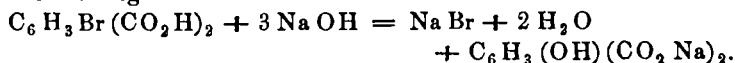


Die Bromterephthalsäure geht also bei gemässigttem Schmelzen mit Aetznatron, wie zu erwarten war, in Oxyterephthalsäure über, nach der Gleichung



Die Reaction verläuft glatt und die Ausbeute an Oxyterephthalsäure ist eine befriedigende. — Weitere Versuche über die Bromterephthalsäure sollen demnächst im hiesigen Laboratorium angestellt werden.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

166. H. Gutknecht: Zur Diagnose der Fettalkohole.

(Eingegangen am 5. April.)

Vor mehreren Jahren haben V. Meyer und Locher¹⁾ gezeigt, dass sich die Fettalkohole leicht als primäre, secundäre oder tertiäre charakterisiren lassen, wenn man dieselben mittelst Jodwasserstoff in Jodüre verwandelt, diese mit dem doppelten Gewicht Silbernitrit, dem man noch sein gleiches Volumen Sand zusetzt, destillirt, das erhaltene Rohdestillat mit starker Kalilauge und Kaliumnitrit schüttelt, und dann mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert. Die erhaltene Flüssigkeit wird auf Zusatz von Kali roth, wenn ein primärer Alkohol vorlag; bei Anwendung eines secundären ist die Flüssigkeit im Anfang blan, entfärbt sich aber beim Erkalten und lässt, mit Chloroform geschüttelt, dies als prächtig blaue Schicht zu Boden sinken, während die überstehende Flüssigkeit, gleichviel ob sauer oder alkalisch, farblos bleibt. Die tertiären Alkohole resp. Jodüre geben unter gleichen Umständen keinerlei Farbenreaction. Die Reaction erfordert nur sehr geringe Mengen der Jodüre. Für die Methyl-, Aethyl-, Propyl- und Butylreihe erwies sie sich als mit grosser Schärfe durchführbar. Später hat V. Meyer darauf aufmerksam gemacht²⁾, dass leider ihre Anwendbarkeit in den höheren Reihen eine beschränkte ist. Er fand, dass secundäres Hexyljodür sich nicht mehr in ein Pseudonitrol überführen lässt. Es schien daher wichtig, die Grenze für die Anwendbarkeit der Reaction festzustellen, und ich habe zu diesem Zwecke einige Jodüre untersucht. Zunächst wurden

Versuche in der secundären Reihe angestellt. Wie erwähnt, geben secundäres Jodpropyl und secundäres Jodbutyl die Blaufärbung sehr schön, während secundäres Hexyljodür

¹⁾ Diese Berichte VII, 1510.

²⁾ Liebig's Annalen 180, p. 143.

sie nicht mehr zeigt. Es war daher zu untersuchen, wie sich secundäres Amyljodür verhalte. Zu diesem Zwecke wurde gewöhnliches Amylen mit rauchender Jodwasserstoffsäure behandelt, das resultirende Jodid mit Wasser überdestillirt, getrocknet und rectificirt. Die so erhaltene Mischung secundärer Amyljodide wurde direct verwandt. 2 g Jodid wurden auf ein Gemenge von 3 g Silbernitrit mit dem gleichen Volumen Sand im Fractionirkölbchen gegossen, wobei sich die Masse lebhaft erwärmte. Darauf ward abdestillirt und in der gewöhnlichen Weise die Reaction ausgeführt. Die Färbung des Chloroforms war eine grünlichblaue, zwar noch unzweideutig erkennbar, aber weniger schön und charakteristisch, als in der Propyl- und Butylreihe. Da sie beim secundären Jodhexyl gar nicht mehr eintritt, so ergibt sich, dass die Grenze für die Anwendbarkeit der Reaction in der secundären Reihe beim Amyljodür erreicht ist.

Versuche in der primären Reihe.

V. Meyer hat gezeigt, dass die für die primäre Reihe charakteristische Nitrolsäurereaction (Rothfärbung) bei den Butylalkoholen noch mit voller Schärfe eintritt. Ich stellte daher zunächst ein Versuch mit dem Jodid des primären Gährungsamylalkohols an. Die Rothfärbung war eine intensive, verschwand beim Ansäuern und konnte nach Belieben durch Alkalischemachen der Flüssigkeit wieder hervorerufen werden. Die Reaction trat also mit aller Präcision ein. — Nun wurde der gleiche Versuch mit primärem Heptylalkohol wiederholt, (primärer Hexylalkohol stand mir nicht zur Verfügung). Der Heptylalkohol wurde aus Oenanthol nach der Vorschrift von Schorlemmer¹⁾ durch Reduction mit Natriumamalgam gewonnen. Die zwischen 176 und 180° übergehende Portion wurde mit rauchender Jodwasserstoffsäure 6 Stunden auf 100° erhitzt, und das erhaltene Jodid mit Wasser destillirt. 1 g dieses normalen primären Heptyljodides wurden mit 2 g Silbernitrit destillirt (wie oben) und die übergehende ölige Flüssigkeit gesammelt.

Da sie sich in wässriger Kalilauge sehr langsam löst, wurde sie mit alkoholischer Kalilauge behandelt, welche sehr leicht reagirte. Diese Lösung, mit Wasser verdünnt, mit einigen Tropfen Kaliumnitritlösung versetzt und angesäuert, wurde auf Zusatz von Kali intensiv orangeroth; die Reaction trat also auch hier mit Schärfe ein. — Ich habe endlich noch einen Versuch in der primären Octylreihe angestellt. Durch die Güte des Hrn. Prof. Polenz in Breslau gelangte ich in Besitz von normalem, primären Octylalkohol. Wie Hr. Prof. Polenz zugleich freundlichst mittheilte, hat einer seiner Schüler be-

¹⁾ Liebig's Annalen 177, 803.

reits die Octylnitrosäure isolirt. Es war daher nur noch zu prüfen, ob die Reaction sich auch hier in der gewöhnlichen Weise mit geringen Mengen Jodür durchführen lasse. Ein wenig bei 220° siedendes Octyljodid wurde mit Silbernitrit und dem gleichen Volumen Sand destillirt. Die Reaction liess sich genau durchführen, wie bei dem Nitroheptan. Was die Empfindlichkeit derselben anbelangt, so lässt sie kaum zu wünschen übrig, denn in einem mit dem Destillat nur befeuchteten Reagensrohr liess sich die charakteristische Rothfärbung noch vollkommen deutlich hervorrufen.

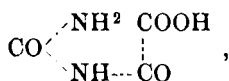
Hiernach beschränkt sich die Reaction für secundäre Alkohole auf die Propyl-, Butyl- und Amylreihe, die Nachweisung der primären Alkohole gelingt dagegen noch mit aller Schärfe in der Octylreihe, und wird wahrscheinlich auch noch in höheren Reihen möglich sein.

Letztere Vermuthung zu prüfen, fehlte mir leider das Material, doch wären Versuche mit primärem Nonyl-, und Decatylalkohol u. s. w. gewiss von Interesse.

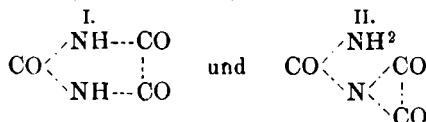
Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

167. Arthur Calm: Notiz über die Constitution der Parabansäure.
(Eingegangen am 5. April.)

Der Umstand, dass die Parabansäure durch Wasseraufnahme in Oxalursäure übergeht, sowie die von Ponomareff¹⁾ ausgeführte Synthese der Parabansäure aus Oxalsäure und Harnstoff, beweisen zwar unzweideutig, dass sie ein intermediäres Anhydrid der beiden letztgenannten Substanzen, oder wenn man will, ein Anhydrid der Oxalursäure,



ist, allein die Frage nach ihrer Constitution ist wie Menshutkin²⁾ mit Recht hervorhebt, noch nicht definitiv entschieden; denn die Oxalursäure kann auf sehr verschiedene Art 1 Mol. Wasser verlieren und es ergeben sich so etwa acht mit der Zusammensetzung der Parabansäure übereinstimmende Formeln, von denen wenigstens zwei:



a priori als gleichberechtigt erscheinen. Die erste, die übliche Con-

¹⁾ Diese Berichte V, 729.

²⁾ Liebig's Annalen Bd. 172, S. 88; Bd. 178, S. 201.