

Dunant, Dr. Georges, 4 Place du Grand
 Mezel, Genf } (durch
 Ferrari, Dr. Enos, Chem. Inst., Genf } C. Graebe und
 Eberstadt, O., Reuterweg 67, Frankfurt a/M. } P. Jacobson);
 Bezold, Heinrich von, Elsasserstr. 84, Berlin N. (durch
 A. Stock und O. Diels).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

26. Fehling, H. v. Neues Handwörterbuch der Chemie, fortgesetzt von C. Hell und C. Haeussermann. Lieferung 101. Braunschweig 1906.
 1806. Abegg, R. Handbuch der anorganischen Chemie. 3. Band, I. Abtheilung: Die Elemente der dritten Gruppe des periodischen Systems. Leipzig 1906.
 1855. Berthelot, M. Archéologie et histoire des sciences. Paris 1906.
 1856. Lepsius, B. August Wilhelm von Hofmann. Leipzig 1905.

Der Vorsitzende:

H. Wichelhaus.

Der Schriftführer:

i. V.

A. Bannow.

Mittheilungen.

417. W. Marckwald und R. Meth:

Ueber Erlenmeyer jun.'s zimmtsaure Salze des Brucins.

[Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität zu Berlin.]

(Eingegangen am 23. Juli 1906.)

Erlenmeyer jun.¹⁾ hat, zum Theil in Gemeinschaft mit Barkow, vermeintlich isomere Salze des Brucins mit synthetischer und natürlicher Zimmtsäure beschrieben und aus seinen Beobachtungen weitgehende theoretische Folgerungen über die Existenz einer grösseren Zahl raumisomerer Zimmtsäuren gezogen.

Durch einige einfache Versuche haben wir kürzlich²⁾ den Nachweis erbracht, dass die Schlüsse Erlenmeyer's unhaltbar sind. Dagegen konnten wir eine Erklärung für die von Erlenmeyer beob-

¹⁾ Diese Berichte 38, 3499 [1905]; 39, 285, 1570 [1906].

²⁾ Diese Berichte 39, 1177, 1966 [1906].

achtete »Isomerie« der zimmtsäuren Salze zunächst nicht geben, weil uns nur die Darstellung eines dieser Salze gelungen war. Wir zeigten, dass dieses unscharf bei 107–113° schmelzende Salz mit einem Mol. Alkohol krystallisirte — eine Beobachtung, die Erlenmeyer und Bar-kow nachträglich bestätigten.

Erlenmeyer hatte angegeben, dass aus natürlicher Zimmtsäure stets, aus synthetischer unter gewissen Umständen, ein bei 135° schmelzendes Salz in alkoholischer Lösung entstünde, dessen 1-procentige Lösung inactiv sei. Der Umstand, dass wir beim Vermischen äquimolekularer Mengen beider Zimmtsäuren mit Brucin stets Lösungen von gleichem Drehungsvermögen erhielten, für $c = 1$ $[\alpha]_D = -19.5^\circ$, zeigte uns, dass Erlenmeyer's inactives Salz unmöglich aus gleichen Molekülen Zimmtsäure und Brucin zusammengesetzt sein konnte. Wir waren daher nicht sonderlich überrascht, als wir beim Zusammenbringen von Zimmtsäure und Brucin im Verhältniss von 2 auf 1 Mol. leicht ein gut krystallisirendes Salz vom Schmp. 135° erhielten, dessen 1-procentige Lösung zwar nicht inactiv war, aber nur einen Drehungswinkel von $-5'$ im 2 dm-Rohr zeigte, woraus sich immerhin $[\alpha]_D = -4.2^\circ$ berechnet. Das Salz ist nach der Formel $C_{23}H_{26}N_2O_4$ ($C_9H_8O_2$)₂ zusammengesetzt. Da die Elementaranalyse hierüber nur ziemlich unsicheren Aufschluss giebt, so wurde die Zusammensetzung durch titrimetrische Bestimmung des Zimmtsäuregehaltes in folgender Weise ermittelt.

0.8396 g Salz wurden in Chloroform gelöst und mit 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge durchgeschüttelt. Die zur Entfernung des Brucins mit Chloroform erschöpfte, alkalische Lösung wurde mit $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure zurückeritirt. Dabei wurden 25.97 ccm der Säure verbraucht.

$C_{23}H_{26}N_2O_4$ ($C_9H_8O_2$)₂. Ber. Zimmtsäure 43.0. Gef. Zimmtsäure 42.4.

Das früher von uns erhaltene Salz vom Schmp. 113° zeigte die normale Zusammensetzung, als die Zimmtsäure in analoger Weise bestimmt wurde.

1.0006 g Salz verbrauchten 17.27 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge.

$C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot C_9H_8O_2 + C_2H_6O$.

Ber. Zimmtsäure 25.2. Gef. Zimmtsäure 25.5.

Durch diese Versuche schien es uns im höchsten Grade wahrscheinlich gemacht, dass Erlenmeyer's »isomeres«, bei 135° schmelzendes Salz mit dem von uns dargestellten sauren¹⁾ Salz identisch sei.

¹⁾ Das Salz ist nicht im gewöhnlichen Sinne ein »saurer« zu nennen. Vielmehr ist es als zimmtsaurer Brucin aufzufassen, in welchem der Krystallalkohol durch Krystallzimmtsäure ersetzt ist. Wenn man nämlich das Salz aus Benzol umkrystallisirt, so scheidet sich das von Erlenmeyer beschriebene Salz von der Form $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot C_9H_8O_2 + C_6H_6$ aus, während Zimmtsäure in Lösung bleibt.

Dies wurde zur Gewissheit, als uns Hr. Erlenmeyer eine Probe seines bei 135° schmelzenden Salzes übersandte. Wir fanden, dass es im Drehungsvermögen, wie in der Zusammensetzung mit unserem Salze völlig übereinstimmte.

0.4157 g Salz verbrauchten 12.20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge.

$C_{23}H_{26}N_2O_4(C_9H_8O_2)_2$. Ber. Zimmtsäure 43.0. Gef. Zimmtsäure 43.4.

Damit erledigen sich alle von Erlenmeyer gezogenen theoretischen Schlüsse. Dass die Verhältnisse bei der Allozimmtsäure ähnlich liegen, vermuthen wir, glauben aber, die Klärung dieser Frage Hrn. Erlenmeyer überlassen zu sollen.

418. F. Willy Hinrichsen und N. Sahlbom: Ueber das Atomgewicht des Tantals.

(Eingegangen am 16. Juli 1906; vorgetr. in der Sitzung vom 18. Juni von Hrn. Hinrichsen.)

Das Atomgewicht des Tantals ist zuletzt im Jahre 1865 durch Marignac¹⁾ bestimmt worden. Es ist diese Untersuchung gleichzeitig die einzige, die der Kritik standhält, da bei allen früheren Arbeiten²⁾, wie Marignac nachwies, unreine Ausgangsmaterialien verwandt wurden.

Bei seiner Neubestimmung verfuhr Marignac in folgender Weise: als Ausgangsmaterial diente Kaliumtantalfuorid (K_2TaFl_7), das durch häufige partielle Krystallisation aus flusssäurehaltigem Wasser vollständig vom Niob getrennt war und in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten wurde. Das Salz wurde im Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure abgeraucht und das gebildete Kaliumsulfat aus der Reaktionsmasse mittels heissem Wasser ausgezogen. Der Rückstand, welcher aus einem Gemisch von Tantalsäure und Tantalsulfat bestand, wurde durch scharfes Glühen in Tantalsäure, Ta_2O_5 , übergeführt und gewogen; in dem Filtrat endlich wurde nach dem Eindampfen das Kaliumsulfat bestimmt. Folgende Zahlen ergaben sich:

Ta_2O_5	K_2SO_4
56.50 pCt.	44.37 pCt.
56.75 »	44.35 »
56.55 »	44.22 »
56.56 »	44.24 »
<u>56.59 pCt.</u>	<u>44.29 pCt.</u>

¹⁾ Zeitschr. für analyt. Chem. 5, 478 [1865]. — Oeuvres complètes II, 317.

²⁾ Rose, Berl. Akad. Ber. 1856, 385. — Pogg. Ann. 99, 80 [1856]. — Ann. d. Chem. 100, 246 [1856].