

2. Auch bei Gegenwart von Schwefelsäureanhydrid sind — bei höherer Temperatur — Wanderungen von Sulfogruppen im Naphtalin-kern möglich.

3. Die 2-Amidogruppe vermag unter Umständen eine Sulfogruppe auch in die 4-Stellung zu dirigiren.

4. Alle  $\beta$ -Naphtol- und  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäuren, die eine Sulfogruppe in  $\alpha$ -Orthostellung zur Oxy- oder Amidogruppe enthalten, sind dadurch ausgezeichnet, dass sie diese Sulfogruppe schon beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wieder abspalten, und zwar erfolgt diese Reaction bei den Naphtolsulfosäuren meist leichter als bei den Naphtylaminsulfosäuren.

Elberfeld, Anfang April 1894.

## 225. Max Weger: Ueber Brom- und Oxysebacinsäuren.

[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium Leipzig; mitgetheilt von J. Wislicenus.]

(Eingegangen am 26. April.)

### A. Bromsebacinsäuren.

A. Claus und Th. Steinkauler<sup>1)</sup> haben durch Erhitzen von Sebacinsäure mit  $2\frac{1}{2}$  Mol. Brom im geschlossenen Rohre auf 160 bis 170° eine Bibromsebacinsäure dargestellt, für welche sie den Schmelzpunkt 115° angeben. Dieselbe soll beim Kochen ihres Natriumsalzes mit Wasser in eine Oxysebacinsäure  $C_{10}H_{15}(OH)O_4$  übergehen, welche bei 143° schmilzt und zwischen 90 und 87° wieder erstarrt. Das Silbersalz der Dibromsebacinsäure dagegen gab ihnen beim Kochen mit Wasser eine Dioxisebacinsäure, welche den Schmelzpunkt 130° und den Erstarrungspunkt 85° zeigte.

Vier Jahre später haben Auwers und Bernhardt<sup>2)</sup> unter Anwendung der Volhard'schen Bromirungsmethode alle untersuchten Dicarbonsäuren, welche neben jeder Carboxylgruppe mindestens ein  $\alpha$ -ständiges Wasserstoffatom enthalten, in zweifach gebromte Säuren übergehen sehen und so auch eine Dibromsebacinsäure von 117,5 bis 119° Schmp. erhalten. Als diese Arbeit erschien, hatte ich bereits das Studium der gleichen Reaction begonnen und dabei theilweise etwas abweichende Ergebnisse erzielt, welche die vollständige Durchführung der Versuche wünschenswerth erscheinen liessen.

Vollkommen reine Sebacinsäure wurde in Mengen von je 100 g mit 100 g Phosphortribromür gemischt und mit 220 g trockenem Brom

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 2882.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 2209.

in kleinen Portionen bei gewöhnlicher Temperatur versetzt. Dabei entwickelte sich anfangs viel Bromwasserstoff; schon nach Zusatz von etwa 100 g Brom war alle Sebacinsäure klar gelöst; die Gasentwicklung hörte jetzt fast vollständig auf. Nach 24stündigem Stehen wurde auf dem Wasserbade erhitzt, bis die wiederum lebhaft Bromwasserstoffentwicklung abermals beendet war. Dieser Punkt trat nach 6—8 Stunden ein. Die dunkelbraune Reaktionsflüssigkeit wurde nun in zwei Liter heissen Wassers allmählich eingegossen und das sich unter heftiger Reaction am Boden abscheidende Oel so lange mit dem Wasser zusammengerührt, bis es unter allmählicher Abkühlung zu einem fast festen Kuchen erstarrt war. Ueber demselben schieden sich aus der wässrigen Lösung federartige Krystallisationen ab, deren Schmelzpunkt bei verschiedenen Darstellungen zwischen 110 und 121° schwankte. Die gesammte Menge der Producte wog 178 g, demnach beinahe so viel wie beim vollständigen Uebergange in Dibromsebacinsäure zu erwarten war.

Zur Reinigung der Rohsäure wurden verschiedene Wege eingeschlagen.

Zunächst wurde sie in kalter Natriumbicarbonatlösung aufgenommen und durch Salzsäure in 6 Portionen fractionirt ausgefällt. Die ersten Niederschläge waren ölförmig und enthielten weniger Brom, als die Dibromsebacinsäure enthalten soll (44,44 pCt.), dagegen wesentlich mehr als Monobromsebacinsäure (28,47 pCt.). Die späteren Niederschläge erstarrten oder fielen sofort fest aus. Der Gang war z. B. folgender:

1. Fällung: braunes Oel, nicht erstarrend, mit 36,76 pCt. Br.
2. » dunkelgelbes Oel, nicht erstarrend,
3. » hellgelbes Oel, nach längerer Zeit halbfest.
4. » weisses Oel, schnell erstarrend,
5. » weisse, noch etwas klebrige Krystallmasse,
6. » weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt bei verschiedenen Darstellungen zwischen 105 und 116° schwankte. Einer dieser krystallinischen Niederschläge von 111—114° Schmp. enthielt 43.31 pCt. Brom, also beinahe die für Dibromsebacinsäure berechnete Menge.

Wird mit jeder der Fractionen dieses Verfahren öfters wiederholt, so nehmen die rein öligen und die krystallinischen Ausscheidungen an Menge zu und die Schmelzpunkte der letzteren gehen allmählich etwas in die Höhe. Bald jedoch wird eine Grenze erreicht, bei welcher die Reinigung nicht weiter getrieben werden kann.

Auch durch Verreiben des Rohöles mit kaltem Benzol kann eine theilweise Trennung erreicht werden. Dasselbe löst namentlich die öligen Bestandtheile, viel schwerer die Krystalle, welche als weisses

Pulver von 116—118°, in einem anderen Falle von 113—117° zurückblieben.

Eine dritte, zwar sehr mühsame, aber doch schliesslich ziemlich befriedigende Ergebnisse liefernde Methode bestand in der systematischen, oft wiederholten fractionirten Fällung der ätherischen Lösung mit Petroläther. Derselben wurden die auf vorstehend geschilderten Wegen krystallinisch gewonnenen Producte unterworfen. Jede Fällung wurde für sich getrocknet und auf ihren Schmelzpunkt untersucht. Gleich schmelzende Fractionen wurden dann mit einander vereinigt, wieder in Aether gelöst und abermals durch Petroläther gebrochener Fällung unterworfen. Die zuerst niedergeschlagenen Antheile hatten stets die höheren Schmelzpunkte, die sich endlich bis 130—133° erhoben, während die später zur Ausscheidung kommenden sich schon wenig oberhalb 100° verflüssigten. Die höher schmelzenden Fractionen konnten endlich durch Umkrystallisiren aus heisser Benzollösung auf 134° Schmp. gebracht werden. Auch diese Säure ist indessen noch nicht ganz rein. Durch Umkrystallisiren ihres Calciumsalzes aus Wasser und der wieder abgeschiedenen Säure aus heissem Benzol konnte der Schmelzpunkt schliesslich auf 136°, dann aber in keiner Weise mehr erhöht werden.

Diese bei 136° schmelzende, in glänzenden Blättchen und flachen Nadeln krystallisirende Säure besitzt die Zusammensetzung der Dibromsebacinsäure.

Analyse: Ber. Procente: C 33.33, H 4.44, Br 44.44,  
Gef. » » 33.44, » 4.50, » 44.58, 44.58.

Diese löst sich in Alkohol, Aether, Essigsäureäthylester und heissem Benzol ausserordentlich leicht, in Chloroform, Eisessig und Aceton sehr reichlich, schwer in kaltem Benzol und so gut wie gar nicht in Schwefelkohlenstoff und Petroläther.

Auch die niedriger, und zwar von 119° an, schmelzenden Fractionen besitzen noch die Zusammensetzung der Dibromsebacinsäure; so gaben die Antheile von

119—123° Schmp.	44.27 pCt. Brom,
122—124,5° »	44.17 » »
125—129° »	44.57 » »
128—132° »	44.23 » »

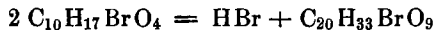
ferner bei vollständiger Analyse

124—127.5° Schmp. . . . .	C 33.59, H 4.56, Br. 44.75
127—129° » . . . . .	» 33.41, » 4.62, » 44.37
gegen den berechneten Werth . . . . .	» 33.33, » 4.44, » 44.44

Ob hier mit der bei 136° schmelzenden Dibromsebacinsäure ein leichter sich verflüssigendes Isomeres gemengt ist, oder ob die niedrigeren Schmelzpunkte lediglich durch spurweise Verunreinigung mit dem öligen Bromirungsproducte bedingt sind, habe ich nicht voll-

kommen sicher entscheiden können. Da aus diesen leichter schmelzenden Antheilen aber durch Wiederholung der Reinigungsverfahren Säure von 136° Schmp. erhalten werden konnte, scheint mir die Nichtexistenz einer isomeren Säure wahrscheinlich zu sein.

Die öligen Antheile der gebromten Rohsäure waren wesentlich ärmer an Brom, doch enthielten anfangs auch die aus der Natriumsalzlösung zuerst abgeschiedenen, nicht erstarrenden Fractionen mehr Halogen als sich für Monobromsebacinsäure berechnet. Aus ihnen einen einheitlichen Körper zu isoliren, ist mir nicht gelungen. Da die von Dibromsebacinsäure mehr und mehr befreiten Oele in Aether immer schwerer löslich werden, sich dagegen mit Alkohol und Eisessigsäure in jedem Verhältnisse mischen, so suchte ich sie durch Ausfällen aus letzteren Lösungsmitteln zu reinigen, erhielt aber schliesslich ein Oel, welches nur etwa halb so viel Brom wie Monobromsebacinsäure enthielt und auch bei der Verbrennungsanalyse Zahlen ergab, die den Werthen der Formel  $C_{20}H_{33}BrO_2$ , d. h. eines aus 2 Mol. Monobromsebacinsäure unter Austritt von 1 Mol. Bromwasserstoff entstandenen Kondensationsproductes



sehr nahe kommen. Auch die Versuche, durch Anwendung der für die Bildung von Monobromsebacinsäure nach dem Volhard'schen Verfahren berechneten Ingredienzmengen die gesuchte Verbindung zu gewinnen, scheiterten an der Unmöglichkeit, sie von vorhandenen Beimengungen zu trennen. Solche sind aber in diesem Falle stets in Form von Dibromsebacinsäure und unveränderter Sebacinsäure ohne Schwierigkeit nachweisbar. Indem man die Lösung der erhaltenen Rohsäure in Natriumbicarbonatlösung mit Salzsäure fractionirt ausfällt, erhält man die ersten Antheile fast krystallinisch; sie bestehen grösstentheils aus leicht rein abscheidbarer Sebacinsäure. Später erst folgen die Oele und zuletzt wieder krystallinische Niederschläge von Dibromsebacinsäure.

Auch die Versuche, Monobromsebacinsäure in Form ihrer Salze rein zu gewinnen, misslangen. Dass die Oele diese Säure enthalten, geht indessen aus ihrer Ueberführbarkeit in Monoxysebacinsäure hervor.

Meine Bemühungen, zu höher gebromten Derivaten der Sebacinsäure zu gelangen, waren dagegen von Erfolg begleitet, und zwar bei mehrtägigem Erwärmen von Sebacinsäure mit etwas mehr als den für die Bildung einer Tetrabromsebacinsäure berechneten Mengen von Bromphosphor und Brom. Als das Rohproduct auch hier in Natriumbicarbonatlösung aufgenommen und durch allmählichen Zusatz von Salzsäure fractionirt gefällt wurde, zeigten die zuletzt abgeschiedenen Antheile, also die stärksten Säuren, einen sehr hohen Bromgehalt.

So waren nach 60stündigem Erwärmen von 100 g Sebacinsäure mit 330 g Phosphortribromür und 1000 g Brom abgeschieden worden:

1. Fraction: zähes dunkelbraunes Oel,
2. » schwach gefärbt, noch etwas klebrige Krystalle mit 58.05 pCt. Brom,
3. » weisse Krystalle, bei 151—153° schmelzend mit 59.43 pCt. Brom.

In einem anderen Versuche waren 100 g Sebacinsäure mit 225 g  $PBr_3$  und 500 g Brom 2 Wochen lang erwärmt worden. Die Fractionen gaben:

- |   |                 |
|---|-----------------|
| 1. ein zähes schwarzes Oel mit . . . . .            | 62.43 pCt. Brom |
| 2. » hellbraunes » » . . . . .                      | 50.71 » »       |
| 3. » gelbes » » . . . . .                           | 53.75 » »       |
| 4. gelbliche, noch klebrige Krystalle mit . . . . . | 59.94 » »       |
| 5. weisse Krystalle mit mehr als . . . . .          | 60 » »          |

Zur Isolirung der Tetrabromsebacinsäure benutzte ich nach mannigfachen ergebnisslosen Versuchen die Schwerlöslichkeit ihres Natriumsalzes, indem ich die krystallinischen Producte so lange mit einer gesättigten Lösung von Natriumbicarbonat zusammenrieb, bis keine Kohlensäure mehr entwickelt wurde. Das feste, stark aufgeblähte Salz wurde abgepresst und seine gesättigte, kalte, wässrige Lösung im trockenen Vacuum verdunstet. Es schossen wasserklare Säulen an, deren freigemachte Säure zuerst ölig ausfiel, aber sehr schnell erstarrte, den Schmelzpunkt 165° und die Zusammensetzung der Tetrabromsebacinsäure,  $C_{10}H_{14}Br_4O_4$ , besass.

Analyse: Ber. Procente: C 23.17, H 2.70, Br 61.77.

Gef. » » 23.27, » 2.87, » 61.40—61.79.

Besser noch ist es, das Natriumsalz, dessen wässrige Lösung selbst in der Kälte bald sauer wird, aus siedendem Alkohol umzukrystallisiren. Die daraus gewonnene Säure ist ganz dieselbe. Sie krystallisirt in Blättchen, schmilzt scharf bei 165°, zersetzt sich dann, löst sich in Eisessigsäure und Aether sehr leicht, gut in Benzol, Chloroform und Weingeist, nicht in Schwefelkohlenstoff und Petroläther.

Das aus Wasser krystallisirte Natriumsalz hat die Formel  $C_{10}H_{12}Br_4O_4Na_2 + 9H_2O$ .

Analyse: Ber. Procente:  $H_2O$  21.65, Na 6.27.

Gef. » » 22.38, » 6.36.

An trockener Luft verwittert es sofort und verliert im Vacuum alles Wasser. Beim Erhitzen zersetzt es sich schon unterhalb 100°.

In den Mittelfractionen habe ich vergeblich nach einer Tribromsebacinsäure (mit 54.67 pCt. Brom) gesucht. Es wurden immer,

sogar in den wiederholt umgelösten und fractionirt gefällten Oelen, über 59 und bis 60.5 pCt. Halogen gefunden. Damit ist bewiesen, dass fast nur Tetrabromsebacinsäure entstanden war.

### B. Oxysebacinsäuren.

#### 1. Dioxysebacinsäure.

Nahezu reine Dibromsebacinsäure wurde in Form der wässrigen Lösung ihres neutralen Natriumsalzes eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht und die stark sauer gewordene Flüssigkeit nach dem Erkalten direct ausgeäthert. Es ging nur eine geringe Menge einer Säure in den Aether über, welche nach dem Verdunsten als harzige, gummiartige, in heissem Wasser fast in jedem Verhältniss, in kaltem Wasser nicht ganz leicht lösliche Masse zurückblieb. Nach vollkommenem Austrocknen im Exsiccator liess sie sich zu einem feinen Pulver zerreiben, welches bei 100° zu erweichen begann, aber erst bei 120° geschmolzen war. Die Analyse führte zur Formel der Dioxysebacinsäure,  $C_{10}H_{16}(OH)_2O_4$ :

Analyse: Ber. Procente: C 51.28, H 7.69.

Gef. » » 50.80, 50.85, » 7.59, 7.59.

In trockenem Aether ist sie fast unlöslich, von wasserhaltigem dagegen wird sie etwas reichlicher aufgenommen. Diese Eigenschaften sind selbstverständlich dem Ausäthern der wässrigen Lösung in hohem Grade hinderlich. Beim Verdunsten derselben hinterbleibt daher neben Bromnatrium die Hauptmenge der Säure. Beide lassen sich durch absoluten Alkohol von einander trennen.

Zur vollständigen Reinigung der Säure ist es zweckmässig, dieselbe zunächst wieder in das neutrale Natriumsalz zu verwandeln, dessen Lösung mit Kupfer- oder Zinksulfat auszufällen, die ausgewaschenen Niederschläge in Wasser suspendirt mit Schwefelwasserstoff zu zersetzen, und die filtrirte Lösung neben Schwefelsäure zu verdunsten. Man erhält dann die Dioxysebacinsäure in blumenkohlartigen Krusten, welche bei 124° schmelzen, in kaltem Wasser leicht, in warmem fast in jedem Verhältnisse löslich sind, von absolutem Aether so gut wie nicht, leicht dagegen von absolutem Alkohol und Aceton aufgenommen werden. In Benzol, Chloroform und Petroläther ist sie ganz unlöslich.

Die von Claus beschriebene Oxysebacinsäure zu erhalten, ist mir, so oft ich auch die Umwandlung der Dibromsebacinsäure vorgenommen habe, nie gelungen. Die zahlreichen, mit den verschiedenen Präparaten ausgeführten Analysen gaben stets der Formel der Dioxysebacinsäure entsprechende und niemals jener der Oxysebacinsäure nahekommende Werthe, obschon sich beide im Kohlenstoffgehalte sehr wesentlich von einander unterscheiden:

Ber. für Dioxysebacinsäure,  $C_{10}H_{16}(OH)_2O_4$ : C 51.28, H 7.69.

» » Oxysebacinsäure,  $C_{10}H_{15}(OH)O_4$ : » 54.56, » 7.41.

Das hellgrüne amorphe Kupfersalz löst sich — ganz wie weinsaures Kupfer — in Natronlauge mit tiefblauer Farbe auf.

## 2. Monooxysebacinsäure.

Das Natronsalz des öligen Antheils der Bromirungsproducte der Sebacinsäure zersetzt sich beim Kochen der wässrigen Lösung ebenfalls in kurzer Zeit. Dabei scheidet sich ein bräunliches Oel ab, das beim Ausschütteln mit Aether leicht aufgenommen wird und beim Verdunsten wieder in gleicher Beschaffenheit zurückbleibt. In kochendem Wasser ist es etwas löslich und scheidet sich beim Erkalten und theilweisen Verdunsten grösstentheils wieder als Oel ab. Dasselbe ist vollkommen bromfrei und liefert nach dem Trocknen im Exsiccator der Formel der Monooxysebacinsäure,  $C_{10}H_{17}(OH)O_4$ , sehr nahe kommende Werthe.

Analyse: Ber. Procente: C 55.01, H 8.25.

Gef. » » 55.33, 55.16, » 8.04, 8.01.

Von kaltem Wasser wird es so gut wie gar nicht, von wasserhaltigem Aether und absolutem Alkohol dagegen leicht gelöst.

Als die von der ausgeätherten und mit viel kochendem Wasser behandelten öligen Säure getrennte wässrige Lösung verdunstet wurde, schieden sich weisse Krusten ab, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den Schmelzpunkt  $116^{\circ}$  besaßen und ebenfalls zur Formel der Monooxysebacinsäure entsprechende Analysenwerthe gaben

Gef. Procente: C 54.67, 54.88, H 8.21, 8.31.

In der ursprünglichen ausgeätherten wässrigen Lösung waren noch beträchtliche Mengen eines sauren Natriumsalzes vorhanden. Dasselbe wurde mit Natronlauge neutralisirt, mit Kupfervitriol ausgefällt und das Kupfersalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die beim Verdunsten der wässrigen Lösung in blumenkohlartigen Krusten krystallisirende Säure schmolz bei  $122^{\circ}$  und war Dioxysebacinsäure.

Analyse: Ber. Procente: C 51.28, H 7.69.

Gef. » » 50.97, 51.13, » 7.73, 7.63.

## C. Oxydation der Oxysebacinsäuren.

Um womöglich Aufschluss über die Constitution der Oxy Säuren zu erhalten, wurden dieselben mit überschüssiger Salpetersäure von 1.3 spec. Gew. gekocht, bis die Entwicklung rother Dämpfe aufhörte. Die beim Eindampfen zurückbleibenden Krystallmassen wurden darauf aus siedendem Wasser und Aether umkrystallisirt und dadurch jedesmal ohne Mühe in zwei Bestandtheile, nämlich eine in kaltem Wasser

schwerlösliche, körnig-krystallinische und eine leichtlösliche, in Prismen anschliessende Säure zerlegt.

1. Dioxysebacinsäure ergab dabei:

a) körnige Krystalle, welche um  $145^{\circ}$  herum schmolzen und durch die Analyse als Adipinsäure,  $C_6H_{10}O_4$  (Schmp.  $148^{\circ}$ ), erkannt wurden.

Analyse: Ber. Procente: C 49.31, H 6.85.  
Gef. » » 49.41, 49.39, » 6.89, 6.97.

b) Glasglänzende Prismen, welche im Capillarröhrchen bei  $97.5$  bis  $99^{\circ}$  schmolzen und nach dem Trocknen zwischen  $181$  und  $185^{\circ}$  sublimirten. Sie waren Oxalsäure.

Analyse: Ber. Procente: C 26.67, H 2.22.  
Gef. » (nach dem Trocknen): » 26.45, » 2.27.

Das in Wasser und Essigsäure unlösliche Calciumsalz gab nach dem Trocknen den der Formel  $C_2CaO_4 + H_2O$  entsprechenden Metallgehalt.

Analyse: Ber. Procente: Ca 27.40.  
Gef. » » 27.10.

2. Krystallinische Monoxysebacinsäure. Die in kaltem Wasser schwer lösliche Säure bildete weisse Körner. Sie erwiesen sich als Korksäure,  $C_8H_{14}O_4$  (Schmp.  $140^{\circ}$ ).

Analyse: Ber. Procente: C 55.17, H 8.04.  
Gef. » » 54.59, » 8.01.

Die leichter lösliche, in Prismen krystallisirende Säure war abermals Oxalsäure, die getrocknet analysirt wurde

Analyse: Ber. Procente: C 26.67, H 2.22.  
Gef. » » 26.69, » 2.31.

und das charakteristische Calciumsalz lieferte.

3. Oelförmige Monoxysebacinsäure.

In kaltem Wasser schwer lösliche Körner von Korksäure, wie oben.

Analyse: Gef. Procente: C 54.99, H 7.93.

In kaltem Wasser leichter lösliche Prismen von Oxalsäure.

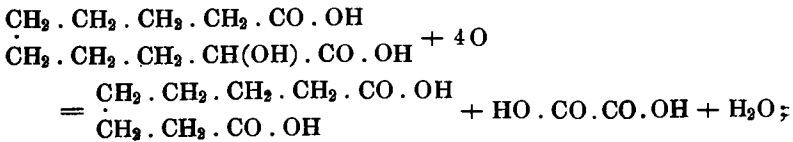
Analyse: Gef. Procente: C 27.02, H 2.38.

Danach sind die Oxysebacinsäuren, so weit sie dargestellt wurden, sämmtlich  $\alpha$ -Oxysäuren. Bei ihrer Oxydation mittels Salpetersäure tritt die Spaltung — ganz wie es C. Hell und R. Rempel<sup>1)</sup> an der Monoxykorksäure beobachteten — zwischen dem  $\beta$ - und  $\gamma$ -ständigen Kohlenstoffatom ein, wodurch Oxalsäure entsteht.

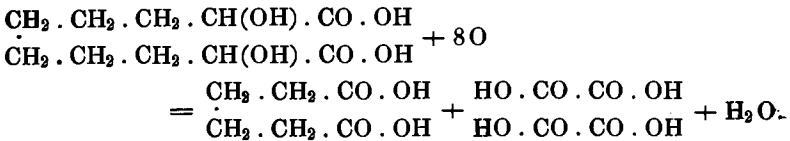
Auf diese Weise geht die Monoxysebacinsäure in Oxalsäure und Korksäure über:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 821.





wogegen Dioxyscabinensäure Oxalsäure und Adipinsäure liefert:



### 226. Otto Best: Oxyterpenylsäure, ein Oxydationsproduct des Carvols.

[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Leipzig; mitgetheilt von J. Wislicenus.]

(Eingegangen am 26. April.)

Schüttelt man Carvol mit einer vierprocentigen Lösung von Kaliumpermanganat, so findet unter bemerkbarer Erwärmung energische Oxydation und Ausscheidung von Mangansuperoxyd statt, bis man auf je 30 g Carvol etwa 2½ L der Oxydationsflüssigkeit (100 g Permanganat) verbraucht hat. Die jetzt rothgefärbte Flüssigkeit entfärbt man durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade und filtrirt sie vor der Saugpumpe von dem Braunsteinschlamm ab.

Sie enthält die Kaliumsalze der Essigsäure und zweier nicht flüchtiger organischer Säuren. Die erstere wurde durch Destillation eines Theiles der stark mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung im Dampfstrom und Ueberführung der übergegangenen Säure in ihr Silbersalz nachgewiesen. Dieses hatte alle Eigenschaften und auch den Metallgehalt des Silberacetates (64.42 und 64.41 statt 64.67 pCt. Silber).

Von den nichtflüchtigen Säuren lässt sich nur die eine (flüssige) ausäthern, die andere (krystallinische) dagegen geht nur spurweise in den Aether über. Um sie zu gewinnen, säuert man die rohe Lösung der Oxydationssalze mit Chlorwasserstoff an, dampft unter wiederholtem Wasserzusatz bis zur Entfernung aller Essigsäure ein, und äthert nun sorgfältig — am besten mit dem Hagemann'schen Apparate — aus. Der Aether hinterlässt eine stark gefärbte syrupförmige Säure, aus welcher sich bei längerem Stehen einige Krystalle der zweiten Säure abscheiden. Letztere bleibt grösstentheils im Wasser gelöst und krystallisirt bis auf geringe Mengen aus, wenn man die Lösung so weit eindampft, dass sie beim Abkühlen eben noch kein