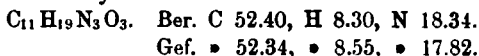
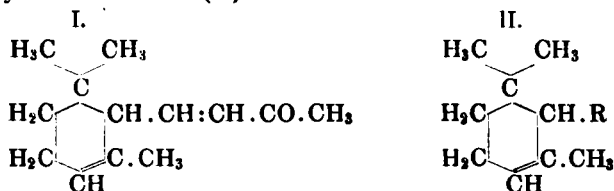


unterworfen. Die auf diese Weise aus 100 g α -Jonon erhaltenen Säuren wurden mit Hilfe von Kupferacetat getrennt, wie dies für die Gewinnung der Geronsäure beschrieben ist¹⁾. Hierbei wurde nun thatsächlich die für die Verbindungen der α -Reihe charakteristische Isogeronsäure gewonnen, während keine Spur von Geronsäure nachzuweisen war. Die Ausbeute an Isogeronsäure-Semicarbazon betrug kaum 1 g. Dasselbe zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp. 198° und erwies sich als identisch mit dem Isogeronsäure-Semicarbazon aus α -Cyclo-Geraniumsäure.



Trotz dieser geringen Ausbeute an Isogeronsäure ist das Entstehen dieses Oxydationsproductes aus reinem α -Jonon indessen vollkommen beweiskräftig, um die Constitution des α -Jonons im Sinne der Formel I zu entscheiden und damit das α -Jonon als normales Glied der α -Cyclo-Citral-Reihe (II) zu erweisen.



Holzminden. Laboratorium von Haarmann & Reimer.

626. Br. Pawlewski: Ueber die Aenderung der Temperatur beim Erstarren geschmolzener organischer Körper.

(Eingegangen am 10. November.)

Vor 3 Jahren bemerkte ich²⁾, dass Mischungen von *p*-Nitrochlorbenzol mit *p*-Dibrombenzol anomale Schmelzpunkte haben und sich der Theorie der Lösungen nicht fügen, während Mischungen von *m*-Nitrochlorbenzol mit *p*-Dibrombenzol mit der Theorie der Lösungen im Einklange stehende Schmelzpunkte aufweisen. Die bemerkte Anomalie bewog mich zur Inangriffnahme einer Untersuchung über die thermischen Eigenschaften organischer Körper in der Nähe ihrer Schmelzpunkte, und das umso mehr, als unsere Kenntnisse auf diesem Gebiete noch sehr lückenhaft sind.

In dieser Hinsicht habe ich über 50 organische Körper von verschiedenem Charakter untersucht, und will jetzt einen Theil meiner

¹⁾ F. Tiemann, diese Berichte 31, 859.

²⁾ Diese Berichte 30, 2805.

Ergebnisse veröffentlichen; die Besprechung einiger specieller Fälle und besonderer Erscheinungen behalte ich mir für eine spätere Veröffentlichung vor.

Die bei der Erstarrung von Körpern auftretenden Temperaturänderungen wurden mit einem in eine bestimmte Menge des geschmolzenen Körpers eingetauchten Thermometer in bestimmten, gleich grossen Zeitintervallen beobachtet; die Resultate habe ich graphisch dargestellt. 5 g der untersuchten Substanz wurden in eine Röhre gebracht, welche in einer zweiten derartig angebracht war, dass zwischen den Wänden beider ein Luftraum entstand. In die in der inneren Probirrhöhre befindliche Substanz wurde ein genaues Thermometer eingetaucht; die äussere Probirrhöhre wurde auf einem Drahtnetz mittels eines Bunsenbrenners langsam erwärmt bis zur Schmelzung der Substanz und Erhöhung der Temperatur um 20–40° über den Schmelzpunkt; hierauf beobachtete ich in Intervallen von je 20 Secunden die Temperatur in der erhitzten Masse.

Obwohl diese Methode von Fehlern nicht vollkommen frei ist, so ist sie doch bedeutend leichter ausführbar als die dilatometrische, und jedenfalls giebt sie den betreffenden Körper gut charakterisirende Resultate; oft erlaubt sie auch die in der Literatur verschieden angegebenen Schmelzpunkte zu controlliren, und nicht selten gelingt es, mit ihrer Hülfe isomere Körper auch in Fällen zu unterscheiden, in welchen eine solche Unterscheidung mit Hülfe anderer Methoden nicht leicht ist; derartige Untersuchungen können gewisse Fingerzeige bei calorimetrischen Bestimmungen der specifischen und der Schmelz-Wärme von organischen Körpern abgeben, sie können ferner in manchen Fällen über die Anwendung dieser oder jener Untersuchungsmethode entscheiden; endlich er giebt diese Art der Untersuchung oft interessante und unerwartete Resultate. Deshalb bin ich der Ansicht, dass derartige Untersuchungen möglichst Berücksichtigung in der Laboratoriumspraxis finden sollten.

Die hier beschriebene Untersuchungsmethode ist insoweit genau als die für einen und denselben Körper gezeichneten Erstarrungscurven sich in bestimmten Temperaturgrenzen vollkommen decken — wenn sich der Körper bei der Schmelztemperatur nicht zersetzt oder eine tiefere Umwandlung erfährt. Diese Thatsache wurde oftmals und für verschiedene Körper bestätigt gefunden.

Da ich an dieser Stelle ganze Zahlenreihen und die Curven für einen jeden der untersuchten Körper nicht anführen kann, stelle ich die Ergebnisse allgemein graphisch dar, und nur als Beispiel führe ich eine Zahlentabelle an, um ein Bild von der Beobachtungsart und dem Material zum Zeichnen der Curven zu geben. Der Coëfficient bei einigen Zahlen der Tabelle zeigt an, dass die betreffende Zahl so viele Male wiederholt werden muss, als der Coëfficient Einheiten enthält, dass sich also die Temperatur bei dieser Zahl $20 \times (n-1)$

Secunden hält, da die Beobachtungen in Intervallen von je 20 Secunden gemacht wurden.

Tabelle.

A. *p*-Chlornitrobenzol.
 B. β -Naphthylamin.
 C. Campheroxim.
 D. Anissäure.

E. *m*-Chlornitrobenzol.
 F. α -Naphthylamin.
 G. Vanillin.
 H. Phtalid.

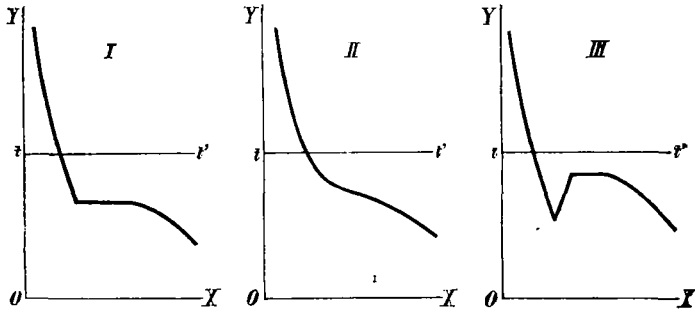
Curve I		Curve II		Curve III.							
A	B	C	D	E		F		G	H		
98.5	126.0	141.2	204.0	50.3	27.8	43.1 ³	60.0	32.5	101.0	91.6	
93.5	121.0	137.3	196.0	48.7	27.5	43.0 ²	58.2	32.0	97.2	88.0	
89.4	116.5	133.4	188.5	47.4	27.1	42.8 ²	56.4	31.5	93.8	84.5	
86.5	113.0	130.0	184.5	46.0	26.8	42.7 ²	55.0	30.8	90.5	81.2	
83.4	110.3	126.7	182.5	44.5	26.5	42.6	53.2	30.3	87.3	78.0	
82.5	109.0	124.3	180.6	42.4	26.1	42.5	52.0	30.0	84.3	75.2	
82.5	108.0	122.2	180.2	42.0	25.7	42.3	50.5	29.5	81.4	72.3	
82.0 ⁷	107.7	120.5	179.7	41.0	25.5	42.2	49.1	29.1	78.8	70.0	
81.8	107.5	119.3	179.2	40.0	25.3	42.0	47.7	28.7	76.0	67.5	
81.7	107.2	118.0	178.3	39.0	25.1	41.8	46.5	29.2	73.8	65.2	
81.7	107.0 ⁴	117.1	176.5	38.0	25.0	41.7	45.2	37.0	71.5	63.0	
81.6	106.8 ²	116.2	173.0	37.0	24.7	41.5	44.1	45.0	69.2	61.2	
81.4	106.7 ²	115.3	167.0	36.4	24.5	41.4	43.0	46.5	67.2	59.5 ³	
81.3	106.6 ³	114.7	158.0	35.5	24.3	41.2	42.0	47.0	66.2	64.6	
81.0	106.5	114.0	150.0	34.8	24.1	41.0	40.1	47.2 ²	63.5 ²	68.2	
80.5	106.0	113.1	141.5	34.0	23.8	40.7	39.3	47.3	67.0	69.8	
80.0	105.5	112.2	134.3	33.5	23.5	40.5	38.5	47.4 ⁷	73.5	70.2	
79.2	104.7	111.2	127.5	32.7	23.2	40.2	37.7	47.3 ²	77.3	70.3	
78.3	103.2	110.2	121.0	32.2	23.2	40.0	37.0	47.0	78.5	70.5 ⁵	
76.7	101.2	109.3	115.0	31.6	23.0	39.6	36.1	46.9	79.1	70.4 ³	
74.8	97.5	108.3	110.0	30.5	23.0	39.2	35.5	46.7	69.2 ²	70.3	
73.0	92.5	107.4	104.2	30.0	22.8	38.8	35.0	46.5	79.1	70.1	
70.6	88.0	106.7	99.7	29.5	43.2	38.5	34.2	46.5	79.0	70.0 ²	
68.4	84.0	106.2	95.2	29.0	43.2	38.0	33.6	46.2	78.8	69.8	
65.5	82.0	105.3	90.7	28.7	43.2 ¹⁹	37.5	33.0	45.9	78.6	69.6	

In der Figur auf S. 3730 bedeuten die Abscissen *OX* die Zeit, die Ordinaten *OY* — die Temperatur; *tt'* bezeichnet die Schmelztemperatur des gegebenen Körpers, die auf gewöhnliche Art in Capillarröhren bestimmt oder direct aus der chemischen Literatur entnommen wurde.

Am häufigsten beobachtet man an organischen Körpern die Curven I und III, seltener II. Einige besondere Fälle, die von den Curven I, II, III abweichen, übergehe ich vorläufig.

Wenn wir die für verschiedene Körper construirten Curven so übereinander legen, dass sich die Temperaturen *tt'* decken, werden wir leicht die Unterschiede oder Aehnlichkeiten im thermischen Verhalten verschiedener Körper bei ihrer Erstarrung bemerken.

Zum Typus der Curve I gehören folgende von mir untersuchte Körper: *p*-Dichlorbenzol, *p*-Dibrombenzol, *p*-Chlornitrobenzol, *p*-Nitrophenol, *p*-Toluidin, ω -Dichlorxytol, *m*-Nitranilin, Triphenylmethan, Diphenyl, Naphtalin, Acenaphten, Stearinsäure, Phenylessigsäure, Brenzcatechin, Benzamid, Methyloxalat, Azobenzol, Formanisidin, Acetanilid, Diphenylamin, β -Naphtol, β -Naphtylamin u. s. w.



In den Typus der Curve II müssen folgende Körper eingereiht werden: Campheroxim, Benzylanilin, Guajacol, Anissäure; im Allgemeinen fand ich bisher wenig Körper von einem ähnlichen Verhalten.

Zum Typus der Gruppe III gehören die Körper: Benzil, Benzoin, Benzylidenaceton, Monochloressigsäure, *m*-Nitrochlorbenzol, Chloralhydrat, *p*-Chloranilin, *p*-Tolunitril, α -Naphtylamin, Vanillin, Cumarin, Phenol, Phtalid, Formanilid, Resorcin, Nitrophenylamin, Acetyldiphenylamin u. s. w. Die zu dieser Gruppe gehörigen Körper lassen sich bedeutend unter den Schmelzpunkt überkühlen und beginnen erst mit der Zeit zu krystallisiren, wobei eine Temperaturerhöhung erfolgt. Diese Ueberkältung ist manchmal ziemlich beträchtlich, z. B.:

Bei Cumarin	67.0— 63.0° = 4.0°
» Phtalid	70.5— 59.5° = 11.0°
» Resorcin.	109.0— 96.8° = 12.2°
» Benzoin	131.7—116.5° = 15.2°
» Vanillin	79.2— 63.5° = 15.6°
» α -Naphtylamin	47.4— 28.7° = 18.7°
» Benzil	73.2— 39.1° = 34.1°
» Acetyldiphenylamin. .	87.5— 46.0° = 41.5° u. s. w.

Man erkennt, dass von den isomeren Körpern einige zum Typus der Curve I gehören, wie z. B.: *p*-Chlornitrobenzol, Brenzcatechin, β -Naphtol, β -Naphtylamin und Benzamid, andere in den Typus der Curve III eingereiht werden müssen, wie z. B.: *m*-Chlornitrobenzol, Resorcin, α -Naphtylamin u. s. w.

Durch Schütteln, Mischen, Tüpfen des geschmolzenen Körpers kann man den Verlauf der Temperaturcurve ändern, d. h. vom Typus der Curve III zum Typus der Curve I übergehen.

Lemberg. Chem.-techn. Laborat. der k. k. techn. Hochschule.

627. Arthur Michael: Zur Kenntniss der Natriumacetessigestersynthese und der Vierringbildung mittels Natriumäthylats.

(Eingegangen am 10. August.)

»Nach meiner Meinung existirt überhaupt kein sauerstoffhaltiges Product, worin ein Metall direct an Kohlenstoff gebunden ist, sondern es ist stets mit dem Sauerstoff verbunden. Der Grund dieser Erscheinung liegt darin, dass in dieser Klasse von Verbindungen die Erhöhung der Negativität des Wasserstoffs, wodurch die Ersetzung desselben durch Metalle möglich wird, gerade durch die Anhäufung von solchen negativen, sauerstoffhaltigen Radicalen bedingt ist, aber dadurch entsteht ein Sauerstoff von solcher Negativität, dass er die Umlagerung in Natroxyl veranlassen wird¹⁾. Nach diesem Princip ist die Bildung von Natriumacetessigester die Folge vom Neutralisationsbestreben des Natriums, und es wird dasselbe die Erzeugung derjenigen Constitution anstreben, bei welcher das Maximum der Entropie erreicht wird. Da die thermischen Aeusserungen in diesem Gebiete mit den Entropieverhältnissen, soweit bekannt ist, zusammenfallen, so handelt es sich um die Bindung des Metalles, wenigstens zum grösseren Theil, an das negativste der Sauerstoffatome, und der Uebergang von $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHNa} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ in $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{ONa}) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ ist sicherlich eine stark exothermische Reaction. Es muss also eine jede solche exothermische, durch das Neutralisationsbestreben des Natriums bedingte Reaction zur Erzeugung einer Verbindung von grösserer Acidität führen. Diese Ansicht wurde experimentell geprüft.

Nach der von J. Wislicenus²⁾ befürworteten Ansicht von Frankland ist die Fähigkeit zur Bildung solcher Natriumderivate eine Folge der directen Vereinigung von zwei Carbonylgruppen mit einem Kohlenwasserstoffradical. Von einem solchen Standpunkt ist die von Auwers³⁾ untersuchte Addition von Natriummethylmalonsäureester an Fumarsäureester kaum verständlich; denn das Metall muss von einem Kohlenstoffatom, das mit zwei Carbonylen verbunden

¹⁾ Michael, Journ. f. prakt. Chem. [2], 37 (1888), 507.

²⁾ Ann. d. Chem. 186, 182.

³⁾ Diese Berichte 24, 2890.