

es ist von Interesse, dass das Fluorrubidium demnach wie das Chlorrubidium unter geringerer Contraction als die entsprechenden Kaliumsalze sich gebildet hätten.

Da nach Kopp's Untersuchungen die Volumina der festen Körper allgemein kleiner sind als die der flüssigen, so folgt unter der Voraussetzung des gleichen Verhaltens für die Haloïdsalze, dass die durch den chemischen Vorgang bewirkte Volumreduktion ebenso, wie nach Bunsen und Hopkins die durch starken Druck verursachte, die Schmelztemperatur erhöht. Die Beobachtungen von Jungfleisch an den Substitutionsprodukten des Benzols lassen sich ähnlich deuten, und für die Siedepunkte gleich konstituierter, flüssiger, organischer Verbindungen habe ich ebenfalls eine entsprechende Erhöhung der als arithmetische Mittel bestimmten Siedepunkte aufgefunden. Hier führt übrigens schon die Consequenz der von Brühl<sup>1)</sup> nachgewiesenen Thatsache, dass von isomeren Körpern der dichtere den höheren Siedepunkt hat, zu der Auffassung, dass die auf chemischen Wege bewirkte Volumverringering einen bestimmten äusseren Druck ersetzen kann.

Will man in homologen Reihen die Verdichtungen mit dem Verhalten zur Wärme vergleichen, so darf man nicht die blossen Unterschiede unter den Siedetemperaturen benutzen, sondern man muss den ganzen Energiezuwachs berücksichtigen, wie er durch die mit der Temperatur bei Flüssigkeiten bekanntlich bedeutend zunehmende spezifische Wärme angezeigt wird. Nur vereinzelt sind zu dem Vergleiche die nöthigen Zahlen für die spezifische Wärme gegeben, für solche Fälle ergab sich für gleiche Gewichtsmengen der nach  $\text{CH}_2$  wachsenden Verbindungen entweder eine im Ganzen gleiche oder eine wachsende Zunahme der beim Siedepunkte vorhandenen Wärmeeinheiten.

### 57. Rudolph Fittig: Zur Kenntniss der Lactone.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 29. Januar.)

In Gemeinschaft mit mehreren jüngeren Chemikern habe ich im letzten Jahre das chemische Verhalten der Lactone eingehender studirt. Zuerst wurde dazu das so leicht darstellbare Valerolacton als Ausgangsmaterial gewählt, aber die von Herrn Dr. Rühlmann dabei erhaltenen Resultate, welche bereits als Dissertation gedruckt vorliegen, beantworteten manche Fragen nicht so glatt und bestimmt, wie es erwünscht war. Inzwischen hat sich nun das früher beschriebene Phenylbutyrolacton zu diesem Studium ganz vorzüglich geeignet erwiesen.

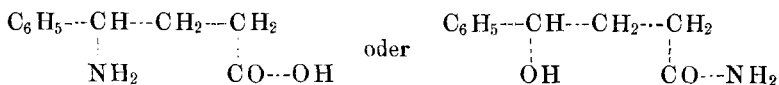
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 1880, 203, 269.

Nach den Versuchen von Herrn Morris verbindet sich dieses Lacton mit ausserordentlicher Leichtigkeit mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff. Man braucht es nur mit den bei 0° gesättigten wässrigen Säuren zu schütteln, so wird es zuerst flüssig, darauf, nach wenigen Minuten, wieder fest und ist nun quantitativ in das entsprechende Substitutionsprodukt der Phenylbuttersäure übergegangen. Die so entstehenden Verbindungen lassen sich abfiltriren und nach dem Trockenpressen aus wasserfreien Lösungsmitteln in schönen Krystallen erhalten. Sie sind identisch mit den Verbindungen, welche man bei gleicher Behandlung aus der Isophenylcrotonsäure erhält. Beim Uebergiessen mit kohlensaurem Natrium verwandeln sie sich sofort wieder in das Lacton, und diese Umwandlung erfolgt auch schon, wenn man sie einige Tage unter reinem Wasser bei Zimmertemperatur stehen lässt.

Mit der gleichen Leichtigkeit, wie mit den Halogenwasserstoffen vereinigt sich das Lacton auch mit Ammoniak. Wird es in absolutem Alkohol gelöst, diese Lösung in der Kälte mit trockenem Ammoniakgas gesättigt und dann im Exsiccator neben Schwefelsäure verdunstet, so krystallisiren grosse wasserhelle monokline Krystalle der neuen Verbindung, welche nach der Formel,  $C_{10}H_{13}NO_2$ , zusammengesetzt und demnach durch Vereinigung von 1 Molekül des Lactons mit 1 Molekül Ammoniak gebildet ist. Die Reaktion verläuft quantitativ und ohne Nebenprodukte. Der neue Körper lässt sich aus Chloroform oder aus Wasser umkrystallisiren. In letzterem Falle erhält man ihn mit 1 Molekül Krystallwasser, welches aber schon im Exsiccator wieder entweicht. In Aether ist er wenig löslich. Er schmilzt wasserfrei bei 85—86° ohne Zersetzung. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt tritt zuerst eine schön violettrothe Färbung auf und dann, von etwa 170° an, findet Spaltung in Ammoniak und des Lacton statt. Dieselbe Spaltung erleidet die Verbindung bei ganz gelindem Erwärmen mit verdünnter Salzsäure. Interessant ist ihr Verhalten gegen concentrirte Salzsäure. Sie löst sich darin zuerst klar auf, setzt man jetzt mehr Salzsäure hinzu, so scheidet sich ein weisses, klein krystallinisches salzsaures Salz ab, welches sich sofort wieder löst, wenn man einige Tropfen Wasser zusetzt, aber die so entstandene ganz klare Lösung trübt sich nach wenigen Augenblicken abermals und scheidet jetzt das reine Lacton in Oeltropfen oder Krystallen ab. Das zuerst gebildete salzsaure Salz lässt sich mit einiger Vorsicht abfiltriren und im Exsiccator neben Kalihydrat trocken erhalten, es löst sich dann leicht und klar in absolutem Alkohol, ein Beweis, dass es noch keinen Salmiak enthält, aber beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung im Exsiccator findet schon vollständige Spaltung in Salmiak und das Lacton statt. In der gleichen Weise zersetzt sich das salzsaure Salz bei ganz gelindem Erwärmen seiner wässrigen

Lösung, ja schon, wenn es nur einen Tag an feuchter Zimmerluft steht.

Die ausserordentlich leichte Zersetzbarkeit der neuen Verbindung — auch mit Alkalien entwickelt sie bei ganz gelindem Erwärmen Ammoniak — lässt es einigermaassen zweifelhaft erscheinen, welche der beiden Formeln:



ihr zukommt, d. h. ob sie eine Amidosäure oder ein Säureamid ist. Ich halte die erstere Formel für die wahrscheinlichere und glaube, dass die Verbindung der erste Repräsentant einer neuen Klasse von Amidosäuren, den  $\gamma$ -Amidosäuren, ist, die, ähnlich wie die  $\gamma$ -Brom- und  $\gamma$ -Oxysäuren, ausserordentlich unbeständig sind und die gleiche Tendenz wie diese haben, in die beständigen Lactone überzugehen.

Strassburg, den 27. Januar 1884.

### 58. O. Fischer und G. Körner: Ueber Chrysanilin.

[Mitgetheilt von O. Fischer.]

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der k. Akad. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 30. Januar.)

Ueber diesen seit mehr als 20 Jahren bekannten prächtigen Farbstoff ist seit den Arbeiten von A. W. Hofmann (1862 und 1869) wenig mehr bekannt geworden. In der Industrie ist die Substanz wegen zu hohen Herstellungskosten trotz ihrer Schönheit auch nicht zu einer hervorragenden Bedeutung gelangt.

Da sich dieser Körper, wahrscheinlich zusammen mit seinen Homologen, als Begleiter des Fuchsin findet, so war es natürlich für die Erkenntniss der complicirten Processe, welche in der Fuchsin-schmelze verlaufen, von Interesse, die Natur des Chrysanilins zu ergründen.

Schon bei Gelegenheit der ersten Arbeiten über Rosanilin von E. Fischer und mir hatten wir unsere Aufmerksamkeit dem Chrysanilin zugewandt. Wir fanden damals, dass diese Substanz, analog dem Fuchsin, eine Diazoverbindung bildet.

Seitdem habe ich diesen Gegenstand nicht aus den Augen verloren.

Vor etwa zwei Jahren hat sich nun im hiesigen Laboratorium Hr. W. Claus mit dem Chrysanilin beschäftigt. Seine Untersuchung