

gesenkte Thermometer stieg über 300° , das Thermometerglas war von dem gebildeten Alkali stark angegriffen; das Kaliumpermanganat war vollständig reducirt. Bei diesem Versuche traten auch Knallgasexplosionen auf. Im Kohlenoxydstrome ist die Reduction bei der Temperatur des Anilindampfes und dementsprechend auch die Temperaturerhöhung nur gering. — Auch beim Kaliumpermanganat erklärt sich also das Auftreten von Sauerstoff dadurch, dass die Substanz durch die bei der Reduction eines Theils entwickelte Wärme mehr oder weniger weit über ihre gewöhnliche Zersetzungstemperatur erhitzt wird.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

451. Rudolf Hutzler und Victor Meyer: Untersuchungen über die Frage der Umwandlung von Buttersäure in Isobuttersäure¹⁾.

[Mitgetheilt von Victor Meyer.]

(Eingegangen am 28. October.)

In der chemischen Section der Frankfurter Naturforscherversammlung 1896 fand im Anschluss an einen Vortrag von Curtius, eingeleitet von E. Fischer, eine Discussion über abnorm verlaufende chemische Reactionen stickstoffhaltiger Körper statt. In dieser wies ich darauf hin, dass auch bei stickstofffreien Substanzen äusserst schwer erklärliche, abnorm verlaufende Reactionen eintreten, unter welchen mir besonders bemerkenswerth erschienen die Umwandlung des Benzils in Benzilsäure, die Umwandlung des Pinakons in Pinakolin und endlich die Umwandlung der Buttersäure in Isobuttersäure, über welche Erlenmeyer sen. im Jahre 1876 berichtete²⁾. Wie wohl die meisten Lehrer der Chemie, bewahrte er in seiner Unterrichtssammlung eine zugeschmolzene Röhre, welche eine gesättigte Lösung von buttersaurem Calcium enthielt. Diese wurde jedes Jahr einmal in der Vorlesung auf 100° erwärmt, um die auffallende Erscheinung der Abscheidung des Salzes aus der Lösung in der Hitze zu zeigen. Nach mehreren Jahren gelang die Reaction nicht mehr gut, nach 10 Jahren garnicht mehr und eine Untersuchung führte Erlenmeyer zu dem Ergebnisse, dass $\frac{1}{12}$ bis $\frac{1}{10}$ des Salzes in das isobuttersaure Salz übergegangen sei.

¹⁾ Auf der 69. Versammlung deutscher Naturforscher u. Aerzte in Braunschweig, vorgetragen von R. Meyer.

²⁾ Ann. d. Chem. 181, 126.

Mein Hinweis auf diese schwer verständliche Reaction veranlasste eine sehr lebhaftc Debatte, in welcher die Erscheinung von Einigen stark angezweifelt wurde. Verschiedene Lehrer der Chemie theilten ihre Erfahrungen in der Sache mit, welche sehr von einander abwichen.

Während ich beobachtet habe, dass die Erscheinung nach 5—6 Jahren stark abnimmt, sodass ich stets nach einigen Jahren die Füllung der Röhre erneuere, haben Andere selbst in 10 Jahren gar keine Abnahme, Andere eine starke Abnahme beobachtet. Im Laufe der Debatte wurde ferner darauf hingewiesen, dass es nicht erwiesen sei, dass Erlenmeyer's Salz nicht von Anfang an etwas isobutyrylhaltig gewesen sei, dass die Röhre und die Lösung nicht sterilisirt waren und dass daher die Umwandlung durch Bacterien bewirkt sein könne, dass das Glas angegriffen sein könne und so in Auflösung gegangene Natriumsalze die Abnahme der Erscheinung bedingen könnten; und anderes mehr.

Zum Schlusse der lebhaften Discussion wurde auf Vorschlag A. von Baeyer's drei anwesenden Fachgenossen, den Collegcn Eykman, Ed. Buchner und mir der Auftrag ertheilt, die Frage zu prüfen und der nächsten Versammlung über ihre Ergebnisse Bericht zu erstatten. Ich habe mich dieser Aufgabe gemeinschaftlich mit Hrn. cand. Hutzler untermogen, und wir berichten im Folgenden über die Ergebnisse.

Abkürzung der Versuchszeit.

Eine vollkommen genaue Wiederholung von Erlenmeyer's Versuch ist nicht möglich, da dieselbe 10 Jahre erfordern würde. Wir beschlossen daher zunächst zu versuchen, ob sich nicht die Länge der Versuchszeit durch mässiges Erwärmen ersetzen lasse.

Dies hat schon Erlenmeyer versucht, welcher indessen bei 8-tägigem Sieden der Lösung nichts erreichte.

Es gelang uns dies indessen ganz gut durch Tag und Nacht ununterbrochenes Erwärmen im zugeschmolzenen Rohr während 6 Monaten auf 100°. Die Erscheinung ist dann ganz dieselbe, die klare Flüssigkeit, welche sich anfangs bei 100° mit einem dicken Krystallbrei erfüllte, verlor diese Eigenschaft mehr und mehr und nach 6 Monaten blieb sie in der Hitze völlig klar. Es war also eine Erscheinung eingetreten, welche, wenigstens dem Ansehen nach, mit der von Erlenmeyer beschriebenen völlig übereinstimmte.

Beantwortung der Vorfragen.

Vor allem musste geprüft werden, ob:

1. das angewandte Salz völlig rein und frei von Isobutyryl war,
2. ob die Lösungen und die Röhren vollkommen frei von organischen Keimen waren,
3. ob das Glas bei den Versuchen angegriffen wurde.

1. Die verwandte Säure war reinste Buttersäure aus Aethylbutyrat von Kahlbaum. Um zu prüfen, ob sie in der That vollständig frei von Isobuttersäure war, stellten wir aus 10 g Buttersäure, 5.23 g Alkohol und 5.3 g Schwefelsäure den Aethylester dar. Der nach der üblichen Methode gereinigte und getrocknete Ester siedete vollständig zwischen 119—120°, war als zweifellos frei von dem Isomeren, dessen Sdp. bei 110° liegt.

100 g der reinen Buttersäure wurden nun in wässriger Lösung mit reinem gefälltem Calciumcarbonat neutralisirt, nach Entfernung des überschüssigen Carbonats, das Salz durch Eindampfen gewonnen und durch wiederholte Abscheidung aus siedendem Wasser rein in Form von glänzenden, dünnen Blättern erhalten. Etwa doch vorhandene, geringe Mengen von Isobutyryl hatten hierbei in Lösung bleiben müssen.

ad 2. Zum Zwecke der Sterilisation wurde alles zur Verwendung kommende Wasser andauernd ausgekocht, die nöthigen Gefäße andauernd mit siedendem Wasser behandelt und durch sterilisirte Baumwolle verschlossen. In einem derartigen Gefäße stellten wir durch anhaltendes Schütteln des durch Auswaschen mit siedendem Wasser ebenfalls desinficirten buttersauren Kalkes mit der annähernd aus den Löslichkeitsverhältnissen desselben berechneten Menge keimfreien Wassers gesättigte Lösungen des Salzes her und füllten sie in Bombenrohre, nachdem diese durch mehrstündiges Ausglühen sterilisirt und bis zum Gebrauche mit sterilisirter Watte verschlossen worden waren.

ad 3. Als Material für Bombenrohre wählten wir, um die Einwirkung der Lösung möglichst zu erschweren, schwer angreifbares Kaliglas; in fünf solche Röhren eingeschmolzen, erhitzen wir die gesättigten Lösungen bis, wie schon erwähnt, dieselben nach 6 Monaten keine Abscheidung in der Wärme mehr zeigten.

Der Rohrinhalt war klar, jedoch bemerkte man, dass sich in den Röhren ein ziemlich starker Bodensatz von krystallinischer Beschaffenheit gebildet hatte; nach dem Entleeren der Röhren zeigte sich das Glas derselben stark angegriffen. Der Bodensatz erwies sich als Calciumsilikat; seine Menge betrug 0.3602 g in einer Bombenröhre.

Aus einer leeren Röhre wurde durch Ausschütteln mit Salzsäure, Eindampfen der Lösung, mässiges Glühen und Extraction des Glührückstandes mit Salzsäure 0.2072 g Kieselsäureanhydrid erhalten.

Da das Calciumsilikat sich jedenfalls durch Umsetzung des buttersauren Calciums mit Alkalisilikat aus dem Bombenglas gebildet hatte, so führten wir eine Alkalibestimmung des Röhreninhaltes aus.

5 ccm der Lösung wurden mit reinem Ammoniumoxalat gefällt, die filtrirte Lösung eingedampft und geglüht. Der Glührückstand betrug 0.0181 g, was einem Gesamttalkalicarbonatgehalt der ganzen 90 ccm

betragenden Lösung von 0.3958 g entspricht. Der Flammenfärbung zufolge war der Rückstand hauptsächlich Kaliumcarbonat neben wesentlichen Mengen von Natriumcarbonat.

Versuche mit künstlichen Mischungen von 9 Theilen normalem und 1 Theil isobuttersaurem Calcium.

Bevor wir an die Untersuchung unserer Rohre gingen, mussten wir uns überzeugen, ob und in welcher Weise es möglich ist, aus Mischungen von Calciumbutyrat mit $\frac{1}{12}$ - bis $\frac{1}{10}$ -Isobutyrat — wie Erlenmeyer solche bei seinen Versuchen erhalten zu haben annimmt — das letztere nachzuweisen. Erlenmeyer hat die Salze durch Krystallisation getrennt und daraus einmal ein Salz isolirt, dessen Krystallwassergehalt auf den des Isobutyrates stimmt. Dies ist der einzige analytische Beweis für das Vorliegen der Isobuttersäure in seinen Versuchen. Ausserdem weist Erlenmeyer auf das Aussehen der Krystalle und ihre Eigenschaft zu verwittern hin, sowie auf die »so sehr charakteristische Form« des daraus dargestellten Silbersalzes. Wir haben uns durch eine grosse Reihe von Versuchen überzeugt, dass dieser einzige Versuch nicht als beweisend angesehen werden kann. Normalbutyrat enthält 7.75 pCt., Isobutyrat 29.60 pCt. Wasser. Es gelang nun aber auf keine Weise, aus einer solchen, absichtlich hergestellten Mischung nach der Angabe von Erlenmeyer ein Salz zu isoliren, welches auch nur annähernd den hohen Wassergehalt des Isobutyrates zeigte.

Bei den Versuchen verfahren wir in folgender Weise: 9 g normal- und 1 g iso-buttersaures Calcium wurden in kaltem Wasser gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volum eingedampft, wobei sich der grösste Theil des Calciumbutyrates abschied; derselbe wurde heiss filtrirt. Um die Abscheidung des letzteren thunlichst zu vervollständigen, überliessen wir die erhaltene, klare Lösung nicht direct der Krystallisation, sondern suchten ihren Gehalt an Isobutyrat noch dadurch anzureichern, dass wir sie auf dem Wasserbade zur Trockne verdampften, das abgeschiedene Salzgemisch wieder mit kaltem Wasser aufnahmen und aus dieser Lösung nochmals einen Antheil normalen Salzes auf dem Wasserbade abschieden. Die jetzt erhaltene, heiss abgesaugte Lösung lieferte nach 24-stündigem Stehen im Vacuum-Exsiccator blättrige Krystalle. Wegen der Eigenschaft des isobuttersauren Calciums, sein Wasser sehr leicht zu verlieren, wurden die abgesaugten Krystalle auf Filtrirpapier an der Luft getrocknet. Die Menge — 0.2430 g — übertraf die von Erlenmeyer erhaltene — 0.0867 g — beträchtlich. Die Wasserbestimmung, ausgeführt durch Erhitzen im Trockenschranke auf 110°, ergab jedoch einen Wasserverlust von nur 15.33 pCt., während der

Gehalt des isobuttersauren Calciums 29.60 pCt. ist. Die Krystallisation stellte eine Mischung beider Butyrate mit überwiegendem Gehalt an normalem Salze — Wassergehalt 7.75 pCt. — dar. Durch Umkrystallisiren wurde der Gehalt der Krystallisation an Wasser nur minimal erhöht (15.63 pCt.).

Der Versuch wurde in genau gleicher Weise noch mehrmals angestellt, lieferte aber noch weniger befriedigende Resultate, als beim ersten Mal; die Gehalte, die sich bei einzelnen Bestimmungen ergaben, betrugten nur immer ca. 10 pCt.; 15 pCt. wurden bei keiner folgenden Wasserbestimmung mehr erhalten, dagegen:

9.75	pCt.,
9.006	»
11.17	»
10.60	»

Erlenmeyer hatte gefunden, dass seine Mutterlaugen nach Abscheidung des reinen isobuttersauren Calciums bei weiterem Verdunsten hauptsächlich Krystalle von normalbuttersaurem Salze lieferten. Dieses Resultat bestätigten unsere Versuche. Wir erhielten bei weiterem Stehen der Mutterlaugen der ersten Krystallisationen im Vacuumexsiccator nur mehr Krystalle von den Wassergehalten 8.02, 8.11, 7.86 pCt.

Es lag die Vermuthung nahe, dass das isobuttersaure Calcium aus der concentrirten Lösung mit geringerem Wassergehalt sich abscheide; aber einerseits deutete die Form der Krystalle die nicht Nadeln, sondern glänzende prismatische Blättchen waren, schon auf das normale Salz, andererseits wurde der Wassergehalt durch Umkrystallisiren nicht wesentlich geändert.

Da möglicherweise auch das Vacuum einen Einfluss auf die Krystallisation haben konnte, liessen wir die Lösungen bei weiteren Versuchen im luftgefüllten Exsiccator krystallisiren, ohne jedoch ein Product mit höherem Wassergehalt zu erzielen (9.34 pCt. und 10.49 pCt.).

Hieraus schien hervorzugehen, dass sich das isobuttersaure Calcium zum grossen Theil in der Wärme mit dem normalbuttersauren Salz abscheidet; die Untersuchung der in der Wärme zuletzt abgeschiedenen Antheile des buttersauren Calciums erwies die Richtigkeit dieser Annahme; wir fanden den Wassergehalt zu 9.66 pCt., also annähernd eben so hoch wie den der Krystallisation im Exsiccator, während Normalbutyrat nur 7.75 pCt. Wasser enthält.

Wir versuchten dann, isobuttersaures Calcium aus den Mischungen dadurch zu erhalten, dass wir aus den gesättigten Lösungen durch Erhitzen normales Salz nicht möglichst reichlich, sondern nur einen mässigen Antheil abschieden; die Lösung wurde nicht in einer offenen Schale, sondern in einem engen Becherglas auf dem Wasserbade er-

hitzt, und filtrirt, nachdem die heiss abgeschiedenen **Antheile** ca. die Hälfte der Menge der ursprünglichen Mischung betragen. Die filtrirte Lösung, ohne Weiteres im Exsiccator der Krystallisation überlassen, lieferte nach einander, jeweils nach 24 Stunden, eine Reihe von Abscheidungen die unter dem Mikroskop sämmtlich die gleiche prismatische Krystallform, wie alle früheren Proben und ziemlich übereinstimmenden Wassergehalt zeigten:

I. Probe mit	9.76 pCt.
II. » »	10.91 »
III. » »	9.85 »
IV. » »	9.40 »
V. » »	8.64 »

Die letzte Mutterlauge lieferte ziemlich reines Normalsalz mit 8.18 pCt. Wasser; ebenso waren die heiss abgeschiedenen **Antheile** in diesem Falle ziemlich frei von Isobutytrat; Wassergehalt 8.20 pCt.

Eine sorgfältige Wiederholung dieses letzteren Versuches hatte gleichfalls im Wesentlichen denselben Erfolg wie früher. Wir fanden folgende Wassergehalte:

heiss abgeschiedene Antheile	7.98 pCt.
I. Krystallisation	10.11 »
II. »	10.71 »
III. »	11.30 »
IV. »	9.09 »
V. »	8.37 »

Die Menge des aus der letzten Mutterlauge krystallisirenden Salzes war in diesem Fall zu minimal für eine Wasserbestimmung.

Es ist somit durch eine grosse Reihe von Versuchen dargethan, dass eine Trennung von 9 Theilen Calciumbutytrat und 1 Theil Isobutytrat durch fractionirte Krystallisation nicht gelingt. Wir kommen daher zu dem Schlusse, dass der genannte, einzige positive Versuch von Erlenmeyer auf einer Zufälligkeit beruht, dass in Wahrheit nicht Isobutytrat isolirt wurde, sondern durch einen Zufall diese einzige Krystallwasserbestimmung gerade auf das Isobutytrat stimmte.

Beweis, dass in unserem erhitzten Rohre Isobutytrat nicht in nachweisbarer Menge vorhanden war.

Da wir nach dem Vorausgegangenen den von Erlenmeyer eingeschlagenen Weg zur Untersuchung der erhitzten Röhren nicht gehen konnten, so handelte es sich für uns zunächst darum, eine exacte Methode zum Nachweis kleiner Mengen von Iso- neben Normal-Buttersäure zu finden; es wurde eine solche an künstlichen Mischungen ausprobiert.

Die zunächst in Aussicht genommene Trennung der beiden Säuren als Ester glückte nicht, da das dargestellte Estergemisch bei so geringem Antheil an Isobutyrat durch fractionirte Destillation nicht zu trennen ist.

Ein weiterer Versuch der Trennung als Anilide, der darauf fasste, dass bloss das Iso-, nicht aber das Normal-Butyranilid in heissem Wasser löslich ist, schlug ebenfalls fehl, weil es sich erwies, dass die Anwesenheit des ersteren die Löslichkeit des letzteren bedeutend beeinflusst, sodass beide als ein untrennbares Gemisch (Schmp. 88°) aus wässriger Lösung krystallisiren.

Sodann versuchten wir nach Popoff¹⁾ durch Oxydation mit unzureichenden Mengen wässriger, 5-procentiger Chromsäurelösung Isobuttersäure in Aceton zu verwandeln, während gleichzeitig die Normalbuttersäure verbrannt werden sollte.

Die Ausbeute an Aceton wird von Popoff schon als sehr gering geschildert und der Versuch belehrte uns, dass aus einem Gramm Calciumisobutyrat bei 18-stündigem Erhitzen in der Bombe mit der für die Acetonbildung berechneten Menge 8-procentiger Chromsäurelösung und etwas verdünnter Schwefelsäure, nicht so viel Aceton gebildet wurde, dass wir dasselbe im Reactionsproduct nachweisen konnten.

Diese Methode war also für unsere Zwecke, wo es sich ja nur um den Nachweis sehr geringer Mengen von Isobuttersäure handeln konnte, unbrauchbar. Zum Ziele gelangten wir endlich unter Benutzung der Beobachtung Richard Meyer's, dass die Isobuttersäure durch Oxydation in krystallisirte Acetonsäure übergeführt wird.

Trennung durch Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Nach Richard Meyer²⁾ liefert Isobuttersäure durch Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung Acetonsäure, während Normalbuttersäure nahezu vollständig in Kohlensäure und geringe Mengen flüchtiger Fettsäuren verwandelt wird. Berthelot³⁾ fand auch Oxalsäure und Bernsteinsäure unter den Oxydationsproducten.

Die Acetonsäure ist eine prismatisch krystallisirende Substanz vom Schmp. 78.5° von eigenartigem, an Kräuterkäse remindendem Geruch, die bei vorsichtigem Erhitzen bei 50° sublimirt und äusserst löslich in Wasser ist, sodass sie an der Luft allmählich zerfliesst; durch ganz geringe Mengen von Feuchtigkeit wird der Schmelzpunkt sehr bedeutend erniedrigt; specifisch für sie ist die Eigenschaft, aus ätherischer Lösung in concentrisch gruppirten Nadeln zu krystallisiren

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1871, S. 4.

²⁾ Ann. d. Chem. 219, 240.

³⁾ Ann. d. Chem. Supplement 6, 184.

und ein sehr schwerlösliches Zinksalz zu bilden, dessen man sich zu ihrer Abscheidung bedient.

Die Oxydation mit Permanganat schien nach diesem sehr geeignet zur Erkennung der Isobuttersäure neben Normalbuttersäure. Wir verfahren in folgender Weise genau nach den Angaben von Richard Meyer:

Das Gemenge wasserfreier Butyrate (1 Isobutyrat auf 9 Butyrat) wurde mit der $16\frac{1}{2}$ -fachen Menge reiner verdünnter Natronlauge vom spec. Gewicht 1.25 verrieben und während 4 Stunden mit 4-procentiger Lösung von Kaliumpermanganat oxydirt. Diese wurde zugegeben in der Weise, dass man mit dem Zusatz einer neuen Probe immer bis zur Entfärbung der vorher zugesetzten Menge wartete; die Reaction war beendet, wenn etwas mehr als die theoretisch berechnete Menge aus Permanganat zugesetzt war. Nachdem die grün gefärbte Lösung mit etwas Alkohol entfärbt, das ausgeschiedene Mangansuperoxyd abfiltrirt und heiss ausgewaschen worden war, neutralisirten wir genau mit verdünnter Schwefelsäure und dampften zur Fällung der Acetonsäure mit Zinksulfatlösung ein.

Hierbei schied sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag von ansehnlicher Menge aus, der abfiltrirt wurde. Wir zersetzten denselben mit Salzsäure und ätherten die saure Lösung gründlich aus; beim Verdampfen des Aethers blieb ein ziemlicher Rückstand, der indessen die charakteristischen Formen der Acetonsäure noch nicht zeigte. Der stark saure Geschmack desselben, sowie der Schmp. 98° wiesen auf Oxalsäure, was die Prüfung mit Chlorcalcium in essigsaurer Lösung bestätigte.

Zur Abscheidung der Oxalsäure lösten wir den Rückstand in Wasser und fällten mit reinem Chlorcalcium; die filtrirte Lösung wurde nochmals ausgeäthert, und nach dem Abdampfen des Aethers hinterblieb Acetonsäure in den bekannten, concentrisch gruppirten Nadeln mit allen Eigenschaften, die R. Meyer und Markownikoff an ihr feststellten. Ausbeute 0.3 g.

Bei später wiederholten Versuchen wurde der Zinksulfatniederschlag direct in verd. Salzsäure gelöst, die stark saure Lösung mit Calciumcarbonat neutralisirt und dadurch die Oxalsäure entfernt; die filtrirte Lösung lieferte durch Ausäthern und Verdampfen des Aethers die Acetonsäure; die erhaltenen Mengen dieser schwankten zwischen 0.3 und 0.35 g. Somit waren wir endlich im Besitze eines sicheren Verfahrens, um 1 Th. isobuttersaures Calcium neben 9 Th. buttersaurem Calcium unzweideutig nachzuweisen. Wir schritten nunmehr zur

Untersuchung der erhitzten Röhren.

Der Inhalt einer Bombenröhre (18 g festes Salz enthaltend) wurde in einem Becherglas erwärmt, wobei sich noch etwas Normalbutyrat

abscheiden liess, die Lösung dann eingedampft und der getrocknete Rückstand in genau der eben beschriebenen Weise mit Kaliumpermanganat oxydirt. Wir erhielten jedoch absolut keine Acetonsäure, sondern es hinterblieb, nach Entfernung der Oxalsäure, schliesslich eine Spur zähflüssigen, unansehnlichen Rückstandes, der keine der Eigenschaften der Acetonsäure besass.

Da die Oxydation mit Permanganat bei den künstlichen Mischungen stets mit gutem Erfolg angewandt worden war, so ist das Resultat der Untersuchung der erhitzten Röhren nur dadurch zu erklären, dass in diesen nachweisbare Mengen von Isobutyrat nicht gebildet worden sind. In dieser Ansicht bestärkt wurden wir noch durch die Bestimmung des Wassergehaltes des erhitzten Salzes. Derselbe betrug 7.91 pCt., was ziemlich genau auf normal buttersaures Calcium mit dem theoretischen Gehalte 7.75 pCt. stimmt.

Welches ist die Ursache der Erscheinung?

Erlenmeyer erklärt sich die Erscheinung, dass seine Röhre beim Erwärmen keine Abscheidung mehr lieferte, wie gesagt dadurch, dass die seiner Untersuchung zufolge gebildeten $\frac{1}{12}$ — $\frac{1}{10}$ Isobutyrat im Stande sind, den Rest des Normalbutyrates in der Wärme in Lösung zu halten. Die Richtigkeit dieser Annahme war äusserst leicht experimentell zu prüfen. Wir stellten durch Verreiben einer Mischung von 1 Theil iso- und 9 Theilen normal-buttersaurem Calcium mit kaltem Wasser eine gesättigte Lösung her und erhitzten diese, in einer Röhre eingeschmolzen, in siedendem Wasser. Die Ausscheidung war zwar verringert, aber durchaus nicht aufgehoben. Wir suchten dies durch successiven Zusatz weiterer Mengen von Isobutyrat zu frisch dargestellten Mischungen zu erreichen, erhielten eine in der Wärme klare Lösung aber erst dann, als der Gehalt an Isobutyrat nahezu $\frac{1}{6}$ der Gesamtmenge der Mischung betrug. Es ist dies ein weiterer Beleg dafür, dass in unserem Falle Isobutyratbildung nicht die Ursache der Erscheinung gewesen sein kann, da so beträchtliche Mengen wie $\frac{1}{6}$ an Isobutyrat bei der Untersuchung nicht übersehen werden konnten.

Wir studirten sodann die Einwirkung von Kaliumsilicat auf eine gesättigte, erhitzte Calciumbutyratlösung, ein sehr naheliegender Versuch, nachdem im Vorausgegangenen constatirt worden war, dass das Glas der Bombenröhre durch eine heisse Butyratlösung sehr stark angegriffen wird. Es ergab sich, dass der Zusatz einiger Tropfen Kaliumwasserglas die Abscheidung besonders bei andauerndem Erhitzen sehr wesentlich verringert, während gleichzeitig Umsetzung unter Bildung eines Niederschlages von Calciumsilicat statt hat.

Eine kalt gesättigte Lösung von 9 Theilen Calciumbutyrat und 1 Theil Kaliumbutyrat zeigte sich dagegen beim Erwärmen absolut klar. Es ergibt sich also, dass das Verhalten der 6 Monate lang erhitzten Röhren durch Bildung von Kaliumbutyrat vollkommen befriedigend erklärt wird.

Indem bei lang dauerndem Erhitzen der Röhren mit gesättigter Lösung von buttersaurem Kalk, ein Theil dieses Salzes in buttersaures Kalium umgewandelt wird, erfährt die gesättigte Lösung des ersteren eine solche Verdünnung, dass sich beim Erwärmen kein buttersaures Calcium mehr ausscheidet. Wie schon Chevreul beobachtete, genügen nämlich sehr geringe Mengen Wassers, um die Ausscheidung einer gesättigten, erhitzten Butyratlösung zu hindern; wir fanden durch das Experiment, dass 2 ccm Wasser hinreichen, um die Abscheidung einer gesättigten Lösung von 5.2 g buttersaurem Calcium in 23 ccm Wasser, welche in normalem Zustande 1 g, d. h. 19.23 pCt. des Salzes beträgt, vollständig aufzuheben, während doch sonst 1 g buttersaures Calcium fast 5 ccm kalten Wassers zur Lösung erfordert. Die Fähigkeit, in der Hitze eine Ausscheidung zu liefern, kommt also nur sehr concentrirten Lösungen von Calciumbutyrat zu.

Schluss.

Nach den Ergebnissen unserer Untersuchung über die Umlagerung des normalbuttersauren Calciums sind wir zur Annahme gezwungen, dass der Befund Erlenmeyer's durch eine Täuschung veranlasst war. Wollte man selbst annehmen, dass der Zustand von Erlenmeyer's Röhren nach 10-jährigem Aufbewahren und öfterem kurzen Erhitzen von dem unserer Bomben nach halbjährigem Erhitzen trotz anscheinender äusserer Uebereinstimmung wesentlich verschieden war, was aber aller Wahrscheinlichkeit widerspricht, so hatte Isobutyrat auch in seinem Falle nicht vorgelegen, denn wir haben im Vorausgegangenen unzweifelhaft nachgewiesen, dass die einzige Methode, die er bei seiner Untersuchung anwandte, keinen Nachweis von 1 Theil Isobuttersäure neben 9 Theilen Normalbuttersäure gestattet.

Dagegen konnten wir zeigen, dass die Oxydation mit Permanganat, welche einen sicheren Nachweis so kleiner Mengen von Isobuttersäure neben Buttersäure erlaubt, bei unseren Röhren versagt. Unsere Röhren enthielten daher sicher keine, bezw. weniger, als ein Zehntel Isobuttersäure.

Andererseits glauben wir durch das Studium der Einwirkung gesättigter Calciumbutyratlösung auf das Glas die Erscheinung, dass eine solche Lösung nach längerer Zeit die Fähigkeit verliert, in der Hitze Theile des gelösten Salzes auszuscheiden, genügend erklärt zu haben.

Um die Frage bezüglich der Umwandlung der Buttersäure in Iso-buttersäure, soweit dieselbe nach dem Vorausgegangenen noch zweifelhaft erscheinen kann, noch ganz unzweideutig zu entscheiden, haben wir uns entschlossen, das Verhalten einer gesättigten Calciumbutyratlösung bei halbjährigem Erhitzen in einer Platinröhre, wo die Möglichkeit der Kaliumbutyratlösung nicht gegeben ist, zu studiren. Ein diesbezüglicher Versuch ist bereits im Gange und werden wir zu geeigneter Zeit über das Ergebniss der Untersuchung Bericht erstatten.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

452. A. Hantzsch und K. Danziger: Ueber Diazocyanide und Diazoniumcyanid-Doppelsalze.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingeg. am 20. Oct.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

Die folgende Untersuchung berichtet über zahlreiche, neue, isomere Diazocyanide, von denen bisher nur je zwei Repräsentanten (*p*-Chlor- und *p*-Nitro-Derivate) von Hantzsch und O.W. Schulze¹⁾ isolirt worden waren; sie bestätigt zugleich unsere Ansicht von der Structuridentität beider isomerer Reihen gemäss der Formel $R.N:N.CN$ und von ihrer Stereoisomerie gemäss den Configurationen:

1) $\begin{matrix} R.N \\ \vdots \\ CN.N \end{matrix}$, Syn- oder Normale Diazocyanide, primär gebildet, labil, tiefschmelzend, direct in Stickstoff und Cyanbenzole (Nitrile) zersetzlich, leicht kuppelnd.

2) $\begin{matrix} R.N \\ \vdots \\ N.CN \end{matrix}$, Anti- oder Iso-Diazocyanide, secundär durch Umlagerung entstehend, stabil, hochschmelzend, nicht direct zersetzlich und nicht oder nur schwer kuppelnd.

Die gegnerische Ansicht von der Structurisomerie der beiden Reihen gemäss den Formeln:

1. $R.N.N.CN$ Normale oder Diazoniumcyanide,

N

2. $R.N:N.CN$ Iso- oder echte Diazocyanide,

war bisher nur indirect widerlegt worden; erstens dadurch, dass die normalen Diazocyanide, $R.N_2.CN$, trotz der Natur des Diazoniums

¹⁾ Diese Berichte 29, 666.