

Umstände sprechen dafür, dass die basenbildenden Bestandtheile des letztuntersuchten Beschlages einzig und allein von dem in unseren Wohnräumen stets vorhandenen Staube stammen, dessen mineralische Bestandtheile den Kalk und dessen organische Bestandtheile eine kali- und natronhaltige Asche liefern.

Wien, den 4. Juli 1892.

317. A. Angeli und A. Chiussi: Ueber die Einwirkung von Jodsäure auf Lävulinsäure¹⁾.

(Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn).

Lävulinsäure wird von Jodsäurelösung in der Wärme lebhaft angegriffen und verwandelt sich dabei in eine jodhaltige Säure, die wir in der vorliegenden Mittheilung kurz beschreiben. Zur Darstellung derselben eignet sich am besten die folgende Vorschrift: In eine siedende Lösung von 7 g Jodsäure in 30 ccm Wasser werden 9 g reiner Lävulinsäure eingetragen; die anfangs farblose Flüssigkeit färbt sich bald gelblich und scheidet, nach lebhafter Reaction, beim Abkühlen eine hellgelbe krystallinische Verbindung ab. Die Ausbeute beträgt ca. 24 pCt. der angewandten Lävulinsäure. Der neue Körper lässt sich aus siedender Essigsäure umkrystallisiren und bildet so grosse gelbe Schuppen, welche, ohne vorher zu schmelzen, sich zwischen 150—160° unter Ausscheidung von Joddämpfen zersetzen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_5H_4J_2O_3$.

	Gefunden		Ber. für $C_5H_4J_2O_3$
C	16.63	— —	16.39 pCt.
H	1.39	— —	1.09 „
J	—	69.00 69.20	69.39 „

¹⁾ Durch andere Versuche dazu veranlasst, habe ich in verschiedenen Fällen die Einwirkung von Jodsäure auf organische Verbindungen geprüft und mich überzeugt, dass dabei oft noch nicht beschriebene, krystallinische Körper erhalten werden können. Da man die Jodsäure meines Wissens in der organischen Chemie bisher nur zur Entfernung der Jodwasserstoffsäure beim Jodiren benutzt hat (Beilstein, Handbuch, I, p. 78, III. Auflage), so habe ich mir vorgenommen, das Verhalten einiger organischen Substanzen gegen Jodsäure zu studiren. In der vorliegenden Abhandlung theile ich einige diesbezügliche Versuche über die Lävulinsäure mit, die ich im nächsten Semester wieder aufzunehmen und zu beendigen beabsichtige.

A. Angeli.

Er ist in Wasser, Aether, Benzol und Chloroform fast unlöslich, wird hingegen von Alkohol, Essigäther und Essigsäure leicht aufgenommen; die Lösungen zersetzen sich jedoch sowohl am Lichte als beim Erwärmen unter Jodentbindung. Die beschriebene Verbindung besitzt saure Eigenschaften, sie löst sich in den kohlen sauren Alkalien, doch erfolgt dabei Zersetzung; es bildet sich Jodoform und die alkalische Lösung enthält eine neue, noch nicht näher untersuchte Säure.

Am einfachsten gestaltet sich die Umsetzung bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure. Schon in der Kälte bewirkt dieses Reagens eine starke Jodausscheidung, und aus der mit schwefliger Säure entfärbten Lösung entzieht Aether einen jodfreien Körper, der nach Krystallisation aus Benzol bei 125° schmilzt und alle Eigenschaften der von Wolff¹⁾ entdeckten Acetacrylsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$, besitzt.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3$
C	52.65	52.65	52.63 pCt.
H	5.34	5.51	5.26 »

Nach diesem Verhalten ist man wohl berechtigt, die ursprünglich erhaltene jodhaltige Verbindung als Bijodacetacrylsäure aufzufassen, obwohl ihre Constitution noch nicht als vollkommen bestimmt angesehen werden kann. Die Untersuchung der neuen Säure wird von dem Einen von uns (Angeli) fortgesetzt werden; an dieser Stelle möchten wir nur noch über ihr Verhalten gegen Hydroxylamin kurz berichten.

Wenn man in alkoholischer Lösung arbeitet und die Bijodacetacrylsäure mit dem doppelten Gewicht von salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbad erwärmt, so erhält man eine jodhaltige Verbindung, welche unter Zersetzung bei 155° schmilzt und nach der Formel $\text{C}_5\text{H}_6\text{JNO}_3$ zusammengesetzt ist.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_5\text{H}_6\text{JNO}_3$
C	23.34	23.53 pCt.
H	2.41	2.35 »
J	49.95	49.80 »
N	5.29	5.49 »

Diese Verbindung, welche als Oxim der Monojodacetacrylsäure, $\text{C}_5\text{H}_5\text{JO}_2(\text{NOH})$, betrachtet werden könnte, liefert bei weiterer Einwirkung von Hydroxylamin einen jodfreien Körper, der sich einfacher auch aus der ursprünglichen Säure erhalten lässt. Wenn man diese letztere in eine siedende wässrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin einträgt, so löst sie sich unter Jodausscheidung auf, und aus der mit schwefliger Säure entfärbten Lösung erhält man durch

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 264, 247.

Ausäthern eine feste, farblose Substanz. Aus Essigäther umkrystallisirt, schmilzt sie unter Gasentwicklung bei 189°.

Ihre Zusammensetzung ist die des Acetacrylsäureoxims, $C_5H_7NO_3$.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_7NO_3$
C	46.44	46.51 pCt.
H	5.88	5.43 »
N	11.03	10.85 »

Sie hat saure Eigenschaften, löst sich leicht in Alkohol und warmem Wasser, weniger leicht in kaltem Wasser, Essigäther, Benzol und Chloroform. Fehling'sche Lösung wird davon leicht reducirt.

Mit Essigsäureanhydrid liefert sie beim schwachen Erwärmen ein Monoacetat: $C_5H_6NO_3(C_2H_3O)$,

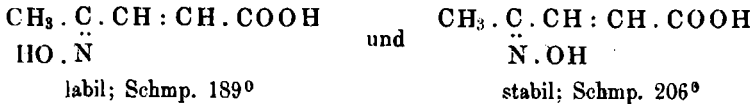
	Gefunden	Ber. für $C_7H_9NO_4$
N	8.49	8.18 pCt.

welches bei 143° schmilzt.

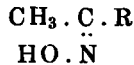
Man hat somit allen Grund, die Verbindung als Oxim der Acetacrylsäure aufzufassen; nur ist es dabei bemerkenswerth, dass das von Wolff direct aus Acetacrylsäure dargestellte Oxim von dem oben beschriebenen sicher verschieden ist. Nach diesem Chemiker schmilzt das gewöhnliche Acetacrylsäureoxim bei 206°, also um 17° höher als das von uns erhaltene. Wir haben Acetacrylsäure, welche mit Jodwasserstoff aus der oben beschriebenen jodirten Säure erhalten worden war, nach der Vorschrift Wolff's in das Oxim übergeführt und konnten die Angaben dieses Chemikers bestätigen und uns von der Verschiedenheit der beiden Oxime direct überzeugen. Wir haben auch das bisher noch nicht bekannte Acetat des höher schmelzenden Oxims dargestellt und haben gefunden, dass den beiden Oximen zwei verschiedene Acetate entsprechen. Es schmilzt bei 155°, also höher als das aus dem niedrig schmelzenden Oxim erhaltene.

Ueber die Ursachen dieser Isomerie kann man sich mit Bestimmtheit noch nicht aussprechen, da die Theorie auch die Existenz zweier stereoisomeren Acetacrylsäuren voraussehen lässt. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass die beiden Oxime derselben Säure angehören und ihre Verschiedenheit, bei gleicher Constitution, jener Art von Stereoisomerie verdanken, die von Victor Meyer und von Hantzsch und Werner entdeckt wurde. Mit dieser Auffassung steht die Thatsache in Uebereinstimmung, dass das bei 189° schmelzende Oxim sich beim Kochen mit Wasser in das höher schmelzende verwandelt. Dieses letztere besitzt somit eine grössere Beständigkeit.

Wenn man also die beiden Oxime als stereoisomer nach Hantzsch und Werner ansieht, so kämen für dieselben die folgenden Raumformeln in Betracht:



Die Existenzfähigkeit der beiden möglichen Oxime hätte dann ein besonderes Interesse, da die labile Form:



bisher noch nicht mit Sicherheit erhalten worden ist. Es ist nicht unmöglich, dass die relativ grosse Beständigkeit derselben in diesem Falle durch das Vorhandensein der doppelten Bindung bedingt wird.

Durch das weitere Studium der hier angedeuteten Reactionen hoffen wir auch diese Frage einer Lösung entgegen zu bringen.

Bologna, chem. Laborat. der Universität, den 15. Juni 1892.

316. Th. Paul: Eine Vorrichtung zum Heissfiltriren.

(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Das Filtriren heissgesättigter Lösungen wie auch das Auswaschen von Niederschlägen mit heissen Flüssigkeiten wird oft dadurch sehr erschwert, dass diese sich im Trichter zu schnell abkühlen.

Um diesem Uebelstande abzuhelpen, sind verschiedene Vorrichtungen im Gebrauch, die theils wie der Heisswassertrichter für das Filtriren von heissen wässrigen Lösungen bestimmt sind, theils wie der Dampftrichter von Bergami und Stange zum Heissfiltriren leicht entzündlicher Flüssigkeiten dienen. Bei dem nebenbei abgebildeten Apparat ist das Princip des Trichters von Bergami und Stange beibehalten, ferner aber die Einrichtung getroffen, dass nicht nur die condensirte Flüssigkeit aus der Trichterspirale ununterbrochen in das Siedegefäss zurückfliesst, sondern auch der aus der Spirale entweichende Dampf durch einen Lufrückflusskühler verdichtet und hierauf ebenfalls dem Siedegefäss zugeführt wird. Auf diese Weise ist man im Stande, ununterbrochen, beliebig lange und mit sehr wenig Heizflüssigkeit den Apparat in Thätigkeit zu lassen, ohne dass es nöthig ist ihn zu beaufsichtigen. Die Einrichtung und Handhabung des Apparates ist aus der Abbildung leicht ersichtlich.