

dorff, Gmelin-Kraut's Handb., 6. Aufl. 2, 1, 620). Es wurden daher Alaunlösungen mit soviel überschüssiger Natronlauge versetzt, dass auf 1 Mol. Thonerde gegen 48 Mol. Natron in Lösung waren. Auch diese unverändert haltbaren Lösungen lassen beim Einleiten von Schwefelwasserstoff alle Thonerde fallen und zwar beginnt die Abscheidung der Thonerde, wenn das im Ueberschuss vorhandene Natron nahezu in Natriumsulfhydrat verwandelt ist. Es wurden in der bis zur eben beginnenden Trübung mit Schwefelwasserstoff behandelten Lösung auf 1 Atom freies, nicht an Schwefelsäure oder Thonerde gebundenes Natrium 0.883 Atome Schwefel gefunden.

1.2981 g Kalialaun, enthaltend 0.141 Al_2O_3 , wurden mit überschüssiger Natronlauge versetzt. Aus der klaren Lösung fällte Schwefelwasserstoff Thonerdehydrat, das nach dem Auswaschen und Glühen 0.145 g Al_2O_3 oder 11.17 pCt. vom Alaun (Rechn. 10.83) lieferte. Ohne Zweifel ist der geringe Ueberschuss Kieselsäure, welche beim Operiren aus den Glasgefässen aufgenommen war.

Kocht man die Flüssigkeit mit dem durch Schwefelwasserstoff gefällten Niederschlage, so löst sich alles wieder auf. Beim Erwärmen, nicht bis zum Kochen, oder bei starkem Verdünnen mit Wasser geht keine Thonerde in Lösung.

Hält die alkalische Lösung Zinkoxyd neben Thonerde, so wird dieses zuerst durch Schwefelwasserstoff gefällt. Sind beide Oxyde gefällt, so kann die Thonerde durch Zusatz von Natronlauge allein wieder gelöst werden.

Alkalische Chromoxydlösungen zeigen beim Einleiten von Schwefelwasserstoff dasselbe Verhalten wie alkalische Thonerdelösungen, doch löst sich das Chromoxydhydrat beim Kochen nicht wieder. Es löst sich bei Zusatz von Natronlauge unmittelbar nach der Fällung, nicht aber, wenn es 18 Stunden unter der Flüssigkeit gestanden hat.

Endlich mag noch daran erinnert werden, dass H. Ludwig (Gmelin-Kraut's Handb., 6. Aufl. 2, 1, 633) bereits 1849 phosphorsaure Thonerde aus der alkalischen Lösung durch Schwefelwasserstoff fällte.

Hannover, Laboratorium der polytechnischen Schule.

18. O. Wallach u. O. Bischof: Ueber die Spaltung der Bichloracrylsäure durch Alkalien.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]
(Eingegangen am 28. Decbr. 1878; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unsere erste Mittheilung¹⁾ über die Zersetzung der Bichloracrylsäure mittelst Alkalien unter Bildung von selbstentzündlichem Monochloracetylen schloss mit der Bemerkung, dass wir von der ent-

¹⁾ Diese Berichte XI, 1751.

sprechenden Bibromacrylsäure ein analoges Verhalten erwarteten. Indem wir die Darstellung dieser Verbindung aus Bromalid vorbereiteten, erschien eine Abhandlung von O. R. Jackson und H. B. Hill¹⁾, welche bei ihrer interessanten Untersuchung der Mucobromsäure, als Spaltungsprodukte letzterer, eine Bibromacrylsäure erhielten und das Zerfallen dieser mit Aetzbaryt unter Bildung von Bromacetylen, Kohlensäure und Malonsäure constatirten. Da durch diese Reaction die Constitution jener Säure als $\text{CBr}_2 \equiv \text{CH} \cdots \text{CO}_2\text{H}$ ziemlich sicher gestellt ist, verlor es für uns an Interesse, die ziemlich mühsame Darstellung derselben aus Bromalid in den Vordergrund der Untersuchung zu stellen, zumal nunmehr auch die von dem Einen von uns vermuthete Beziehung jener Bibromacrylsäure zur Mucobromsäure erwiesen war.²⁾

Wir wendeten uns deshalb zunächst zu einem detaillirten Studium über den Verlauf der Reaction, welche zur Bildung von Chloracetylen aus Bichloracrylsäure führt. Es zeigte sich dabei, dass die Umwandlung von Bichloracrylsäure in $\text{CCl} \equiv \text{CH}$ durch Aetzbaryt nicht in einem Schritt verläuft.

Bichloracrylsäure, in Aetzbaryt gelöst, lässt bei ganz schwachen Erwärmen auf dem Wasserbad aus dieser Lösung ein Barytsalz ausfallen. Wird jetzt mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt, so erhält man, nach dem Verdunsten des Aethers, eine in Wasser leicht lösliche Säure, welche durch Digeriren mit reinem Calciumcarbonat in das Kalksalz und von diesem durch Fällen mit Silbernitrat in eine Silberverbindung verwandelt wurde. Letztere ist in Wasser schwer löslich. Beim Erwärmen explodirt sie mit grosser Heftigkeit, ebenso bei Berührung mit concentrirter Schwefelsäure, so wie durch Schlag. Mit verdünnten Säuren übergossen, entwickelt das Salz ein Gas, welches sich unter reichlicher Kohleabscheidung selbst entzündet, und in Brom geleitet, das von uns früher schon beschriebene, bei $33 - 34^\circ$ schmelzende Tetrabrommonochloräthan giebt, also aus Monochloracetylen besteht. Wenn es uns auch noch nicht gelungen ist, die erst erwähnte Säure in reinem Zustande zu gewinnen, so lässt sich aus den mitgetheilten Thatsachen (welche demnächst durch Wiederholung der Versuche ergänzt werden sollen, und die wir in dieser unabgerundeten Form nur deshalb veröffentlichen, weil von anderer Seite das von uns begonnene Studium der Zersetzung sub-

¹⁾ Diese Berichte XI, 1671.

²⁾ Eine diesbezügliche Ansicht wurde von mir schon in der Sitzung der Gesellschaft vom 8. April (gelegentlich eines Vortrages über die Zersetzung der Bichloracrylsäure) entwickelt und ein experimenteller Beleg in Aussicht gestellt. Ich stellte damals als muthmassliche Formel für die Mucobromsäure die einer Keton-säure: $\text{CBr}_2 \equiv \text{CH} \cdots \text{CO} \cdots \text{CO}_2\text{H}$ auf, eine Formel, die nach den Angaben von Jackson und Hill über die Bildung von Acetylmucobromsäure an Wahrscheinlichkeit verloren hat.

stituierter Acrylsäuren auch in Angriff genommen wurde) doch schon mit ziemlicher Sicherheit schliessen, dass aus Bichloracrylsäure durch Behandlung mit Aetzbaryt zunächst Chlorpropionsäure entsteht, welche ihrerseits schon bei der Darstellung einiger Salze unter Kohlensäureabspaltung zerfällt, denn die ausgeführten Analysen (Chlor- und Silberbestimmungen) weisen darauf hin, dass die beschriebene Silberverbindung aus nicht ganz reinem $\text{CCl} \equiv \text{C Ag}$ bestand.

Es stimmt dies auch vollkommen zusammen mit den Beobachtungen von Jackson und Hill, welche aus Mucobromsäure neben Bichloracrylsäure einen bei 104° schmelzenden Körper erhielten, den sie in Bibromacrylsäure und Brompropionsäure zu zerlegen vermochten. Letztere ist wohl unzweifelhaft durch Einwirkung von überschüssigem Aetzbaryt auf die zunächst aus Mucobromsäure gebildete Bromacrylsäure entstanden. Bei der Zugänglichkeit des Chloralids wird es hoffentlich nicht schwer sein, einige Mengen von Chlorpropionsäure in reinem Zustande zu beschaffen und in eingehenderer Weise zu untersuchen.

Durch eine Folge sehr einfacher Operationen wäre sonach jetzt aus dem Chloral nachstehende Reihe zum Theil sehr merkwürdiger Verbindungen zu erhalten:

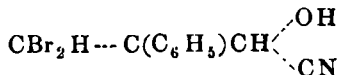
- | | | |
|----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| 1) | CCl_3COH | Chloral, |
| 2) | $\begin{array}{ccc} & \text{O} & \\ & \diagdown & \diagup \\ \text{CCl}_3\text{CH} & & \text{CHCCl}_3 \\ & \diagup & \diagdown \\ & \text{COO} & \end{array}$ | Chloralid, |
| 3) | $\begin{array}{ccc} & \text{OH} & \\ & \diagdown & \diagup \\ \text{CCl}_2\text{HCH} & & \\ & \diagup & \diagdown \\ & \text{CO}_2\text{H} & \end{array}$ | Bichlormilchsäure, |
| 4) | $\text{CCl}_2 \equiv \text{CH} \cdots \text{CO}_2\text{H}$ | Bichloracrylsäure, |
| 5) | $\text{CCl} \equiv \text{C} \cdots \text{CO}_2\text{H}$ | Chlorpropionsäure, |
| 6) | $\text{CCl} \equiv \text{CH}$ | Chloracetylen. |

Die nun in mehreren vereinzelt Fällen¹⁾ beobachtete Bildung eines substituirten Kohlenwasserstoffs aus einer halogensubstituirt, ungesättigten Säure der Fettreihe ist dabei besonders interessant und verdient systematisch verfolgt zu werden. Vollkommene Analogie findet dieser Vorgang bei aromatischen Verbindungen. So entsteht ja durch direct vergleichbare Reaction z. B. Styrol aus Bromhydrozimmitsäure und Acetylnbenzol aus Phenylpropionsäure mit Leichtigkeit.

Von dem Wunsche geleitet, diese Analogie bei einem aromatischen Körper in Bezug auf die ganze von 3 bis 6 gegebene Verbindungsreihe hervortreten zu lassen, haben wir — bis jetzt ohne den gewünschten Erfolg — versucht, die Phenylbichlor- (oder bibrom-)

¹⁾ Hierher gehört n. A. auch die leichte Bildung von Chlorallylen aus Trichlorbuttersäure.

Milchsäure $\text{CCl}_2\text{HC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OH} \dots \text{CO}_2\text{H}$ herzustellen, um aus dieser womöglich das phenylirte Chloracetylen zu bereiten. Wir versuchten zu dem Zweck vorläufig das nach Hunnius so leicht darstellbare, gebromte Acetophenon $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHBr}_2$ zu CNH zu addiren, in der Absicht, etwa entstehendes



zu verseifen u. s. w.

Beim Behandeln des Dibromacetophenons mit starker alkoholischer Blausäure und Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr erhielten wir jedoch statt des gewünschten Productes nur Kohlenoxyd, Bromäthyl, Bittermandelöl und Mandelsäure. Das Entstehen dieser Produkte wird aber — wie uns besondere Versuche zeigten — lediglich durch die Anwesenheit des Alkohols (Wassers) bedingt. Dieses bildet, wie es scheint, mit Acetophenonbromid znnächst den Aldehyd der Benzoylameisensäure, welcher dann weiter zerfällt. Folgende Gleichungen machen das Auftreten der gefundenen Produkte verständlich:

- 1) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHBr}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COCO}\text{H}$,
- 2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCO}\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$,
- 3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCO}\text{H} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\text{H} + \text{CO}$.

19. Karl Heumann: Einige Reactionen des Silberultramarins. (Eingegangen am 27. December 1878; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ erwähnte ich, dass das durch Einwirkung von Silbernitratlösung auf sog. kieselarmes Ultramarinblau von mir erhaltene, gelbe Silberultramarin durch verdünnte Säuren unter Schwärzung und Abscheidung gallertartiger Kieselsäure zerlegt wird, ohne dass sich Schwefelwasserstoff entwickelt. Bei Anwendung von Salzsäure befindet sich alles Silber im Niederschlag und zwar theils als Schwefelsilber, theils als Chlorsilber; war die Zersetzung durch Salpetersäure bewirkt, so enthält der Niederschlag ebenfalls Schwefelsilber, aber auch in der Lösung findet sich Silber in beträchtlicher Menge.

Es schien von besonderem Interesse den Verlauf dieser Reactionen quantitativ zu verfolgen, da voraussichtlich beim Silberultramarin der Gang der Zersetzungserscheinungen nicht so wie bei Natriumultramarin durch die Nebenreactionen zwischen Schwefelwasserstoff und Schwefligsäure verschleiert wird.

¹⁾ Diese Berichte X, 993.