

Aus heissem Wasser umkrystallisirt lieferte sie bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_2$
C	67.51	67.79 pCt.
H	6.51	6.21 »

Das Acetylorthoamidoacetophenon bildet farblose Nadeln, die bei  $76^\circ$  schmelzen; es ist leicht löslich in Aether und Alkohol, etwas schwerer in Schwefelkohlenstoff. In kaltem Wasser löst es sich schwer, viel leichter in heissem; beim Erkalten scheidet es sich zuerst ölig ab, wird aber bald darauf krystallinisch. Aus der vollständig erkalteten und filtrirten Flüssigkeit krystallisirt bei längerem Stehen die Acetylverbindung in zolllangen, vierseitigen Prismen.

Mit der weiteren Untersuchung des Oxycarbostryls, sowie des Amidoacetophenons sind wir noch beschäftigt.

#### 435. W. H. Perkin: Einige Beobachtungen über die leuchtende unvollkommene Verbrennung des Aethers und anderer organischen Substanzen.

(Eingegangen am 15. August.)

Während des Eindampfens von Aether in einer flachen Schale auf einem etwas stark erhitzten Sandbade bemerkt man immer die Bildung die Augen reizender Dämpfe. Vor einiger Zeit, als ich am beinahe dunklen Abend etwas Aether so abdampfte, sah ich eine mattblaue Flamme, die auf der Oberfläche des Sandes spielte, den abdampfenden Aether jedoch nicht entzündete. Der Versuch wurde mehrere Male wiederholt und stets mit gleichem Resultate.

Dieses Phänomen, was beinahe vergessen zu sein scheint, ist schon früher beobachtet worden. Es wurde zuerst von Sir Humphrey Davy bemerkt<sup>1)</sup>. Er fand, dass ein heisser, spiralgewundener Platindraht, in ein Gemisch von Aetherdampf und Luft gebracht, glühend wurde, und dass im dunklen Zimmer eine schwache, phosphorescirende Flamme darüber schwebte, und besonders deutlich wurde, als der Draht zu glühen aufhörte. Doebereiner hat das gleiche beobachtet, sagt aber, dass die blaue Flamme nachlässt, sobald das Platin glühend wird. Er giebt auch an, dass, wenn man Aether in eine am Sandbade erhitzte Retorte oder eine dem Dampfe siedenden Wassers ausgesetzte Platinschale eintröpfelt, das Leidenfrost'sche Phänomen gesehen wird und dass dies mit einer nur im Dunklen sichtbaren und an-

<sup>1)</sup> Gmelin's Handbuch der Chemie VIII, 179.

dere Körper zu entzünden unfähigen Flamme begleitet wird, während reizende Dämpfe der Lampensäure gebildet werden. Wie nachher gesehen wird, ist die von Doebereiner angegebene Temperatur von  $100^{\circ}$  ungenügend die blaue Flamme zu veranlassen. Im Jahre 1837 fand Boutigny, dass dieses Phänomen ebenso gut in Metall- oder Porzellanschalen stattfindet, wenn das betreffende Gefäss beinahe bis zur Temperatur des schmelzenden Bleies oder circa  $260^{\circ}$  erhitzt wird, während Lampensäure zur gleichen Zeit gebildet wird. Miller erwähnt auch, dass die glühende Spitze eines Glasstabes oder eines Stückes Porzellan über Aether gehalten eine kleine, blaue Flamme und viele Lampensäure bildet.

Obwohl die vorhergehenden Thatsachen schon bekannt, habe ich gedacht, dass es doch interessant sein würde, einige weitere Versuche über diese merkwürdige Art der Verbrennung auszuführen, um zu sehen, ob andere Körper ausser Aether fähig wären, gleiche Erscheinungen zu zeigen.

Die Temperatur, bei der der Aether anfängt, mit dieser blauen Flamme zu verbrennen, ist circa  $260^{\circ}$  und jede Temperatur zwischen diesem Punkt und schwacher Glühhitze kann angewendet werden, um dieselbe zu zeigen. Je höher die Temperatur jedoch, desto wahrscheinlicher wird gewöhnliche Verbrennung eintreten.

Es gibt mehrere Weisen, wobei dieses Phänomen als Vorlesungsversuch gezeigt werden kann. Das einfachste ist, einen Strahl Aether aus einer Spritzflasche auf ein dickes, beinahe zum Glühen erhitztes Stück Eisenblech zu werfen. Es ist aber besser, einen dicken, eisernen Teller über einem Bunsen'schen Brenner zu erhitzen, und nachdem das Gas ausgedreht oder die Lampe so geschützt, dass kein Licht in's Zimmer eindringt, den Aetherstrahl auf verschiedenen Stellen des Tellers spielen zu lassen. In dieser Weise kann eine ziemliche Masse Flammen erhalten werden. Das beste Mittel aber, diese Flammen zu zeigen, ist eine ziemlich stark erhitzte und auf einem Drahte aufgehängte kupferne Kugel von etwa 6.7 mm Durchmesser über eine mit Aether getränktes Filtrirpapier enthaltende Schale von ca. 100 cm Breite zu bringen. Wenn die Kugel dem Aether naht, bildet sich eine schöne, mattblaue Flamme, die die erhitzte Kugel umhüllt und darüber mehrere Zoll hinaufsteigt. Die Kugel kann ganz bis in den Aether herabgelassen werden, ohne gewöhnliche Verbrennung hervorzurufen.

Diese eigenthümliche Verbrennung des Aethers kann auch in einem Glasrohr gezeigt werden. Ein Rohr von ca. 4 cm Durchmesser, 60—70 cm Länge und ca. 15 cm vom Ende rechtwinklig gebogen, wird mit der Krümmung nach unten in einer Klammer befestigt, und etwas Aether, aber nicht genug, um einen freien Luftzug zu verhindern, eingegossen. Wenn der längere Schenkel des Rohres mit einem Bun-

sen'schen Brenner erhitzt wird, so wird eine Strömung darin erzeugt, und sobald die Wände stark genug erhitzt und die Lampe ausgedreht, sieht man eine blaue Flamme. Wenn das Rohr geschüttelt wird, um das Verdampfen des Aethers zu beschleunigen, füllt die Flamme den ganzen Schenkel und dringt bis in die Luft hinaus. Dann aber geht oft an der Mündung des Rohres die gewöhnliche Verbrennung vor sich und es zeigt sich die eigenthümliche Erscheinung von zweierlei Aetherflammen zur gleichen Zeit. Die mattblaue Flamme wird aber durch die starke Leuchtkraft der äusseren Flamme beinahe unsichtbar gemacht. Der Versuch kommt auch bald nachher zum Ende, da die gewöhnliche Flamme in das Rohr bis zum Aether zurückschlägt, wodurch es natürlich nöthig wird, die Mündungen des Rohres zu bedecken, die Flammen auszulöschen.

Diese blaue Flamme des Aethers hat eine sehr niedrige Temperatur. Die Finger können darin gehalten werden; es schwärzt Papier nicht, zündet Schwefelkohlenstoff nicht an, und ein Streichholz darin gehalten, wird zuerst nur phosphorescirend und erst nach einiger Zeit zündet es sich an.

Wenn in grossen Massen und besonders wenn in engen Räumen eingeschränkt, steigt die Temperatur der Flammen sehr rasch und gewöhnliche Verbrennung tritt bald ein.

Da es aus Vorversuchen im Kleinen schien, dass bei dieser Art der Verbrennung nur wenig Kohlensäure gebildet wird, wurde ein quantitativer Versuch ausgeführt, um diesen Punkt festzustellen. Die Einrichtung war folgende: Eine Woulff'sche Flasche, Aether enthaltend, wurde mit einem Rohre versehen, welches unter Flüssigkeit mündete, so dass erstere beim Durchsaugen von Luft mit Aether vermischt werden konnte. Die Flasche wurde dann mittelst eines engen Glasrohres mit einem ca. 20 cm langen Verbrennungsrohr verbunden, welches in eine eiserne Rinne gelegt und stark erhitzt wurde. Die Verbrennungsprodukte wurden dann durch ein mit Eis und Kochsalz abgekühltes Probirröhrchen, dann durch eine mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Liebig'sche Kugel und schliesslich durch einen gewogenen Kaliapparat geleitet. Das Ganze wurde mit einem Aspirator bekannten Inhalts verbunden. Sobald Luft durch den Apparat durchgesaugt wurde, erschien die mattblaue Flamme im Verbrennungsrohre und schwebte während der Dauer des Versuchs darin hin und her. Nachdem circa  $4\frac{1}{2}$  L Luft durchgeleitet, wurden die Kalikugeln gewogen und das Gas im Aspirator analysirt. Letzteres war beinahe reiner Stickstoff. Die erhaltenen Zahlen ergaben einen Verbrauch von 1.313 g Sauerstoff und eine Bildung von nur 0.133 g Kohlensäure. Die Flüssigkeit im Probirröhrchen fraktionirt, zeigte sich als hauptsächlich aus Aldehyd und Aether bestehend; eine kleine Menge eines über  $100^{\circ}$  siedenden Oeles scheint Crotonaldehyd zu sein.

Versuche mit anderen Körpern zeigten, dass diese Erscheinung des Leuchtens dem Aether nicht eigen ist; letzteres aber scheint das beste Beispiel davon, welches wir besitzen. Aethylaldehyd ist das nächst beste und giebt eine sehr schöne, blaue Flamme, wenn die Dämpfe über eine heisse Metallkugel streifen. Die Alkohole bis zum Amylalkohol geben nur geringe Spuren der Flamme; Methylalkohol sogar gar nichts. Unter den Hydriden der Alkoholreihe gab Pentan eine geringe Flamme; Hexan ein etwas besseres Resultat, Heptan noch besser; und dieser Zuwachs ging weiter fort bis zum festen Paraffin hinauf, welches, auf eine heisse Metallkugel geworfen, gute blaue Flammen ergab.

☞ Benzol und seine Homologen gaben keine Resultate, sowie auch Phenol und Kresol.

Mit den zwei niedrigsten Gliedern der Fettsäuren ist kein Resultat zu erhalten. Propionsäure leuchtet sehr wenig, Buttersäure aber bedeutend mehr. Stearinsäure fängt bei ca.  $250^{\circ}$  zu leuchten an, und dieses Leuchten wächst mit der Temperatur in der Stärke: bei  $290^{\circ}$  zeigen sich blaue Flammen und etwas höher erhitzt bricht gewöhnliche Verbrennung aus. Oelsäure ist im Verhalten der Stearinsäure ähnlich, wird bei  $250$ – $260^{\circ}$  leuchtend, bildet blaue Flammen bei  $310^{\circ}$  und entflammt einige Grade höher.

Benzoë-, Zimmt- und Phtalsäuren geben keine Resultate.

Oliven- und Leinöl und weisses Wachs verhalten sich der Oelsäure gleich.

Der Wallrath zeigt diese Erscheinung sehr gut und ist für Vorlesungsversuche sehr passend. Es kann in zwei Weisen gezeigt werden, erstens, indem man kleine Stücken auf einen erhitzten, eisernen Teller bringt, wodurch sie leuchtende Flecken bilden. Besser aber ist es, den Wallrath gegen den oberen Theil einer stark erhitzten und am Drahte aufgehängten Metallkugel zu halten. Der Wallrath schmilzt, fließt in leuchtenden Strahlen herunter und bildet leuchtende Dämpfe. In einer Schale erhitzt, wird der Wallrath leuchtend; bei  $300^{\circ}$  fangen kleine blaue Flammen über der Oberfläche zu schweben an, und bei ca.  $360^{\circ}$  entzündet er sich. Beim Abkühlen wird das Leuchten nach und nach schwächer, und es ist schwer, den genauen Punkt des Verschwindens desselben anzugeben; bei  $130^{\circ}$  ist es aber noch sichtbar. Dies ist auch der Fall mit allen anderen Körpern, die ich in der Weise untersucht habe.

Es schien von Interesse zu bestimmen, in welcher Quantität Kohlensäure bei den Körpern von hoch molekularem Gewicht im leuchtenden Zustande, gebildet wird. Festes Paraffin wurde in einer Retorte auf  $160$ – $170^{\circ}$  erhitzt und ein bekanntes Volum Luft durchgesaugt. Die Kohlensäure wurde nach Befreiung von Wasser und organischen Substanzen mittelst Schwefelsäure im Kaliapparat aufge-

fangen. Die Zahlen zeigten einen Verbrauch von 0.3186 g Sauerstoff und eine Bildung von 0.025 g Kohlensäure oder ein ähnliches Resultat wie beim Aether.

Wir sehen daher, dass bei den Paraffinen, Fettsäuren und Alkoholen die Fähigkeit, diese Erscheinungen hervorzurufen, mit dem Molekulargewicht wächst, und dass Körper der aromatischen Reihe diese Fähigkeit nicht besitzen.

Die blauen Flammen und das Leuchten, die von der unvollkommenen Verbrennung herrühren, sind ohne Zweifel dem gewöhnlichen Leuchten des Phosphors ähnlich; nur besteht der Unterschied darin, dass diese Körper erhitzt zu werden brauchen, während Phosphor die Erscheinung selbst bei gewöhnlicher Temperatur zeigt.

Die physischen Eigenschaften der aus verschiedenen Substanzen herkommenden Flamme scheinen gleich zu sein. Das Licht ist aber zu schwach, um im Detail mit dem Spektroskop untersucht zu werden.

#### 436. E. Erlenmeyer: Ueber einige Zimmtsäurederivate.

(Eingegangen am 17. August.)

Durch weitere Versuche über einige Abkömmlinge der Zimmtsäure, deren Constitution bisher noch zweifelhaft war, hat sich Folgendes ergeben:

1) Die durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die Glaser'sche Phenylchlormilchsäure entstehende Phenyldichlorpropionsäure ist identisch mit der, welche durch Addition von Chlor zu Zimmtsäure dargestellt wurde.

2) Die durch Reaktion von Bromwasserstoff auf die Glaser'sche Phenylchlormilchsäure erhaltene intermediäre Dihalogensäure ist verschieden von der, welche durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Phenylbrommilchsäure gebildet wird. Nach der von Hrn. Prof. Haushofer ausgeführten krystallographischen Untersuchung zeigen beide Säuren keinen Unterschied in der Krystallform<sup>1)</sup>. Bei der Zersetzung mit siedendem Wasser liefert aber die erstere Chlorstyrol, die letztere Bromstyrol.

3) Die durch Addition von Unterbromigsäure zu Zimmtsäure sich bildende Phenylbrommilchsäure ist identisch mit der durch Kochen der Phenyldibrompropionsäure mit Wasser entstehenden.

<sup>1)</sup> Auch ist die Dichlorsäure wie die Dibromsäure isomorph mit den beiden intermediären Säuren.