270° übergehende Portion ist nach demselben Forscher Aethylendiäthylenglycolsäureäther und hat die Formel $C_{12}H_{22}O_5$.

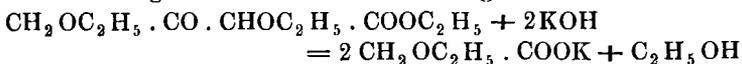
Nachdem in neuerer Zeit die Methode der Essigestersynthesen sich sehr einfach gestaltet hat und sich nach den verschiedensten Richtungen hin mit Erfolg ausbeuten lässt, habe ich die eben erwähnte interessante Reaction wiederholt und bin gegenwärtig dabei, die Substitutionsvorgänge und Zersetzungserscheinungen dieser Verbindungen eingehender zu bearbeiten.

Ich theile hier zunächst meine bisher gemachten Beobachtungen über die Bildung derselben mit. Am besten verdünnt man den Aethoxacetsäureäthylester mit dem gleichen Volumen Benzol zur Mässigung der Einwirkung des Natriums. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade gelingt es in 100 Theilen des Esters ungefähr 16 Theile Natrium zu lösen. Dabei findet eine stete Entwicklung von Wasserstoff statt, während Bräunung und Verdickung der Masse eintritt. Ist die Reaction vollendet, so setzt man die für das angewandte Natrium berechnete Menge fünfzigprocentiger Essigsäure und nach dem Erkalten noch ungefähr das gleiche Volumen Wasser zu. Das sich abscheidende Oel wird abgehoben, mehrmals mit wenig Wasser gewaschen, mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet und destillirt. Die Fraction unterhalb 160° besteht hauptsächlich aus Benzol und unverändertem Aethoxacetsäureester; von da steigt die Temperatur rasch über 200° und die Hauptmenge geht zwischen 240 — 250° über.

Der geringe Rückstand über 250° ist nicht unzersetzt destillirbar und besteht aus braunen, harzartigen Körpern.

Die Analyse des hauptsächlich bei 245° übergehenden Oeles ergab 8.38 pCt. H und 54.70 pCt. C, also Zahlen, welche für die schon von Geuther aufgestellte Formel $C_{10}H_{18}O_5$ passen. Im Anschluss an die bisher in dieser Richtung ausgeführten Arbeiten glaube ich schon jetzt die Vermuthung aussprechen zu dürfen, dass die Einwirkung des Natriums auf Aethoxacetsäureester vollkommen der auf Aethylacetat entspricht und dass dem Körper $C_{10}H_{18}O_5$ die Formel eines Aethoxacetyläthoxacetsäureesters $CH_2OC_2H_5 \cdot CO \cdot CHOC_2H_5 \cdot COOC_2H_5$ zugeschrieben werden muss.

Mit Eisenchlorid gibt diese Verbindung eine schöne violette Färbung, sie löst Natrium auf, giebt eine in Wasser unlösliche Bariumverbindung, zersetzt sich beim Kochen mit Säuren unter Entwicklung von Kohlensäure und wird beim Erhitzen mit Alkalien in äthoxacetsaures Salz umgewandelt nach der Gleichung



Wir sehen im Ganzen ein dem Acetessigester ähnliches Verhalten. Die von Geuther beschriebene Verbindung $C_{12}H_{22}O_5$ wird demnach dem Aethacetessigester entsprechen und berechtigt zur Hoffnung, dass die Darstellung der ganzen Reihe der einfach organisch substituirten Acetessigester sich wiederholen lässt.

Würzburg, Universitäts-Laboratorium.

13. Ernst Laufer: Methode zur Trennung der krystallinischen Kieselsäure, besonders des Quarzes, im Gemenge mit Silicaten.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Untersuchung quartärer Gesteins- oder Bodenarten auf die dieselben zusammensetzenden Mineralgemengtheile ist es von Interesse auch die Menge des Quarzes quantitativ erfahren zu können. Einen Weg, zu diesem Ziele zu gelangen, hat A. Müller im Journal f. pract. Chemie Bd. XCVIII, 14—13 bereits angegeben.

Daselbst wird die Aufschliessung des gepulverten Materiales mit syrupdicker Phosphorsäure empfohlen, welche bei einer Temperatur von $190-200^{\circ}$ einwirkend, in einigen Stunden die Silicatgesteine zersetzt, während der Quarz fast unangegriffen nach Auskochen mit Natronlauge und Säure rein erhalten wird. Dabei werden auf 1 Gr. Boden 15—20 Gr. Phosphorsäure verbraucht, da sonst die Masse zu sehr verdickt wird.

Ausser dem theueren Materiale kommt dabei, so werthvoll die Methode bezüglich der Resultate ist, die mühsame Ausführung in Betracht. Man muss die dicke Flüssigkeit beständig bei der angegebenen hohen Temperatur umrühren, was eigentlich auch ein besonders eingerichtetes Luftbad verlangt. Dann erhält man die Kieselsäure in gallertartigem Zustande, so dass das Filtriren und Reinigen des zurückbleibenden Quarzes sicher als eine zeitraubende Arbeit angesehen werden muss.

Dies bestimmte mich nach einem anderen Wege zu suchen. So wurde denn die Eigenschaft des Phosphorsalzes benutzt, in Schmelzhitze Metalloxyde aufzulösen und die Kieselsäure aus Silicaten zu isoliren, wobei der Quarz nicht angegriffen wird.

Die Arbeit wurde so ausgeführt, dass zu dem fein gepulverten Materiale (hier war es Diluvialsand), welches im Platintiegel abgewogen, Phosphorsalz in grösserer Menge zugegeben wurde, als nöthig zur Lösung der vermutheten Menge von Silicaten war, so viel, dass der Tiegel nicht über die Hälfte gefüllt war. Dann wurde, nachdem im Luftbade erst allmählig vorgewärmt war, wenn auch vorsichtig, doch ohne besondere Mühe ein Schmelzen ohne Verspritzen vorgenommen, was schliesslich vor dem Gebläse bis zum ruhigen Schmelzflusse ge-