

stellter Nikotinsäure ergab sich kein Unterschied in den Eigenschaften.

Ich beabsichtige diese Untersuchung fortzusetzen, namentlich aber die Zersetzungen der Pyridinsulfosäure mit Alkalien und Ammoniak zu studiren.

16. K. E. Schulze: Phoron aus Glycerin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 14. Januar.)

Als Produkte der Spaltpilzgährung des Glycerins hat Fitz¹⁾ neben Aethyl- und Butylalkohol namentlich Buttersäure, Capronsäure und äusserst geringe Mengen von normalem Propylalkohol gefunden; später isolirte Freund²⁾ aus dem Destillationsrückstand noch Trimethylenalkohol. Bei einer Wiederholung der Glyceringährung behufs Darstellung einer grösseren Menge Butylalkohols fand ich neben dem gewünschten Produkt noch einen nach der Formel $C_9H_{14}O$ zusammengesetzten Körper. Die Bedingungen, unter denen ich arbeitete, waren kurz die folgenden: eine 3 procentige Glycerinlösung wurde durch eine Abwaschung von gutem Rasenheu in Gährung versetzt, die bei einer constanten Temperatur von 37—38° anscheinend völlig normal verlief. Als Nährstoffe dienten phosphorsaures und schwefelsaures Ammoniak und Kali. Die vergohrene Flüssigkeit blieb unabsichtlich während etwa 10 Wochen in gut verschlossenen Ballons stehn und wurde dann erst der Destillation unterworfen. Das Destillat wurde mit kohlen-saurem Kalium versetzt, und die Alkoholschicht dann vorsichtig abgehoben, getrocknet und fraktionirt. Aus 3 kg Glycerin erhielt ich 250 g entwässerter Oelschicht, die mir bei der fraktionirten Destillation 5 g Aethylalkohol, 155 g Butylalkohol, 50 g an Zwischenfraktionen, 32 g einer constant bei 218° siedenden Flüssigkeit und endlich einen Rückstand von circa 5 g ergaben.

Die Analysen des bei 218° siedenden Körpers führten zu der Formel eines Phorons $C_9H_{14}O$.

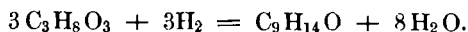
1) 0.2248 g gaben	{	0.1747 g	C = 77.71 pCt. C.
		0.0232 g	H = 10.32 » H.
2) 0.2768 g »	{	0.2159 g	C = 77.99 » C.
		0.0282 g	H = 10.19 » H.
$C_9H_{14}O$ verlangt			78.02 pCt. C und 10.14 » H.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1348; X, 276, 2226; XI, 42, 1890; XII, 474; XIII, 36, 1309.

²⁾ Monatshefte f. Chem. 2, 636—641.

Das aus Glycerin durch Spaltpilzgährung gewonnene Phoron ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem, stark an Terpeninöl erinnernden Geruch und brennendem Geschmack; es siedet unter einem Druck von 760 mm constant bei 218° (Th. i. D.) und zeigt bei 15° ein specifisches Gewicht von 0.9645. Mit einem Molekül Brom giebt es ein sehr unbeständiges Additionsprodukt; Phosphorpentachlorid erzeugt ein Chlorid, das aber bei der Destillation fortwährend Salzsäure abspaltet und daher nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Phoron schön dunkelroth. Auch Salpetersäure (specifisches Gewicht 1.4) erzeugt in der Kälte die rothe Färbung, erhitzt man aber, so bildet sich unter stürmischer Reaction ein festes graugelbes Nitroprodukt.

Die Entstehung des Phorons aus Glycerin findet in folgender Gleichung ihren Ausdruck:



Gemäss derselben versuchte ich nun auch auf anderm Wege eine gleichzeitige Reduktion und Condensation des Glycerins herbeizuführen und zwar gelang mir dies durch Destillation von Glycerin über Kalk und Zinkstaub. Der Versuch wurde so ausgeführt, dass 5 Theile Glycerin mit 8 Theilen CaO und 6 Theilen Zinkstaub zusammengerieben wurden; das Gemenge zerfiel bald unter starker Erhitzung in ein trocknes Pulver, das mit der Vorsicht in ein weites Verbrennungsröhr eingefüllt wurde, dass ein genügend weiter Kanal für das freie Durchstreichen der entweichenden Gase blieb. Vorn war das Röhr zu einem Schnabel ausgezogen, an den sich ein Fraktionskölbehen zur Aufnahme des Destillats anschloss. Das hintere Ende des Röhrs stand mit einem continüirlich wirkenden Wasserstoffentwicklungsapparat in Verbindung.

Beim Erhitzen des Röhrs auf kaum sichtbare Rothgluth und bei langsamem Wasserstoffstrom fiel die Ausbeute an Destillat am besten aus, während zugleich die Mengen von bei höherer Temperatur in Strömen entweichendem Propylen sich auf ein Minimum reducirten. Das Destillat bestand aus 2 Schichten, deren untere, wässrige auf Zusatz von Kaliumcarbonat eine Schicht von Aceton (Siedep. 56°) abschied; die obere ölige und in der Regel braun gefärbte Schicht wurde der Destillation unterworfen. Das Thermometer stieg von etwa 80° ab schnell auf 150° und von da ab constant bis etwa 300°, bei welcher Temperatur der geringe Rückstand sich zu zersetzen begann. Auch bei mehrfach wiederholter Destillation gelang es nicht, eine irgendwie constant siedende Fraktion zu erhalten. Es wurde daher das zwischen 205—225° Siedende besonders aufgefangen und analysirt.

$$0.3031 \text{ g gaben } \left\{ \begin{array}{l} 0.236 \text{ g C} = 77.86 \text{ pCt. C.} \\ 0.0316 \text{ g H} = 10.42 \text{ - H.} \end{array} \right.$$

Die erhaltenen Zahlen lassen keinen Zweifel darüber, dass auch hier ein Phoron, $C_9H_{14}O$, vorliegt.

Das durch Destillation gewonnene Phoron ist eine ziemlich leicht bewegliche, eigenthümlich aromatisch riechende und in der Regel schwach gelb gefärbte Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 0.9110 bei 15°. Seine Bildungsweise wie seine Eigenschaften lassen es identisch mit dem durch Destillation von Aceton respektive Zucker über Kalk entstehenden Phoron erscheinen. Ein Unterschied von dem durch Spaltpilzgährung aus dem Glycerin erhaltenen Phoron machte sich nur im Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, gegen Salpetersäure und im specifischen Gewicht bemerkbar. Mit Schwefelsäure gemischt färbte sich nämlich das durch Destillation erhaltene Phoron scharlachroth und mit Salpetersäure entstand in der Wärme unter heftiger Reaction ein flüssiges Nitroprodukt.

Vielleicht sind diese Unterschiede auf eine Verunreinigung des letztbesprochenen Phorons zurückzuführen.

17. Julius Thomsen: Brechungsvermögen und Verbrennungswärme.

(Eingegangen am 14. Januar.)

Im Monatshefte für Chemie, Wien, November 1881, S. 716 versucht Hr. Brühl einen Zusammenhang zwischen dem Brechungsvermögen und der Verbrennungswärme der organischen Körper darzulegen und gelangt zu dem Resultate, dass bei der Oxydation, d. h. durch Aufnahme von Sauerstoff oder Abgabe von Wasserstoff, und durch Substitution von Chlor, Brom oder Jod anstatt Wasserstoff, sowohl das specifische Brechungsvermögen als auch die Verbrennungswärme der Gewichtseinheit des Körpers geringer wird.

Dieser scheinbare Zusammenhang zwischen dem specifischen Brechungsvermögen und der Verbrennungswärme entspringt aber hauptsächlich aus der Aenderung des Molekulargewichts.

Die specifische Verbrennungswärme der Körper, d. h. die Verbrennungswärme für die Gewichtseinheit, ist eine complicirte Funktion, denn sie ist von der Verbrennungswärme der Bestandtheile des Körpers, von der Bildungswärme und dem Molekulargewicht desselben abhängig und eignet sich deshalb nur schlecht als Grundlage für theoretische Untersuchungen. Sie dient ausser technischen und praktischen Zwecken zur Berechnung der molekularen Verbrennungswärme, aus welcher alsdann die Bildungswärme des Körpers erfolgt.