

Die relativen Anfangsgeschwindigkeiten für diese Alkohole berechnen sich zu folgenden Werthen:

$$\text{Aethylvinylcarbinol} = 28.42$$

$$\text{Diallylcarbinol} . . = 21.14.$$

Die meisten Zahlenwerthe, die hier angeführt sind, fallen mit meinen früheren Bestimmungen zusammen.

2) Ueber die Grenzen der essigsauren Systeme secundärer Alkohole. Die gesättigten, secundären Alkohole ergaben folgende Grenzwerte:

$$\text{Dimethylcarbinol} . . = 60.52$$

$$\text{Aethylmethylcarbinol} . = 59.28$$

$$\text{Isopropylmethylcarbinol} = 59.31$$

$$\text{Diäthylcarbinol} . . . = 58.66$$

$$\text{Hexylmethylcarbinol} . = 62.03.$$

Mit Ausnahme des Hexylalkohols geben die anderen Alkohole homogene Systeme bei 155°. Der Einfluss des Molekulargewichts scheint in diesen Ziffern sich nicht zu äussern. Indessen ist es verfrüht den endgültigen Schluss zu ziehen, da wir bei den isomeren, secundären Amylalkoholen verschiedene Grenzwerte antreffen, was bei den primären Alkoholen nicht der Fall war. Dieser Punkt muss durch Untersuchung anderer, isomerer Verbindungen erhellt werden.

Die Grenzwerte der secundären Alkohole unterscheiden sich von denen der primären um 6 bis 10 pCt., je nachdem man verschiedene Alkohole vergleicht.

Die ungesättigten Alkohole geben niedrigere Grenzwerte, als die gesättigten Alkohole mit gleichem Kohlenstoffgehalt. Es wurden folgende Grenzwerte bestimmt:

$$\text{Aethylvinylcarbinol} = 52.25$$

$$\text{Diallylcarbinol} . . = 50.12.$$

559. J. Piccard: Ueber die Cantharsäure und einen terpenartigen

Kohlenwasserstoff C₈H₁₂.

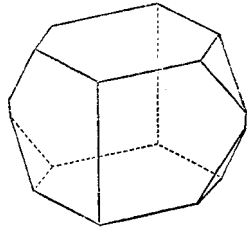
(Eingegangen am 29. November.)

Am Schlusse einer früheren Mittheilung „über das Cantharidin und ein Derivat desselben“ (diese Berichte X, 1504) habe ich die Absicht ausgesprochen, auf diesen Gegenstand zurückzukommen, sofern das kostspielige Material eine Fortsetzung der Arbeit erlauben würde. Nachdem diese Voraussetzung eingetreten, bin ich heute im Falle einen neuen Beitrag zur Geschichte dieser Körpergruppe zu liefern.

Abgesehen von der Feststellung des Molekulargewichtes des Cantharidins zu C₁₀H₁₂O₄ durch Bestimmung der Dampfdichte,

war das Hauptresultat meiner ersten Arbeit die Ueberführung dieses sonst trägen und resistenten Stoffes in ein viel reactionsfähigeres, mit ausgeprägteren Eigenschaften begabtes Derivat, für welches ich den Namen Cantharsäure vorschlug. Die Cantharsäure hat merkwürdiger Weise dieselbe empirische Zusammensetzung, ist aber eine starke, nicht zwei- sondern einbasische Säure. Sie ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, in Alkohol geradezu zergehend, in Aether, in Benzol, in Schwefelkohlenstoff fast ganz unlöslich. Ich habe ferner eine Elementaranalyse des Bleisalzes, eine Titration mit Baryt und schliesslich mitgetheilt, dass bei der Temperatur des siedenden Schwefels (welche das Cantharidin ohne Veränderung erträgt) sie unter Verflüchtigung einer klaren, aromatischen Flüssigkeit zersetzt werde, eine Erscheinung, welche über die Constitution dieser Körpergruppe möglicherweise Aufschluss verschaffen dürfte. Sämmtliche Angaben haben sich bei Fortsetzung der Arbeit bestätigt.

1) Bei langsamer Verdunstung einer wässrigen Lösung der Cantharsäure erhält man sie in grossen, harten Krystallen des orthorhombischen Systems, in welchen Prisma, Basisfläche und Längsdoma ungefähr gleich stark ausgebildet sind. (Siehe Figur.) Leider eignen sich die Flächen zu reflexionsgoniometrischen Bestimmungen nicht gut, und es mussten die Winkel mit dem Anlegegoniometer gemessen werden. Gefunden: $\infty P = 107^\circ$, $0P:P_\infty = 121^\circ 30'$, $0P:\infty P = 90^\circ$. Verhältniss der Haupt-, Quer-, Längsachsen circa 1.62 : 1 : 0.74.



2) Das durch Umsetzung von CuCl_2 mit schwach saurem Natriumcantharat in Form von kleinen, blauen, schwer löslichen Nadeln erhaltene Kupfersalz lieferte nach dem Trocknen bei 110° bei der Analyse folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\frac{\text{Cu}}{2}\text{O}_4$
C	52.79	52.93
H	4.96	4.85
Cu	13.87	13.98
O	(28.38) ¹⁾	28.24.

3) Das in Wasser ausserordentlich lösliche Kaliumsalz entsteht in Form von feinen Nadeln, wenn man eine alkoholische Lösung von Aetzkali mit einer ebensolchen von Cantharsäure vermischt. Dasselbe

¹⁾ Gegen den überhand nehmenden Usus finde ich es wegen der häufig vorkommenden Druckfehler zweckmässiger, auch den Sauerstoff, resp. den Verlust anzugeben, weil dadurch eine Controle der anderen Zahlen ermöglicht wird.

neutrale Salz bildet sich, gleichgültig, ob man von der einen oder von der anderen Flüssigkeit einen grossen Ueberschuss anwendet; woraus man mit Wahrscheinlichkeit den Schluss ziehen kann, dass die Cantharsäure nur eine Reihe von Salzen erzeugt, somit nicht nur einbasisch, sondern überhaupt nur einatomig ist. Aus einer stark alkalischen Lösung erhalten, lieferte das Salz beim Glühen 29.2 pCt. K_2CO_3 , während die Formel $C_{10}H_{11}KO_4$ verlangt: 29.5 pCt.

4) Der durch Einwirkung von Aethyljodid auf Kaliumcantharat erhaltene Aethylester siedet unzersetzt bei sehr hoher Temperatur, circa 300° . Er wurde nicht analysirt.

5) Erhitzt man Bariumcantharat in einem Schwefelbad, so tritt plötzlich bei circa 400° starkes Aufblähen ein mit Entwicklung eines Gases und einer condensirbaren, aromatischen Flüssigkeit; bald darauf setzt sich die zurückbleibende, noch vollkommen weisse Masse wieder fest zusammen und verändert sich in der Siedhitze des Schwefels nicht weiter. Mittelst einer Sprengel'schen Pumpe in einem Eudiometer gesammelt, erwies sich das Gas der Hauptmasse nach als Kohlensäure mit einer kleinen Menge Kohlenoxyd. Das aromatische Destillat besteht hauptsächlich aus einem weiter unten zu beschreibenden Kohlenwasserstoff C_8H_{12} mit etwas Xylol C_8H_{10} und noch höher siedenden, sauerstoffhaltigen, wahrscheinlich ketonartigen Körpern. Der weisse, zusammengesinterte Rückstand enthält alsdann ausser kohlensaurem Barium noch kleine Mengen anderer, löslicher Barytsalze. Mit einer Mineralsäure der Destillation unterworfen, gehen mit den Wasserdämpfen zwei flüchtige Säuren über. Die eine ist flüssig und riecht intensiv nach Buttersäure, die andere ist fest, krystallisirt; sie wurde durch wiederholte Fällung durch Wasser aus ihrer alkoholischen Lösung so viel als möglich von der ersten befreit; als der Schmelzpunkt auf 140° gestiegen war — weiter konnte ich wegen Mangel an Material nicht gehen — wurde sie in das Silbersalz umgewandelt und analysirt; dieses Nebenprodukt scheint eine Xylylsäure zu sein.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_9AgO_2$
C	42.38	42.02
H	3.88	3.52
Ag	41.29	42.02
O	(12.45)	12.44.

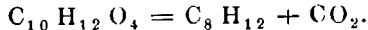
Anscheinend glatter verlief die Reaction beim Erhitzen (ebenfalls in Schwefeldampf) eines innigen Gemenges von Cantharsäure mit überschüssigem Aetzkalk. Das über 50 pCt. betragende Hauptprodukt, nämlich die aromatische Flüssigkeit, wurde zuerst über Chlorcalcium, schliesslich über Kalium wiederholt rectificirt. Der zuerst übergehende Theil siedet constant bei $134-135^{\circ}$, besitzt einen terpenin-campherartigen Geruch, oxydirt sich rasch an der Luft und hinterlässt schon wenige Stunden nach der Rectification beim Verdunsten einiger

Tropfen auf einer Glasplatte einen anfangs klebrigen, später hartwerden, firnissartigen Ueberzug. Ueber Quecksilber in einer Sauerstoffatmosphäre hatte die Flüssigkeit nach einer Woche ein Gasvolum absorbiert entsprechend 7.2 pCt. ihres Gewichtes. Ein paralleler Versuch mit gewöhnlichem Xylol hatte so gut wie keine Volumverminderung des Gases zur Folge. Nach freundlicher Mittheilung des Hrn. Fittig zeigen die anderen von ihm dargestellten Isomeren, Orthoparaxylol und Aethylbenzol, diese auffallende Oxydirbarkeit an der Luft durchaus nicht. Endlich, obschon für sich allein nicht absolut massgebend, führte die Elementaranalyse für die zuerst übergebenden Theile (I) scharf zur Formel $C_8 H_{12}$, also zu einem Xyloldihydriir. Die folgenden, zwischen 135—138° destillirenden Theile (II, III, IV) verrathen hingegen neben mehr oder weniger absorbiertem Sauerstoff deutlich einen kleinen Gehalt an Xylol, gerade wie das Terpentinöl nach Oxydation an der Luft etwas Cymol liefert. Das Verhalten gegen polarisirtes Licht konnte ich wegen unzureichender Quantität nicht feststellen. Dagegen absorbiert der Körper in ätherischer Lösung Salzsäuregas unter Erwärmung und schwacher Bräunung, und nach dem Verdunsten bleibt ein stark nach Campher riechendes, dicköliges Liquidum. Die Dampfdichte wurde nach V. Meyer's Methode mit Quecksilberdeplaciren gefunden: für I in Anilindampf = 3.65, für II in Amylbenzoatdampf 3.62, während die Formel $C_8 H_{12}$ verlangt: 3.73.

	$C_8 H_{10}$	$C_8 H_{12}$	I	II	III	IV
C	90.57	88.89	88.63	88.25	87.25	89.02
H	9.43	11.11	11.08	10.67	10.56	10.22
O	--	—	0.29	1.08	2.19	0.76.

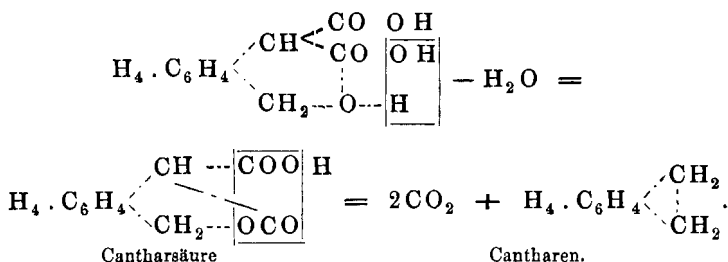
Der Formel, dem Geruch und dem Verhalten gegen Luft nach, scheint somit der Kohlenwasserstoff $C_8 H_{12}$, für welchen ich den Namen Cantharen vorschlage, ein unteres Homolog der Terpene sein zu können. Eine solche Homologie wäre desshalb interessant, weil alle bisher bekannten Terpene entweder C_{10} oder ein Multiplum davon enthalten, und weil sie — obwohl Ausgangspunkt anderer Verbindungen — selten selbst als Derivat anderer Körper auftreten.

6) Empirisch entsteht das Cantharen aus der Cantharsäure einfach durch Kohlensäureabspaltung:

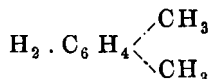


Da aber die Cantharsäure nur einbasisch, überhaupt nur einatomig ist (siehe sub 3), kann sie nur zwei Atome Sauerstoff in Form von COOH enthalten. Für die zwei anderen muss eine andere Bindungsweise gesucht werden. Dass dieselben zusammen an einem Kohlenstoffatom sitzen, ist wahrscheinlich, weil sie als Kohlensäure austreten. Die einfachste Annahme scheint hiernach zu sein, dass die Cantharsäure ähnlich der Terebinsäure das lactidähnliche Anhydrid einer noch unbekanntten, dreiatomigen, zweibasischen

Säure sei, welche man aus Analogie Diacantharsäure nennen könnte:



Nimmt man für das Letztere die Formel



an, so wäre es als Dimethylbenzoldihydrür das Analogon der als Methylpropylbenzoldihydrür angesehenen Terpene.

Wie oben angegeben, laufen neben dieser Hauptreaction noch andere, untergeordnete nebenher. Die beobachtete Bildung von Xylylsäure erklärt sich durch eine halbe Kohlensäureabspaltung, wobei die Gruppe — (O --- CO) — vor der Gruppe COOH beseitigt würde, gerade wie beim Uebergang [der Terebinsäure in Pyroterebinsäure, hier ausserdem mit einer theilweisen Oxydation von H₂ verbunden, gerade wie beim Uebergang von Terpenten in Cymol durch freiwillige Oxydation an der Luft. Eine solche Abspaltung von H₂ würde die beobachtete Bildung von Kohlenoxyd erklären. Dass aus Xylylsäure leicht Xylol entstehen kann, ist selbstverständlich. Endlich sei noch erwähnt, dass bei weiterer Zersetzung der Pyroterebinsäure, wie hier, auch eine Buttersäure entsteht.

Basel, Universitätslaboratorium, November 1878.

560. F. Ullik: Ueber gallertartige Kieselsäure und über eine unorganische Membran.

(Eingegangen am 3. November.)

Es ist bekannt, dass, wenn man eine etwas verdünntere Wasserglaslösung in Chlorwasserstoffsäure giesst und dabei ein gewisses Verhältniss nicht überschreitet, man eine klare Lösung erhält, welche nach einiger Zeit zu einer fast ganz durchsichtigen Gallerte erstarrt. Ich weiss nicht, ob Jemand schon den Versuch gemacht hat, diese Gallerte, so wie sie ist, auszuwaschen. Ich habe sie häufig erzeugt und hielt lange Zeit ein vollständiges Auswaschen für unmöglich, fand aber das Gegentheil, als ich es endlich einmal probirte. Behandelt man die