

Die Photographie des Spectrums des Wasserstoffs (erhalten durch Electrolyse und durch Erhitzen von ameisensaurem Kali) ist inzwischen ebenfalls gelungen. In demselben zeigen sich nicht nur die 3 bereits bekannten Wasserstofflinien im Blau und Violett in ausgezeichneter Weise, sondern auch die mit *C* der Sonne zusammenfallende, rothe Linie *H $\alpha$* , ausserdem eine Fülle anderer Linien, wovon einige dem Quecksilber angehören, andere noch zu bestimmen übrig sind. Ich bemerke dabei, dass die vierte Wasserstofflinie (zusammenfallend mit „h“ der Sonne) von Hrn. Paalzow und mir stets bei Anwendung des einfachen Inductionsstromes mit blossem Auge beobachtet wurde, entgegen der Behauptung Lockyer's, dass dieselbe nur bei sehr hoher Temperatur, wie man sie bei Einschaltung einer Leidner-Flasche erhält, sichtbar sein soll<sup>1)</sup>.

Lockyer gründet bekanntlich auf diese Behauptung z. Th. die Annahme einer Zerlegung des Wasserstoffs in sehr hoher Temperatur.

Die photographische Beobachtung der Spectren der wichtigsten Gase wird von Hrn. Paalzow und mir gemeinschaftlich fortgesetzt werden.

Berlin, im Januar 1878.

### 86. B. Tollens: Ueber die Oxydation der Laevulinsäure.

(Eingegangen am 22. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit begreiflichem Interesse habe ich die Mittheilungen von M. Conrad<sup>2)</sup> gelesen, nach welchen die Eigenschaften der synthetischen Acetopropionsäure ganz diejenigen sind, welche v. Grote und ich der Laevulinsäure aus Zucker zugeschrieben haben, da ich, wie früher angegeben<sup>3)</sup>, mit Untersuchung der Eigenschaften und Zersetzungen der Laevulinsäure und Vergleichung derselben mit denen, welche von der Acetopropionsäure mitgetheilt sind, beschäftigt bin.

Nöldecke<sup>4)</sup> hat gefunden, dass die Acetopropionsäure beim Oxydiren eine Säure giebt, welche bei 178—179° schmilzt, welche die Reactionen der Bernsteinsäure besitzt und „unbedingt gewöhnliche Bernsteinsäure“ ist.

Diese Reaction mit der Laevulinsäure zu wiederholen, war wichtig, weil die Entstehung von Bernsteinsäure aus derselben nicht nur die Identität beider Säuren bestätigt, sondern auch für die als eine sehr beständige Ketonensäure erkannte Verbindung  $C_5H_8O_3$  jede andere

<sup>1)</sup> Nature XIX, 225—230, Beiblätter zu den Annalen von Wiedemann, 1879, p. 110—112.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XI, 2177.

<sup>3)</sup> Ebendasselbst X, 1443.

<sup>4)</sup> Annalen d. Chem. u. Pharm. 149, S. 232.

annehmbare Structur als diejenige der  $\beta$ -Acetopropionsäure ausschliesst.

Ich habe deshalb einige Versuche angestellt, über welche kurz referirt werden mag.

Um völlig reine Laevulinsäure anzuwenden, bin ich von dem umkrystallisirten Silbersalze derselben ausgegangen, welches ich vor dem Versuche mit der äquivalenten Menge sehr verdünnter Salzsäure gekocht habe, worauf die Flüssigkeit von Chlorsilber abfiltrirt wurde.

Zuerst habe ich eine zur Oxydation ungenügende Menge von saurem chromsauren Kalium und Schwefelsäure angewandt, und zwar auf die in 450 ccm Wasser enthaltene Säure von 30 g Silberlaevulat 40 g Chromat und 53.6 g Schwefelsäure, welches Gemisch bei gelindem Erwärmen sich bald braungrün färbte und Kohlensäure entwickelte. Von letzterer wurde ein Theil in Barytwasser geleitet und gab bedeutende Fällung von Carbonat. Nachher habe ich die flüchtige Säure mit Wasserdampf abdestillirt und den Rückstand mit Aether ausgeschüttelt.

Die flüchtige Säure wurde erst in das Calciumsalz umgewandelt und eingedampft und darauf die Lösung acht Mal nacheinander mit kleinen Mengen Silbernitrat versetzt und filtrirt, wobei die Fällungen sich ausnahmslos bei der Silberbestimmung als essigsäures Silber erwiesen.

Die in den Aether übergegangene Säure hinterblieb beim Verdunsten des Aethers als Syrup mit einzelnen, mikroskopischen Krystallen<sup>1)</sup> und war wenigstens grösstentheils unveränderte Laevulinsäure, wie die Analyse eines hergestellten Calciumsalzes bewies.

Vergebens habe ich aus der Chromflüssigkeit Bernsteinsäure oder ähnliches in fassbarer Form abzuscheiden gesucht, indem die Chromoxydniederschläge sich zu voluminös für Trennung der etwa entstandenen, kleinen Mengen dieser Säuren erwiesen.

Deshalb bin ich zur Oxydation mit Salpetersäure übergegangen und zwar in sehr verdünnter Lösung.

In dem zweiten Versuche wurde die Säure aus 9 g Silberlaevulat mit 19 g Salpetersäure von 1.225 spec. Gewicht versetzt, das Ganze auf 200 ccm gebracht und in einer Retorte mit tubulirter Vorlage im Wasserbade erwärmt. An die Vorlage schlossen sich verschiedene mit Barytwasser gefüllte Apparate und Flaschen zur Absorption der entstehenden Kohlensäure.

Nach 3 Tage langem, gelinden Erwärmen war eine kleine Quantität eines gelblichen, krystallinischen Rückstandes geblieben, während in der Vorlage eine stark nach Blausäure riechende und Cyanreactionen gebende Flüssigkeit sich befand.

1) Vielleicht Bernsteinsäure.

Aus dem Rückstande erhielt ich nach mehrmaligem Umkrystallisiren eine sehr geringe Menge gegen  $180^{\circ}$  schmelzender Krystalle, welche die charakteristischen Bernsteinsäurereactionen gegen Eisenchlorid zeigten.

Aus der Flüssigkeit der Vorlage wurden nach dem Ausfällen des Cyans mit Silberlösung, Sättigen mit Soda, Eindampfen u. s. w. zwei Fractionen Silbersalz erhalten, welche sich als essigsäures Silber durch die Analyse erwiesen; zugleich entstand nicht unbedeutende Schwärzung, welche auf Ameisensäure deutete.

Der im Cyanwasserstoff und in dem durch das Gas gefällten Bariumcarbonat enthaltene Kohlenstoff betrug 42.6 pCt. des in der angewandten Laevulinsäure enthaltenen, war also eine recht bedeutende Menge und mehr als von 1 oder 2 Atomen abgespaltenem Kohlenstoffe geliefert werden kann.

In einem dritten Versuche suchte ich besonders die bei der Destillation zurückbleibenden Säuren zu trennen. Die Säure aus 40 g Silberlaevulat wurde mit 65 g Salpetersäure von 1.225 spec. Gew., nachdem das Ganze auf 400 ccm gebracht war, oxydirt, und es resultirte in der Vorlage eine Flüssigkeit, welche als Cyanwasserstoff 5.14 pCt. des Kohlenstoffs der angewandten Laevulinsäure enthielt, in der Retorte eine gelbe Flüssigkeit mit ziemlich viel Krystallen, welche, mit wenig Wasser gewaschen und mehrfach umkrystallisirt, circa 0.8 g betragen.

Die Analyse, nicht constanter Schmelzpunkt, qualitative Reactionen, sowie der Umstand, dass einzelne Parthien der Krystalle bei gegen  $100^{\circ}$  verwitterten, andere, gut ausgebildete, kleine Rhomben dagegen sich nicht veränderten, zeigte, dass ein Gemenge von hauptsächlich Bernsteinsäure und Oxalsäure vorlag.

Zur Entfernung der letzteren wurde die Lösung der Krystalle mit reiner Kalkmilch aufgeköcht und der Niederschlag mit sehr schwacher Salpetersäure (1 ccm Säure von 1.225 spec. Gew. zu 100 ccm verdünnt) erwärmt, worauf der Rückstand sich als reines Calciumoxalat erwies.

Aus der salpetersauren Lösung wurden mit Silbernitrat und zuletzt einer Spur Ammoniak 3 Fractionen Silbersalz gefällt, welche getrocknet, gewogen, dann mit verdünnter Salzsäure gekocht, zu der Berechnung als bernsteinsäures Silber passende Mengen Chlorsilber gaben.

Die Filtrate vom Chlorsilber wurden (jedes für sich) abgedampft und erstarrten zu Krystallen, welche, mit Ammoniak neutralisirt, die Reactionen der Bernsteinsäure gegen Eisenchlorid und gegen Chlorcalcium und Ammoniak zeigten, welche auf Platinblech heftig reizende Dämpfe gaben, und welche den Schmelzpunkt  $177-178^{\circ}$

(Thermometer von Geissler nach Zincke ohne Correction) besaßen, somit reine Bernsteinsäure waren.

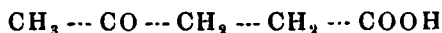
Mutterlaugen und Waschwässer wurden vereinigt, abgedampft, ähnlich mit Kalk, verdünnter Salpetersäure und Silbernitrat behandelt und gaben zwei Fractionen Silbersalz. Die zuerst erhaltene gab die Zahlen des Silbersuccinates, die nachher gefällte dagegen etwas weniger Silber. Die abgeschiedenen Säuren schmolzen einige Grade niedriger als die aus der Hauptmenge der ursprünglichen Krystalle erhaltenen.

Ob neben Bernsteinsäure auch Malonsäure entstanden ist, war mir bei der geringen Ausbeute nicht möglich, zu constatiren. Jedenfalls sind es nur kleine Mengen, und ihre eventuelle Bildung ist nur durch Wiederholung der Oxydation mit 100 g Laevulinsäure oder mehr nachzuweisen, welche Operation in Vorbereitung ist.

Es haben sich folglich bis jetzt als Oxydationsprodukte der Laevulinsäure ergeben:

Bernsteinsäure, Essigsäure, Oxalsäure, Ameisensäure(?), Kohlensäure, Cyanwasserstoffsäure.

Die Bildung von Bernsteinsäure und Kohlensäure ist mit der Formel



in Einklang und muss stattfinden, wenn eine Methylgruppe sich durch Oxydation vom Uebrigen lostrennt<sup>1)</sup>. Eine zweite Zersetzung, welche ich nach der Oxydationsregel<sup>2)</sup> der Ketone der Fettsäuregruppe, wonach die Carbonylgruppe mit der kleineren der Alkylgruppen vereinigt bleibt, wenigstens theilweise erwartete, ist diejenige zu Essigsäure und Malonsäure. Erstere hat sich in beträchtlicher Menge gebildet, letztere wenn überhaupt nur in Spuren. Wahrscheinlich ist die Malonsäure gegen Salpetersäure wenig widerstandsfähig, und ist sie zu Oxalsäure und Kohlensäure oxydirt worden<sup>3)</sup>.

Die erhaltene Blausäure ist bekanntlich ein häufig bei Oxydation organischer Stoffe mit Salpetersäure auftretendes Produkt, welches vielfach beobachtet worden ist<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Wenn die Laevulinsäure die Structur einer Propionessigsäure, einer  $\alpha$ -Acetopropionsäure u. s. w. hätte, würde sie nur Malonsäure, event. Oxalsäure haben geben können, eine an und für sich unwahrscheinliche Butyroameisensäure würde jedenfalls etwas Buttersäure haben entstehen lassen.

<sup>2)</sup> Siehe über die Vorgänge bei der Oxydation von Oxyssäuren u. A. Popoff und Ley, Ann. Chem. 174, S. 61; Bntlerow, Ann. Chem. 174, S. 127, 128; Ley, diese Berichte X, S. 280; Markownikoff, Ann. Chem. 176, S. 814. Wahrscheinlich gehen meist mehrere Spaltungsprocesse gleichzeitig vor.

<sup>3)</sup> Aehnlich mag es einem Theile der in meinen Versuchen gebildeten Bernsteinsäure ergangen sein (s. Erlenmeyer, Siegel und Belli, Annalen der Chemie 180, S. 214, 221).

<sup>4)</sup> Gmelin-Kraut organische Chemie 4, Aufl., 1 Bd., S. 304.

Meine Resultate stehen also in völligem Einklange mit den Angaben Nöldeckes sowie der Formel, welche der mit Acetopropionsäure identischen Laevulinsäure zugeschrieben werden muss, nach welcher dieser Säure 5 normal verbundene Kohlenstoffatome<sup>1)</sup> zukommen, was ebenso für die Kohlenhydrate, aus welcher sie entsteht, gilt<sup>2)</sup>.

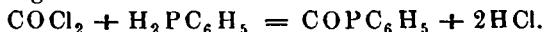
Im Anschluss an vorstehende Mittheilung möchte ich berichten, dass Hr. E. Kehler vor kurzem durch Behandeln der Laevulinsäure mit Jodwasserstoff eine nach Butter- oder Valeriansäure riechende Säure erhalten hat, welche ein leicht krystallisirendes Bariumsalz besitzt, und deren Silbersalz zu der Formel  $C_5H_9AgO_2$  passende Zahlen für den Silbergehalt ergeben hat. Wie es scheint, ist also die theoretisch zu erwartende normale Valeriansäure von Lieben und Rossi bei dieser Reaction entstanden.

### 87. A. Michaelis und F. Dittler: Zur Kenntniss des Phenylphosphins.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnikums zu Karlsruhe.]  
(Eingegangen am 20. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die von H. Köhler<sup>3)</sup> und dem einen von uns aufgefundene Methode zur Darstellung von Phenylphosphin ist man in den Stand gesetzt grössere Mengen dieser Verbindung ziemlich leicht zu erhalten. Wir haben damit begonnen das Phenylphosphin genauer zu studiren und geben im folgenden eine erste Mittheilung. Dieselbe ist nur als eine vorläufige zu betrachten und nur deshalb veröffentlicht, weil der eine von uns genöthigt ist die Arbeit auf einige Zeit zu unterbrechen.

Es lag zunächst nahe, vermittelst des Phenylphosphins, Carbonylphosphin,  $COPC_6H_5$ , Phosphorsenföl,  $CSPC_6H_5$  und Carbylphosphin,  $CPC_6H_5$ , zum Theil nach dem in der Stickstoffreihe angewandten Methoden darzustellen. Carbonylphosphin konnte am einfachsten vermittelst Phosgen erhalten werden:



Es findet aber nicht diese, sondern eine ganz andere Reaction statt. Lässt man Dämpfe von Carbonylchlorid langsam zu Phenylphosphin hinzutreten, so beginnt sogleich unter lebhafter Erwärmung der Flüssigkeit eine bedeutende Gasentwicklung, das Phenylphosphin färbt sich schwach gelb und wird anfangs dickflüssig, zuletzt aber wieder ganz dünnflüssig. Der Rückstand ergab sich als reines Phosphenyl-

1) Diese Berichte X, S. 1443.

2) Conrad, diese Berichte XI, S. 2179.

3) Diese Berichte X, 807.