

stark verdünnt, so scheiden sich nach längerem Stehen farblose, leicht sublimationsfähige Krystalle aus, die den Schmelzpunkt von 93° C. zeigen und sich als Tetrabromkohlenstoff erwiesen haben.

Das von uns erhaltene Kaliumsalz ist offenbar mit dem von Losanitsch beschriebenen identisch. Dieses soll nun nach den weiteren Angaben von Losanitsch beim Behandeln mit Säuren auffallender Weise Dibromdinitromethan liefern. Es ist uns trotz mehrfacher Versuche nie gelungen, diesen Körper aus dem reinen Kaliumsalz darzustellen; wir erhielten stets ein Produkt, das wie die ursprüngliche Substanz bei der Analyse Zahlen ergab, welche zwischen den für Mono- und Dibromdinitromethan berechneten liegen. Wird das so erhaltene Oel gelinde auf dem Wasserbade erhitzt, so sublimiren daraus Krystalle von Tetrabromkohlenstoff. Die aus dem Kaliumsalz $\text{CKBr}(\text{NO}_2)_2$ abgeschiedene Substanz ist demnach, wie zu erwarten war, nicht Dibromdinitromethan $\text{CBr}_2(\text{NO}_2)_2$, sondern wahrscheinlich Monobromdinitromethan $\text{CHBr}(\text{NO}_2)_2$, welches Tetrabromkohlenstoff enthält. Unsere Versuche, das Monobromdinitromethan rein darzustellen, scheiterten an dem Umstande, dass diese Verbindung durch Wärme und Licht leicht eine theilweise Zersetzung; unter Bildung von Tetrabromkohlenstoff, erleidet.

Wir werden auf diesen Gegenstand in einer ausführlicheren Abhandlung, worin wir die Produkte der Einwirkung von Salpetersäure auf die beiden isomeren Bibromcampher beschreiben wollen, noch eingehender zurückkommen.

Wien, Universitätslaboratorium des Prof. A. Lieben,
am 30. Mai 1883.

260. H. Schröder: Ueber die mehrfache Gleichheit der Siedepunkte von Ketonen entsprechenden Estern und Chloranhydriden.

(Eingegangen am 20. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

§ 1. Es ist mir eine Reihe sehr einfacher und sehr merkwürdiger Siedepunctsbeziehungen aufgefallen, welche meines Wissens bis jetzt nirgends hervorgehoben und noch nicht beachtet worden sind. Ich lege hier zunächst eine dieser Regelmässigkeiten vor, welche sich auf Ketone, Ester und Chloranhydride bezieht. Um in Beziehung auf die Literatur nicht zu weitläufig zu sein, gebe ich ausser dem Namen des Beobachters in der Regel nur den Jahrgang und die Seitenzahl des Jahresberichtes der Chemie (J.-B.) an, in welchem die Beobachtung und die betreffende Literatur mitgetheilt sind. S bezeichnet den Siedepunkt.

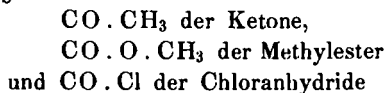
§ 2. Die Siedepunkte der entsprechenden Methylketone, Methyl ester und Chloranhydride sind völlig gleich:

1.	Methylmethylketon (Aceton)	= CH ₃ . CO. CH ₃ .	S = 56,30 ^o	Kopp. 1).
	Methylacetat	= CH ₃ . CO. O. CH ₃ .	S = 56,50 ^o	Thorpe 2).
2.	Acetylchlorid	= CH ₃ . CO. Cl.	S = 56,30 ^o	Zander 3).
	Aethylmethylketon	= C ₂ H ₅ . CO. CH ₃ .	S = 57,50 ^o	Kopp. 4).
3.	Methylpropionat	= C ₂ H ₅ . CO. O. CH ₃ .	S = 55—56 ^o	Schumann 5).
	Propionylchlorid	= C ₂ H ₅ . CO. Cl.	S = 50,70 ^o	Kopp. 6).
4.	Propylmethylketon	= C ₃ H ₇ . CO. CH ₃ .	S = 53,10 ^o	Thorpe 2)
	Methylbutyrat	= C ₃ H ₇ . CO. O. CH ₃ .	S = 79,5—81 ^o	Brühl 22)
5.	Butyrylchlorid	= C ₃ H ₇ . CO. Cl.	S = 79,90 ^o	Popoff 7).
	Isopropylmethylketon	= C ₃ H ₇ . CO. CH ₃ .	S = 79,90 ^o	Schumann 5).
6.	Methylisobutyrylchlorid	= C ₃ H ₇ . CO. Cl.	S = 80 ^o	Béchamp 8).
	Isobutyrylchlorid	= C ₃ H ₇ . CO. Cl.	S = 79,50 ^o	Brühl 22)
7.	Methylisovalerianat	= C ₄ H ₉ . CO. O. CH ₃ .	S = 102—105 ^o	Schorlemmer 9).
	Isovalerylchlorid	= C ₄ H ₉ . CO. Cl.	S = 99—101 ^o	Grimm 10).
8.	Phenylmethylketon	= C ₆ H ₅ . CO. CH ₃ .	S = 102,30 ^o	Schumann 9).
	Benzoesäuremethyläther	= C ₆ H ₅ . CO. O. CH ₃ .	S = 100—101,5 ^o	Linnemann 11).
9.	Benzoylchlorid	= C ₆ H ₅ . CO. Cl.	S = 101,00 ^o	Brühl 22)
			S = 93—94 ^o	Winogradoff 12).
10.			S = 93—94 ^o	Müch 13).
			S = 93 ^o	Pierre u. Puchot 14).
11.			S = 92,30 ^o	Schumann 5).
			S = 92 ^o	Richter's Angabe 15).
12.			S = 92,50 ^o	Brühl 22)
			S = 116,70 ^o	Schumann 5).
13.			S = 115—120 ^o	Béchamp 8).
			S = 115,40 ^o	Brühl 22)
14.			S = 199—200 ^o	Popoff 15).
			S = 199,20 ^o	Kopp. 17).
15.			S = 198,70 ^o	Kopp. 18).

Der Siedepunkt des Anfangsgliedes der Chloranhydride, des Acetylchlorids, stimmt mit dem des Acetons und Methylacetats nicht genau überein.

1) J.-B. 1847—1848, 66. — 2) J.-B. 1880, 19. — 3) Ann. Chem. Pharm. 214, 172. — 4) J.-B. 1847—1848, 67. — 5) Wied. Annal. 12, 41. — 6) J.-B. 1855, 37. — 7) J.-B. 1867, 399. — 8) J.-B. 1856, 429. — 9) J.-B. 1871, 365. — 10) J.-B. 1871, 532. — 11) J.-B. 1872, 338. — 12) J.-B. 1877, 532. — 13) J.-B. 1874, 531. — 14) J.-B. 1872, 37. — 15) v. Richter's Organische Chemie, 3. Aufl., S. 242. — 16) J.-B. 1871, 525. — 17) J.-B. 1855, 35. — 18) J.-B. 1855, 37.

Es haben sonst in den entsprechenden Verbindungen von der zweiten Gruppe ab



überall den nämlichen Einfluss auf den Siedepunkt. Es liegt mir bisher keine widersprechende Thatsache vor.

§ 3. Nicht völlig ebenso genau stimmen die Siedepunkte anderer Reihen von Ketonen und entsprechender Ester überein; aber sie liegen sich doch meist, wenigstens in den Anfangsgliedern, sehr nahe. Ich führe als Beispiele an die aromatischen Verbindungen:

1.	Phenyläthylketon	= C ₆ H ₅ · CO · C ₂ H ₅ .	S = 208—211°	Popoff ¹⁶⁾ .
	Benzoëssäureäthyläther	= C ₆ H ₅ · CO · O · C ₂ H ₅ .	S = 210°	Barry ¹⁹⁾ .
			S = 211,2°	Linnemann ¹⁴⁾ .
			S = 212,9°	Kopp. ¹⁷⁾ .
In den höheren Gliedern wächst der Siedepunkt des Esters rascher. Ebenso führe ich als Beispiele an die Propylketone und Butyrate:				
2.	Propyläthylketon	= C ₃ H ₇ · CO · C ₂ H ₅ .	S = 122—125°	Popoff ¹⁵⁾ .
	Äthylbutyrat	= C ₃ H ₇ · CO · O · C ₂ H ₅ .	S = 121,1°	Linnemann ¹⁴⁾ .
			S = 119,9°	Schumann ⁵⁾ .
3.	Propylpropylketon	= C ₃ H ₇ · CO · C ₃ H ₇ .	S = 143—145°	Tawildarow ²⁰⁾ .
	(Butyron)		S = 144°	Chance ²¹⁾ .
			S = 144°	Kurtz, E. Schmidt ²¹⁾ .
	Propylbutyrat	= C ₃ H ₇ · CO · O · C ₃ H ₇ .	S = 143,4°	Linnemann ¹⁴⁾ .
			S = 142,7°	Schumann ⁵⁾ .

¹⁹⁾ J.-B. 1874, 535. — ²⁰⁾ J.-B. 1876, 493. — ²¹⁾ J.-B. 1872, 464. — ²²⁾ Ann. Chem. Pharm. 203.

Bezeichnet man mit R ein Radical, ein Alkyl, so liegen sich daher stets, wenigstens in den Anfangsgliedern, die Siedepunkteinflüsse von CO . R des Ketons und CO . OR des entsprechenden Esters sehr nahe; völlig gleich scheinen sie jedoch nur in den Methylestern und Methylketonen.

Karlsruhe, den 18. Mai 1883.

261. Karl Zulkowsky: Beitrag zur Prüfung der Fette.

[Fortsetzung.]

(Eingegangen am 29. Mai.)

In dem 8. Hefte dieser Berichte habe ich an einigen Beispielen gezeigt, dass die Hausamann'sche Methode der Titrirung der Fette eine vielseitige Benutzung zulässt.

Berücksichtigt man ausser den von Gröger auf diesem Gebiete angebahnten Verbesserungen auch noch die in neuester Zeit über die Fettuntersuchung von Yssel de Schepper und Geitel¹⁾ gemachten Studien, so lässt sich auf die einfachste Art fast Alles ermitteln, was bei der Werthbestimmung der Fette in Frage kommen kann.

In Nachfolgendem will ich wieder an einigen Beispielen zeigen, zu welcher Anwendung diese Titrimethode fähig ist.

Prüfung eines Gemisches zweier Fettsäuren.

Wenn die technische Stearinsäure aus solchen Fetten dargestellt wurde, dass man nur auf die Anwesenheit von Stearin- und Palmitinsäure schliessen kann, so ergibt sich das Verhältniss Beider aus dem Aequivalent ihrer Mischung. Da hierbei kleine Fehler grössere Gehaltsunterschiede zur Folge haben, so ist es nothwendig, mindestens 5 g des Gemenges in Arbeit zu nehmen, wenn man eine grössere Genauigkeit erzielen will. Zum Zwecke der Prüfung wird das Fettsäuregemisch geschmolzen, filtrirt und 5—10 g in kochendem Alkohol gelöst. Nachdem man Phenolphthaleïn zugesetzt, titrirt man mit alkoholischer Kalilösung bis zum Eintritt der Rothfärbung. Hat man p g eingewogen und k ccm Normalkalilösung gebraucht, so ist das Aequivalent des Fettsäuregemisches $A = \frac{1000p}{k}$, woraus sich die Zusammensetzung durch folgende Rechnung ergibt:

¹⁾ Dingler's polyt. Journal 245, p. 295.